

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6460318号
(P6460318)

(45) 発行日 平成31年1月30日(2019.1.30)

(24) 登録日 平成31年1月11日(2019.1.11)

(51) Int. Cl.	F 1	
CO9D 201/00 (2006.01)	CO9D 201/00	
GO1S 7/03 (2006.01)	GO1S 7/03	200
HO1Q 15/14 (2006.01)	HO1Q 15/14	Z
CO9D 5/33 (2006.01)	CO9D 5/33	
CO9D 7/61 (2018.01)	CO9D 7/61	

請求項の数 8 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-257913 (P2014-257913)	(73) 特許権者	000004455
(22) 出願日	平成26年12月19日(2014.12.19)		日立化成株式会社
(65) 公開番号	特開2016-117823 (P2016-117823A)		東京都千代田区丸の内一丁目9番2号
(43) 公開日	平成28年6月30日(2016.6.30)	(73) 特許権者	501204525
審査請求日	平成29年11月22日(2017.11.22)		国立研究開発法人 海上・港湾・航空技術研究所
特許法第30条第2項適用	平成26年6月19日 独立行政法人海上技術安全研究所発行の「平成26年度(第14回) 独立行政法人 海上技術安全研究所 研究発表会 講演集 第250~251項」にて公開	(74) 代理人	110001519
	平成26年6月24日、25日 独立行政法人海上技術安全研究所主催の「独立行政法人 海上技術安全研究所 第14回 研究発表会」にて公開		特許業務法人太陽国際特許事務所
		(72) 発明者	小沢 浩
			東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内
		(72) 発明者	藤田 淳
			東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レーダー波反射用樹脂組成物及びレーダー波反射構造物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

鱗片状黒鉛粒子を含むレーダー波反射用樹脂組成物。

【請求項2】

前記鱗片状黒鉛粒子のアスペクト比が2~50である請求項1に記載のレーダー波反射用樹脂組成物。

【請求項3】

溶媒を更に含む請求項1又は請求項2に記載のレーダー波反射用樹脂組成物。

【請求項4】

レベリング剤を更に含む請求項1~請求項3のいずれか1項に記載のレーダー波反射用樹脂組成物。

【請求項5】

グルコート剤を更に含む請求項1~請求項4のいずれか1項に記載のレーダー波反射用樹脂組成物。

【請求項6】

前記レーダー波の周波数が8GHz~12GHzである請求項1~請求項5のいずれか1項に記載のレーダー波反射用樹脂組成物。

【請求項7】

基体と、

前記基体の表面の少なくとも一部に設けられる請求項1~請求項6のいずれか1項に記

載のレーダー波反射用樹脂組成物の硬化物と、
を備えるレーダー波反射構造物。

【請求項 8】

前記基体が、船舶、航空機、又は車両である請求項 7 に記載のレーダー波反射構造物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、レーダー波反射用樹脂組成物及びレーダー波反射構造物に関する。

【背景技術】

【0002】

船舶、航空機、車両等の位置の把握、速度の測定などにレーダーが使用されている。例えば、船舶の航行時には、船舶同士の衝突事故を防止するために航海用レーダーを使用した監視が行われている。

通常、対象物のサイズが大きいほどレーダー波を反射可能な面積が増加し、レーダーによる検知が容易となる。大型船舶と比較して、小型船舶はそれ自体のサイズが小さいことに加えて、金属等と比較してレーダー波反射率の低い繊維強化プラスチック（FRP）を使用して製造されていることが多いため、レーダーによる検知が難しい場合がある。

【0003】

レーダーによる検知を容易にするため、例えば、金属部材を備えるレーダー波反射器を船舶に取り付ける手段が講じられている。このようなレーダー波反射器としては、概ね平面構造を有し、広い角度範囲にわたり高いレーダー反射断面積を実現できるレーダー波反射器が知られている（例えば、特許文献 1 参照）。

また、船舶等の移動体を検索する手段の一例として、複数の導線を含んだ塗料を移動体に塗布する手段が知られている（例えば、特許文献 2 参照）。ここで、導線は細長い線状の導体であり、双極子又はダイポールアンテナとも呼ばれるものである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2013 - 175800 号公報

【特許文献 2】特開 2014 - 96646 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献 1 に記載されているようなレーダー波反射器は船舶と比較してサイズが小さく、取り付け状態によってはレーダー波を反射しにくい場合がある。また、レーダー波の反射率を向上するために船舶のマスト等の高所への取り付けが必要となるなど、取り付け工程が煩雑である。更に、レーダー波反射器自体を購入する必要があるためコストがかかる。

また、特許文献 2 では、レーダー波の反射は移動体に塗布された塗料に含まれる複数の導線の向きに依存しているため、移動体に塗布された塗料に入射するレーダー波の角度によってはレーダー波が反射されにくい場合がある。また、移動体に塗布された塗料の耐久性については示されておらず、船舶等への適用が実用可能であるか不明である。

そこで、レーダー波反射率に優れ、レーダーによる安定的な検知が可能であり、船舶等の対象物（以下、「基体」とも称する）に容易にレーダー波反射性を付与可能な手段が求められている。

【0006】

すなわち、本発明は、レーダー波反射率及び対象物である基体との密着性に優れる硬化物を形成可能なレーダー波反射用樹脂組成物並びにこのレーダー波反射用樹脂組成物の硬化物を備えるレーダー波反射構造物を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 7 】

本発明の態様を以下に記載する。

< 1 > 鱗片状黒鉛粒子を含むレーダー波反射用樹脂組成物。

< 2 > 前記鱗片状黒鉛粒子のアスペクト比が 2 ~ 5 0 である < 1 > に記載のレーダー波反射用樹脂組成物。

< 3 > 溶媒を更に含む < 1 > 又は < 2 > に記載のレーダー波反射用樹脂組成物。

< 4 > レベリング剤を更に含む < 1 > ~ < 3 > のいずれか 1 つに記載のレーダー波反射用樹脂組成物。

< 5 > 基体と、前記基体の表面の少なくとも一部に設けられる < 1 > ~ < 4 > のいずれか 1 つに記載のレーダー波反射用樹脂組成物の硬化物と、を備えるレーダー波反射構造物 10

【 発明の効果 】

【 0 0 0 8 】

本発明によれば、レーダー波反射率及び対象物である基体との密着性に優れる硬化物を形成可能なレーダー波反射用樹脂組成物並びにこのレーダー波反射用樹脂組成物の硬化物を備えるレーダー波反射構造物を提供することができる。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 0 9 】

本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。 20

また、「~」を用いて示された数値範囲は、「~」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。

更に組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。

また、本明細書において、「含有率」とは、特に記載がなければ、レーダー波反射用樹脂組成物の全量を 1 0 0 質量%としたときの、各成分の質量%を表す。

また、本明細書において「層」との語は、平面図として観察したときに、全面に形成されている形状の構成に加え、一部に形成されている形状の構成も包含される。

【 0 0 1 0 】

< レーダー波反射用樹脂組成物 > 30

本発明者らは上記状況を鑑み、FRP製小型船舶等の製造において使用される塗料組成物にレーダー波反射性を付与することにより、対象物である基体に容易にレーダー波反射性を付与可能となることを見出した。

本発明のレーダー波反射用樹脂組成物は、鱗片状黒鉛粒子を含むレーダー波反射用樹脂組成物である。

本発明のレーダー波反射用樹脂組成物は上記構成を有することにより、レーダー波反射率及び対象物である基体との密着性に優れる硬化物を形成可能である。この理由は明らかではないが、以下のように推察される。

レーダー波反射用樹脂組成物が導電性を有する黒鉛粒子を含むことにより、レーダー波反射用樹脂組成物の導電性が向上する。更に、黒鉛粒子が鱗片状であることにより、レーダー波反射用樹脂組成物を基体に塗布することにより得られるレーダー波反射用樹脂組成物層（以下、「組成物層」とも略称する）中で、鱗片状黒鉛粒子が基体の面方向に沿って配向する。これにより、組成物層を硬化して得られる硬化物を、塗布面方向から観察した際に鱗片状黒鉛粒子が占める面積の割合が増加する。その結果、レーダーを反射可能な面積が増加し硬化物のレーダー波反射率が向上する。 40

【 0 0 1 1 】

[鱗片状黒鉛粒子]

本発明における鱗片状黒鉛粒子は、鱗片状の黒鉛粒子であれば特に限定されない。本明細書において、「鱗片状」とは、魚の鱗のように平たい形状を示す。

鱗片状黒鉛粒子は、天然黒鉛粒子及び人造黒鉛粒子のいずれでもよい。レーダー波反射 50

用樹脂組成物の硬化物（以下、「硬化物」とも略称する）の導電性を向上する観点からは、鱗片状黒鉛粒子の結晶性が高いことが好ましい。硬化物の導電性を向上する観点から、鱗片状黒鉛粒子は、学振法に基づいて測定して得られる平均面間隔（ d_{002} ）の値が 0.340 nm 以下であることが好ましく、 0.337 nm 以下であることがより好ましく、 0.336 nm 以下であることが更に好ましい。尚、鱗片状黒鉛粒子の平均面間隔（ d_{002} ）の下限値は、黒鉛結晶に対する理論値である 0.335 nm であることが好ましい。

【0012】

レーダー波反射用樹脂組成物の塗布性の向上及び硬化物のレーダー波反射率の向上の観点から、鱗片状黒鉛粒子のアスペクト比が $2 \sim 50$ であることが好ましく、 $3 \sim 30$ であることがより好ましく、 $5 \sim 30$ であることが更に好ましい。

鱗片状黒鉛粒子のアスペクト比が 2 以上であると、レーダー波反射用樹脂組成物を基体に塗布して得られる組成物層において鱗片状黒鉛粒子が基体の面方向に配向し、基体におけるレーダー波反射可能な面積が増加する傾向にある。また、鱗片状黒鉛粒子のアスペクト比が 50 以下であると、レーダー波反射用樹脂組成物を調製、塗布等する際に、ダマができにくい、レーダー波反射用樹脂組成物のカスレが生じにくい等、塗料として求められる塗布性を維持することができる傾向にある。

【0013】

尚、鱗片状黒鉛粒子のアスペクト比は、鱗片状黒鉛の長軸方向の長さを A 、鱗片状黒鉛の短軸方向の長さ（鱗片状黒鉛の厚み方向の長さ）を B としたときに、 B に対する A の比率（ A/B ）（以下、「 A/B 比」とも称する）で表される。鱗片状黒鉛のアスペクト比は、顕微鏡で鱗片状黒鉛を拡大し、任意に 10 個の鱗片状黒鉛を選択して、それぞれの A 及び B を測定して各 A/B 比を算出し、それらの算術平均値をとったものである。

【0014】

鱗片状黒鉛粒子は、本発明のレーダー波反射用樹脂組成物の硬化物の厚さが薄くても優れたレーダー波反射率を得ることができる観点から、 50 質量%レーザ回折径（ $X_{50\text{dif}}$ ）が $8.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.3\text{ }\mu\text{m} \sim 8.0\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $1.0\text{ }\mu\text{m} \sim 6.0\text{ }\mu\text{m}$ であることが更に好ましく、 $1.5\text{ }\mu\text{m} \sim 5.0\text{ }\mu\text{m}$ であることが極めて好ましい。

【0015】

ここで、 50 質量%レーザ回折径（ $X_{50\text{dif}}$ ）とは、レーザ回折散乱法を用いて測定され、重量累積粒度分布曲線を小粒径側から描いた場合に、重量累積が 50% となる粒子径に対応する。レーザ回折法を用いた粒度分布測定は、レーザ回折散乱粒度分布測定装置（例えば、（株）島津製作所の「SALD-2100」、日機装（株）のマイクロトラックシリーズ「MT3300」）を用いて行なうことができる。

【0016】

鱗片状黒鉛粒子は、本発明のレーダー波反射用樹脂組成物の硬化物の厚さが薄くても優れたレーダー波反射率を得ることができる観点から、 50 質量%ストークス径（ $X_{50\text{st}}$ ）が $3.50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.08\text{ }\mu\text{m} \sim 3.50\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.30\text{ }\mu\text{m} \sim 3.00\text{ }\mu\text{m}$ であることが更に好ましく、 $0.50\text{ }\mu\text{m} \sim 2.00\text{ }\mu\text{m}$ であることが極めて好ましい。

【0017】

ここで、 50 質量%ストークス径（ $X_{50\text{st}}$ ）とは、液相沈降法において終末沈降速度から求められる粒径である。 50 質量%ストークス径（ $X_{50\text{st}}$ ）測定は、遠心沈降式粒度分布計（例えば、（株）島津製作所の「SA-CP-4L」）を用いて行うことができる。

【0018】

鱗片状黒鉛粒子は、基体に対する密着性を向上させる観点から、薄片化指数（ $X_{50\text{dif}}/X_{50\text{st}}$ ）が $2.2 \sim 5.0$ であることが好ましく、 $2.5 \sim 4.5$ であることがより好ましく、 $2.8 \sim 4.0$ であることが更に好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 9 】

ここで、薄片化指数 (X_{50dif} / X_{50st}) は、鱗片状黒鉛粒子の薄片化度を評価する指標であり、鱗片状黒鉛粒子の形状が塊状に近づけば1に近くなり、薄片化が進めば1より大きくなる。尚、発明者らの検討の結果、薄片化指数 (X_{50dif} / X_{50st}) とアスペクト比とは、薄片化指数が2.2の場合にはアスペクト比は約5程度、薄片化指数が3.0の場合にはアスペクト比は10程度、薄片化指数が5.0の場合にはアスペクト比は50程度、の関係にある。

【 0 0 2 0 】

鱗片状黒鉛粒子が上記の範囲内の50%質量%レーザー回折径及び薄片化指数を有すると、レーダー波反射用樹脂組成物を塗布して得られる組成物層において、鱗片状黒鉛粒子が密な状態で配向し積層され、基体の面方向に沿って配向する傾向にある。それにより、レーダー波が鱗片状黒鉛粒子に接触可能な基体上の面積が増加し、レーダー波反射率が向上するものと考えられる。また、組成物層の厚みのばらつきが抑えられ、組成物層に局部的に応力がかかるのが抑制され、基体への密着性が向上するものと考えられる。

【 0 0 2 1 】

鱗片状黒鉛粒子の含有率は、本発明のレーダー波反射用樹脂組成物の総質量に対して、5質量%以上であることが優れたレーダー波反射率を得る観点から好ましく、30質量%以下であることがレーダー波反射用樹脂組成物の塗布性向上の観点から好ましい。

【 0 0 2 2 】

鱗片状黒鉛粒子は、市販の鱗片状黒鉛粒子であっても、黒鉛を鱗片化処理して得られる鱗片状黒鉛粒子であってもよい。

黒鉛の鱗片化処理法は特に限定されない。黒鉛を粉碎して鱗片状黒鉛粒子を得る場合、鱗片化された黒鉛粒子の周辺に、粉碎カスである微粒子が付着した鱗片状黒鉛粒子が、粉碎過程において黒鉛粒子の層間にクラック等が入ったものの鱗片状以外の形状を有する黒鉛粒子等と混在することがある。このような状態の黒鉛粉碎物を用いてレーダー波反射用樹脂組成物を製造すると、組成物層をムラ無く形成することが難しく、黒鉛粒子間の結着性が低下する場合がある。

【 0 0 2 3 】

鱗片化処理法としては、以下の方法が好適である。すなわち、乾式粉碎で粉碎した黒鉛を、更に湿式で粉碎及び/又は分散し、黒鉛粒子表面に付着している微粒子を再分散させること、及び/又は黒鉛を形成する炭素の六角網面間(層間)にクラックが入り、網面間の結合力が弱くなった部分を更に広げて、鱗片化することが好ましい。この鱗片化処理は、水を介在して行なうと、黒鉛の潤滑性が向上し、炭素網面間(層間)での鱗片化が一層進む傾向にある。

【 0 0 2 4 】

鱗片化処理は、ビーズを媒体とした粉碎機を用い、使用する装置に合わせて最適な条件を検討することで実施できる。

【 0 0 2 5 】

[溶媒]

本発明のレーダー波反射用樹脂組成物は、レーダー波反射用樹脂組成物の塗布性の向上の観点から、溶媒を更に含むことが好ましい。溶媒としては特に限定されず、有機溶媒、水等が挙げられる。レーダー波反射用樹脂組成物の塗布性及び基体に対する密着性の観点からは、有機溶媒を使用することが好ましい。

有機溶媒を含むことにより、レーダー波反射用樹脂組成物中での鱗片状黒鉛粒子の分散性が向上し、レーダー波反射用樹脂組成物を用途に適切な粘度を有するように調製可能となり、レーダー波反射用樹脂組成物を塗布する際にカスレ等が生じにくくなる傾向にある。

【 0 0 2 6 】

有機溶媒としては、極性有機溶媒、無極性有機溶媒等が挙げられる。極性有機溶媒の具体例としては、N-メチルピロリドン、 γ -ブチロラクトン、ジメチルアセトアミド等が

挙げられる。無極性有機溶媒の具体例としては、*n*-ヘキサン、*n*-デカン、ドデカン、テトラデカン、ヘキサデカン等の脂肪族炭化水素溶媒などが挙げられる。

【0027】

溶媒の含有率は、レーダー波反射用樹脂組成物の塗布性の向上の観点から、レーダー波反射用樹脂組成物の全質量に対して、50質量%~90質量%であることが好ましく、55質量%~85質量%であることがより好ましく、70質量%~80質量%であることが更に好ましい。

溶媒の含有率が50質量%以上であると、レーダー波反射用樹脂組成物の粘度が低下して塗布性が向上し、基体への密着性が向上する傾向にある。溶媒の含有率が90質量%以下であると、相対的に鱗片状黒鉛粒子の含有率が向上し、硬化物のレーダー波反射率が維持される傾向にある。

【0028】

[結着剤]

本発明のレーダー波反射用樹脂組成物は、結着剤を更に含んでいてもよい。結着剤としては特に限定されず、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等のバインダー樹脂を使用することができる。

結着剤を含有することにより、鱗片状黒鉛粒子同士の密着性が向上し、基体への密着性も向上するため、レーダー波反射用樹脂組成物の硬化物の耐久性が向上する傾向にある。

【0029】

バインダー樹脂としては、フッ素樹脂、(メタ)アクリル酸エステル(共)重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体等のアクリルエラストマー、スチレン-ブタジエン共重合体等のスチレン-ブタジエンエラストマー、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリエステル樹脂、ポリブタジエンなどが挙げられる。バインダー樹脂は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

中でも、フッ素樹脂を使用することが好ましく、ポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体を使用することがより好ましい。

【0030】

結着剤は、使用する結着剤の特性に応じて、上述の溶媒と併用してもよく、上述の溶媒を使用せずに結着剤を使用してもよい。

結着剤を上述の溶媒と併用する場合、結着剤の含有率は、基体への密着性向上の観点から、レーダー波反射用樹脂組成物の全質量に対して、4質量%~30質量%であることが好ましく、5質量%~15質量%であることがより好ましい。

結着剤の含有率が4質量%以上であると、レーダー波反射用樹脂組成物の基体への密着性が向上する傾向にある。結着剤の含有率が30質量%以下であると、レーダー波反射用樹脂組成物の粘度が高くなりすぎず、塗布性が良好となる傾向にある。

上述の溶媒を使用せずに結着剤を使用する場合、結着剤の含有率は、基体への密着性向上の観点から、レーダー波反射用樹脂組成物の全質量に対して4質量%~80質量%であることが好ましい。

【0031】

[レベリング剤]

本発明のレーダー波反射用樹脂組成物は、レーダー波反射用樹脂組成物の塗布性向上の観点からは、レベリング剤を更に含むことが好ましい。レベリング剤としては例えば界面活性剤が挙げられる。レベリング剤を含むことにより、レーダー波反射用樹脂組成物を塗布する際に、基体表面でレーダー波反射用樹脂組成物のはじかれるのを抑制し、レーダー波反射用樹脂組成物の塗布性を向上することができる傾向にある。

界面活性剤の種類は特に限定されず、アミン界面活性剤、シリコーン界面活性剤等が使用される。界面活性剤はシリコーン界面活性剤であることが好ましい。

レベリング剤の含有率は、レーダー波反射用樹脂組成物の全質量に対して、0.05質量%~1.00質量%であることが好ましく、0.10質量%~0.70質量%であることがより好ましく、0.20質量%~0.50質量%であることが更に好ましい。

10

20

30

40

50

レベリング剤の含有率が0.05質量%~1.00質量%であると、レーダー波反射用樹脂組成物が基体表面ではじかれるのが抑制される傾向にある。

【0032】

[カーボンブラック]

本発明のレーダー波反射用樹脂組成物は、カーボンブラックを更に含んでいてもよい。カーボンブラックを含有することにより、組成物層中において配向した鱗片状黒鉛粒子同士の間隙にカーボンブラックが分散されて存在するため、鱗片状黒鉛粒子のエッジ面からの導電パスが有効に活用され、組成物層の厚み方向での導電性が向上する傾向にある。

【0033】

カーボンブラックの50質量%レーザー回折径(X_{50dif})は0.30 μ m以下であることが好ましく、0.01 μ m~0.20 μ mであることがより好ましく、0.01 μ m~0.15 μ mであることが更に好ましい。50質量%レーザー回折径(X_{50dif})が0.30 μ m以下の場合には、カーボンブラックが、鱗片状黒鉛粒子同士の間隙に分散され、鱗片状黒鉛粒子黒鉛の配向への影響が低減される傾向にある。

10

【0034】

カーボンブラックの含有率は、本発明のレーダー波反射用樹脂組成物の総質量に対して、1.0質量%以上であることがレーダー波反射用樹脂組成物の硬化物の導電性を向上する観点から好ましく、6.0質量%以下であることがレーダー波反射用樹脂組成物中のカーボンブラックの分散性の観点から好ましい。

【0035】

レーダー波反射用樹脂組成物がカーボンブラックを含む場合、鱗片状黒鉛粒子とカーボンブラックとの総含有率は、レーダー波反射用樹脂組成物の総質量に対して、10質量%~30質量%の範囲内であることが好ましく、13質量%~25質量%の範囲内であることがより好ましい。

20

【0036】

レーダー波反射用樹脂組成物がカーボンブラックを含む場合、鱗片状黒鉛粒子とカーボンブラックとの質量比率(鱗片状黒鉛粒子:カーボンブラック)は、カーボンブラックの分散性の向上の観点から、97:3~1:8の範囲内であることが好ましく、9:1~1:8の範囲内であることがより好ましく、8:2~4:6の範囲内であることが更に好ましく、8:2~5:5の範囲内であることが極めて好ましい。

30

【0037】

カーボンブラックとしては、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等が挙げられる。但し、ケッチェンブラックを用いる場合には、ケッチェンブラックはファーネスブラック、アセチレンブラック等と比較して比表面積が大きく凝集し易いため、上述したカーボンブラックの含有率よりも含有率を少なくして十分な分散を行うことが望ましい。

【0038】

[ゲルコート剤]

本発明のレーダー波反射用樹脂組成物は、鱗片状黒鉛粒子及びゲルコート剤を含む塗料組成物であってもよい。例えば、船舶等の製造工程において使用される黒色ゲルコート剤に鱗片状黒鉛粒子を混合したものを、本発明のレーダー波反射用樹脂組成物として用いてもよい。

40

ゲルコート剤としては特に限定されず、当該技術分野において、FRP製船舶等の成形不良防止のために使用されるバックコート剤等が挙げられる。バックコート剤の成分としては、例えば、結着剤としてのバインダー樹脂及び酸化鉄が挙げられる。所望に応じて、バックコート剤は更に他の添加剤を含んでいてもよい。

【0039】

[その他の成分]

本発明のレーダー波反射用樹脂組成物は、本発明の効果を妨げない範囲で、その他の添加剤を含んでいてもよい。その他の添加剤としては、有機コバルト化合物等の硬化剤など

50

が挙げられる。

レーダー波反射用樹脂組成物がその他の添加剤を含む場合、その他の添加剤の総含有率は、レーダー波反射用樹脂組成物の全質量に対して1.0質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下であることがより好ましく、0.3質量%以下であることが更に好ましい。その他の添加剤を含む場合、その他の添加剤の総含有率は、レーダー波反射用樹脂組成物の全質量に対して0.1質量%以上であってよい。

【0040】

[特性]

本発明のレーダー波反射用樹脂組成物は、塗布性向上の観点からペースト状であることが好ましい。レーダー波反射用樹脂組成物の粘度は50 mPa・s ~ 140,000 mPa・sであることが好ましく、100 mPa・s ~ 80,000 mPa・sであることがより好ましく、150 mPa・s ~ 3,000 mPa・sであることが更に好ましい。

レーダー波反射用樹脂組成物の粘度が50 mPa・s以上であると、レーダー波反射用樹脂組成物中の鱗片状黒鉛粒子の分散性が向上し、レーダー波反射用樹脂組成物を塗布する際に鱗片状黒鉛粒子の分布のパラッキが抑制され、レーダー波反射率を維持することができる傾向にある。レーダー波反射用樹脂組成物の粘度が140,000 mPa・s以下であると、レーダー波反射用樹脂組成物が硬くなりすぎず、塗布性が向上し、鱗片状黒鉛粒子が基体表面に充分拡散することができる傾向にある。

尚、レーダー波反射用樹脂組成物の粘度は、Brookfield粘度計で、回転数10 rpm、25にて測定する。

【0041】

レーダー波反射用樹脂組成物の硬化物が反射可能なレーダー波としては特に限定されず、船舶、航空機、車両等の検知に使用されているレーダー波が挙げられる。レーダー波としては、周波数が8 GHz ~ 12 GHzのXバンド(IEEE 521-2002)が挙げられる。

【0042】

[用途]

本発明のレーダー波反射用樹脂組成物は、レーダーによる検知の対象物である基体の表面にレーダー波反射層を形成するための塗料組成物として好適に用いることができる。基体としては、船舶、航空機、車両等が挙げられる。特に、FRP製の船舶等においては、製造工程において船体の成形不良防止等の目的で使用されるバックコートとして、本発明のレーダー波反射用樹脂組成物を使用することができる。そのため、レーダー波反射器等の取り付けに伴う煩雑さ、コスト等が解消されるだけでなく、FRP製船舶等の製造段階においてレーダー波反射性を付与することができる。

また、基体の補修の際に、本発明のレーダー波反射用樹脂組成物を基体に塗布することにより、基体にレーダー波反射性を付与することも可能である。

【0043】

<レーダー波反射用樹脂組成物の製造方法>

本発明のレーダー波反射用樹脂組成物の製造方法は特に限定されず、当該技術分野で公知の方法を採用することができる。例えば、鱗片状黒鉛粒子及び所望に応じてその他の成分を混合することにより、本発明のレーダー波反射用樹脂組成物を得ることができる。

混合方法としては、メディア型混練分散機、ロール型混練分散機等を用いる混合方法などが挙げられる。

【0044】

<レーダー波反射用樹脂組成物の硬化物を備えるレーダー波反射構造物及び製造方法>

本発明のレーダー波反射構造物は、基体と、この基体の表面の少なくとも一部に設けられる本発明のレーダー波反射用樹脂組成物の硬化物と、を備える。基体としては特に限定されず、FRP製船舶等の船舶、航空機、車両などが挙げられる。また、例えば、本発明のレーダー波反射用樹脂組成物を基体の製造、補修等の際に基体の表面の少なくとも一部に塗布することにより、本発明のレーダー波反射構造物を製造することができる。

【 0 0 4 5 】

本発明のレーダー波反射構造物の製造方法は特に限定されず、当該技術分野で公知の方法を採用することができる。例えば、本発明のレーダー波反射用樹脂組成物を基体に塗布してレーダー波反射用樹脂組成物層を形成し、このレーダー波反射用樹脂組成物層を硬化させることにより本発明のレーダー波反射構造物を製造することができる。

塗布方法としては、ハケ塗り、スプレーコーティング等が挙げられる。

【 0 0 4 6 】

硬化方法としては熱処理が挙げられる。例えば、赤外線ヒーター（1000W）を使用して10分～30分熱処理することによりレーダー波反射用樹脂組成物の硬化物を得ることができる。また、バインダー樹脂を硬化させる硬化剤を使用してもよい。その場合、硬化剤の量は使用するバインダー樹脂の種類にもよるものの、バインダー樹脂の総質量に対して0.3質量%～2質量%であることが好ましい。

【 0 0 4 7 】

レーダー波反射用樹脂組成物を塗布する前に、基体の表面をやすり等で研磨して表面改質を行ってもよい。

また、レーダー波反射用樹脂組成物の硬化物を形成した後、レーダー波反射構造物の表面保護、景観等の観点から更にゲルコート剤を塗布してゲルコート層を設けてもよい。

【 0 0 4 8 】

得られたレーダー波反射構造物は、レーダー波を反射可能であり、且つ基体との密着性に優れるレーダー波反射用樹脂組成物の硬化物を備えるため、レーダー波での検知が容易であり、海上等の過酷な環境下でもレーダー波反射用樹脂組成物の硬化物が基体から剥離する等の問題が抑制される傾向にある。

【 実施例 】

【 0 0 4 9 】

以下に、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、特に断りのない限り、「部」及び「%」は質量基準である。

【 0 0 5 0 】

< 樹脂組成物の調製 >

表1に示す材料を、表1に示す配合で混合し、樹脂組成物1～8を調製した。使用した材料の詳細は下記の通りである。

【 0 0 5 1 】

(黒鉛粒子)

鱗片状黒鉛粒子1：結晶性の高い鱗片状黒鉛（スリランカ産）をボールミルで乾式粉碎した。その後、ジェットミルで粉碎、分級し、平均粒子径4.0μm、アスペクト比が8.0である鱗片状黒鉛粒子を調製し、これを鱗片状黒鉛粒子1とした。

鱗片状黒鉛粒子2：結晶性の高い鱗片状黒鉛（スリランカ産）をボールミルで乾式粉碎した。その後、ジェットミルで粉碎、分級し、平均粒子径4.0μm、アスペクト比が30.0である鱗片状黒鉛粒子を調製し、これを鱗片状黒鉛粒子2とした。

鱗片状黒鉛粒子3：結晶性の高い鱗片状黒鉛（スリランカ産）をボールミルで乾式粉碎した。その後、ジェットミルで粉碎、分級し、平均粒子径4.0μm、アスペクト比が18.0である鱗片状黒鉛粒子を調製し、これを鱗片状黒鉛粒子3とした。

土状黒鉛粒子1：結晶性の低い土状黒鉛（中国産）をジェットミルで粉碎、分級し、平均粒子径4.0μm、アスペクト比が1.1である土状黒鉛粒子を調製し、これを土状黒鉛粒子1とした。

【 0 0 5 2 】

[黒鉛粒子のアスペクト比]

黒鉛粒子を電子顕微鏡で1000倍に拡大して観察し、任意に10個の黒鉛粒子を選択して、黒鉛粒子の短軸方向の長さ（厚み方向の長さ）Bに対する長軸方向の長さAの比（A/B比）をそれぞれ算出し、それらの算術平均値として、アスペクト比を求めた。表1に各黒鉛粒子のアスペクト比を示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 3 】

[黒鉛粒子の 5 0 質量%レーザー回折径、5 0 質量%ストークス径及び薄片化指数]
 レーザー回折式粒度分布計 ((株) 島津製作所、 「 S A L D - 2 1 0 0 」) を用いて、各黒鉛粒子の 5 0 質量%レーザー回折径 (X_{50dif}) を測定した。屈折率は 2 . 0 0 - 0 . 1 i を用いた。また、遠心沈降式粒度分布計 ((株) 島津製作所、 「 S A - C P - 4 L 」) を用いて、各黒鉛粒子の 5 0 質量%ストークス径 (X_{50st}) を測定した。黒鉛粒子の 5 0 質量%レーザー回折径と 5 0 質量%ストークス径との比 (X_{50dif} / X_{50st}) を黒鉛粒子の薄片化指数として表 1 に示す。

【 0 0 5 4 】

(結着剤)

S B R : スチレン - ブタジエンゴム (日本ゼオン (株))

C M C : カルボキシメチルセルロース (ダイセル化学工業 (株))

K Y N A R F L E X 2 8 0 1 : ポリフッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (A R K E M A (株))

ポリエステル樹脂 : サンドーマ 2 5 1 2 (日立化成 (株))

【 0 0 5 5 】

(溶媒)

N M P : N - メチルピロリドン (大伸化学 (株))

水 : 精製水

【 0 0 5 6 】

(ゲルコート剤)

D K - 3 0 9 P ブラック : 不飽和ポリエステル 4 0 質量% ~ 5 0 質量%、スチレン 4 3 質量%、黒色酸化鉄 5 質量% ~ 1 0 質量%、シリカ 1 質量% ~ 5 質量% 及びコバルト有機化合物を含むゲルコート剤 (大泰化工 (株))

【 0 0 5 7 】

(レベリング剤)

B Y K - 3 3 3 : シリコーン界面活性剤 (ビックケミー・ジャパン (株))

【 0 0 5 8 】

(カーボンブラック)

アセチレンブラック : H S - 1 0 0 (電気化学工業 (株) ; $X_{50dif} = 0 . 0 5 \mu$ m)ファーネスブラック : M A - 1 0 0 (三菱化学 (株) ; $X_{50dif} = 0 . 0 2 \mu$ m)尚、カーボンブラックの X_{50dif} は、上述の黒鉛粒子の X_{50dif} の測定と同様に測定した。

【 0 0 5 9 】

(硬化剤)

有機コバルト化合物

【 0 0 6 0 】

< 樹脂組成物の粘度評価 >

調製した樹脂組成物の粘度を、Brookfield型粘度計で、回転数 3 0 r p m にて測定した。測定温度は 2 5 とした。粘度の測定は、樹脂組成物をプロペラ型の攪拌翼を有する攪拌機を用い、1 0 0 0 p r m の攪拌条件で 3 0 分間攪拌した後に行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 1 】

< 剥離強度の測定 >

密着性の指標として、剥離強度を下記の方法で測定した。

ガラス繊維強化プラスチック (G F R P) 切り板 (1 5 0 m m × 1 0 0 m m × 5 m m) の表面を紙やすり (1 0 0 番) で研磨した後、G F R P 切り板の片面に上記で調製した樹脂組成物をハケを使用して塗布し、樹脂組成物層を形成した。樹脂組成物層の厚みは約 2 0 0 μ m であった。その後、1 5 0 以上で 2 0 分間、赤外線による熱処理を行い、樹脂

10

20

30

40

50

組成物層の硬化物（硬化層）を得た。樹脂組成物 1～8 を用いて作製された硬化層の厚さはそれぞれ約 45 μm ～約 200 μm の範囲内であった。

硬化層に接着剤（セメダイン（株）、「セメダイン P P X」）を付与し、ドーリーを接着した。接着剤が固化した後、ドーリーの外周に沿って、硬化層をカッターで G F R P 切り板に達するまで傷を入れた。ドーリーを硬化層に対して垂直に引っ張り、ドーリーが G F R P 切り板から剥離した時点での剥離強度（M P a）を測定した。各樹脂組成物につき 4 個のサンプルの剥離強度を測定し、その平均を剥離強度とした。結果を表 1 に示す。剥離強度が大きいほど、密着性に優れると言える。

【 0 0 6 2 】

< レーダー波反射率の測定 >

G F R P 切り板（500 mm × 300 mm × 5 mm）の表面を紙やすり（100 番）で研磨した後、G F R P 切り板の片面に上記で調製した樹脂組成物をハケを使用して塗布し、樹脂組成物層を形成した。樹脂組成物層の厚みは約 200 μm であった。その後、150 以上で 20 分間、赤外線による熱処理を行い、樹脂組成物層の硬化物（硬化層）を得た。樹脂組成物 1～8 を用いて作製された硬化層の厚さはそれぞれ約 45 μm ～約 200 の範囲内であった。

レーダー波反射率の測定には、レーダー波の送受信が可能な液晶レーダー（「MODEL 1715」、古野電気（株））を用いた。詳細には、レーダー波の送信は本液晶レーダーを用いて行い、レーダー波の受信は受信装置を用いて行い、硬化層により反射されたレーダー波の強度を、スペクトルアナライザーを使用して計測した。尚、レーダー反射率は、同様に測定した導電性カーボンシート（日立化成（株）、HGP - 105）のレーダー反射強度を 1.0 として無次元化した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 3 】

10

20

【表 1】

樹脂組成物		1	2	3	4	5	6	7	8
黒鉛粒子	鱗片状黒鉛粒子1	15.2	19.8	-	-	11.1	24.5	11.1	-
	鱗片状黒鉛粒子2	-	-	23.0	-	-	-	-	-
	鱗片状黒鉛粒子3	-	-	-	25.0	-	-	-	-
	土状黒鉛粒子1	-	-	-	-	-	-	-	27.5
	アスペクト比	8.0	8.0	30.0	18.0	8.0	8.0	8.0	1.1
	X _{50,dif} (μm)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
結着剤	SBR	3.1	-	-	-	-	-	-	2.0
	CMC	1.1	-	-	-	-	-	-	3.0
	KYNAR FLEX 280I	-	20.2	-	-	11.4	-	11.4	-
溶媒	ポリエステル樹脂	-	-	-	-	-	75.2	-	-
	NMP	-	55.0	-	-	74.7	-	74.4	-
	水	75.5	-	-	-	-	-	-	67.5
ゲルコート剤	DK-309P ブラック	-	-	77.0	75.0	-	-	-	-
レベリング剤	BYK-333	-	-	-	-	-	-	0.3	-
カーボンブラック	アセチレンブラック	5.1	-	-	-	-	-	-	-
	フアーネスブラック	-	5.0	-	-	2.8	-	2.8	-
硬化剤	有機コバルト化合物	-	-	-	-	-	0.3	-	-
塗料組成物の粘度 (mPa・s)		230	100,000	86,000	140,000	2,600	73,000	2,600	400
剥離強度 (MPa)		0.4	1.1	1.5	1.6	2.8	0.8	2.8	NG
レーザ波反射率		0.9	0.8	0.45	0.45	0.8	0.8	0.8	NG

【 0 0 6 4 】

表 1 において「NG」は測定不可能であったことを意味する。

【 0 0 6 5 】

表 1 に示すように、土状黒鉛粒子を含有する樹脂組成物 8 を使用した場合、硬化層の剥離強度及びレーダー波反射率のいずれも低く、測定不可能であった。樹脂組成物 8 と比較して、鱗片状黒鉛粒子を含有する樹脂組成物 1 ～ 7 の硬化層は、剥離強度及びレーダー波反射率が高かった。

【 0 0 6 6 】

溶媒として水を含有する樹脂組成物 1 と比較して、有機溶媒を含有する樹脂組成物 2、5 及び 7 を使用した場合、硬化層の剥離強度が高く、GFRP 切り板に対する密着性に優れていた。溶媒の代わりに、ゲルコート剤に鱗片状黒鉛粒子を含有させた樹脂組成物 3 及び 4 と比較して、溶媒を含有する樹脂組成物 1、2、5 及び 7 は硬化層のレーダー波反射率が高かった。

10

【 0 0 6 7 】

レベリング剤を含む樹脂組成物 7 は、硬化層の剥離強度及びレーダー波反射率に優れており、更に、GFRP 切り板に塗布する際に樹脂組成物が GFRP 切り板表面となじみ、塗布性が向上していた。

鱗片状黒鉛粒子をゲルコート剤に混合して得られる塗料組成物 3 及び 4 と比較して、樹脂組成物 1、2、5 ～ 7 は、10 分を超えてもハケ塗装を容易に行うことができた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 L 101/00 (2006.01) C 0 8 L 101/00
C 0 8 K 3/04 (2006.01) C 0 8 K 3/04

- (72)発明者 藤本 修平
東京都三鷹市新川 6 丁目 3 8 番 1 号 独立行政法人海上技術安全研究所内
- (72)発明者 穴井 陽祐
東京都三鷹市新川 6 丁目 3 8 番 1 号 独立行政法人海上技術安全研究所内
- (72)発明者 村上 睦尚
東京都三鷹市新川 6 丁目 3 8 番 1 号 独立行政法人海上技術安全研究所内
- (72)発明者 山根 健次
東京都三鷹市新川 6 丁目 3 8 番 1 号 独立行政法人海上技術安全研究所内
- (72)発明者 西崎 ちひろ
東京都三鷹市新川 6 丁目 3 8 番 1 号 独立行政法人海上技術安全研究所内
- (72)発明者 白石 耕一郎
東京都三鷹市新川 6 丁目 3 8 番 1 号 独立行政法人海上技術安全研究所内

審査官 磯貝 香苗

- (56)参考文献 特開 2 0 1 4 - 2 0 0 9 2 1 (J P , A)
特開昭 6 3 - 0 2 3 3 9 7 (J P , A)
実開昭 5 5 - 0 1 3 1 1 3 (J P , U)
特開 2 0 1 4 - 0 4 7 2 9 3 (J P , A)
特開平 0 1 - 2 3 0 2 9 9 (J P , A)
特開昭 5 4 - 0 6 1 2 3 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

C 0 9 D 2 0 1 / 0 0
C 0 9 D 7 / 6 1
C 0 9 D 5 / 3 3
H 0 1 Q 1 5 / 1 4
G 0 1 S 7 / 0 3