

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-167035

(P2014-167035A)

(43) 公開日 平成26年9月11日(2014.9.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C09D 123/28 (2006.01)</b>	C09D 123/28	2H042
<b>C09D 5/00 (2006.01)</b>	C09D 5/00 Z	4J038
<b>C09D 7/12 (2006.01)</b>	C09D 7/12	
<b>F24J 2/10 (2006.01)</b>	F24J 2/10	
<b>G02B 5/08 (2006.01)</b>	G02B 5/08 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2011-139689 (P2011-139689)	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
(22) 出願日	平成23年6月23日 (2011.6.23)	(72) 発明者	齋藤 俊 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内
		(72) 発明者	増田 祥 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内
		(72) 発明者	西尾 宏 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内
		(72) 発明者	内田 幸治 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 太陽熱集熱用反射鏡用の塗料組成物、ならびに太陽熱集熱用反射鏡

(57) 【要約】

【課題】 太陽熱集熱用反射鏡において、耐熱性、耐候性、耐擦傷性および耐衝撃性に優れ、長期間にわたるセルフクリーニング機能を有した硬化塗膜層を形成できる塗料組成物、および該硬化塗膜層を有する太陽熱集熱用反射鏡の提供を目的とする。

【解決手段】 下記(A)~(C)を含有する太陽熱集熱用反射鏡を製造するためのガラス塗布用塗料組成物。

(A) 水酸基、カルボキシ基、アミノ基、エポキシ基、オキセタン基、アルコキシシリル基およびイソシアネート基からなる群から選ばれる少なくとも1種の架橋性官能基を有するフルオロオレフィン系共重合体、

(B) イソシアネート系硬化剤、ブロック化イソシアネート系硬化剤およびアミノ樹脂からなる群から選ばれた少なくとも1種の硬化剤、

(C) 4官能加水分解性シラン化合物の多量体

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

下記 (A) ~ (C) を含有する太陽熱集熱用反射鏡用塗料組成物。

(A) 水酸基、カルボキシ基、アミノ基、エポキシ基、オキセタニル基、アルコキシシリル基およびイソシアネート基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の架橋性官能基を有するフルオロオレフィン系共重合体、

(B) イソシアネート系硬化剤、ブロック化イソシアネート系硬化剤およびアミノ樹脂からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の硬化剤、

(C) 4 官能加水分解性シラン化合物の多量体

**【請求項 2】**

ガラス基板、太陽光を反射する金属層、硬化塗膜層 (a) の順に積層された太陽熱集熱用反射鏡の太陽光入射面側に、請求項 1 に記載のガラス塗布用塗料組成物から形成された硬化塗膜層 (b) を有する太陽熱集熱用反射鏡。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、太陽熱集熱用反射鏡用の塗料組成物、ならびに該塗料組成物により形成された太陽熱集熱用反射鏡に関する。

**【背景技術】****【0002】**

近年、地球環境問題の観点から、化石燃料の使用量を抑える試みが多くなされており、その一つとして太陽熱を利用する太陽熱集熱システムが知られている。太陽熱集熱システムとしては、たとえば、水、無機塩等の熱媒を備えた集熱管と、太陽光を反射して前記集熱管に集める反射鏡とを有する太陽熱集熱システムが挙げられる。該太陽熱集熱システムでは、反射鏡で太陽光を反射して集熱管に集め、その太陽光の熱で集熱管の熱媒を加熱することで熱エネルギーを得る。

**【0003】**

太陽熱集熱用反射鏡は、太陽光を効率よく反射することが求められるが、長期間屋外で使用されることにより、大気中のちりやごみ、砂、土、虫の死骸等が太陽熱集熱用反射鏡のガラス反射面上に付着し、太陽熱を効率よく集熱することができなくなる。これらの問題を解決するために、太陽熱集熱用反射鏡は、定期的に、ブラシ等で水洗浄されている。しかしながら、太陽熱集熱用反射鏡は、屋内で使用される一般的な鏡とは異なり、大面積であり、洗浄するには大型の重機等を使用しなければならず、メンテナンス費用の増大の要因となっていた。また、ブラシ等により定期的に洗浄すると、ガラス表面が傷つき、結果的に、太陽熱を効率よく集熱することができなくなる。

つまり、太陽熱集熱用反射鏡のガラス反射面側には、セルフクリーニング機能が長期間持続し、耐候性に優れた硬化塗膜を形成することが求められている。

一方、一般建造物等においては、塗装した塗膜の表面の汚れを低減するために、シラン化合物を含有する含フッ素塗料用組成物を塗料として用いることが提案されている。

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0004】**

【特許文献 1】特開平 9 - 165550 号公報

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

本発明は、太陽熱集熱用反射鏡を製造するための塗料組成物であって、耐熱性、耐候性、耐擦傷性および耐衝撃性に優れ、長期間にわたるセルフクリーニング機能を有した硬化塗膜層を形成できる塗料組成物の提供を目的とする。

また、本発明は、耐熱性、耐候性、耐擦傷性および耐衝撃性に優れ、長期間にわたるセ

10

20

30

40

50

セルフクリーニング機能を有した硬化塗膜層を有する太陽熱集熱用反射鏡の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、前記課題を解決するために以下の構成を採用した。

[1] 下記(A)~(C)を含有する太陽熱集熱用反射鏡用塗料組成物。

(A) 水酸基、カルボキシ基、アミノ基、エポキシ基、オキセタニル基、アルコキシシリル基およびイソシアネート基からなる群から選ばれる少なくとも1種の架橋性官能基を有するフルオロオレフィン系共重合体、

(B) イソシアネート系硬化剤、ブロック化イソシアネート系硬化剤およびアミノ樹脂からなる群から選ばれた少なくとも1種の硬化剤、

(C) 4官能加水分解性シラン化合物の多量体

[2] ガラス基板、反射金属層、硬化塗膜層(a)の順に積層された太陽熱集熱用反射鏡の太陽光入射面側に、前記[1]に記載のガラス塗布用塗料組成物から形成された硬化塗膜層(b)を有する太陽熱集熱用反射鏡。

【発明の効果】

【0007】

本発明の太陽熱集熱用反射鏡のガラス塗布用塗料組成物を用いれば、耐熱性、耐候性、耐擦傷性および耐衝撃性に優れ、長期間にわたるセルフクリーニング機能を有した硬化塗膜層(b)を太陽熱集熱用反射鏡の太陽光入射面側に形成できる。

また、本発明の太陽熱集熱用反射鏡は、太陽光入射面側に形成された硬化塗膜層が、耐熱性、耐候性、耐擦傷性および耐衝撃性に優れ、長期間にわたるセルフクリーニング機能を有している。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】本発明の太陽熱集熱用反射鏡の実施形態の一例を示した断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

[太陽熱集熱用反射鏡のガラス塗布用塗料組成物]

本発明の太陽熱集熱用反射鏡用塗料組成物(以下、単に「塗料組成物」ともいう。)は、太陽熱集熱用反射鏡の太陽光入射面側に硬化塗膜層(b)を形成する塗料組成物であって、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、エポキシ基、オキセタニル基、アルコキシシリル基およびイソシアネート基からなる群から選ばれる少なくとも1種の架橋性官能基を有するフルオロオレフィン系共重合体を含む。

【0010】

[フルオロオレフィン系共重合体(A)]

フルオロオレフィン系共重合体(A)は、架橋性基を有するフルオロオレフィン系共重合体であり、フルオロオレフィンに基づく繰り返し単位と、フルオロオレフィンと共重合可能な、架橋性基を有する単量体(以下、「単量体(a1)」と記す。)に基づく繰り返し単位を有する共重合体である。フルオロオレフィン系共重合体(A)としては、塗布作業性等の点から、フルオロオレフィンに基づく繰り返し単位と、単量体(a1)に基づく繰り返し単位と、フルオロオレフィンおよび単量体(a1)以外の他の単量体(以下、「単量体(a2)」と記す。)に基づく繰り返し単位を有するフルオロオレフィン系共重合体(A1)が好ましい。

【0011】

フルオロオレフィンとは、オレフィン炭化水素(一般式 $C_nH_{2n}$ )の水素原子の1個以上がフッ素原子で置換された化合物である。

フルオロオレフィンの炭素数は、2~8が好ましく、2~6がより好ましい。

フルオロオレフィンにおけるフッ素原子の数(以下、「フッ素付加数」という。)は、2以上が好ましく、3~4がより好ましい。フッ素付加数が2以上であれば、傾斜面塗膜

15の耐候性が向上する。フルオロオレフィンにおいては、フッ素原子で置換されていない水素原子の1個以上が塩素原子で置換されていてもよい。

【0012】

フルオロオレフィンとしては、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンおよびフッ化ビニルからなる群から選ばれる1種以上が好ましく、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンがより好ましい。

フルオロオレフィンは、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

フルオロオレフィンに基づく繰り返し単位としては、フルオロオレフィンの重合により直接形成される繰り返し単位が好ましい。

10

【0013】

単量体(a1)は、架橋性基を有する単量体である。前記架橋性基とは、架橋性基同士、または硬化剤と反応して架橋結合を形成する基である。架橋性基としては、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、エポキシ基、オキセタニル基、アルコキシシリル基およびイソシアネート基が挙げられる。

単量体(a1)に基づく繰り返し単位としては、単量体(a1)の重合により直接形成される繰り返し単位が好ましい。

【0014】

水酸基を有する単量体としては、たとえば、アリルアルコール；2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、シクロヘキサジオールモノビニルエーテル等のヒドロキシアルキルビニルエーテル；2-ヒドロキシエチルアリルエーテル等のヒドロキシアルキルアリルエーテル；ヒドロキシエチルカルボン酸ビニルエステル等のヒドロキシアルキルカルボン酸ビニルエステル；ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル等が挙げられる。

20

カルボキシ基を有する単量体としては、たとえば、クロトン酸、ウンデセン酸等が挙げられる。

加水分解性シリル基を有する単量体としては、たとえば、トリエトキシビニルシラン等が挙げられる。

オキセタニル基を有する単量体としては、たとえば、3-エチル-3-ビニロキシメチルオキセタン、3-メチル-3-メタクロイルメチルオキセタン等が挙げられる。

30

エポキシ基を有する単量体としては、たとえば、グリシジルビニルエーテル、グリシジルアリルエーテル等が挙げられる。

アミノ基を有する単量体としては、たとえば、アミノプロピルビニルエーテル、アミノプロピルアリルエーテル等が挙げられる。

イソシアネート基を有する単量体としては、たとえば、イソシアナトプロピル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

単量体(a1)は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0015】

また、単量体(a1)に基づく繰り返し単位は、重合体を得た後に該重合体の重合単位の一部を化学変換することで架橋性基を導入して形成してもよい。たとえば、カルボン酸ビニルエステルを共重合した重合体をケン化することにより水酸基を導入する方法、水酸基を有する単量体を共重合した重合体に多価カルボン酸またはその無水物を反応させてカルボキシ基を導入する方法、水酸基を有する単量体を共重合した重合体にイソシアネートアルキルアルコキシシランを反応させて加水分解性シリル基を導入する方法、水酸基を有する単量体を共重合した重合体に多価イソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基を導入する方法等が挙げられる。

40

【0016】

単量体(a2)としては、ビニル系モノマー、すなわち、炭素-炭素二重結合を有する化合物が好ましい。ビニル系モノマーとしては、たとえば、ビニルエーテル、アリルエーテル、カルボン酸ビニルエステル、カルボン酸アリルエステル、オレフィン等が挙げられ

50

る。

【0017】

ビニルエーテルとしては、たとえば、シクロヘキシルビニルエーテル等のシクロアルキルビニルエーテル；ノニルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテルが挙げられる。

アリルエーテルとしては、たとえば、エチルアリルエーテル、ヘキシルアリルエーテル等のアルキルアリルエーテルが挙げられる。

【0018】

カルボン酸ビニルエステルとしては、たとえば、酢酸、酪酸、ピバリン酸、安息香酸、プロピオン酸等のカルボン酸のビニルエステルが挙げられる。また、分枝鎖状のアルキル基を有するカルボン酸のビニルエステルとして、市販されているベオバ-9、ベオバ-10（いずれもシェル化学社製、商品名）等を使用してもよい。

カルボン酸アリルエステルとしては、たとえば、前記カルボン酸ビニルエステルで挙げたカルボン酸のアリルエステルが挙げられる。

オレフィンとしては、たとえば、エチレン、プロピレン、イソブチレン等が挙げられる。

単量体(a2)は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0019】

フルオロオレフィン系共重合体(A)としては、フルオロオレフィン系共重合体(A1)が好ましく、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)、シクロヘキシルビニルエーテル(CHVE)、アルキルビニルエーテルおよびヒドロキシアルキルビニルエーテルの共重合体；CTFE、脂肪族カルボン酸ビニルエステルおよびヒドロキシアルキルビニルエーテルの共重合体；またはこれらの共重合体において、CTFEの代わりにテトラフルオロエチレン(TFE)を用いた共重合体がより好ましい。

【0020】

フルオロオレフィン系共重合体(A1)中のフルオロオレフィンに基づく繰り返し単位の割合は、フルオロオレフィン共重合体中の全繰り返し単位に対して30~70モル%が好ましく、40~60モル%がより好ましい。フルオロオレフィンに基づく繰り返し単位が前記下限値以上であれば、塗膜の耐候性が向上する。フルオロオレフィンに基づく繰り返し単位が前記上限値以下であれば、フルオロオレフィン系共重合体(A1)のガラス面との密着性が向上する。

【0021】

フルオロオレフィン系共重合体(A1)中の単量体(a1)に基づく繰り返し単位の割合は、0.5~30モル%が好ましく、1~20モル%がより好ましい。単量体(a1)に基づく繰り返し単位の割合が前記下限値以上であれば、ガラス面との密着性が向上する。単量体(a1)に基づく繰り返し単位の割合が前記上限値以下であれば、塗膜の耐擦り傷性が向上する。

フルオロオレフィン系共重合体(A1)中の単量体(a2)に基づく繰り返し単位の割合は、0.5~50モル%が好ましく、1~40モル%がより好ましい。単量体(a2)に基づく繰り返し単位の割合が前記下限値以上であれば、フルオロオレフィン系共重合体(A1)の溶剤への溶解性が向上し、塗装作業性が向上する。単量体(a2)に基づく繰り返し単位の割合が前記上限値以下であれば、ガラス面との密着性が向上する。

【0022】

フルオロオレフィン系共重合体(A)の数平均分子量は、2,000~100,000が好ましく、6,000~30,000がより好ましい。フルオロオレフィン系共重合体(A)の数平均分子量が前記下限値以上であれば、塗膜の耐水性、耐塩水性が良好となる。フルオロオレフィン系共重合体(A)の数平均分子量が前記上限値以下であれば、塗膜の平滑性が良好となる。

【0023】

10

20

30

40

50

フルオロオレフィン系共重合体 (A) の水酸基価は、5 ~ 250 mg KOH / g が好ましく、10 ~ 150 mg KOH / g がより好ましい。下限値以上であれば、ガラス面との密着性が向上する。上限値以下であれば、100 以上の高温と10 以下の低温での温度サイクル下での硬化塗膜の耐クラック性が低下し難くなる。

【0024】

フルオロオレフィン系共重合体 (A) としては、商品名「ルミフロン」(旭硝子社製)、商品名「フルオネート」(大日本インキ化学工業社製)、商品名「セラルコート」(セントラル硝子社製)、商品名「ザフロン」(東亜合成社製)、商品名「ゼッフル」(ダイキン工業社製)等が市販されている。

フルオロオレフィン系共重合体 (A) は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0025】

硬化剤 (B) は、フルオロオレフィン系共重合体 (A) の架橋性基と反応して架橋構造を形成することで、塗料組成物を塗布した塗布層を硬化させる役割を果たす。硬化剤 (B) は、フルオロオレフィン系共重合体 (A) が有する架橋性基の種類に応じて、該架橋性基に対して反応性を有する官能基を2以上有する化合物が適宜選択される。硬化剤としては、イソシアネート系硬化剤、ブロック化イソシアネート系硬化剤、アミノ樹脂が好ましい。

【0026】

<イソシアネート系硬化剤>

前記イソシアネート系硬化剤としては、無黄変ポリイソシアネート、無黄変ポリイソシアネート変性体が挙げられる。

無黄変ポリイソシアネートとしては、例えば、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート (HMDI) 等の脂環族ポリイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) 等の脂肪族ポリイソシアネートが挙げられる。

【0027】

無黄変ポリイソシアネート変性体としては、例えば、下記変性体 (b1) ~ (b4) が挙げられる。

(b1) 脂肪族ジイソシアネートまたは脂環族ジイソシアネートのイソシアヌレート体。

(b2) 脂肪族ジイソシアネートまたは脂環族ジイソシアネートをポリオールまたはポリアミンで変性した、 $-C(=O)-NH-$  で表される構造を有する変性体。

(b3) 脂肪族ジイソシアネートまたは脂環族ジイソシアネートのイソシアヌレート体の一部のイソシアネート基をポリオールで変性した、 $-C(=O)-NH-$  で表される構造を有する変性体。

(b4) 変性体 (b1) と変性体 (b2) の混合物からなる変性体。

【0028】

<ブロック化イソシアネート系硬化剤>

前記ブロック化イソシアネート系硬化剤としては、前記イソシアネート系硬化剤のイソシアネート基がブロック化されたブロック化イソシアネート系硬化剤である。

イソシアネート基のブロック化は、イブシロンカプロラクタム (E-CAP)、メチルエチルケトンオキシム (MEK-OX)、メチルイソブチルケトンオキシム (MIBK-OX)、ピラリジン、トリアジン (TA) 等によって行える。

【0029】

<アミノ樹脂>

前記アミノ樹脂としては、例えば、メラミン樹脂、グアナミン樹脂、スルホアミド樹脂、尿素樹脂、アニリン樹脂等が挙げられる。なかでも、硬化速度が速いという点で、メラミン樹脂が好ましい。

10

20

30

40

50

メラミン樹脂としては、具体的には、アルキルエーテル化したアルキルエーテル化メラミン樹脂などをあげることができる。なかでも、メトキシ基および/またはブトキシ基で置換されたメラミン樹脂がより好ましく用いることができる。

【0030】

本発明の塗料組成物は、硬化剤(B)を含まない組成物と、硬化塗膜層(b)を形成する直前に硬化剤(B)を加える2液型の塗料組成物として使用してもよく、フルオロオレフィン系共重合体(A)と硬化剤(B)を共に含む1液型の塗料組成物として使用してもよい。

【0031】

本発明の塗料組成物を使用する際のフルオロオレフィン系共重合体(A)の含有量は、フルオロオレフィン系共重合体(A)と硬化剤(B)の含有量の合計に対して、10~90質量%が好ましく、20~80質量%がより好ましく、30~70質量%がさらに好ましい。

フルオロオレフィン系共重合体(A)の前記含有量が10質量%以上あれば、硬化塗膜層(b)の耐候性が向上する。フルオロオレフィン系共重合体(A)の前記含有量が90質量%以下であれば、硬化塗膜層(b)にクラックが発生することを抑制しやすく、硬化塗膜層(b)とガラス面との密着性が向上する。また、耐久性、耐擦傷性および耐衝撃性に優れた硬化塗膜層(b)を形成しやすくなる。

【0032】

本発明の塗料組成物における硬化剤(B)の含有量は、フルオロオレフィン系共重合体(A)100質量部に対して、1.0~60.0質量部が好ましく、5.0~50.0質量部がより好ましい。硬化剤の含有量が前記下限値以上であれば、フルオロオレフィン系共重合体(A)を十分に架橋することができる。硬化剤の含有量が前記上限値以下であれば、未反応の硬化剤が硬化塗膜中に残留し、塗膜の性能に影響することを抑制しやすい。

【0033】

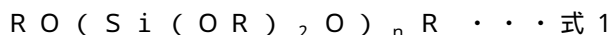
[4官能加水分解性シラン化合物の多量体(C)]

4官能加水分解性シラン化合物は、4個の加水分解性基がケイ素原子に直接結合した化合物であり、4官能加水分解性シラン化合物の多量体(以下、単に、「多量体(C)」ともいう。)はこの化合物が縮合により多量化したものである。

加水分解性基としては、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アシルオキシ基、アリーロキシ基、アミノオキシ基、アミド基、ケトオキシム基、イソシアネート基、ハロゲン原子等が挙げられる。好ましくはアルコキシ基、アルコキシアルキル基等の1価アルコールの水酸基から水素原子を除いた基である。なかでも特にアルコキシ基が好ましく、該アルコキシ基の炭素数は4個以下が好ましく、1または2個が特に好ましい。

【0034】

多量体(C)の多量化度は、組成物がゲル状生成物を生成しないものが好ましい。多量化度とは、4官能加水分解性シラン化合物の縮合分子数を意味する。多量体(C)としては、テトラアルコキシシランの多量体が好ましい。直鎖構造のテトラアルコキシシランとしては、下式1で表される化合物が好ましい。



(式1において、nは多量体の多量化度を示し、Rは炭素数1~4のアルキル基を示す。多量体中のn個のRは互いに同一であっても、異なってもよい。)

通常入手できる多量体はnが異なる多量体の混合物であり、その多量化度は平均したnで示される。式1において、Rとしては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基があり、メチル基、エチル基が好ましい。多量体(C)としては、テトラメトキシシランの多量体、テトラエトキシシランの多量体がより好ましく、テトラエトキシシランの多量体が最も好ましい。

【0035】

テトラアルコキシシラン等の4官能加水分解性シラン化合物またはその多量体の多量化度を「シリカ分」で表すこともある。「シリカ分」とは、その化合物から生成するシリカ

10

20

30

40

50

( $\text{SiO}_2$ )の質量割合であり、その化合物を安定に加水分解し、焼成して生成するシリカの量を測定することにより得られる。また、「シリカ分」はその化合物の1分子に対して生成するシリカの割合を示すものでもあり、下記式で計算される値である。

シリカ分(質量部) = 多量化度 ×  $\text{SiO}_2$  の分子量 / 該化合物の分子量

4官能加水分解性シラン化合物がテトラアルコキシシランの多量体の場合は、シリカ分を40質量部以上とすることにより、また、4官能加水分解性シラン化合物がテトラアルコキシシラン以外の化合物の多量体の場合は、シリカ分を35質量部以上とすることにより、該多量体(C)を含む塗料組成物が、長期にわたってガラス表面の汚れを防止できる。

#### 【0036】

多量体(C)としては市販品を使用してもよく、三菱化学社製のMKCシリケートMS51、MS56；コルコート社製のメチルシリケート51(テトラメトキシシランの多量体)、エチルシリケート40、40T、48(いずれもテトラエトキシシランの多量体)；松本交商社のオルガチックスIシリーズ；多摩化学社製のエチルシリケート40、45(いずれもテトラエトキシシランの多量体)等が挙げられる。これらのうち、テトラエトキシシランのシリカ分が45質量%以上のものが好ましく、エチルシリケート48、エチルシリケート45が特に好ましい。

#### 【0037】

多量体(C)がテトラメトキシシランの多量体またはテトラエトキシシランの多量体の場合は、塗料組成物におけるその含有割合は、フルオロオレフィン系共重合体(A)100質量部に対して5~50質量部であることが好ましい。含有割合を5質量部以上とすることで、ガラス表面の汚れ発生防止効果が増大し、50質量部以下とすることで、塗膜の硬化不良のない良好な塗膜を得ることができる。

#### 【0038】

塗料組成物における多量体(C)の割合は、フルオロオレフィン系共重合体(A)に対する非相溶点以上の量が配合されることがさらに好ましい。この非相溶点とは、フルオロオレフィン系共重合体(A)と多量体(C)とを溶剤に溶解させた溶液をガラス板の表面に塗布し、20で乾燥させた場合の塗膜の白濁の有無により確認できる「フルオロオレフィン系共重合体(A)の質量に対する白濁しない最小の多量体(C)の質量」のことである。多量体(C)が非相溶点以上に配合されていると、ガラス表面上の汚れの発生をより効果的に防止できる。この機構は明確ではないが、塗装後に、フルオロオレフィン系共重合体(A)と多量体(C)が相分離を起こし、ガラス表面上に形成された硬化塗膜の表面付近で多量体(C)が加水分解し、表面が親水性になることによりガラス表面上の汚れの発生をより効果的に防止できるためであると推測される。この非相溶点は、フルオロオレフィン系共重合体(A)の種類、多量体(C)の種類、多量化度によって異なった値となる。

#### 【0039】

本発明の塗料組成物は、硬化反応を促進し、硬化物である硬化塗膜層(b)に良好な化学性能および物理性能を付与させる目的で、硬化触媒(D)を含有させてもよい。特に、低温において短時間で硬化させる場合には、硬化触媒(D)を含有させることが好ましい。硬化触媒(D)は、架橋性官能基と硬化剤の組み合わせに応じて適宜選択すればよい。

#### 【0040】

例えば、架橋性官能基が水酸基であり、硬化剤がイソシアネート系硬化剤、またはブロック化イソシアネート系硬化剤である場合には硬化触媒(D)としては、オクチル酸錫、トリブチル錫ジラウレート、ジブチルチンジラウレート等の錫触媒やジルコニウム触媒が好ましい。ジルコニウム触媒としては、ジルコニウムキレート等が挙げられる。また、ジルコニウム化合物の市販品としては、「K-KATXC-4205」(楠本化成社製、商品名)等が挙げられる。

#### 【0041】

例えば、架橋性官能基が水酸基であり、硬化剤がアミノ樹脂である場合には、硬化触媒

10

20

30

40

50



(D)としては、ブロック化した酸触媒が好ましい。ブロック化した酸触媒としては、カルボン酸、スルホン酸、リン酸等の各種アミン塩が挙げられる。特に、好ましいものとしては、p-トルエンスルホン酸やドデシルベンゼンスルホン酸のジエタノールアミン塩、トリエチルアミン塩等の高級アルキル置換スルホン酸アミン塩が挙げられる。

硬化触媒(D)は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【0042】

本発明の塗料組成物を太陽熱集熱用反射鏡のガラスの太陽光入射面側の表面に塗布して塗膜を形成すると、塗膜の表面付近で多量体(C)が加水分解を起こすと考えられるため、該塗料組成物には、加水分解を促進する触媒を含有してもよい。該触媒としては、金属キレート、金属エステル、金属アルコキシド等の金属化合物触媒が挙げられ、金属としてはアルミニウムが好ましく挙げられる。より具体的には、アルミニウムモノアセチルアセトネートビス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムトリス(アセチルアセトネート)等が挙げられる。該触媒の塗料組成物における割合は多量体(C)の100質量部に対して0.1~20質量部が好ましく、1~10質量部がより好ましい。

10

#### 【0043】

本発明の塗料組成物は硬化塗膜層(b)を形成する前記各成分を含む組成物である。さらに、本発明の塗料組成物を塗工するために、溶剤を塗料組成物に混合して使用することが好ましい。

本発明の塗料組成物を塗工するための溶剤としては、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、酢酸ブチル等の従来からよく用いられている溶剤を使用することができるが、環境負荷低減の点から、弱溶剤が好ましい。

20

弱溶剤としては、フルオロオレフィン系共重合体(A)の重合または溶剤置換の際に使用可能な弱溶剤種が好ましく、ミネラルスピリット、ミネラルターペンがより好ましい。

塗料組成物中の溶剤の含有量は、フルオロオレフィン系共重合体(A)の溶解性、塗料として塗装する際の適度な粘度、塗装方法等を考慮して適宜決定される。

#### 【0044】

塗料組成物(100質量%)中に含まれる溶剤の含有量は、5.0~80.0質量%が好ましく、10.0~60.0質量%がより好ましい。溶剤の含有量が前記下限値以上であれば、塗布作業が容易になる。溶剤の含有量が前記上限値以下であれば、溶剤を除去して硬化塗膜を形成するのが容易になる。また、溶剤に起因する塗膜のワキを抑制することが可能となる。尚、ワキとは、塗膜表面上に、発泡跡が多数発生し、塗膜外観が低下する現象である。

30

#### 【0045】

本発明の塗料組成物には、さらに必要に応じて光安定剤、紫外線吸収剤等を適宜添加してもよい。光安定剤としては、ヒンダードアミン系光安定剤等が挙げられ、たとえばMARX LA 62、MARX LA 67(以上、アデカアーガス化学社製、商品名)、チヌビン292、チヌビン144、チヌビン-123、チヌビン440(以上チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商品名)等が挙げられる。

紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、トリアジン系化合物、シアノアクリレート系化合物等が挙げられる。該化合物としては、Viosorb 130、Viosorb 582、Viosorb 583(以上、共同製薬社製、商品名)、チヌビン320、チヌビン982、チヌビン1130、チヌビン400(以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商品名)等が挙げられる。

40

#### 【0046】

本発明の塗料組成物には、界面活性剤を配合してもよい。界面活性剤は表面張力を制御できるため表面濃度を特定の成分に調整する場合に有効である。該界面活性剤としてはノニオン型、カチオン型、アニオン型のいずれでもよく、レオレックスASE(第一工業社製、商品名)、フッ素系界面活性剤の「サーフロン」(旭硝子社製、商品名)、アクリル系の「モダフロー」(モンサント社製、商品名)、「レオファット」シリーズ(花王社製、商品名)等が挙げられる。

50

## 【0047】

本発明の塗料組成物には、ガラス表面との密着性を向上させる目的で、シランカップリング剤を配合してもよい。

シランカップリング剤としては、エポキシ基、ビニル基、アミノ基、(メタ)アクリロイル基、スチリル基、メルカプト基、イソシアネート基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有するシランカップリング剤が挙げられる。なかでも、エポキシ基を有するシランカップリング剤が好ましい。

## 【0048】

本発明の塗料組成物には、フルオロオレフィン系共重合体(A)以外のその他樹脂を含んでいてもよい。

その他樹脂としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アクリルポリオール樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、ウレタン樹脂、アクリルシリコーン樹脂、シリコーン樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、オキセタン樹脂、等の非フッ素系樹脂、フルオロオレフィン系共重合体(A)以外のフッ素樹脂等が挙げられる。その他樹脂は、架橋性基を有し、硬化剤(B)によって架橋されて硬化する樹脂であってもよい。

本発明の塗料組成物にその他樹脂を配合する場合、その他樹脂の含有量は、フルオロオレフィン系共重合体(A)の100質量部に対して1~200質量部が好ましい。

## 【0049】

本発明の塗料組成物の製造は、上記必須成分、必要に応じて添加される各種添加剤を混合することにより行うことができる。その混合順序、添加順序は、特に限定されない。

本発明の塗料組成物は、ボールミル、ペイントシェーカー、サンドミル、ジェットミル、ロッキングミル、アトライター、三本ロール、ニーダー等の通常の塗料化に用いられる種々の機器を使用して製造できる。

本発明の塗料組成物を使用して塗装する方法は、スプレー塗装、はけ塗装、浸漬法、ロールコーター、フローコーター等任意の方法を適用できる。

## 【0050】

本発明の塗料組成物の硬化温度は、10~200が好ましく、25~160がより好ましい。

硬化温度が10以上であれば、架橋が十分に進行し、強靱な複層塗膜が得られやすい。また、多量体(C)が塗膜表面で加水分解し、塗膜表面が親水性になりやすい。また、硬化温度が200以下であれば、塗膜の外観不良が発生し難く、鏡の反射率を低下させることがない。

硬化時間は、硬化温度により異なるが、硬化温度が25~160の場合、5分~24時間が好ましい。

## 【0051】

本発明の塗料組成物の加熱方法としては、特に制限はなく、密封式硬化炉や連続硬化が可能なトンネル炉等が挙げられる。加熱源は、特に制約されることなく、熱風循環、赤外線加熱、高周波加熱等の方法で行うことができる。なかでも、連続生産性の点でトンネル炉、熱の伝わり方が均一で均一な硬化塗膜が得られるという点から、熱風循環、赤外線加熱が好ましい。

## 【0052】

塗膜の膜厚は、0.05~40 $\mu\text{m}$ が好ましく、0.1~10 $\mu\text{m}$ がより好ましい。前記膜厚が前記下限値以上であれば、ガラス表面に汚れが付着しにくい。前記膜厚が前記上限値以下であれば、鏡の反射率低下が生じにくい。

## 【0053】

以上説明した本発明の塗料組成物を用いれば、太陽熱集熱用反射鏡のガラス表面に、親水性の高い硬化塗膜層(b)を形成できる。該硬化塗膜層(b)は、フッ素原子を含有することによる耐候性の向上に加えて、親水性の高い塗膜であることで、長期間にわたるセルフクリーニング機能が高められている。

## 【0054】

10

20

30

40

50

### [ 太陽熱集熱用反射鏡 ]

本発明の太陽熱集熱用反射鏡は、太陽熱を集めて熱エネルギーとして利用する太陽熱集熱システムにおける太陽光を反射する鏡である。

図 1 は、本発明の太陽熱集熱用反射鏡（以下、単に「反射鏡」という。）の実施形態の一例を示す断面図である。

反射鏡 10 は、図 1 に示すように、ガラス基板 11 と、ガラス基板 11 上に形成された金属層 12 と、金属層 12 上に形成された硬化塗膜層 ( a ) 13 と、ガラス基板の金属層 12 および硬化塗膜層 ( a ) 13 と反対側に、本発明の塗料組成物により形成された硬化塗膜層 ( b ) 14 とを有する。

#### 【 0055 】

ガラス基板 11 としては、鏡用の公知のガラスが使用でき、例えば、ソーダライムガラス等が挙げられる。太陽熱集熱用反射鏡は、砂漠等の屋外で使用され、砂等の衝突により破損する可能性があるので、ガラス基板としては、強化ガラスが好ましい。

ガラス基板 11 の厚みは、0.5 ~ 10 mm が好ましい。

#### 【 0056 】

太陽熱集熱用反射鏡の基板としては透明な基板であればよく、ガラス基板に限られず、透明性を有する限り他の材質の透明基板も使用可能である。ガラス基板以外の透明基板としては透明樹脂基板が好ましい。例えば、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂等の透明樹脂基板が挙げられる。透明樹脂基板の厚みは、0.5 ~ 10 mm が好ましい。

#### 【 0057 】

透明基板の形状は、平面を有する板状体に限られず、曲面を有する板状体や成形体であってもよい。板状体や成形体の厚みはほぼ一定であることが好ましい。例えば、半球体、半円筒体、放物面を有する板状体等が挙げられ、これらの反射面は曲面の内側であっても外側であってもよい。

#### 【 0058 】

金属層 12 は、太陽光を反射する役割を持つ金属層である。金属層 12 を形成する金属としては、Ag 等が挙げられる。

金属層 12 の厚みは、300 ~ 1500 mg / m<sup>2</sup> が好ましい。

#### 【 0059 】

硬化塗膜層 ( a ) 13 は、金属層 12 の防食、および機械的耐久性向上のために形成される層であり、一般的に裏止塗料と呼ばれる塗料により形成される。裏止塗料としては、防錆性や防食性を付与する金属化合物とアルキッド樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂などの樹脂バインダーとを含む塗料が好ましい。

硬化塗膜層 ( a ) 13 の厚みは、10 ~ 150 μm が好ましい。

硬化塗膜層 ( a ) は、金属層保護の観点から、金属層のガラス基板とは反対側に設けられる。金属層と硬化塗膜層 ( a ) の間には、別の層が存在していてもよい。別の層としては、例えば、金属層の保護を目的とした、銅を主成分とした金属保護層や、硬化塗膜層 ( a ) の密着性を向上させるためのシランカップリング剤からなる層等が挙げられる。

#### 【 0060 】

### [ 太陽熱集熱用反射鏡の製造方法 ]

本発明の反射鏡は、本発明の塗料組成物を用いる以外は、公知の製造方法で製造できる。以下、本発明の反射鏡の製造方法の一例として、前記反射鏡の製造方法について説明する。

反射鏡の製造方法としては、一方の側に金属層と硬化塗膜層 ( a ) とが積層されたガラス基板の、金属層と硬化塗膜層 ( a ) を有する面と反対側に、本発明の塗料組成物を塗布して塗布層を形成し、硬化させることにより硬化塗膜層 ( b ) を形成する方法が挙げられる。

#### 【 0061 】

ガラス基板上に金属層を形成する方法としては、無電解メッキ法、真空蒸着法、スパッ

10

20

30

40

50

タ法等が挙げられる。金属層の上の硬化塗膜層 ( a ) は、裏止塗料を使用して公知の方法により形成することができる。

本発明の塗料組成物の塗布は、刷毛、ローラ、スプレー、フローコータ、アプリケーション等を用いて実施できる。本発明の塗料組成物の塗布量は、乾燥膜厚が前記範囲内となるように適宜選定すればよい。本発明の塗料組成物を熱硬化する際の温度は、常温 ~ 200 が好ましい。

#### 【0062】

以上説明した本発明の反射鏡は、本発明の塗料組成物により形成された、耐候性に優れた、親水性の高い硬化塗膜層 ( b ) を有しているため、長期間にわたるセルフクリーニング機能を有し、長期間に亘り、安定して太陽熱を集熱することができる。

10

#### 【実施例】

#### 【0063】

以下、実施例を示して本発明を詳細に説明する。ただし、本発明は以下の記載によって限定されない。

例 1 ~ 3 は製造例であり、例 4 は実施例であり、例 5 は比較例である。

#### 【0064】

< 含フッ素重合体 ( A ) の製造 >

##### [ 例 1 ]

内容積 2500 mL のステンレス製攪拌機付き耐圧反応器に、キシレンの 590 g と、エタノールの 170 g と、モノマー ( a 2 - 1 ) である 4- ヒドロキシブチルビニルエーテル ( H B V E ) の 129 g と、モノマー ( a 3 ) であるエチルビニルエーテル ( E V E ) の 206 g およびシクロヘキシルビニルエーテル ( C H V E ) の 208 g と、炭酸カルシウムの 11 g と、パーブチルパーピバレート ( P B P V ) の 3.5 g とを仕込み、窒素による脱気により液中の溶存酸素を除去した。

20

次に、フルオロオレフィンであるクロロトリフルオロエチレン ( C T F E ) の 660 g を導入して徐々に昇温し、温度 65 に維持しながら反応を続けた。10 時間反応させた後、反応器を水冷して反応を停止した。該反応液を室温まで冷却した後、未反応モノマーをパージし、得られた反応液を珪藻土で濾過して固形物を除去した。次に、キシレンの一部とエタノールを減圧留去により除去し、フルオロオレフィン系共重合体 ( A 1 ) のキシレン溶液 ( 不揮発分 60 % ) を得た。

30

#### 【0065】

< 塗料組成物の製造 >

##### [ 例 2 ]

例 1 で得られたフルオロオレフィン系共重合体 ( A 1 ) のキシレン溶液 ( 不揮発分 60 % ) の 100 g に、硬化剤 ( B ) である H D I ヌレートタイプのポリイソシアネート樹脂 ( 日本ポリウレタン社製、商品名「コロネート H X」 ) の 10.7 g と、多量体 ( C ) であるエチルシリケート 48 ( コルコート社製、テトラエトキシシランの多量体 ) の 5.0 g と、キシレンの 100 g と、硬化触媒 ( D ) であるジブチルチンジラウレート ( キシレンで 4 ~ 10 倍に希釈して 3 g としたもの。 ) と、アルミニウムトリス ( アセチルアセトネート ) の 0.1 g を加えて混合し、塗料組成物 I を得た。

40

#### 【0066】

##### [ 例 3 ]

例 1 で得られたフルオロオレフィン系共重合体 ( A 1 ) のキシレン溶液 ( 不揮発分 60 % ) の 100 g に、硬化剤 ( B ) である H D I ヌレートタイプのポリイソシアネート樹脂 ( 日本ポリウレタン社製、商品名「コロネート H X」 ) の 10.7 g と、キシレンの 100 g と、硬化触媒 ( D ) であるジブチルチンジラウレート ( キシレンで 4 ~ 10 倍に希釈して 3 g としたもの。 ) を加えて混合し、塗料組成物 II を得た。

#### 【0067】

< 太陽熱集熱用反射鏡の製造とその評価 >

##### [ 例 4 ]

50

ガラス基板の片面に、厚みが  $800 \text{ mg/m}^2$  になるように銀メッキ処理を施し、次に、該銀メッキ膜上に、鉛を含まないエポキシ樹脂系のミラー用裏止塗料（大日本塗料社製、「SM商品名 COAT DF」）を乾燥塗膜の膜厚が、 $60 \mu\text{m}$  となるようにカーテンフローコーターで塗布し、 $180$  の乾燥炉で硬化させた。その後、除冷炉で室温まで冷却することで、防錆硬化塗膜付き反射鏡を得た。

次に、該防錆硬化塗膜付き反射鏡の太陽光入射面上に、例 2 で得られた塗料組成物 I を膜厚が  $5 \mu\text{m}$  となるように塗布し、 $150$  のオープンで 20 分間乾燥硬化させて硬化塗膜層を形成することで、試験用の太陽熱集熱用反射鏡を得た。

【0068】

[例 5]

塗料組成物 I の代わりに塗料組成物 II を使用した以外は、例 4 と同様にして、太陽熱集熱用反射鏡を得た。

[例 4]、[例 5] で得られた太陽熱集熱用反射鏡について、実暴露試験を実施した。

【0069】

（実暴露試験）

沖縄県那覇市の屋外に得られた太陽熱集熱用反射鏡を設置し、設置直前と 1 年後を比較して、ガラス表面の汚れ具合について評価した。

1. ガラス表面の汚れ具合

以下の基準に従ってガラス表面の汚れ具合を評価した。

「 」：ガラス表面に砂や土、泥が付着していない。

「×」：ガラス表面に砂や土、泥が付着している。

【0070】

例 4 および例 5 の評価結果を表 1 に示す。

【0071】

【表 1】

	例4	例5
ガラス表面の汚れ	○	×

【0072】

表 1 に示すように、本発明の塗料組成物を使用した例 4 では、多量体 (C) を含有していない塗料組成物を使用した例 5 に比べて、ガラス表面の汚れが付着していなかった。

【符号の説明】

【0073】

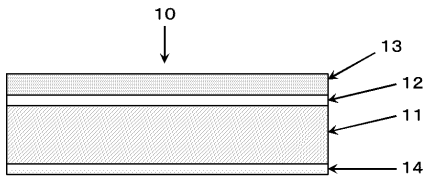
10；反射鏡 11；ガラス基板 12；金属層 13；硬化塗膜層 (a) 14；硬化塗膜層 (b)

10

20

30

【 図 1 】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H042 DA12 DA17 DB06 DB11 DE03  
4J038 CB171 CG002 DB002 DD002 DG002 DG262 DG302 DJ002 DL011 DL102  
GA02 GA03 GA06 GA07 GA09 GA11 GA12 JC30 JC35 JC38  
JC39 KA03 KA04 KA06 KA09 MA14 NA03 NA05 NA11 NA14  
PB05 PC03