解 説

色材, 76〔8〕, 307-312 (2003)

自動車上塗り塗料のレオロジーと外観品質

館 和 幸*

1. はじめに

塗料は塗装工程を経て製品（塗膜）となるため、塗膜の外観品質を支配するレオロジーは重要な特性である。塗料は、塗装工程でいろいろな大きさのせん断速度を受け、濃度が大きく変化し、さらに多くの塗料では架橋という化学反応をとともうため、塗料のレオロジーと外観品質の関係は非常に複雑である。しかし、重要なことは、外観品質の形成機構を理解した上で、塗料のレオロジーを現実の塗装工程に沿った状態で測定・把握することである。

本稿では、自動車ボデーの上塗り塗料を対象に、外観品質の形成機構とこれを支配するレオロジーについて説明する。

2. 外観品質

自動車（乗用車）ボデーの塗装は、通常、下塗り、中塗り、上塗りの3工程で行われ、それぞれの塗膜には特有の機能がある¹⁾。下塗り塗膜の役割は主として基材の鋼板を錆から守ることで、中塗り塗膜の役割は、下塗り塗膜と上塗り塗膜を強固に接合して積層構造の塗装系全体の耐久性を向上させ、さらに上塗り塗膜の美観を向上させることである。上塗り塗膜の役割は自動車に美観を付与することであり、外観品質が重要である。

自動車ボデーの上塗り塗膜は、スプレー塗装で得られ、外観上、ソリッド塗膜とメタリック塗膜に大別される¹⁾。ソリッド塗膜は顔料として酸化チタン、酸化鉄などの着色顔料を、メタリック塗膜は着色顔料のほかに鱗片状の光輝顔料（アルミニウム片、マイカ片など）を含有する。通常、メタリック塗膜は、着色顔料と光輝顔料を配合したメタリックベース塗料と顔料を含まないクリア塗料とをウェットオンウェットで積層して同時に焼付けるので、2層構成となる。これらの上塗り塗膜の外観品質を決定する因子は、色、肌（平滑性とも呼ばれる）、光沢などであり、さらにメタリック塗膜では光輝感やフリップフロップ性（フロップ性とも呼ばれる）もある²⁾。この中で、ソリッド塗膜の色とメタリック塗膜の光輝感、塗料の顔料組成によってほぼ決まるが、肌、光沢およびメタリック塗膜のフリップフロップ性は下記に示すように塗料のレオロジーに大きく左右される。

2.1 肌

スプレー塗装で得られる塗膜の表面には、波長1~5mmの3次元の凹凸が存在し、一般に肌と呼ばれる。この凹凸は、顕著な場合、ユズの表皮に似た凹凸となり、ゆず肌あるいはオレンジピールと呼ばれる代表的な塗装欠陥になる³⁾。この凹凸、すなわち肌は下記に示す二つ機構によって形成される。

一つは、図-1に示すように、塗料のスプレー時に塗料粒子が被塗装面（自動車ボデーの上塗り塗装では中塗り塗膜面で、以下、単に基材という）上に塗着する際に形成されるウェット塗膜の凹凸が乾燥（塗料を架橋・硬化させることなく、溶媒を蒸発させる操作）、焼付け（架橋・硬化させる操作）時に完全にレベリング（波長はそのまま振幅のみが減少）しないで残存するという機構である^{4,5)}。スプレー時にウェット塗膜の凹凸が形成されるのは、塗料粒子が基材上のランダムな位置に塗着し、基材上の塗料の体積が面方向に不均一になることによる⁶⁾。上記の機構によって形成される凹凸の振幅は、塗料の微粒化がよいほど、レベリングが進むほど小さくなる（塗膜表面は平滑になる）。塗料の微粒化の向上にともなって凹凸の振幅が小さくなるのは、スプレー時に基材上に塗着する塗料の体積が面方向に均一になり、形成されるウェット塗膜の凹凸の振幅が減少するためである^{4,6)}。塗料の微粒化は、一般に(1)式であらわされるザウタ平均粒子径によって良否が判定される。

$$x_s = \Sigma(x_i^3 n_i) / \Sigma(x_i^2 n_i) \quad (1)$$

ここで、 x_s : ザウタ平均粒子径

x_i : 粒子径

n_i : 粒子数

エアスプレーガンによる塗料のスプレー条件とザウタ平均粒子径との定性的な関係は、抜山と棚沢が低粘度のニュートン流体を対象に導いた実験式、(2)式⁷⁾に従うことが知られており⁸⁾、スプレーする塗料の粘度が低いほどザウタ平均粒子径は小さくなる、すなわち塗料の微粒化はよくなる。

〔氏名〕 たち かずゆき
〔現職〕 ㈱豊田中央研究所 有機材料研究室 主席研究員
〔趣味〕 旅行、映画鑑賞
〔経歴〕 1974年 名古屋大学大学院工学研究科修士課程修了、同年㈱豊田中央研究所入社、自動車塗料・塗装技術の研究開発に従事、現在に至る。工学博士。

平成 15.6.11 受理
Rheology and Appearance of Automotive Topcoats
Kazuyuki TACHI

* 株式会社豊田中央研究所
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 41-1 (〒480-1192)

図-1 塗料粒子の塗着による肌の形成

$$x_s = 585 \sigma^{0.5} / (v \rho^{0.5}) + 597 \{ \mu / (\sigma \rho)^{0.5} \}^{0.45} (10^3 Q_L / Q_A)^{1.5} \quad (2)$$

ここで、 x_s : ザウタ平均粒子径

ρ : 液体の密度 (g/cm^3)

σ : 液体の表面張力 (dyn/cm)

μ : 液体の粘度 ($\text{dyn}\cdot\text{s}/\text{cm}^2$)

v : 気流・液流間の相対速度 (m/s)

Q_L : 液体容積流量

Q_A : 気体容積流量

また、回転霧化式静电塗装機による塗料の微粒化も、エアスプレーガンによる場合と同様、スプレーする塗料の粘度が低いほどよい⁹⁾。

レベリングに関しては、Orchard によって導かれた刷毛目（2次元の凹凸）のレベリング式、(3)式¹⁰⁾に定性的に従うことが知られており⁵⁾、ウェット塗膜の粘度が低いほど促進される。

$$A_t = A_0 \exp \{ -16 \pi^4 h^3 \{ (\gamma / \eta) dt / (3 \lambda_B^4) \} \} \quad (3)$$

ここで、 A_t : 時間 t における刷毛目の振幅

A_0 : 時間 $t=0$ における刷毛目の振幅

h : 平均膜厚

γ : 表面張力

η : 粘度

λ_B : 刷毛目の波長

ただし、ウェット塗膜の粘度を低くしすぎると、鉛直に置かれた基材では、(4)式¹¹⁾に従い、たれと呼ばれる塗料が流下する欠陥が発生する。

$$V_0 = \rho g h^2 / (2 \eta) \quad (4)$$

ここで、 V_0 : 塗膜表面におけるたれ速度

ρ : 密度

g : 重力加速度

h : 膜厚

η : 粘度

肌のもう一つの形成機構は基材の波長 1~5 mm の凹凸の転写によるものである。すなわち、図-2 に示すように、ウェット塗膜が乾燥、焼付け時に膜厚方向に収縮する際に基材の凹凸部と平

坦部（凹凸部と投影面積が同じ平坦部を考える）とで収縮量に差が生じるので、この差に匹敵する体積のウェット塗膜が凹凸部の周囲から流入しない（凹部の場合）、あるいは周囲へ流出しない（凸部の場合）と、凹凸が塗膜表面に転写される¹²⁾。基材に凹部がある場合についてくわしく説明すると、凹部に存在するウェット塗膜が収縮してもその体積に匹敵するウェット塗膜が凹部の周囲から流入すれば、凹部が塗膜表面に転写されることはないが、流入しないと、凹部が塗膜表面に転写されることになる。いいかえれば、凹部の転写は、平坦部よりも過剰に存在する凹部内のウェット塗膜の体積収縮速度（以下、収縮速度という）が凹部の周囲からのウェット塗膜の体積流入速度（以下、流動速度という）をうわまわった時点から開始される。実際のウェット塗膜は、乾燥、焼付け時に収縮速度と流動速度が時間とともに変化するので、基材の円錐型凹部の転写によって塗膜表面に形成される円錐型凹部の深さは(5)式によって求められる（半径は基材の円錐型凹部の半径と同じである）。

$$h = \int (V_s - V_F) dt / (\pi R^2 / 3) \quad (5)$$

ここで、 h : 塗膜表面に形成される円錐型凹部の深さ

V_s : 収縮速度

$V_s \propto H$

V_F : 流動速度（ウェット塗膜の膜厚の増加にともなう増大、 $V_F \leq V_s$ ）

t : 時間

R : 基材の円錐型凹部の半径

H : 基材の円錐型凹部の深さ

(5)式の流動速度は、ウェット塗膜の粘度が低いほど大きくなるので、転写によって形成される凹凸の振幅は、ウェット塗膜の粘度の低い状態が長時間保持されるほど小さくなる。

2.2 光沢

塗膜の光沢は、塗膜を構成する樹脂の屈折率が高いほど、塗膜表面の微細な凹凸、とくに波長 0.1~0.01 mm の凹凸が少ないほど高くなる¹³⁻¹⁵⁾。この微細な凹凸は、肌の場合と同様、転写によって形成される（図-2）。転写による凹凸形成に必要な条件は、基材上のウェット塗膜の収縮量が面方向に一樣でないこととウェ

図-2 基材の凹凸の転写による肌の形成

図-3 基材の凹凸，顔料の転写による微小な凹凸の形成

ット塗膜の流動性が十分でないことであり¹²⁾、光沢を支配する微細な凹凸の振幅も、ウェット塗膜の粘度の低い状態が長時間保持されるほど小さくなる点は肌の場合と共通である。しかし、光沢を支配する微細な凹凸の場合には、図-3に示すように、基材の微細な凹凸(波長0.1~0.01 mm)に加えて塗料中の顔料(顔料の偏在)によって生じる収縮量の面方向の不均一も凹凸の原因になり¹⁶⁾、凹凸部の転写が開始される粘度が肌の場合よりも高くなる。いいかえれば、面方向の不均一の波長が小さくなるのにもなって転写が開始される粘度が高くなる。このため、光沢を支配する微細な凹凸は、肌よりも遅い段階(焼付けによってかなり架橋が進んだ段階)で形成されることになる。

2.3 メタリック塗膜のフリップフロップ性

メタリック塗膜の外観上の特徴であるフリップフロップ性は、見る角度によって色が変化する性質をいい、塗料に配合される鱗片状の光輝顔料によってもたらされるものである。フリップフロップ性が大きくなると、通常、塗膜を観察する角度が正反射角に近いときの明度が高くなり、正反射角から離れたときの明度が低くなる。フリップフロップ性は、同一塗料を用いてもスプレー塗装の方法、すなわち使用する塗装機の種類やスプレー条件によって変化する。これは、塗膜中に存在する光輝顔料の濃度、径および配列状態が変化することに起因する¹⁷⁻¹⁹⁾。

メタリック塗膜中の光輝顔料の濃度と径が塗装機の種類やスプレー条件によって変化するのは、塗料粒子と光輝顔料の径が近いいため、図-4に示すようにスプレー時に光輝顔料が塗料粒子に均一に分配されないことによる。すなわち、スプレーする塗料の粘度を低くするなどの手段で微粒化を促進すると、光輝顔料が含まれないか、径の小さい光輝顔料が低濃度で含まれる小径の塗料粒子が多く形成されるようになり、小径の塗料粒子は基材に塗着しにくいいため、塗膜中に存在する光輝顔料の濃度と径が増加し、その結果としてフリップフロップ性が大きくなる²⁰⁾。

メタリック塗膜中の光輝顔料は、スプレー時に光輝顔料を含む塗料粒子が基材に衝突、塗着する際の塗料粒子の変形、および乾燥、焼付け時のウェット塗膜の収縮によって基材と平行に配向し、その結果としてフリップフロップ性が増加する²¹⁾。塗料粒子の衝突による光輝顔料の配向(図-5)は、塗料粒子が基材に衝突する際にウェット塗膜が緩衝層としてはたらくため、ウェット塗膜の膜厚に支配され、粘度にはほとんど左右されない。ウェット塗膜の収縮による光輝顔料の配向(図-6)は、重力や溶媒蒸発にともなう対流によって光輝顔料が運動しない程度にウェット塗膜の粘度が高いことが必要条件であるが、この条件さえ満たされれば粘度には関係なく、ウェット塗膜の固形分濃度(以下、単に濃度という)に支配される。

図-4 塗料粒子中の光輝顔料

図-5 塗料粒子の衝突による光輝顔料の配向
左：薄いウェット塗膜の場合、衝突によって光輝顔料が配向
右：厚いウェット塗膜の場合、衝突によって光輝顔料が配向しない

図-6 ウェット塗膜の収縮による光輝顔料の配向

塗装機の種類やスプレー条件によるフリップフロップ性の変化は、ほとんどの場合、光輝顔料の配列状態の変化によって説明、議論されているようである。しかし、話題にされるようなフリップフロップ性の変化が光輝顔料の配列状態の変化が主因で起こることはまれで、光輝顔料の濃度と径の変化が主因と考えられる。今後は、光輝顔料の濃度と径の変化に注目した議論が行われることを期待したい。

3. レオロジー

3.1 粘度のせん断速度依存性

自動車ボデーの塗装工程では、上塗り塗料は、所定の濃度に調整されて塗料配管を循環したのち、エアスプレーガンや回転霧化

式静电塗装機でスプレーされ、粒子となって空間を飛行して基材に塗着し、ウェット塗膜となる。このウェット塗膜は、大部分の溶媒（分散媒）を蒸発（乾燥）させたのち、炉で焼付けられる。このような上塗り塗装工程で、塗料は、図-7に示すような種々の大きさのせん断速度を受けるといわれている。塗料配管を循環する際に塗料が受けるせん断速度は、循環系（ポンプの種類、配管径・長など）にもよるが、 $10^1 \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$ と推定され、スプレーされる塗料が受けるせん断速度は、スプレー条件にも依存するが、使用する塗装機がエアスプレーガンの場合、 $10^4 \sim 10^5 \text{ s}^{-1}$ で²²⁾、回転霧化式静电塗装機の場合には $5 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ である²³⁾。また、ウェット塗膜が受けるせん断速度は $10^{-2} \sim 10^0 \text{ s}^{-1}$ と推定されている²⁴⁾。このように、上塗り塗料は塗装工程で $10^{-2} \sim 10^5 \text{ s}^{-1}$ の幅広い大きさのせん断速度を受ける。

図-7 自動車ボデーの塗装工程とせん断速度

従来から溶剤型上塗り塗料も非ニュートン流動を示すといわれてきたが、その程度は比較的小さなもので、図-8に示すように粘度はせん断速度によって大きく変化することはなかった。しかし、塗装工場からのVOC（Volatile Organic Compounds）排出量を削減するために導入される水性メタリックベース塗料は、強い擬塑性を示し、図-8に示したように粘度がせん断速度の増加にともなって大きく低下する。このような粘度のせん断速度依存性は、塗料中で樹脂や粘性調整剤によって形成された微細構造がせん断によって破壊されることによるものと理解されている²⁵⁻²⁸⁾。スプレーされる塗料が受けるせん断速度は $5 \times 10^3 \sim 10^5 \text{ s}^{-1}$ で、このせん断速度下の粘度によって塗料の微粒化の良否が決まり、その結果として外観品質の肌やメタリック塗膜のフリッ

図-8 粘度のせん断速度依存性《メタリックベース塗料》

プロップ性が変化するので、水性メタリックベース塗料では粘度のせん断速度依存性を把握することが不可欠である。

なお、せん断速度が 10^3 s^{-1} 以下の領域の粘度は回転型粘度計で測定できるが、せん断速度が 10^3 s^{-1} を越える領域の粘度は回転型粘度計では正確に測定できないので²⁹⁾、毛細管型粘度計²²⁾などで測定する必要がある。

3.2 粘度の時間依存性

粘度がせん断速度依存性を示す塗料の中には、図-9に示すようにせん断速度が急減したときに粘度がすぐに定常値に回復しないもの、すなわち粘度が時間依存性を示すものが多い。このようなせん断速度の急激な変化は、塗料がスプレーされてから基材上でウェット塗膜が形成されるまでの間で起こるので、上記のような粘度の回復は、塗料粒子が基材に塗着・膜化した直後のウェット塗膜で起こるものである。このような粘度の回復は、スプレー時のせん断によって破壊された塗料中の微細構造が再び形成されることによるものと理解されている。塗装機でスプレーされる塗料が受けるせん断速度は $5 \times 10^3 \sim 10^5 \text{ s}^{-1}$ で、ウェット塗膜が受けるせん断速度は $10^{-2} \sim 10^0 \text{ s}^{-1}$ であるので、本来、せん断速度を $5 \times 10^3 \sim 10^5 \text{ s}^{-1}$ から $10^{-2} \sim 10^0 \text{ s}^{-1}$ まで急減させたときの粘度を測定すべきである。しかし、これを測定できる粘度計はないので、回転型粘度計を用いて図-9のような測定を行い、その結果からスプレー直後のウェット塗膜で起こる粘度変化を推定することに

図-9 粘度の回復《水性メタリックベース塗料》

なる。このような塗料では、塗装工程に沿った粘度変化を定常粘度のみで理解することは困難である。

3.3 粘度の濃度依存性

自動車ボデーの上塗り塗装工程では、基材上のウェット塗膜は、溶媒を蒸発させるために所定の時間そのまま放置される。溶媒蒸発によって濃度が上昇すると（溶媒組成も同時に変化するが、以下では単に濃度上昇という）、粘度は、溶剤型上塗り塗料の場合、図-10に示すように単調に増加するが、水性メタリックベース塗料の場合には図-11に示すように単調に増加しないものが多い。一般に、濃度上昇によって粘度が変化しなかったり、低下したりするといった水性塗料に特有の挙動は、系がO/W（オイルインウォーター）からW/O（ウォーターインオイル）の状態に相転移することによるものと理解されている²⁸⁾。

自動車ボデーの上塗り塗料の中でソリッド塗料は、焼付けた中

図-10 粘度の濃度依存性《溶剤型クリア塗料》

図-11 粘度の濃度依存性《水性メタリックベース塗料》

塗り塗膜上にスプレーされるので、乾燥時における粘度変化は、中塗り塗膜上からウェット塗膜を回収し、その粘度を $10^{-2} \sim 10^0 \text{ s}^{-1}$ のせん断速度下で測定することによって比較的容易に把握できる。しかし、メタリックベース塗料とクリア塗料とをウェットオンウェットで積層するメタリック塗膜では、クリア塗料層とメタリックベース塗料層との間で溶媒などが移行するので、メタリックベース塗料層、クリア塗料層の乾燥時における粘度変化は、それぞれの塗料単層の場合における粘度変化と異なる。図-12に、2種類のクリア塗料について、乾燥時における単層での粘度

図-12 乾燥時におけるクリア塗料の粘度変化

左：溶剤型クリア塗料単層

右：溶剤型メタリックベース塗料に積層した溶剤型クリア塗料

変化と同一のメタリックベース塗料に積層したときの粘度変化を例示する。単層時と積層時では、クリア塗料の粘度の大小関係が逆転している。これは、ウェットオンウェットの積層系では溶媒などの層間移行があるため、単層時の粘度変化ではなく、積層時の粘度変化を測定する必要があることを示す。

3.4 架橋による粘度変化

自動車ボデーの上塗り塗料は、焼付け炉で加熱されると、樹脂が架橋して高分子量化し、最終的には3次元網目構造を有する強固な塗膜となる。自動車ボデーの上塗り塗料は、焼付け炉内でも架橋を抑制する溶媒を含有し、かつ架橋の際には低分子量の脱離成分（縮合生成物、ブロック剤）を生成する。このため、回転型粘度計などを用いて焼付け時の粘度変化を測定しようとしても、溶媒や架橋にともなう脱離成分の揮散が抑制されることになり、正確な測定は困難である。例外的に、自動車ボデーの酸エポキシ硬化型粉体クリア塗料は、溶媒をまったく含有せず、架橋にともなう脱離成分もないので、動的粘弾性測定装置を用いて焼付け時の粘度変化を測定できる³⁰⁾。この粉体クリア塗料は、図-13 (η^* は複素粘性率の絶対値) に示すように、初期温度を 80°C として 150°C まで $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温すると、粘度は一旦低下したのち上昇する。この粘度低下は樹脂の温度上昇（溶融）によるも

図-13 焼付け時における粉体クリア塗料の粘度(η^*)変化
粉体クリア塗料 20.0 g を所定量の DMAE で処理

ので、そのあとの粘度上昇は架橋の進行によるものである。このような焼付け時の粘度変化は液状の上塗り塗料でも同様であると考えられる。

また、図-13には焼付け時に下層の水性メタリックベース塗料層から中和剤のN,N-ジメチルアミノエタノール（以下、DMAE）が粉体クリア塗料層に移行することを想定し、DMAEで処理したときの結果も示した。DMAEでの処理によって焼付け時における粉体クリア塗料の粘度は高くなる³¹⁾。これは、粉体クリア塗料樹脂のグリシジル基と硬化剤のデカンジカルボン酸との架橋がDMAEの触媒作用によって促進されたことによる³²⁾。このようなアミンの層間移行による焼付け時の粘度変化は酸エポキシ硬化型の溶剤型クリア塗料でも同様であると考えられる。このことは、ウェットオンウェットの積層系では焼付け時のレオロジーについても、アミンなどの低分子量成分の層間移行があるため、単層時ではなく、積層時の挙動で議論する必要があることを示す。

4. おわりに

本稿では、自動車ボデーの上塗り塗料を対象に、外観品質として肌、光沢およびメタリック塗膜のフリップフロップ性を取り上げ、これを支配するレオロジーについてまとめた。外観品質を向上させ、維持するうえで重要なことは、外観品質の形成機構を理解し、これを支配する塗料のレオロジーを現実の塗装工程に沿った状態で正確に測定・把握することである。とくに、ウェットオンウェットの積層系では、乾燥、焼付け時に起こる溶媒などの低分子量成分の層間移行が塗料のレオロジーに及ぼす影響も十分に考慮する必要がある。本稿が自動車上塗り塗料のレオロジーと外観品質を理解するうえで、少しでもお役に立てば幸いである。

文 献

- 1) 色材協会編：“色材工学ハンドブック”，p. 597，朝倉書店（1989）。
- 2) 佐藤 豊，金丸哲郎：色材協会誌，**52**，311（1979）。
- 3) 佐藤弘三：“概説塗料物性工学”，p. 45，理工出版社（1973）。
- 4) 館 和幸，奥田匠昭，小山陽一，鈴木正一：色材協会誌，**59**，711（1986）。
- 5) 館 和幸，奥田匠昭，鈴木正一：色材協会誌，**58**，257（1985）。
- 6) 館 和幸，奥田匠昭，山田勝則：1990年度色材研究発表会講演要旨集，p. 148（1990）。
- 7) 坂山四郎，棚沢 泰：機械学会論文集，**5** [No. 18]，136（1939）。
- 8) 館 和幸，奥田匠昭，黒部森司：色材協会誌，**58**，707（1985）。
- 9) 館 和幸，山田勝則，奥田匠昭，鈴木正一：色材協会誌，**58**，390（1985）。
- 10) S. E. Orchard：Appl. Sci. Res.，**A11**，451（1962）。
- 11) T. C. Patton：“Paint Flow and Pigment Dispersion”，p. 129，Interscience Publishers（1964）。
- 12) 館 和幸，小林佳子：色材協会誌，**75**，9（2002）。
- 13) 藪田元志，遠藤正浩：塗料の研究，No. 116，15（1989）。
- 14) 岡本一夫，奥田匠昭，館 和幸：1990年度色材研究発表会講演要旨集，p. 156（1990）。
- 15) 荒川 孝，原田宏昭，田中信吾，橋本光雄：第8回塗料・塗装技術総合研究発表会要旨集，p. 29（1990）。
- 16) K. Tachi，C. Okuda，K. Yamada：J. Coatings Technol.，**62** [No. 791]，19（1990）。
- 17) S. L. Inkpen，J. R. Melcher：Ind. Eng. Chem. Res.，**26**，1645（1987）。
- 18) A. A. Elmoursi，H. Y. Lee：SAE Tech. Pap. Ser.，No. 890354（1989）。
- 19) A. J. Backhouse：J. Coatings Technol.，**54** [No. 693]，83（1982）。
- 20) K. Tachi，C. Okuda：J. Coatings Technol.，**64** [No. 811]，71（1992）。
- 21) K. Tachi，C. Okuda，S. Suzuki：J. Coatings Technol.，**62** [No. 782]，43（1990）。
- 22) 館 和幸，奥田匠昭：第40回レオロジー討論会講演要旨集，p. 156（1992）。
- 23) 館 和幸，奥田匠昭：1993年度色材研究発表会講演要旨集，p. 2 B-24（1993）。
- 24) 梶内俊夫，薄井洋基監修：“分散系レオロジーと分散化技術”，p. 215，信山社サイテック（1991）。
- 25) Z. Vachlas：J. Oil Colour Chem. Assoc.，**1989** [No. 4]，139（1989）。
- 26) 高谷康雄：日本接着学会誌，**28**，292（1992）。
- 27) 中村 浩，館 和幸：日本レオロジー学会誌，**24**，133（1996）。
- 28) 松本 哲：塗装工学，**31**，75（1996）。
- 29) 高分子学会レオロジー委員会編：“レオロジー測定法”，p. 30，共立出版（1965）。
- 30) 館 和幸，小林佳子：色材協会誌，**74**，546（2001）。
- 31) 館 和幸，熊井葉子，中村 浩，小林佳子：色材協会誌，**75**，14（2002）。
- 32) 中道俊彦：“塗料の流動と塗膜形成”，p. 163，技報堂出版（1995）。