

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B1)

(11) 特許番号

特許第5910804号  
(P5910804)

(45) 発行日 平成28年4月27日(2016.4.27)

(24) 登録日 平成28年4月8日(2016.4.8)

(51) Int.Cl.		F I
<b>C09D 175/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C09D 175/04
<b>C09D 175/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C09D 175/06
<b>C09D 175/08</b>	<b>(2006.01)</b>	C09D 175/08
<b>C09D 133/14</b>	<b>(2006.01)</b>	C09D 133/14
<b>C09D 7/12</b>	<b>(2006.01)</b>	C09D 7/12

請求項の数 10 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-8463 (P2016-8463)  
 (22) 出願日 平成28年1月20日 (2016.1.20)  
 審査請求日 平成28年1月29日 (2016.1.29)  
 (31) 優先権主張番号 特願2015-86105 (P2015-86105)  
 (32) 優先日 平成27年4月20日 (2015.4.20)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000222118  
 東洋インキSCホールディングス株式会社  
 東京都中央区京橋三丁目7番1号  
 (72) 発明者 田中 直宏  
 東京都中央区京橋三丁目7番1号 東洋インキSCホールディングス株式会社内  
 (72) 発明者 梅沢 三雄  
 東京都中央区京橋三丁目7番1号 東洋インキSCホールディングス株式会社内  
 (72) 発明者 吉川 猛  
 東京都中央区京橋三丁目7番1号 東洋インキSCホールディングス株式会社内

審査官 増永 淳司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 常温硬化型塗料組成物、および風力発電機のブレード

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水酸基価が50～300mg KOH/g、ガラス転移温度が10～80、質量平均分子量が1万～100万、酸価が1～30mg KOH/gであるアクリル系樹脂(A)の溶液と、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールおよびポリカーボネートポリオールからなる群より選ばれる少なくとも一種のポリオール成分(B)と、ポリイソシアネート化合物(C)とを含有し、

前記ポリオール成分(B)の数平均分子量が500～2000であり、

前記アクリル系樹脂(A)と前記ポリオール成分(B)との質量比が30:70～80:20であり、

前記ポリイソシアネート化合物(C)のイソシアネート基と、アクリル系樹脂(A)の水酸基とポリオール成分(B)の水酸基の合計との比率、NCO/OHが2～3であることを特徴とする風力発電機のブレード用常温硬化型塗料組成物。

【請求項2】

アクリル系樹脂(A)の溶液が、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、ジオキサソ、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ヘキサソ、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、ソルベントナフサ、ジエチレングリコールジメチルエーテルアセタート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート、酢酸エチル、および酢酸ブチルからなる群より選ばれる少なくとも一種の溶剤にアクリル系樹脂

(A)が溶解している溶液である、請求項1記載の風力発電機のブレード用常温硬化型塗料組成物。

【請求項3】

ポリオール成分(B)の水酸基価が130～400 mg KOH/gであることを特徴とする請求項1または2記載の風力発電機のブレード用常温硬化型塗料組成物。

【請求項4】

アクリル系樹脂(A)の酸価が2～10 mg KOH/gであることを特徴とする請求項1～3いずれか1項に記載の風力発電機のブレード用常温硬化型塗料組成物。

【請求項5】

ポリイソシアネート化合物(C)がHDI系のポリイソシアネート化合物であることを特徴とする請求項1～4いずれか1項に記載の風力発電機のブレード用常温硬化型塗料組成物。

10

【請求項6】

酸化チタン(D)をさらに含有することを特徴とする請求項1～5いずれか1項に記載の風力発電機のブレード用常温硬化型塗料組成物。

【請求項7】

塗料組成物の全固形分100質量%中に、酸化チタン(D)を5～25質量%含有することを特徴とする請求項6項に記載の風力発電機のブレード用常温硬化型塗料組成物。

【請求項8】

アクリル系樹脂(A)が、紫外線安定性アクリル系モノマーを必須とするアクリル系モノマーから形成されてなることを特徴とする、請求項1～7いずれか1項に記載の風力発電機のブレード用常温硬化型塗料組成物。

20

【請求項9】

風力発電機のブレード基材と、前記ブレード基材表面を被覆する塗膜とを有する風力発電機のブレードであって、前記塗膜が、請求項1～8いずれか1項に記載の風力発電機のブレード用常温硬化型塗料組成物から形成されてなる常温硬化塗膜である、風力発電機のブレード。

【請求項10】

風力発電機のブレード基材と、前記ブレード基材表面を被覆する硬化塗膜とを有する風力発電機のブレードの製造方法であって、

30

風力発電機のブレード基材の表面に、請求項1～8いずれか1項に記載の風力発電機のブレード用常温硬化型塗料組成物を塗工し、常温にてアクリル系樹脂(A)とポリオール成分(B)とポリイソシアネート化合物(C)とを反応させ、前記風力発電機のブレード基材の表面に硬化塗膜を形成する、風力発電機のブレードの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、常温硬化型塗料組成物に関する。また、本発明は、風力発電機のブレード基材の表面に常温硬化型塗料組成物から形成してなる塗膜を設けた風力発電機のブレードに関する。

40

【背景技術】

【0002】

風力発電は二酸化炭素を排出しないクリーンなエネルギーとして普及している。風力発電機は、支柱と、ブレードと呼ばれる羽などから構成されており、ブレードが風を受けて回転することで発電するものである。

【0003】

発電効率の向上のため、近年、ブレードの長さは30mを越える大型のものが増加している。ブレードの長さは長くなるほど高速に回転し、ブレード先端部では時速で500kmに達することもある。そのため、雨や砂塵などの衝突による衝撃は非常に大きく、ブレード基材を保護している塗膜が損傷したり剥がれたりする。また、ブレードが高速回転す

50

るほど、撓みが大きくなり、ブレードを保護するための塗膜にクラックが入るなどの問題を抱えている。このような状況の中、ブレードを保護する塗膜は、5年も持たずに剥がれたり、クラックが入るなど大きく損傷したりする。その結果、ブレード基材にまで損傷が及び、発電効率が低下するため、短期間のうちに再塗装などの補修を余儀なくされる事態が発生している。

しかし、風力発電機は海上や山間部など、資材の輸送や搬入に不便な地域に設置されることが多く、さらに大型の装置であるため、補修にかかるコストや労力は大変に大きなものとなっている。

#### 【0004】

そのため、雨滴や砂塵との耐衝撃に優れ、ブレードの撓みに追従できる柔軟性を有した、補修までの期間が長期に亘る塗料が望まれている。また、長期間紫外線に曝されることになるので、紫外線耐性も必要不可欠な特性である。さらに、ブレードは大型であるため、オープンのような加温装置を使用できるケースは少なく、常温かつ短期間での乾燥、硬化が必須となってくる。

#### 【0005】

特許文献1には、フッ素系樹脂とポリエステル樹脂とを使用する塗料が開示されている。特許文献2～7には、アクリル系樹脂の利用が開示されている。特許文献8、10にはアクリル系樹脂、その他樹脂の利用が開示されている。

また、特許文献9には水系のアクリル系樹脂の利用が開示されている。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0006】

【特許文献1】特開2012-26338号公報

【特許文献2】CNA102153943

【特許文献3】CNA102260440

【特許文献4】CNA101613564

【特許文献5】CNA103694854

【特許文献6】CNA103725129

【特許文献7】WO2009/111227

【特許文献8】US2009/0220795

【特許文献9】特開2010-106117号公報

【特許文献10】WO2015/111709

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0007】

特許文献1記載の発明の場合、フッ素系樹脂を使用しており、再塗装性が悪い。

一方、特許文献2～8記載の塗料では、アクリル系樹脂についてほとんど具体的な記載はない。特許文献9は風力発電機用という用途を開示しない。特許文献10は本願の優先権主張の基礎とした出願の後に公開されたものである。

#### 【0008】

このような状況を鑑みて、本発明は、短時間の常温での乾燥、硬化においても、耐衝撃性と撓みに追従する柔軟性（伸び、耐折り曲げ性）を両立し、長期屋外での環境に耐える紫外線耐性を有し、再塗装性にもすぐれた塗料を提供することにある。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0009】

本発明は、水酸基価が50～300mg KOH/g、ガラス転位温度が10～80、質量平均分子量が1万～100万、酸価が1～30mg KOH/gであるアクリル系樹脂（A）と、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールおよびポリカーボネートポリオールからなる群より選ばれる少なくとも一種のポリオール成分（B）と、ポリイソシアネート化合物（C）を有する、常温硬化型塗料組成物に関する。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 0 】

ポリオール成分 ( B ) の水酸基価は 1 3 0 ~ 4 0 0 m g K O H / g であることが好ましい。

ポリオール成分 ( B ) の数平均分子量は 5 0 0 ~ 2 0 0 0 であることが好ましい。

## 【 0 0 1 1 】

アクリル系樹脂 ( A ) とポリオール成分 ( B ) との質量比が 3 0 : 7 0 ~ 8 0 : 2 0 であることが好ましい。

アクリル系樹脂 ( A ) の酸価は 2 ~ 1 0 m g K O H / g であることが好ましい。

## 【 0 0 1 2 】

ポリイソシアネート化合物 ( C ) は H D I 系のポリイソシアネート化合物であることが好ましい。 10

ポリイソシアネート化合物 ( C ) のイソシアネート基 ( 以下、N C O と略すこともある ) と、アクリル系樹脂 ( A ) の水酸基とポリオール成分 ( B ) の水酸基 ( 以下、O H と略すこともある ) の合計との比率、N C O / O H が 1 . 3 ~ 2 . 5 であることが好ましい。

## 【 0 0 1 3 】

本発明の常温硬化型塗料組成物は、酸化チタン ( D ) をさらに含有することが好ましく、前記塗料の全固形分 1 0 0 質量 % 中に、酸化チタン ( D ) を 5 ~ 2 5 重量 % 含有することが好ましい。

## 【 0 0 1 4 】

本発明の常温硬化型塗料組成物は、風力発電機のブレード用であることが好ましい。 20

## 【 0 0 1 5 】

さらに本発明は、基材と、前記基材の表面を被覆する塗膜とを有する部材であって、前記塗膜が、前記本発明に記載の常温硬化型塗料組成物から形成されてなる常温硬化塗膜である、部材に関する。

## 【 0 0 1 6 】

さらにまた本発明は、風力発電機のブレード基材と、前記ブレード基材表面を被覆する塗膜とを有する風力発電機のブレードであって、前記塗膜が、前記本発明に記載の常温硬化型塗料組成物から形成されてなる常温硬化塗膜である、風力発電機のブレードに関する。

## 【 0 0 1 7 】

さらに本発明は、基材と、前記基材の表面を被覆する硬化塗膜とを有する部材の製造方法であって、 30

基材の表面に、前記本発明の常温硬化型塗料組成物を塗工し、常温にてアクリル系樹脂 ( A ) とポリオール成分 ( B ) とポリイソシアネート化合物 ( C ) とを反応させ、前記基材の表面に硬化塗膜を形成する、部材の製造方法に関する。

## 【 0 0 1 8 】

さらにまた本発明は、風力発電機のブレード基材と、前記ブレード基材表面を被覆する硬化塗膜とを有する風力発電機のブレードの製造方法であって、

風力発電機のブレード基材の表面に、前記本発明の常温硬化型塗料組成物を塗工し、常温にてアクリル系樹脂 ( A ) とポリオール成分 ( B ) とポリイソシアネート化合物 ( C ) とを反応させ、前記風力発電機のブレード基材の表面に硬化塗膜を形成する、風力発電機のブレードの製造方法に関する。 40

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 1 9 】

本発明により、良く伸び、耐衝撃性、耐折り曲げ性、紫外線耐性に優れる塗膜形成可能な常温硬化型塗料組成物を提供することができた。本発明の常温硬化型塗料組成物は、屋外で使用する高速運動体の被覆に好適に用いられ、さらに、本発明の常温硬化型塗料組成物は、風力発電機のブレード用塗料組成物として好適であり、本発明の常温硬化型塗料組成物により、耐衝撃性、柔軟性、紫外線耐性に優れる風力発電機のブレードを提供できる。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0020】

本発明の常温硬化型塗料組成物について説明する。

本発明の常温硬化型塗料組成物は、アクリル系樹脂(A)とポリオール成分(B)とポリイソシアネート化合物(C)とを含有する。

本発明でいう常温硬化型とは、例えば5～40の温度で、例えば1日から7日の乾燥時間で硬化し得ることである。以下、本発明の常温硬化型塗料組成物を、「本発明の塗料組成物」と略記することがありうる。

## 【0021】

本発明の塗料組成物に含まれるアクリル系樹脂(A)の水酸基価(以下、OH価と略すこともある)は50～300(mg KOH/g)であり、100～200(mg KOH/g)であることが好ましい。水酸基価が300(mg KOH/g)以下の場合、塗料が高粘度化し難く塗工性が良好となり、また塗膜が硬くなりすぎ過ぎず、適度な柔軟性を発現できる。水酸基価が50(mg KOH/g)以上の場合、適度な架橋密度の丈夫な塗膜により雨滴や砂塵の衝突による損傷の発生を抑制する。

10

## 【0022】

本発明の塗料組成物に含まれるアクリル系樹脂(A)のガラス転移温度(Tg)は10～80であり、20～40であることが好ましい。ガラス転移温度が80以下であることによって、塗膜が適度に柔軟になるので、ブレードの撓みに追従できるようにでき、塗膜にクラックなどの損傷が生じ難くなる。ガラス転移温度が10以上であることによ

20

## 【0023】

なお、ここでのガラス転移温度とは、アクリル系樹脂を乾燥させて固形分100%にした樹脂について、示差走査熱量分析(DSC)によって計測したガラス転移温度のことを示す。例えば、ガラス転移温度は、試料約10mgを秤量したサンプルを入れたアルミニウムパンと、試料を入れていないアルミニウムパンとをDSC装置にセットし、これを窒素気流中で、液体窒素を用いて-50まで急冷処理し、その後、20/分で200まで昇温し、DSC曲線をプロットする。このDSC曲線の低温側のベースライン(試験片に転移および反応を生じない温度領域のDSC曲線部分)を高温側に延長した直線と、ガラス転移の階段状変化部分の曲線の勾配が最大になるような点で引いた接線との交点から、補外ガラス転移開始温度(Tig)を求め、これをガラス転移温度として求めることができる。本発明のガラス転移温度は、上記の方法により測定した値を記載している。

30

## 【0024】

本発明の塗料組成物に含まれるアクリル系樹脂(A)の質量平均分子量は1万以上、100万以下であることが好ましく、さらに2万以上15万以下であることがより好ましい。質量平均分子量が100万以下のアクリル系樹脂(A)を用いることにより、塗料の高粘度化を効果的に抑制し、塗工性を向上できる。質量平均分子量を1万以上のアクリル系樹脂(A)を用いることにより、塗膜の強度を向上でき、耐摩耗性を向上できる。

## 【0025】

なお、上記の質量平均分子量は、アクリル系樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレン換算の値である。例えば、カラム(昭和電工(株)製KF-805L、KF-803L、及びKF-802)の温度を40として、溶離液としてTHFを用い、流速を0.2ml/minとし、検出をRI、試料濃度を0.02%とし、標準試料としてポリスチレンを用いて行ったものである。本発明の数平均分子量は、上記の方法により測定した値を記載している。

40

## 【0026】

本発明の塗料組成物に含まれるアクリル系樹脂(A)の酸価は1～30(mg KOH/g)であり、2～10(mg KOH/g)であることが好ましく、さらに3～5(mg KOH/g)であることがより好ましい。アクリル系樹脂(A)の酸価が上記範囲にあると

50

、アクリル系樹脂（A）の水酸基とポリイソシアネート化合物（C）中のイソシアネート基との反応に対し触媒作用が発現する。つまり、アクリル系樹脂（A）の酸価が1～30（mg KOH/g）の場合は、架橋速度が早さと塗料のポットライフを良好なバランスとすることができる。

【0027】

耐候性を向上するため、塗料組成物に含まれるアクリル系樹脂（A）に紫外線吸収剤、光安定化剤、酸化防止剤等を結合してもよいし、塗料組成物に紫外線吸収剤、光安定化剤、酸化防止剤等を添加してもよい。

【0028】

紫外線吸収剤は、例えば、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、トリアジン系、サリチル酸エステル系などが好ましい。

紫外線吸収剤の具体例としては、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-ドデシルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクタデシルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-5-クロロベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-メチル-4-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-メチル-5-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-5-メトキシベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-[4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン-2-イル]-5-(オクチルオキシ)フェノール、2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-(ヘキシルオキシ)フェノール、フェニルサリチレート、p-オクチルフェニルサリチレートなどが挙げられる。紫外線吸収剤は、単独あるいは2種以上組み合わせて使用できる。

【0029】

光安定化剤は、ヒンダードアミン系化合物が好ましい。

光安定化剤は、具体的には、例えばコハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ[{6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル}{(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}ヘキサメチレン]{2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル}イミノ}、N,N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン-2,4-ビス[N-ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ]-6-クロロ-1,3,5-トリアジン縮合物、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバレート、2-(3,5-ジ-tert-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)などが挙げられる。光安定化剤は、単独あるいは2種以上組み合わせて使用できる。

【0030】

酸化防止剤は、モノフェノール系、ビスフェノール系、高分子型フェノール系、硫黄系、および燐酸系の化合物などが好ましい。

酸化防止剤は、具体的には、例えば2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニゾール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール

10

20

30

40

50

、2, 2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレン-ビス-(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデン-ビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、3, 9-ビス[{1, 1-ジメチル-2-{(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}エチル}]<sub>2</sub>, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]-ウンデカン、1, 1, 3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス-{メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート}メタン、ビス{(3, 3'-ビス-4'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチルフェニル)ブチリックアシッド}グルコールエステル、ジラウリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジステアリルチオプロピオネート、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、4, 4'-ブチリデン-ビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェニル-ジ-トリデシル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(オクタデシルホスファイト)、トリスジフェニルホスファイト、ジイソデシノレペンタエリスリトールジホスファイト、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナスレン-10-オキサイド、10-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナスレン-10-オキサイド、10-デシロキシ-9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナスレン、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2, 6-ジ-tert-メチルフェニル)ホスファイト、2, 2-メチレンビス(4, 6-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイトなどが挙げられる。酸化防止剤は、単独あるいは2種以上組み合わせで使用できる。

#### 【0031】

本発明でいうアクリル系樹脂(A)とは、一般式 $CH_2 = CR_1 - CO - OR_2$ で表されるアクリル系モノマーを重合してなる樹脂である。前記一般式中、 $R_1$ は水素原子もしくはメチル基であり、 $R_2$ は水酸基もしくは炭素数1から20の炭化水素基を示す。前記炭化水素基は、水酸基等の置換基を有することができる。

本発明のアクリル系樹脂(A)は、例えば、カルボキシル基を有するアクリル系モノマー(i)と、水酸基を有するアクリル系モノマー(ii)と、必要に応じて水酸基もカルボキシル基も有さないアクリル系モノマー(iii)とを重合し、得ることができる。

#### 【0032】

カルボキシル基を有するアクリル系モノマー(i)としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などが挙げられる。

#### 【0033】

水酸基を有するアクリル系モノマー(ii)としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、紫外線吸収性アクリル系モノマーである2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール等などが例示できる。この水酸基を有するアクリル系モノマー(ii)由来の水酸基は、後述するポリイソシアネート化合物(C)と常温で反応し、硬化塗膜を形成する機能を担う。

#### 【0034】

水酸基もカルボキシル基も有さないアクリル系モノマー(iii)としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、iso-ブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、iso-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタ

10

20

30

40

50

クリレート、オクチルメタクリレート等が挙げられる。

また、水酸基もカルボキシル基も有さないアクリル系モノマー (iii) の1つとして、紫外線安定性アクリル系モノマーであるメタクリル酸 1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチルピペリジニル、メタクリル酸, 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニル等も使用することができる。

【0035】

さらに、前記一般式にて示されるアクリル系モノマー以外のアクリル系モノマーとして、更にアクリルアミド、メタアクリルアミド、アクリルニトリル、メタアクリルニトリル、N - メチロールアクリルアミド、N - アルキロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、ジアセトンメタクリルアミド、アクロレイン、メタアクロレイン、グリシジルメタクリレートなどのモノマーも使用できる。

10

その他、酢酸ビニル、ビニルエーテル、プロピオン酸ビニル、スチレン等もアクリル系樹脂 (A) の形成に適宜使用することができる。

【0036】

これらのモノマーを常法に従いラジカル重合させて、アクリル系樹脂 (A) を得ることができる。反応方法に何ら制限はなく、溶液重合、塊状重合、乳化重合などの公知の重合法で行うことができるが、反応のコントロールが容易であることや直接次の操作に移れることから溶液重合が好ましい。

溶剤としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、セロソルブ、酢酸エチル、酢酸ブチルなど、本発明の樹脂が溶解するものであれば何ら制限は無く、単独でも、複数の溶媒を混合しても良い。また、重合反応の際に使用される重合開始剤もベンゾイルパーオキシド、アセチルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、ラウロイルパーオキシドなどの有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ系開始剤など公知のものを用いることができ、特に制限は無い。また、(メタ)アクリル系共重合体 (b1 - 1) の場合において、例えば(メタ)アクリル系モノマーとして、1種類のみを用いてもよいし、複数種類の化合物を併用してもよい。

20

【0037】

ポリオール成分 (B) について説明する。

本発明で使用するポリオール成分 (B) は、イソシアネート基と反応可能な水酸基を2個以上有する、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオールから選ばれる少なくとも1種であり、塗膜に摩耗性、柔軟性を付与するために用いられる。ポリオール成分 (B) は、例えば、直鎖の末端、または分岐した末端にイソシアネート基と反応可能な水酸基を2個以上有するポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオールである。中でも、得られる塗膜の摩耗性、柔軟性のバランスの点からポリエステルポリオールが好適である。

30

【0038】

ポリエステルポリオールとして具体的には、ジカルボン酸の少なくとも1種と、多価アルコール、多価フェノール、またはこれらのアルコキシ変性物等のポリオールの少なくとも1種とをエステル化して得られる末端水酸基含有エステル化合物が挙げられる。

40

ジカルボン酸の例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、1, 5 - ナフタル酸、p - オキシ安息香酸、p - (ヒドロキシ)安息香酸、1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライ酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等のジカルボン酸等が挙げられる。

【0039】

多価アルコールの例としては、1, 3 - プロパンジオール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、2 - メチル - 1, 4 - ブタンジオール、1, 2 - ジメチル - 1, 4 - ブタンジオール、2 - エチル - 1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、2 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 3 - ペンタンジオール、3 - エチル - 1,

50

5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、2 - メチル - 1, 6 - ヘキサジオール、3 - メチル - 1, 6 - ヘキサジオール、1, 7 - ヘプタンジオール、2 - メチル - 1, 7 - ヘプタンジオール、3 - メチル - 1, 7 - ヘプタンジオール、4 - メチル - 1, 7 - ヘプタンジオール、1, 8 - オクタンジオール、2 - メチル - 1, 8 - オクタンジオール、2 - エチル - 1, 8 - オクタンジオール、3 - メチル - 1, 8 - オクタンジオール、4 - メチル - 1, 8 - オクタンジオール、1, 9 - ノナンジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、シクロヘキサジメタノール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、トリメチロールプロパン、1, 1, 1 - トリメチロールプロパンエチレングリコール、グリセリン、エリスリトール、キシリトール、ソルビトール、マンニトール等が挙げられる。

10

## 【0040】

多価フェノールの例としては、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、ヘキシルレゾルシン、トリヒドロキシベンゼン、ジメチロールフェノール等が挙げられる。

## 【0041】

水酸基を2個以上有する市販品のポリエステルポリオールとしては、例えば、株式会社クラレ製のクラレポリオールP - 510、P - 1010、P - 2010、P - 3010、P - 4010、P - 5010、P - 6010、P - 2011、P - 2012、P - 520、P - 1020、P - 2020、P - 1012、P - 2012、P - 530、P - 2030、F - 510、F - 1010、F - 2010、F - 3010、N - 2010等が挙げられる。

20

## 【0042】

また、ポリエーテルポリオールの例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリアルキレングリコールが挙げられる。

水酸基を2個以上有する市販のポリエーテルポリオールとしては、例えば、保土谷化学工業株式会社製のPTG1000、PTG2000、PTG3000、三菱化学株式会社製のPTMG650、PTMG850、PTMG1000、PTMG1300、PTMG1500、PTMG1800、PTMG2000、PTMG3000、三洋化成株式会社製のサンニックスPP1000、サンニックスPP2000、サンニックスPP3000等が挙げられる。

30

## 【0043】

また、ポリカーボネートポリオールの例としては、下記一般式で表されるポリカーボネートジオールが挙げられる。



(R: アルキル鎖、ジエチレングリコール等)

水酸基を2個以上有する市販のポリカーボネートポリオールとしては、例えば、株式会社クラレ製のクラレポリオールC - 590、C - 1090、C - 2090、C - 3090等が挙げられる。

ポリオール化合物は、1種、もしくは2種以上を組み合わせで使用することができる。

40

## 【0044】

ポリオール成分(B)は数平均分子量が500~2000が好ましく、800~1500がよりこの好ましい。数平均分子量が500以上であることで、十分な柔軟性を付与することができる、2000以下で高い架橋度を有するため好ましい。

また、水酸基価については、50以上が好ましく、150以上がより好ましい。水酸基価が50以上であることで、高い架橋度を有するため摩耗性が向上し、150以上であれば、さらに架橋度を高めることができるため、摩耗性がさらに向上する。したがって、数平均分子量が800~1500、水酸基価が150以上であることがより好ましい。

## 【0045】

本発明の塗料組成物は、アクリル系樹脂(A)とポリオール成分(B)とを30:70

50

～ 80 : 20 (質量比) で含むことが好ましい。つまり、アクリル系樹脂 (A) とポリオール成分 (B) との合計 100 質量% 中に、ポリオール成分 (B) は 20 ～ 70 質量% 含むことが好ましい。ポリオール成分 (B) を 20 質量% 以上含有することで、耐摩耗性や柔軟性が向上する。また、ポリオール成分 (B) を 70 質量% 以下の範囲で含有することで、塗装性や耐候性が向上する。

【0046】

ポリイソシアネート化合物 (C) について説明する。

ポリイソシアネート化合物 (C) は、アクリル系樹脂 (A) とポリオール成分 (B) を架橋させ、強靱で且つ伸張性、柔軟性、耐擦傷性、長期耐候性を有する耐候性樹脂層を形成するために用いられる。

10

【0047】

用いられるポリイソシアネート化合物 (C) の例としては、ヘキサメチレンジイソシアネート (以下、HDI と略すこともある)、イソホロンジイソシアネート (以下、IPDI と略すこともある)、キシリレンジイソシアネート (以下、XDI と略すこともある) 等を挙げることができる。また、変性体としてアダクト型、2 官能プレポリマー型、ビュレット型、イソシアヌレート型等が挙げられる。

【0048】

特に、ポリイソシアネート化合物 (C) がヘキサメチレンジイソシアネート系の化合物である場合には、常温環境下においても、より短期間にて強靱な塗膜を得ることができ、また得られる耐候性樹脂層が経時で褐色に変色することを防ぐため好ましい。さらにアダクト体が、常温環境下でさらに短期間にて強靱な塗膜を得ることができるため、より好ましい。

20

ポリイソシアネート化合物は、1 種、もしくは 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

【0049】

塗膜強度を向上できるという点で、ポリイソシアネート化合物 (C) の量は、アクリル系樹脂 (A) の水酸基とポリオール成分 (B) の水酸基を合計した水酸基 1 個に対して、イソシアネート基が 1.3 ～ 2.5 個の範囲で存在するような量であることが好ましく、さらには 1.5 ～ 2.2 個の範囲であることが好ましい。

【0050】

塗料組成物は、無色であってもよいし、着色成分が含有されていても良いが、特に酸化チタン (D) を含有することが好ましい。塗料組成物の固形 100 質量% 中、酸化チタン (D) を 5 ～ 25 質量% 含有することが好ましく、5 ～ 15 質量% 含有することがより好ましい。固形分 100 質量% 中、酸化チタン (D) を 5 質量% 以上含有することで、酸化チタンが有する紫外線吸収能により、得られる硬化塗膜が時間の経過に伴い、黄色や褐色に変色することをより防ぐことができる。塗膜の強靱性の観点から、固形分 100 質量% 中、酸化チタン (D) を 25 質量% 以下とすることが好ましい。

30

【0051】

酸化チタン以外の着色成分として、既知の有機顔料、無機顔料、染料などを含有することができ、酸化チタンおよびこれら着色成分は単独または複数種類を併用しても良い。

40

【0052】

塗料組成物は、後述する有機系粒子、無機系粒子をさらに含有することができる。これらの平均粒子径は 1 μm 以上であることが好ましく、配合量は塗料組成物の固形分 100 % 中、これら、平均粒子径が 1 μm 以上の粒子を 1 ～ 40 % 含有することができ、8 ～ 20 % 含有することがより好ましい。

これらの粒子を含有することによって、塗膜の硬度や柔軟性を制御したり、防眩性を付与することができる。

【0053】

有機系粒子の具体例としては、ポリメチルメタアクリレート樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ナイロン (登録商標) 樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂、フェノ

50

ール樹脂、ユリア樹脂、シリコン樹脂、メタクリレート樹脂、アクリレート樹脂などのポリマー粒子、あるいは、セルロースパウダー、ニトロセルロースパウダー、木粉、古紙粉、米粉、澱粉などの粒子が挙げられる。有機系粒子は、1種類を用いてもよいし、2種類以上を併用して用いてもよい。

【0054】

前記ポリマー粒子は、乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法、ソープフリー重合法、シード重合法、マイクロサスペンション重合法などの重合法により得ることができる。また、前記有機系粒子は、その特性を損なわない程度に不純物を含んでいてもよい。また、粒子の形状は、粉末状、粒状、顆粒状、平板状、繊維状など、どのような形状であってもよい。

10

【0055】

無機系粒子の具体例としては、シリカ、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、タルクなど、本発明に用いられる酸化チタン(D)以外の一般的な無機系粒子を用いることができる。無機系粒子は、1種類を用いてもよいし、2種類以上を併用して用いてもよい。また、有機系粒子と併用して用いてもよい。

【0056】

また、前記無機系粒子は、塗膜の硬度や柔軟性の改質や防眩性の効果を損なわない程度に不純物を含んでいてもよい。また、粒子の形状は、粉末状、粒状、顆粒状、平板状、繊維状など、どのような形状であってもよい。

【0057】

また、塗料組成物は、必要に応じて、本発明による効果を妨げない範囲で、架橋促進剤を添加してもよい。架橋促進剤はアクリル系樹脂(A)の水酸基やポリオール成分(B)の水酸基と、ポリイソシアネート化合物(C)のイソシアネートによるウレタン結合反応を促進する触媒としての役割を果たす。架橋促進剤としては、スズ化合物、金属塩、塩基などが挙げられ、具体的にはオクチル酸スズ、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズジラウレート、塩化スズ、オクチル酸鉄、オクチル酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、トリエチルアミン、トリエチレンジアミンなどが挙げられる。これらは、単独または組み合わせて用いることができる。

20

【0058】

また、塗料組成物は、必要に応じて、本発明による効果を妨げない範囲で、充填剤、チクソトロピー付与剤、老化防止剤、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、熱伝導性改良剤、可塑剤、ダレ防止剤、防汚剤、防腐剤、殺菌剤、消泡剤、レベリング剤、硬化剤、増粘剤、顔料分散剤、シランカップリング剤等の各種の添加剤を添加してもよい。

30

【0059】

塗料組成物は、溶剤を含み得る。

溶剤としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル等のアルコール類、

アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン等の芳香族類、ソルベントナフサなどの石油系溶剤、ジエチレングリコールジメチルエーテルアセタート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、などの内から樹脂組成物の組成に応じ適当なものを使用できるが、沸点が100 ~ 200 のものを好ましく用いることができ、さらに120 ~ 180 であることがより好ましい。沸点が100 よりも低いと、スプレーで塗装する際に、溶剤が揮発しやすく、均質な塗膜を作成することが難しくなる。沸点が200 よりも高いと、溶剤を乾燥しづらくなる。なお、溶剤は2種以上用いてもよい。

40

【0060】

本発明の常温硬化型塗料組成物は、屋外で使用する部材の表面被覆に好適に使用される

50

。具体的には、屋外で使用する部材（基材）の表面に常温硬化型塗料組成物を塗工したり、または下塗り剤が塗工されており、屋外で使用する部材の表面に塗工したりする。

特に本発明の常温硬化型塗料組成物は、屋外で使用する高速運動体の被覆に好適に用いられる。屋外で使用する高速運動体としては、風力発電機のブレード、電車、自動車、航空機、ロケット等が挙げられる。

屋外で使用する高速運動体の基材（＝塗装の対象物）としては、GFRP（ガラス強化繊維強化プラスチック）やCFRP（炭素繊維強化プラスチック）などのFRP、鉄、銅、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼などの金属類、ポリプロピレン、ポリイミドなどの樹脂成形品等が挙げられる。またこれらには、ポリエステル樹脂やエポキシ樹脂などの下塗り剤が塗工されていても良い。

10

#### 【0061】

基材の表面、または下塗り剤が塗工されている基材の表面に、塗料組成物を塗工する方法としては、以下のような方法を挙げることができる。即ち、具体的にはスプレーコーター、刷毛、ローラー等を使用して塗工することができる。これらの装置・方法で塗料組成物を塗布し、常温乾燥により溶剤を揮散させることで、塗膜を形成することができる。

形成される塗膜の厚みは、20～500 $\mu$ mであることが好ましく、50～300 $\mu$ mであることがより好ましい。

#### 【0062】

本発明の風力発電機のブレード（V）について説明する。

本発明の風力発電機のブレード（V）は、前記したようにアクリル系樹脂（A）とポリイソシアネート化合物（C）とを含有する常温硬化型塗料組成物から形成される塗膜でブレード基材が被覆される。

20

ブレード基材の表面を、本発明の常温硬化型塗料組成物の硬化塗膜で被覆することにより、雨滴や砂塵といった衝突物や紫外線などからブレード基材を保護し、長期間に亘って、発電効率を高水準に保つことが可能となる。

#### 【0063】

本発明の風力発電ブレードは、基材の表面、または下塗り剤が塗工されている基材の表面に塗料組成物を塗工した後、常温で乾燥硬化し、基材を硬化塗膜で被覆することにより、得ることができる。

#### 【実施例】

30

#### 【0064】

以下、実施例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例によって限定されるものではない。なお、実施例中、部は質量部を、％は質量％をそれぞれ示す。

#### 【0065】

<アクリル系樹脂A-1溶液>

冷却管、攪拌装置、温度計、窒素導入管を備えた4つ口フラスコに、メタクリル酸メチル35.0部、メタクリル酸1.5部、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル139.0部、メタクリル酸n-ブチル319.5部、メタクリル酸1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジニル5部、プロピレングリコール1-モノメチルエーテル2アセタート500部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら100℃まで昇温した。次いで、アゾビスイソブチロニトリルを2.5部加えて2時間重合反応を行った。次いで、アゾビスイソブチロニトリルを転化率が98％以上となるまで1時間毎に0.5部加えて重合反応を行い、転化率が98％以上を確認後、プロピレングリコール1-モノメチルエーテル2アセタート250部で希釈することにより、質量平均分子量が200,000、Tgが34℃、酸価2(mgKOH/g)、水酸基価が120(mgKOH/g)、固形分40％のアクリル系樹脂A-1溶液を得た。

40

#### 【0066】

なお、質量平均分子量、ガラス転移温度、酸価、水酸基価は、下記に記述するようにして測定した。

50

## 【 0 0 6 7 】

< 質量平均分子量 ( M w ) の測定 >

M w の測定は、前述した G P C ( ゲルパーミエーションクロマトグラフィー ) によって求めた。

## 【 0 0 6 8 】

< ガラス転移温度 ( T g ) の測定 >

ガラス転移温度の測定は、前述した示差走査熱量測定 ( D S C ) 法により求めた。

なお、T g 測定用の試料は、上記のアクリル系樹脂溶液を 1 5 0 で約 1 5 分、加熱し、乾固させたものを用いた。

## 【 0 0 6 9 】

< 酸価 ( A V ) の測定 >

共栓三角フラスコ中に試料 ( 樹脂の溶液 : 約 5 0 % ) 約 1 g を精密に量り採り、トルエン / エタノール ( 容量比 : トルエン / エタノール = 2 / 1 ) 混合液 1 0 0 m l を加えて溶解する。これに、フェノールフタレイン試液を指示薬として加え、3 0 秒間保持する。その後、溶液が淡紅色を呈するまで 0 . 1 N アルコール性水酸化カリウム溶液で滴定する。酸価は次式により求めた。酸価は樹脂の乾燥状態の数値とした ( 単位 : m g K O H / g )

$$\text{酸価 ( m g K O H / g )} = \{ ( 5 . 6 1 1 \times a \times F ) / S \} / ( \text{不揮発分濃度} / 1 0 0 )$$

ただし、S : 試料の採取量 ( g )

a : 0 . 1 N アルコール性水酸化カリウム溶液の消費量 ( m l )

F : 0 . 1 N アルコール性水酸化カリウム溶液の力価

## 【 0 0 7 0 】

< 水酸基価 ( O H V ) の測定 >

共栓三角フラスコ中に試料 ( 樹脂の溶液 : 約 5 0 % ) 約 1 g を精密に量り採り、トルエン / エタノール ( 容量比 : トルエン / エタノール = 2 / 1 ) 混合液 1 0 0 m l を加えて溶解する。更にアセチル化剤 ( 無水酢酸 2 5 g をピリジンで溶解し、容量 1 0 0 m l とした溶液 ) を正確に 5 m l 加え、約 1 時間攪拌した。これに、フェノールフタレイン試液を指示薬として加え、3 0 秒間持続する。その後、溶液が淡紅色を呈するまで 0 . 1 N アルコール性水酸化カリウム溶液で滴定する。

水酸基価は次式により求めた。水酸基価は樹脂の乾燥状態の数値とした ( 単位 : m g K O H / g ) 。

$$\text{水酸基価 ( m g K O H / g )} = [ \{ ( b - a ) \times F \times 2 8 . 2 5 \} / S ] / ( \text{不揮発分濃度} / 1 0 0 ) + D$$

ただし、S : 試料の採取量 ( g )

a : 0 . 1 N アルコール性水酸化カリウム溶液の消費量 ( m l )

b : 空実験の 0 . 1 N アルコール性水酸化カリウム溶液の消費量 ( m l )

F : 0 . 1 N アルコール性水酸化カリウム溶液の力価

D : 酸価 ( m g K O H / g )

## 【 0 0 7 1 】

< アクリル系樹脂 A - 2 ~ A - 1 7 >

表 1 に示す組成にて、アクリル系樹脂 A - 1 と同様にして、アクリル系樹脂を得た。

## 【 0 0 7 2 】

10

20

30

40

【表 1】

表1:アクリル系樹脂(A)

	組成	AIBN	Tg	質量平均 分子量	OH価 酸価	
					OH価 mgKOH/g	酸価
A-1	MMA/MAA/2-HEMA/n-BMA/FA711MM=7/0.3/27.8/63.9/1	0.5	34	200,000	120	2
A-2	MMA/MAA/2-HEMA/n-BMA/FA711MM=6.7/0.6/27.8/63.9/1	0.5	34	210,000	120	4
A-3	MMA/MAA/2-HEMA/n-BMA/FA711MM=7/1.5/27.8/62.7/1	0.5	34	210,000	120	10
A-4	MMA/MAA/2-HEMA/n-BMA/FA711MM=6.7/0.6/27.8/63.9/1	2.5	34	40,000	120	4
A-5	MMA/MAA/2-HEMA/n-BMA/FA711MM=6.7/0.6/27.8/63.9/1	0.8	34	800,000	120	4
A-6	MMA/MAA/4HBA/n-BMA/FA711MM=6.7/0.6/18.8/72.9/1	0.5	14	210,000	120	4
A-7	CHMA/MAA/2-HEMA/n-BMA/FA711MM=50.6/0.6/27.8/20/1	0.5	62	210,000	120	4
A-8	CHMA/MAA/4HBA/n-BMA/FA711MM=54/0.6/24.4/20/1	0.5	34	210,000	95	4
A-9	CHMA/MAA/2-HEMA/n-BMA/FA711MM=6/0.6/34.8/57.6/1	0.5	34	210,000	150	4
A-10	2-EHMA/MAA/2-HEMA/n-BMA/FA711MM=10/0.6/57.9/30.5/1	0.5	34	210,000	250	4
A-11	MMA/MAA/2-HEMA/n-BMA/FA711MM=20/0.6/3/75.4/1	0.15	34	130,000	13	4
A-12	MMA/MAA/LMA/2-HEMA/FA711MM=5/0.6/12.3/81.1/1	0.5	34	230,000	350	4
A-13	MMA/MAA/LMA/4HBA/FA711MM=20/0.6/47.6/30.8/1	0.4	-30	270,000	120	4
A-14	MMA/MAA/2-HEMA/FA711MM=70.6/0.6/27.8/1	0.4	90	270,000	120	4
A-15	MMA/MAA/2-HEMA/n-BMA/FA711MM=5.6/0.6/27.8/65/1	5.0	34	5,000	120	4
A-16	MMA/MAA/2-HEMA/n-BMA/FA711MM=5.6/0.6/27.8/65/1	0.05	34	1,200,000	120	4
A-17	MMA/2-HEMA/n-BMA/FA711MM=6.2/27.8/65/1	0.5	34	210,000	120	0

10

20

30

40

表 1 中の記号は以下の通り。MMA：メタクリル酸メチル	
MMA：メタクリル酸	
2-HEMA：メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル	
n-BMA：メタクリル酸 n-ブチル	
FA711MM：メタクリル酸 1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジニル	
CHMA：メタクリル酸シクロヘキシル	
2-EHMA：メタクリル酸 2-エチルヘキシル	
4HBA：アクリル酸4-ヒドロキシブチル	
LMA：メタクリル酸ラウリル	
AIBN：アゾビスイソブチロニトリル	10
【0074】	
<ポリオール成分(B)>	
B1：株式会社クラレ製 ポリエステルポリオール F-510	
水酸基価 336 Mn 500	
B2：株式会社クラレ製 ポリエステルポリオール F-1010	
水酸基価 165 Mn 1000	
B3：株式会社クラレ製 ポリエステルポリオール F-3010	
水酸基価 55 Mn 3000	
B4：株式会社クラレ製 ポリエステルポリオール P-510	
水酸基価 220 Mn 500	20
B5：株式会社クラレ製 ポリエステルポリオール P-1010	
水酸基価 112 Mn 1000	
B6：株式会社クラレ製 ポリエステルポリオール P-5010	
水酸基価 22 Mn 5000	
B7：三菱化学株式会社製 ポリエーテルポリオール PTMG-650	
水酸基価 169 Mn 650	
B8：三菱化学株式会社製 ポリエーテルポリオール PTMG-1000	
水酸基価 112 Mn 1000	
B9：三菱化学株式会社製 ポリエーテルポリオール PTMG-3000	
水酸基価 37 Mn 3000	30
B10：三洋化成株式会社製 ポリエーテルポリオール サンニックスPP-1000	
水酸基価 112 Mn 1000	
B11：株式会社クラレ製 ポリカーボネートポリオール C-590	
水酸基価 224 Mn 500	
B12：株式会社クラレ製 ポリカーボネートポリオール C-1090	
水酸基価 112 Mn 1000	
【0075】	
<ポリイソシアネート化合物C1溶液>	
ヘキサメチレンジイソシアネートのアダクト体を、酢酸エチルで75%に希釈し、ポリイソシアネート化合物C1溶液を得た。ポリイソシアネート化合物B1のイソシアネート基の含有量は16.7質量%である。	40
<ポリイソシアネート化合物C2溶液>	
ヘキサメチレンジイソシアネートのヌレート体を、酢酸エチルで75%に希釈し、ポリイソシアネート化合物B2溶液を得た。ポリイソシアネート化合物C2のイソシアネート基の含有量は21.2質量%である。	
<ポリイソシアネート化合物C3溶液>	
イソホロンジイソシアネートのヌレート体を、酢酸エチルで75%に希釈し、ポリイソシアネート化合物B3溶液を得た。ポリイソシアネート化合物C3のイソシアネート基の含有量は17.1質量%である。	
【0076】	50

## [ 実施例 1 ]

アクリル系樹脂 A - 1 溶液 : 120 g ( 48 g のアクリル系樹脂 A - 1 を含む ) とポリオール成分 B 1 : 32 g と酸化チタン ( D ) : 20 g とを混合した後、ポリイソシアネート化合物 C 1 溶液 : 196.9 g ( 147.7 g のポリイソシアネート化合物 C 1 含む。147.7 g 中のイソシアネート基の含有量は 24.7 g ) を混合し、 $\text{NCO/OH} = 2$  の塗料組成物を得た。

なお、 $\text{NCO/OH}$  は以下のようにして求める。即ち、

$$\text{NCO/OH} = (\text{ポリイソシアネート化合物の質量} \times \text{イソシアネート基の含有量} \% \times 0.01 / 42) / (\text{水酸基含有化合物の質量} \times \text{水酸基価} / 56100)$$

塗料組成物について、後述する方法に従い、ポットライフ、塗装性、耐摩耗性、耐折り曲げ性、伸び率、および耐候性を評価した。結果を表 2 に示す。

## 【 0077 】

[ 実施例 2 ~ 5 1 ]、[ 比較例 1 ~ 7、9、10 ]

表 2 ~ 5 に示す組成にて、実施例 1 と同様にして塗料組成物を得、同様に評価した。

## 【 0078 】

[ 比較例 8 ]

アクリル系樹脂 A - 17 溶液 : 120 g ( 48 g のアクリル系樹脂 A - 17 を含む ) とポリオール B 12 : 32 g と酸化チタン ( D ) : 20 g との混合液にジオクチル錫ラウレート : 0.1 g を混合し、ポリイソシアネート化合物 C 1 溶液 : 112 g ( 84 g のポリイソシアネート化合物 C 1 含む。84 g 中のイソシアネート基の含有量は 14 g ) を混合した以外は、実施例 1 と同様にして塗料組成物を得、同様に評価した。

## 【 0079 】

< ポットライフの評価 >

25 でポリイソシアネート化合物溶液を配合した後、同温度でゲル化するまでの時間を測定した。

5 : 24 時間以上

4 : 12 時間以上 ~ 24 時間未満

3 : 4 時間以上 ~ 12 時間未満

2 : 2 時間以上 ~ 4 時間未満

1 : 2 時間未満

## 【 0080 】

< 塗装性の評価 >

表面がゲルコート処理されている GFRP 基材 ( 日本ポリエステル株式会社製、製品名エポライト平板 ) の表面に、得られた塗料組成物をスプレー塗装によって塗布し、25 の大気下において溶剤を乾燥させ、その後、25、3日間エージング処理し塗料を硬化させ、膜厚 100 μm の塗膜を設け、塗工物を作成し、塗膜状態を目視にて評価した。

5 : ゆず肌の発生がなく、平滑な塗膜。

1 : ゆず肌の発生が認められる、凹凸な塗膜。

## 【 0081 】

< 摩耗量の測定 >

塗装性の評価の場合と同様、25、3日間エージングして得た風力発電機ブレードについて、テーバー摩耗試験機 ( T A B E R 社製 ) を用い、摩耗輪 ( C S - 10 ) 2 輪使用、1Kg 荷重にて 1000 回転試験後の質量の減少量を測定した。

## 【 0082 】

< 耐候性の測定 >

塗装性の評価の場合と同様、25、3日間エージングして得た塗工物について、スガ試験機社製スーパーキセノンウェザーメーター ( ブラックパネル温度 63、降雨 12 分 / 60 分サイクル ) にて試験を行い、1000 時間の曝露試験後の色変化を評価した。

5 : E が 2 以下

4 : E が 2 超 ~ 3 以下

10

20

30

40

50

- 3 : E が 3 超 ~ 4 以下
- 2 : E が 4 超 ~ 5 以下
- 1 : E が 5 超

**【 0 0 8 3 】**

< 折り曲げ性の測定 >

表面がゲルコート処理されている G F R P 基材の代わりに、ポリエステルフィルム（東レ（株）製、ルミラー S 1 0、厚み 1 8 8 μ m）を用いた以外は風力発電機ブレードの作成と同様にして、塗料組成物を塗布・乾燥・硬化した。

硬化塗膜付きポリエステルフィルムを 1 8 0 度に 4 0 回、折り曲げた。塗膜表面にひび割れの有無を確認した。

- 5 : 割れ無し
- 4 : 細かい割れが僅かに存在
- 3 : 細かい割れが多く存在
- 2 : 細かい割れが多く、大きい割れが僅かに存在
- 1 : 大きい割れ多く存在

**【 0 0 8 4 】**

< 伸びの測定 >

表面がゲルコート処理されている G F R P 基材の代わりに、表面が剥離処理されている剥離 P E T フィルムを用いた以外は風力発電機ブレードの作成と同様にして、塗料組成物を塗布・乾燥・硬化した。

硬化後、塗膜を剥離フィルムから剥がし、縦 4 0 m m、横 1 0 m m、厚み 1 0 0 μ m の試験片を作成した。

前記試験片について、テンシロン試験機（オリエンテック社製、製品名 R T E - 1 2 1 0）を用い、引っ張り速度 5 m m / m i n で、伸び率を測定した。

t 1 = 治具で挟まれた試験片の試験開始時の長さ

t 2 = 破断時の治具間の長さ

$$\text{伸び率}(\%) = (t 2 / t 1) \times 1 0 0$$

**【 0 0 8 5 】**

10

20

【表 2】

表 2.

	アクリル系樹脂 (A)				ポリオール成分 (B)			化合物 C1 配合量 (部)	NCO/OH 比	ホットライフ	塗装性	摩耗量 (mg)	耐候性	耐折り曲げ性	伸び率 (%)
	Tg	Mw	OH価 mgKOH/g	酸価	配合量 (部)	Mn	OH価 mgKOH/g								
1						B1	500	336	147.7	2	3	3.8	5	3	80
2						B2	1000	165	99.1	2	4	3.9	5	5	155
3						B3	3000	55	67.5	2	4	6.3	5	5	161
4						B4	500	220	114.7	2	4	4.9	5	4	86
5						B5	1000	112	83.8	2	4	6.1	5	4	160
6	A-2	210000	120	4	48	B6	5000	22	58.0	2	4	7.3	5	5	203
7						B7	650	169	100.2	2	4	4.9	5	3	90
8						B8	1000	112	83.8	2	4	6.2	5	3	110
9						B9	3000	37	62.3	2	4	7.1	5	4	153
10						B10	1000	112	83.8	2	4	6.1	5	4	106
11						B11	500	224	116.0	2	3	4.3	5	4	79
12						B12	1000	112	83.8	2	4	5.3	5	3	93
13	A-1	34	200000	120	2	48			99.1	2	4	4.5	5	5	142
14	A-3	34	210000	120	10	48	B2	1000	99.1	2	3	3.2	5	5	138
15	A-4	34	40000	120	4	48			99.1	2	4	4.2	5	5	129

実施例

\* 1 表中の配合量は固形分 (g) を表す。

\* 2 化合物 C1 : ポリイソシアネート化合物 C1

\* 3 それぞれ平均粒子径 0.27 μm の酸化チタンを 20 部含む。

【表 3】

表 3.

	アクリル系樹脂 (A)				ポリオール成分 (B)			化合物 C 1 配合量 (部)	NCO/OH 比	ポットライフ	塗装性	摩耗量 (mg)	耐候性	耐折り曲げ性	伸び率 (%)
	Ig	Mw	OH価		Mn	OH価 mgKOH/g	配合量 (部)								
			mgKOH/g	配合量 (部)											
16	A-5	34	800000	120	4	48			2	3	5	6.3	5	5	162
17	A-6	14	210000	120	4	48	B3	3000	55	32	68	7.6	5	5	173
18	A-7	62	210000	120	4	48						6.3	5	4	85
19	A-8	34	210000	95	4	48					104.1	4.9	5	4	91
20	A-9	34	210000	150	4	48	B4	500	220	32	127.8	4.3	5	4	88
21	A-10	34	210000	250	4	48					170.8	3.9	5	3	73
22	A-1	34	200000	120	2	48	B12	1000	112	32	83.9	5.8	5	4	92
23	A-3	34	210000	120	10	48					83.9	5.6	5	4	103
24						16.0					111.9	5.4	5	3	224
25						26.4					107.7	5.3	5	5	198
26						36.0					103.9	4.6	5	5	174
27	A-2	34	210000	120	4	68.0	B2	1000	165	12.0	91.0	6.8	5	3	59
28						61.6					93.5	5.4	5	4	78
29						54.4					96.5	4.2	5	4	97
30						48					49.6	7.8	5	4	175

実施例

\* 1 表中の配合量は固形分 (g) を表す。

\* 2 化合物 C 1 : ポリイソシアネート化合物 C 1

\* 3 それぞれ平均粒子径 0.27 μm の酸化チタンを 20 部含む。

【表 4】

	アクリル系樹脂 (A)				ポリオール成分 (B)			化合物 (C)		NCO/OH 比	ポット ライフ	塗装性	摩耗量 (mg)	耐候性	耐折り 曲げ性	伸び率 (%)
	Tg	Mw	OH価 mgKOH/g	酸価 mgKOH/g	配合量 (部)	Mw	OH価 mgKOH/g	配合量 (部)	配合量 (部)							
31									74.3	1.5	4	5	6.2	5	5	168
32									114.0	2.3	4	5	3.4	5	5	148
33	A-2	210000	120	4	48	1000	165	32	148.7	3	3	5	3.2	5	5	135
34									58.5	1.5	3	5	8.6	5	4	95
35									78.0	2	3	5	7.6	5	4	81
36									96.8	2	3	5	8.8	5	4	101
37					32			48	179.1	2	3	5	3.4	4	3	65
38	A-4	40000	120	4	60	500	336	20	124.9	2	3	5	3.8	5	4	62
39					48			32	111.1	1.5	3	5	5.8	5	3	86
40					48			32	185.1	2.5	3	5	3.3	5	3	66
41	A-4	40000	120	4	48	500	336	32	87.5	1.5	3	5	6.9	5	3	87
42									116.7	2	3	5	5.9	5	3	70
43	A-4	40000	120	4	48	500	336	32	144.7	2	3	5	8.0	5	4	65
44	A-2	210000	120	4	32	3000	37	48	50.0	2	4	5	7.2	4	5	125
45					60			20	71.1	2	4	5	6.3	5	4	130

表 4.

\* 1 表中の配合量は固形分 (g) を表す。

\* 2 化合物 (C) : ポリイソシアネート化合物 (C)

\* 3 C 1 : ポリイソシアネート化合物 C 1

\* 4 C 2 : ポリイソシアネート化合物 C 2

\* 5 C 3 : ポリイソシアネート化合物 C 3

\* 6 それぞれ平均粒子径 0.27 μm の酸化チタンを 2.0 部含む。

【表 5】

表 5.

	アクリル系樹脂 (A)						ポリオール成分 (B)			化合物 C1 配合量 (部)	NCO/OH 比	酸化チタン (D) 配合量	ポットライフ	塗装性	摩耗量 (mg)	耐候性	耐折り曲げ性	伸び率 (%)
	Tg	Mw	OH価 mgKOH/g	酸価	配合量 (部)	Min	OH価 mgKOH/g	配合量 (部)										
実施例	46				60			40	124	2	0	4	5	3.5	3	5	190	
	47	A-2	34	210000	120	4	36	165	24	74	2	40	4	5	6.3	5	3	122
	48				60			40	201	2	0	4	5	3.7	4	5	171	
	49	A-9	34	210000	150	4	36	336	24	121	2	40	3	5	2.8	3	4	113
54																		
50				48			32	198	2	20	2	5	1	3.6	5	3	40	
比較例	51				48			32	53	2	20	5	5	15.7	5	5	173	
	1	A-11	34	130000	13	4	48	165	1000	B2	2	20	2	3.6	5	3	40	
																		48
	2	A-12	34	230000	350	4	48	55	3000	B3	2	20	4	5	18.4	5	230	
	3	A-13	-30	270000	120	4	48	220	500	B4	2	20	4	5	5.7	5	1	29
	4	A-14	90	270000	120	4	48	115	115		2	20	4	5	10.8	5	2	41
	5	A-15	34	5000	120	4	48	115	115		2	20	1	1	4.0	5	4	101
	6	A-16	34	1200000	120	4	48	112	1000	B12	2	20	5	5	23.0	4	4	145
	7	A-17	34	210000	120	0	48	112	1000	B12	2	20	1	5	5.3	4	4	123
	8	A-17	34	210000	120	0	48	なし			2	20	4	5	10.6	4	2	18
9	A-2	34	210000	120	4	80	なし			2	20	4	5	11.1	4	2	15	
10	A-4	34	40000	120	4	80	なし			2	20	4	5		4	2	15	

\* 1 表中の配合量は固形分 (g) を表す。

\* 2 化合物 C1 : ポリイソシアネート化合物 C1

\* 3 比較例 8 はジオクチル錫ジラウリレートを含む。

表2、3、4、5に示すように、実施例1～5は最適な水酸基価、酸価、質量平均分子量、ガラス転移温度を有したアクリル系樹脂と、ポリオール成分を含有する常温硬化型塗料組成物であるため、耐摩耗性、柔軟性、耐候性に優れる。そのため、摩耗試験による摩耗量が少なく、耐折り曲げ性が良好で、伸び率が大きい。しかも、ポットライフが長く、塗装性は良好であることから塗膜は平滑な状態である。

#### 【0090】

一方、表5に示すように、比較例1は含まれるアクリル系樹脂の水酸基価が50 mg KOH / g 未満であるため、架橋密度が不足し、十分な耐摩耗性が得られない。比較例2は含まれるアクリル系樹脂の水酸基価が300 mg KOH / g を超えるため、塗料が高粘度化して、均一な塗膜が得られない。また、塗膜が硬くなりすぎ、柔軟性を損ない、伸び率の低下や折り曲げ試験では割れが発生する。比較例3は含まれるアクリル系樹脂のガラス転移温度が10 未満であるため、塗膜が柔らかくなりすぎ、十分な耐摩耗性が得られない。比較例4は含まれるアクリル系樹脂のガラス転移温度が80 以上を超えるため、塗膜が硬くなりすぎ、柔軟性を損ない、折り曲げ試験で大きい割れが発生する。比較例5は含まれるアクリル系樹脂の質量平均分子量が1万未満なので、塗膜強度が不足し、十分な耐摩耗性が得られない。比較例6は含まれるアクリル系樹脂の質量平均分子量が100万を超えるので、塗料が高粘度化して、均一な塗膜が得られない。比較例7は含まれるアクリル系樹脂が酸価を有しないため、架橋速度が不足し、常温硬化では十分な耐衝撃性が得られない。比較例8は含まれるアクリル系樹脂が酸価を有しないが、触媒を添加したので、常温でも良好な架橋速度が得られる。しかし、ポットライフが極端に短くなり、実用領域にはない。比較例9、10はポリオールを成分に加えていないため、耐摩耗性が悪く、柔軟性も劣り、伸び率の低下や折り曲げ試験での割れが生じる。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0091】

本発明の常温硬化型塗料組成物は、耐衝撃性、柔軟性、紫外線耐性に優れるので、風力発電機のブレードの他、強いエロージョンが発生するような、屋外で使用する高速運動体である、客車、機関車、貨車、新幹線、リニアモーターカー等の鉄道車輛分野、自動車分野、航空機分野、ロケット分野などに利用することができる。

#### 【要約】

【課題】 本発明は、短時間の常温での乾燥、硬化においても、耐衝撃性と撓みに追従する柔軟性を両立し、長期屋外での環境に耐えうる紫外線耐性を有し、再塗装性にもすぐれた塗料を提供することにある。

【解決手段】 水酸基価が50～300 mg KOH / g、ガラス転位温度が10～80、質量平均分子量が1万～100万、酸価が1～30 mg KOH / gであるアクリル系樹脂(A)と、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールおよびポリカーボネートポリオールからなる群より選ばれる少なくとも一種のポリオール成分(B)と、ポリイソシアネート化合物(C)を有する、常温硬化型塗料組成物。

【選択図】 なし

## フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I  
F 0 3 D 80/00 (2016.01) F 0 3 D 11/00 A

(56) 参考文献 特開 2010 - 106117 (JP, A)  
特開 2013 - 203952 (JP, A)  
特開平 10 - 259354 (JP, A)  
特開平 2 - 105879 (JP, A)  
特開昭 61 - 53366 (JP, A)  
米国特許出願公開第 2009 / 220795 (US, A1)  
特開平 1 - 92276 (JP, A)  
特開 2013 - 216777 (JP, A)  
特開 2011 - 153204 (JP, A)  
特開 2012 - 26338 (JP, A)

(58) 調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 0 9 D 1 7 5 / 0 4  
C 0 9 D 7 / 1 2  
C 0 9 D 1 3 3 / 1 4  
C 0 9 D 1 7 5 / 0 6  
C 0 9 D 1 7 5 / 0 8  
F 0 3 D 8 0 / 0 0