[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[6]
C08L101/06
C08G 75/14 C08L 33/14
C09D201/06 C09D133/14
C07D327/04

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 97180285.8

[43]公开日 1999年12月22日

[11]公开号 CN 1239492A

[22]申请日 97.11.21 [21]申请号 97180285.8
[30]优先权
[32]96.12.4 [33]JP [31]323939/96
[86]国际申请 PCT/JP97/04258 97.11.21
[87]国际公布 WO98/24849 日 98.6.11
[85]进入国家阶段日期 99.6.3
[71]申请人 协和油化株式会社
地址 日本东京都
[72]发明人 神保信一郎 松下圣志郎 清水几夫
堀田严 生田昌德
井谷泉

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 邰 红 杨丽琴

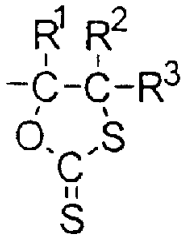
权利要求书3页 说明书13页 附图页数0页

[54]发明名称 二硫碳酸酯组合物

[57]摘要

本发明提供了在涂料、粘合剂、墨水、密封剂、封装剂等用途方面有用的、由至少含1个以通式(Ⅰ)表示的五元环二硫碳酸酯基的聚合物或化合物与酮亚胺衍生物、烯胺衍生物或醛亚胺衍生物所形成的组合物。

(式中,R^1、R^2和R^3表示相同或不同的氢或低级烷基)。

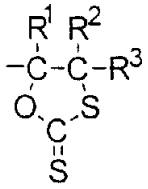


(I)

ISSN1008-4274

权　利　要　求　书

1.一种组合物，其特征在于，该组合物包括含至少1个由通式(I)表示的五元环二硫碳酸酯基的聚合物或化合物和酮亚胺衍生物、烯胺衍生物或醛亚胺衍生物



(I)

（式中，R^1、R^2和R^3表示相同或不同的氢或低级烷基）。

2.根据权利要求1记载的组合物，其特征在于，所说的酮亚胺衍生物、烯胺衍生物或醛亚胺衍生物是由从下述(A)中选出的氨基化合物与从下述(B)中选出的羰基化合物反应得到的化合物，其中

(A)氨基化合物：是从甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、己胺、辛胺、单乙醇胺、二乙醇胺、二甲胺、二乙胺、二异丙胺、二丁胺及2-氨基-2-甲基丙醇等单胺类；乙二胺、1,2-丙二胺、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、1,6-己二胺、1,8-辛二胺、1,2-环己二胺、二聚酰胺、N,N′-二(2-氨乙基)乙二胺、N,N′-二(3-氨丙基)乙二胺及N,N-二甲基丙二胺等二胺类；二氧二酰胺、1,2,3－丙三胺、2-甲基-1,2,3－丙三胺、1,3-二氨基-2-氨甲基丙烷、1,2-二氨基-2-氨甲基丁烷、1,3-二氨基-2-甲基-2-氨甲基丙烷、三(2-氨乙基)乙烷、异氰酸三(6-氨己基)酯、1,3-二氨基-2-甲氨基丙烷、2-氨基-1,3-二(异丙氨基)-2-甲基丙烷及2-氨基-1-异丙氨基-2-异丙氨基甲基丁烷等三胺类；或四(氨甲基)甲烷、四(甲氨甲基)甲烷、四(2-氨乙氨甲基)甲烷或1,1,1－三(2-氨乙氨甲基)乙烷等四胺；二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、六亚乙基八胺、九亚乙基十胺、1,3-二(2-氨乙氨基)丙烷、三亚乙基二(三亚甲基)己胺、二(3-氨丙基)胺、1,3-二(3-氨丙氨基)丙烷、亚精胺、高亚精胺、N-(4-氨丁基)-1,5 戊二胺、二(5-氨戊基)胺、精胺、1,6-二(2-氨乙氨基)己烷或1,10-二(2-氨乙氨基)癸烷等多亚烷基多胺类；吡啶、哌啶、哌嗪、吗啡啉或硫吗啡啉等脂环胺类；赖氨酸、鸟氨酸、或精氨酸等碱性氨基酸类；苯胺及二苯胺等芳香胺类；苄基胺等芳烷基胺类；和吡咯、咪唑、三唑等碱性氮杂环化合物

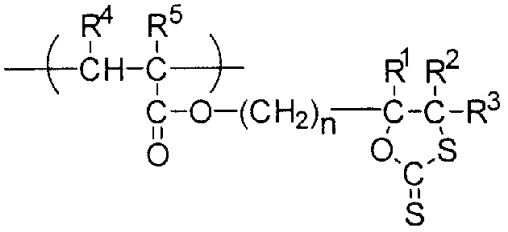
等中选出的低分子氨基化合物；或从(甲基)丙烯酸单酰肼、(甲基)丙烯酸 2－氨乙酯、烯丙胺、N-甲基烯丙胺或二烯丙胺等分子内有氨基的烯类聚合性单体与其他烯类单体之共聚物；N-乙烯基甲酰胺或 N-乙烯基乙酰胺与其他的烯类单体之共聚物的水解产物和环氧化合物的多胺加成物等中选出的高分子氨基化合物；

(B)羰基化合物：是丙酮、甲乙酮、甲异丁酮、二异丁酮或环己酮等酮化合物；乙醛、丙醛、异丁醛、辛醛、苯甲醛、α-甲基苯甲醛、4-乙基苯甲醛、4-丙基苯甲醛、4-丁基苯甲醛、2,4-二甲基苯甲醛、2,4,5-三甲基苯甲醛、对茴香醛或对乙氧基苯甲醛等醛化合物。

3.根据权利要求 1 记载的组合物，其特征在于，含至少 1 个二硫碳酸酯基的聚合物是共聚物。

4.根据权利要求 3 记载的组合物，其特征在于，共聚物是烯类共聚物。

5.根据权利要求 4 记录的组合物，其特征在于，烯类共聚物含有以通式(II)表示的结构单元：

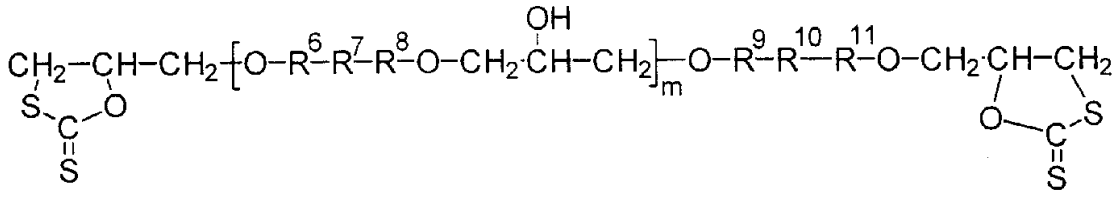


(II)

（其中的 R^1、R^2和 R^3的定义同前，R^4和 R^5是表示相同或不同的氢、甲基或乙基， n 为 1 至 4 的整数）。

6.根据权利要求 5 记载的组合物，其特征在于，烯类共聚物为丙烯酸或甲基丙烯酸或其低级烷酯之共聚物。

7.根据权利要求 1 记载的组合物，其特征在于，含至少 1 个五元环二硫碳酸酯基的化合物是以通式(III)表示的化合物：



(III)

（式中，R^6、R^8、R^9和R^{11}表示相同或不同的、1至4个氢原子为Br取代的亚苯基或亚环己基，R^7和R^{10}表示相同或不同的亚甲基、$C(CH_3)_2$或硫，m为1至40的整数）。

8.一种涂料，该涂料是由权利要求1的组合物形成的。

9.一种溶剂型涂料，该溶剂型涂料是由除水以外的溶剂与权利要求1的组合物形成的。

10.根据权利要求1记载的组合物，该组合物含有溶剂。

说　明　书

二硫碳酸酯组合物

技术领域

本发明涉及在涂料、粘合剂、墨水、建筑用密封剂、半导体的封装剂等用途方面有用的二硫碳酸酯组合物。

背景技术

分子内有官能团的反应性聚合物或化合物在种种用途中有用。例如，含有这样的聚合物或化合物的组合物在作为涂料、粘合剂、墨水、建筑用密封剂、半导体的封装剂的有效成分使用的场合，通过在涂布或印刷后于特定条件下进行交联反应等就有可能使其硬度、强度、粘附性、耐水性、耐化学试剂性、耐热性等物性改善。

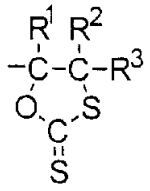
在特开平 5-247027 号公报中，揭示了作为有五元环二硫碳酸酯基的聚合物：5-(甲基丙烯酰)甲基-1,3-氧四氢噻吩-2-硫羰基化合物(MOT)的均聚物，但是并没有详细记载其聚合方法、交联反应前后的物性数据及聚合物的应用性。

还有，在聚合物科学杂志 A 卷：聚合物化学(J.Polym.Sci., part A: Polym. Chem.),33,1005(1995)中揭示了具有五元环二硫碳酸酯基的烯类共聚物与胺化合物的组合物，不过，此组合物由于其五元环二硫碳酸酯基与胺化合物的反应活性高，在作为涂料、粘合剂使用的场合，不能作为 1 液型来用，而必须在使用之前立即混合作为 2 液型来用。

再有，特开平 7-145164 号公报中揭示了有五元环二硫碳酸酯基的化合物与有活性氢官能团的聚合物的交联方法。而且，在特开平 5-247027 号公报中，揭示了有五元环二硫碳酸酯基的化合物与亲核试剂的组合物。在特开平 7-62190 号公报中，揭示了含五元环二硫碳酸酯基的烯类共聚物与有 2 个以上的氨基或亚氨基的化合物之水性聚合物组合物，不过并没涉及含有五元环二硫碳酸酯基的烯类共聚合物与酮亚胺衍生物、烯胺衍生物或醛亚胺衍生物之组合。而且，在这些公报中所记载的组合物因与前面同样的原因而难于作为 1 液型的涂料、粘合剂来使用。

发明的说明

本发明提供了由含有至少 1 个以通式(I)表示的五元环二硫碳酸酯基的聚合物或化合物与酮亚胺衍生物、烯胺衍生物或醛亚胺衍生物所形成的组合物。

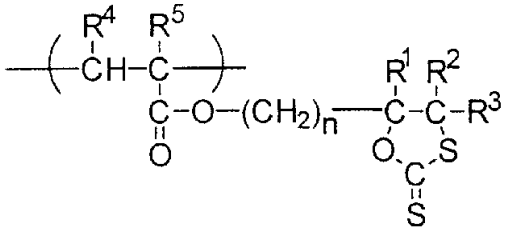


(I)

（式中，R^1、R^2和R^3表示是相同或不同的氢或低级烷基。）

本发明的通式的定义中，低级烷基表示碳原子数为 1 至 4 个的直链或支化状的烷基，例如，甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基等。

作为含有至少 1 个以通式(I)表示的五元环二硫碳酸酯基的聚合物有烯类聚合物、聚酯树脂、醇酸树脂、聚酰胺树脂、聚醚树脂、聚氨酯树脂，或这些树脂彼此化学键合的共聚物等。在这些中，优选的结构单元是烯类聚合物，最好的是含以通式(II)表示的结构单元的烯类共聚物。（通式(II)中的R^1、R^2和R^3的定义同前，R^4和R^5表示相同或不同的氢、甲基或乙基，n为 1 至 4 的整数。）



(II)

含有至少 1 个五元环二硫碳酸酯基的烯类共聚物是含五元环二硫碳酸酯基结构单元和 1 至 10 种与此不同的结构单元的共聚物。

作为与作为含有至少 1 个五元环二硫碳酸酯基的烯类共聚物的原料的，含五元环二硫 碳酸酯基的单体进行共聚的其他烯类单体，有(甲基)丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、巴豆酸、马来酸单乙酯、衣康酸单甲酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸 2-乙

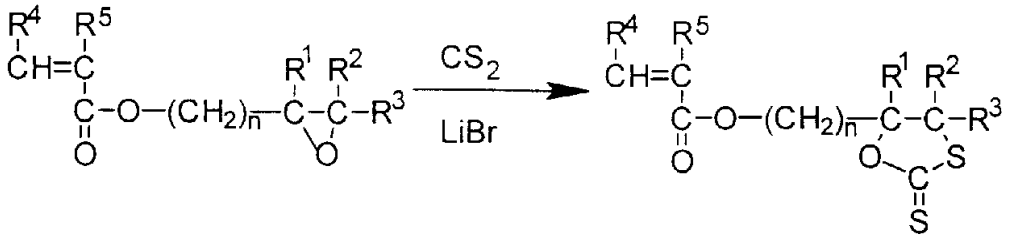
基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、苯乙烯、乙烯基甲苯、α-甲基苯乙烯、二甲基苯乙烯、二乙烯基苯、n-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯腈、醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、硫代碳酸乙烯酯(バーサチック酸ビニル)、马来酸单乙酯、马来酸单丁酯、马来酸二乙酯、马来酸二丁酯、富马酸二乙酯、富马酸二丁酯、衣康酸二乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟丙酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸二甲氨乙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸二甲氨乙酯、(甲基)丙烯酸二乙氨乙酯、(甲基)丙烯酰胺、甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、烯丙醇、烯丙醇酯、氯乙烯、偏氯乙烯、氟乙烯、氯氟乙烯、丁二烯等，其中以使用丙烯酸或甲基丙烯酸和其低级烷基酯，例如(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯为优选。而且，烯类单体与非烯类单体的共聚物也是可用的，这些可以按照例如乙烯改性环氧树脂(特开昭 54-30249 号公报)、乙烯改性聚酯树脂(特开平 1-129072 号公报)、乙烯改性醇酸树脂、乙烯改性聚氨酯树脂(特开平 1-301761 号公报)的方法来制备。

含有至少 1 个五元环二硫碳酸酯基的聚合物中，以单体为基准时,含五元环二硫碳酸酯基的结构单元的含有率优选为 0.2 至 90%(摩尔)。

还有，虽然对含有至少 1 个五元环二硫碳酸酯基的聚合物的分子量没有特别限制，但是，比如在作为溶剂型涂料使用的场合，其重均分子量(Mw)为 1,000 至 400,000 特别是 5,000 至 200,000 为优选。

下面来说明含有至少 1 个五元环二硫碳酸酯基的聚合物的制备方法。

含有至少 1 个五元环二硫碳酸酯基的聚合物可以由相应的单体通过已知的方法用聚合或缩聚来得到。有五元环二硫碳酸酯基的单体是，比如，按已知的方法[特开平 5-257027 号公报、有机化学杂志(J.Org.Chem.),60, 473 (1995)]由环氧化合物与二硫化碳在溴化锂等碱金属卤化物存在下反应而制得。



式中，R^1、R^2、R^3、R^4、R^5以及n的定义同前。

还有，分子内有五元环二硫碳酸酯基的聚合物可以预先用已知方法得到含有官能团(羧基、羟基、氨基等)的聚合物之后经侧基键合反应来制备五元环二硫碳酸酯化合物而制得。

进一步说，作为共聚物的制备方法，可以列举的有：分子内有五元环二硫碳酸酯基的单体与其他的可共聚合的单体共聚合的方法，在合成了均聚物或共聚物后再与其他单体进行接枝共聚的方法，或者在合成了共聚物后使聚合物与聚合物进行嵌段共聚的方法等。

聚合反应，例如，烯类单体的自由基聚合的场合，是在相当于单体的0.5至5%（摩尔）的聚合引发剂存在下于0至150℃优选为40至120℃进行1至24h。

在想得到烯类水性乳液聚合物的场合，把单体在水中用乳化剂和聚合引发剂按已知的方法(特开昭54-110248号公报、特公昭58-20991号公报)来进行乳液聚合也可以。

由于含有至少1个五元环二硫碳酸酯基的聚合物通过作成心壳结构，可以使其存放稳定性得到提高。心壳型水中乳化聚合物可以用已知的方法(特开昭57-3850号公报、特开昭61-136501号公报、特开平5-70733号公报)来合成。

还有，含有至少1个五元环二硫碳酸酯基的聚合物可以由已知的方法在水中乳化。

聚合用溶剂随聚合方式而不同，例如，自由基聚合用的溶剂有：苯、甲苯、二甲苯、己烷、环己烷、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸3-甲基-3-甲氧丁酯、丙酮、甲乙酮、甲异丁酮、二异丁酮、环己酮、甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、N-甲基吡咯烷酮、四氢呋喃、乙腈、甲氧丁醇、乙酸甲氧丁酯、3-甲基-3-甲氧丁醇、乙二醇单丁醚、乙酸乙二醇单丁醚酯、二乙二醇单丁醚、乙酸二乙二醇单丁醚酯、丙二醇单甲醚、二丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、乙酸丙二醇单甲醚酯、乙酸

二丙二醇单甲醚酯、乙酸 3-甲基-3-甲氧基-1-丁酯、水、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砜等。

聚合用引发剂随聚合方式而不同，例如，自由基聚合用的引发剂有：2,2′-偶氮二异丁腈、2,2′-偶氮二-2-甲丁腈、2,2′-偶氮二戊腈、过氧化苯甲酰、过氧化乙酰、过氧化月桂酰、3,3,5-三甲基环己烷 1,1-二叔丁基过氧化物、2－乙基己酸叔丁基过氧化物酯、过氧化异丙苯、苯甲酸叔丁基过氧化物酯、叔丁基过氧化物、过氧化甲乙酮、间氯过氧化安息香酸等。

用于水性乳液聚合的乳化剂是烷基苯磺酸盐等阴离子型乳化剂、聚二醇烷基苯基醚等非离子型乳化剂、三洋化成(株)制的エレミノール（eleminol）JS-2 等反应性乳化剂、在烯类、聚酯类等各种聚合物中引入了羧基盐、磺酸盐等亲水基团的高分子乳化剂等。

还有，也可合并使用聚乙烯醇、纤维素等各种稳定乳化的保护胶体。

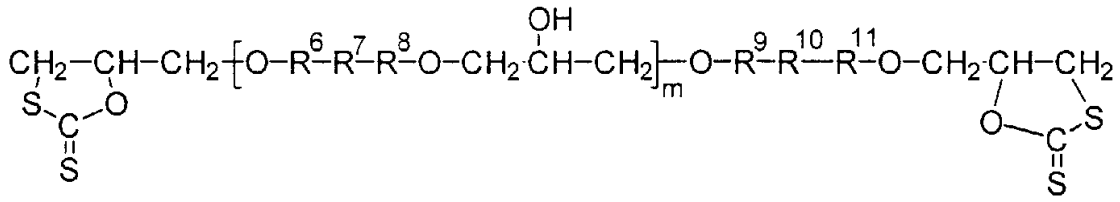
除水性乳液聚合方法外，还可以用在共聚物的分子内引入羧基的三级胺盐的自乳化法、使用外乳化剂的乳化法来得到水性乳化分散组合物。

进一步说，除了用上述制备方法外，本发明的聚合物还可以用具有环氧乙烷结构的聚合物按已知方法[特开平 5-247027 号公报、有机化学杂志(J.Org.Chem.)，60，473 (1995)]在溴化锂等碱金属卤化物存在下与二硫化碳反应而得到。

还有，为使烯类聚合物与聚酯树脂化学键合，可使用先合成出有羧基、羟基、环氧丙基等官能团的烯类聚合物和具有环氧丙基、羟基、羧基等的聚酯树脂之后再由酯化而键合的方法(特开平 1-129072 号公报)，或在合成出具有可自由基聚合的官能团(烯基或共轭双键等)的不饱和聚酯树脂之后由烯类单体的自由基聚合而接枝的方法。

作为本发明的含有至少 1 个以上五元环二硫碳酸酯基的化合物可以举出的是由，例如由苯酚衍生而来的二硫碳酸酯化合物、由醇衍生而来的二硫碳酸酯化合物、由羧酸衍生而来的二硫碳酸酯化合物、二苯基环氧树脂、环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、异氰酸三缩水甘油酯、环氧化大豆油、环氧化大豆油脂肪酸等环氧化合物与二硫化碳反应而得到的化合物。

作为由苯酚衍生而来的二硫碳酸酯化合物可以举出的是，由苯酚、间苯二酚、氢醌、儿茶酚、间甲酚醛、酚醛等苯酚化合物与环氧氯丙烷反应而得到的缩水甘油醚再进一步与二硫化碳反应得到的化合物，其中也以使用由通式(III)表示的具有硫碳酸酯基的羟基化合物为优选，



(III)

（式中，R^6、R^8、R^9和R^{11}表示相同或不同的、其1至4个氢原子为Br取代的亚苯基或亚环己基，R^7和R^{10}表示相同或不同的亚甲基、$C(CH_3)_2$或硫，m为1至40的整数）；也优选使用通式(II)中R^6、R^8、R^9和R^{11}相同而R^7与R^{10}相同的化合物；特别是R^6、R^8、R^9和R^{11}是亚苯基、R^7与R^{10}是亚甲基的化合物或R^6、R^8、R^9和R^{11}是亚环己基、R^7与R^{10}是$C(CH_3)_2$的化合物或R^6、R^8、R^9和R^{11}是亚环己基、R^7与R^{10}是亚甲基的化合物更为优选。

作为由醇衍生而来的二硫碳酸酯化合物可以举出的是，由甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、辛醇、壬醇、异癸醇、乙二醇、丙二醇、季戊二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、丁乙丙二醇、2,4-二乙基-3-甲基-1,5-戊二醇等醇与环氧氯丙烷反应得到缩水甘油醚化合物后再与二硫化碳反应得到的化合物。

作为由羧酸衍生而来的二硫碳酸酯化合物可以举出的是，由乙酸、丙酸、正丁酸、硬脂酸、己二酸、苯二甲酸等羧酸与环氧氯丙烷反应得到缩水甘油化合物后再与二硫化碳反应得到的化合物。

含有至少1个以上五元环二硫碳酸酯基的化合物可以按照已知的方法[特开平5-247027号公报;有机化学杂志(J.Org.Chem.), 60, 473 (1995)]用与目标化合物相应的环氧化合物在溴化锂等碱金属卤化物存在下与二硫化碳反应而得到。

例如，通式(III)表示的羟基化合物可以由相应的市售环氧树脂(E-1001至1007,油化壳公制)按与上述同样方法在溴化锂等碱金属卤化物存在下与二硫化碳反应而得到。所述环氧化合物虽然可以用市售

的，但若在买不到的情况下，也可以用带羟基的化合物与环氧氯丙烷在碱存在下由已知方法来得到。

本发明的组合物的构成组分酮亚胺衍生物、烯胺衍生物或醛亚胺衍生物虽可由具有一级或二级氨基的氨基化合物与低分子羰基化合物或低分子醛化合物经已知方法来合成，不过，使用例如油化壳环氧公司制的 H-2 等市售品也是可以的。

作为此氨基化合物可以使用一级或二级胺化合物。

作为此氨基化合物可举出的是，例如，甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、己胺、辛胺、单乙醇胺、二乙醇胺、二甲胺、二乙胺、二异丙胺、二丁胺及 2-氨基-2-甲基丙醇等单胺类；或乙二胺、1,2-丙二胺、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、1,6-己二胺、1,8-辛二胺、1,2-环己二胺、二聚酰胺、N,N′-二(2-氨乙基)乙二胺、N,N′-二(3-氨丙基)乙二胺及 N,N′-二甲基丙二胺等二胺类；或二氧二胺、1,2,3－丙三胺、2-甲基-1,2,3－丙三胺、1,3-二氨基-2-氨甲基丙烷、1,2-二氨基-2-氨甲基丁烷、1,3-二氨基-2-甲基-2-氨甲基丙烷、三(2-氨乙基)乙烷、异氰酸三(6-氨己基)酯、1,3-二氨基-2-甲氨基丙烷、2-氨基-1,3-二(异丙氨基)-2-甲基丙烷、2-氨基-1-异丙氨基-2-异丙氨基甲基丁烷等三胺类；或四(氨甲基)甲烷、四(甲氨甲基)甲烷、四(2-氨乙氨甲基)甲烷、1,1,1－三(2-氨乙氨甲基)乙烷等四胺类；或二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、六亚乙基八胺、九亚乙基十胺、1,3-二(2-氨乙氨基)丙烷、三亚乙基二(三亚甲基)己胺、二(3-氨丙基)胺、1,3-二(3-氨丙氨基)丙烷、亚精胺、高亚精胺、N-(4-氨丁基)-1,5 戊二胺、二(5-氨戊基)胺、精胺、1,6-二(2-氨乙氨基)己烷、1,10-二(2-氨乙氨基)癸烷等多亚烷基多胺类；或吡啶、哌啶、哌嗪、吗啡啉及硫吗啡啉等脂环胺类；或赖氨酸、鸟氨酸、精氨酸等碱性氨基酸类；或苯胺及二苯胺等芳香胺类；或苄基胺等芳烷基胺类；或吡咯、咪唑、三唑等碱性氮杂环化合物等低分子胺化合物。

另外，作为高分子氨基化合物可以使用的是(甲基)丙烯酸单酰肼、(甲基)丙烯酸 2－氨乙酯、烯丙胺、N-甲基烯丙胺及二烯丙胺等分子内有氨基的烯类聚合性单体与其他烯类单体之共聚物；或 N-乙烯基甲酰胺及 N-乙烯基乙酰胺等与其他的烯类单体之共聚物的水解产物或者环氧化合物的多胺加成物等。

作为合成酮亚胺衍生物、烯胺衍生物用低分子羰基化合物可举出的是丙酮、甲乙酮、甲异丁酮、二异丁酮及环己酮等酮化合物。

另外，作为合成醛亚胺衍生物用低分子羰基化合物可举出的是乙醛、丙醛、异丁醛、辛醛、苯甲醛、α-甲基苯甲醛、4-乙基苯甲醛、4-丙基苯甲醛、4-丁基苯甲醛、2,4-二甲基苯甲醛、2,4,5-三甲基苯甲醛、对茴香醛、对乙氧基苯甲醛等醛化合物。

低分子羰基化合物的用量通常以相对于氨基化合物为0.5至5当量为合适，以0.8至1.5当量为优选，因它可兼作溶剂，故过量太多也没关系。

本发明的组合物中，作为构成组分的酮亚胺衍生物、烯胺衍生物或醛亚胺衍生物的用量以氨基或亚氨基或其氢为烷基取代的基团与五元环二硫碳酸酯基的比例为0.3至2.0特别是0.8至1.2为好，这样可赋予良好的涂膜性能。

本发明的组合物的特征是它包括含有至少1个二硫碳酸酯基的聚合物或化合物与酮亚胺衍生物、烯胺衍生物或醛亚胺衍生物，并将两者均匀分散混合而得到的，如果需要的话，含有各种溶剂也是好的。在此情况下，所用的溶剂，例如，可以是单独1种前述的聚合溶剂或2至4种所述溶剂的混合物，其用量为相对于本发明的共聚物重量之0.2至100倍量。

本发明的组合物在涂料、粘合剂、墨水、密封剂、封装剂等方面有用，特别是，由含至少1个二硫碳酸酯基的聚合物或化合物与酮亚胺衍生物、烯胺衍生物或醛亚胺衍生物以及水以外的溶剂所构成的溶剂型涂料，其存放稳定性好。这里所述的水以外的溶剂是指例如所述聚合溶剂中除水以外的溶剂。

还有，由于本发明的组合物存放稳定性优异，在用于涂料等场合就有可能作为1液型涂料来用。

再，本发明的组合物可以通过选择其酮亚胺衍生物、烯胺衍生物或醛亚胺衍生物的种类等条件来控制其固化时间。

本发明组合物的溶液或悬浮液其本身可作为透明涂料、透明墨水来使用，加入颜料、已分散的颜料就可作为着色涂料、着色墨水来使用。颜料分散的方法是用通常的油漆振动器、球磨机来进行的。

本发明的组合物在必要时可以与各种紫外吸收剂、抗氧化剂、受

阻胺类光稳定剂、颜料分散剂等配合使用。进一步说，本发明的组合物在必要时还可以含有各种常用的醇酸树脂。丙烯酸树脂、纤维素类树脂、石油树脂、环氧树脂、增塑剂、成膜助剂、吸水剂等。

在把本发明的组合物作为涂料使用的场合，其涂装方法可采用常用的刷涂、喷涂等，其固化条件可以在从常温干燥到加热干燥这很宽条件中选择。还有，就被涂物的种类而言，它可适用于金属、塑料、无机材料、混凝土、沥青等，作为下层涂料、上层涂料、一次涂成的涂料使用时具有保护基质和改善美观的效果。

下面用实施例和参考例来说明本发明的方案。

实施本发明的最佳方案

参考例 1 (树脂: A-1)

在带有滴加装置、搅拌装置、温度计、冷却管和氮气导入管的烧瓶内加入甲异丁酮 150g，升温至 100°C，接着进行氮气置换。然后，将 5-(甲基丙烯酰)甲基-1,3-氧四氢噻吩-2-硫羰基化合物 30g、甲基丙烯酸丁酯 118.5g 和聚合催化剂己酸叔丁基过氧-2-乙酯 1.5g 的混合液，经 3 小时滴入烧瓶内。滴加完后，在 100°C 进一步熟成 3h 使聚合完成后，得到固体组分为 50%（重量）、重均分子量为 81,000 的树脂(树脂:A－1)。重均分子量是用凝胶渗透色谱(GPC)按下述方法分析得到的。而且，以下的参考例的重均分子量也是用同样方法测定的。

(GPC 分析条件)

色谱柱: 依次连续使用由东丽(株)制造的 HXL-L、GMHXL、G-4000HXL、G-2000HXL。

柱保持温度: 40°C

检出器: RI

展开剂: 四氢呋喃(流速 1mL/min)

参考例 2 (树脂: A-2)

在带有滴加装置、搅拌装置、温度计、冷却管和氮气导入管的烧瓶内加入甲异丁酮 150g，在 100°C 进行氮气置换。接着，滴加入甲基丙烯酸缩水甘油酯 19.6g、甲基丙烯酸丁酯 128.9g 和叔－丁基过氧-2-己酸酯 1.5g 的混合液，滴加时间为 3h。然后在 100°C 进一步熟成 3h 使聚合完成后，得到固体组分为 50%(重量)、重均分子量为 22,000 的树脂(树脂:A－2)溶液。

参考例 3 (树脂: A-3)

在带有与参考例 1 同样的装置的 10L 烧瓶中，加入四氢呋喃 5L、双酚 A●环氧氯丙烷型环氧树脂(E-1001，油化壳公司制)500g、溴化锂 25g， 充分搅拌后，于溶液温度为 25°C 下，向此溶液滴入二硫化碳 340 mL，然后把内温加热到 45°C 反应 8h。

反应后，把反应液进行减压浓缩，得到浓缩残物中加入氯仿 5 L、水 3 L 使之分相，在分出的有机相中加入饱和食盐水 5L，使之再度分相。把所得有机相用硫酸镁 300g 脱水后、蒸去氯仿，得到了粗生成物 445g。取粗生成物 400g 用硅胶色谱来精制(展开剂: 氯仿/丙酮 =20/1)，得到树脂 (树脂: A-3)。所得精制物的 NMR 和 IR 分析结果如下:

^{1}H-NMR(CDCl$_3$、δ ppm、400MHz) : 1.63(s,18H),2.52 (d,J=5.1Hz,2H), 3.73(dd,J=7.1,12.0Hz,2H),3.78(dd,J=7.6,8.0HZ,2H),4.10(dd,J=5.6,12.0Hz ,4H)4.13(dd,J=4.6,8.0Hz,4H),4.25(dd,J=5.6,10.3Hz,2H),4.30(dd,J=5.6,10 .3Hz,2H),4.35(q,J=5.4Hz,2H),5.42(m,2H),6.81(dd,J=1.7,8.8Hz,6H),6.83(d d,J=2.0,8.8Hz,6H),7.13(dd,J=1.5,8.0Hz,12H)

IR(NaCl,cm^{-1}): 508,1184,1241,1606,3037,3442

参考例 4 (树脂: A-4)

在带有搅拌装置、温度计、氮气导入管和滴液漏斗的烧瓶内，加入丁基溶纤剂 200g，升温至 100°C。从滴液漏斗向此溶液滴加入 5-(甲基丙烯酰氧基)甲基-1,3-氧四氢噻吩-2-硫羰基化合物 60g、丙烯酸 26g、甲基丙烯酸丁酯 294g、2,2-偶氮二-2-甲基丁腈 20g 的混合溶液，滴加时间为 3h。在滴加完后，与同样温度下进行熟成 3h。冷却后加入三乙胺 32g 和水 35g，得到目标树脂(树脂: A-4)。所得树脂溶液的固体含量为 60%， 重均分子量为 10,000。

参考例 5 醛亚胺衍生物的合成

在带有滴加装置、搅拌装置、温度计、冷却管和氮气导入管的烧瓶内，加入四氢呋喃 20g、1,3-丙二胺 10g， 保持在 5°C 下。当温度稳定后，滴加入正丁醛 23.4g，滴加时间为 1h，滴加完后，在同样温

度下反应 5h。

把所得反应溶液在 50°C 下浓缩，到恒量时中止处理，得到了醛亚胺衍生物。所得反应物的 FT-IR 测定结果是在 1640cm^{-1} 处确认到 N=CH-的特征吸收。

参考例 6 酮亚胺衍生物的合成

在带有搅拌装置、温度计、冷却管、分水器和氮气导入管的烧瓶内，加入甲异丁酮 250g、1,6-己二胺 58g， 升温至 120°C。在此温度下由回流使生成的水随时分出，反应 3h。把所得反应溶液在 50°C 浓缩，至恒量时反应终了，得到酮亚胺衍生物。所得反应物的 FT-IR 测定结果确认在 1640cm^{-1} 处 N=CH-的特征吸收。

实施例 1

在由参考例 1 所得的树脂(A-1)20g 中加入油化壳环氧公司生产的酮亚胺化合物(商品名:H-2,油化壳环氧公司生产)0.51g，搅拌，调制成调和料。

实施例 2

在由参考例 1 所得的树脂(A-1)20g 中加入由参考例 5 所得的醛亚胺衍生物 0.45g，搅拌，调制成调和料。

实施例 3

在由参考例 1 所得的树脂(A-1)20g 中加入由参考例 6 所得的酮亚胺衍生物 0.32g，搅拌，调制成调和料。

实施例 4

在由参考例 4 所得的树脂(A-4)100g 中加入油化壳环氧公司生产的酮亚胺化合物(商品名:H-2,油化壳环氧公司生产)12.0g，搅拌，调制成调和料。

比较例 1

在由参考例 1 所得的树脂(A-1)20g 中加入 1,3-丙二胺 0.34g，搅拌，调制成调和料。

比较例 2

在由参考例 1 所得的树脂(A-1)20g 中加入 1,6-己二胺 0.20g，搅拌，调制成调和料。

比较例 3

在由参考例 2 所得的树脂(A-2)20g 中加入油化壳环氧公司生产的

酮亚胺化合物(商品名:H-2,油化壳环氧公司生产)0.51g，搅拌，调制成调和料。

实施例 5

在由参考例 3 所得的树脂(A-3)10g 中加入油化壳环氧公司生产的酮亚胺化合物(商品名:H-2,油化壳环氧公司生产)0.53g，搅拌，调制成调和料。

比较例 4

在由参考例 3 所得的树脂(A-3)10g 中加入 1,3-丙二胺 0.35g，搅拌，调制成调和料。

比较例 5

把油化壳环氧公司生产的环氧树脂(E-1001)5g 用甲异丁酮 5g 溶解后，加入酮亚胺化合物(商品名:H-2,油化壳环氧公司生产)0.62g，搅拌，调制成调和料。

试验例 1

用涂布机把由实施例 1 至 4、比较例 1 至 4 所得的调和料涂在由日本 test panel 公司制造的研磨的磷酸铁处理板上，得到干燥膜厚为 30μm 的膜，在室温干燥 1 星期后，便制成了试片。用它进行以下的评价试验。

凝胶百分率：由试片上取下约 0.5g 膜，在索化抽提器中于丙酮回流下洗净 8h。其后，进行减压干燥 1 夜。由测定之残存重量来表示凝胶百分率、

铅笔硬度：根据 JIS K5400(涂料一般试验法)的手写方法来实施。

粘附性：根据 JIS K5400(涂料一般试验法)的棋盘点试验法来实施。

耐冲击性：根据 JIS K5400(涂料一般试验法)，用杜邦式冲击试验机测定 500g 悬锤使膜剥离的高度。

耐 MEK 性：用加有 500g 荷载的、沾有甲乙酮(MEK)的布摩擦试片，记下直至看到被涂物的往返次数。

耐水性：根据 JIS K5400(涂料一般试验法)并目测判断在常温水中浸渍 120h 后的外观。

存放稳定性：把涂料放在密闭玻璃容器中，置于 40°C 恒温槽中 1 个月后，目测判断其外观与流动性。表 1 和 2 示出了评价试验的结果。

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 1	比较例 2	比较例 3
凝胶百分率	89.1%	65.0%	94.0%	80.0%	不可测	不可测	0.4%
涂膜外观	无异常	无异常	无异常	未测	-	-	无异常
膜厚(μm)	28	30	30	未测	-	-	28
铅笔硬度	B	2B	H	未测	-	-	<4B
粘附性	100/100	100/100	100/100	未测	-	-	0/100
耐冲击性(cm)	25	15	25	未测	-	-	<5
耐 MEK 性(次)	100	70	100	80	-	-	5
耐水性	无异常	无异常	无异常	未测	-	-	白化
存放稳定性	不增粘	不增粘	不增粘	未测	凝胶化	凝胶化	不增粘

注）比较例 1、2 瞬时就凝胶化了，无法涂装。

表 2

	实施例 5	比较例 4	比较例 5
凝胶百分率	78.7%	88.4%	55.3%
存放稳定性	不增粘	10min 凝胶化	不增粘

由表 1 和 2 可见，本发明的组合物的涂膜性能与存放稳定性要比比较例的组合物更优。

工业应用可能性

本发明提供了在涂料、粘合剂、墨水、密封剂、封装剂等用途方面有用的二硫碳酸酯组合物。