



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I527802 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 04 月 01 日

- (21)申請案號：104105449 (22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 02 月 17 日
- (51)Int. Cl. : C07D251/32 (2006.01) C07C319/14 (2006.01)
C09J11/06 (2006.01)
- (30)優先權：2014/03/11 日本 2014-047230
- (71)申請人：日油股份有限公司 (日本) NOF CORPORATION (JP)
日本
- (72)發明人：田代寬 TASHIRO, HIROSHI (JP)；幸田一洋 KODA, KAZUHIRO (JP)；藤村俊伸
FUJIMURA, TOSHINOBU (JP)
- (74)代理人：楊長峯；李國光；張仲謙
- (56)參考文獻：
JP 2013-35972A
Pontus Lundberg, "Designing Polymers for Biological Interfaces -
From Antifouling to Drug Delivery", 2010.
- 審查人員：彭瓊嬋
- 申請專利範圍項數：3 項 圖式數：10 共 24 頁

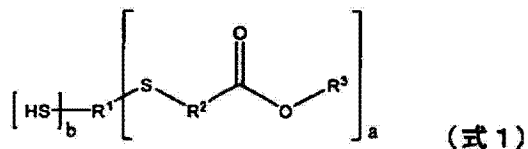
(54)名稱

含硫醚的 (甲基) 丙烯酸酯衍生物及含有該衍生物的貼附性改善劑

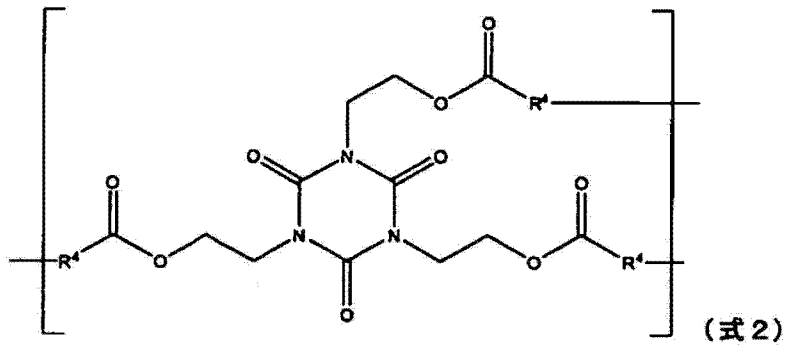
THIOETHER-CONTAINING (METH)ACRYLATE DERIVATIVE AND ADHESION IMPROVING
AGENT CONTAINING THE DERIVATIVE

(57)摘要

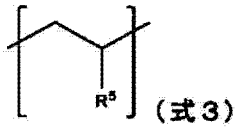
本發明提供一種材料，該材料添加於塗料等中，即使在寒冷地帶，也無需貼附性助劑即可發揮貼附性改善效果，且所得到的塗膜具有柔軟性。一種下述式 1 所表示的含硫醚的 (甲基) 丙烯酸酯衍生物，



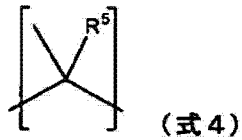
其中，在式 1 中，a 為 1 ~ 2 的整數，b 為 1 ~ 2 的整數，a + b = 3；R¹ 為下述式 2 所表示的三價基團，R² 為下述式 3 或下述式 4 所表示的二價基團；R³ 為碳原子數 1 ~ 12 的烴基，



其中，在式 2 中， R^4 為 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ，

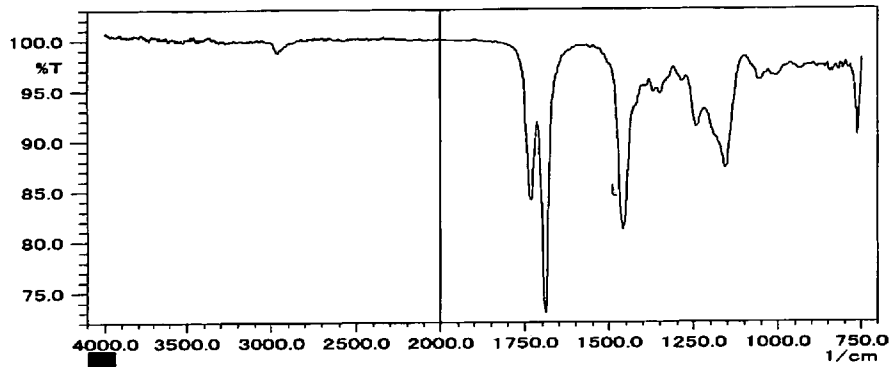


其中，在式 3 中， R^5 為氫原子或甲基，



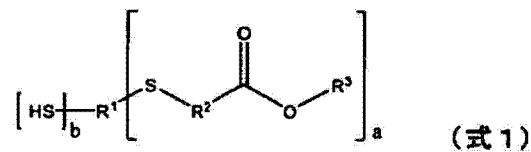
其中，在式 4 中， R^5 為氫原子或甲基。

指定代表圖：

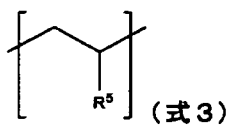


第 1 圖

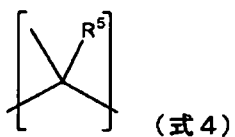
特徵化學式：



其中，在式 2 中， R^4 為 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ，



其中，在式 3 中， R^5 為氫原子或甲基，



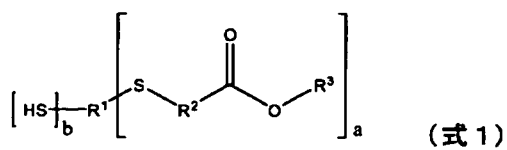
其中，在式 4 中， R^5 為氫原子或甲基。

【指定代表圖】 第1圖。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】 含硫醚的(甲基)丙烯酸酯衍生物及含有該衍生物的貼附性改善劑

【英文發明名稱】 THIOETHER-CONTAINING (METH)ACRYLATE
DERIVATIVE AND ADHESION IMPROVING AGENT CONTAINING THE
DERIVATIVE

【技術領域】

【0001】 本發明涉及一種適用於貼附性改善劑等中的新型的含硫醚的（甲基）丙烯酸酯衍生物。

【先前技術】

【0002】 以往，在將各種塗料塗布在玻璃等無機基材上時，為了改善貼附性，向塗料中添加矽烷偶聯劑等貼附性改善劑（例如，參照專利文獻1）。但是由於矽烷偶聯劑加熱分解，因此若在生產線上使用，則有因氧化矽在烘箱等加熱爐中析出而導致形成污染原因的問題。此外，矽烷偶聯劑的貼附性改善效果並不充分，例如，有時通過同時添加鈦、鋅等鹽或咪唑等胺、磷酸酯、聚氨酯樹脂等貼附性助劑才能實現初始貼附性。此外，貼附性助劑的添加不僅增加了製備工時和成本，還存在因添加貼附性助劑，出現塗料在室溫下的保存穩定性變差或耐熱性、硬度下降的問題。

【0003】 因此，為了改善上述問題，專利文獻2中公開了通過將特定結構的含硫醚的脲衍生物用作貼附性改善劑，即使無貼附性助劑，也能夠提高貼附性。

【0004】 現有技術文獻

專利文獻

專利文獻1：特開平7-300491號公報

專利文獻2：特開2013-249282號公報

【發明內容】

本發明要解決的技術問題

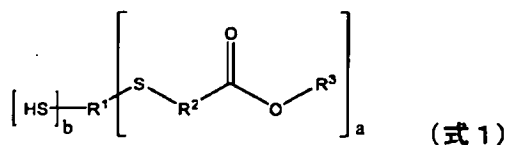
【0005】然而，對在寒冷地帶應用於具有柔軟性的薄膜基材進行研究後判明，在將上述含硫醚的脲衍生物用作塗料的貼附性改善劑的情況下，存在塗膜缺乏柔軟性，彎曲時易產生裂紋的問題。

【0006】本發明是鑒於上述實際狀況而完成的，其目的在於提供一種材料，該材料添加於塗料等中，即使在寒冷地帶，也無需貼附性助劑而發揮貼附性改善效果，且所得到的塗膜具有柔軟性。

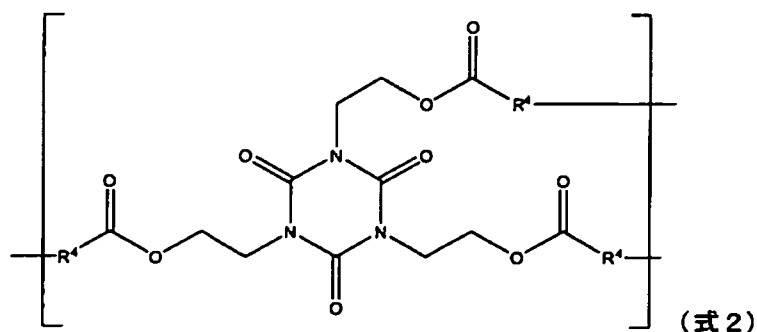
解決技術問題的技術手段

【0007】本發明為以下[1]~[3]。

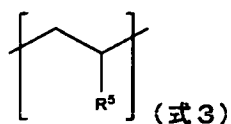
【0008】[1]下述式1所表示的含硫醚的（甲基）丙烯酸酯衍生物，



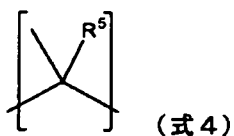
其中，a為1~2的整數，b為1~2的整數，a+b=3；R¹為下述式2所表示的三價基團，R²為下述式3或下述式4所表示的二價基團；R³為碳原子數1~12的烷基，



其中， R^4 為 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ，

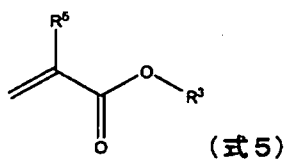


其中， R^5 為氫原子或甲基，

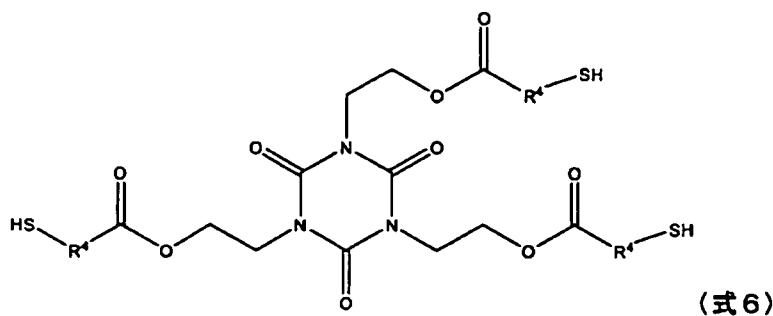


其中， R^5 為氫原子或甲基。

【0009】 [2] 上述[1]所述的含硫醚的（甲基）丙烯酸酯衍生物，其中，該衍生物由下述式 5 所表示的丙烯酸化合物與下述式 6 所表示的多元硫醇化合物反應而成，



其中， R^3 為碳原子數 1~12 的烴基； R^5 為氫原子或甲基，



其中， R^4 為 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 。

【0010】 [3] 以上述[1]或[2]所述的含硫醚的（甲基）丙烯酸酯衍生物為有

效成分的貼附性改善劑。

【0011】此外，在本發明中，“(甲基)丙烯酸酯”包含“甲基丙烯酸酯”與“丙烯酸酯”兩個概念。

發明效果

【0012】本發明的含硫醚的(甲基)丙烯酸酯衍生物，具有例如即使在-10℃的寒冷環境下，也無需貼附性助劑即可發揮貼附性改善效果，且所得到的塗膜具有柔軟性的效果。因此，例如通過少量添加於塗料中，則無需添加貼附性助劑，即可賦予塗料高的貼附性。所述效果，被認為是在寒冷環境下，具有特定碳鏈的酯基賦予塗料柔軟性，且該酯基不阻礙硫醚基與基材的接近，由此，可確實地發揮基於硫醚基的貼附性改善效果。

【圖式簡單說明】

【0013】第1圖為實施例1-1中得到的合成物1的IR譜圖。

【0014】第2圖為實施例1-2中得到的合成物2的IR譜圖。

【0015】第3圖為實施例1-3中得到的合成物3的IR譜圖。

【0016】第4圖為實施例1-4中得到的合成物4的IR譜圖。

【0017】第5圖為實施例1-5中得到的合成物5的IR譜圖。

【0018】第6圖為實施例1-1中得到的合成物1的¹H-NMR譜圖。

【0019】第7圖為實施例1-2中得到的合成物2的¹H-NMR譜圖。

【0020】第8圖為實施例1-3中得到的合成物3的¹H-NMR譜圖。

【0021】第9圖為實施例1-4中得到的合成物4的¹H-NMR譜圖。

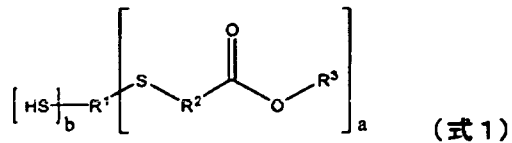
【0022】第10圖為實施例1-5中得到的合成物5的¹H-NMR譜圖。

【實施方式】

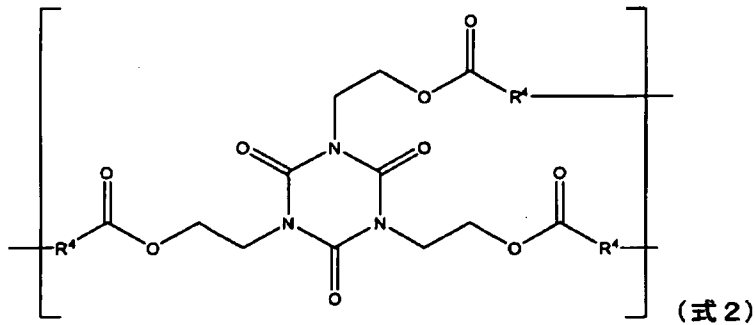
【0023】 以下，對將本發明具體化的實施方式進行詳細說明。

<含硫醚的(甲基)丙烯酸酯衍生物>

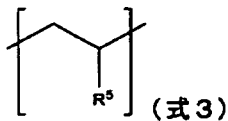
【0024】 本實施方式的含硫醚的(甲基)丙烯酸酯衍生物為下述式1所表示的化合物。



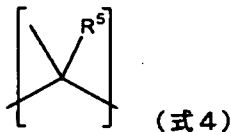
【0025】 其中，a為1~2的整數，b為1~2的整數，a+b=3；R¹為下述式2所表示的三價基團，R²為下述式3或下述式4所表示的二價基團；R³為碳原子數1~12的烷基，



其中，R⁴為-CH₂-、-CH₂CH₂-或-CH₂CH(CH₃)-，



其中，R⁵為氫原子或甲基，



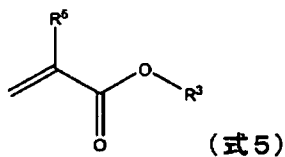
其中，R⁵為氫原子或甲基。

【0026】作為上述式1中 R^3 的碳原子數為1~12的烴基，可列舉出直鏈的烷基、帶側鏈的烷基、環狀的烷基。

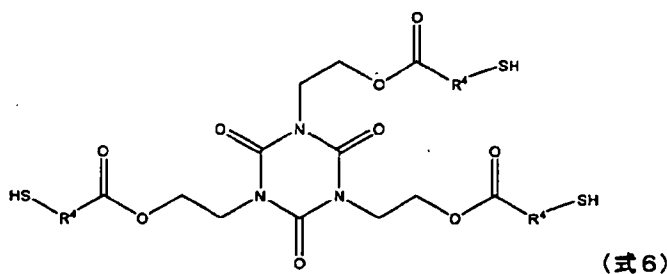
【0027】上述式2中的 R^4 為亞甲基、亞乙基、亞異丙基，從提高貼附性改善效果方面考慮，特別優選亞乙基、亞異丙基。

【0028】〈含硫醚的（甲基）丙烯酸酯衍生物的製備方法〉

上述式1所表示的含硫醚的（甲基）丙烯酸酯衍生物，例如，可以通過使下述式5所表示的具有（甲基）丙烯酸酯基的丙烯酸化合物（以下稱為A成分）與下述式6所表示的具有硫醇基（-SH）的多元硫醇化合物（以下稱為B成分）進行反應而得到。



【0029】其中， R^3 為碳原子數1~12的烴基； R^5 為氫原子或甲基；



其中， R^4 為 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 或 $-CH_2CH(CH_3)-$ 。

【0030】作為上述式5所表示的A成分，可列舉出丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸十二烷基酯等。

【0031】作為上述式6所表示的B成分，為三-[(3-巯基丙醯基氧基)-乙基]-異氰脲酸酯、三-[(3-巯基丁醯基氧基)-乙基]-異氰脲酸酯，三-[(3-巯基丁醯基氧基)-乙基]-異氰脲酸酯。

【0032】為了製備本實施方式的含硫醚的（甲基）丙烯酸酯衍生物，可以使A成分與B成分在5°C以上的溫度下進行反應，優選在60~100°C下進行反應。若在60°C以上進行反應，則可在5小時以內的短時間內進行反應。更進一步，若添加鹼性催化劑或自由基引發劑，則可使其在更短時間內以高收率進行反應。

【0033】作為鹼性催化劑，優選胺類鹼性催化劑，可以使用伯胺、仲胺或叔胺的胺類，或是咪唑類化合物。例如，作為伯胺，可列舉出甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、乙二胺等。作為仲胺，可列舉出二甲胺、二乙胺、二丙胺、甲基乙基胺、二苯胺等。作為叔胺，可列舉出三甲胺、三乙胺、三丙胺、三苯胺、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一-氮(甲基)苯酚等。作為咪唑類化合物，可列舉出1-甲基咪唑、1,2-二甲基咪唑、1,4-二甲基-2-乙基咪唑、1-苯基咪唑等咪唑同系物，1-甲基-2-氧基甲基咪唑、1-甲基-2-氧基乙基咪唑等烷基衍生物，1-甲基-4(5)-硝基咪唑、1,2-二甲基-5(4)-氨基咪唑等硝基及氨基衍生物，苯並咪唑、1-甲基苯並咪唑、1-甲基-苄基苯並咪唑等。

【0034】作為自由基引發劑，優選過氧化物或偶氮化合物。作為過氧化物，可列舉出過氧化二苯甲醯、過氧化(2-乙基己酸)叔丁酯（*tert*-Butylperoxy 2-ethyl hexanoate）、二月桂醯過氧化物。作為偶氮化合物，可列舉出偶氮雙(異-丁腈)或2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)等。

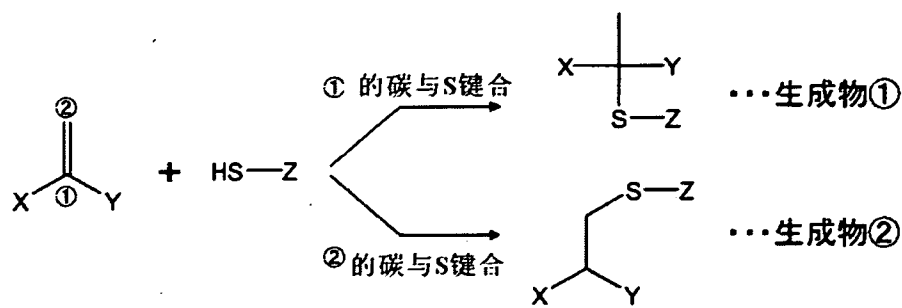
【0035】在該含硫醚的（甲基）丙烯酸酯衍生物的製備方法中，即使在無溶劑下也能夠進行反應，但在低溫下反應等、或是想要降低粘度的情況下，也可以添加溶劑進行反應。此時，優選不與（甲基）丙烯酸酯基的碳-碳雙鍵或硫醇基發生反應的溶劑，例如醇類、酮類、酯類等。

【0036】 作為溶劑所使用的醇類，不能含有與碳-碳雙鍵或硫醇基反應的碳-碳雙鍵、硫醇基、環氧基、異氰酸酯基、羧基、磺醯基、腈基、鹵素原子等的官能基團。作為不含有上述官能基團的醇類，可列舉出甲醇、乙醇、異丙醇、叔丁醇、己醇、丙二醇、丙三醇、乙二醇的烷基醚或酯等。其中，沸點為80°C以上的醇類可較高的維持反應溫度，故而優選。

【0037】 作為溶劑所使用的酮類，不能含有與碳-碳雙鍵或硫醇基反應的碳-碳雙鍵、硫醇基、環氧基、異氰酸酯基、羧基、磺醯基、腈基、鹵素原子等的官能基團。作為不含有上述官能基團的酮類，可列舉出丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁酮、甲基異丙酮等。其中，沸點為80°C以上的酮類可較高的維持反應溫度，故而優選。

【0038】 作為溶劑所使用的酯類，不能含有與碳-碳雙鍵或硫醇基反應的碳-碳雙鍵、硫醇基、環氧基、異氰酸酯基、羧基、磺醯基、腈基、鹵素原子等的官能基團。作為不含有上述官能基團的酯類，可列舉出醋酸乙酯、醋酸丁酯、安息香酸乙酯、丙二醇乙酸酯等。其中，沸點為80°C以上的酯類可較高的維持反應溫度，故而優選。

【0039】 A成分與B成分兩種成分，A成分的（甲基）丙烯酸酯基與B成分的硫醇基通過下述式7所表示的反應式進行反應。此外，X為氫原子或甲基，Y表示A成分的與（甲基）丙烯醯基的雙鍵鍵合的X以外的殘基，Z表示B成分的與硫醇基鍵合的殘基。



【0040】如式7所示，A成分的形成（甲基）丙烯酸酯基的雙鍵的兩個碳均與硫醇基的S鍵合。兩種生成物的生成比例因反應條件而異，例如，在本反應的催化劑中，向反應體系中添加胺等鹼性催化劑的情況下，傾向多生成生成物

（1），在向反應體系中添加自由基引發劑的情況下，則傾向多生成生成物（2）。多數情況下，製備後的含硫醚的丙烯酸衍生物為生成物（1）與（2）的混合物。

【0041】 < 貼附性改善劑 >

本實施方式的含硫醚的（甲基）丙烯酸酯衍生物通過加入到塗料或粘接劑等樹脂組合物中，可改善相對於無機材料和有機材料兩者的貼附性。因此，可直接或者與溶劑等混合而用作貼附性改善劑。尤其是，能夠通過加入到環氧樹脂、聚氨酯樹脂、丙烯酸樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚乙炔等具有雙鍵的化合物等中，可發揮高的貼附性改善效果。該貼附性改善劑的貼附性改善效果源自於含硫醚的（甲基）丙烯酸酯衍生物的硫醚基。因此，相對於與硫醚基形成化學鍵的基材（化學親和力高），例如過渡金屬或其合金、矽化合物、磷化合物、硫化合物或硼化合物等無機基材、具有不飽和鍵（含芳香環）的有機物、具有羥基或羧基的有機物或經等離子體或UV 臭氧處理的有機物等的貼附性改善效果優異。具體而言，作為無機基材，可列舉出玻璃、矽、各種金屬等。作為有機基材，可優選列舉出聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚對苯二甲酸丁二醇酯、聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、聚醯亞胺、ABS 樹脂、聚乙烯醇、氯乙炔、聚縮醛等。

【0042】以該含硫醚的（甲基）丙烯酸酯衍生物為有效成分的貼附性改善劑，以有效成分計並相對於塗料或粘接劑等樹脂組合物中的樹脂成分為0.1~80

質量%進行添加，則能夠發揮高的貼附性。該貼附性改善劑還具有通過酯基提高樹脂柔軟性的效果，所得到的塗膜具有優異的柔軟性。

實施例

【0043】 以下，列舉實施例及比較例，進一步對本發明進行具體說明。

【0044】 (實施例1-1~1-5)

首先，通過實施例 1-1~1-5，使用下述 A 成分與 B 成分合成含硫醚的(甲基)丙烯酸酯衍生物(合成物 1~5)。所使用的 A 成分與 B 成分如下所示。

<丙烯酸化合物：A 成分>

A-1：丙烯酸丁酯

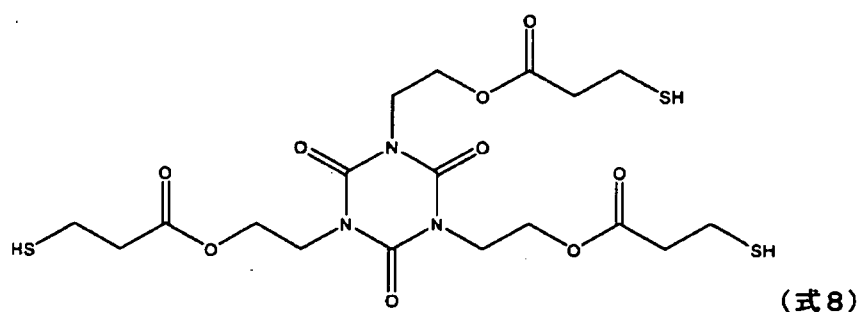
A-2：丙烯酸異丁酯

A-3：丙烯酸十二烷基酯

A-4：丙烯酸-2-乙基己酯

<多元硫醇化合物：B 成分>

B-1：三-[(3-巰基丙酰基氧基)-乙基]-異氰脲酸酯(下述式 8)。



【0045】 [含硫醚的(甲基)丙烯酸酯衍生物的合成]

在具有溫度計、攪拌機、滴定泵的三口燒瓶中，按照下述表 1 加入 B 成分，升溫至 60°C 後，以 1 小時滴定 A 成分。滴定結束後，在 60°C 下攪拌 2 小時，使其反應。

[表 1]

	實施例				
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5
名稱	合成物 1	合成物 2	合成物 3	合成物 4	合成物 5

A成分 (g)	A-1	19.6	32.8	-	-	-
	A-2	-	-	19.6	-	-
	A-3	-	-	-	31.4	-
	A-4	-	-	-	-	26.0
B成分 (g)	B-1	80.4	67.2	80.4	68.6	74.0
加入官能基團數比 ((甲基) 丙烯酸酯基/ 硫醚基)		1/3	2/3	1/3	1/3	1/3
產量 (g)		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

【0046】 [紅外線吸收譜圖分析 (IR)]

對於所得到的合成物 1~5，通過下述條件進行紅外線吸收譜圖分析 (IR)。該 IR 譜圖如第 1 圖~第 5 圖所示，同時，代表性的 IR 峰如下所示。

機種：(株) ST Japan 制 Travel IR

分解：8cm⁻¹，累計 (積算) 次數：32 次

【0047】 實施例1-1 (合成物1)：第1圖

2960cm⁻¹：99%T，1733cm⁻¹：84%T，1690cm⁻¹：73%T，1459cm⁻¹：81%T，1351cm⁻¹：95%T，1243cm⁻¹：91%T，1158cm⁻¹：87%T，1007cm⁻¹：96%T，764cm⁻¹：91%T

【0048】 實施例1-2 (合成物2)：第2圖

2960cm⁻¹：98%T，1732cm⁻¹：84%T，1690cm⁻¹：78%T，1459cm⁻¹：84%T，1351cm⁻¹：95%T，1243cm⁻¹：91%T，1158cm⁻¹：88%T，764cm⁻¹：93%T

【0049】 實施例1-3 (合成物3)：第3圖

2964cm⁻¹：99%T，1733cm⁻¹：84%T，1690cm⁻¹：73%T，1459cm⁻¹：81%T，1351cm⁻¹：95%T，1243cm⁻¹：91%T，1158cm⁻¹：87%T，1003cm⁻¹：96%T，818cm⁻¹：97%T，764cm⁻¹：91%T

【0050】 實施例1-4 (合成物4)：第4圖

2925cm⁻¹：97%T，1737cm⁻¹：87%T，1690cm⁻¹：78%T，1459cm⁻¹：84%T，1351cm⁻¹：96%T，1243cm⁻¹：93%T，1158cm⁻¹：90%T，1003cm⁻¹：97%T，837cm⁻¹：96%T，764cm⁻¹：92%T

【0051】 實施例1-5 (合成物5)：第5圖

2956 cm^{-1} : 99%T, 1733 cm^{-1} : 86%T, 1690 cm^{-1} : 76%T, 1459 cm^{-1} : 83%T, 1351 cm^{-1} : 95%T, 1243 cm^{-1} : 92%T, 1158 cm^{-1} : 88%T, 1007 cm^{-1} : 97%T, 764 cm^{-1} : 92%T

【0052】由上述紅外線吸收譜圖分析的結果明確可知，觀測不到來自C=C的1600~1680 cm^{-1} 的峰，因此A成分與B成分進行了反應。

【0053】[核磁共振譜圖分析 ($^1\text{H-NMR}$)]

此外，對於實施例 1-1~1-5 中得到的合成物 1~5，在下述條件下進行核磁共振譜圖分析。其結果如第 6 圖~第 10 圖 所示，同時，各譜圖中峰的歸屬及通過其解析的各合成物的結構如下述所示。

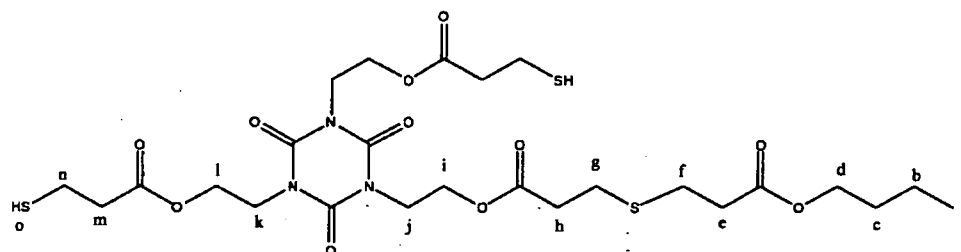
機種：日本 Bruker (株) 制，400MHz-Advance400

累計次數：32 次

溶劑：氘代氯仿

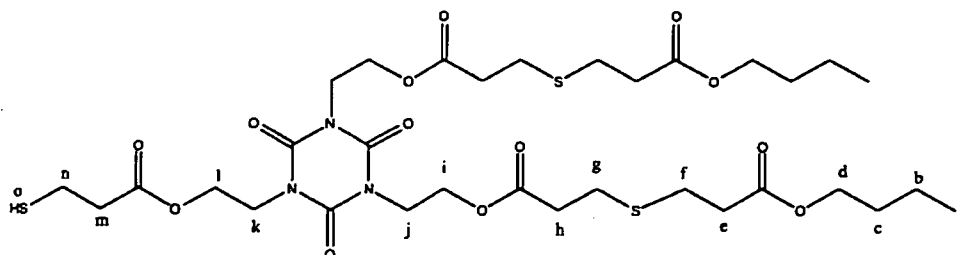
基準：TMS

【0054】實施例1-1 (合成物1)：第6圖



a : 0.9~1.0ppm , b : 1.3~1.5ppm , c、o : 1.5~1.7ppm , e、f、g、h、m、n : 2.5~2.9ppm ,
d、i、j、k、l : 4.0~4.5ppm

實施例 1-2 (合成物 2)：第 7 圖



a : 0.9~1.0ppm , b : 1.3~1.6ppm , c、o : 1.5~1.7ppm , e、f、g、h、m、n : 2.5~2.9ppm ,
d、i、j、k、l : 4.0~4.5ppm

接著，通過實施例 2-1~2-5，將上述合成物 1~5 作為貼附性改善劑，添加到樹脂組合物中，評價其性能。更進一步，在比較例中，對於作為貼附性改善劑而僅使用反應前的 A 成分的情況、僅使用反應前的 B 成分的情況、使用反應前的 A 成分和 B 成分的情況以及未使用貼附性改善劑的情況，進行其性能評價。

【0060】 作為樹脂組合物，使用苯酚酚醛清漆型環氧樹脂[東都化成（株）制，YDPN638]。向98質量%該環氧樹脂中混合2質量%的催化劑[咪唑型催化劑：（株）ADEKA制，EH-4344S]而形成的混合物（作為C-1）中，按照表2的配比表進行添加。用刮棒塗布機將該組合物以100微米的厚度塗布於25mm寬的PET薄膜[TORAY（株）制，lumirror U46-100]上。在對向基材上重疊上述PET薄膜後，以150°C、1小時的條件使其固化，得到評價用試驗片。

【0061】 [貼附性1]

將上述評價用試驗片在 25°C 下靜置 24 小時後，在 5 分鐘內用 JIS K6854-3 所規定的 T 型剝離法進行測定，進行如下評價。

- ：拉伸強度為 5N/mm 以上（包括 PET 斷裂）
- ×：拉伸強度不足 5N/mm

【0062】 [貼附性2]

將上述評價用試驗片在-10°C下靜置24小時後，在5分鐘內用JIS K6854-3所規定的T型剝離法進行測定，進行如下評價。

- ：拉伸強度為 5N/mm 以上（包括 PET 斷裂）
- ×：拉伸強度不足 5N/mm

【0063】 [柔軟性]

將上述評價用試驗片在-10°C下靜置24小時後，在5分鐘內將其卷在直徑8mm的棒上1分鐘，進行如下評價。

- ：0 條裂紋
- ×：1 條以上裂紋

【0064】 [保存穩定性]

將 C-1 與貼附性改善劑進行混合，緊接著測定其在 25°C 的粘度（混合後的粘度），同時在 40°C 下加熱 12 小時後再次測定粘度（加熱後的粘度），用加熱後的粘度除以混合後的粘度算出增粘率，進行如下評價。

此外，粘度通過使用東機產業株式會社制的 R 型粘度計，根據下述條件進行測定。

使用轉子：1°34'×R24

測定範圍：0.5183~103.7 PA·s

○：增粘率 1.0~5.0

×：增粘率 1.0~5.0 以外

[表 2]

		實施例					比較例				
		2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5
樹脂組合物	C-1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
貼附性 改善劑	合成物 1	80	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	合成物 2	-	60	-	-	-	-	-	-	-	-
	合成物 3	-	-	40	-	-	-	-	-	-	-
	合成物 4	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-
	合成物 5	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-
	A-1	-	-	-	-	-	-	16	-	-	16
	A-4	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-
B-1	-	-	-	-	-	-	-	-	80	64	
評價	貼附性 1	○	○	○	○	○	×	×	×	○	○
	貼附性 2	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×
	柔軟性	○	○	○	○	○	×	○	○	×	○
	保存穩定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×

【0065】根據實施例2-1~2-5的結果明確可知，若將A成分與B成分反應得到的合成物作為貼附性改善劑使用，則塗膜不僅在常溫條件（貼附性1），即使在寒冷條件（貼附性2）下，其貼附性、柔軟性也優異，更進一步，能夠實現含有貼附性改善劑的樹脂組合物的優異的保存穩定性。

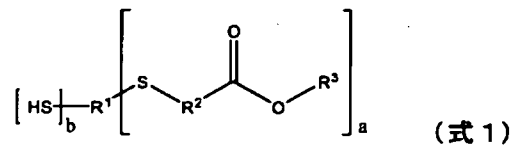
【0066】 另一方面，在比較例2-2、2-3、2-5中，雖然使用A成分改善了柔軟性，但並未觀察到貼附性改善效果。此外，從比較例2-4、2-5的結果來看，單獨使用B成分或不與A成分反應地使用，在寒冷條件下無法獲得貼附性改善效果。並且，在B成分不與A成分進行反應而使用的比較例2-5中，保存穩定性下降。通過以上結果明顯可知，只有通過使A成分與B成分反應，才能獲得在寒冷條件下有效用作貼附性改善劑的材料。

【符號說明】

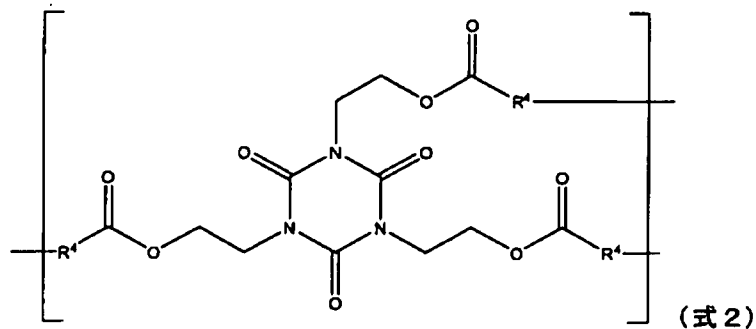
【0067】 無。

【發明申請專利範圍】

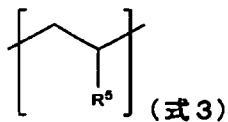
【第1項】一種由以下式 1 所表示的含硫醚的（甲基）丙烯酸酯衍生物，



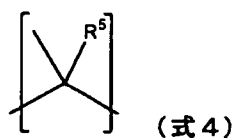
其中， a 為 1~2 的整數， b 為 1~2 的整數， $a+b=3$ ； R^1 為下述式 2 所表示的三價基團， R^2 為下述式 3 或下述式 4 所表示的二價基團； R^3 為碳原子數 1~12 的烴基，



其中， R^4 為 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ，

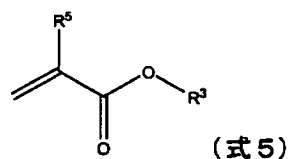


其中， R^5 為氫原子或甲基，

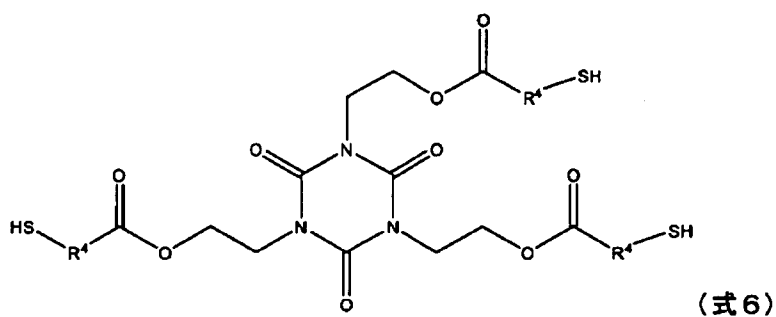


其中， R^5 為氫原子或甲基。

【第2項】如申請專利範圍第 1 項所述之含硫醚的（甲基）丙烯酸酯衍生物，其中，該衍生物由下述式 5 所表示的丙烯酸化合物與下述式 6 所表示的多元硫醇化合物反應而成，



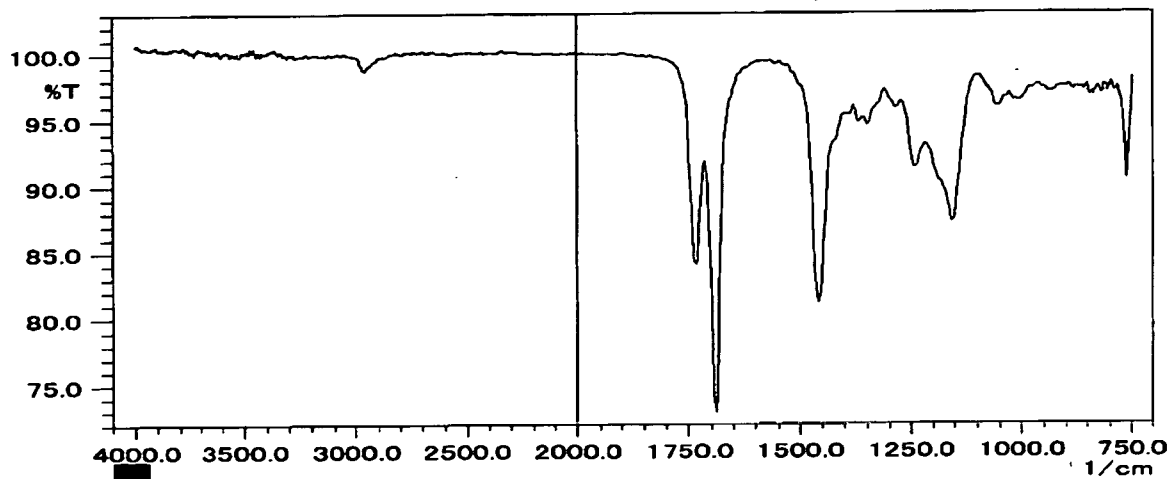
其中， R^3 為碳原子數 1~12 的烴基； R^5 為氫原子或甲基，



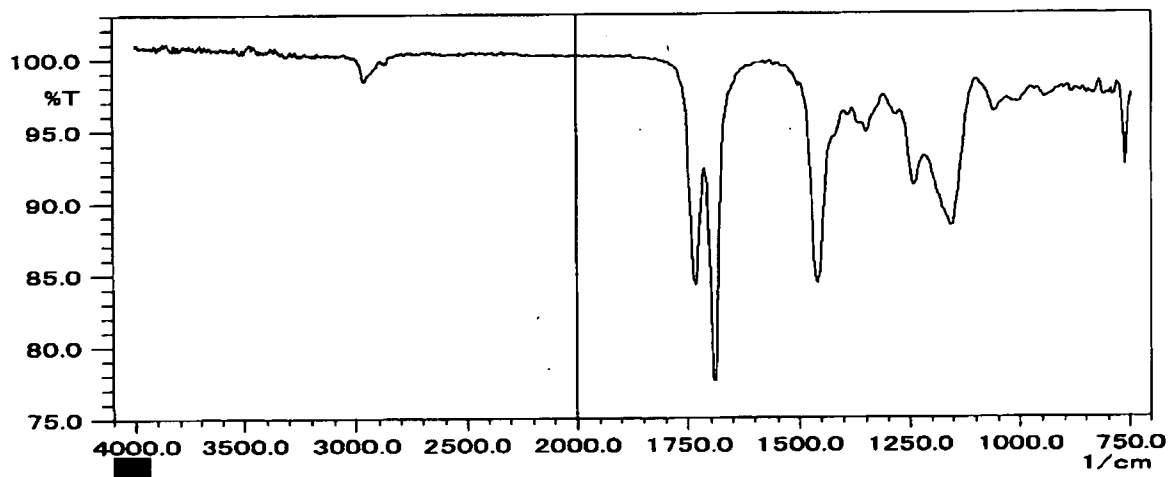
其中， R^4 為 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 。

【第3項】一種貼附性改善劑，其包含如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之含硫醚的（甲基）丙烯酸酯衍生物作為有效成分。

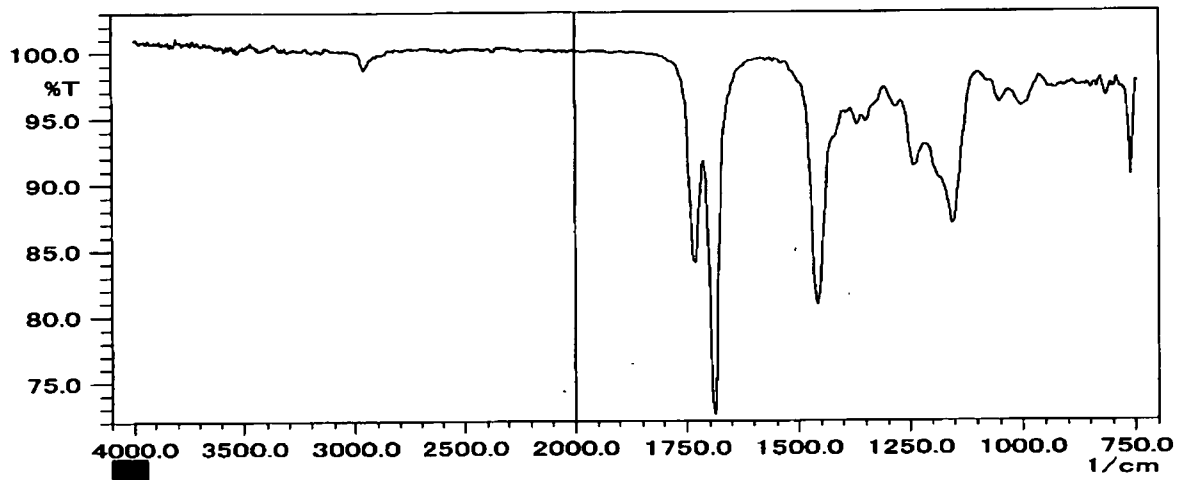
【發明圖式】



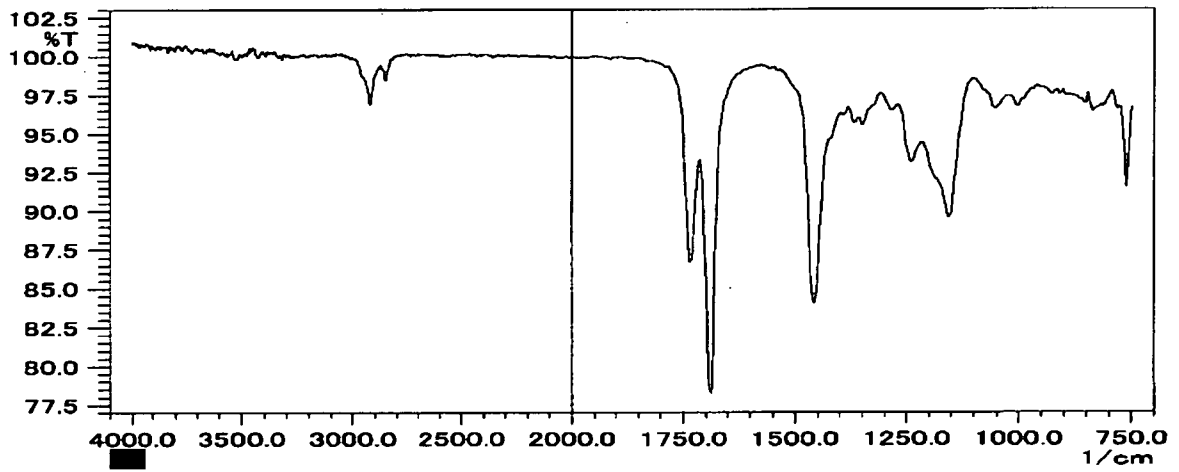
第 1 圖



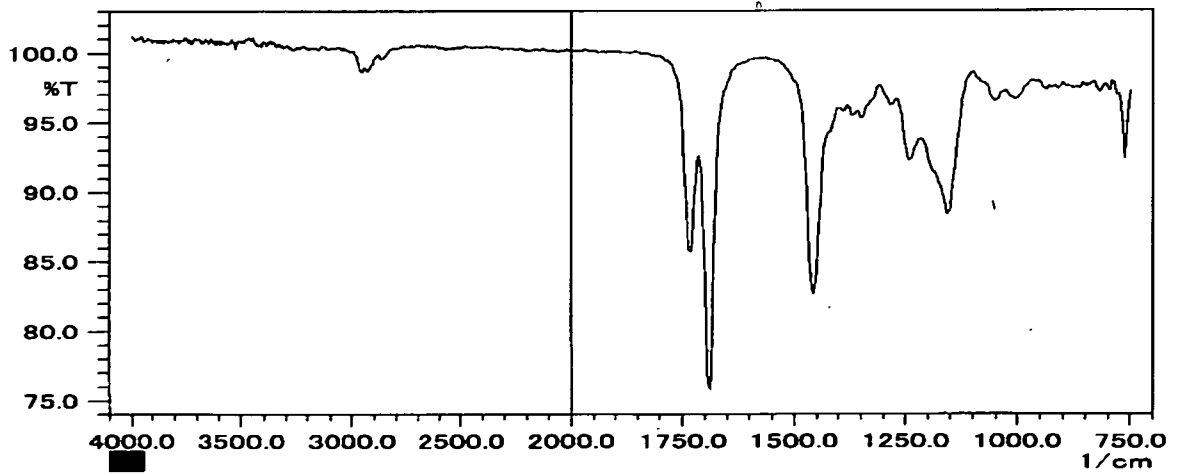
第 2 圖



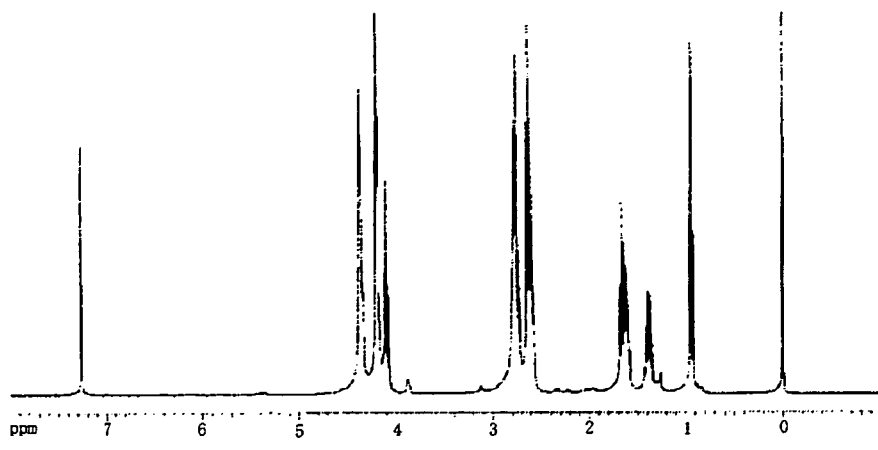
第 3 圖



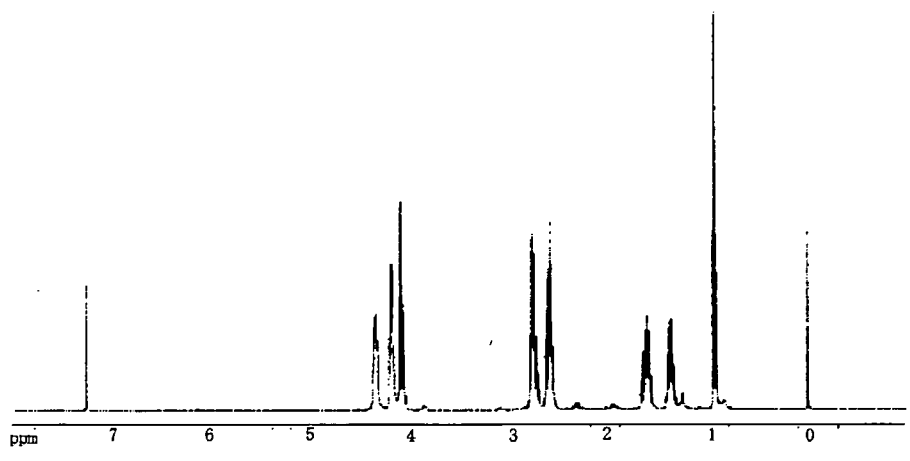
第 4 圖



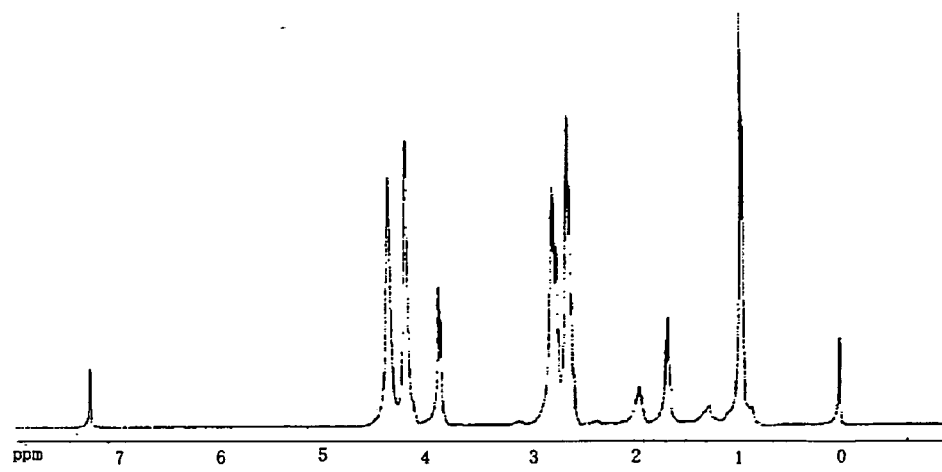
第 5 圖



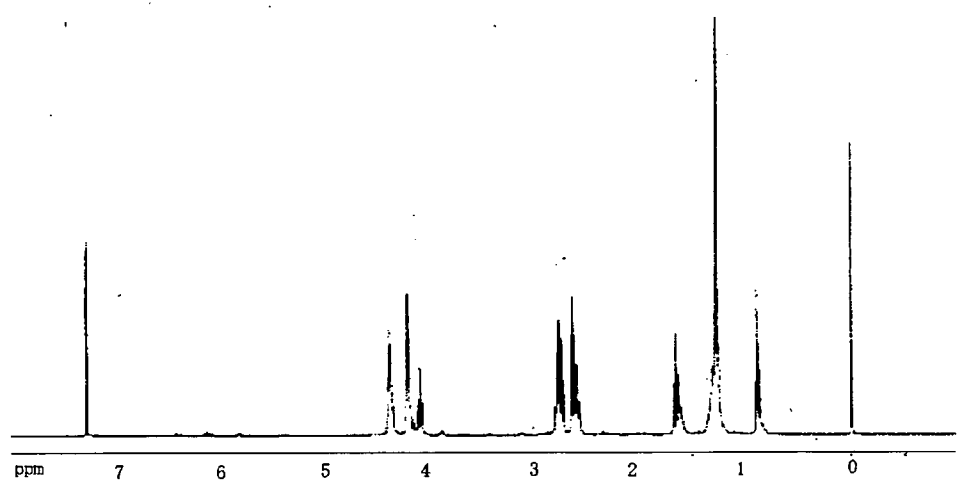
第 6 圖



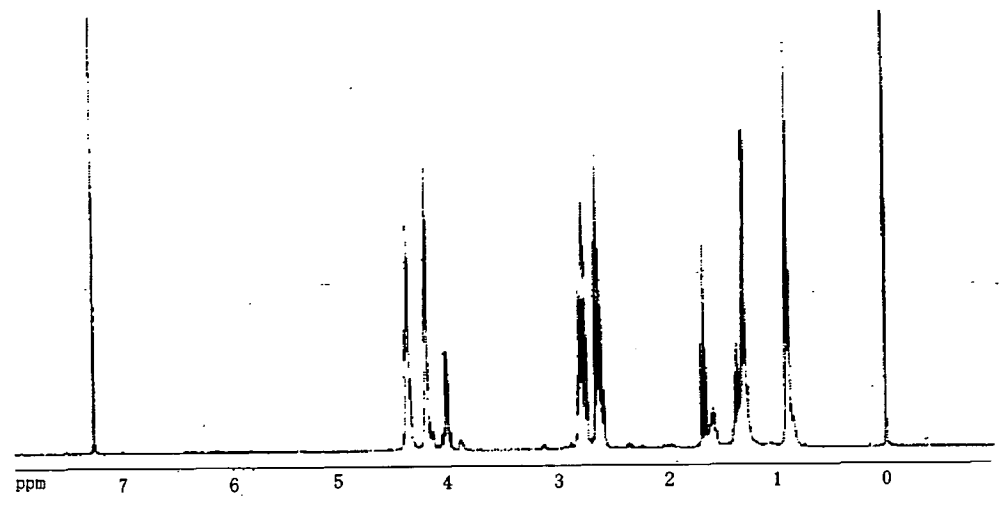
第 7 圖



第 8 圖



第 9 圖



第 10 圖