

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2007年9月20日 (20.09.2007)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2007/105258 A1

- (51) 国際特許分類:  
C09K 3/00 (2006.01) C08L 75/00 (2006.01)  
C08K 5/205 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/304336
- (22) 国際出願日: 2006年3月7日 (07.03.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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6号 11号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 川見 薫 (KAWAMI, Kaoru) [JP/JP]; 〒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). 塩田 憲司 (SHIOTA, Kenji) [JP/JP]; 〒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). 細田 浩之 (HOSODA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒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). 石川 和憲 (ISHIKAWA, Kazunori) [JP/JP]; 〒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). 山本 美沙樹 (YAMAMOTO, Misa) [JP/JP]; 〒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).
- 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1番2号 5号 早川トナカイビル3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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: THIXOTROPY-IMPARTING AGENT, HARDENABLE RESIN COMPOSITION MAKING USE OF THE SAME AND METHOD OF USING THE HARDENABLE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 揺変性付与剤およびこれを用いた硬化性樹脂組成物ならびに硬化性樹脂組成物の使用方法

(57) Abstract: A thixotropy-imparting agent that even when added in a small amount as compared with those of conventional thixotropy-imparting agents, can impart satisfactory thixotropy to hardenable resin compositions. There is provided a thixotropy-imparting agent comprising a urethane-urea compound obtained by reacting a polyisocyanate with a diamine compound and hydroxy compound.

(57) 要約: 従来の揺変性付与剤に比べて少量の添加量で硬化性樹脂組成物に十分な揺変性を付与できる揺変性付与剤の提供。 ポリイソシアネートと、ジアミン化合物およびヒドロキシ化合物とを反応させてなるウレタン-ウレア化合物を含有する揺変性付与剤。

WO 2007/105258 A1

## 明 細 書

### 揺変性付与剤およびこれを用いた硬化性樹脂組成物ならびに硬化性樹脂組成物の使用方法

#### 技術分野

[0001] 本発明は、揺変性付与剤およびこれを用いた硬化性樹脂組成物ならびに該硬化性樹脂組成物の使用方法に関する。

#### 背景技術

[0002] 建築や土木等の分野において、防水材、シーリング材、接着剤、塗料等の種々の硬化性樹脂組成物が使用されている。例えば、防水材としては、水平な面に施工される場合、均一な厚さの塗膜を形成し、その表面が滑らかに仕上がる必要があるため低粘度の硬化性樹脂組成物が好適に用いられる。一方、垂直な面等の傾斜面に施工される場合には、施工箇所からの垂れを防止するため揺変性を有する硬化性樹脂組成物が用いられる。そのため、従来は水平面用と傾斜面用に、それぞれ別の防水材を準備する必要があった。

これに対して、シリカ等の粉体を低粘度の水平面用防水材に添加し、揺変性を付与して垂れにくくし、傾斜面用の材料として使用する方法が知られている。しかしながら、防水材を屋外で使用する場合、風の影響により、粉体、特にシリカのような軽量のことを計量し、添加するのは非常に困難である。

一方、上述した風の影響による問題を解決する目的で、液状の添加剤が提案されている。例えば、ポリエーテル・エステル型多価カルボン酸を用いた液状揺変性付与剤が挙げられるが、十分な揺変性を付与できるものはなかった。

[0003] ところで、特許文献1には、製造が容易であり、環境を汚染することなく、少量の添加で種々の有機液体をゲル化でき、均質で、かつ長期間の保存および温度変化に対して安定性が高いことを目的とした、特定のジイソシアネートとモノアミンからなるジウレア化合物からなる有機液体のゲル化剤が記載されている。

[0004] また、特許文献2には、優れた増粘性とチクソトロピック性を示すことを目的とした増粘、粘性調整剤が記載されている。

[0005] 特許文献1:特開2003-64346号公報

特許文献2:特開2002-69430号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1に記載のゲル化剤は、十分なゲル化能力がなく、十分な揺変性を発現することができない。また、特許文献1には、有機溶媒をゲル化する方法として、有機溶媒中にこのゲル化剤を添加し、所望により80~180℃に加熱して溶解するまで攪拌する旨記載されている。即ち、このゲル化剤は、尿素結合を2つ有しているため極性が高く粉体であるため、防水材等の硬化性樹脂組成物に均一分散させる場合には加熱が必要な場合がある。したがって、上述したような、防水材の施工時にこのゲル化剤を添加することは、実用的ではなかった。

また、特許文献2には、溶媒を添加してもよい旨記載されているが、特許文献2に記載の増粘、粘性調整剤は水系塗料組成物等に使用されることを想定しているため、上述した防水材等に用いられる硬化性樹脂組成物との相溶性が高く、かつ、この増粘、粘性調整剤を溶解できる溶媒については検討する余地があった。

[0007] したがって、本発明は、従来の揺変性付与剤に比べて少量の添加量で硬化性樹脂組成物に十分な揺変性を付与できる揺変性付与剤を提供することを目的とする。

また、本発明は、上記の特性を有し、屋外での使用に好適に用いられる揺変性付与剤を提供することを目的とする。

また、本発明は、上記揺変性付与剤を用いた硬化性樹脂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

[0008] 本発明者は、鋭意検討した結果、ポリイソシアネートと、ジアミン化合物およびヒドロキシ化合物とを反応させてなる反応物(ウレタン-ウレア化合物)を用いることにより、従来のポリエーテル・エステル型多価カルボン酸を用いた揺変性付与剤等に比べて、少量で十分な揺変性を付与できる揺変性付与剤となることを知見した。更に、ポリイソシアネートと、1,4-キシリレンジアミンと、特定のヒドロキシ化合物とを反応させてなるウレタン-ウレア化合物とした場合は、一層高い揺変性を付与できることを知見し

た。

また、上記ウレタンーウレア化合物を特定の極性溶媒に溶解させて用いた場合、加熱する必要がなく、硬化性樹脂組成物と容易に混合することができるため、屋外での使用に好適に用いられることを知見した。本発明者は、これらの知見に基づき本発明を完成させた。

[0009] 即ち、本発明は、以下の(1)～(11)を提供する。

(1) ポリイソシアネートと、ジアミン化合物およびヒドロキシ化合物とを反応させてなるウレタンーウレア化合物を含有する揺変性付与剤。

(2) 前記ジアミン化合物が、1, 4-キシリレンジアミンである上記(1)に記載の揺変性付与剤。

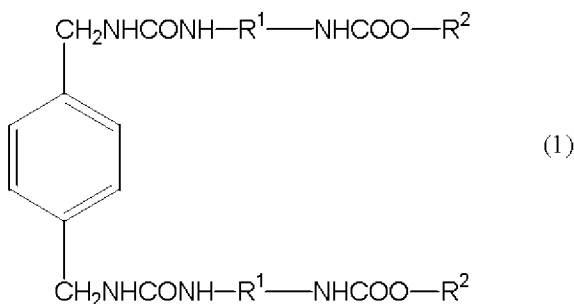
(3) 前記ヒドロキシ化合物が、少なくとも1つのエーテル結合を有するヒドロキシ化合物を含む上記(1)または(2)に記載の揺変性付与剤。

(4) 前記少なくとも1つのエーテル結合を有するヒドロキシ化合物が、エチレングリコールモノイソプロピルエーテルである上記(3)に記載の揺変性付与剤。

(5) 前記ポリイソシアネートが、トリレンジイソシアネートである上記(1)～(4)のいずれかに記載の揺変性付与剤。

(6) 前記ウレタンーウレア化合物が、下記式(1)で表される化合物である上記(1)に記載の揺変性付与剤。

[化1]



(式中、 $R^1$ は前記ポリイソシアネートから二つのイソシアネート基を除いて得られる残基であり、 $R^2$ はエーテル結合を有していてもよい炭素数1～22の炭化水素基である。

)

(7) 前記 $R^2$ がエーテル結合を有する炭素数1～22の炭化水素基である上記(6)に

記載の揺変性付与剤。

(8)前記R<sup>1</sup>はトリレンジイソシアネートから二つのイソシアネート基を除いて得られる残基である上記(6)または(7)に記載の揺変性付与剤。

(9)前記ウレタン-ウレア化合物と、

N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンおよびジメチルスルホキシドからなる群から選択される少なくとも1種の極性溶媒と

を含有する上記(1)~(8)のいずれかに記載の揺変性付与剤。

(10)ウレタン樹脂、変成シリコーン樹脂、ポリサルファイド樹脂、シリコーン樹脂、ポリイソブチレン樹脂およびエポキシ樹脂からなる群から選択される少なくとも1種の樹脂と、

上記(1)~(9)のいずれかに記載の揺変性付与剤と

を含有する硬化性樹脂組成物。

(11)上記(10)に記載の硬化性樹脂組成物の使用時に、該硬化性樹脂組成物のうち上記(1)~(9)のいずれかに記載の揺変性付与剤を除いた成分に、前記揺変性付与剤を添加する、硬化性樹脂組成物の使用方法。

## 発明の効果

[0010] 本発明の揺変性付与剤は、従来のポリエーテル・エステル型多価カルボン酸を用いた揺変性付与剤等に比べて少量の添加量で十分な揺変性を付与できる。特に、特定のウレタン-ウレア化合物を用いた場合は、一層高い揺変性を付与することができる。

また、上記揺変性付与剤を特定の極性溶媒に溶解させた本発明の揺変性付与剤は、上記の特性を有し、更に、屋外での使用に好適に用いることができる。

また、本発明の硬化性樹脂組成物は、揺変性を有しているので傾斜面にも用いることができ、特に、本発明の硬化性樹脂組成物の使用方法によれば、施工箇所が水平面と傾斜面に及ぶ場合でも、粘度の異なる硬化性樹脂組成物を準備する必要がない。

発明を実施するための最良の形態

[0011] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の揺変性付与剤は、ポリイソシアネートと、ジアミン化合物およびヒドロキシ化合物とを反応させてなるウレタン-ウレア化合物(以下、単に「ウレタン-ウレア化合物(A)」ともいう。)を含有するものである。

[0012] 上記ウレタン-ウレア化合物(A)に用いられるポリイソシアネートは、2個以上のイソシアネート基を有するものであればとくに限定されず、公知のポリイソシアネートを用いることができる。具体的には、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート(2,4-TDI)、2,6-トリレンジイソシアネート(2,6-TDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(4,4'-MDI)、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(2,4'-MDI)、1,4-フェレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、キシリレンジイソシアネート(XDI)、1,5-ナフタレンジイソシアネート(NDI)、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス(イソシアネートフェニル)チオホスフェート等の芳香族ポリイソシアネート;ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ノルボルナンジイソシアネートメチル(NBDI)、1,6,11-ウンデカントリイソシアネート、1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ビスクロヘプタントリイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート;イソホロンジイソシアネート(IPDI)、 $H_6$ XDI(水添XDI)、 $H_{12}$ MDI(水添MDI)等の脂環式ポリイソシアネート;上記各ポリイソシアネートのカルボジイミド変性ポリイソシアネート、またはこれらのイソシアヌレート変性ポリイソシアネート等の3官能ポリイソシアネート等が挙げられる。

また、立体障害の大きなイソシアネート基を少なくとも1個有するイソシアネート化合物を用いることもできる。具体的には、三井サイテック社製のTMXDI(ジイソシアネート化合物)、サイセン(トリイソシアネート化合物)等が好ましく挙げられる。

これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、揺変性の付与および得られる揺変性付与剤自身の安定性という点からトリレンジイソシアネート(TDI)が好ましい。これらの特性により優れる点から、反応性の異なるイソシアネート基を有する2,4-TDIがより好ましい。工業的には、2,4-体100%、または2,4-体/2,6-体=85/15混合物が好適に使用できる。

[0013] ウレタン-ウレア化合物(A)に用いられるジアミン化合物は、1分子中にアミノ基を2

つ有する化合物であれば特に限定されない。上記ジアミン化合物のアミノ基またはイミノ基は、上記ポリイソシアネートのイソシアネート基と反応して、尿素結合を形成する。具体的には、例えば、トリメチルヘキサメチレンジアミン、2-メチルペンタメチレンジアミン、イソホロンジアミン、1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、ビス(4-アミノヘキシル)メタン、ノルボルネンジアミン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、1, 3-フェニレンジアミン、1, 4-フェニレンジアミン、1, 3-キシリレンジアミン、1, 4-キシリレンジアミン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

中でも、芳香環を有し、対称性のよい1, 4-キシリレンジアミン、1, 4-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタンを用いた場合は、一層高い揺変性を付与することが可能となる点から好ましい。

- [0014] ウレタン-ウレア化合物(A)に用いられるヒドロキシ化合物は、1分子中にヒドロキシ基を少なくとも1つ有する化合物であれば特に限定されないが、ヒドロキシ基の他に少なくとも1つのエーテル結合を有しているものを含むことが揺変性を付与する効果が大きく、樹脂への分散性に優れる点から好ましい。特に、イソプロピルエーテル部位を含むヒドロキシ化合物が、立体的に適度に水素結合を抑え、得られる揺変性付与剤自身の安定性を保つという点からより好ましい。イソプロピルエーテル部位を含むヒドロキシ化合物としては、具体的には、例えば、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル等が挙げられる。特に、エチレングリコールモノイソプロピルエーテルが好ましい。

上記ヒドロキシ化合物のヒドロキシ基は、上記ポリイソシアネートのイソシアネート基と反応してウレタン結合を形成する。

- [0015] 上記ヒドロキシ化合物としては、具体的には、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、*t*-ブタノール(2-メチル-2-プロパノール)、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデカノール、アリルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコ

ールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールブチルエーテル等のモノヒドロキシ化合物；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のジヒドロキシ化合物等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0016] 中でも、揺変性を付与する効果が大きくなる点から、ヒドロキシ基を除いた残基がエーテル結合を有していてもよい炭素数1～22の炭化水素基であるヒドロキシ化合物が好ましい。具体的には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールおよびこれらのモノアルキルエーテル等が好ましい。特に、樹脂への分散性に優れる点から、ヒドロキシ基を除いた残基がエーテル結合を有する炭素数1～22の炭化水素基であるヒドロキシ化合物が好ましい。

[0017] ウレタンーウレア化合物(A)を製造する方法は、特に限定されないが、例えば、上記ポリイソシアネート、上記ジアミン化合物および上記ヒドロキシ化合物を公知の方法により反応させて得ることができる。これらの各成分を同時に反応させてもよいが、特に、ポリイソシアネートとヒドロキシ化合物を反応させた後、ジアミン化合物を反応させる方法が好ましい。

上記ウレタンーウレア化合物(A)の製造は、上記ポリイソシアネートのイソシアネート基(X)、上記ジアミン化合物のアミノ基(Y)、上記ヒドロキシ化合物のヒドロキシ基(Z)の当量比 $[X/(Y+Z)]$ が、 $100/80 \sim 100/120$ となるように各成分を混合して行うのが好ましい。

ウレタンーウレア化合物(A)は、尿素結合とウレタン結合を有し、これらの結合が分子間で水素結合を形成することによりウレタンーウレア化合物(A)のネットワークを形成し、揺変性を付与できると考えられる。

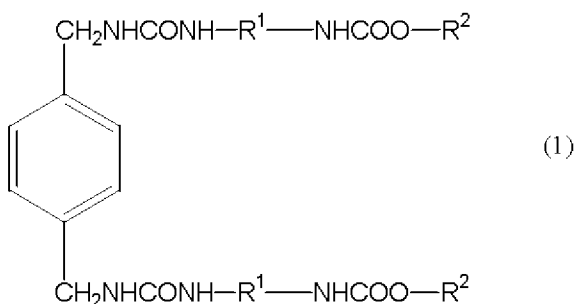
したがって、上記当量比が上記の範囲であると、上記ポリイソシアネートのイソシア

ネート基のほとんど全てが尿素結合およびウレタン結合を形成したウレタンーウレア化合物(A)になるので、揺変性を付与する効果が大きくなる。この特性により優れる点から、上記当量比は、100/90~100/110がより好ましく、100/95~100/105が更に好ましい。

[0018] また、上記ジアミン化合物のアミノ基(Y)、上記ヒドロキシ化合物のヒドロキシ基(Z)の当量比(Y/Z)が、100/50~100/200となるように混合して行うのが好ましい。この当量比がこの範囲であれば、ウレタンーウレア化合物(A)中の尿素結合とウレタン結合の割合が適度になり、揺変性を付与する効果が大きくなる。この特性により優れる点から、上記当量比は、100/75~100/150がより好ましい。

[0019] ウレタンーウレア化合物(A)としては、揺変性を付与する効果が大きい点から下記式(1)で表される化合物が好ましい。

[0020] [化2]



[0021] 上記式(1)中、R<sup>1</sup>はポリイソシアネートから二つのイソシアネート基を除いて得られる残基であり、好ましくは、トリレンジイソシアネートから二つのイソシアネート基を除いて得られる残基である。具体的には、例えば、上述した2,4-TDI等のポリイソシアネートからイソシアネート基を除いたものが挙げられる。上記式(1)中の2つのR<sup>1</sup>は、同一であってもよく異なってもよい。

また、R<sup>2</sup>はエーテル結合を有していてもよい炭素数1~22の炭化水素基であり、好ましくはエーテル結合を有する炭素数1~22の炭化水素基である。具体的には、例えば、先に例示したヒドロキシ化合物からヒドロキシ基を除いて得られる残基が挙げられる。上記式(1)中の2つのR<sup>2</sup>は、同一であってもよく異なってもよい。

[0022] 上記式(1)で表される化合物は、尿素結合およびウレタン結合を有し、極性が高いため、無極性溶媒には溶解しにくい。また、ヒドロキシ化合物、水等の極性溶媒にも

溶解しないが、後述する本発明の揺変性付与剤に用いられる極性溶媒には容易に溶解する。

[0023] 上記式(1)で表される化合物は、上記ポリイソシアネートに、1, 4-キシリレンジアミン、および、上記ヒドロキシ化合物のうちヒドロキシ基を除いた残基がエーテル結合を有していてもよい炭素数1~22の炭化水素基であるヒドロキシ化合物を反応させて得ることができる。このポリイソシアネートとしては、反応性が異なるイソシアネート基を有するものが好ましい。例えば、TDI等が挙げられる。

上記式(1)で表される化合物の製造に、1, 4-キシリレンジアミンを用いることが、適度な水素結合のネットワークを形成し易くなるという理由から、特に揺変性の発現に有効である。

また、上記式(1)で表される化合物の製造に用いられるヒドロキシ化合物としては、ヒドロキシ基の他に少なくとも1つのエーテル結合を含むものが好ましい。また、上記ヒドロキシ化合物としてはエチレングリコールおよび/またはポリエチレングリコールのモノアルキルエーテルが好適に用いられる。

[0024] 本発明の揺変性付与剤は、上述したウレタン-ウレア化合物(A)と、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンおよびジメチルスルホキシドからなる群から選択される少なくとも1種の極性溶媒とを含有することが好ましい。本発明の揺変性付与剤に用いられる極性溶媒は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。併用する場合の混合比は特に限定されない。

これらの極性溶媒は、上記ウレタン-ウレア化合物(A)、特に上記式(1)で表される化合物を容易に溶解でき、かつ、防水材、シーリング材、接着剤、塗料等に用いられる樹脂成分、例えば、ウレタン樹脂、変成シリコーン樹脂、ポリサルファイド樹脂、シリコーン樹脂、ポリイソブチレン樹脂およびエポキシ樹脂等との相溶性に優れることから、加熱しなくても容易に混合できる。

[0025] 本発明の揺変性付与剤は、上記の各成分の他に、更に、エステル系可塑剤を揺変性付与剤の樹脂成分への溶解性を損なわない程度含有してもよい。エステル系可塑剤としては、具体的には、フタル酸エステル、アジピン酸エステル、2, 2, 4-トリメチ

ルー1, 3-ペンタンジオールジイソブチレート等が例示される。

[0026] 本発明の揺変性付与剤は、上記極性溶媒中に、上記ウレタン-ウレア化合物(A)を、ウレタン-ウレア化合物(A)と極性溶媒の合計に対して5~70質量%含有するのが好ましい。この範囲であれば、少量の揺変性付与剤の添加により効果が得られ、更に溶媒の使用量を抑えて環境に対する負荷を低減することができる。これらの特性により優れる点から、8~60質量%含有するのがより好ましい。

[0027] 本発明の揺変性付与剤は、上述の各成分に加え、本発明の目的を損なわない範囲で、例えば、充填剤、脱水剤、安定剤、着色剤等の各種添加剤を含有することができる。

充填剤としては、例えば、微粉シリカ(アエロジル200、東新化成(株)製)、アクリルパウダー(F350、日本ゼオン(株)製)等が挙げられる。

[0028] 本発明の揺変性付与剤の添加量は、樹脂成分の種類や必要とされる揺変性の程度に応じて適宜調整できる。一般的に、樹脂成分100質量部に対して、上記ウレタン-ウレア化合物(A)が0.1~10質量部含まれる量の本発明の揺変性付与剤が添加されるのが、少量で十分な揺変性を付与できる点から好ましい。これらの特性により優れる点から、上記ウレタン-ウレア化合物(A)が0.5~5質量部含まれるのがより好ましい。

[0029] 本発明の揺変性付与剤は、ウレタン-ウレア化合物(A)が尿素結合とウレタン結合を有するため、従来のポリエーテル・エステル型多価カルボン酸を用いた揺変性付与剤等に比べて少量の添加量で十分な揺変性を付与できる。特に、上記式(1)で表される化合物を用いた場合は、一層高い揺変性を付与することができる。また、少なくとも1つのエーテル結合を有するヒドロキシ化合物を用いて合成されたウレタン-ウレア化合物(A)を含有する場合、特に樹脂への分散性に優れる。また、TDIを用いて合成されたウレタン-ウレア化合物(A)を含有する場合、揺変性の付与および得られる揺変性付与剤自身の安定性に優れる。

また、本発明の揺変性付与剤は、上記ウレタン-ウレア化合物(A)と上述した特定の極性溶媒とを含有する場合、風の影響を受けず、加熱する必要もなく硬化性樹脂組成物と容易に混合することができるので、屋外での使用に好適に用いられる。

[0030] 本発明の揺変性付与剤は、硬化性樹脂組成物、水系塗料組成物、油脂類等に用いることができるが、上述したような優れた特性を有することから、防水材、シーリング材、接着剤、塗料等の硬化性樹脂組成物に好適に用いることができる。このような硬化性樹脂組成物としては、具体的には、例えば、特開平6-239953号公報に記載の湿気硬化性ポリウレタン組成物や、特開2000-192023号公報に記載の二液常温硬化型防水材組成物等が挙げられる。

[0031] 次に、本発明の硬化性樹脂組成物について説明する。

本発明の硬化性樹脂組成物は、ウレタン樹脂、変成シリコーン樹脂、ポリサルファイド樹脂、シリコーン樹脂、ポリイソブチレン樹脂およびエポキシ樹脂からなる群から選択される少なくとも1種の樹脂と、上述した本発明の揺変性付与剤とを含有する硬化性樹脂組成物(以下、「本発明の組成物」という。)である。

[0032] 本発明の組成物に用いられるウレタン樹脂、変成シリコーン樹脂、ポリサルファイド樹脂、シリコーン樹脂、ポリイソブチレン樹脂およびエポキシ樹脂は、一般的に防水材、シーリング材、接着剤、塗料等の樹脂組成物に用いられている公知のものを使用できる。

例えば、上記ウレタン樹脂(ウレタンプレポリマー)としては、防水材用樹脂組成物に好適に用いられるもの等が挙げられ、通常1液型ポリウレタン樹脂組成物に用いるウレタンプレポリマーと同様、ポリオール化合物と過剰のポリイソシアネート化合物(すなわち、ヒドロキシ基に対して過剰のイソシアネート基)との反応生成物であるウレタンプレポリマーであって、一般に、0.5~10質量%のイソシアネート基を含有するものである。

[0033] 防水材用樹脂組成物に用いられるウレタンプレポリマーとしては、具体的には、例えば、特開2000-192023号公報に記載のイソシアネート末端ウレタンプレポリマーが好適に挙げられる。このイソシアネート末端ウレタンプレポリマーは、TDIとポリオールとの反応により製造する。TDIとしては、2,4-TDI、2,6-TDIのいずれを用いることもできるが、2,4-TDI含有率の低いTDIを使用したプレポリマーでは、可使時間が短くなる傾向にあるため、可使時間を得るために2,4-TDIの含有率は65~100質量%が好ましく、80質量%がより好ましい。

- [0034] ポリオールとしては、通常のウレタンプレポリマーを製造するために用いられる多価アルコール類、アミン類、アルカノールアミン類、多価フェノール類等が挙げられる。多価アルコール類としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ジエチレングリコール、グリセリン、ヘキサントリオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等、また、アミン類としては、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等が、アルカノールアミン類としては、エタノールアミン、プロパノールアミン等、そして多価フェノール類としては、レゾルシン、ビスフェノール類等を挙げる事ができる。
- [0035] 具体的には、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシブチレングリコール等のポリエーテル系ポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリイソプレンポリオール等のポリオレフィン系ポリオール、その他アジペート系ポリオール、ラクトン系ポリオール、ヒマシ油等のポリエステル系ポリオール等が好ましく、必要に応じてこれらのポリオールを併用することも可能である。これらの中でも、ポリプロピレングリコール(PPG)が好ましい。これらの化合物は単独で使用しても、2種以上を併用してもよいが、得られるウレタンプレポリマーの粘度が高くなり硬化物の機械的強度が不十分となるおそれがあるので、平均分子量400~8000程度のものが好ましい。
- [0036] ウレタンプレポリマー製造の際のTDIとポリオールの当量比は、TDI中のイソシアネート基と、ポリオール中のヒドロキシル基との当量比で、 $\text{NCO}/\text{OH}=1.5\sim 2.1$ である。この当量比がこの範囲であると、得られるウレタンプレポリマーの粘度が低くなり、未反応のイソシアネート基が少ないので好ましい。得られるイソシアネート末端ウレタンプレポリマーのイソシアネート含有率は、1.5~6.0質量%である。イソシアネート含有率がこの範囲であると、得られる組成物は、JIS A-6021に定める防水材の有すべき耐熱性、機械的強度(破断強度、破断伸び、引裂強さ)を得ることができ、可使用時間を十分にとれる。好ましくは2.0~4.0質量%である。また、ウレタンプレポリマーの製造条件は、通常のウレタンプレポリマーの製造条件でよい。すなわち、上述のTDIとポリオールを反応温度50~100℃程度で、常圧下で反応させればよい。
- [0037] 上述した以外の樹脂成分としては、特開平6-239953号公報に記載されているウレタン樹脂等を好適に用いることができる。

上述した各樹脂は、単独で用いてもよく、要求される特性に応じて2種以上を併用してもよい。

[0038] 本発明の組成物は、上述の各成分に加え、本発明の目的を損なわない範囲で、種々の充填剤、可塑剤、硬化触媒、脱水剤、軟化剤、安定剤、着色剤、難燃剤、補強剤、老化防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、染料・顔料等の公知の添加剤を配合することができる。

[0039] 本発明の組成物は、上記樹脂100質量部に対して、上記ウレタン-ウレア化合物(A)が0.1~10質量部含まれる量の本発明の揺変性付与剤を含有するのが、少量で十分な揺変性を付与できる点から好ましい。これらの特性により優れる点から、上記ウレタン-ウレア化合物(A)が0.5~5質量部含まれるのがより好ましい。

[0040] 本発明の硬化性樹脂組成物は、後述する1液型硬化性樹脂組成物、2液型硬化性樹脂組成物または3液型硬化性樹脂組成物として用いることができる。

本発明の1液型硬化性樹脂組成物は、上記樹脂成分と、本発明の揺変性付与剤と、所望により添加される添加剤とを含有し、空気中の水分により硬化するので、作業性に優れる。また、揺変性を有しているので傾斜面にも用いることができ、使用時に混合する手間がかからない。

[0041] 本発明の2液型硬化性樹脂組成物の第1の態様は、上記樹脂成分と所望により添加される添加剤とを含む第1液と、本発明の揺変性付与剤を含む第2液とからなる。この2液型硬化性樹脂組成物によれば、施工時(使用時)に第1液と第2液を必要に応じて混合して用いることにより、施工箇所が水平面と傾斜面に及ぶ場合でも、粘度の異なる硬化性樹脂組成物を準備する必要がないので好ましい。なお、第2液に用いられる本発明の揺変性付与剤が、上述した特定の極性溶媒を含まない固体の場合も、便宜上、「第2液」と言う。

[0042] 本発明の2液型硬化性樹脂組成物の第2の態様は、上記樹脂成分を含む第1液と、この樹脂成分に一般的に用いられる硬化剤および本発明の揺変性付与剤を含む第2液とからなり、必要により第1液および/または第2液に添加剤を添加してもよい。この2液型硬化性樹脂組成物は、硬化速度が速く、深部硬化性等に優れており、後述する3液型硬化性樹脂組成物よりも混合する手間が少ない。また、上記第2液と

は別に、硬化剤を用意しておくことにより、施工箇所が水平面と傾斜面に及ぶ場合でも、水平面用には硬化剤を第1液と混合し、傾斜面用には第2液と第1液を混合して用いることにより、水平面と傾斜面の両方に好適に用いられる点から好ましい。

[0043] 本発明の3液型硬化性樹脂組成物は、上記樹脂成分を含む第1液と、この樹脂成分に一般的に用いられる硬化剤を含む第2液と、本発明の揺変性付与剤を含む第3液とからなり、必要により第1液および／または第2液に添加剤を添加してもよい。この3液型硬化性樹脂組成物によれば、施工時(使用時)に第1液および第2液と、第3液とを必要に応じて混合して用いることにより、施工箇所が水平面と傾斜面に及ぶ場合でも、粘度の異なる硬化性樹脂組成物を準備する必要がないので好ましい。更に、硬化速度が速く、深部硬化性等に優れている。なお、第3液に用いられる本発明の揺変性付与剤が、上述した特定の極性溶媒を含まない固体の場合も、便宜上、「第3液」という。

[0044] 本発明の組成物は、公知の条件・方法により製造することができる。例えば、上記2液型硬化性樹脂組成物の第1の態様は、上記ウレタン樹脂(ウレタンプレポリマー)および所望により添加される添加剤を、減圧下または不活性雰囲気下で、必要に応じて加熱して、ボールミル等の混合装置を用いて十分に混練し、均一に分散させて第1液とし、上述の本発明の揺変性付与剤を第2液として得ることができる。

[0045] 次に、本発明の硬化性樹脂組成物の使用方法を説明する。

本発明の硬化性樹脂組成物の使用法は、特に限定されないが、上述した本発明の硬化性樹脂組成物の使用時に、この硬化性樹脂組成物のうち上述した本発明の揺変性付与剤を除いた成分に、この揺変性付与剤を添加する方法が好ましい。

[0046] 本発明の硬化性樹脂組成物の使用方法によれば、施工箇所が水平面と傾斜面に及ぶ場合でも、粘度の異なる硬化性樹脂組成物を準備する必要がない。具体的には、例えば、チクソインデックス2.0以下の水平面用の防水材用ウレタン樹脂組成物に、本発明の揺変性付与剤を特定量添加することにより、チクソインデックス3.0以上にすることができ、垂直面に2.0mm以上の厚さの塗膜を形成できる。したがって、水平面用の防水材用ウレタン樹脂組成物に本発明の揺変性付与剤を添加することにより、傾斜面用の防水材用ウレタン樹脂組成物として使用できるので、2種類の防

水材用ウレタン樹脂組成物を準備する必要がない。また、上記ウレタン-ウレア化合物(A)と上記極性溶媒とを含有する本発明の揺変性付与剤は液体なので、風の影響を受けず、加熱しなくても上記硬化性樹脂組成物と容易に混合することができるので、本発明の硬化性樹脂組成物は、屋外での使用に好適に用いられる。

[0047] なお、本明細書において、チクソインデックスは、BH型粘度計No. 6ローターを使用し、20℃で、1rpmおよび10rpmでの粘度(cps)を測定して求められる粘度比(1rpm/10rpm)を表す。

[0048] 上述したように、本発明の硬化性樹脂組成物は、揺変性を有しているので傾斜面にも用いることができ、特に、本発明の硬化性樹脂組成物の使用方法によれば、施工箇所が水平面と傾斜面に及ぶ場合でも、粘度の異なる硬化性樹脂組成物を準備する必要がない。

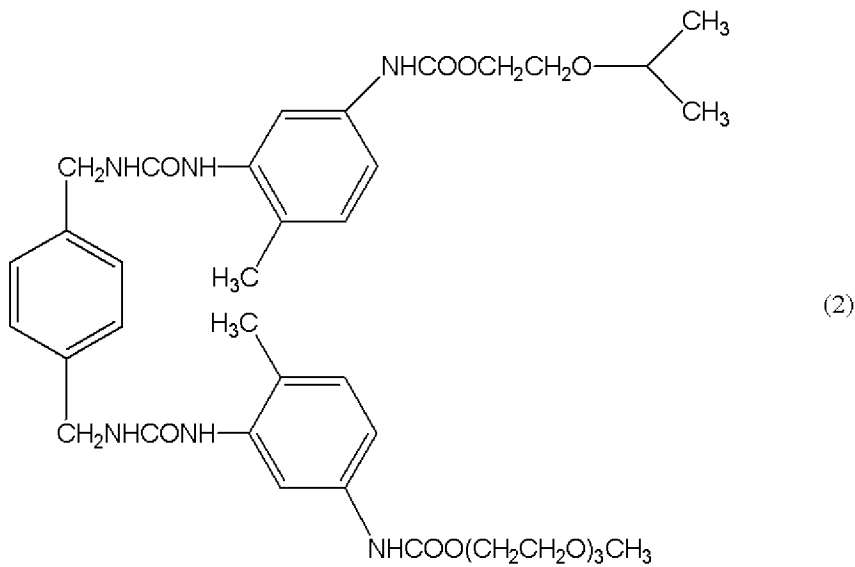
[0049] 本発明の硬化性樹脂組成物の用途は、特に限定されないが、上述したような優れた特性を有している点から、防水材、シーリング材、接着剤、塗料等に好適に用いられる。

### 実施例

[0050] (本発明の揺変性付与剤(a)の調製)

2, 4-TDI(コスモネートT100、三井化学(株)製)17.4gをN-メチルピロリドン(関東化学(株)製)37.6gに溶解させた溶液に、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル(東京化成工業(株)製)5.2gとトリエチレングリコールモノメチルエーテル(東京化成工業(株)製)8.2gとの混合物を氷冷下で滴下した。滴下終了後、室温で6時間反応させた。次いで、この溶液に1, 4-キシリレンジアミン(PXDA、昭和電工(株)製)6.8gをゆっくり添加し、室温で1時間反応させた後、溶媒を減圧除去し、下記式(2)で表される構造を有すると推定される化合物を得た。この化合物について、FTIRによりイソシアネート基のピークの消失を確認した。この得られた化合物を本発明の揺変性付与剤(a)とした。

[0051] [化3]



[0052] (本発明の揺変性付与剤(b)の調製)

上記本発明の揺変性付与剤(a)と基本的に同様に反応を行ったが、溶媒の除去を行わなかった。即ち、上記本発明の揺変性付与剤(a)がN-メチルピロリドンに50質量%溶液となるように溶解している本発明の揺変性付与剤(b)を得た。

[0053] (本発明の揺変性付与剤(c)～(j)の調製)

ヒドロキシ化合物として下記第1表に示すヒドロキシ化合物を第1表に示す量(g)で用いた以外は、上記本発明の揺変性付与剤(b)と基本的に同様に反応を行い、第1表に示す本発明の揺変性付与剤(c)～(j)を得た。

[0054] (本発明の揺変性付与剤(k)の調製)

上記本発明の揺変性付与剤(a)と基本的に同様に反応を行ったが、溶媒の除去量を調整し、上記本発明の揺変性付与剤(a)がN-メチルピロリドンに25質量%溶液となるように溶解している本発明の揺変性付与剤(k)を得た。

[0055] [表1]

第1表

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)	(i)	(j)	(k)
揮性溶媒		37.6	38.8	36.4	33.2	34.1	35	35.4	33.7	38.5	112.8
ポリイソシアネート	17.4	17.4	17.4	17.4	17.4	17.4	17.4	17.4	17.4	13.9	17.4
イソロンジイソシアネート										4.4	
ジアミン化合物	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8
ヒドロキシ化合物					9.0	6.3	3.6				
N-メチルピロリドン											
2,4-トリレンジイソシアネート											
エチレンジグリコールモノメチルエーテル	5.2	5.2	3.1	7.3				7.3	7.3	5.2	5.2
ジエチレンジグリコールモノメチルエーテル						3.6	7.2				
トリエチレンジグリコールモノメチルエーテル	8.2	8.2	11.5	4.9						8.2	8.2
2-エチルヘキサノール								3.9			
t-ブタノール									2.2		

## [0056] (実施例1～3)

1液型ウレタン系防水材料用樹脂組成物(ユーロポール、横浜ゴム(株)製、チクソインデックス1.1、以下同じ)と、上記のようにして得られた本発明の揺変性付与剤(b)とを、第2表に示す組成で混合し、均一に分散させて第2表に示す各組成物を得た。

なお、第2表中、実施例1～4の本発明の揺変性付与剤(b)の質量部は、上記式(2)で表される化合物とN-メチルピロリドンの合計の質量部を表し、上記式(2)で表される化合物の質量部はこの揺変性付与剤の質量部の約2分の1に相当する。

上記各成分を混合後、得られた各組成物を20℃、50%RHで10分間放置した後、上記の方法で粘度を測定してチクソインデックスを算出し、各組成物の揺変性をチクソインデックスにより評価した。なお、チクソインデックスは高いほど揺変性が高いことを示す。

結果を第2表に示す。

## [0057] (実施例4)

2液型ウレタン系防水材料用樹脂組成物(U-8000、横浜ゴム(株)製、チクソインデックス1.1)の主剤および硬化剤と、本発明の揺変性付与剤(b)とを、第2表に示す組成で混合し、均一に分散させて実施例4の組成物を得た。

上記各成分を混合した直後の実施例4の組成物について、上記の方法でチクソインデックスを算出し、実施例4の組成物の揺変性をチクソインデックスにより評価した。

結果を第2表に示す。

## [0058] (実施例5)

実施例1～3で用いた1液型ウレタン系防水剤用樹脂組成物100質量部に、本発明の揺変性付与剤(a)0.7質量部を極性溶媒に溶解させないでそのまま混合し、実施例5の組成物を得た。

各成分を混合後、実施例5の組成物を20℃、50%RHで10分間放置した後、上記の方法でチクソインデックスを算出し、実施例5の組成物の揺変性をチクソインデックスにより評価した。

結果を第2表に示す。

## [0059] (実施例6～13)

1液型ウレタン系防水材料用樹脂組成物と、上記のようにして得られた本発明の揺変性付与剤(c)～(j)とを、第2表に示す組成で混合し、均一に分散させて第2表に示す各組成物を得た。

なお、第2表中、実施例6～13の本発明の揺変性付与剤(c)～(j)の質量部は、上記の方法により合成された各ウレタン－ウレア化合物とN－メチルピロリドンの合計の質量部を表し、各ウレタン－ウレア化合物の質量部はこの揺変性付与剤の質量部の約2分の1に相当する。

各成分を混合後、得られた各組成物を20℃、50%RHで10分間放置した後、上記の方法でチクソインデックスを算出し、各組成物の揺変性をチクソインデックスにより評価した。

結果を第2表に示す。

[0060] (実施例14)

2液型ウレタン系防水材料用樹脂組成物(U-8000、横浜ゴム(株)製、チクソインデックス1.1)の主剤および硬化剤と、本発明の揺変性付与剤(k)とを、第2表に示す組成で混合し、均一に分散させて実施例14の組成物を得た。

上記各成分を混合した直後の実施例14の組成物について、上記の方法でチクソインデックスを算出し、実施例14の組成物の揺変性をチクソインデックスにより評価した。

結果を第2表に示す。

[0061] (比較例1～2)

実施例で用いた1液型または2液型ウレタン系防水剤用樹脂組成物100質量部と、ポリエーテル・エステル型多価カルボン酸を主成分とする従来の液状揺変性付与剤(ディスパロン3600N、固形分50質量%、楠本化学社製)5質量部(固形分2.5質量部)とを混合し、均一に分散させて比較例1および比較例2の組成物を得た。

各成分を混合後、比較例1の組成物を20℃、50%RHで10分間放置した後、上記の方法で粘度を測定してチクソインデックスを算出し、比較例1の組成物の揺変性をチクソインデックスにより評価した。

また、上記各成分を混合した直後の比較例2の組成物の粘度を上記の方法で測定

してチクソインデックスを算出し、比較例2の組成物の揺変性をチクソインデックスにより評価した。

結果を第2表に示す。

[0062] [表2]

第2表(その1)

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
1液型ウレタン系防水材用樹脂組成物	100	100	100		100	100	100
2液型ウレタン系防水材用樹脂組成物				100			
揺変性付与剤(b)(固形分50質量%)	1.4	4.0	5.0	4.0			
揺変性付与剤(a)					0.7		
揺変性付与剤(c)(固形分50質量%)						5.0	
揺変性付与剤(d)(固形分50質量%)							5.0
チクソインデックス	3.5	5.3	5.8	5.3	3.1	5.7	6.5

[0063] [表3]

第2表(その2)

	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	比較例1	比較例2
1液型ウレタン系防水材料用樹脂組成物	100	100	100	100	100	100		100	
2液型ウレタン系防水材料用樹脂組成物							100		100
揺変性付与剤(e)(固形分50質量%)	5.0								
揺変性付与剤(f)(固形分50質量%)		5.0							
揺変性付与剤(g)(固形分50質量%)			5.0						
揺変性付与剤(h)(固形分50質量%)				5.0					
揺変性付与剤(i)(固形分50質量%)					5.0				
揺変性付与剤(j)(固形分50質量%)						5.0			
揺変性付与剤(k)(固形分25質量%)							8.0		
従来の液状揺変性付与剤								5.0	5.0
チクソインデックス	5.1	5.2	5.2	4.7	4.5	5.3	5.0	2.8	2.5

[0064] 第2表に示す結果から明らかなように、1液型ウレタン系防水材料用樹脂組成物100

質量部と、本発明の揺変性付与剤(b) 1.4質量部(上記式(2)で表される化合物0.7質量部含有)とを含有する組成物(実施例1)は、従来の液状揺変性付与剤を用いた組成物(比較例1)に比べて、少量の揺変性付与剤の添加で3.0以上のチクソインデックスを得ることができた。

また、1液型ウレタン系防水剤用樹脂組成物と、N-メチルピロリドンを含まない本発明の揺変性付与剤(a)とを含有する組成物(実施例5)は、少量の揺変性付与剤の添加で3.0以上のチクソインデックスを得ることができたが、実施例1の組成物と比較するとチクソインデックスが低かった。これは、実施例1の組成物は、式(2)で表される化合物がN-メチルピロリドンに溶解されているので、実施例5の組成物よりも、揺変性付与剤が樹脂成分に容易に混合されて均一に分散されていることにより、揺変性付与剤の効果が十分に発揮されたと考えられる。

また、本発明の揺変性付与剤(b)の量を実施例1より増やした組成物(実施例2および3)は、実施例1の組成物より、更に高いチクソインデックスを有していた。

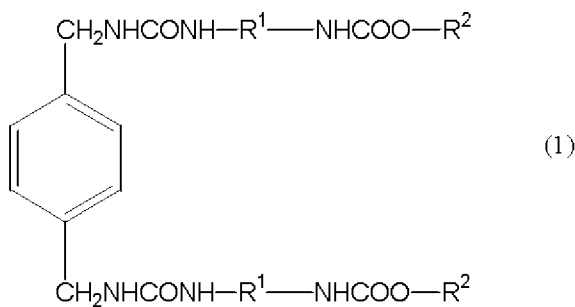
また、2液型ウレタン系防水材用樹脂組成物と、本発明の揺変性付与剤(b)または(k)とを含有する組成物(実施例4および14)は、従来の液状揺変性付与剤を用いた組成物(比較例2)に比べて高いチクソインデックスを有し、1液型ウレタン系防水材用樹脂組成物を用いた場合と同等のチクソインデックスを有していた。

また、本発明の揺変性付与剤(c)~(j)のいずれかを含有する組成物(実施例6~13)は、チクソインデックスが4.5~6.5となっており、比較例1の組成物に比べて高いチクソインデックスを有していた。

## 請求の範囲

- [1] ポリイソシアネートと、ジアミン化合物およびヒドロキシ化合物とを反応させてなるウレタン-ウレア化合物を含有する揺変性付与剤。
- [2] 前記ジアミン化合物が、1, 4-キシリレンジアミンである請求項1に記載の揺変性付与剤。
- [3] 前記ヒドロキシ化合物が、少なくとも1つのエーテル結合を有するヒドロキシ化合物を含む請求項1または2に記載の揺変性付与剤。
- [4] 前記少なくとも1つのエーテル結合を有するヒドロキシ化合物が、エチレングリコールモノイソプロピルエーテルである請求項3に記載の揺変性付与剤。
- [5] 前記ポリイソシアネートが、トリレンジイソシアネートである請求項1~4のいずれかに記載の揺変性付与剤。
- [6] 前記ウレタン-ウレア化合物が、下記式(1)で表される化合物である請求項1に記載の揺変性付与剤。

[化4]



(式中、 $R^1$ は前記ポリイソシアネートから二つのイソシアネート基を除いて得られる残基であり、 $R^2$ はエーテル結合を有していてもよい炭素数1~22の炭化水素基である。)

- [7] 前記 $R^2$ がエーテル結合を有する炭素数1~22の炭化水素基である請求項6に記載の揺変性付与剤。
- [8] 前記 $R^1$ はトリレンジイソシアネートから二つのイソシアネート基を除いて得られる残基である請求項6または7に記載の揺変性付与剤。
- [9] 前記ウレタン-ウレア化合物と、  
N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、1, 3-ジメチルー

2-イミダゾリジノンおよびジメチルスルホキッドからなる群から選択される少なくとも1種の極性溶媒と

を含有する請求項1~8のいずれかに記載の揺変性付与剤。

- [10] ウレタン樹脂、変成シリコーン樹脂、ポリサルファイド樹脂、シリコーン樹脂、ポリイソブチレン樹脂およびエポキシ樹脂からなる群から選択される少なくとも1種の樹脂と、請求項1~9のいずれかに記載の揺変性付与剤とを含有する硬化性樹脂組成物。

- [11] 請求項10に記載の硬化性樹脂組成物の使用時に、該硬化性樹脂組成物のうち請求項1~9のいずれかに記載の揺変性付与剤を除いた成分に、前記揺変性付与剤を添加する、硬化性樹脂組成物の使用方法。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2006/304336

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

**C09K3/00** (2006.01), **C08K5/205** (2006.01), **C08L75/00** (2006.01), **C08L101/00** (2006.01)

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)

C09K3/00, C08K5/205, C08L75/00, C08L101/00

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-105042 A (Byk-Chemie GmbH), 10 April, 2002 (10.04.02), & CA 2352660 A & KR 02014680 A & CN 1338453 A & DE 10039837 A & EP 1188779 A & US 2002/115882 A	1-11
X	JP 2000-319627 A (Byk-Chemie GmbH), 21 November, 2000 (21.11.00), & CA 2305948 A & EP 1048681 A & DE 19919482 A & CN 1272518 A & KR 0071860 A & TW 483904 A	1-11
X	JP 54-156040 A (Byk-Mallinckrodt Chemische Produkte GmbH), 08 December, 1979 (08.12.79), & EP 6252 A & US 4314924 A	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search  
19 May, 2006 (19.05.06)

Date of mailing of the international search report  
30 May, 2006 (30.05.06)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/304336

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 8-283515 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 29 October, 1996 (29.10.96), (Family: none)	1-11
A	JP 2002-69430 A (Asahi Denka Kogyo Kabushiki Kaisha), 08 March, 2002 (08.03.02), (Family: none)	1-11
A	JP 2002-179753 A (Sika Ltd.), 26 June, 2002 (26.06.02), & WO 2002/048228 A2 & AU 1916202 A & EP 1343851 A & US 2004/10076 A1 & KR 04023578 A & BR 116112 A & CN 1507479 A & NZ 525510 A	1-11
A	JP 2001-172513 A (Sika Ltd.), 26 June, 2001 (26.06.01), (Family: none)	1-11
A	JP 11-263965 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 28 September, 1999 (28.09.99), (Family: none)	1-11
E,A	JP 2006-70174 A (Oto Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 16 March, 2006 (16.03.06), (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C09K3/00(2006.01), C08K5/205(2006.01), C08L75/00(2006.01), C08L101/00(2006.01)

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C09K3/00, C08K5/205, C08L75/00, C08L101/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
 日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2006年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2006年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2006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 請求の範囲の番号
X	J P 2 0 0 2 - 1 0 5 0 4 2 A (ベープシロンカー ヘミー ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクター ハフトウング) 2 0 0 2 . 0 4 . 1 0 & C A 2 3 5 2 6 6 0 A & K R 0 2 0 1 4 6 8 0 A & C N 1 3 3 8 4 5 3 A & D E 1 0 0 3 9 8 3 7 A & E P 1 1 8 8 7 7 9 A & U S 2 0 0 2 / 1 1 5 8 8 2 A	1 ~ 1 1
X	J P 2 0 0 0 - 3 1 9 6 2 7 A (ベープシロンカー ヘミー ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクター ハフトウング)	1 ~ 1 1

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	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	

国際調査を完了した日 19.05.2006	国際調査報告の発送日 30.05.2006
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 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) 松浦 新司 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J	8 3 1 4
---	--	-----	---------

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 請求の範囲の番号
	2000.11.21 & CA 2305948 A & EP 1048681 A & DE 19919482 A & CN 1272518 A & KR 0071860 A & TW 483904 A	
X	JP 54-156040 A (ビクーマリンクロット・ヘミッシュェ・ プロドウクテ・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフ ツング) 1979.12.08 & EP 6252 A & UA 4314924 A	1~11
X	JP 8-283515 A (住友化学工業株式会社) 1996.10.29 (ファミリーなし)	1~11
A	JP 2002-69430 A (旭電化工業株式会社) 2002.03.08 (ファミリーなし)	1~11
A	JP 2002-179753 A (日本シーカ株式会社) 2002.06.26 & WO 2002/048228 A2 & AU 1916202 A & EP 1343851 A & US 2004/10076 A1 & KR 04023578 A & BR 116112 A & CN 1507479 A & NZ 525510 A	1~11
A	JP 2001-172513 A (日本シーカ株式会社) 2001.06.26 (ファミリーなし)	1~11
A	JP 11-263965 A (横浜ゴム株式会社) 1999.09.28 (ファミリーなし)	1~11
E, A	JP 2006-70174 A (オート化学工業株式会社) 2006.03.16 (ファミリーなし)	1~11