

(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
2016 年 10 月 13 日(13.10.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/163434 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 133/02 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01) C09D 133/08 (2006.01)
C09D 5/02 (2006.01) C09D 133/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/061334
- (22) 国際出願日: 2016 年 4 月 7 日(07.04.2016)
- (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 2015-080103 2015 年 4 月 9 日(09.04.2015) 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 6 番 1 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 秋山 寿江 (AKIYAMA Hisae); 〒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, 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, 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, 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: PRIMER COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: プライマー組成物及びその製造方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a primer composition which enables the achievement of excellent adhesion between a base and a waterproof material even if the drying time thereof is short. The present invention is a primer composition which is used for the purpose of achieving good adhesion between a base and a waterproof material, and which contains a silane coupling agent (A) having a glycidyl group and a (meth)acrylic emulsion containing (meth)acrylic particles. The (meth)acrylic particles are polymer particles that are obtained by polymerizing a polymerizable monomer (B) having a specific (meth)acryloyl group in the presence of a specific radical initiator. The molar ratio of the silane coupling agent (A) to an alkyl (meth)acrylate ester monomer (b1), namely (A)/(b1) is 0.020 or less. The content of the (meth)acrylic particles relative to the whole composition is 15% by mass or more.

(57) 要約: 本発明は乾燥時間が短くとも下地と防水材との密着性に優れるプライマー組成物の提供を目的とし、本発明は、(メタ)アクリル粒子を含有する(メタ)アクリル系エマルジョンとグリシジル基を有するシランカップリング剤(A)とを含み、(メタ)アクリル粒子が、特定のラジカル開始剤の存在下で特定の(メタ)アクリロイル基を有する重合性モノマー(B)を重合させて得られるポリマー粒子であり、(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマー(b1)に対するシランカップリング剤(A)のモル比(A/b1)が、0.020以下であり、(メタ)アクリル粒子の含有量が組成物全量に対して15質量%以上であり、下地と防水材とを密着させるために使用されるプライマー組成物である。

WO 2016/163434 A1

明 細 書

発明の名称： プライマー組成物及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明はプライマー組成物及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、建築物を雨等から保護するため、モルタル等のような下地の上に防水材を設けることがある。そして下地と防水材とが剥がれないように、下地と防水材との間にプライマー層を設けて、下地と防水材との密着性を高くすることがある。このようなプライマー層に使用できる組成物として、例えば、アクリル系エマルジョンからなるプライマー組成物が提案されている（例えば特許文献1）。特許文献1において、アクリル系エマルジョンに含有されるアクリル粒子は（メタ）アクリロイル基を有する重合性モノマーを重合開始剤である過硫酸塩の存在下で重合させることによって製造される。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2014-172992号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] アクリル系エマルジョンからなるプライマー組成物は分散媒が水であるため、プライマー組成物を下地に塗布した後、プライマー層から水を乾燥させる必要がある。上記乾燥が不十分で水がプライマー層に残留した状態でプライマー層の上に防水材を設けると、下地と防水材との密着力が発現しにくいという問題がある。

[0005] このようななか、特許文献1をもとにアクリル系エマルジョンからなるプライマー組成物を調製し、このプライマー組成物を下地に塗布し短時間（25℃条件下で30分間）乾燥させ、プライマー層に水分が残留した状態で、これに防水材を設けて下地と防水材とを密着させる評価を行ったところ、下

地と防水材との密着力が低い場合があることが明らかとなった。

そこで、本発明は、乾燥時間が短くとも下地と防水材との密着性に優れるプライマー組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、所定の（メタ）アクリル粒子を含有する（メタ）アクリル系エマルジョンとグリシジル基を有するシランカップリング剤とを含む組成物によれば、所望の効果が得られることを見出し、本発明に至った。

本発明は上記知見等に基づくものであり、具体的には以下の構成により上記課題を解決するものである。

[0007] 1. 下地と防水材とを密着させるために使用されるプライマー組成物であって、

（メタ）アクリル粒子を含有する（メタ）アクリル系エマルジョンとグリシジル基を有するシランカップリング剤（A）とを含み、

（メタ）アクリル粒子が、ラジカル開始剤の存在下で（メタ）アクリロイル基を有する重合性モノマー（B）を重合させて得られるポリマー粒子であり、

重合性モノマー（B）が、（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマー（b1）と、カルボキシ基を有する（メタ）アクリル酸系モノマー（b2）と、ヒドロキシ基を有するヒドロキシ基含有重合性モノマー（b3）とを含み、

ラジカル開始剤が、ジハロゲン系ラジカル開始剤（ジハロゲン化合物）、アゾ化合物及び有機過酸化化物からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、

（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマー（b1）に対するシランカップリング剤（A）のモル比（A/b1）が、0.020以下であり、

（メタ）アクリル粒子の含有量が、組成物全量に対して、15質量%以上である、プライマー組成物。

2. (メタ) アクリル酸アルキルエステルモノマー (b 1) が、メタクリル酸メチル (MMA) とアクリル酸-2-エチルヘキシル (2EHA) とを含み、

アクリル酸-2-エチルヘキシルに対するメタクリル酸メチルのモル比 (MMA/2EHA) が 1.470~2.310 である、上記 1 に記載のプライマー組成物。

3. (メタ) アクリル酸アルキルエステルモノマー (b 1) に対する (メタ) アクリル酸系モノマー (b 2) のモル比 (b 2/b 1) が、0.038~0.075 である、上記 1 又は 2 に記載のプライマー組成物。

4. (メタ) アクリル酸アルキルエステルモノマー (b 1) に対するヒドロキシ基を有するヒドロキシ基含有重合性モノマー (b 3) のモル比 (b 3/b 1) が、0.050~0.100 である、上記 1~3 のいずれかに記載のプライマー組成物。

5. (メタ) アクリル粒子が有するカルボキシ基が、第 3 級アミン (C) でイオン化されている、上記 1~4 のいずれかに記載のプライマー組成物。

6. (メタ) アクリル酸系モノマー (b 2) に対する第 3 級アミン (C) のモル比 (C/b 2) が、0.560~1.140 である、上記 5 に記載のプライマー組成物。

7. 防水材が、ウレタン防水材である、上記 1~6 のいずれかに記載のプライマー組成物。

8. 下地が、無機系硬質素材である、上記 1~7 のいずれかに記載のプライマー組成物。

9. 下地と防水材とを密着させるために使用されるプライマー組成物であって、

(メタ) アクリル粒子を含有する (メタ) アクリル系エマルジョンとグリシジル基を有するシランカップリング剤 (A) とを含み、

(メタ) アクリル粒子を構成するポリマーは、アルキル基とヒドロキシ基

とカルボキシ基とを有し、主骨格がポリ（メタ）アクリル骨格である（メタ）アクリル系ポリマーであり、

アルキル基を有する繰り返し単位に対するシランカップリング剤（A）のモル比が、0.020以下であり、

（メタ）アクリル粒子の含有量が、組成物全量に対して、15質量%以上である、プライマー組成物。

10. ラジカル開始剤の存在下で（メタ）アクリロイル基を有する重合性モノマー（B）を重合させて（メタ）アクリル系ポリマーを製造し、（メタ）アクリル系ポリマーと水とグリシジル基を有するシランカップリング剤（A）とを混合することによって、上記1～4及び7～9のいずれかに記載のプライマー組成物を製造する、プライマー組成物の製造方法。

11. 更に第3級アミン（C）を含有する、上記10に記載のプライマー組成物の製造方法。

[0008] 上記9に記載のプライマー組成物に含有される（メタ）アクリル系エマルジョンは、上記1に記載のプライマー組成物に含有される（メタ）アクリル系エマルジョンと対応する。それ以外の成分についても同様である。

上記9に記載のプライマー組成物において、（メタ）アクリル系ポリマーが有する、アルキル基を有する繰り返し単位は、後述する（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマー（b1）から形成される繰り返し単位に対応する。

発明の効果

[0009] 本発明のプライマー組成物は、乾燥時間が短くとも下地と防水材との密着性に優れる。

本発明の製造方法によれば、乾燥時間が短くとも下地と防水材との密着性に優れるプライマー組成物を製造することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明について以下詳細に説明する。

なお、本明細書において、（メタ）アクリレートとは、アクリレートまた

はメタクリレートを表し、（メタ）アクリロイルとは、アクリロイルまたはメタクリロイルを表し、（メタ）アクリルとは、アクリルまたはメタクリルを表す。

また、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

また、本明細書において、使用される各成分は特に断りがない限り、その成分に該当する物質をそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。成分が2種以上の物質を含む場合、上記成分の含有量とは、2種以上の物質の合計の含有量を指す。

本明細書において有機基は特に制限されない。有機基としては例えば、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、芳香族炭化水素基、これらの組合せが挙げられる。ヘテロ原子としては例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子が挙げられる。ヘテロ原子は、水素原子、炭素原子又は別のヘテロ原子と組み合わせて官能基を形成してもよい。

本明細書において、（メタ）アクリル粒子を製造する際に使用されるモノマーのモノマー比は、（メタ）アクリル粒子を構成するポリマーが有する繰返し単位の比に反映されるものとする。

[0011] [プライマー組成物]

本発明のプライマー組成物（本発明の組成物）は、

下地と防水材とを密着させるために使用されるプライマー組成物であって、

（メタ）アクリル粒子を含有する（メタ）アクリル系エマルジョンとグリシジル基を有するシランカップリング剤（A）とを含み、

（メタ）アクリル粒子が、ラジカル開始剤の存在下で（メタ）アクリロイル基を有する重合性モノマー（B）を重合させて得られるポリマー粒子であり、

重合性モノマー（B）が、（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマー

(b 1) と、カルボキシ基を有する(メタ)アクリル酸系モノマー(b 2) と、ヒドロキシ基を有するヒドロキシ基含有重合性モノマー(b 3) とを含み、

ラジカル開始剤が、ジハロゲン系ラジカル開始剤、アゾ化合物及び有機過酸化化物からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、

(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマー(b 1) に対するシランカップリング剤(A) のモル比(A/b 1) が、0.020以下であり、

(メタ)アクリル粒子の含有量が、組成物全量に対して、15質量%以上である、プライマー組成物である。

[0012] 本発明の組成物はこのような構成をとるため、所望の効果が得られるものと考えられる。その理由は明らかではないが、およそ以下のとおりと推測される。

一般的な水系プライマー組成物は上述のとおり短時間で乾燥させることは困難であり、高い密着性を発現させるためには、プライマー組成物を十分乾燥させる必要がある。

プライマー組成物を十分に乾燥させない状態でその上に防水材を設けると、上記組成物中の水が気化する、又は、防水材がウレタン系である場合水によってイソシアネート基が分解し二酸化炭素が発生する等の理由から、防水材と下地との間に空洞が生じる場合がある。このような空洞が生じると、防水材はプライマー層と結合を形成することができないため密着性が低くなると本発明者らは推察する。

[0013] 本発明によれば、本発明の組成物を乾燥後し乾燥後のプライマー組成物に水分が残留している状態であっても、組成物に含有されるシランカップリング剤(A) が有するグリシジル基が下地及び防水材のうちの一方又は両方と反応又は相互作用ができるため、下地と防水材との密着性に優れると考えられる。

[0014] 以下、本発明の組成物に含有される各成分について詳述する。

<<(メタ)アクリル系エマルジョン>>

本発明の組成物に含有される（メタ）アクリル系エマルジョンは、分散質としての（メタ）アクリル粒子と分散媒とを含み、（メタ）アクリル粒子は分散媒中に分散している。なお本発明においてエマルジョンはサスペンション（液相である分散媒に固相である分散質が分散した系）及び液相である分散媒に液相である分散質が分散した系を含む概念とする。

分散媒は水系溶媒であれば特に制限されない。水系溶媒としては、例えば、水；水に可溶な有機溶媒を水に混合した混合溶媒が挙げられる。上記有機溶媒としては、例えば、アルコール；メチルエチルケトン（MEK）のようなケトンが挙げられる。

[0015] <（メタ）アクリル粒子>

分散質としての（メタ）アクリル粒子は、ラジカル開始剤の存在下で（メタ）アクリロイル基を有する重合性モノマー（B）を重合させて得られるポリマーの粒子である。

（メタ）アクリル粒子の形状は粒状であれば特に制限されない。

（メタ）アクリル粒子の平均粒子径は、例えば、0.01～0.6 μm とすることができる。（メタ）アクリル粒子の平均粒子径は、粒度径分布測定機（Nanotrac UPA-EX150、日機装社製）を用いて測定することができる。

（メタ）アクリル粒子はその表面にカルボキシ基を有することができる。

[0016] <重合性モノマー（B）>

（メタ）アクリル粒子を製造する際に使用される、（メタ）アクリロイル基を有する重合性モノマー（B）は、（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマー（b1）と、カルボキシ基を有する（メタ）アクリル酸系モノマー（b2）と、ヒドロキシ基を有するヒドロキシ基含有重合性モノマー（b3）とを含むことが好ましい。

[0017] <（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマー（b1）>

（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマー（b1）は、（メタ）アクリル酸のアルキルエステルである。

[0018] (メタ) アクリル酸アルキルエステルモノマー (b 1) において、エステル結合に結合するアルキル基 (脂肪族炭化水素基) は特に制限されない。直鎖状、分岐状若しくは環状のいずれか、又はこれらの組合せであってもよい。

[0019] (メタ) アクリル酸アルキルエステルモノマー (b 1) としては具体的には例えば、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、ブチル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、ブチルシクロヘキシル (メタ) アクリレート、ペンチル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート、ノニル (メタ) アクリレートが挙げられる。

なかでも、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレートが好ましく、メチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレートがより好ましい。

[0020] (メタ) アクリル酸アルキルエステルモノマー (b 1) 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。

(メタ) アクリル酸アルキルエステルモノマー (b 1) の組合せとしては、メタクリル酸メチル (MMA) とアクリル酸-2-エチルヘキシル (2 EHA) との組合せが好ましい。

アクリル酸-2-エチルヘキシルに対するメタクリル酸メチルのモル比 (MMA/2 EHA) が、1.470~2.310であることが好ましく、1.650~2.030がより好ましい。

なお、(メタ) アクリル酸アルキルエステルモノマー (b 1) はカルボキシ基又はヒドロキシ基を有さないことが好ましい態様として挙げられる。

[0021] < (メタ) アクリル酸系モノマー (b 2) >

(メタ) アクリル酸系モノマー (b 2) は、(メタ) アクリロイル基とカルボキシ基とを有する化合物である。

(メタ) アクリロイル基の-CO-がカルボキシ基を形成してもよい。

また、(メタ) アクリロイル基とカルボキシ基とは有機基を介して結合することができる。(メタ) アクリロイル基は例えば(メタ) アクリロイルオキシ基であってもよい。

(メタ) アクリル酸系モノマー (b 2) としては、例えば、(メタ) アクリル酸；カルボキシエチル(メタ) アクリレート、カルボキシペンチル(メタ) アクリレートのようなカルボキシアルキル(メタ) アクリレート挙げられる。

(メタ) アクリル酸系モノマー (b 2) 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。

[0022] (メタ) アクリル酸アルキルエステルモノマー (b 1) に対する(メタ) アクリル酸系モノマー (b 2) のモル比 (b 2 / b 1) は、0.038~0.075であることが好ましく、0.047~0.066がより好ましい。

[0023] <ヒドロキシ基含有重合性モノマー (b 3)>

ヒドロキシ基を有するヒドロキシ基含有重合性モノマー (b 3) は、ヒドロキシ基と重合性官能基としての(メタ) アクリロイル基とを有する化合物である。

ヒドロキシ基含有重合性モノマー (b 3) 1分子が有するヒドロキシ基は、1個又は複数とすることができる。上記ヒドロキシ基は1個であることが好ましい。

ヒドロキシ基含有重合性モノマー (b 3) 1分子が有する(メタ) アクリロイル基は、例えば、(メタ) アクリロイルオキシ基であってもよい。

ヒドロキシ基と(メタ) アクリロイル基とは有機基(例えば、ヘテロ原子を有してもよい炭化水素基)を介して結合することが好ましい態様の1つとして挙げられる。有機基(ヘテロ原子、炭化水素基)は特に制限されない。

[0024] ヒドロキシ基含有重合性モノマー (b 3) は具体的には例えば、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、4-ヒドロキシブチル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシヘ

キシル（メタ）アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、8-ヒドロキシオクチル（メタ）アクリレート、10-ヒドロキシデシル（メタ）アクリレート、12-ヒドロキシラウリル（メタ）アクリレート、（4-ヒドロキシメチルシクロヘキシル）メチルアクリレート、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-ヒドロキシ（メタ）アクリルアミド、ビニルアルコール、アリルアルコール、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル等が挙げられる。

なかでも、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートが好ましい。

ヒドロキシ基含有重合性モノマー（b3）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。

[0025] （メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマー（b1）に対するヒドロキシ基を有するヒドロキシ基含有重合性モノマー（b3）のモル比（b3/b1）は、0.050～0.100であることが好ましく、0.069～0.100がより好ましい。

[0026] （メタ）アクリル粒子を製造する際に使用されるモノマーとして、上記（b1）～（b3）のモノマー以外にエチレン性不飽和結合を有する化合物を更に使用することができる。上記エチレン性不飽和結合を有する化合物としては、例えば、オレフィン；スチレンのようなビニル性芳香族炭化水素化合物；クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸のようなカルボン酸化合物などが挙げられる。

[0027] <ラジカル開始剤>

（メタ）アクリル粒子を製造する際に使用されるラジカル開始剤は、ジハロゲン系ラジカル開始剤、アゾ化合物及び有機過酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1種である。

ラジカル開始剤は、重合性モノマー（B）が有する（メタ）アクリロイル基をラジカル化することができる。

[0028] （ジハロゲン系ラジカル開始剤）

ジハロゲン系ラジカル開始剤は、ハロゲン－ハロゲン結合を有する物質（ハロゲン－ハロゲン結合を有する化合物及びハロゲン分子を含む。）であれば特に制限されない。ハロゲンは特に制限されない。

[0029] （有機過酸化物）

有機過酸化物としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイドが挙げられる。

[0030] （アゾ化合物）

ラジカル開始剤は、なかでも、本発明の効果により優れるという観点から、アゾ化合物が好ましい。

アゾ化合物は、アゾ結合を有する化合物であれば特に制限されない。アゾ結合に結合する有機基は特に制限されない。

アゾ化合物としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、アゾジカーボンアミド、2, 2'-アゾビス-（2-アミジノプロパン）ジヒドロクロライド、ジメチル2, 2'-アゾビス（イソブチレート）、アゾビス-シアン吉草酸、1, 1'-アゾビス-（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、アゾビスメチルブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）が挙げられる。

ラジカル開始剤はそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0031] 本発明において、ラジカル開始剤は過硫酸塩を実質的に含まないことが好ましい態様の1つとして挙げられる。

過硫酸塩は特に制限されない。例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムが挙げられる。

ラジカル開始剤が過硫酸塩を実質的に含まないとは、過硫酸塩の使用量が、上記ラジカル開始剤に対して、0～0.1質量%であることをいう。

[0032] 本発明において、ラジカル開始剤はレドックス開始剤を実質的に含まないことが好ましい態様の1つとして挙げられる。

レドックス開始剤は特に制限されない。例えば、過硫酸塩のような酸化剤

と亜硫酸水素ナトリウムのような還元剤との組合せが挙げられる。

ラジカル開始剤がレドックス開始剤を実質的に含まないとは、レドックス開始剤の使用量が、上記ラジカル開始剤に対して、0～0.1質量%であることをいう。

[0033] 上記重合性モノマー（B）全量に対するラジカル開始剤の使用量（モル比）は、0.0013～0.0100が好ましく、0.0026～0.0090がより好ましい。

[0034] （（メタ）アクリル粒子を構成するポリマーの製造）

（メタ）アクリル粒子を構成するポリマー（（メタ）アクリル系ポリマー）は、ラジカル開始剤の存在下で上記重合性モノマー（B）を重合させることによって得ることができる。

上記重合は、例えば、窒素などの不活性ガス気流下で、60～80℃程度の温度で行うことができる。

また、上記（メタ）アクリル系ポリマーは、水系溶媒又は有機溶媒中で製造されることが好ましい態様の1つとして挙げられる。ラジカル開始剤、重合性モノマー（B）、水系溶媒、有機溶媒は上記と同様である。

上記重合を水系溶媒中で行った場合、上記（メタ）アクリル系ポリマーは粒子状となり、（メタ）アクリル粒子を含有する（メタ）アクリル系エマルジョンとなることができる。

[0035] （（メタ）アクリル系エマルジョンの製造方法）

本発明の組成物に含有される、（メタ）アクリル粒子を含む（メタ）アクリル系エマルジョンの製造方法としては、例えば、水系溶媒中、ラジカル開始剤の存在下で（メタ）アクリロイル基を有する重合性モノマー（B）を重合させる方法；上記のとおり（メタ）アクリル系ポリマーを製造し（例えば上記重合を有機溶媒中で行った場合）、上記重合後、反応系内に水系溶媒を加えて攪拌する方法が挙げられる。

ラジカル開始剤、重合性モノマー（B）、水系溶媒、有機溶媒は上記と同様である。

[0036] (第3級アミン (C))

本発明の組成物は更に第3級アミン (C) を含有することができる。

本発明において、第3級アミン (C) を塩基として使用することができる。第3級アミンを使用することによって、第3級アミン (C) が、組成物に含有される (メタ) アクリル粒子が有するカルボキシ基をイオン化して、(メタ) アクリル粒子の分散を良好にすることができる。

[0037] 第3級アミン (C) は、脂肪族炭化水素基を有する第3級アミンが好ましく、窒素原子に結合する炭化水素基がすべて脂肪族炭化水素基であることがより好ましい。

第3級アミン (C) としては、例えば、トリエチルアミン、N, N-ジメチル라우リルアミン、N, N-ジメチルパルミチルアミンが挙げられる。

第3級アミン (C) はそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0038] (メタ) アクリル酸系モノマー (b2) に対する第3級アミン (C) のモル比 (C/b2) は、0.560~1.140であることが好ましく、0.760~0.940がより好ましい。

[0039] (第3級アミン (C) を使用する場合の (メタ) アクリル系エマルジョンの製造方法)

第3級アミン (C) を使用する場合の (メタ) アクリル系エマルジョンの製造方法としては、例えば、上記のとおり製造した (メタ) アクリル系エマルジョンに第3級アミン (C) を添加して、これらを混合して、第3級アミン (C) を含有する (メタ) アクリル系エマルジョンを製造することができる。

[0040] 上記とは別の方法としては、例えば、水系溶媒中でラジカル開始剤及び第3級アミン (C) の存在下で (メタ) アクリロイル基を有する重合性モノマー (B) を攪拌機で混合しながら60~90℃の条件下で、ラジカル重合させる方法が挙げられる。

[0041] また、上記とは別の方法としては、例えば、まず、ラジカル開始剤の存在

下で（メタ）アクリロイル基を有する重合性モノマー（B）を重合させて（メタ）アクリル系ポリマーを製造し、製造後の反応系内に水（例えば、蒸留水）及び第3級アミン（C）を添加して、これらを混合して、第3級アミン（C）を含有する（メタ）アクリル系エマルジョンを製造する方法が挙げられる。

ラジカル開始剤の存在下で（メタ）アクリロイル基を有する重合性モノマー（B）を重合させる際、上記有機溶媒を使用した場合（具体的には例えば、上記有機溶媒のみを使用した場合）、重合後反応系内に水（例えば、蒸留水）及び第3級アミン（C）を添加した後に上記有機溶媒を留去してもよい。

[0042] （メタ）アクリル系エマルジョンはそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0043] （（メタ）アクリル粒子を構成するポリマー）

本発明において、（メタ）アクリル系エマルジョンに含有される（メタ）アクリル粒子を構成するポリマーは、アルキル基とヒドロキシ基とカルボキシ基とを有し、主骨格がポリ（メタ）アクリル骨格である（メタ）アクリル系ポリマーであり、アルキル基を有する繰り返し単位に対するシランカップリング剤（A）のモル比が0.020以下であることが好ましい態様の1つとして挙げられる。

[0044] （アルキル基）

上記（メタ）アクリル系ポリマーが有するアルキル基は特に制限されない。例えば、上記（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマー（b1）のアルキルエステルが有するアルキル基と同様のものが挙げられる。

アルキル基は、上記（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマー（b1）によって（メタ）アクリル系ポリマーに導入することができる。

[0045] （メタ）アクリル系ポリマーは、（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマー（b1）によって形成される繰り返し単位として、メタクリル酸メチル（MMA）とアクリル酸-2-エチルヘキシル（2EHA）とによって形

成される繰り返し単位を含むことが好ましい。

[0046] (カルボキシ基)

上記(メタ)アクリル系ポリマーが有するカルボキシ基は、主骨格と直接又は有機基を介して結合することができる。有機基は上記と同様である。

カルボキシ基は、(メタ)アクリル酸系モノマー(b2)によって(メタ)アクリル系ポリマーに導入することができる。

(メタ)アクリル系ポリマーは、(メタ)アクリル酸系モノマー(b2)によって形成される繰り返し単位を有する。

カルボキシ基は第3級アミン(C)によってイオン化されていてもよい。

[0047] (ヒドロキシ基)

上記(メタ)アクリル系ポリマーが有するヒドロキシ基は、主骨格と直接又は有機基を介して結合することができる。有機基は上記と同様である。

ヒドロキシ基は、上記ヒドロキシ基含有重合性モノマー(b3)によって(メタ)アクリル系ポリマーに導入することができる。

(メタ)アクリル系ポリマーは、ヒドロキシ基含有重合性モノマー(b3)によって形成される繰り返し単位を有する。

[0048] (主骨格)

上記(メタ)アクリル系ポリマーの主骨格は、(メタ)アクリロイル基を有する重合性モノマー(B)で形成される繰り返し単位を有する。(メタ)アクリロイル基は(メタ)アクリロイルオキシ基であってもよい。

[0049] (メタ)アクリル系ポリマーの重量平均分子量(Mw)は、例えば、10,000~500,000とすることができる。

(メタ)アクリル系ポリマーの重量平均分子量(Mw)は、テトラヒドロフランを溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)によりポリスチレン換算で表わされる重量平均分子量である。

[0050] <<シランカップリング剤(A)>>

本発明の組成物に含有されるシランカップリング剤(A)はグリシジル基と加水分解性シリル基とを有する。

加水分解性シリル基としては、例えば、アルコキシシリル基が挙げられる。1個のケイ素原子に結合するアルコキシ基の数は、2個又は3個であることが好ましい。

上記アルコキシ基の数が2個以下である場合、ケイ素原子に結合できる炭化水素基は特に制限されない。例えば、アルキル基が挙げられる。

グリシジル基と加水分解性シリル基とを結合する有機基は特に制限されない。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。

[0051] シランカップリング剤（A）はグリシドキシアルキルトリアルコキシシランが好ましい。グリシドキシアルキルトリアルコキシシランとしては、例えば、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランが挙げられる。

シランカップリング剤（A）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。

[0052] （メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマー（b 1）に対するシランカップリング剤（A）のモル比（A／b 1）は、0.020以下である。上記モル比（A／b 1）は、本発明の効果により優れ、貯蔵安定性に優れるという観点から、0.006～0.02がより好ましく、0.008～0.017がより好ましい。

[0053] （そのほかの成分）

本発明の組成物は、上記成分以外に、更に、レベリング剤、酸化防止剤、腐食防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、シランカップリング剤（A）以外のシランカップリング剤、充填剤のような添加剤を含有することができる。

本発明の組成物は、（メタ）アクリル系エマルジョン及びシランカップリング剤（A）のみを含有することが好ましい態様の1つとして挙げられる。この場合、（メタ）アクリル粒子が有するカルボキシ基が、第3級アミン（C）でイオン化されていてもよい。

[0054] 本発明の組成物はその製造方法について特に制限されない。例えば、上記

(メタ) アクリル系エマルジョン、シランカップリング剤 (A) 及び任意成分を混合する方法が挙げられる。

[0055] 本発明の組成物は、固形分として、(メタ) アクリル粒子を含有する。

(メタ) アクリル粒子(固形分)の含有量は、組成物全量に対して、15質量%以上であり、15～60質量%が好ましく、15～40質量%がより好ましい。

[0056] 本発明の組成物は、上記過硫酸塩若しくはレドックス開始剤、又はこれらに起因する成分(以下これらを単に過硫酸塩等と称する。)を実質的に含有しないことが好ましい態様の1つとして挙げられる。

本発明の組成物が過硫酸塩等を実質的に含まないとは、過硫酸塩等の含有量が、本発明の組成物全体に対して、0～0.1質量%であることをいう。

[0057] 本発明の組成物は、下地と防水材とを密着させるために使用される。

上記防水材は特に制限されない。例えば、ウレタン防水材、シリコン系防水材、ポリサルファイド系防水材が挙げられる。なかでも、ウレタン防水材が好ましい。

防水材の形態は特に制限されない。例えば、液状、シート状が挙げられる。

上記下地は特に制限されない。例えば、無機系硬質素材が挙げられ、具体的には例えば、モルタル、ガラス、シリコンハードコート、セラミック、コンクリート、磁器、金属が挙げられる。

[0058] 本発明の組成物を用いて下地と防水材とを密着させる方法としては、例えば、まず、本発明の組成物を下地に塗布し、20～28℃の条件下で乾燥させる。

本発明の組成物から形成されるプライマー層は、その中に水が残留していても、下地と防水材との密着性に優れるので、本発明の組成物を使用する場合、その乾燥時間を短くすることができる。

プライマーの乾燥時間は25～40分とすることができる。

次に、乾燥後の下地の上に、防水材を設ける。防水材が液状である場合は

防水材を上記乾燥後の下地の上に流し込み、防水材がシート状である場合はシートを上記乾燥後の下地の上に敷いて、その後、

25℃、45%RHの条件下で3～5日間養生させることによって、下地と防水材とを密着させることができる。

実施例

[0059] 以下に実施例を示して本発明を具体的に説明する。ただし本発明は実施例に限定されない。

< (メタ) アクリル系エマルジョンの調製 >

下記表1中の「(メタ) アクリル系エマルジョンを調製する際に使用された成分・配合量」欄に示す各成分(配合量の単位はmol)。ただし第3級アミン(C)1を除く。)を有機溶媒(MEK)中、攪拌機で混合しながら80℃の条件下でラジカル重合させ、反応開始から5時間後に重合を停止し、得られた反応液に水と下記表1に示す第3級アミン(C)1(トリエチルアミン)とを加え攪拌して乳化した後、上記有機溶媒(MEK)を留去し、(メタ) アクリル系エマルジョンを調製した。

上記のとおり調製された(メタ) アクリル系エマルジョンはいずれも、分散媒としての水中に、分散質としての(メタ) アクリル粒子((メタ) アクリル系ポリマー)が分散していた。

(メタ) アクリル粒子を構成するポリマーは、アルキル基とヒドロキシ基とカルボキシ基とを有し、主骨格がポリ(メタ) アクリル骨格である(メタ) アクリル系ポリマーであった。(メタ) アクリル系ポリマーにおいてアルキル基を有する繰り返し単位に対するシランカップリング剤(A)のモル比が0.020以下であった。

上記のとおり調製された各(メタ) アクリル系エマルジョンをそのまま以下の組成物の製造に使用した。

[0060] 下記表1の「(メタ) アクリル系エマルジョンを調製する際に使用された成分・配合量」欄に示す各成分の詳細は以下のとおりである。

・ (メタ) アクリル酸アルキルエステルモノマー(b1) - 1 (MMA)

- ：メチルメタクリレート（分子量：100）
- ・（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマー（b1）－2（2EHA）：2－エチルヘキシルアクリレート（分子量：184）
- [0061] ・（メタ）アクリル酸系モノマー（b2）－1（MAA）：メタクリル酸（分子量：87）
- [0062] ・ヒドロキシ基含有重合性モノマー（b3）－1（HEMA）：2－ヒドロキシエチルメタクリレート（分子量：130）
- [0063] ・ラジカル開始剤1（比較）（APS）：過硫酸アンモニウム（分子量：228）
- ・ラジカル開始剤2（AIBN）：2，2’－アゾビスイソブチロニトリル（分子量：164）
- ・還元剤1（SBS）：亜硫酸水素ナトリウム（分子量：104）
- [0064] ・第3級アミン（C）1（TEA）：トリエチルアミン
- [0065] ＜組成物の製造＞

上記のとおり調製された（メタ）アクリル系エマルジョンと、下記表1中の「組成物を使用する際に使用されたシランカップリング剤A・配合量」欄に示す各シランカップリング剤A（配合量の単位はmol）とを攪拌機で混合し、組成物を製造した。

なお、組成物を製造する際、組成物全体に対する（メタ）アクリル粒子の含有量（質量％）が、表1の「固形分」欄に示す値（単位：質量％）となるように、組成物に適宜蒸留水を添加した。上記固形分は、（メタ）アクリル粒子を意味する。

- [0066] 下記表1の組成物を調製する際に使用されたシランカップリング剤Aの詳細は以下のとおりである。
- ・シランカップリング剤A1（比較）：3－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、KBM－503、信越化学工業社製
- ・シランカップリング剤A2（比較）：3－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、KBM－803、信越化学工業社製

・シランカップリング剤 A 3（比較）：3-アミノプロピルトリエトキシシラン、KBM-903、信越化学工業社製

[0067] ・シランカップリング剤 A 4：3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、KBM-403、信越化学工業社製

[0068] <評価>

上記のとおり製造された組成物を用いて以下の常態剥離試験を行った。結果を表 1 に示す。

・常態剥離試験

（試験体の作製）

まず、上記のとおり製造された各組成物を、被着体であるモルタル（10 cm×20 cm、パルテック社製）の上に刷毛で塗布し、25℃の条件下で短時間乾燥（30分間の乾燥）させた。

次に、上記乾燥後のモルタルの上に、防水材（商品名ハマタイト アーバンルーフ U-8000、横浜ゴム株式会社製、ウレタン防水材）を流し込んだ。流し込んだ後の防水材層の厚みは5 mmであった。

防水材を流し込んだ後のモルタルを、25℃、45%RHの条件下で3日間養生させて、試験体を作製した。

[0069]（常態剥離試験）

上記のとおり作製した各試験体から防水材層を23℃の条件下で180℃の角度で手剥離した。

[0070]（評価基準）

常態剥離試験の評価基準は以下のとおりである。

モルタルから防水材層を引きはがすことができなかった場合を、下地と防水材との密着性に優れると評価し、これを「A」と表示した。

モルタルから防水材層を引きはがすことができた場合を、下地と防水材との密着性が低いと評価し、これを「B」と表示した。

[0071]

[表1]

表1		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	実施例1	比較例7
(メタ)アクリル系エマルジョンを調製する際に使用された成分・配合量(mol)									
(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマー(b1)-1	MMA	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマー(b1)-2	2EHA	1.000	1.000	0.543	0.543	0.543	0.543	0.543	0.543
b1-1/b1-2(モル比)								1.841	
(メタ)アクリル酸系モノマー(b2)-1	MAA	0.052	0.052	0.087	0.087	0.091	0.087	0.087	0.087
b2/b1(モル比)								0.057	
ヒドロキシ基含有重合性モノマー(b3)-1	HEMA	0.100	0.100	0.115	0.115	0.115	0.115	0.118	0.115
b3/b1(モル比)								0.076	
ラジカル開始剤1(比較)	APS	0.022	0.013				0.013		
ラジカル開始剤2	AIBN			0.008	0.008	0.008		0.008	0.008
還元剤1	SBS	0.048	0.029				0.029		
第3級アミン(C)1	TEA			0.074	0.074	0.074		0.074	0.074
C/b2(モル比)								0.851	
組成物を製造する際に使用されたシランカップリング剤A・配合量(mol)									
シランカップリング剤A1(比較)	KBE-503	0.034	0.017	0.009					
シランカップリング剤A2(比較)	KBM-803				0.013				
シランカップリング剤A3(比較)	KBE-903					0.011			
シランカップリング剤A4	KBE-403						0.016	0.016	0.055
シランカップリング剤A/(b1)(モル比)		0.017	0.009	0.006	0.008	0.007	0.010	0.010	0.036
固形分[質量%]		30	30	20	20	20	20	20	31
常態剥離試験		B	B	B	B	B	B	A	B

[0072] 表1に示すように、所定のラジカル開始剤を使用しない比較例6又は所定のシランカップリング剤を含有しない比較例1～5は、プライマー組成物を短時間乾燥させる場合、防水材層が下地から手剥離で剥がれてしまい、下地と防水材との密着性が低かった。

シランカップリング剤(A)／(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマー(b1)が所定の範囲を超える比較例7も、プライマー組成物を短時間乾燥させる場合、上記比較例と同様に防水材層が下地から手剥離で剥がれてしまい、下地と防水材との密着性が低かった。

[0073] これに対して、実施例1は、乾燥時間が短くとも下地と防水材との密着性に優れた。

[0074] また、表1には示されていないが、比較例7の組成物を25℃、45%RHの条件下に2週間置いたところ、比較例7の組成物は水と固形分とが分離してしまい、貯蔵安定性が悪かった。

これに対して、実施例1の組成物は上記と同様に貯蔵した後も組成物に変

化はなく、貯蔵安定性に優れた。

このように本発明の組成物は貯蔵安定性にも優れることが明らかとなった

。

請求の範囲

【請求項1】 下地と防水材とを密着させるために使用されるプライマー組成物であって、

(メタ) アクリル粒子を含有する (メタ) アクリル系エマルジョンとグリシジル基を有するシランカップリング剤 (A) とを含み、

前記 (メタ) アクリル粒子が、ラジカル開始剤の存在下で (メタ) アクリロイル基を有する重合性モノマー (B) を重合させて得られるポリマー粒子であり、

前記重合性モノマー (B) が、(メタ) アクリル酸アルキルエステルモノマー (b 1) と、カルボキシ基を有する (メタ) アクリル酸系モノマー (b 2) と、ヒドロキシ基を有するヒドロキシ基含有重合性モノマー (b 3) とを含み、

前記ラジカル開始剤が、ジハロゲン系ラジカル開始剤、アゾ化合物及び有機過酸化物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であり、

前記 (メタ) アクリル酸アルキルエステルモノマー (b 1) に対する前記シランカップリング剤 (A) のモル比 ($A/b 1$) が、0.020 以下であり、

前記 (メタ) アクリル粒子の含有量が、組成物全量に対して、15 質量%以上である、プライマー組成物。

【請求項2】 前記 (メタ) アクリル酸アルキルエステルモノマー (b 1) が、メタクリル酸メチル (MMA) とアクリル酸-2-エチルヘキシル (2EHA) とを含み、

前記アクリル酸-2-エチルヘキシルに対する前記メタクリル酸メチルのモル比 ($MMA/2EHA$) が1.470~2.310である、請求項1に記載のプライマー組成物。

【請求項3】 前記 (メタ) アクリル酸アルキルエステルモノマー (b 1) に対する前記 (メタ) アクリル酸系モノマー (b 2) のモル比 ($b 2/b 1$) が、0.038~0.075である、請求項1又は2に記載のプラ

イマー組成物。

[請求項4] 前記(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマー(b1)に対する前記ヒドロキシ基を有するヒドロキシ基含有重合性モノマー(b3)のモル比(b3/b1)が、0.050~0.100である、請求項1~3のいずれか1項に記載のプライマー組成物。

[請求項5] 前記(メタ)アクリル粒子が有するカルボキシ基が、第3級アミン(C)でイオン化されている、請求項1~4のいずれか1項に記載のプライマー組成物。

[請求項6] 前記(メタ)アクリル酸系モノマー(b2)に対する前記第3級アミン(C)のモル比(C/b2)が、0.560~1.140である、請求項5に記載のプライマー組成物。

[請求項7] 前記防水材が、ウレタン防水材である、請求項1~6のいずれか1項に記載のプライマー組成物。

[請求項8] 前記下地が、無機系硬質素材である、請求項1~7のいずれか1項に記載のプライマー組成物。

[請求項9] 下地と防水材とを密着させるために使用されるプライマー組成物であって、

(メタ)アクリル粒子を含有する(メタ)アクリル系エマルジョンとグリシジル基を有するシランカップリング剤(A)とを含み、

前記(メタ)アクリル粒子を構成するポリマーは、アルキル基とヒドロキシ基とカルボキシ基とを有し、主骨格がポリ(メタ)アクリル骨格である(メタ)アクリル系ポリマーであり、

前記アルキル基を有する繰り返し単位に対する前記シランカップリング剤(A)のモル比が、0.020以下であり、

前記(メタ)アクリル粒子の含有量が、組成物全量に対して、15質量%以上である、プライマー組成物。

[請求項10] ラジカル開始剤の存在下で(メタ)アクリロイル基を有する重合性モノマー(B)を重合させて(メタ)アクリル系ポリマーを製造し、

前記（メタ）アクリル系ポリマーと水とグリシジル基を有するシランカップリング剤（A）とを混合することによって、請求項 1 に記載のプライマー組成物を製造する、プライマー組成物の製造方法。

[請求項11] 更に第3級アミン（C）を含有する、請求項 10 に記載のプライマー組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/061334

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D133/02(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D133/08(2006.01)i, C09D133/10(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)

C09D133/02, C09D5/00, C09D5/02, C09D7/12, C09D133/08, C09D133/10

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
Y	document 1:WO 2014/058013 A1 (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 17 April 2014 (17.04.2014), claims; paragraphs [0017] to [0034], [0037], [0039], [0040] to [0066] & EP 002907856 A1 claims; paragraphs [0032] to [0064], [0067], [0070], [0071] to [0102] & US 2015-0252211 A1 & CN 104718261 A	1-11
Y	document 2:JP 2006-219648 A (SK Kaken Co., Ltd.), 24 August 2006 (24.08.2006), claims; paragraphs [0018], [0055] to [0068] (Family: none)	1-11

☒ 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
21 April 2016 (21.04.16)

Date of mailing of the international search report
10 May 2016 (10.05.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/061334

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	document 3:JP 10-168342 A (Kabushiki Kaisha Paint House), 23 June 1998 (23.06.1998), claims; paragraphs [0012] to [0017]; fig. 1, 2 (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09D133/02(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i,
C09D133/08(2006.01)i, C09D133/10(2006.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. C09D133/02, C09D5/00, C09D5/02, C09D7/12, C09D133/08, C09D133/10

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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
Y	文献 1: WO 2014/058013 A1 (横浜ゴム株式会社) 2014. 04. 17 [請求の範囲], [0017] - [0034], [0037], [0039], [0040] - [0066] &EP 002907856 A1 Claims, [0032] - [0064], [0067], [0070], [0071] - [0102] &US 2015-0252211 A1 &CN 104718261 A	1-11

☒ 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

「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

「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

2 1 . 0 4 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 5 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

菅野 芳男

4 V

8 3 0 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

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
Y	文献 2: JP 2006-219648 A (エスケー化研株式会社) 2006. 08. 24 【特許請求の範囲】 , 【0018】 , 【0055】 - 【0068】 (ファミリーなし)	1-11
Y	文献 3: JP 10-168342 A (株式会社ペイントハウス) 1998. 06. 23 【特許請求の範囲】 , 【0012】 - 【0017】 , 【図 1】 , 【図 2】 (ファミリーなし)	1-11