

(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  
2014年9月25日(25.09.2014)



(10) 国際公開番号  
**WO 2014/148636 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*C09D 133/00* (2006.01) *C09D 133/24* (2006.01)  
*C09D 5/00* (2006.01) *C09K 3/10* (2006.01)  
*C09D 133/14* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/057903
- (22) 国際出願日: 2014年3月20日(20.03.2014)
- (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 2013-060502 2013年3月22日(22.03.2013) JP
- (71) 出願人: 横浜ゴム株式会社 (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058685 東京都港区新橋五丁目3番11号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 松田 揚子 (MATSUDA Yoko); 〒2548601 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 Kanagawa (JP). 岡松 隆裕 (OKAMATSU Takahiro); 〒2548601 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 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 望稔, 外 (WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 友泉岩本町ビル6階 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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, 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:

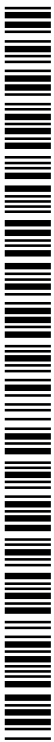
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: WATER-BASED PRIMER

(54) 発明の名称: 水系プライマー

(57) Abstract: The purpose of the invention is to provide a water-based primer having excellent water resistance. The invention is a water-based primer that is an aqueous solution containing an acrylic polymer having an anionic functional group and a cationic functional group; the amount of this acrylic polymer is 15 mass%, and the viscosity at 20°C is less than 800 mPa·s.

(57) 要約: 本発明は、耐水性に優れる水系プライマーの提供を目的とする。本発明は、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°Cでの粘度が800 mPa·s未満である、水系プライマーである。



WO 2014/148636 A1

## 明 細 書

発明の名称：水系プライマー

### 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

#### 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。

そこで、本願発明は耐水性、接着性に優れた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、接着性に優れた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、

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。

### 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800 mPa・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。

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800 mPa・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。

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の一方又は両方であることを意味する。

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。

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。

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。

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。

[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] 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、 $\text{R}^1$ は水素原子又はメチル基であり、 $\text{R}^2$ 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。 $\text{R}^2$ 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： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1-\text{CONH}_m-[\text{R}^2-(\text{SO}_3\text{X})_a])_n$ で表される化合物、式2： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1-\text{R}^3-(\text{SO}_3\text{X})_a)$ で表される化合物が挙げられる。



式1中、 $\text{R}^1$ は水素原子又はメチル基であり、 $\text{R}^2$ 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。 $\text{X}$ 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： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1-\text{R}^3-(\text{SO}_3\text{X})_a)$

式2中、 $\text{R}^1$ は水素原子又はメチル基であり、 $\text{R}^3$ は炭化水素基である。炭化水素基は上記と同義である。 $\text{X}$ 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、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。

[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。

[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；シリコン系、変成シリコン系、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。

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/m<sup>2</sup>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。

<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、瞬間的に引き離す基盤目剥離試験を行った。基盤目剥離試験後、試験体に残ったプライマー層の基盤目の数を調べた。

<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ト-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]

[表1]

モノマー アクリルアミド アクリルアミド-γ-チルホン酸 メタリルスルホン酸Na モル合計(単位モル)	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%)											
分子量	0.98	0.96	0.9	0.86	0.98	0.96	0.9	0.86	1	0.82	0.7	0.9
	71.08	0.04	0.1	0.14	0.02	0.04	0.1	0.14	0	0.18	0.3	0.1
	207.24	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
	158.15	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
重合開始剤:アゼトシアノ吉草酸(重量部)	0.005	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	0.0005
アクリル系ポリマーの重量平均分子量	34200	31110	28933	27500	30050	28110	27990	31560	30200	27840	30040	421100
15%水溶液粘度(mPas@20°C)	550	600	680	730	350	410	540	590	800	910	1800	4500
常態クロスカット評価	100	100	100	100	100	100	100	100	90	80	65	50
耐水クロスカット評価(20°C水7日間浸漬後)	60	70	85	80	75	80	80	85	0	15	15	0

モノマー アクリルアミド アクリルアミド-γ-チルホン酸 メタリルスルホン酸Na モル合計(単位モル)	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%)											
分子量	0.98	0.96	0.9	0.86	0.98	0.96	0.9	0.86	0	0.82	0.7	
	71.08	0.04	0.1	0.14	0.02	0.04	0.1	0.14	1	0.18	0.3	
	207.24	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	
	158.15	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	
重合開始剤:過硫酸アンモニウム(重量部)	0.005	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	
アクリル系ポリマーの重量平均分子量	21050	17840	18000	16940	18100	16220	17500	18900	21000	20000	18400	
15%水溶液粘度(mPas@20°C)	320	390	430	500	300	320	400	430	450	870	2010	
常態クロスカット評価	100	100	100	100	100	100	100	100	100	90	85	
耐水クロスカット評価(20°C水7日間浸漬後)	80	85	75	75	80	85	75	70	0	15	15	

[0038] 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
- ・ 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

[0039] 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。

これに対して、実施例1～16は、耐水性、接着性に優れる。

## 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未満である、水系プライマー。
- [請求項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請求項1に記載の水系プライマー。
- [請求項3] 前記カチオン性官能基が、アミド基である請求項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] 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、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] 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1～5のいずれかに記載の水系プライマー。
- [請求項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である請求項1～6のいずれかに記載の水系プライマー。
- [請求項8] ウレタン系シーラントに使用される請求項1～7のいずれかに記載の水系プライマー。
- [請求項9] 被着体がモルタルである請求項1～8のいずれかに記載の水系プライマー。



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/057903

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D133/00(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)i, C09D133/14(2006.01)i,  
C09D133/24(2006.01)i, C09K3/10(2006.01)i

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)

C09D1/00-10/00, C09D101/00-201/10, C09K3/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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	WO 00/07960 A1 (Kansai Paint Co., Ltd.), 17 February 2000 (17.02.2000), claims; examples; page 19, line 16 to page 20, line 9 (Family: none)	1-9
X	JP 11-131054 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 18 May 1999 (18.05.1999), claims; examples; paragraph [0026] (Family: none)	1-9
X	JP 03-229766 A (Kanebo NSC Co., Ltd.), 11 October 1991 (11.10.1991), claims; example 3; page 2, upper left column, lines 6 to 8; page 4, lower right column, lines 1 to 8; page 5, upper left column, lines 5 to 8 (Family: none)	1-9

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

"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  
11 June, 2014 (11.06.14)

Date of mailing of the international search report  
24 June, 2014 (24.06.14)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2014/057903

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 05-247376 A (Mitsubishi Yuka Badische Co., Ltd.), 24 September 1993 (24.09.1993), claims; examples 4, 7; paragraphs [0001], [0012], [0014] to [0016] (Family: none)	1-9
X	JP 2000-248226 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 12 September 2000 (12.09.2000), claims; example 2; paragraphs [0013], [0022] to [0023], [0030] (Family: none)	1-9

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. C09D133/00(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)i, C09D133/14(2006.01)i, C09D133/24(2006.01)i, C09K3/10(2006.01)i</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. C09D1/00-10/00, C09D101/00-201/10, C09K3/10</p>														
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2014年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2014年	日本国実用新案登録公報	1996-2014年	日本国登録実用新案公報	1994-2014年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2014年													
日本国実用新案登録公報	1996-2014年													
日本国登録実用新案公報	1994-2014年													
<p>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）</p>														
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 00/07960 A1（関西ペイント株式会社）2000.02.17 請求の範囲、実施例、第19頁第16行-第20頁第9行 （ファミリーなし）</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 11-131054 A（関西ペイント株式会社）1999.05.18 特許請求の範囲、実施例、[0026] （ファミリーなし）</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table>			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	WO 00/07960 A1（関西ペイント株式会社）2000.02.17 請求の範囲、実施例、第19頁第16行-第20頁第9行 （ファミリーなし）	1-9	X	JP 11-131054 A（関西ペイント株式会社）1999.05.18 特許請求の範囲、実施例、[0026] （ファミリーなし）	1-9			
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	WO 00/07960 A1（関西ペイント株式会社）2000.02.17 請求の範囲、実施例、第19頁第16行-第20頁第9行 （ファミリーなし）	1-9												
X	JP 11-131054 A（関西ペイント株式会社）1999.05.18 特許請求の範囲、実施例、[0026] （ファミリーなし）	1-9												
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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）</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&amp;」同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献	「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	「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	「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	「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	「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）	「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	「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献	「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献													
「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	「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
「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	「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													
「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）	「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													
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献													
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>11.06.2014</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>24.06.2014</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁（ISA/J P）</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官（権限のある職員）</p> <p>牟田 博一</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3480</p>	<table border="1"> <tr> <td>4Z</td> <td>3343</td> </tr> </table>	4Z	3343										
4Z	3343													

C (続き) . 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 03-229766 A (カネボウ・エヌエスシー株式会社) 1991. 10. 11 特許請求の範囲、実施例 3、第 2 頁左上欄第 6-8 行、 第 4 頁右下欄第 1-8 行、第 5 頁左上欄第 5-8 行 (ファミリーなし)	1-9
X	JP 05-247376 A (三菱油化バーディッシュェ株式会社) 1993. 09. 24 特許請求の範囲、実施例 4, 7、[0001], [0012], [0014]-[0016] (ファミリーなし)	1-9
X	JP 2000-248226 A (旭化成工業株式会社) 2000. 09. 12 特許請求の範囲、実施例 2、[0013], [0022]-[0023], [0030] (ファミリーなし)	1-9