

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5765491号
(P5765491)

(45) 発行日 平成27年8月19日(2015.8.19)

(24) 登録日 平成27年6月26日(2015.6.26)

(51) Int.Cl.	F I	
C09D 133/26 (2006.01)	C09D 133/26	
C09D 5/00 (2006.01)	C09D 5/00	D
C09D 5/02 (2006.01)	C09D 5/02	
C09K 3/10 (2006.01)	C09K 3/10	R
B05D 7/00 (2006.01)	C09K 3/10	D

請求項の数 6 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-549016 (P2014-549016)	(73) 特許権者	000006714
(86) (22) 出願日	平成26年3月20日 (2014.3.20)		横浜ゴム株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2014/057903		東京都港区新橋5丁目36番11号
(87) 国際公開番号	W02014/148636	(74) 代理人	100080159
(87) 国際公開日	平成26年9月25日 (2014.9.25)		弁理士 渡辺 望稔
審査請求日	平成26年12月26日 (2014.12.26)	(74) 代理人	100090217
(31) 優先権主張番号	特願2013-60502 (P2013-60502)		弁理士 三和 晴子
(32) 優先日	平成25年3月22日 (2013.3.22)	(74) 代理人	100152984
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 伊東 秀明
早期審査対象出願		(74) 代理人	100148080
			弁理士 三橋 史生
		(72) 発明者	松田 揚子
			神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水系プライマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アニオン性官能基とカチオン性官能基とを有するアクリル系ポリマーを含有する水溶液であり、

前記アクリル系ポリマーの量が15質量%であり20 であるときの粘度が800 mPa・s未満であり、

前記アクリル系ポリマーを製造する際に使用されるモノマーが、カチオン性官能基含有重合性モノマーとしての(メタ)アクリルアミド、並びに、アニオン性官能基含有重合性モノマーとしての、(メタ)アクリルアミドt-ブチルスルホン酸、その塩、及び、 $CH_2=C(R^1-R^3-(SO_3X)_a$ で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種のみであり、前記式中、 R^1 は水素原子又はメチル基であり、 R^3 は鎖状又は分岐状の脂肪族炭化水素基であり、Xは水素原子又はアルカリ金属であり、aは1又は2であり、

前記アニオン性官能基含有重合性モノマーが有するアニオン性官能基と前記カチオン性官能基含有重合性モノマーが有するカチオン性官能基のモル比が2:98~16:84である、水系プライマー。

【請求項2】

前記アクリル系ポリマーが、水中で前記カチオン性官能基含有重合性モノマー及び前記アニオン性官能基含有重合性モノマーを重合させることによって製造される、請求項1に記載の水系プライマー。

【請求項3】

前記アクリル系ポリマーを製造する際に使用される重合開始剤が、過硫酸アンモニウム及び/又はアゾビスシアノ吉草酸である請求項 1 又は 2 に記載の水系プライマー。

【請求項 4】

前記アクリル系ポリマーの重量平均分子量が、5,000～50,000である請求項 1～3 のいずれかに記載の水系プライマー。

【請求項 5】

ウレタン系シーラントに使用される請求項 1～4 のいずれかに記載の水系プライマー。

【請求項 6】

被着体がモルタルである請求項 1～5 のいずれかに記載の水系プライマー。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は水系プライマーに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、建築用プライマーとしてゴムラテックスや樹脂エマルジョンが使用されている。

本願出願人はこれまでにケト基および/またはアルデヒド基と親水性基とを有する自己乳化型樹脂等を含有するシーリング材用水系プライマー組成物（特許文献1）を提案している。

【先行技術文献】

20

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2011-046920号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、従来のようなラテックスやエマルジョンから得られるプライマーは耐水性が低いという問題点を本願発明者は見出した。これはエマルジョン等に含まれるエマルジョン粒子が高分子であったりその粒子径が大きい場合、モルタルのような被着体にしみ込まないためと考えられた。

30

そこで、本願発明は耐水性、接着性に優れる水系プライマーの提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、アニオン性官能基とカチオン性官能基とを有するアクリル系ポリマーを含有し、前記アクリル系ポリマーの量が15質量%でありかつ20 であるときの粘度が800 mPa・s未満である水溶液が、耐水性、接着性に優れるプライマー層となることを見出し、本発明を完成させた。

【0006】

すなわち、本発明は、下記1～9を提供する。

1. アニオン性官能基とカチオン性官能基とを有するアクリル系ポリマーを含有する水溶液であり、

40

前記アクリル系ポリマーの量が15質量%であり20 であるときの粘度が800 mPa・s未満である、水系プライマー。

2. 前記アニオン性官能基が、スルホン酸又はその塩である上記1に記載の水系プライマー。

3. 前記カチオン性官能基が、アミド基である上記1又は2に記載の水系プライマー。

4. 前記アニオン性官能基と前記カチオン性官能基のモル比が2:98～16:84である上記1～3のいずれかに記載の水系プライマー。

5. 前記アクリル系ポリマーが、水中でアニオン性官能基を有するビニル系モノマー

50

とカチオン性官能基を有するビニル系モノマーとを少なくとも含むモノマーを重合させることによって製造される、上記1～4のいずれかに記載の水系プライマー。

6. 前記アクリル系ポリマーを製造する際に使用される重合開始剤が、過硫酸アンモニウム及び/又はアゾビスシアノ吉草酸である上記1～5のいずれかに記載の水系プライマー。

7. 前記アクリル系ポリマーの重量平均分子量が、5,000～50,000である上記1～6のいずれかに記載の水系プライマー。

8. ウレタン系シーラントに使用される上記1～7のいずれかに記載の水系プライマー。

9. 被着体がモルタルである上記1～8のいずれかに記載の水系プライマー。

10

【発明の効果】

【0007】

本発明の水系プライマーは耐水性、接着性に優れる。

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明について以下詳細に説明する。

本発明の水系プライマーは、アニオン性官能基とカチオン性官能基とを有するアクリル系ポリマーを含有する水溶液であり、前記アクリル系ポリマーの量が15質量%であり20であるときの粘度が800mPa・s未満である、水系プライマーである。

本発明の水系プライマーは、アクリル系ポリマーを含むことによって、耐水性、接着性に優れる。

20

本発明の水系プライマーは、アクリル系ポリマーを含有する水溶液であり、アクリル系ポリマーの量が15質量%であり20での水系プライマーの粘度が800mPa・s未満であることは、系内のアクリル系ポリマーの分子量が小さいことを示し、このことから、アクリル系ポリマーが被着体（例えば、モルタル）にしみ込むみやすいこと、及び/又は、上述のアニオン性官能基とカチオン性官能基とが被着体と相互作用及び/又は反応することによって、被着体とプライマー層との耐水性、接着性に優れると考えられる。

また、本発明の水系プライマーを用いてプライマー層を形成する際、水系プライマーから水分が除去されると、アクリル系ポリマーが有する、アニオン性官能基とカチオン性官能基とが会合して塩を形成し、これによってプライマー層自体が強固になり、耐水性に優れると考えられる。

30

また、上述のアニオン性官能基とカチオン性官能基とがシーラントと相互作用及び/又は反応することによって、シーラントとプライマー層との耐水性、接着性に優れると考えられる。

なお上記のメカニズムは本願発明者の推測であり、メカニズムが上記以外のものであっても本発明の範囲内である。

【0009】

アクリル系ポリマーについて以下に説明する。

本発明の水系プライマーに含有されるアクリル系ポリマーは、アニオン性官能基とカチオン性官能基とを有する両性のポリマーであり、その主鎖が(メタ)アクリル系樹脂である。(メタ)アクリルは、アクリル及びメタクリルのうち的一方又は両方であることを意味する。

40

本発明において、アクリル系ポリマーを形成する全モノマーの50モル%以上が例えば、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルアミン基(いわゆる(メタ)アクリルアミド系モノマーに由来)及び(メタ)アクリロイルオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を有するモノマーであるのが好ましい態様の1つとして挙げられる。また、アクリル系ポリマーの主鎖は(メタ)アクリル樹脂であるのが好ましい態様の1つとして挙げられる。

【0010】

アニオン性官能基は主鎖と直接又は有機基を介して結合することができる。カチオン性

50

官能基も同様である。

本発明において、有機基としては、例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子のようなヘテロ原子を有してもよい炭化水素基が挙げられる。炭化水素基としては、例えば、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、これらの組み合わせが挙げられる。炭化水素基は、鎖状、分岐状のいずれでもよく、不飽和結合を有してもよい。

アクリル系ポリマーは、少なくとも側鎖にアミド基及びスルホン酸基を有するのが好ましい態様の1つとして挙げられる。

【0011】

アニオン性官能基は、耐水性、接着性により優れ、被着体（例えばモルタル）への親和性に優れるという観点から、スルホン酸（スルホン酸基、スルホ基）又はその塩（例えば、ナトリウム塩、カリウム塩のようなアルカリ金属塩）であるのが好ましい。

10

カチオン性官能基は、耐水性、接着性により優れるという観点から、アミド基であるのが好ましい。

本発明において、アミド基（広義のアミド基）は $-CONH_2$ （狭義のアミド基）、 $-CONHR$ （Rは炭化水素基である。炭化水素基は上記と同義である。）又は $-CONR_2$ （Rは炭化水素基である。炭化水素基は上記と同義である。）を意味する（以下同様）。

【0012】

なお、本発明において、アクリル系ポリマーが1つの側鎖又は末端において $-CONH$ （例えば、上記の $-CONH-R$ ）又は $-CON$ （例えば、上記の $-CONR_2$ ）及びスルホン酸又はその塩を有する場合、このような基は、カチオン性官能基から除かれ、アニオン性官能基に含まれるものとする。具体的には例えば、上記各式のR（Rが複数ある場合はそのうちの少なくとも一方又は両方）にスルホン酸又はその塩が結合する場合が挙げられる。

20

カチオン性官能基とアニオン性官能基との組み合わせは、得られるプライマー層が水に溶けにくい塩を形成して耐水性、接着性により優れるという観点から、アミド基とスルホン酸又はその塩とであるのが好ましい。

【0013】

アクリル系ポリマー1分子が有する、アニオン性官能基とカチオン性官能基のモル比は、耐水性、接着性により優れ、水系プライマーが水溶液となりやすいという観点から、2:98~16:84であるのが好ましく、4:96~10:90であるのがより好ましく、4:96~5:95であるのがさらに好ましい。

30

アクリル系ポリマー1分子が有する、アニオン性官能基とカチオン性官能基の合計モル数は、耐水性、接着性により優れ、水系プライマーが水溶液となり、濡れ性に優れるという観点から、アクリル系ポリマー1分子を形成するモノマーの全モル数の3%以上100%以下とすることができる。

本発明において、アクリル系ポリマーを製造する際に使用される全モノマーが有する各基の量が、アクリル系ポリマーが有する、アニオン性官能基とカチオン性官能基の量にほぼそのまま反映されるものとする。

また、アクリル系ポリマーが有する、アニオン性官能基とカチオン性官能基はモノマー由来のものであり、重合開始剤由来のものは含まれないものとする。

40

【0014】

アクリル系ポリマーの重量平均分子量は、耐水性、接着性により優れ、水系プライマーが水溶液となり、濡れ性に優れるという観点から、5,000~50,000であるのが好ましく、10000~45000であるのがより好ましく、20000~45000であるのがさらに好ましい。

【0015】

本発明の水系プライマーは、アクリル系ポリマーを含有する水溶液である。本発明においてアクリル系ポリマーは水に溶解している。

【0016】

50

本発明の水系プライマーの粘度は、アクリル系ポリマーの量（固形分）が本発明の水系プライマー中の15質量%でありかつ20 であるとき、800 mPa・s未満であり、耐水性、接着性により優れるという観点から、200～790 mPa・sであるのが好ましく、300～780 mPa・sであるのがより好ましい。

【0017】

本発明の水系プライマーの水の量は、当該水系プライマー中の65～95質量%であるのが好ましく、65～90質量%であるのがより好ましく、70～90質量%であるのがさらに好ましく、80～90質量%であるのが特に好ましい。

アクリル系ポリマー（固形分）の量は、耐水性、接着性により優れるという観点から、当該水系プライマー中の5～35質量%であるのが好ましく、10～35質量%であるのがより好ましく、10～30質量%であるのがさらに好ましく、10～20質量%であるのが特に好ましい。

【0018】

本発明の水系プライマーはその製造について特に制限されない。例えば、水中で重合開始剤の存在下で、アニオン性官能基を有するビニル系モノマーとカチオン性官能基を有するビニル系モノマーとを少なくとも含むモノマーを重合（水溶液重合）させることによって製造することができる。

アニオン性官能基を有するビニル系モノマー（アニオン性官能基含有重合性モノマー）としては、例えば、（メタ）アクリル系モノマー、（メタ）アクリル系モノマーと共重合可能であり（メタ）アクリル系モノマー以外のモノマーが挙げられる。カチオン性官能基を有するビニル系モノマー（カチオン性官能基含有重合性モノマー）も同様である。

（メタ）アクリル系モノマーは、アニオン性官能基又はカチオン性官能基の他に、例えば、 $\text{CH}_2 = \text{CR} -$ （Rは水素原子又はメチル基）、（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリロイルオキシ基を有することができる。（メタ）アクリル系モノマーと共重合可能なモノマーは、アニオン性官能基又はカチオン性官能基の他に、例えば、 $\text{CH}_2 = \text{CR} -$ （Rは水素原子又はメチル基）のようなビニル系官能基を有することができる。

【0019】

カチオン性官能基含有重合性モノマー（（メタ）アクリル系モノマー、これと共重合可能なモノマーを含む。）は、カチオン性官能基を少なくとも1個及びビニル重合性基を少なくとも1個有する化合物であれば特に制限されない。

カチオン性官能基としては、例えば、アミド基（広義のアミド基）が挙げられる。アミド基としては、例えば、 $-\text{CONH}_2$ （狭義のアミド基）、 $-\text{CONHR}$ （Rは炭化水素基である。炭化水素基は上記と同義である。）、 $-\text{CONR}_2$ （Rは炭化水素基である。炭化水素基は上記と同義である。）が挙げられる。 $-\text{CONR}_2$ としては例えば、ジメチルアミド基のようなジアルキルアミド基が挙げられる。

【0020】

ビニル重合性基としては、例えば、 $\text{CH}_2 = \text{CR} -$ （Rは水素原子又はメチル基）のようなビニル系官能基；（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリロイルオキシ基が挙げられる。

カチオン性官能基とビニル重合性基とは単結合で又は有機基を介して結合することができる。有機基は上記と同義である。具体的には例えば、炭素数1～10のアルキル基が挙げられる。 $\text{CH}_2 = \text{CR} -$ と広義のアミド基とが単結合で結合する場合、（メタ）アクリルアミド系モノマーを形成することができる。

【0021】

カチオン性官能基含有重合性モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリルアミド系モノマーが挙げられる。具体的には例えば、式： $\text{CH}_2 = \text{CR}^1 - \text{CONR}^2$ で表される化合物が挙げられる。式中、 R^1 は水素原子又はメチル基であり、 R^2 はそれぞれ独立に水素原子又は炭化水素基である。炭化水素基は上記と同義である。 R^2 のうちの少なくとも一方又は両方が炭化水素基である場合、その炭化水素基にスルホン酸又はその塩が結合する化合物はカチオン性官能基含有重合性モノマーから除かれ、アニオン性官能基含有重合性モ

10

20

30

40

50

ノマーとして取り扱われる。

【0022】

具体的なカチオン性官能基含有重合性モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリルアミド($\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{CONH}_2$)；N-モノアルキル(メタ)アクリルアミド；ジメチルアクリルアミドのようなN,N-ジアルキル(メタ)アクリルアミドが挙げられる。

【0023】

アニオン性官能基含有重合性モノマー((メタ)アクリル系モノマー、これと共重合可能なモノマーを含む。)は、アニオン性官能基を少なくとも1個及びビニル重合性基を少なくとも1個有する化合物であれば特に制限されない。

アニオン性官能基としては、例えば、スルホン酸とその塩が挙げられる。

ビニル重合性基は上記と同義である。アニオン性官能基とビニル重合性基とは単結合で又は有機基を介して結合することができる。有機基は上記と同義である。

【0024】

アニオン性官能基含有重合性モノマーとしては、例えば、式1： $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{CONH}_m-[\text{R}^2-(\text{SO}_3\text{X})_a]_n$ で表される化合物、式2： $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{R}^3-(\text{SO}_3\text{X})_a$ で表される化合物が挙げられる。

式1： $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{CONH}_m-[\text{R}^2-(\text{SO}_3\text{X})_a]_n$

式1中、 R^1 は水素原子又はメチル基であり、 R^2 は炭化水素基である。炭化水素基は上記と同義である。 m は0又は1であり、 n は1又は2であり、 $m+n$ は2である。 X は水素原子又はアルカリ金属(例えば、ナトリウム、カリウム)であり、 a は0又は1であり、 n が2である場合、2つの $\text{R}^2-(\text{SO}_3\text{X})$ は同じでも異なってもよい(ただし、 n が2である場合、2つの a は同時に0ではない。)。1分子中の $-\text{SO}_3\text{X}$ の数は1又は2とすることができる。

【0025】

式2： $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{R}^3-(\text{SO}_3\text{X})_a$

式2中、 R^1 は水素原子又はメチル基であり、 R^3 は炭化水素基である。炭化水素基は上記と同義である。 X は水素原子又はアルカリ金属(例えば、ナトリウム、カリウム)であり、 a は1又は2である。

【0026】

具体的なアニオン性官能基含有重合性モノマーとしては、例えば、アクリルアミドt-ブチルスルホン酸のような上記式1で表される化合物；メタリルスルホン酸 $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}]$ のような上記式2で表される化合物；これらの塩(例えばナトリウム塩)が挙げられる。

【0027】

アニオン性官能基含有重合性モノマーが有するアニオン性官能基とカチオン性官能基含有重合性モノマーが有するカチオン性官能基のモル比は、耐水性、接着性により優れ、水系プライマーが水溶液となり、被着体への濡れ性に優れるという観点から、2：98～16：84であるのが好ましく、4：96～10：90であるのがより好ましく、4：96～5：95であるのがさらに好ましい。

【0028】

アクリル系ポリマーを製造する際に使用される重合開始剤としては、例えば、親水性重合開始剤が挙げられ、具体的には例えば、過硫酸アンモニウム及び/又はアゾビスシアノ吉草酸が挙げられる。重合開始剤の量は従来公知の量とすることができる。

アクリル系ポリマーの製造としては例えば、水に(メタ)アクリル系モノマー、重合開始剤を入れ50～80の条件において攪拌しながら重合させることによって製造することができる。

得られた水溶液をそのまま本発明の水系プライマーとして使用することができる。必要に応じて水分を除去又は添加することができる。

【0029】

本発明の水系プライマーは、上記成分以外に、本発明の目的、効果を損なわない範囲で

10

20

30

40

50

、必要に応じてさらに添加剤を含有することができる。本発明の水系プライマーは水系プライマー組成物であってもよい。添加剤としては、例えば、タッキファイヤー、充填剤、顔料、ブロッキング防止剤、分散安定剤、揺変剤、粘度調節剤、レベリング剤、ゲル化防止剤、光安定剤、老化防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑剤、帯電防止剤、補強材、難燃剤、触媒、消泡剤、増粘剤、分散剤、界面活性剤、レオロジー調整剤が挙げられる。添加剤の量は、特に制限されない。

本発明の水系プライマーは完全無溶剤型（完全無有機溶剤型）、環境対応型とすることができる。

【0030】

本発明の水系プライマーはその製造について特に制限されない。例えば、上述のとおり製造した水溶液に添加剤を混合することによって製造することができる。

10

【0031】

本発明の水系プライマーは、例えば、シーラント（例えば建築用）、接着剤のプライマーとして使用することができる。シーラントとしては例えばウレタン系シーラントが挙げられる。

ウレタン系シーラントを形成するために使用されるウレタン系シーリング材組成物は特に制限されない。例えば、ポリメリックMDI（メチレンジイソシアネート）のようなポリイソシアネートと、ポリプロピレングリコールのようなポリオールとを反応させることによって得られるウレタンプレポリマーを含むウレタン系シーリング材組成物が挙げられる。ウレタンプレポリマーはそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

20

【0032】

本発明の水系プライマーを適用することができる部材（被着体）としては、例えば、ガラス；アルミニウム、陽極酸化アルミニウム、鉄、亜鉛鋼板、銅、ステンレスのような各種金属；モルタルのような多孔質材料；フッ素電着、アクリル電着やフッ素塗装、ウレタン塗装、アクリルウレタン塗装された部材；シリコーン系、変成シリコーン系、ウレタン系、ポリサルファイド系、ポリイソブチレン系のようなシーリング材の硬化物；塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂；NBR、EPDMのようなゴム類が挙げられる。

【0033】

本発明の水系プライマーを被着体の適用する方法は特に制限されない。例えば、塗布、浸漬、スプレーが挙げられる。

30

本発明の水系プライマーを適用したあと、必要に応じてプライマー乾燥工程を設けることができる。プライマー乾燥工程における乾燥温度は5～100とすることができる。乾燥方法は特に制限されない。

【実施例】

【0034】

以下に、実施例を示して本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されない。

<試験体の作製>

被着体として、縦5cm、横5cm、厚さ10mmのモルタルを用いた。下記のとおり製造された水系プライマーを塗布量50g/m²で、被着体の片面の全面に刷毛を用いて塗布し、20の条件下で60分間乾燥させ、プライマー層を得た。被着体を20の条件下に3日間おいて硬化させて試験体（モルタル、プライマー層の積層体）を作製した。

40

<常態クロスカット評価>

上記のとおり作製した試験体を用いて常態クロスカット評価を行った。結果を各表に示す。

まず、試験体の有効面に、1mmの基盤目100個（10×10）を作り、基盤目上にセロハン粘着テープ（幅18mm）を完全に付着させ、テープの一端を塗膜に直角に保ち、瞬間的に引き離す碁盤目剥離試験を行った。碁盤目剥離試験後、試験体に残ったプライマー層の基盤目の数を調べた。

50

< 常態クロスカット評価基準 >

試験体に残ったプライマー層の基盤目数が100、即ち、プライマー層が試験体から全く剥がれなかったものが最も好ましい。95以上であれば実用レベルである。

【0035】

< 耐水クロスカット評価 >

上記のとおり作製した試験体を20 の水中に7日間浸漬する耐水試験を行い、耐水試験後の試験体を用いて上記と同様の基盤目剥離試験を行った。結果を各表に示す。

< 耐水クロスカット評価基準 >

試験体に残ったプライマー層の基盤目数が100、即ち、プライマー層が試験体から全く剥がれなかったものが最も好ましい。60以上であれば実用レベルである。

【0036】

< アクリル系ポリマーの製造 >

第1表、第2表に示す、カチオン性官能基含有重合性モノマーとしてのアクリルアミド、アニオン性官能基含有重合性モノマーとしてのアクリルアミド ϵ -ブチルスルホン酸又はメタリルスルホン酸ナトリウム、及び、重合開始剤(第1表と第2表は主に重合開始剤の種類が異なる。)を同表に示す量(モノマーはモル%、重合開始剤は質量部)で用いた。重合の際使用する水の量は、モノマー全量10質量部に対して90質量部とした。まず、水にモノマー、重合開始剤入れて、70 の条件下で攪拌しながら6時間ラジカル重合を行い、6時間後重合を停止して、アクリル系ポリマーを含有する水溶液を得た。これに得られた水溶液においてアクリル系ポリマーの量(濃度)が15質量%となるように水の量を調整して水系プライマーを製造した。

< アクリル系ポリマーの重量平均分子量 >

上記のとおり得られた水溶液を乾燥させ、乾燥後に得られたアクリル系ポリマーの重量平均分子量を、テトラヒドロフラン(THF)を溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)によって標準ポリスチレン換算で測定した。結果を各表に示す。

< 水系プライマーの粘度 >

上記のとおり得られた水系プライマーの20 での粘度を、B型粘度計を用いて測定した。結果を各表に示す。

【0037】

10

20

30

【 表 1 】

第1表	実施例										比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4		
	モノマー組成(モル比%)													
モノマー	分子量													
アクリルアミド	0.98	0.96	0.9	0.86	0.98	0.96	0.9	0.86	1	0.82	0.7	0.9		
アクリルアミド- γ -チルスルホン酸	0.02	0.04	0.1	0.14	0.02	0.04	0.1	0.14	0	0.18	0.3	0.1		
メタリルスルホン酸Na	1	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←		
モル合計(単位モル)	0.005	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	0.0005		
重合開始剤:アゾビスアノ吉草酸(重量部)	34200	31110	28933	27500	30050	28110	27990	31560	30200	27840	30040	421100		
アクリル系ポリマーの重量平均分子量	550	600	680	730	350	410	540	590	800	910	1800	4500		
15%水溶液粘度(mPas@20°C)	100	100	100	100	100	100	100	100	90	80	65	50		
常態クロスカット評価	60	70	85	80	75	80	80	85	0	15	15	0		
耐水クロスカット評価(20°C水7日間浸漬後)														

第2表	実施例										比較例			
	9	10	11	12	13	14	15	16	5	6	7			
	モノマー組成(モル比%)													
モノマー	分子量													
アクリルアミド	0.98	0.96	0.9	0.86	0.98	0.96	0.9	0.86	0	0.82	0.7	0.7		
アクリルアミド- γ -チルスルホン酸	0.02	0.04	0.1	0.14	0.02	0.04	0.1	0.14	1	0.18	0.3	0.3		
メタリルスルホン酸Na	1	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←		
モル合計(単位モル)	0.005	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←		
重合開始剤:過硫酸アンモニウム(重量部)	21050	17840	18000	16940	18100	16220	17500	18900	21000	20000	18400	18400		
アクリル系ポリマーの重量平均分子量	320	390	430	500	300	320	400	430	450	870	2010	2010		
15%水溶液粘度(mPas@20°C)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	90	85	85		
常態クロスカット評価	80	85	75	75	80	85	75	70	0	15	15	15		
耐水クロスカット評価(20°C水7日間浸漬後)														

【 0 0 3 8 】

第1表、第2表に示されている各成分の詳細は、以下のとおりである。

- ・アクリルアミド：和光純薬社製

10

20

30

40

50

- ・ アクリルアミド t - ブチルスルホン酸：和光純薬社製
- ・ メタリルスルホン酸 Na：和光純薬社製
- ・ アゾビスシアノ吉草酸：和光純薬社製
- ・ 過硫酸アンモニウム：和光純薬社製

【 0 0 3 9 】

第 1 表、第 2 表に示す結果から明らかなように、アニオン性官能基を有さず 20 での粘度が 800 mPa・s 以上のポリマーを含む比較例 1 は常態での接着性が悪く耐水性がなかった。20 での粘度が 800 mPa・s 以上のポリマーを含む比較例 2 - 4、6、7 は、常態での接着性及び耐水性が悪かった、又は、常態での接着性が悪く耐水性がなかった。カチオン性官能基を有さないアクリル系ポリマーを含む比較例 5 は耐水性がなかった。

10

これに対して、実施例 1 ~ 16 は、耐水性、接着性に優れる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 K 3/10 E
B 0 5 D 7/00 D

(72)発明者 岡松 隆裕
神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内

審査官 牟田 博一

(56)参考文献 国際公開第00/007960(WO,A1)
特開平11-131054(JP,A)
特開平03-229766(JP,A)
特開平05-247376(JP,A)
特開2000-248226(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
C 0 9 D 1 / 0 0 ~ 1 0 / 0 0
1 0 1 / 0 0 ~ 2 0 1 / 1 0
C 0 9 K 3 / 1 0