(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
2024年6月13日(13.06.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/122653 A1

(51) 国際特許分類:
C09D 175/04 (2006.01) *C09D 201/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/044300

(22) 国際出願日： 2023年12月11日(11.12.2023)

(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 2022-197520 2022年12月9日(09.12.2022) JP

(71) 出願人：日本発條株式会社(**NHK SPRING CO., LTD.**) [JP/JP]；〒2360004 神奈川県横浜市金沢区福浦３丁目１０番地 Kanagawa (JP).

(72) 発明者：松 田 剛 (**MATSUDA, Tsuyoshi**)；〒2360004 神奈川県横浜市金沢区福浦３丁目１０番地 日本発條株式会社内 Kanagawa (JP). 北川 直之 (**KITAGAWA, Naoyuki**)；〒2360004 神奈川県横浜市金沢区福浦３丁目１０番地 日本発條株式会社内 Kanagawa (JP). 蟻坂 憲史(**ARISAKA, Norihumi**)；〒2360004 神奈川県横浜市金沢区福浦３丁目１０番地 日本発條株式会社内 Kanagawa (JP). 伊庭野 大輔 (**IBANO, Daisuke**)；〒2360004 神奈川県横浜市金沢区福浦３丁目１０番地 日本発條株式会社内 Kanagawa (JP). 伊藤 千紘(**ITO, Chihiro**)；〒2360004 神奈川県横浜市金沢区福浦３丁目１０番地 日本発條株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人：弁理士法人太陽国際特許事務所(**TAIYO, NAKAJIMA & KATO**)；〒1600022 東京都新宿区新宿４丁目３番１７号 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)）

WO 2024/122653 A1

(54) **Title:** COATING MATERIAL, COATING LAYER, AND SPRING

(54) 発明の名称： コーティング材、コーティング層及び、ばね

(57) **Abstract:** The present invention pertains to: a coating material that, when being cured, provides an air bubble percentage of 0-50% in a cured product layer; a coating layer; and a spring using the same.

(57) 要約：硬化後の硬化物層の気泡率が０～５０％であるコーティング材、コーティング層及び、それを利用したばね。

明　細　書

発明の名称 ： コーティング材、コーティング層及び、ばね

技術分野

[0001] 本開示は、コーティング材、コーティング層及び、ばねに関する。

背景技術

[0002] 自動車、鉄道車両などには、種々のばねが使用されている。これらばねの多くは鋼製であり、その表面には、通常、耐食性を付与するための塗装が施されている。

[0003] 例えば、特許文献１には、「所定の表面温度に予熱されたコイルばねの少なくとも軸方向一部分を、内部に融点が２５０℃以下の熱可塑性樹脂粉体を収容した樋状容器内で転動させ、上記コイルばねのばね素線に付着した樹脂粉体を加熱溶融したのち固化させるようにしたことを特徴とするコイルばねの被覆部形成方法」が開示されている。

[0004] また、特許文献２には、「厚さが４５０μｍ以下の一層の塗膜を有し、該塗膜はエポキシ樹脂と、フェノール樹脂と、亜鉛と、を含むことを特徴とする高耐久性ばね」が開示されている。特許文献２には、「塗膜が、エポキシ樹脂と、フェノール樹脂と、亜鉛と、を含むエポキシ樹脂系粉体塗料の硬化物である」ことも開示されている。

[0005] また、特許文献３には、「耐食パウダーコーティングベースコートをその上に有するスチール基体上の耐チップパウダートップコートであって、１以上の強化エポキシ樹脂の１以上の樹脂成分、樹脂１００部あたり０．１から５部（ｐｈｒ）の１以上のワックスおよび、任意に最高２００ｐｈｒまでの１以上の増量剤のコーティングパウダーの硬化または融合生成物を含む耐チップパウダートップコート。」が開示されている。

[0006] また、特許文献４には、「車両のサスペンションに使用されるコイルスプリングであって、使用時の応力が他の部分に比較して高いことと、飛び石による塗膜損傷の確率が他の部分に比較して高いこととの少なくとも一方の条

件を満たす部分において、その部分に隣接する部分におけるより塗膜が厚くされたことを特徴とするサスペンションスプリング。」が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開昭５７－１３６９７２号公報

特許文献2：国際公開ＷＯ２０１７／１６３８７７号

特許文献1：特開２００９－１２０８１２号公報

特許文献1：特開２００７－３０８０６７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] ばね用のコーティング材において、ばねにコーティングした後の硬化物層（コーティング層）には、耐久性（引裂き強さ）が求められる。

[0009] 本開示の課題は、引裂き強さに優れるコーティング層を形成可能なコーティング材、引裂き強さに優れるコーティング層及び、それを利用したばねを提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 上記課題を解決するための手段は、下記態様を含む。

[0011] ＜１＞

硬化後の硬化物層の気泡率が０～５０％であるコーティング材。

＜２＞

前記硬化後の硬化物層の気泡率が５～５０％である＜１＞に記載のコーティング材。

＜３＞

前記硬化後の硬化物層の気泡の平均径が３０～２０００μｍである＜１＞又は＜２＞に記載のコーティング材。

＜４＞

前記硬化後の硬化物層の、２５℃での引裂き強さが４５ｋＮ／ｍ以上であ

る＜１＞～＜３＞のいずれか１項に記載のコーティング材。

＜５＞

硬化後の硬化物層が、ウレタン結合を有する硬化物層である＜１＞～＜３＞のいずれか１項に記載のコーティング材。

＜６＞

ばね用途である＜１＞に記載のコーティング材。

＜７＞

気泡率が０～５０％であるコーティング層。

＜８＞

前記気泡率が５～５０％である＜７＞に記載のコーティング層。

＜９＞

気泡の平均径が３０～２０００μｍである＜７＞又は＜８＞に記載のコーティング層。＜１０＞

２０℃での引裂き強さが４５ｋＮ／ｍ以上である＜７＞～＜９＞のいずれか１項に記載のコーティング層。

＜１１＞

ウレタン結合を有する硬化物層からなる＜７＞～＜１０＞のいずれか１項に記載のコーティング層。

＜１２＞

ばね用途である＜７＞～＜１１＞のいずれか１項に記載のコーティング層。

＜１３＞

表面の少なくとも一部に、＜７＞～＜１２＞のいずれか１項に記載のコーティング層を有する、ばね。

発明の効果

[0012] 本開示によれば、引裂き強さに優れるコーティング層を形成可能なコーティング材、引裂き強さに優れる、コーティング層及び、それを利用したばねを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0013] 以下に、本開示の一例である実施形態について説明する。これらの説明及び実施例は本開示を例示するものであり、本開示を制限するものではない。

[0014] 本明細書において「～」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。

本明細書中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

[0015] 本明細書において各成分は該当する物質を複数種含んでいてもよい。本明細書において各成分の量について言及する場合、各成分に該当する物質が複数種存在する場合には、特
に断らない限り、当該複数種の物質の合計量を意味する。

[0016] （コーティング材／コーティング層）

本実施形態に係るコーティング材は、硬化後の硬化物層（つまりコーティング層）の気泡率が０～５０％である。本実施形態に係るコーティング材は、硬化後の硬化物層において、強度低下の起点となる気泡が０～５０％と少ないため、引裂き強さに優れるコーディング層が形成可能となる。

そして、本実施形態に係るコーティング層は、強度低下の起点となる気泡が０～５０％と少ないため、引裂き強さに優れる。

[0017] 以下、本実施形態に係るコーティング材及びコーティング層の詳細について説明する。

なお、以下、本実施形態に係るコーティング材の硬化後の硬化物層を「コーティング層」とも称する。

[0018] （特性）

－気泡率－

本実施形態のコーティング材において、硬化後の硬化物層（コーティング

層）の気泡率は、０～５０％であるが、５～５０％がより好ましく、１０～５０％がさらに好ましい。

特に、硬化後の硬化物層（コーティング層）の気泡率を５～５０％（好ましくは１０～５０％）とすることで、異音の発生が抑制される。

ここで、従来、表面の少なくとも一部にコーティング層を有する物品は、物品と他の物品との間、又は物品の部位間（例えば、物品がコイルばねの場合、コイルばねの線材間）で接触が生じると、コーティング層を介した接触であっても、異音が生じることがある。

そこで、コーティング層の気泡率を５～５０％にすると、コーティング層中の気泡が、接触時に生じる音を、反射及び減衰し、発生する音の音圧を下げることができる。そのため、異音の発生が抑制できる。

[0019] なお、気泡率が大きくなると引裂き強さが低下し、コーティング層としての耐久性が低下する。具体的には、例えば、気泡率が５０％超えになると引裂き強さが４５Ｎ／ｍｍ以
下になる傾向があり、コーティング層としての耐久性が低下するため、気泡率の上限は５０％とする。

[0020] 硬化後の硬化物層（コーティング層）の気泡率を５％以上にする方法は、例えば、下記（１）～（３）に示す方法で調整できる。

（１）コーティング材に加熱すると膨張する発泡剤を含有させる方法。

（２）原料を予備撹拌することで、コーティング材に気体を溶け込ませておき、コーティング層形成時に、それを核として気泡を成長させる方法。

（３）硬化後の硬化物層がウレタン結合を有する硬化物層である場合、コーティング層に水を添加することで、イソシアネートとの反応による二酸化炭素を生成させ、発泡させる方法。

[0021] 一方、硬化後の硬化物層（コーティング層）の気泡率を０％又は０％に近づけるには、例えば、上記（１）～（３）に示す方法を実施しないことがよい。

[0022] 硬化後の硬化物層（コーティング層）の気泡率は、株式会社エー・アンド

・デイ社製「比重測定キットＡＤ－１６５４」を用いた水中比重法により測定する。

[0023] －気泡の平均径－

硬化後の硬化物層（コーティング層）の気泡の平均径は、引裂き強さ向上及び異音抑制の観点から、３０～２０００μｍが好ましく、３０～１２００μｍがより好ましく、３０～７００μｍがさらに好ましい。

[0024] 硬化後の硬化物層（コーティング層）の平均径を上記範囲にすると、気泡の大径化により局所的にコーティング層の膜厚が小さくなる部分が生じ難く、引裂き強さ低下が抑制される。また、音の振動が硬化後の硬化物層（コーティング層）の表面から物品との界面に直接伝わるのが抑制され、異音抑制効果が高まる。また、硬化後の硬化物層（コーティング層）の表面に凹凸が生じ難くなる。

[0025] 気泡の平均径は、例えば、下記（１１）～（１３）に示す方法で調整できる。

（１１）上記（１）コーティング材に加熱すると膨張する発泡剤を含有させる方法において、コーティング材に発泡剤と共に整泡剤を添加する。

（１２）上記（２）原料を予備撹拌することで、コーティング材に気体を溶け込ませておき、コーティング層形成時に、それを核として気泡を成長させる方法において、コーティング材に整泡剤を添加する。

（１３）上記（３）硬化後の硬化物層がウレタン結合を有する硬化物層である場合、コーティング層に水を添加することで、イソシアネートとの反応による二酸化炭素を生成させ、発泡させる方法において、コーティング材に水と共に整泡剤を添加する。

[0026] 硬化後の硬化物層（コーティング層）の気泡の平均径の測定方法は、次の通りである。

まず、測定対象の硬化後の硬化物層（コーティング層）を、厚み方向に対して平行にスライスした試料を得る。

試料の切断面を、観察面として、光学顕微鏡（キーエンス社製「ワンショ

ット３Ｄ形状測定機ヘッド　ＶＲ－３１００」）により観察する。

そして、観察画像において、任意の１０個の気泡の最大径を測定し、１０個の最大径の算術平均値を気泡の平均径とする。

[0027] －引裂き強さ－

硬化後の硬化物層（コーティング層）の、２５℃での引裂き強さは、４５ｋＮ／ｍ以上が好ましく、６０ｋＮ／ｍ以上がより好ましい。

ここで、引裂き強さは、ＪＩＳ　Ｋ　７３１１：１９９５で規定された引裂試験に準じて測定される。

ただし、本実施形態に係るコーティング材の硬化後の硬化物層の引裂き強さは、厚さ２ｍｍの条件で測定した値とする。

[0028] （組成）

本実施形態のコーティング材は、上記特性を満たす硬化物層（コーティング層）が形成できれば、熱可塑性樹脂の組成物、熱硬化樹脂形成用の組成物のいずれでもよい。

熱可塑性樹脂としては、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリアミド樹脂、ナイロン樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリブチレンテレフタラート樹脂、ポリフェニレンスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエーテルイミド樹脂等が挙げられる。

[0029] 熱硬化樹脂としては、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、シアネート樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂等が挙げられる。

その他、天然ゴム、ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ニトリルブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム等のゴム材料も挙げられる。

[0030] これらの中でも、本実施形態のコーティング材において、硬化後の硬化物層が、ウレタン結合を有する硬化物層が好ましく、具体的には、ウレタン樹脂層であることが好ましい

。

特に、本実施形態のコーティング材は、（Ａ）高分子ポリオールと、（Ｂ）イソシアネートと、（Ｃ）鎖長延長剤と、を含む組成物、又は（Ｄ）ポリオールとイソシアネートとが反応したプレポリマーを含む組成物であることが好ましい。

[0031] ［（Ａ）高分子ポリオールと、（Ｂ）イソシアネートと、（Ｃ）鎖長延長剤と、を含む組成物］

－（Ａ）高分子ポリオール－

（Ａ）高分子ポリオールとしては、常温下及び高温下での耐久性並びに低温下での耐衝撃性の向上の観点から、（Ａ１）ポリカーボネート系ポリオール、（Ａ２）ビスフェノール構造を有するポリエーテル系ポリオール、（Ａ３）ラクトン系ポリオール、（Ａ４）ポリエステル系ポリオール、及び（Ａ５）ポリカーボネート系ポリオールとラクトン系ポリオールとの共重合体よりなる群から選択される少なくとも１種を含むことが好ましい。

[0032] （Ａ１）ポリカーボネート系ポリオールとしては、例えば、グリコールとアルキレンカーボネートとを反応させたポリオール、グリコールとジアリールカーボネートとを反応させたポリオール、グリコールとジアルキルカーボネートとを反応させたポリオール等が挙げられる。

アルキレンカーボネートとしては、例えば、エチレンカーボネート、１，２－プロピレンカーボネート、１，２－ブチレンカーボネート等が挙げられる。

ジアリールカーボネートとしては、例えば、ジフェニルカーボネート、４－メチルジフェニルカーボネート、４－エチルジフェニルカーボネート、４－プロピルジフェニルカーボネート、４，４’－ジメチルジフェニルカーボネート、２－トリル－４－トリルカーボネート、４，４’－ジエチルジフェニルカーボネート、４，４’－ジプロピルジフェニルカーボネート、フェニルトルイルカーボネート、ビスクロロフェニルカーボネート、フェニルクロロフェニルカーボネート、フェニルナフチルカーボネート、ジナフチルカーボネート等が挙げられる。

ジアルキルカーボネートとしては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ－ｎ－プロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、ジ－ｎ－ブチルカーボネート、ジイソブチルカーボネート、ジ－ｔ－ブチルカーボネート、ジ－ｎ－アミルカーボネート、ジイソアミルカーボネート等が挙げられる。

[0033] （Ａ２）ビスフェノール構造を有するポリエーテル系ポリオールとしては、環状ジオール（ビスフェノールＡ、水素化ビスフェノールＡ、ビスフェノールＳ、ビスフェノールＰなどの）にポリエチレンオキド及び／又はポリプロピレンオキシドを付加したポリエーテルポリオール、ビスフェノールＡのプロピレンオキシド付加物、ビスフェノールＡのエチレンオキシド付加物、水素化ビスフェノールＡのエチレンオキシド付加物、水素化ビスフェノールＡのプロピレンオキシド付加物等が挙げられる。

これらの中でも、ポリエーテル系ポリオールとしては、ビスフェノールＡのプロピレンオキシド付加物、が好ましい。

[0034] （Ａ３）ラクトン系ポリオールとしては、ラクトン（ε－カプロラクトン、β－メチル－δ－バレロラクトン等）の開環重合体等が挙げられる。

これらの中でも、カプロラクトンの開環重合体（カプロラクトン系ポリオール）が好ましい。

[0035] （Ａ４）ポリエステル系ポリオールとしては、ラクトン系ポリオール以外の、多塩基酸と多価アルコールとの縮合系ポリエステル系ポリオールが挙げられる。

多塩基酸としては、例えば多価カルボン酸が挙げられる。具体的には、多塩基酸としては、フタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸、テトラヒドロイソフタル酸、ヘキ
サヒドロフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、トリメリット酸、アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、アゼライン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ピロメリット酸、及びこれらの酸無水物が挙げられる。

多価アルコールとしては、グリコール及び３価以上の多価アルコールが挙

げられる。具体的には、グリコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキシレングリコール、１，３－ブタンジオール、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、２－ブチル－２－エチル－１，３－プロパンジオール、メチルプロパンジオール、シクロヘキサンジメタノール、３，３－ジエチル－１，５－ペンタンジオール等が挙げられる。３価以上の多価アルコールとして具体的には、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等が挙げられる。

[0036] （Ａ５）ポリカーボネート系ポリオールとラクトン系ポリオールとの共重合体としては、上記（Ａ１）ポリカーボネート系ポリオールと上記（Ａ３）ラクトン系ポリオールとの共重合体が挙げられる。

[0037] なお、（Ａ）各高分子ポリオールは、各々、１種単独して使用してもよいし、２種以上併用してもよい。

[0038] （Ａ）高分子ポリオールの数平均分子量は、３００～１２０００が好ましく、８００～４０００がより好ましい。

ここで、数平均分子量は、ＪＩＳ　Ｋ００７０による水酸基価の測定値と、官能基数より求めた場合の分子量とする。なお、他の成分の数平均分子量も同様に測定する。

[0039] －（Ｂ）イソシアネート－

（Ｂ）イソシアネートとしては、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、ジフェニルメタンジイソシアネート、ｍ－フェニレンジイソシアネート、ｐ－フェニレンジイソシアネート、キシレン－１，４－ジイソシアネート、１，５－ナフチレンジイソシアネート、１，４－ナフチレンジイソシアネート、３，３’－ジクロロ－４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート；ヘキサメチレ

ンジイソシアネート、プロピレン－１，２－ジイソシアネート、ブチレン－１，２－ジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；イソホロンジイソシアネート、４，４’－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート；等の周知のポリイソシアネートが挙げられる。

（Ｂ）イソシアネートは、１種単独して使用してもよいし、２種以上併用してもよい。

[0040] －（Ｃ）鎖長延長剤－

（Ｃ）鎖長延長剤としては、分子量６０～３００で、２官能～４官能ポリオールが挙げられる。

２官能ポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、メチルペンタンジオール、ヘキサンジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、ドデカンジオールなどの脂肪族ジオール；シクロヘキサンジオール、水添キシリレングリコール、等の脂環式ジオール；キシリレングリコール等の芳香族ジオール；２価のアルコールにアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等）を付加重合させたポリエーテルポリオールも挙げられる。なお、複数種のアルキレンオキサイドの付加重合は、ランダム付加重合でも、ブロック付加重合であってもよい。

３官能ポリオールとしては、３価のアルコールとしては、例えば、グリセリン、トリメ

チロールプロパン、等の炭素数３～１０の３価のアルコールが挙げられる。

３官能ポリオールとしては、３価のアルコールにアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等）を付加重合させたポリエーテルポリオールも挙げられる。なお、複数種のアルキレンオキサイドの付加重合は、ランダム付加重合でも、ブロック付加重合であってもよい。

４官能ポリオールとしては、例えば、エチレンジアミン、ペンタエリスリ

トール等にアルキレンオキサイドを付加重合させたポリエーテルポリオールが挙げられる。

その他、低分子ポリオールとしては、アジピン酸及び短鎖ジオールのエチレングリコールや１．４－ブタンジオール等と、グリセリンなど多官能トリオールと、の縮合によるエステル系ポリオール等も挙げられる。

（Ｃ）鎖長延長剤は、１種単独して使用してもよいし、２種以上併用してもよい。プレポリマーとしてポリイソシアナートとあらかじめ反応させておいてもかまわない。

[0041] これらの中でも、（Ｃ）鎖長延長剤としては、常温下及び高温下での耐久性並びに低温下での耐衝撃性の向上の観点から、エチレングリコール、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリンが好ましく、１，４－ブタンジオールと１，６－ヘキサンジオールがより好ましい。

[0042] ［（Ｄ）ポリオールとイソシアネートとが反応したプレポリマーを含む組成物］

－（Ｄ）プレポリマー－

プレポリマーは、ポリオールとイソシアネートとが反応したプレポリマーである。

ポリオールとしては、上記（Ａ）高分子ポリオール、上記（Ｃ）鎖長延長剤で例示された低分子ポリオールが挙げられる。

イソシアネートとしては、上記（Ｂ）イソシアネートが挙げられる。

[0043] （Ｄ）プレポリマーを含む組成物には、（Ｄ）プレポリマー以外に、（Ａ）高分子ポリオール、（Ｂ）イソシアネート、及び（Ｃ）鎖長延長剤よりなる群から選択される少なくとも１種を含んでもよい。

[0044] －他の成分－

本実施形態のコーティング材は、その他成分を含んでもよい。

その他成分としては、触媒、増粘剤、酸化防止剤、着色剤、紫外線吸収剤、無機フィラー（炭酸カルシウム等）、水、整泡剤、消泡剤等の周知の添加

剤が挙げられる。

また、温間での機械的特性を向上させるためには、樹脂自体の構造を耐熱性の高いものにしたり、ほかにも、架橋剤や補強剤（ＣＮＴ等）を添加して耐熱性を高めることができる。

[0045] －成分の比率－

（Ａ）高分子ポリオール及び（Ｃ）鎖長延長剤と（Ｂ）イソシアネート及びＤ）ポリオールとイソシアネートとが反応したプレポリマーとの当量比（（Ａ＋Ｃ）／（Ｂ＋Ｄ））は、０．５～１．５、又は０．８～１．２が好ましい。

（Ａ）高分子ポリオールと（Ｃ）鎖長延長剤との質量比（Ａ／Ｃ）は、１．０～３５．０、又は１．５～１０．０が好ましい。

（Ｄ）ポリオールとイソシアネートとが反応したプレポリマーと（Ｃ）鎖長延長剤との質量比（Ｄ／Ｃ）は、１．０～１５．０、又は５．０～１０．０が好ましい。

[0046] （コーティング材の用途）

本実施形態のコーティング材は、例えば、ばね、スタビライザ、バンパー、建築材（壁面タイル等）の物品の保護層形成用のコーティング材として好適に適用できる。物品は塗装が施された物品でもよい。

これらの中でも、本実施形態のコーティング材は、ばね用のコーティング材が代用的に挙げられる。

具体的には、本実施形態の物品は、表面の少なくとも一部に、上記本実施形態のばね用コーティング材の硬化物層（つまり、コーティング層）を有する。

本実施形態のばねは、表面の少なくとも一部に、上記本実施形態のばね用コーティング材の硬化物層を有する。ばねは、コイルばね、板ばねのいずれでもよい。

[0047] コーティング材の硬化物層を設ける態様としては、例えば、次の通りである。

１）ばね線同士の接触による異音防止の目的で、コイルばねの、ばね線同士が接触する部位の表面

２）塗装保護の目的で、コイルばねの、座巻き部分の表面、もしくはコイルばねの一部または全面

３）衝撃緩和およびササクレ防止の目的で、ＦＲＰ製の板ばねの、一部または全面

[0048]（塗布方法）

本実施形態のコーティング材の塗布方法は、特に制限はなく、浸漬塗布、スプレー塗布、　ローラー塗布、刷毛塗り法、フローコーター法等の塗布方法が適用できる。

ここで、コイルばねに、本実施形態のコーティング材を塗布する場合、形成する硬化物層の厚みを１ｍｍ以上（特に１～２ｍｍ）とすることが好ましいことから、塗膜の垂れの問題が懸念される。

そのため、本実施形態のコーティング材に、増粘剤を配合し、粘度を増加させることも好ましい。

また、紫外線硬化できるように、本実施形態のコーティング材にアクリレート系樹脂と光重合開始剤を配合して、塗膜形成直後に、紫外線を照射し、塗膜の表層部を硬化させることも好ましい。

実施例

[0049]　以下に本開示の実施例について説明するが、本開示はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。なお、以下の説明において、特に断りのない限り、配合量（含有量、添加量）に関する「部」、「％」はすべて重量基準である。

[0050]＜実施例１～１５、比較例１＞

予め５０℃に加温した、表１に示す量（部数）の成分（ただし、イソシアネートを除く）をポリカップに精秤し、自転公転ミキサー（シンキー製ＡＲＥ－３１０）で混合した。混合条件は２０００ｒｐｍ×３０秒とした。

なお、物理的に発泡させる場合（表中「予備撹拌」の欄の「有」の例の場

合）、表１に示す量（部数）の成分（ただし、イソシアネートを除く）を混合した後、ディスパーで２０００ｒｐｍ×１分の予備撹拌を行い、溶液に空気を溶け込ませた。

[0051] 次に、得られた溶液に、表１に示すイソシアネートを投入し、自転公転ミキサー（シンキー製ＡＲＥ－３１０）で混合した。混合条件は２０００ｒｐｍ×３０秒とした。

[0052] このようにして、コーティング材を調製した。

[0053] ＜評価＞

幅１２．５ｍｍ、長さ７０ｍｍ、厚さ３．２ｍｍのＳＰＣＣ鋼板に、各例のコーティング材を塗布した後、１８０℃、１０分の条件で硬化して、厚さ２ｍｍの硬化物層（コーティング層）を形成した試験片を準備した。

そして、試験片を利用して、次の評価を実施した。

[0054] （気泡率、気泡の平均径）

既述の方法に従って、コーティング層の気泡率、及び気泡の平均径を測定した。

[0055] （引裂き強さ）

既述の方法に従って、コーティング層の、２５℃での引裂き強さを測定した。

[0056] （疲労耐久性）

疲労耐久性をインストロン社製の疲労試験機（リニア・トーション型動的疲労試験機『Ｅ１００００』）を用いて評価した。具体的には次の通りである。

試験片に対して、コーティング層を挟みこむようにΦ１５ｍｍの丸棒を押し当て、最低荷重１０Ｎ、最大荷重３０００Ｎの条件で、繰り返し荷重をかけることで、コーティング層が破断するまでの加振回数（以下、破断回数）を測定した。そして、下記基準により評価した。

Ａ：破断回数が１００００００回超え

Ｂ：破断回数が１００００回以上１００００００回未満

Ｃ：破断回数が１０００回以上１００００回未満

Ｄ：破断回数が１０００回未満

[0057]（異音評価）

作製した試験片をタコ糸で吊り下げ、コーティング層側から試験片をインパルスハンマーで叩くことで、ハンマリング試験を実施し、周波数５０００Ｈｚでの音圧を測定した。

そして、実施例１の音圧を基準として、実施例１の音圧との各例との音圧差（ｄＢ）を取得した。

なお、ハンマリング試験の使用機器は次の通りである。

インパルスハンマー：小野測器製「ＧＫ－３１００」

集音マイク：小野測器製「ＬＡ－５５７０」

ＦＦＴ（Ｆａｓｔ　Ｆｏｕｒｉｅｒ　Ｔｒａｎｓｆｏｒｍ）解析機器：小野測器製「ＤＳ－３０００」

[0058] そして、下記基準で評価した。

Ａ：音圧差が２０ｄＢ未満

Ｂ：音圧差が１０ｄＢ以上２０ｄＢ未満

Ｃ：音圧差が５ｄＢ以上１０ｄＢ未満

Ｄ：音圧差が０ｄＢ以上５ｄＢ未満

[0059] 以下、表１での表記の詳細は、次の通りである。

－高分子ポリオール－

・Ｃａｐａ７２０３　：ポリカーボネート系ポリオールとラクトン系ポリオールとの共重合体（ＩＮＧＥＶＩＴＹ社製「Ｃａｐａ　７２０３」）

－イソシアネート－

・ＭＰ－１０２　：４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（ＢＡＳＦ　ＩＮＯＡＣ　ポリウレタン社製「ＭＰ－１０２」）

－鎖長延長剤－

・１，４－ＢＤ：１，４－ブタンジオール

－発泡剤－

・９２０ＤＥ４０ｄ３０：熱膨張マイクロカプセル（日本フィライト社製「Ｅｘｐａｎｃｅｌ　９２０ＤＥ４０ｄ３０：平均粒子径３５～５５μｍ」）

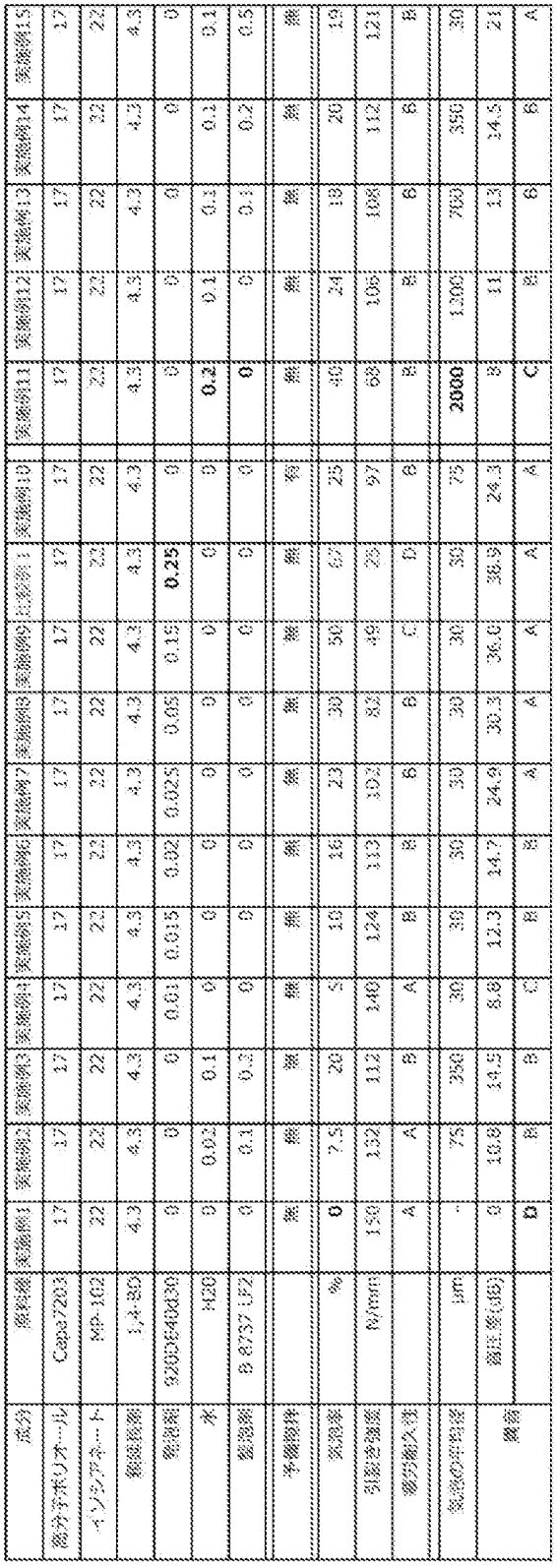
－整泡剤－

・Ｂ　８７３７　ＬＦ２：シリコーン系整泡剤（Ｅｖｏｎｉｋ社製「ＴＥＧＯＳＴＡＢ　Ｂ　８７３７　ＬＦ２」）

[0060] 以下、各例の物理特性の測定結果、各種試験の結果について、表１に一覧にして示す。

[0061]

[表1]



[0062] 上記結果から、本実施例のコーティング材は、引裂き強さに優れるコーティング層を形成可能であることがわかる。

また、気泡率が５％以上の実施例のコーティング層は、異音の発生が抑制できることがわかる。

[0063] なお、日本国特許出願第２０２２－１９７５２０号の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、および技術規格は、個々の文献、特許出願、および技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] 硬化後の硬化物層の気泡率が０～５０％であるコーティング材。

[請求項2] 前記硬化後の硬化物層の気泡率が５～５０％である請求項１に記載のコーティング材。

[請求項3] 前記硬化後の硬化物層の気泡の平均径が３０～２０００μｍである請求項１に記載のコーティング材。

[請求項4] 前記硬化後の硬化物層の、２５℃での引裂き強さが４５ｋＮ／ｍ以上である請求項１に記載のコーティング材。

[請求項5] 硬化後の硬化物層が、ウレタン結合を有する硬化物層である請求項１に記載のコーティング材。

[請求項6] ばね用途である請求項１に記載のコーティング材。

[請求項7] 気泡率が０～５０％であるコーティング層。

[請求項8] 前記気泡率が５～５０％である請求項７に記載のコーティング層。

[請求項9] 気泡の平均径が３０～２０００μｍである請求項７に記載のコーティング層。

[請求項10] ２０℃での引裂き強さが４５ｋＮ／ｍ以上である請求項７に記載のコーティング層。

[請求項11] ウレタン結合を有する硬化物層からなる請求項７に記載のコーティング層。

[請求項12] ばね用途である請求項７に記載のコーティング層。

[請求項13] 表面の少なくとも一部に、請求項７～請求項１２のいずれか１項に記載のコーティング層を有する、ばね。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/044300

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 175/04(2006.01)i; ***C09D 201/00***(2006.01)i
FI: C09D175/04; C09D201/00

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)

C09D175/04; C09D201/00

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 57-136972 A (NHK SPRING CO., LTD.) 24 August 1982 (1982-08-24) claims, examples	7-10, 12-13
X	WO 2017/163877 A1 (CHUO SPRING CO., LTD.) 28 September 2017 (2017-09-28) claims, examples	1-4, 6-10, 12-13
X	JP 06-041340 A (SOMAR CORP.) 15 February 1994 (1994-02-15) claims	1-4, 7-10
X	JP 2013-063378 A (OJI HOLDINGS CORP.) 11 April 2013 (2013-04-11) claims	7-10
X	JP 2006-111877 A (BAYER MATERIALSCIENCE AG) 27 April 2006 (2006-04-27) claims, paragraph [0072], examples	1-5, 7-11
A	JP 11-203941 A (THE FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) 30 July 1999 (1999-07-30) entire text	1-13

☑ 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
18 January 2024	**30 January 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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/044300

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2022/260180 A1 (NHK SPRING CO., LTD.) 15 December 2022 (2022-12-15) claims, examples	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/044300

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 57-136972 A	24 August 1982	(Family: none)	
WO 2017/163877 A1	28 September 2017	US 2019/0107165 A1 claims, examples	
		CN 108884894 A	
JP 06-041340 A	15 February 1994	US 5196261 A claims	
		EP 526153 A1	
		CA 2074888 A	
		HK 1000012 A	
		CN 1072942 A	
		TW 205021 B	
		CA 2074888 A1	
JP 2013-063378 A	11 April 2013	(Family: none)	
JP 2006-111877 A	27 April 2006	US 2006/0079635 A1 claims, paragraph [0086], examples	
		EP 1647562 A1	
		DE 102004049591 A	
		KR 10-2006-0052176 A	
		CN 1760330 A	
		AT 432302 T	
		BR PI 0504325 A	
		ES 2325542 T	
		RU 2005131305 A	
		MX PA 05010891 A	
		CA 2522921 A1	
JP 11-203941 A	30 July 1999	(Family: none)	
WO 2022/260180 A1	15 December 2022	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/044300

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; C09D 201/00(2006.01)i
FI: C09D175/04; C09D201/00

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））
C09D175/04; C09D201/00

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 57-136972 A (日本発条株式会社) 24.08.1982 (1982-08-24) 特許請求の範囲、実施例	7-10, 12-13
X	WO 2017/163877 A1 (中央発條株式会社) 28.09.2017 (2017-09-28) 特許請求の範囲、実施例	1-4, 6-10, 12-13
X	JP 06-041340 A (ソマール株式会社) 15.02.1994 (1994-02-15) 特許請求の範囲	1-4, 7-10
X	JP 2013-063378 A (王子ホールディングス株式会社) 11.04.2013 (2013-04-11) 特許請求の範囲	7-10
X	JP 2006-111877 A (バイエル・マテリアルサイエンス・アクチェンゲゼルシャフト) 27.04.2006 (2006-04-27) 特許請求の範囲、［００７２］、実施例	1-5, 7-11
A	JP 11-203941 A (古河電気工業株式会社) 30.07.1999 (1999-07-30) 全文	1-13

☑ 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
18.01.2024	30.01.2024

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）
水野　明梨 4Z 5085

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/044300

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
P, X	WO 2022/260180 A1 (日本発條株式会社) 15.12.2022 (2022-12-15) 特許請求の範囲、実施例	1-13

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/JP2023/044300

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 57-136972 A	24.08.1982	（ファミリーなし）	
WO 2017/163877 A1	28.09.2017	US 2019/0107165 A1 claims, examples CN 108884894 A	
JP 06-041340 A	15.02.1994	US 5196261 A claims EP 526153 A1 CA 2074888 A HK 1000012 A CN 1072942 A TW 205021 B CA 2074888 A1	
JP 2013-063378 A	11.04.2013	（ファミリーなし）	
JP 2006-111877 A	27.04.2006	US 2006/0079635 A1 claims, [0086], examples EP 1647562 A1 DE 102004049591 A KR 10-2006-0052176 A CN 1760330 A AT 432302 T BR PI0504325 A ES 2325542 T RU 2005131305 A MX PA05010891 A CA 2522921 A1	
JP 11-203941 A	30.07.1999	（ファミリーなし）	
WO 2022/260180 A1	15.12.2022	（ファミリーなし）	