(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2025年1月2日(02.01.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/004844 A1

(51) 国際特許分類:
C09D 175/04 (2006.01) *C09D 4/02* (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/021615

(22) 国際出願日： 2024年6月14日(14.06.2024)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2023-108914 2023年6月30日(30.06.2023) JP

(71) 出願人: 株式会社レゾナック (**RESONAC CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目９番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 宇佐美 彬 (**USAMI, Akira**); 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目９番１号 株式会社レゾナック内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 青木 篤, 外 (**AOKI, Atsushi** et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目２３番１号 虎ノ門ヒルズ森タワー 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) Title: PROTECTIVE COATING COMPOSITION

(54) 発明の名称： 保護コーティング組成物

図1



(57) Abstract: A protective coating composition comprising a urethane resin having a urethane structure and a carbonate structure in the same molecule, and an ethylenically unsaturated compound, wherein the urethane resin is a urethane (meth)acrylate resin, and the erosion resistance of cured products of the protective coating composition is 1.5 hours or more.

(57) 要約：同一分子内にウレタン構造及びカーボネート構造を有するウレタン樹脂、及びエチレン性不飽和化合物を含む保護コーティング組成物であって、ウレタン樹脂が、ウレタン（メタ）アクリレート樹脂であり、保護コーティング組成物の硬化物の耐エロージョン性が１．５時間以上である、保護コーティング組成物。

WO 2025/004844 A1

明　細　書

発明の名称 ： 保護コーティング組成物

技術分野

[0001] 本開示は、保護コーティング組成物に関する。

背景技術

[0002] 発電効率の最大化を目的として、風力発電ブレードの大型化が進んでいる。風力発電ブレードの大型化に伴って、風力発電ブレードの前縁（リーディングエッジ）が雨又は砂により損傷又は摩耗すること（エロージョン）が問題となっている。エロージョンは風力発電ブレードの空力特性を低下させ、結果として発電効率が低下する。エロージョンを防ぐ目的で、リーディングエッジ保護材（ＬＥＰ）が風力発電ブレードに取り付けられている。これまでに、シート型、塗料型、モールド型等の異なるタイプのＬＥＰが開発されてきた。

[0003] 特許文献１（米国特許出願公開第２０２０／００４０８６９号明細書）には、風力タービンローターブレードの外面に保護層を適用する方法が記載されている。この方法は、ローターブレードの外面に適用するための保護層を準備する工程と、ローターブレードと保護層との間に空気出口チャネルを設ける工程と、保護層をローターブレードの外面に取り付ける工程と、空気出口チャネルを介して空気を抜き出す工程とを含む。

[0004] 特許文献２（国際公開第２０１２／１０２２９４号）には、繊維強化プラスチック（ＦＲＰ）製の翼体本体の少なくともリーディングエッジの少なくとも一部に、積層保護シートを接着してなり、該積層保護シートは、翼体本体側から順に、粘着材層、中間基布層及び表面耐久層を有することを特徴とする翼体が記載されている。

[0005] 特許文献３（米国特許出願公開第２０２１／０１３０６４７号明細書）には、エロージョン保護、特にローターブレードのエッジ保護として使用される、エロージョン安定性コーティングの製造に使用されるコーティング材料

組成物が記載されている。この組成物はストック成分と硬化剤成分とを含み、ストック成分は、少なくとも一種の３官能性ポリカプロラクトンポリオール、少なくとも一種のポリカーボネートジオール又は少なくとも一種の３官能性ポリカプロラクトンポリオール及びポリカーボネートジオールを含み、硬化剤成分は少なくとも一種の結晶化耐性イソシアネート機能性プレポリマーを含む。

[0006] 特許文献４（国際公開第２０１６／０７５６１９号）には、風力タービン翼のための保護カバーを作るための方法であって、ａ）ポリオールとブタンジオールを混合すること、ｂ）前記ａ）による混合物を調質して脱ガスすること、ｃ）イソシアネートを調質して脱ガスすること、ｄ）前記ｂ）による脱ガスされた混合物と、前記ｃ）による脱ガスされたイソシアネートとを、混合ヘッドを通して型の中にポンプ輸送すること、ｅ）型の中で硬化させること、及びｆ）硬化した物品を型からはずすことを特徴とする方法が記載されている。

[0007] 非特許文献１（風力エネルギー利用シンポジウム、２０２１年、４３巻、ｐ．２１０）には、風車ブレードにエロージョン保護シートを施工したときに、風車ブレードと保護シートの境界に生じる段差により、風車ブレードの空力特性が低下することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：米国特許出願公開第２０２０／００４０８６９号明細書

特許文献2：国際公開第２０１２／１０２２９４号

特許文献3：米国特許出願公開第２０２１／０１３０６４７号明細書

特許文献4：国際公開第２０１６／０７５６１９号

非特許文献

[0009] 非特許文献1：川端浩和著、「エロージョン保護シート施工ブレードの空力性能評価」、風力エネルギー利用シンポジウム、２０２１年、４３巻、ｐ．２１０

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 特許文献１に記載の保護層は、ブレード製造後の後工程で施工されるシートであり、施工時に手間がかかる。また、保護層を後工程で施工すると、非特許文献１に記載されているように、保護層とブレードの境界に生じる段差によってブレードの空力特性が低下するおそれがある。特許文献２に記載の積層保護シートは、粘着材層によってブレードに取り付けられるため、長期間の使用で積層保護シートがブレードから剥離し、空力特性が低下する、又は騒音が発生するおそれがある。耐エロージョン性を長期間にわたって確保するために保護層又は積層保護シートの厚さを例えば３００μｍ以上とする場合、ブレードの空力特性は大きく低下する。

[0011] 特許文献３に記載のコーティング材料組成物は作業性に優れているが、硬化性が低いため、十分なレベルの耐エロージョン性を得ることは難しい。

[0012] 特許文献４に記載の方法は、ブレードの形状に合わせて予め保護カバーを成形する必要があり、適用できるブレードに制限がある。成形品である保護カバーの厚さも大きくなる傾向があり、ブレードの空力特性の低下を招きやすい。

[0013] また、シート、コーティング又は成形品をブレードに適用する際に、接合性を高めるためにブレード表面のコーティング、例えばゲルコートの剥離又は除去作業が必要となる場合がある。

[0014] 本開示は、施工に係る手間が少なく、空力特性の低下を避けることができ、耐エロージョン性に優れるＬＥＰを形成することが可能な保護コーティング組成物を提供する。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明者らは、同一分子内にウレタン構造及びカーボネート構造を有するウレタン樹脂を含む樹脂組成物を、風力発電ブレード製造時のゲルコート兼リーディングエッジ保護剤として使用することで、施工に係る手間を減らし、空力特性の低下を避けることができ、耐エロージョン性に優れるＬＥＰを

、様々なタイプの風力発電ブレードに付与することができることを見出して、本発明を完成させた。

[0016] 本開示は以下の態様を包含する。

[0017] ［態様１］

同一分子内にウレタン構造及びカーボネート構造を有するウレタン樹脂、及び

エチレン性不飽和化合物

を含む保護コーティング組成物であって、

前記ウレタン樹脂が、ウレタン（メタ）アクリレート樹脂であり、

前記保護コーティング組成物の硬化物の耐エロージョン性が１．５時間以上である、保護コーティング組成物。

［態様２］

エポキシ（メタ）アクリレート樹脂を更に含む、態様１に記載の保護コーティング組成物。

［態様３］

前記ウレタン樹脂を１０質量％～９０質量％含む、態様１又は２に記載の保護コーティング組成物。

［態様４］

前記ウレタン樹脂が、ポリカーボネートポリオール及びポリイソシアネートを含む組成物の反応生成物であり、前記ポリカーボネートポリオールの水酸基と前記ポリイソシアネートのイソシアナト基とのモル比（ＯＨ［ｍｏｌ］／ＮＣＯ［ｍｏｌ］）が０．５～０．９である、態様１～３のいずれか一項に記載の保護コーティング組成物。

［態様５］

前記ポリカーボネートポリオールの数平均分子量が５００～１０，０００である、態様４に記載の保護コーティング組成物。

［態様６］

前記ポリイソシアネートが脂環式ポリイソシアネートを含む、態様４又は

５に記載の保護コーティング組成物。

［態様７］

前記ウレタン樹脂の数平均分子量が５００～３０，０００である、態様１～６のいずれか一項に記載の保護コーティング組成物。

［態様８］

前記保護コーティング組成物が、風力発電ブレードのリーディングエッジ保護剤である、態様１～７のいずれか一項に記載の保護コーティング組成物。

［態様９］

前記風力発電ブレードのブレード長が１０ｍ以上である、態様８に記載の保護コーティング組成物。

発明の効果

[0018] 本開示によれば、施工に係る手間が少なく、空力特性の低下を避けることができ、耐エロージョン性に優れるＬＥＰを、様々なタイプの風力発電ブレード上に形成することができる。本開示の保護コーティング組成物は、風力発電ブレードのリーディングエッジ保護以外の様々な保護用途に使用することもできる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]図１は、一実施形態の風力発電ブレードの模式的断面図である。

[図2]図２は、真空アシスト含浸工法を用いる一実施形態の風力発電ブレードの製造方法の説明図である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、図面を参照しながら、本開示の実施形態について詳述する。本開示は、以下の実施形態に限定されるものではなく、発明の本旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

[0021] 本開示において、数値を範囲で示す場合、両端の数値はそれぞれ上限値及び下限値であり、当該範囲に含まれる。

[0022] 本開示において、「（メタ）アクリル」とは、アクリル又はメタクリルを

意味し、「（メタ）アクリレート」とは、アクリレート又はメタクリレートを意味し、「（メタ）アクリロイルオキシ」とは、アクリロイルオキシ又はメタクリロイルオキシを意味する。

[0023] 本開示において、「エチレン性不飽和結合」とは、芳香環を形成する炭素原子を除く炭素原子間で形成される二重結合を意味し、「エチレン性不飽和単量体」とは、エチレン性不飽和結合を有する単量体を意味する。

[0024] 本開示において「重量平均分子量」及び「数平均分子量」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ：ｇｅｌ　ｐｅｒｍｅａｔｉｏｎ　ｃｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐｈｙ）を用いて下記条件にて常温（２３℃）で測定し、標準ポリスチレン検量線を用いて求めた値とする。

装置：Ｓｈｏｄｅｘ（商標）　ＧＰＣ－１０１（株式会社レゾナック）

カラム：Ｓｈｏｄｅｘ（商標）　ＬＦ－８０４（株式会社レゾナック）

カラム温度：４０℃

試料：試料の０．２質量%テトラヒドロフラン溶液

流量：１ｍＬ／分

溶離液：テトラヒドロフラン

検出器：Ｓｈｏｄｅｘ（商標）　ＲＩ－７１Ｓ（株式会社レゾナック）

[0025] ［保護コーティング組成物］

一実施形態では、同一分子内にウレタン構造及びカーボネート構造を有するウレタン樹脂、及びエチレン性不飽和化合物を含む保護コーティング組成物が提供される。この実施形態において、ウレタン樹脂はウレタン（メタ）アクリレート樹脂であり、保護コーティング組成物の硬化物の耐エロージョン性は１．５時間以上である。耐エロージョン性は、保護コーティング組成物の硬化物を厚さ２ｍｍの被膜として形成し、実施例に記載の手順に従って評価したときの値である。保護コーティング組成物の硬化物の耐エロージョン性は、好ましくは０．５時間以上、より好ましくは１．０時間以上、更に好ましくは１．５時間以上である。

[0026] 一実施形態では、保護コーティング組成物は、風力発電ブレードのリーデ

ィングエッジ保護剤である。前記保護コーティング組成物を用いることにより、リーディングエッジ保護材として利用可能な被膜の形成及び配設を風力発電ブレードの製造中に行うことができるため、プロセスを短縮することができ、多様な形状の風力発電ブレードに被膜を付与することができる。また、マトリクス樹脂を硬化させるための加熱工程において、被膜を加熱養生することもできるため、高い機械強度及び接合力を有する被膜を風力発電ブレードに付与することができる。更に、被膜は金型表面の形状に沿って形成されるため、風力発電ブレードの空力特性に影響を及ぼさず、発電効率の低下を防ぐことができる。しかし、本開示の保護コーティング組成物の用途は、風力発電ブレードのリーディングエッジ保護材の形成に限られない。

[0027] 図１は、一実施形態の風力発電ブレードの模式的断面図である。図１では、風力発電ブレード１０は部品として示されており、繊維含有基材１４と、繊維含有基材１４のリーディングエッジ側に部分的に配置された被膜１２とを含む。被膜１２の表面と繊維含有基材１４の表面は、風力発電ブレード１０の製造時に使用した金型表面に沿って連続しており、被膜１２と繊維含有基材１４の境界には段差がない。

[0028] ［保護コーティング組成物］

一実施形態の保護コーティング組成物は、同一分子内にウレタン構造及びカーボネート構造を有するウレタン樹脂を含む。同一分子内にウレタン構造及びカーボネート構造を有するウレタン樹脂は、高い機械強度と優れた伸び特性を併せ持つ。ウレタン樹脂のこれらの特性は、保護コーティング組成物の硬化物の優れた耐エロージョン性に寄与する。

[0029] 〈ウレタン樹脂〉

同一分子内にウレタン構造及びカーボネート構造を有するウレタン樹脂は、少なくとも、ポリイソシアネートと、ポリオールとを重付加反応させて得ることができ、ポリイソシアネート及びポリオールの少なくとも一方にカーボネート構造を有する。ウレタン樹脂は、一種を単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0030] ポリイソシアネートとしては、例えば、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、２，４－トリレンジイソシアネート、２，６－トリレンジイソシアネート、１，５－ナフタレンジイソシアネート、３，３’－ジメチル－４，４’－ビフェニレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート；４，４’－メチレンビスシクロヘキシルジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキサン－１，３－ジイルビス（メチレン）ジイソシアネート等の脂環式ポリイソシアネート；及びヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート；並びにこれらのポリイソシアネートの付加物、イソシアヌレート体、及びビウレット体が挙げられる。ポリイソシアネートは、一種を単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0031] ポリイソシアネートは、被膜の機械強度及び耐候性の観点から、脂環式ポリイソシアネートを含むことが好ましく、４，４’－メチレンビスシクロヘキシルジイソシアネート、及びイソホロンジイソシアネートからなる群より選ばれる少なくとも一種を含むことがより好ましい。

[0032] ポリオールとしては、カーボネート構造をウレタン樹脂に導入できるポリカーボネートポリオールが一般に用いられる。ポリカーボネートポリオールは、アルカンジオール及び炭酸ジエステルを原料として、エステル交換触媒下で合成することができる。アルカンジオールとしては、例えば、１，６－ヘキサンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，４－ブタンジオール、及び２－メチル－１，３－プロパンジオールが挙げられる。ポリカーボネートポリオールは、機械強度及び伸び特性に優れた被膜を形成することができる。ポリオールは、一種を単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0033] ポリカーボネートポリオールの数平均分子量（Ｍｎ）は、被膜の機械強度及び伸び特性の観点から、好ましくは５００以上、より好ましくは６００以

上、更に好ましくは７００以上であり、好ましくは１０，０００以下、より好ましくは８，０００以下、更に好ましくは５，０００以下である。これらの下限値と上限値の組み合わせは、いかなる組み合わせでもよい。ポリカーボネートポリオールの数平均分子量は、５００～１０，０００であることが好ましく、６００～８，０００であることがより好ましく、７００～５，０００であることが更に好ましい。Ｍｎが５００以上であれば、機械強度に優れた被膜を形成することができる。Ｍｎが１０，０００以下であれば、伸び特性に優れた被膜を形成することができる。

[0034] ポリオールは、鎖延長剤として、低分子ポリオールを含んでもよい。低分子ポリオールは、ウレタン樹脂の分子量を増大させ、被膜の機械強度をより高めることができる。低分子ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、１，１０－デカンジオール、１，１－シクロヘキサンジメタノール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、キシリレングリコール、ビス（ｐ－ヒドロキシ）ジフェニル、ビス（ｐ－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス［４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル］プロパン、ビス［４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル］スルホン、及び１，１－ビス［４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル］シクロヘキサンが挙げられる。低分子ポリオールは、一種を単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0035] ポリイソシアネートの使用量は、ポリオールの水酸基とポリイソシアネートのイソシアナト基とのモル比（ＯＨ［ｍｏｌ］／ＮＣＯ［ｍｏｌ］）に基づいて設計することができる。当該モル比は、好ましくは０．５以上である。当該モル比は、好ましくは０．９以下、より好ましくは０．８以下、更に好ましくは０．７以下である。これらの下限値と上限値の組み合わせは、いかなる組み合わせでもよい。当該モル比は、０．５～０．９が好ましく、０．５～０．８がより好ましく、０．５～０．７が更に好ましい。当該モル比

が０．９以下であれば、被膜の機械強度を高めることができる。当該モル比が０．５以上であれば、被膜の伸び特性を高めることができる。

[0036] ウレタン樹脂が、ポリカーボネートポリオール及びポリイソシアネートを含む組成物の反応生成物である実施形態において、ポリカーボネートポリオールの水酸基とポリイソシアネートのイソシアナト基とのモル比（ＯＨ［ｍｏｌ］／ＮＣＯ［ｍｏｌ］）は、好ましくは０．５以上である。当該モル比は、好ましくは０．９以下、より好ましくは０．８以下、更に好ましくは０．７以下である。これらの下限値と上限値の組み合わせは、いかなる組み合わせでもよい。当該モル比は、０．５～０．９が好ましく、０．５～０．８がより好ましく、０．５～０．７が更に好ましい。

[0037] 重付加反応の反応温度は、特に制限はないが、２０℃～２００℃が好ましく、５０℃～１５０℃がより好ましく、８０℃～１２０℃が更に好ましい。

[0038] 重付加反応は、触媒を用いて行ってもよい。触媒としては、例えば、トリエチルアミン、Ｎ－エチルモルホリン、トリエチレンジアミン、ジアザビシクロウンデセン等のアミン系化合物；トリメチルスズラウレート、ジブチルスズジラウレート等の有機スズ系化合物；有機チタン系化合物；及びオクチル酸鉛等の有機鉛系化合物が挙げられる。触媒は、一種を単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0039] 重付加反応は、実質的に溶媒の不存在下で行ってもよく、溶媒の存在下で行ってもよい。溶媒としては、例えば、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、メチルイソブチルケトン、ジオキサン、シクロヘキサノン、ベンゼン、トルエン、及びエチルセロソルブが挙げられる。溶媒は、一種を単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0040] ウレタン樹脂は、ウレタン（メタ）アクリレート樹脂である。ウレタン（メタ）アクリレート樹脂は、加熱硬化することにより高い機械強度の被膜を形成することができる。ウレタン（メタ）アクリレート樹脂としては、例えば、前記ポリイソシアネートと前記ポリアルコールを反応させて得られるウ

レタン樹脂の末端の水酸基又はイソシアナト基に対して、（メタ）アクリロイル基を導入して得られる樹脂を用いることができる。ウレタン（メタ）アクリレート樹脂は、一種を単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0041] ウレタン（メタ）アクリレート樹脂の合成において、（メタ）アクリロイル基を導入する際には、例えば、末端イソシアナト基に水酸基含有（メタ）アクリル化合物を反応させる方法、又は末端水酸基にイソシアナト基含有（メタ）アクリル化合物を反応させる方法を使用することができる。水酸基含有（メタ）アクリル化合物及びイソシアナト基含有（メタ）アクリル化合物はそれぞれ、一種を単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0042] 水酸基含有（メタ）アクリル化合物としては、例えば、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌル酸ジ（メタ）アクリレート、ペンタエスリトールトリ（メタ）アクリレート、グリセリンモノ（メタ）アクリレート、及びヒドロキシエチルアクリルアミドが挙げられ、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、及びヒドロキシエチルアクリルアミドが好ましい。

[0043] イソシアナト基含有（メタ）アクリル化合物としては、例えば、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネート、２－（メタ）アクリロイルオキシプロピルイソシアネート、及び１，１－ビス（アクリロイルオキシメチル）エチルイソシアネートが挙げられる。

[0044] ウレタン（メタ）アクリレート樹脂を合成した後の未反応の水酸基含有（メタ）アクリル化合物、又は未反応のイソシアナト基含有（メタ）アクリル

化合物は、後述するエチレン性不飽和単量体として利用することができる。

[0045] ウレタン樹脂の数平均分子量（Ｍｎ）は、好ましくは５００以上、より好ましくは７００以上、更に好ましくは１，０００以上であり、好ましくは３０，０００以下、より好ましくは２５，０００以下、更に好ましくは２０，０００以下である。これらの下限値と上限値の組み合わせは、いかなる組み合わせでもよい。ウレタン樹脂の数平均分子量は、５００～３０，０００が好ましく、７００～２５，０００がより好ましく、１，０００～２０，０００が更に好ましい。ウレタン樹脂の数平均分子量が５００～３０，０００であれば、被膜の機械強度及び耐エロージョン性がより良好となる。

[0046] 保護コーティング組成物は、ウレタン樹脂を好ましくは１０質量％以上、より好ましくは２０質量％以上、更に好ましくは３０質量％以上含む。保護コーティング組成物は、ウレタン樹脂を好ましくは９０質量％以下、より好ましくは８０質量％以下、更に好ましくは７０質量％以下含む。これらの下限値と上限値の組み合わせは、いかなる組み合わせでもよい。保護コーティング組成物は、ウレタン樹脂を好ましくは１０質量％～９０質量％、より好ましくは２０質量％～８０質量％、更に好ましくは３０質量％～７０質量％含む。ウレタン樹脂の含有量が１０質量％以上であると、被膜の耐エロージョン性がより良好となる。ウレタン樹脂の含有量が９０質量％以下であると、保護コーティング組成物の塗工性が良好である。本開示において、ウレタン樹脂の含有量は固形分換算である。

[0047] 〈エポキシ（メタ）アクリレート樹脂〉

一実施形態の保護コーティング組成物は、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂を更に含む。エポキシ（メタ）アクリレート樹脂は、一般には、２個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物のエポキシ基と、エチレン性不飽和結合及びカルボキシ基を有する不飽和一塩基酸のカルボキシ基との開環反応によって得られる、エチレン性不飽和結合を有する化合物である。エポキシ（メタ）アクリレート樹脂は、一種を単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0048] エポキシ化合物は、２個以上のエポキシ基を有する化合物であれば特に制限はない。エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノール型エポキシ化合物、水素化ビスフェノール型エポキシ化合物、及びノボラックフェノール型エポキシ化合物から選択される少なくとも一種を使用することができる。これらのエポキシ化合物は、被膜の機械強度及び耐エロージョン性をより向上させることができる。

[0049] ビスフェノール型エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳ及びテトラブロモビスフェノールＡ等のビスフェノール化合物と、エピクロルヒドリン又はメチルエピクロルヒドリンとを反応させて得られるもの、及び上記ビスフェノール化合物のいずれか１つ又は複数のグリシジルエーテルと、上記ビスフェノール化合物のいずれか１つ又は複数の縮合物と、エピクロルヒドリン又はメチルエピクロルヒドリンとを反応させて得られるものが挙げられる。

[0050] 水素化ビスフェノール型エポキシ化合物としては、例えば、水素化ビスフェノールとエピクロルヒドリン又はメチルエピクロルヒドリンとを反応させて得られるもの、及び水素化ビスフェノールＡのグリシジルエーテルと、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳ及びテトラブロモビスフェノールＡ等のビスフェノール化合物とを反応させて得られるものが挙げられる。

[0051] ノボラックフェノール型エポキシ化合物としては、例えば、フェノールノボラック又はクレゾールノボラックと、エピクロルヒドリン又はメチルエピクロルヒドリンとを反応させて得られるものが挙げられる。

[0052] エポキシ化合物は、被膜の機械強度の観点から、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、及び水素化ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

[0053] 不飽和一塩基酸としては、エチレン性不飽和結合を有するモノカルボン酸であれば、特に制限はない。不飽和一塩基酸としては、例えば、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、及び桂皮酸が挙げられる。不飽和一塩基酸は、被膜

の機械強度及び耐エロージョン性の観点から、（メタ）アクリル酸がより好ましく、被膜の機械強度の観点から、メタクリル酸がより好ましい。

[0054] 不飽和一塩基酸の使用量は、エポキシ化合物のエポキシ基の総量１モルに対し、不飽和一塩基酸のカルボキシ基の総量が０．３～１．５モルであることが好ましく、０．４～１．２モルであることがより好ましく、０．５～１．０モルであることが特に好ましい。不飽和一塩基酸の使用量が上記範囲であれば、高い硬度を有する被膜を得ることができる。

[0055] エポキシ（メタ）アクリレート樹脂は、公知の合成方法により合成することができる。例えば、エステル化触媒の存在下、エポキシ化合物及び不飽和一塩基酸を必要に応じて溶剤に溶解させて、７０～１５０℃、好ましくは８０～１４０℃、更に好ましくは９０～１３０℃で反応させる方法が挙げられる。

[0056] エステル化触媒としては、例えば、トリエチルアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルベンジルアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン、２，４，６－トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、ジアザビシクロオクタン等の第三級アミン；トリフェニルホスフィン、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド等のリン化合物；及びジエチルアミン塩酸塩が挙げられる。エステル化触媒は、一種を単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0057] エポキシ（メタ）アクリレート樹脂を合成した後の未反応の不飽和一塩基酸は、後述するエチレン性不飽和単量体として利用することができる。

[0058] エポキシ（メタ）アクリレート樹脂の数平均分子量（Ｍｎ）は、特に限定されないが、５００～３０，０００が好ましく、７００～２５，０００がより好ましく、１，０００～２０，０００が更に好ましい。エポキシ（メタ）アクリレート樹脂の数平均分子量が５００～３０，０００であれば、被膜の機械強度及び耐エロージョン性がより良好となる。

[0059] 一実施形態では、保護コーティング組成物は、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂を１質量％～８０質量％、好ましくは３質量％～７０質量％、より好ましくは５質量％～６０質量％含む。エポキシ（メタ）アクリレート樹脂

の含有量が１質量％以上であると、被膜の機械強度を高めることができる。エポキシ（メタ）アクリレート樹脂の含有量が８０質量％以下であると、被膜の伸び特性を高めることができる。本開示において、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂の含有量は固形分換算である。

[0060] 〈希釈性モノマー〉

保護コーティング組成物は、希釈性モノマーとしてエチレン性不飽和単量体を含む。希釈性モノマーは、保護コーティング組成物の粘度を調整して、作業性及び塗工性を高めることができる。希釈性モノマーは、一種を単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0061] エチレン性不飽和単量体としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、ｔ－ブチルスチレン、メトキシスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルナフタレン、アセナフチレン等のビニル化合物；ブタジエン、２，３－ジメチルブタジエン、イソプレン、クロロプレン等のジエン化合物；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、ｔ－ブチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、フルフリル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカノールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレート化合物；（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルア

ミド、Ｎ，Ｎ－ジイソプロピル（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド化合物；オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、エイコサペンタエン酸、ドコサヘキサエン酸、ソルビン酸等の不飽和脂肪酸；フマル酸、マレイン酸等の不飽和ジカルボン酸；シトラコン酸ジエチル等の不飽和ジカルボン酸ジエステル；Ｎ－フェニルマレイミド等のモノマレイミド化合物；Ｎ－（メタ）アクリロイルフタルイミド；桂皮酸；及びジヒドロキシ桂皮酸が挙げられる。

[0062] 硬化速度及び被膜の機械強度の観点から、エチレン性不飽和単量体は、スチレン、ビニルトルエン、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ｔ－ブチル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、及びベンジル（メタ）アクリレートからなる群より選ばれる少なくとも一種が好ましく、スチレン、ビニルトルエン、ｔ－ブチルメタクリレート、及びイソボルニルアクリレートからなる群より選ばれる少なくとも一種がより好ましい。

[0063] エチレン性不飽和単量体の含有量は、ウレタン樹脂、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂及びエチレン性不飽和単量体の合計に対し、好ましくは１０質量％～９５質量％、より好ましくは３０質量％～９０質量％、更に好ましくは５０～８０質量％である。エチレン性不飽和単量体の含有量が上記範囲であれば、被膜の機械強度をより高めることができる。

[0064] 〈硬化剤〉

保護コーティング組成物は、硬化を促進させるために、硬化剤としてラジカル重合開始剤を含んでもよい。保護コーティング組成物にラジカル重合開始剤を添加すると、保護コーティング組成物の硬化が開始する。そのため、例えば、保護コーティング組成物を貯蔵する場合には、ラジカル重合開始剤を保護コーティング組成物の硬化直前に保護コーティング組成物中に添加することが望ましい。ラジカル重合反応が開始しない条件下で保護コーティング組成物が貯蔵される場合は、作業効率の観点から、硬化剤を保護コーティ

ング組成物中に予め含有させておくこともできる。硬化剤は、一種を単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0065] ラジカル重合開始剤は、用途、硬化条件等に応じて適宜選択することができ、特に限定されない。ラジカル重合開始剤としては、例えば、熱ラジカル開始剤、及び光ラジカル開始剤が挙げられ、作業性の観点から熱ラジカル開始剤が好ましい。

[0066] 熱ラジカル開始剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド；ｔ－ブチルパーオキシベンゾエート等のパーオキシエステル；クメンハイドロパーオキサイド等のハイドロパーオキサイド；ジクミルパーオキサイド等のジアルキルパーオキサイド；メチルエチルケトンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド等のケトンパーオキサイド；１，１－ジアルキルパーオキシシクロヘサン等のパーオキシケタール；アルキルパーオキシデカノエート等のアルキルパーエステル；パーオキシジカーボネート等のパーカーボネートなどの有機過酸化物が挙げられる。

[0067] ラジカル重合開始剤の使用量は、ウレタン樹脂、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂及びエチレン性不飽和単量体の合計１００質量部に対し、好ましくは０．１～１０質量部、より好ましくは０．５～８質量部、更に好ましくは０．５～５質量部である。ラジカル重合開始剤の含有量が０．１質量部以上であれば、保護コーティング組成物の硬化を速やかに進行させることができる。ラジカル重合開始剤の含有量が１０質量部以下であれば、生産性及びコストのバランスが良好である。

[0068] 〈硬化促進剤〉

保護コーティング組成物は、保護コーティング組成物のラジカル重合反応を促進させるために、硬化促進剤を含んでもよい。硬化促進剤は、一種を単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0069] 硬化促進剤としては、例えば、金属元素及び有機酸の塩が挙げられる。金属元素としては、例えば、コバルト、バナジウム、及びマンガンが挙げられる。硬化促進剤の具体例としては、オクチル酸マンガン、オクチル酸コバル

ト、オクチル酸亜鉛、オクチル酸バナジウム、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸銅、ナフテン酸バリウム、バナジウムアセトアセテート、コバルトアセトアセテート、及び鉄アセトアセテートが挙げられる。硬化促進剤としては、オクチル酸マンガン、オクチル酸コバルト、及びナフテン酸コバルトが好ましい。

[0070] 硬化促進剤の使用量は、ウレタン樹脂、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂及びエチレン性不飽和単量体の合計１００質量部に対し、好ましくは０．０１～６．０質量部、より好ましくは０．０２～４．０質量部、更に好ましくは０．０３～３．０質量部である。硬化促進剤の使用量を上記範囲とすることにより、低温乃至常温、例えば、５℃～４０℃の温度範囲において、保護コーティング組成物のラジカル重合反応を速やかに進行させることができる。

[0071] 〈溶剤〉

保護コーティング組成物は、溶剤を含んでもよい。溶剤は、ウレタン樹脂又はエポキシ（メタ）アクリレート樹脂の合成の際に使用した溶剤に由来してもよい。溶剤としては、例えば、酢酸ｎ－ブチル、酢酸ｎ－プロピル等のエステル；及びベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素が挙げられる。本開示において、溶剤には前記希釈モノマーは含まれない。溶剤の含有量は、用途及び塗布方法に応じて適宜決定することができる。例えば、溶剤の含有量は、保護コーティング組成物の固形分が、１０質量％～９０質量％、２０質量％～８０質量％、又は３０質量％～７０質量％となるように設定することができる。

[0072] 〈添加剤〉

保護コーティング組成物は、添加剤を更に含んでもよい。添加剤としては、例えば、分散剤、充填材、揺変剤、揺変性付与助剤、着色剤、及び重合禁止剤が挙げられる。

[0073] 分散剤としては、例えば、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－２１５２（ＢＹＫジャパン株式会社製）が挙げられる。

[0074] 充填材としては、例えば、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、フライアッシュ、硫酸バリウム、タルク、クレー、ガラスフレーク、ガラスパウダー、及び木粉が挙げられる。充填材として、ガラスマイクロバルーン、サラン樹脂のマイクロバルーン、アクリロニトリルのマイクロバルーン、シラスバルーン等の中空フィラーを使用することもできる。

[0075] 揺変剤としては、例えば、シリカ、クレー等の無機粉末が挙げられる。揺変剤は、保護コーティング組成物のレオロジー特性を調整して、塗工性を高めることができる。保護コーティング組成物が充填材、顔料などの粒子を含む場合、揺変剤はこれらの粒子の沈降を抑制して、保護コーティング組成物の貯蔵安定性を高めることもできる。

[0076] 揺変性付与助剤としては、例えば、ポリエチレングリコール、グリセリン、ポリヒドロキシカルボン酸アミド、有機四級アンモニウム塩、及びＢＹＫ－Ｒ－６０５（ＢＹＫジャパン株式会社製）が挙げられる。

[0077] 着色剤としては、例えば、有機顔料、酸化チタン等の無機顔料、及び染料が挙げられる。

[0078] 重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、トリメチルハイドロキノン、ｐ－ベンゾキノン、ナフトキノン、ｔｅｒｔ－ブチルハイドロキノン、カテコール、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルカテコール、及び２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノールが挙げられる。

[0079] 他の添加剤としては、例えば、消泡剤、紫外線吸収剤、光安定剤、増粘剤、及び可塑剤が挙げられる。

[0080] 〈粘度〉

保護コーティング組成物の粘度は、好ましくは１０ｍＰａ・ｓ～２０，０００ｍＰａ・ｓ、より好ましくは５０ｍＰａ・ｓ～１５，０００ｍＰａ・ｓ、更に好ましくは１００ｍＰａ・ｓ～１０，０００ｍＰａ・ｓである。保護コーティング組成物の粘度を上記範囲とすることにより、作業性及び塗工性を高めることができる。本開示において、保護コーティング組成物の粘度は、ＪＩＳ　Ｋ　５６００－２－３：２０１４に準拠し、コーン・プレート粘

度計を用いて２５℃、回転速度１００ｒｐｍにおけるずり粘度として定義される。

[0081] 以下、図２を参照しながら、風力発電ブレードの製造方法の各工程を説明する。

[0082] 〈塗布工程〉

塗布工程では、前記保護コーティング組成物を金型表面の少なくとも一部に塗布して、被膜を形成する。

[0083] 図２の（ａ）に金型２０の断面図を示す。金型２０は、金型表面２２を有しており、加熱工程でスタックを加熱するためのヒーター２４を内部に備えている。図２の金型２０は、風力発電ブレードの部分を形成するものとして示されている。図２の（ｂ）に示すように、保護コーティング組成物を金型表面２２の一部に塗布することにより被膜１２を形成する。被膜１２は、風力発電ブレードのリーディングエッジに対応する金型表面２２の部分の上に形成されている。

[0084] 保護コーティング組成物は、例えば、スプレー、ハケ、ロール、コテ、ヘラ、シリンジ等の公知の塗布手段を用いて金型表面に塗布することができる。

[0085] 塗布して形成された被膜は、例えば、５℃～４０℃で１０分～７２時間予備硬化してもよい。

[0086] 被膜の厚さは、風力発電ブレードの形状、要求される機械強度等により様々であってよい。一実施形態では、風力発電ブレードにおける被膜の厚さは０．５ｍｍ以上である。一実施形態では、被膜の厚さは２ｍｍ以下である。これらの下限値と上限値の組み合わせは、いかなる組み合わせでもよい。一実施形態では、被膜の厚さは０．５ｍｍ～２ｍｍである。被膜の厚さを０．５ｍｍ以上、２ｍｍ以下とすることにより、高い機械強度の被膜を風力発電ブレードに付与することができる。

[0087] 一実施形態では、被膜は金型表面の上に部分的に形成される。被膜は、例えば、風力発電ブレードのリーディングエッジ保護材である。この実施形態

のリーディングエッジ保護材はゲルコートであるともいえる。すなわち、被膜はリーディングエッジ保護材兼ゲルコートとして機能する。

[0088] 被膜が形成される部分以外に、被膜とは別の被膜を金型表面の上に形成してもよい。一実施形態では、被膜はリーディングエッジ保護材であり、別の被膜は一般的な風力発電ブレードに使用されるゲルコートである。

[0089] 保護コーティング組成物を金型表面に部分的に塗布して被膜を形成した後、別のコーティング組成物を被膜及び金型表面の少なくとも一部を覆うように塗布して第２被膜を形成してもよい。別のコーティング組成物としては、例えば、一般的な風力発電ブレードに使用されるゲルコート剤が挙げられる。

[0090] 〈配置工程〉

配置工程では、マトリクス樹脂が含浸された繊維含有基材を被膜上に配置して、スタックを形成する。マトリクス樹脂が含浸された繊維含有基材としては、例えば、ガラス繊維又は炭素繊維を含むプリプレグが挙げられる。

[0091] 配置工程は、被膜上で繊維基材にマトリクス樹脂を含浸させて、繊維含有基材を形成することを含んでもよい。含浸は、例えば、ハンドレイアップ法又は真空アシスト含浸工法を用いて行うことができる。

[0092] 繊維基材としては、例えば、ガラス繊維、カーボン繊維、ポリエステル繊維、アラミド繊維、ビニロン繊維、セルロースナノファイバー等の繊維を含む基材が挙げられる。繊維基材としては、例えば、短繊維、長繊維、撚糸、チョップ、チョップドストランドマット、コンチニアスストランドマット、ロービング、不織布、ロービングクロス、織物、組物、三次元織物、又は三次元組物の形状を有するものを使用することができる。不織布としては、例えば、スパンボンド不織布及びメルトブローン不織布が挙げられる。織物としては、例えば、平織り、朱子織り、及び綾織が挙げられる。

[0093] マトリクス樹脂としては、ＦＲＰ成形に一般に使用される樹脂を使用することができる。マトリクス樹脂としては、例えば、熱硬化性エポキシ樹脂が挙げられる。

[0094] 図２の（ｃ）及び（ｄ）を参照して、真空アシスト含浸工法を用いて、被膜上で繊維基材にマトリクス樹脂を含浸させることにより、繊維含有基材を形成する方法を説明する。図２の（ｃ）に示すように、繊維基材１４２を被膜１２及び金型表面２２を覆うように配置する。図２（ｄ）に示すように、繊維基材１４２の上にシート２６を配置して、シート２６と金型表面２２の間の空間を気密状態にする。シート２６の端部には排気口２８が設けられている。排気口２８は真空ポンプに接続されており、真空ポンプを作動させることにより、シート２６と金型表面２２の間の空間を減圧下に置くことができる。シートのもう一方の端部には、マトリクス樹脂１４４を内部に収容するマトリクス樹脂供給装置３０が設置される。バルブ３２を開放し、真空ポンプを作動させてシート２６と金型表面２２の間の空間を減圧することにより、繊維基材１４２にマトリクス樹脂１４４が含浸され、これにより繊維含有基材１４が被膜１２上で形成される。繊維含有基材１４は被膜１２と合わさってスタック１６を形成する。

[0095] 〈加熱工程〉

加熱工程では、スタックを加熱して、被膜と繊維含有基材とが接合された成形物を形成する。被膜は、保護コーティング組成物の硬化物を含む、すなわち硬化被膜である。硬化被膜は、繊維含有基材とより強固に接合するため、耐エロージョン性により優れた成形物を得ることができる。

[0096] 図２の（ｅ）に示すように、ヒーター２４を作動させることによりスタック１６を加熱する。これにより、被膜１２と繊維含有基材１４とが接合された、図１に示す風力発電ブレード１０が形成される。

[0097] 加熱温度は、例えば、５０℃～２００℃とすることができる。加熱時間は、例えば、３０分～２４時間とすることができる。

[0098] 繊維含有基材がプリプレグの場合、例えば、オートクレーブ成形、又はプレス成形を使用することができる。

[0099] 一実施形態では、前記被膜は、少なくとも、風力発電ブレードのリーディングエッジの先端部分に配置されている。リーディングエッジの先端部分と

は、例えば、風力発電ブレードの回転軸から最も遠い端部から、風力発電ブレードのブレード長の１％～５０％、５％～４０％、又は１０％～３０％の長さで延びるリーディングエッジの部分を指す。この実施形態において、前記被膜はリーディングエッジ保護材として機能する。この実施形態は、先端部分が高速で移動するためエロージョンが生じやすい、大型の風力発電ブレードにおいて好適である。前記被膜をリーディングエッジの先端部分を含む全面に配置することもでき、風力発電ブレードの全面に配置することもできる。

[0100] 風力発電ブレードのブレード長は、好ましくは１０ｍ以上、より好ましくは２０ｍ以上、更に好ましくは３０ｍ以上である。風力発電ブレードのブレード長は、例えば、１４０ｍ以下、１００ｍ以下、又は８０ｍ以下とすることができる。これらの下限値と上限値の組み合わせは、いかなる組み合わせでもよい。一実施形態では、風力発電ブレードのブレード長は、１０ｍ～１４０ｍ、２０ｍ～１００ｍ、又は３０ｍ～８０ｍである。

[0101] 本開示の保護コーティング組成物は、風力発電ブレードのリーディングエッジ保護材の形成に好適に使用することができる。その他、本開示の保護コーティング組成物は、飛行機等のプロペラ、冷却器等のフィン、高速鉄道の車両部材、化学プラントのパイプ、薬液貯蔵タンク、コンクリート補修材など、耐エロージョン性が望まれる様々な用途にも好適に使用することができる。

実施例

[0102] 本発明に関連した実施例、比較例、及び参考例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0103] ［２５℃粘度］

保護コーティング組成物の粘度を以下の手順で評価した。ＪＩＳ　Ｋ　５６００－２－３：２０１４「塗料一般試験方法－第２部：塗料の性状・安定性－第３節：粘度（コーン・プレート粘度計法）」に準拠し、コーン・プレート粘度計（ＲＥ－２１５Ｕ、東機産業株式会社製、ロータ：１°３４’×

Ｒ２４）を用いて２５℃、回転速度１００ｒｐｍにおけるずり粘度を測定した。

[0104] 成形品の物性を以下の手順で評価した。

[0105] ［耐エロージョン性］

高圧洗浄機（ＳＨ－０８０７、スーパー工業株式会社製）を用いて水圧６．０ＭＰａ、水量６Ｌ／ｍｉｎ、試験片－ノズル間距離７ｃｍとして、５０ｍｍ×６０ｍｍ×２ｍｍ（厚さ）の試験片に対して２３℃で３０分間連続して水流を直撃させた後、試験片の損傷の有無を目視にて確認した。損傷するまでに要した時間を耐エロージョン性とした。

[0106] ［接着強度］

ＪＩＳ Ｋ ５６００－５－７：２０１４「塗料一般試験方法－第５部：塗膜の機械的性質－第７節：付着性（プルオフ法）」に準拠し、標準ガラスエポキシ板（６０ｍｍ×１５０ｍｍ×２ｍｍ（厚さ）、日本テストパネル株式会社製）上に厚さ０．５ｍｍで被膜を形成し、ドリー（直径２０ｍｍ、アルミニウム製）を接着剤（メタルロック（商標）、セメダイン株式会社製）を用いて被膜に固着させた後、接着強度をアドヒージョンテスター（ポジテストＡＴ－Ａ、ＣＯＴＥＣ株式会社製）を用いて測定した。接着強度はＮ＝３で測定した平均値として定義した。

[0107] ［耐湿熱サイクル性］

試験片（５０ｍｍ×８０ｍｍ×２ｍｍ（厚さ））を恒温恒湿槽（ＰＬ－２Ｊ、エスペック株式会社製）内に静置し、－４０℃で６時間、６０℃相対湿度９８％で６時間の繰り返し湿熱サイクル条件で１００サイクル経過した後、外観のチョーキング、ブリスター及びクラックの有無を目視にて確認した。

Ａ：チョーキング、ブリスター及びクラックのいずれもなかった

Ｂ：クラックはなかった、チョーキング及びブリスターいずれか一方はなかった

Ｃ：クラックはなかった

Ｄ：クラックが発生した

[0108] ウレタン（メタ）アクリレート樹脂及びエポキシ（メタ）アクリレート樹脂の合成に使用した材料を表１に示す。

[0109]

[表1]

表1
材料	名称	説明	分子量(MW)/数平均分子量(Mn)/エポキシ当量(EE)	供給元
ポリイソシアネート	デスモジュールW	4,4'-メチレンビスシクロヘキシルジイソシアネート	MW=262.4	住化コベストロウレタン株式会社
	デスモジュールI	イソホロンジイソシアネート	MW=222.3	住化コベストロウレタン株式会社
ポリオール	ETERNACOLL PH-100	1,6-ヘキサンジオールと1,5-ペンタンジオールを主骨格とした液状グレード品	Mn=1043	UBE株式会社
	ETERNACOLL UH-50	1,6-ヘキサンジオールを主骨格としたPCDのスタンダード品	Mn=570	UBE株式会社
	ETERNACOLL UH-100	1,6-ヘキサンジオールを主骨格としたPCDのスタンダード品	Mn=1011	UBE株式会社
	アクトコール D-2000	ポリプロピレングリコール	Mn=1043	三井化学ファイン株式会社
	ポリライト OD-X-2420	ポリエステルポリオール、透明グレード	Mn=2004	DIC株式会社
水酸基含有（メタ）アクリル化合物	HEMA	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	MW=130.1	株式会社日本触媒
エポキシ化合物	エポミックR140P	ビスフェノールA型エポキシ樹脂	EE=188	三井化学ファイン株式会社
	HBE-100	水素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂	EE=212	新日本理化株式会社
不飽和一塩基酸	MA	メタクリル酸	MW=86.1	株式会社クラレ

[0110] 保護コーティング組成物の調製に使用した材料を以下に示す。

乾式シリカ　レオロシールＰＭ－２０Ｌ（株式会社トクヤマ製）

酸化チタン　ＰＦＣ－１０５（石原産業株式会社製）

ガラスパウダー　ＣＦ００３３（タカラスタンダード株式会社製）

ガラスフレーク（商標）　ＲＣＦ－１６０Ｎ（日本板硝子株式会社製）

ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－２１５２（ＢＹＫジャパン株式会社製）

８％オクチル酸コバルト（ヘキソエートコバルト８％、東栄化工株式会社製）

硬化剤３２８Ｅ（ｔ－ブチルパーオキシベンゾエート、クメンハイドロパーオキサイド混合物、化薬ヌーリオン株式会社製）

パークミル（商標）　Ｈ－８０（クメンハイドロパーオキサイド、日油株式会社製）

[0111] ウレタン（メタ）アクリレート樹脂及びエポキシ（メタ）アクリレート樹脂を以下の手順で合成した。

[0112] ［合成例１：ウレタン（メタ）アクリレート樹脂ＵＡｃ－１］

撹拌機、還流冷却管、温度計、及びガス導入管を備えたフラスコに、４，４’－メチレンビスシクロヘキシルジイソシアネート（デスモジュールW、住化コベストロウレタン株式会社製）１４２ｇ、ポリカーボネートジオール（ＥＴＥＲＮＡＣＯＬＬ　ＰＨ－１００、ＵＢＥ株式会社製）４１１ｇ、及びジブチルスズジラウレート０．４ｇを仕込み、加熱撹拌しながら８０℃にて４時間反応させた。その後、２－ヒドロキシエチルメタクリレート４６ｇを仕込み、乾燥空気を吹き込み加熱撹拌しながら８０℃で４時間反応させ、ウレタン（メタ）アクリレート樹脂ＵＡｃ－１を得た。

[0113] ［合成例２～７：ウレタン（メタ）アクリレート樹脂ＵＡｃ－２～ＵＡｃ－７］

原料及びそれらの配合量を表２に記載のとおりとした以外は、合成例１と同じ手順でウレタン（メタ）アクリレート樹脂ＵＡｃ－２～ＵＡｃ－７を得た。

[0114] ［合成例８：エポキシ（メタ）アクリレート樹脂ＥＡｃ－１］

撹拌機、還流冷却管、温度計、及びガス導入管を備えたフラスコに、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（エポミックＲ１４０、三井化学ファイン株式会社製）６８３ｇ、メタクリル酸３１３ｇ、トリエチルアミン３．０ｇ、ハイドロキノン０．６ｇを仕込み、空気を吹き込みながら１２０℃で反応させ、酸価が５ｍｇＫＯＨ／ｇ以下になった時点で冷却して、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂ＥＡｃ－１を得た。

[0115] ［合成例９：エポキシ（メタ）アクリレート樹脂ＥＡｃ－２］

原料及びそれらの配合量を表２に記載のとおりとした以外は、合成例８と同じ手順でエポキシ（メタ）アクリレート樹脂ＥＡｃ－２を得た。

[0116]

[表2]

表2(数値はグラム)

成分	合成例1 UAc-1	合成例2 UAc-2	合成例3 UAc-3	合成例4 UAc-4	合成例5 UAc-5	合成例6 UAc-6	合成例7 UAc-7	合成例8 EAc-1	合成例9 EAc-2
デスモジュールW	142	142	142	142	-	142	142	-	-
デスモジュールI	-	-	-	-	120	-	-	-	-
ETERNACOLL PH-100	411	294	206	206	411	-	-	-	-
ETERNACOLL UH-50	-	-	112	-	-	-	-	-	-
ETERNACOLL UH-100	-	-	-	199	-	-	-	-	-
アクトコール D-2000	-	-	-	-	-	411	-	-	-
ポリライト OD-X-2420	-	-	-	-	-	-	790	-	-
HEMA	46	77	46	46	46	46	46	-	-
エポミックR140P	-	-	-	-	-	-	-	683	-
HBE-100	-	-	-	-	-	-	-	-	770
MA	-	-	-	-	-	-	-	313	313

[0117] 保護コーティング組成物を以下の手順で調製した。

[0118] [実施例１]

上記合成例１で得られたウレタン（メタ）アクリレート樹脂ＵＡｃ－１４０ｇ、ビニルトルエン６０ｇ、８％オクチル酸コバルト０．５ｇ、硬化剤

３２８Ｅ　１．５ｇを加え、自転公転ミキサーを用いて２０００ｒｐｍにて１分間撹拌することで、例１の保護コーティング組成物を得た。

[0119] 保護コーティング組成物を深さ２ｍｍのシリコーン型内に流し入れ、前硬化として２３℃で３時間、後硬化として７０℃で６時間放置することで、保護コーティング組成物の成形品を得た。前硬化は、保護コーティング組成物を金型表面に塗布して被膜を形成する工程、後硬化は被膜と繊維含有基材とのスタックを加熱する工程に対応する。保護コーティング組成物及び成形品の評価結果を表３に示す。

[0120] ［実施例２～実施例１５、比較例１～比較例４］

原料及びそれらの配合量を表３に記載のとおりとした以外は、例１と同じ手順で保護コーティング組成物を得た。得られた保護コーティング組成物から例１と同じ手順で成形品を得た。保護コーティング組成物及び成形品の評価結果を表３に示す。

[0121] ［参考例１～参考例３］

例１の保護コーティング組成物を用いて、表３に記載の条件で前硬化のみで後硬化を行なわずに成形品を得た。成形品の評価結果を表３に示す。

[0122] ［実施例１６］

例１の保護コーティング組成物を深さ０．１ｍｍのシリコーン型内に流し入れた以外は、例１と同じ手順で成形品を得た。成形品の評価結果を表３に示す。

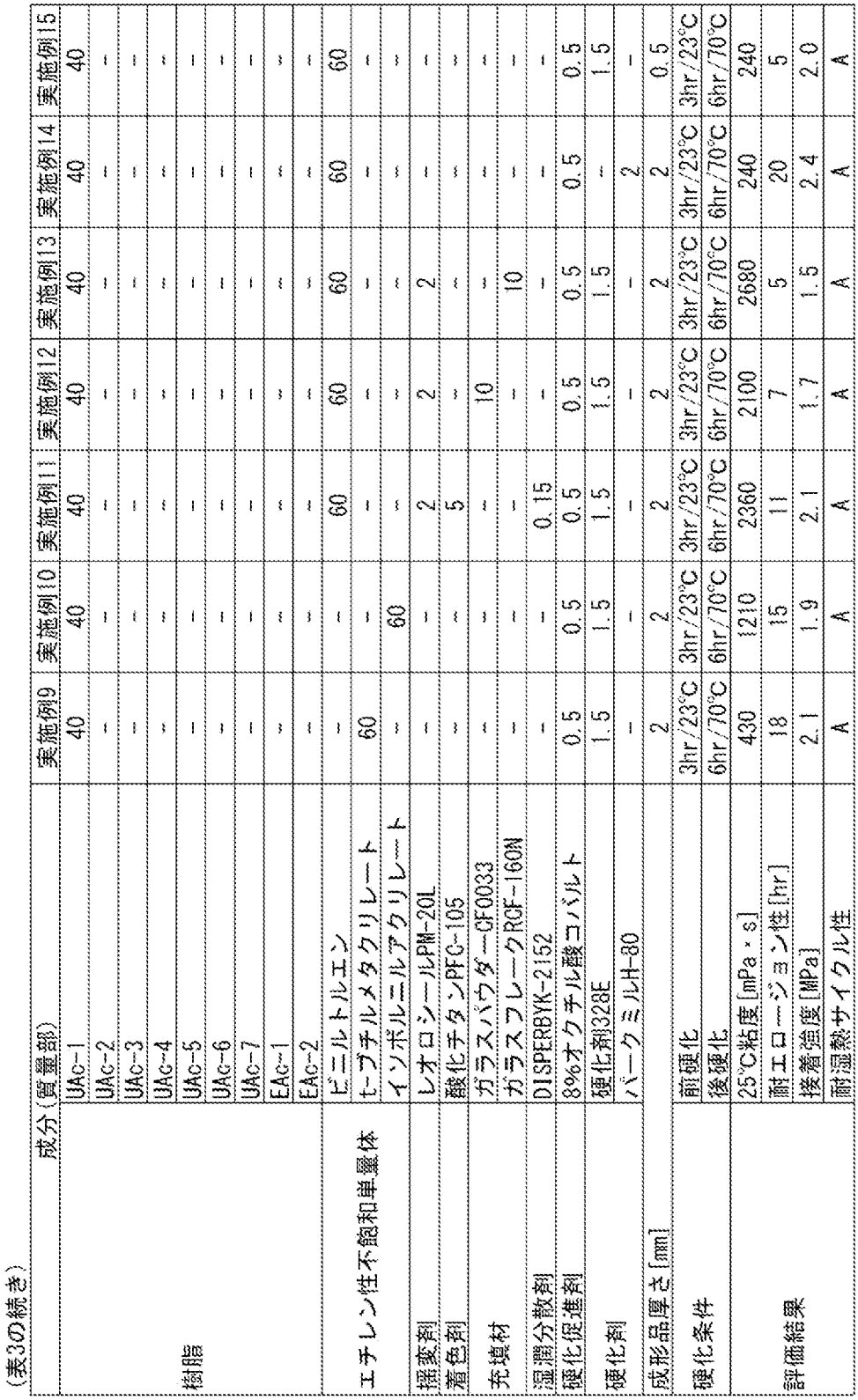
[0123]

[表3-1]

表3

	成分（質量部）	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
樹脂	UAc-1	40	〃	〃	〃	〃	50	50	30
	UAc-2	〃	40	〃	〃	〃	〃	〃	〃
	UAc-3	〃	〃	40	〃	〃	〃	〃	〃
	UAc-4	〃	〃	〃	40	〃	〃	〃	〃
	UAc-5	〃	〃	〃	〃	40	〃	〃	〃
	UAc-6	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
	UAc-7	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
	EAc-1	〃	〃	〃	〃	〃	10	〃	30
	EAc-2	〃	〃	〃	〃	〃	〃	10	〃
エチレン性不飽和単量体	ビニルトルエン	60	60	60	60	60	40	40	40
	ヒ゜プチルメタクリレート	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
	イソボルニルアクリレート	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
揺変剤	レオロシールPM-20L	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
着色剤	酸化チタンPFC-105	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
充填材	ガラスパウダーCF0033	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
	ガラスフレークRCF-160N	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
湿潤分散剤	DISPERBYK-2152	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
硬化促進剤	8%オクチル酸コバルト	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
硬化剤	硬化剤328E	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	パークミルH-80	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
成形品厚さ[mm]		2	2	2	2	2	2	2	2
硬化条件	前硬化	3hr/23℃	3hr/23℃	3hr/23℃	3hr/23℃	3hr/23℃	3hr/23℃	3hr/23℃	3hr/23℃
	後硬化	6hr/70℃	6hr/70℃	6hr/70℃	6hr/70℃	6hr/70℃	6hr/70℃	6hr/70℃	6hr/70℃
評価結果	25℃粘度[mPa・s]	240	170	990	1780	190	860	750	1230
	耐エロージョン性[hr]	20	17	18	18	19	8	8	11
	接着強度[MPa]	2.4	3.1	3.3	2.9	2.7	5.4	4.7	4.1
	耐湿熱サイクル性	A	A	A	A	A	A	A	A

[0124] [表3-2]

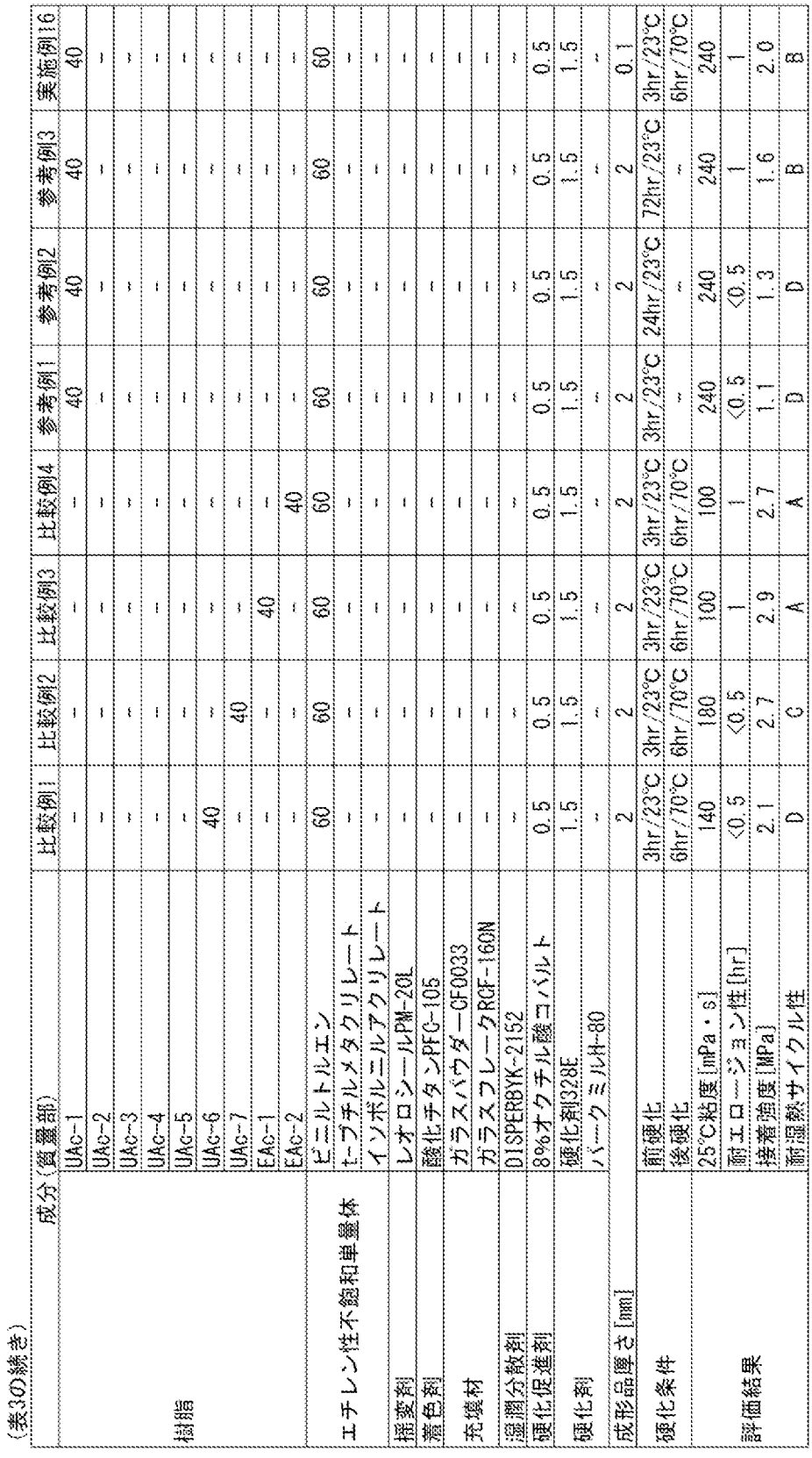


（表3の続き）

	成分（質量部）	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
樹脂	UAc-1	40	40	40	40	40	40	40
	UAc-2	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
	UAc-3	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
	UAc-4	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
	UAc-5	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
	UAc-6	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
	UAc-7	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
	EAc-1	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
	EAc-2	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
エチレン性不飽和単量体	ビニルトルエン	〃	〃	60	60	60	60	60
	t-ブチルメタクリレート	60	〃	〃	〃	〃	〃	〃
	イソボルニルアクリレート	〃	60	〃	〃	〃	〃	〃
揺変剤	レオロシールPM-20L	〃	〃	2	2	2	〃	〃
着色剤	酸化チタンPFC-105	〃	〃	5	〃	〃	〃	〃
充填材	ガラスパウダーCF0033	〃	〃	〃	10	〃	〃	〃
	ガラスフレークRCF-160N	〃	〃	〃	〃	10	〃	〃
湿潤分散剤	DISPERBYK-2152	〃	〃	0.15	〃	〃	〃	〃
硬化促進剤	8%オクチル酸コバルト	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
硬化剤	硬化剤328E	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	〃	1.5
	パークミルH-80	〃	〃	〃	〃	〃	2	〃
成形品厚さ[mm]		2	2	2	2	2	2	0.5
硬化条件	前硬化	3hr/23℃	3hr/23℃	3hr/23℃	3hr/23℃	3hr/23℃	3hr/23℃	3hr/23℃
	後硬化	6hr/70℃	6hr/70℃	6hr/70℃	6hr/70℃	6hr/70℃	6hr/70℃	6hr/70℃
評価結果	25℃粘度[mPa・s]	430	1210	2360	2100	2680	240	240
	耐エロージョン性[hr]	18	15	11	7	5	20	5
	接着強度[MPa]	2.1	1.9	2.1	1.7	1.5	2.4	2.0
	耐湿熱サイクル性	A	A	A	A	A	A	A

[0125]

[表3-3]



（表3の続き）

成分（質量部）		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	参考例1	参考例2	参考例3	実施例16
樹脂	UAc-1	-	-	-	-	40	40	40	40
	UAc-2	-	-	-	-	-	-	-	-
	UAc-3	-	-	-	-	-	-	-	-
	UAc-4	-	-	-	-	-	-	-	-
	UAc-5	-	-	-	-	-	-	-	-
	UAc-6	40	-	-	-	-	-	-	-
	UAc-7	-	40	-	-	-	-	-	-
	EAc-1	-	-	40	-	-	-	-	-
	EAc-2	-	-	-	40	-	-	-	-
エチレン性不飽和単量体	ビニルトルエン	60	60	60	60	60	60	60	60
	t-ブチルメタクリレート	-	-	-	-	-	-	-	-
	イソボルニルアクリレート	-	-	-	-	-	-	-	-
揺変剤	レオロシールPM-20L	-	-	-	-	-	-	-	-
着色剤	酸化チタンPFC-105	-	-	-	-	-	-	-	-
充填材	ガラスパウダーGF0033	-	-	-	-	-	-	-	-
	ガラスフレークRCF-160N	-	-	-	-	-	-	-	-
湿潤分散剤	DISPERBYK-2152	-	-	-	-	-	-	-	-
硬化促進剤	8%オクチル酸コバルト	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
硬化剤	硬化剤328E	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	パークミルH-80	-	-	-	-	-	-	-	-
成形品厚さ[mm]		2	2	2	2	2	2	2	0.1
硬化条件	前硬化	3hr/23℃	3hr/23℃	3hr/23℃	3hr/23℃	3hr/23℃	24hr/23℃	72hr/23℃	3hr/23℃
	後硬化	6hr/70℃	6hr/70℃	6hr/70℃	6hr/70℃	-	-	-	6hr/70℃
評価結果	25℃粘度[mPa・s]	140	180	100	100	240	240	240	240
	耐エロージョン性[hr]	<0.5	<0.5	1	1	<0.5	<0.5	1	1
	接着強度[MPa]	2.1	2.7	2.9	2.7	1.1	1.3	1.6	2.0
	耐湿熱サイクル性	D	C	A	A	D	D	B	B

産業上の利用可能性

[0126] 本開示の保護コーティング組成物は、風力発電ブレードのリーディングエッジ保護材の製造に好適に使用することができる。

符号の説明

[0127]

１０	風力発電ブレード
１２	被膜
１４	繊維含有基材
１４２	繊維基材
１４４	マトリクス樹脂
１６	スタック
２０	金型
２２	金型表面
２４	ヒーター
２６	シート
２８	排気口
３０	マトリクス樹脂供給装置
３２	バルブ

請求の範囲

[請求項1] 同一分子内にウレタン構造及びカーボネート構造を有するウレタン樹脂、及び

エチレン性不飽和化合物

を含む保護コーティング組成物であって、

前記ウレタン樹脂が、ウレタン（メタ）アクリレート樹脂であり、

前記保護コーティング組成物の硬化物の耐エロージョン性が１．５時間以上である、保護コーティング組成物。

[請求項2] エポキシ（メタ）アクリレート樹脂を更に含む、請求項１に記載の保護コーティング組成物。

[請求項3] 前記ウレタン樹脂を１０質量％～９０質量％含む、請求項１又は２に記載の保護コーティング組成物。

[請求項4] 前記ウレタン樹脂が、ポリカーボネートポリオール及びポリイソシアネートを含む組成物の反応生成物であり、前記ポリカーボネートポリオールの水酸基と前記ポリイソシアネートのイソシアナト基とのモル比（ＯＨ［ｍｏｌ］／ＮＣＯ［ｍｏｌ］）が０．５～０．９である、請求項１又は２に記載の保護コーティング組成物。

[請求項5] 前記ポリカーボネートポリオールの数平均分子量が５００～１０，０００である、請求項４に記載の保護コーティング組成物。

[請求項6] 前記ポリイソシアネートが脂環式ポリイソシアネートを含む、請求項４に記載の保護コーティング組成物。

[請求項7] 前記ウレタン樹脂の数平均分子量が５００～３０，０００である、請求項１又は２に記載の保護コーティング組成物。

[請求項8] 前記保護コーティング組成物が、風力発電ブレードのリーディングエッジ保護剤である、請求項１又は２に記載の保護コーティング組成物。

[請求項9] 前記風力発電ブレードのブレード長が１０ｍ以上である、請求項８に記載の保護コーティング組成物。

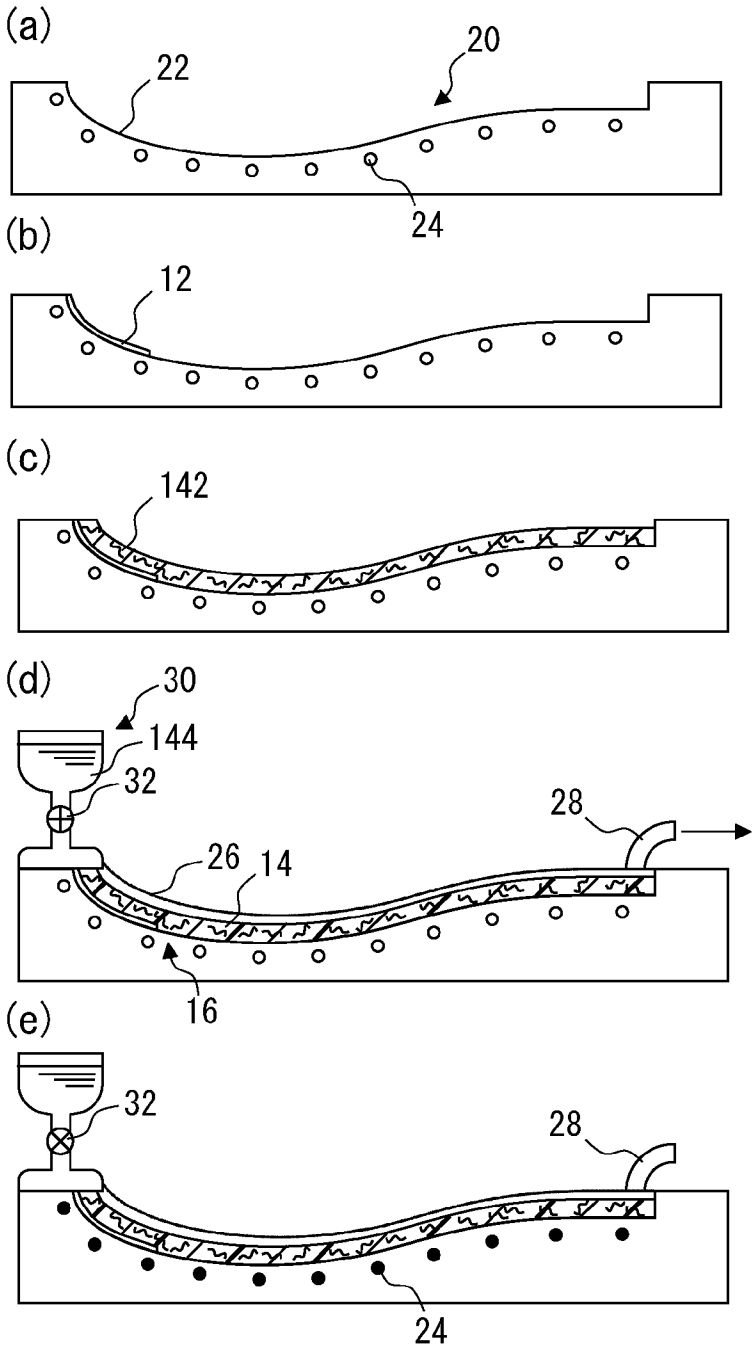
[図1]

図1



[図2]

図2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/021615

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 175/04(2006.01)i; ***C08F 290/06***(2006.01)i; ***C09D 4/02***(2006.01)i
FI: C09D175/04; C09D4/02; C08F290/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D; C08F; B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 6-145276 A (TOAGOSEI CHEM IND CO., LTD.) 24 May 1994 (1994-05-24) claims, paragraphs [0001], [0013], examples	1-7
Y	examples	2
X	JP 2002-179953 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS INC.) 26 June 2002 (2002-06-26) claims 1-10, paragraphs [0002], [0014], examples	1, 3-7
Y	claim 1, paragraph [0033]	1-9
X	JP 2013-249455 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION) 12 December 2013 (2013-12-12) claims 1-16, paragraphs [0033], [0036], examples	1, 3-7
Y	paragraph [0040]	1-9
X	JP 2020-2348 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 09 January 2020 (2020-01-09) claims 1-8, paragraphs [0006], [0053], examples	1, 3-7
Y	claims 1-8, paragraphs [0006], [0053], examples	2

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
17 July 2024	**20 August 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2014-0024562 A (KOLON INDUSTRIES, INC.) 03 March 2014 (2014-03-03) claims 1-5, paragraphs [0027], [0028], examples	1, 3-7
Y	claims 1-5, paragraphs [0027], [0028], examples	2
X	JP 2012-213998 A (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) 08 November 2012 (2012-11-08) claims 1-5, examples	1, 3-7
Y	claims 1-5, examples	2
Y	JP 2016-204627 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 08 December 2016 (2016-12-08) claims 1-15, examples	1-9
Y	JP 2017-535625 A (LG CHEM, LTD.) 30 November 2017 (2017-11-30) claims 1, 8	2
P, X	JP 2024-57637 A (AICA KOGYO CO., LTD.) 25 April 2024 (2024-04-25) claims 1-4, examples	1, 3-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/021615

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 6-145276 A	24 May 1994	(Family: none)	
JP 2002-179953 A	26 June 2002	(Family: none)	
JP 2013-249455 A	12 December 2013	(Family: none)	
JP 2020-2348 A	09 January 2020	(Family: none)	
KR 10-2014-0024562 A	03 March 2014	(Family: none)	
JP 2012-213998 A	08 November 2012	US 2014/0018495 A1 claims, examples WO 2012/133235 A1 EP 2692527 A1 CN 103476587 A KR 10-2014-0009417 A	
JP 2016-204627 A	08 December 2016	(Family: none)	
JP 2017-535625 A	30 November 2017	US 2017/0306163 A1 claims WO 2016/089061 A1 KR 10-2016-0065754 A CN 106795380 A	
JP 2024-57637 A	25 April 2024	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/021615

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C09D 175/04(2006.01)i; C08F 290/06(2006.01)i; C09D 4/02(2006.01)i
FI: C09D175/04; C09D4/02; C08F290/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C09D; C08F; B32B

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 6-145276 A (東亞合成化学工業株式会社) 24.05.1994 (1994-05-24) 特許請求の範囲,[0001],[0013],実施例	1-7
Y	実施例	2
X	JP 2002-179953 A (大日本インキ化学工業株式会社) 26.06.2002 (2002-06-26) 請求項1-10,[0002],[0014],実施例	1,3-7
Y	請求項1,[0033]	1-9
X	JP 2013-249455 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 12.12.2013 (2013-12-12) 請求項1-16,[0033],[0036],実施例	1,3-7
Y	[0040]	1-9
X	JP 2020-2348 A (三菱ケミカル株式会社) 09.01.2020 (2020-01-09) 請求項1-8,[0006],[0053],実施例	1,3-7
Y	請求項1-8,[0006],[0053],実施例	2

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"D" 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
17.07.2024	20.08.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

井上　莉子 4Z 1971

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	KR 10-2014-0024562 A (KOLON INDUSTRIES, INC.) 03.03.2014 (2014-03-03) 請求項1-5,[0027],[0028],実施例	1,3-7
Y	請求項1-5,[0027],[0028],実施例	2
X	JP 2012-213998 A (大日本印刷株式会社) 08.11.2012 (2012-11-08) 請求項1-5,実施例	1,3-7
Y	請求項1-5,実施例	2
Y	JP 2016-204627 A (東洋インキＳＣホールディングス株式会社) 08.12.2016 (2016-12-08) 請求項1-15,実施例	1-9
Y	JP 2017-535625 A (エルジー・ケム・リミテッド) 30.11.2017 (2017-11-30) 請求項1,8	2
P, X	JP 2024-57637 A (アイカ工業株式会社) 25.04.2024 (2024-04-25) 請求項1-4,実施例	1,3-6

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/021615

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 6-145276 A	24.05.1994	（ファミリーなし）	
JP 2002-179953 A	26.06.2002	（ファミリーなし）	
JP 2013-249455 A	12.12.2013	（ファミリーなし）	
JP 2020-2348 A	09.01.2020	（ファミリーなし）	
KR 10-2014-0024562 A	03.03.2014	（ファミリーなし）	
JP 2012-213998 A	08.11.2012	US 2014/0018495 A1 特許請求の範囲,実施例 WO 2012/133235 A1 EP 2692527 A1 CN 103476587 A KR 10-2014-0009417 A	
JP 2016-204627 A	08.12.2016	（ファミリーなし）	
JP 2017-535625 A	30.11.2017	US 2017/0306163 A1 特許請求の範囲 WO 2016/089061 A1 KR 10-2016-0065754 A CN 106795380 A	
JP 2024-57637 A	25.04.2024	（ファミリーなし）	