(19)日本国特許庁(JP)　　(12)公開特許公報(A)　　(11)公開番号
特開2023-126883
(P2023-126883A)
(43)公開日　令和5年9月12日(2023.9.12)

(51)国際特許分類		FI		
C07C 327/28	*(2006.01)*	C07C	327/28	CSP
C08G 59/66	*(2006.01)*	C08G	59/66	
C07C 323/12	*(2006.01)*	C07C	323/12	
C07C 319/02	*(2006.01)*	C07C	319/02	
C09J 201/00	*(2006.01)*	C09J	201/00	

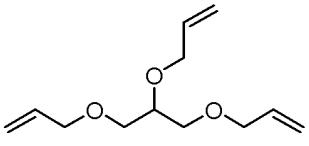
審査請求　未請求　請求項の数　9　OL　公開請求　（全49頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2023-109756(P2023-109756)
(22)出願日　令和5年7月4日(2023.7.4)

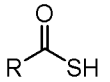
(71)出願人　722013405
四国化成工業株式会社
香川県丸亀市土器町東八丁目５３７番地１
(72)発明者　塩入 僚祐
香川県綾歌郡宇多津町浜二番丁１４番地１ 四国化成工業株式会社内
(72)発明者　青木 和徳
香川県綾歌郡宇多津町浜二番丁１４番地１ 四国化成工業株式会社内
(72)発明者　熊野 岳
香川県綾歌郡宇多津町浜二番丁１４番地１ 四国化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】　チオール化合物及びその用途

(57)【要約】　（修正有）
【課題】本発明は、新規なチオール化合物及びその用途を提供することを目的とする。具体的には、新規なチオール化合物、該チオール化合物の合成方法、該チオール化合物を含有する硬化剤、該硬化剤とエポキシ化合物とを含有する樹脂組成物、該硬化剤と分子内に炭素－炭素二重結合を有するエン化合物とを含有する樹脂組成物、これらの樹脂組成物を含む接着剤、シール剤及び硬化物を提供することを目的とする。
【解決手段】化学式（II）で示される１，２，３－トリアリルオキシプロパンと、化学式（III）で示されるチオカルボン酸とを反応させて、次いで、加溶媒分解させることにより得られるチオール化合物。



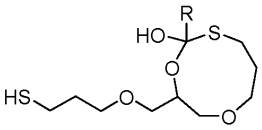
（Ⅱ）

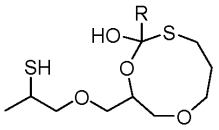


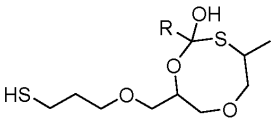
（Ⅲ）

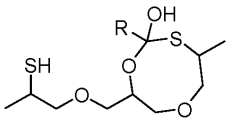
（Rは、メチル基、エチル基、プロピル基又はフェニル基）
【選択図】なし

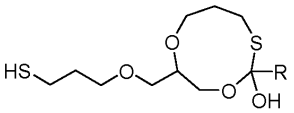
【特許請求の範囲】
【請求項１】
化学式（I-1）～化学式（I-45）で示されるチオール化合物。
【化１】

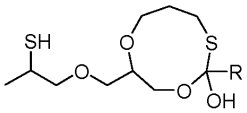

(I-1)

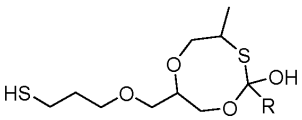

(I-2)

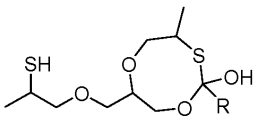

(I-3)

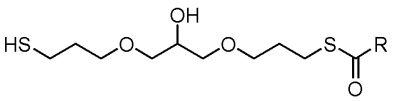

(I-4)

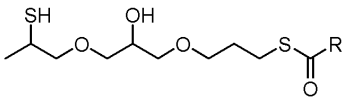

(I-5)

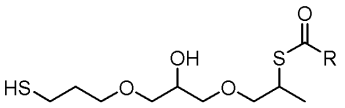

(I-6)

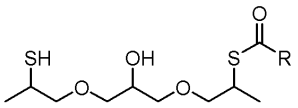

(I-7)

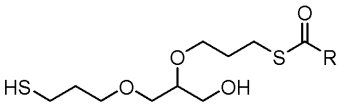

(I-8)

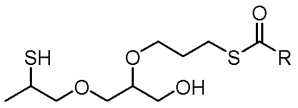

(I-9)

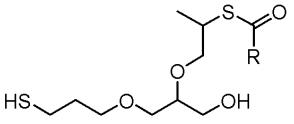

(I-10)

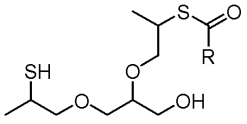

(I-11)


(I-12)

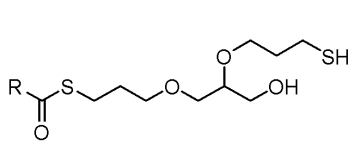

(I-13)


(I-14)

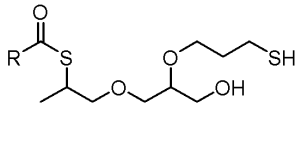

(I-15)


(I-16)

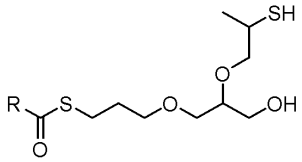
【化２】



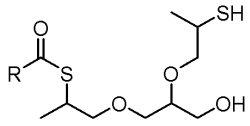
(I-17)



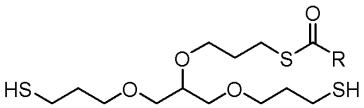
(I-18)



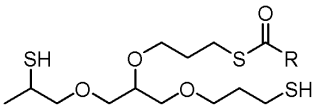
(I-19)



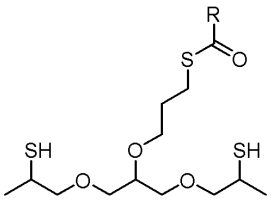
(I-20)



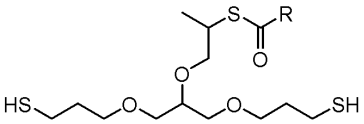
(I-21)



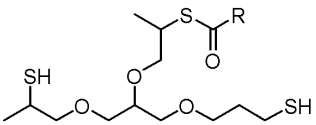
(I-22)



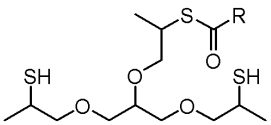
(I-23)



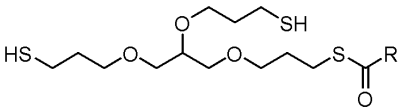
(I-24)



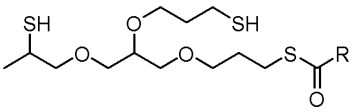
(I-25)



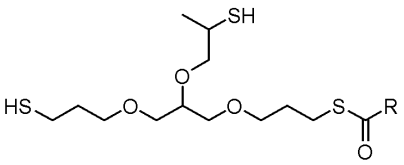
(I-26)



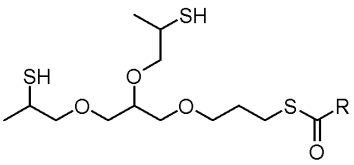
(I-27)



(I-28)

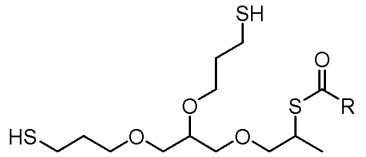


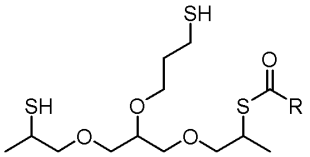
(I-29)

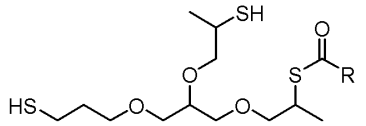


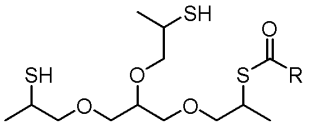
(I-30)

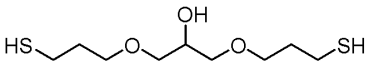
【化３】

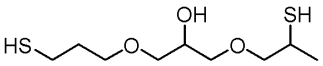

(I-31)

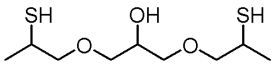

(I-32)

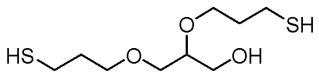

(I-33)

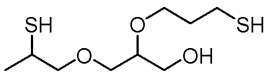

(I-34)

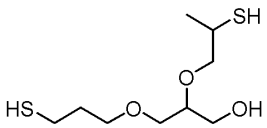

(I-35)

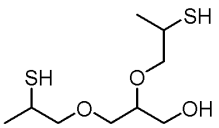

(I-36)

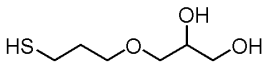

(I-37)

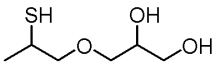

(I-38)

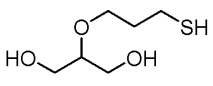

(I-39)

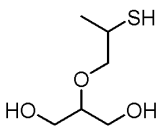

(I-40)


(I-41)


(I-42)


(I-43)


(I-44)

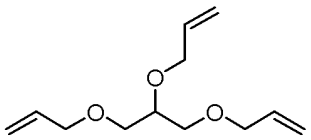

(I-45)

（化学式（I-1）～化学式（I-34）の式中、Ｒは、同一又は異なって、メチル基、エチル基、プロピル基またはフェニル基を表す。）

【請求項２】

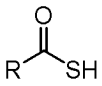
化学式（II）で示される１，２，３－トリアリルオキシプロパンと、化学式（III）で示されるチオカルボン酸とを反応させて、次いで、加溶媒分解させることを特徴とする、請求項１記載のチオール化合物の合成方法。

【化４】



（Ⅱ）

【化５】



（Ⅲ）

（式中、Ｒは、メチル基、エチル基、プロピル基またはフェニル基を表す。）

【請求項３】

請求項１に記載の化合物を含む硬化剤。

【請求項４】

請求項３に記載の硬化剤と、エポキシ化合物とを含む樹脂組成物。

【請求項５】

さらに硬化促進剤としてアミン類を含む、請求項４に記載の樹脂組成物。

【請求項６】

請求項３に記載の硬化剤と、分子内に炭素－炭素二重結合を有するエン化合物とを含む樹脂組成物。

【請求項７】

請求項４～６のいずれか１項に記載の樹脂組成物を含む接着剤。

【請求項８】

請求項４～６のいずれか１項に記載の樹脂組成物を含むシール剤。

【請求項９】

請求項４～６のいずれか１項に記載の樹脂組成物の硬化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、チオール化合物及びその用途に関する。

【背景技術】

【０００２】

分子内に複数のチオール基を有する化合物は、エポキシ樹脂の硬化剤として有用であることがよく知られている。例えば、硬化剤としてポリチオール化合物を用いると共に、アミン類とエポキシ化合物との反応生成物を硬化促進剤として含むエポキシ樹脂組成物が提案されている。このエポキシ樹脂組成物は可使時間が長く、しかも、比較的低温で速やかに硬化するとされている（特許文献１参照）。

【０００３】

また、分子内に１個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物と分子内に１個以上の第１級及び／又は第２級アミノ基を有する化合物との反応生成物を、硬化促進剤として含むエポキシ樹脂組成物が提案されており、このエポキシ樹脂組成物も可使時間が長く、すぐれた硬化性を有するとされている（特許文献２参照）。

【０００４】

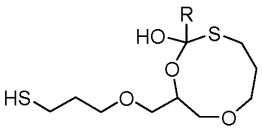
加えて、構造中にエーテル結合を含有する硫黄化合物は、エポキシ樹脂硬化剤として使用した場合、柔軟性、耐湿性等に優れる樹脂硬化物を得られることが知られている。一方で、接着剤として使用した場合、構造の柔軟性ゆえに被着体との接着強度が不十分であった（特許文献３参照）。

【先行技術文献】

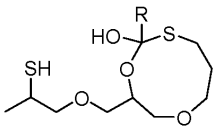
【特許文献】

【０００５】
【特許文献１】特開平６－２１１９６９号公報
【特許文献２】特開平６－２１１９７０号公報
【特許文献３】国際公開第２０１６／１７１０７２号
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
本発明は、新規なチオール化合物及びその用途を提供することを目的とする。具体的には、新規なチオール化合物、該チオール化合物の合成方法、該チオール化合物を含有する硬化剤、該硬化剤とエポキシ化合物とを含有する樹脂組成物、該硬化剤と分子内に炭素－炭素二重結合を有するエン化合物とを含有する樹脂組成物、これらの樹脂組成物を含む接着剤、シール剤及び硬化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】
【０００７】
本発明者らは、前記の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、１，２，３－トリアリルオキシプロパンから得られる化合物が新規なチオール化合物であり、該チオール化合物が硬化剤として有用であり、該硬化剤と所定の樹脂とを含む樹脂組成物が、接着剤及びシール材として有用であることを見出した。かかる知見に基づいて更に研究を重ねて、本発明を完成するに至ったものである。
即ち、第１の発明は、化学式（I-1）～化学式（I-45）で示されるチオール化合物である。
【０００８】

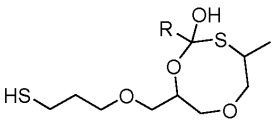
【化１】



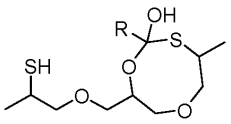
(I-1)



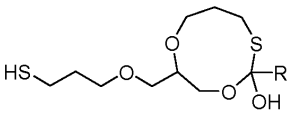
(I-2)



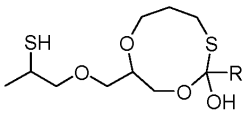
(I-3)



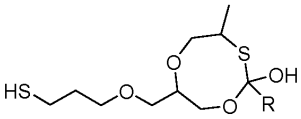
(I-4)



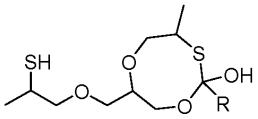
(I-5)



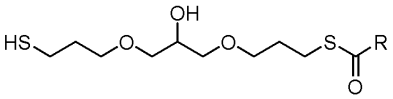
(I-6)



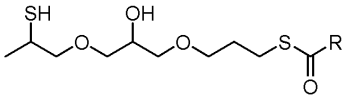
(I-7)



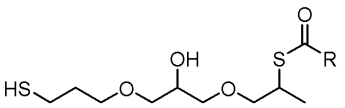
(I-8)



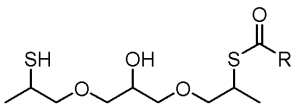
(I-9)



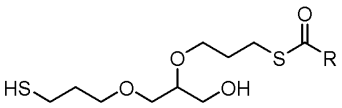
(I-10)



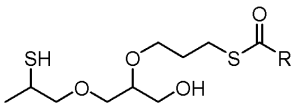
(I-11)



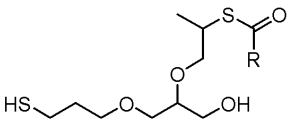
(I-12)



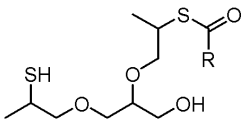
(I-13)



(I-14)



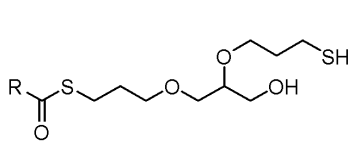
(I-15)



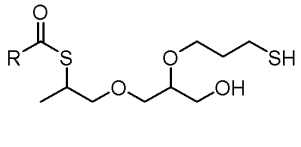
(I-16)

【０００９】

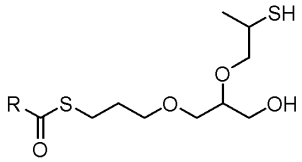
【化２】



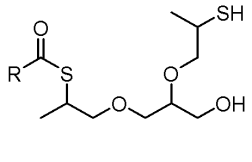
(I-17)



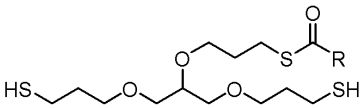
(I-18)



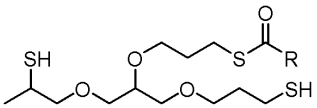
(I-19)



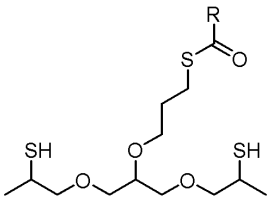
(I-20)



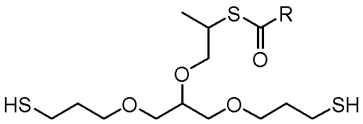
(I-21)



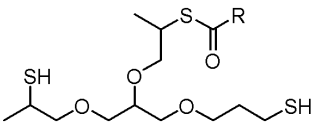
(I-22)



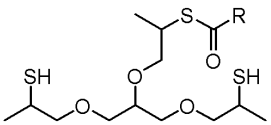
(I-23)



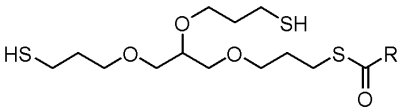
(I-24)



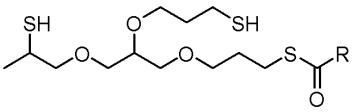
(I-25)



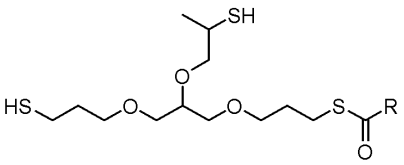
(I-26)



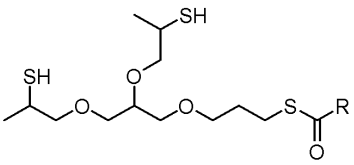
(I-27)



(I-28)



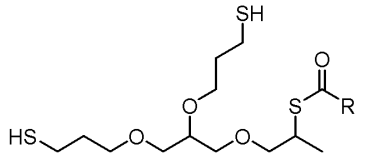
(I-29)

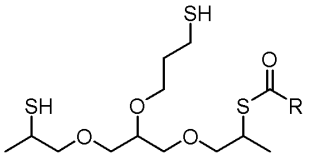


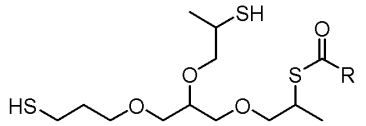
(I-30)

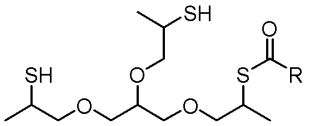
【００１０】

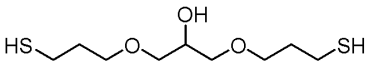
【化３】

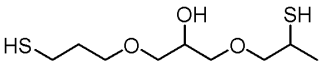

(I-31)

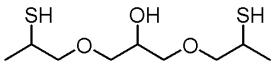

(I-32)

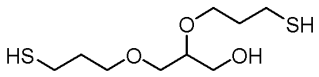

(I-33)

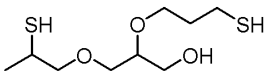

(I-34)

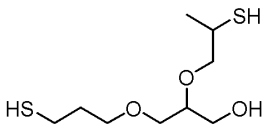

(I-35)

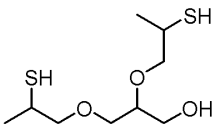

(I-36)

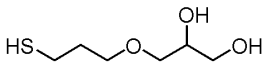

(I-37)

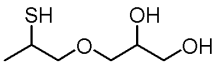

(I-38)

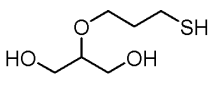

(I-39)

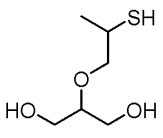

(I-40)


(I-41)


(I-42)


(I-43)


(I-44)


(I-45)

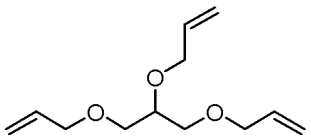
（化学式（I-1）～化学式（I-34）の式中、Ｒは、同一又は異なって、メチル基、エチル基、プロピル基またはフェニル基を表す。）

【００１１】

第２の発明は、化学式（II）で示される１，２，３－トリアリルオキシプロパンと、化学式（III）で示されるチオカルボン酸とを反応させて、次いで、加溶媒分解させることを特徴とする、第１の発明のチオール化合物の合成方法である。

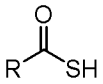
【００１２】

【化４】



（Ⅱ）

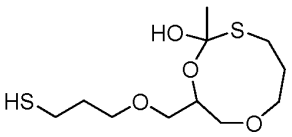
【００１３】
【化５】



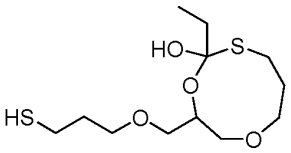
（Ⅲ）

（式中、Ｒは、メチル基、エチル基、プロピル基またはフェニル基を表す。）
【００１４】
第３の発明は、第１の発明の化合物を含む硬化剤である。
第４の発明は、第３の発明の硬化剤と、エポキシ化合物とを含む樹脂組成物である。
第５の発明は、さらに硬化促進剤としてアミン類を含む、第４の発明の樹脂組成物である。
第６の発明は、第３の発明の硬化剤と、分子内に炭素－炭素二重結合を有するエン化合物とを含む樹脂組成物である。
第７の発明は、第４の発明～第６の発明のいずれか１つの樹脂組成物を含む接着剤である。
第８の発明は、第４の発明～第６の発明のいずれか１つの樹脂組成物を含むシール剤である。
第９の発明は、第４の発明～第６の発明のいずれか１つの樹脂組成物の硬化物である。
【発明の効果】
【００１５】
本発明のチオール化合物は、化学式（I-1）～化学式（I-45）で示される新規な化合物であり、種々の樹脂の硬化剤として用いることができる。該硬化剤及び種々の樹脂を含む樹脂組成物を反応して得られる硬化物は、架橋密度が低減されるため、結果として硬化物の靭性を向上させることができる。このため、この樹脂組成物を接着剤として使用した場合には、従来の課題であった接着強度を改善することができる。従って、本発明によれば、このような樹脂組成物を成分とし、特に接着強度に優れた接着剤及びシール剤を得ることができる。
加えて、本発明の硬化剤は粘度が低いことから、樹脂組成物に用いた場合、形成時の作業性が向上する。
【発明を実施するための形態】
【００１６】
（チオール化合物）
本発明は、前記の化学式（I-1）～化学式（I-45）で示されるチオール化合物（以下、「本発明のチオール化合物」と云う）に関する。
化学式（I-1）～化学式（I-34）で示されるチオール化合物としては、例えば、化学式（I-1-1）～化学式（I-34-4）で示されるチオール化合物が挙げられる。
【００１７】

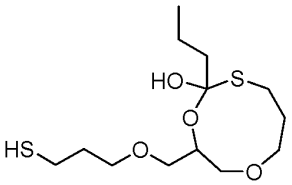
【化６】



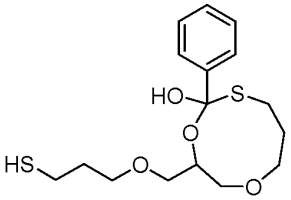
(I-1-1)



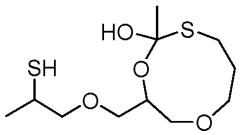
(I-1-2)



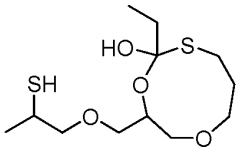
(I-1-3)



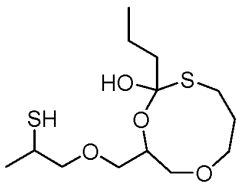
(I-1-4)



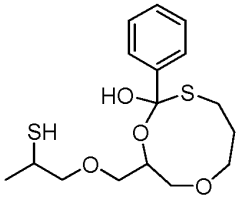
(I-2-1)



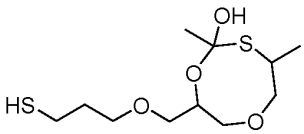
(I-2-2)



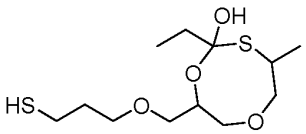
(I-2-3)



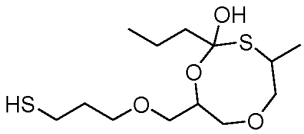
(I-2-4)



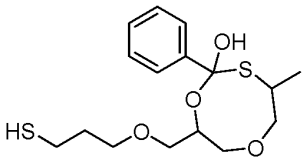
(I-3-1)



(I-3-2)



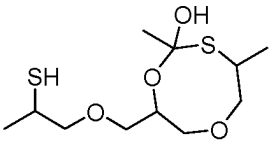
(I-3-3)



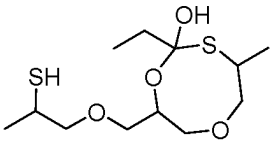
(I-3-4)

【００１８】

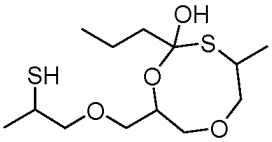
【化７】



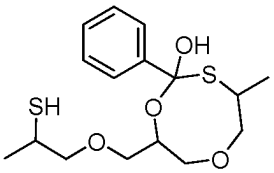
(I-4-1)



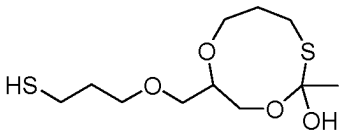
(I-4-2)



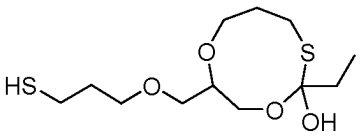
(I-4-3)



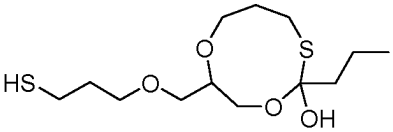
(I-4-4)



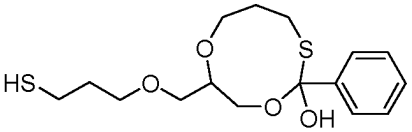
(I-5-1)



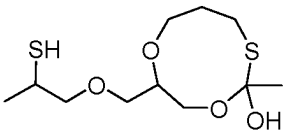
(I-5-2)



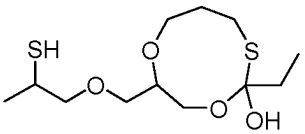
(I-5-3)



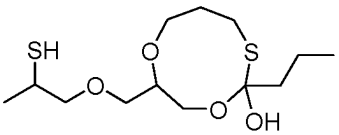
(I-5-4)



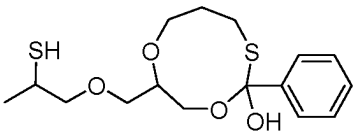
(I-6-1)



(I-6-2)



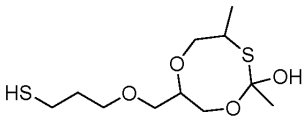
(I-6-3)



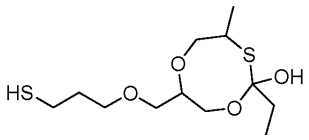
(I-6-4)

【００１９】

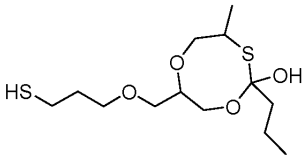
【化８】



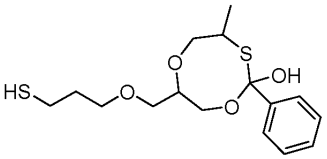
(I-7-1)



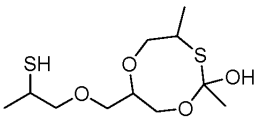
(I-7-2)



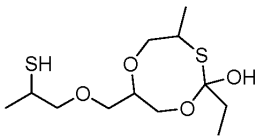
(I-7-3)



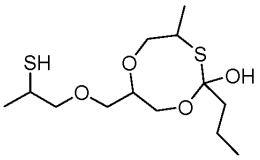
(I-7-4)



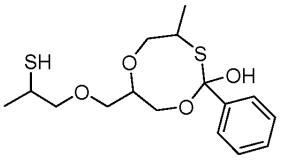
(I-8-1)



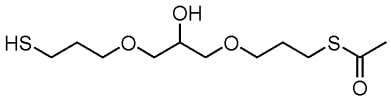
(I-8-2)



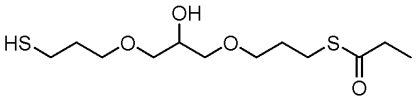
(I-8-3)



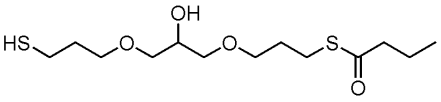
(I-8-4)



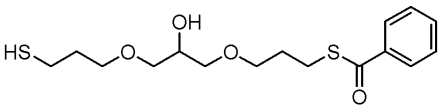
(I-9-1)



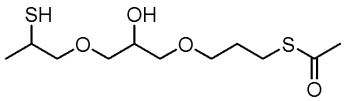
(I-9-2)



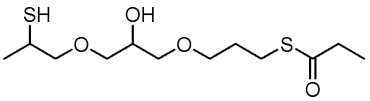
(I-9-3)



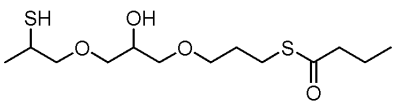
(I-9-4)



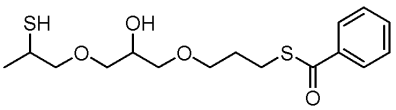
(I-10-1)



(I-10-2)



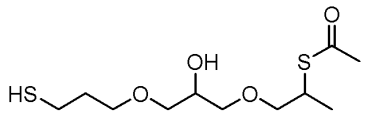
(I-10-3)

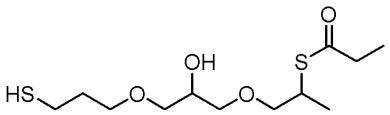


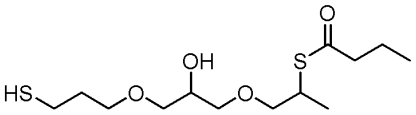
(I-10-4)

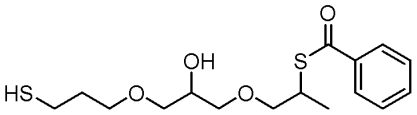
【００２０】

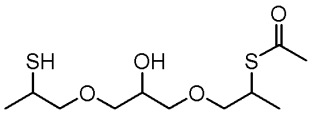
【化９】

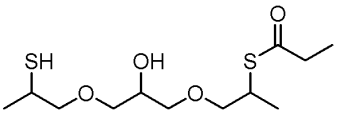

(I-11-1)

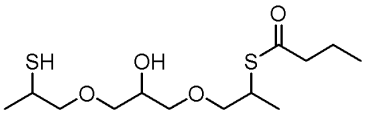

(I-11-2)

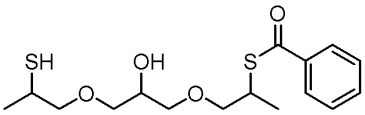

(I-11-3)

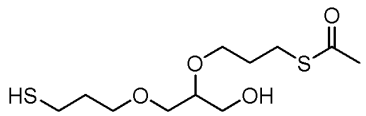

(I-11-4)

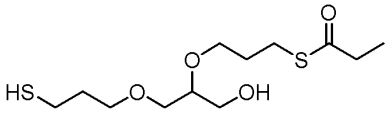

(I-12-1)

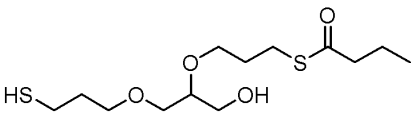

(I-12-2)

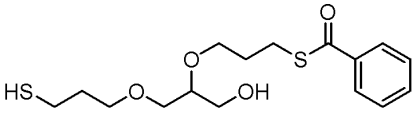

(I-12-3)

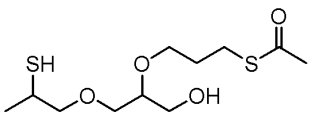

(I-12-4)

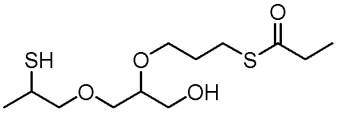

(I-13-1)

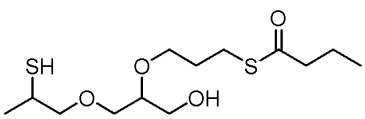

(I-13-2)

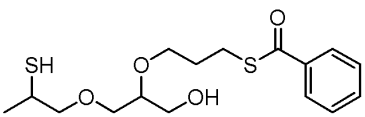

(I-13-3)


(I-13-4)


(I-14-1)

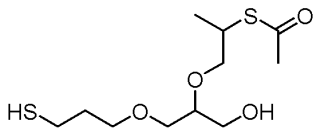

(I-14-2)

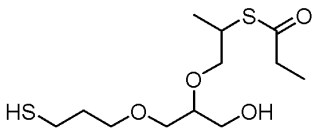

(I-14-3)

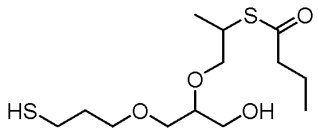

(I-14-4)

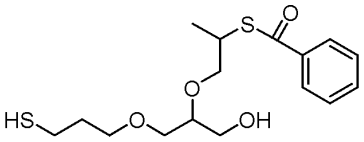
【００２１】

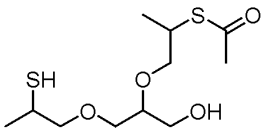
【化１０】

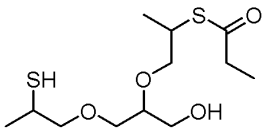

(I-15-1)

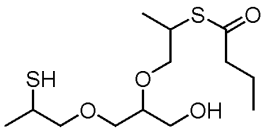

(I-15-2)

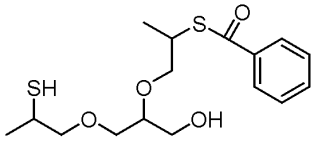

(I-15-3)

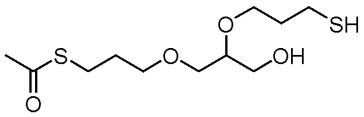

(I-15-4)

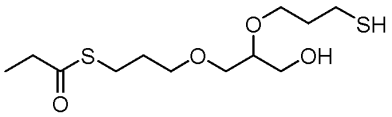

(I-16-1)

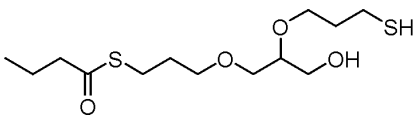

(I-16-2)

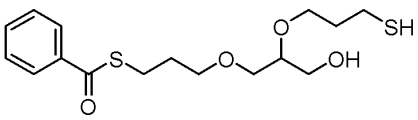

(I-16-3)

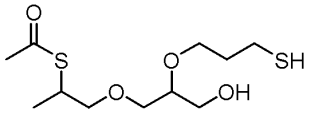

(I-16-4)

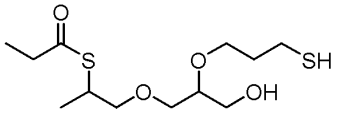

(I-17-1)

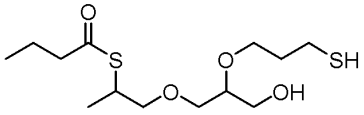

(I-17-2)

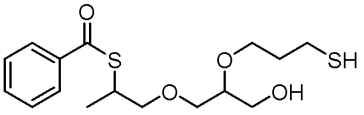

(I-17-3)


(I-17-4)


(I-18-1)

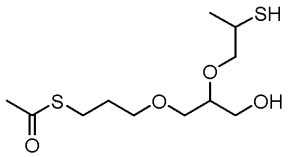

(I-18-2)

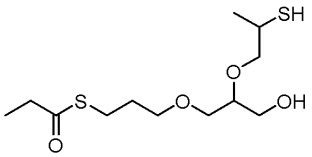

(I-18-3)

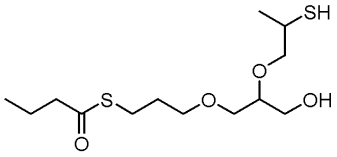

(I-18-4)

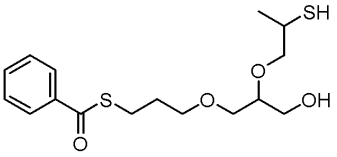
【００２２】

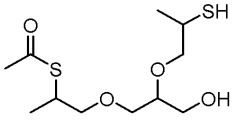
【化１１】

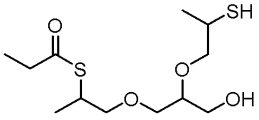

(I-19-1)

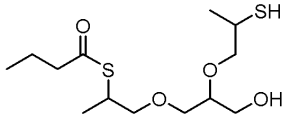

(I-19-2)

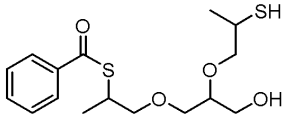

(I-19-3)

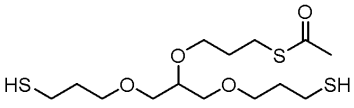

(I-19-4)

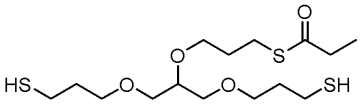

(I-20-1)

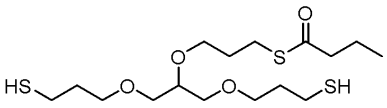

(I-20-2)

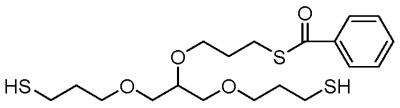

(I-20-3)

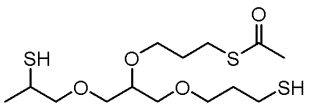

(I-20-4)

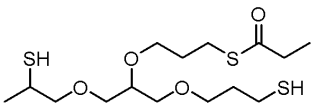

(I-21-1)

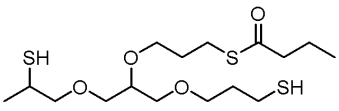

(I-21-2)

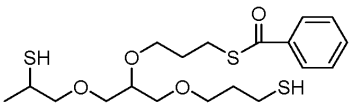

(I-21-3)


(I-21-4)


(I-22-1)

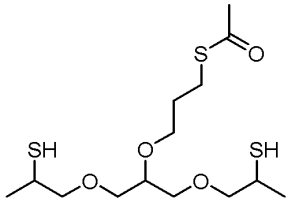

(I-22-2)

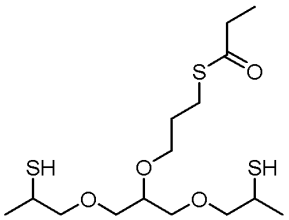

(I-22-3)

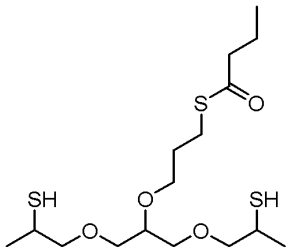

(I-22-4)

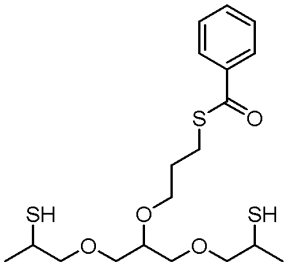
【００２３】

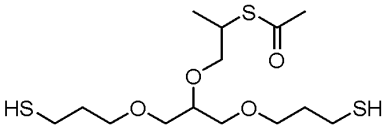
【化１２】

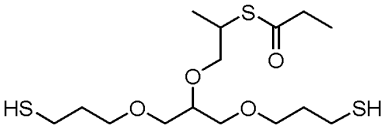

(I-23-1)

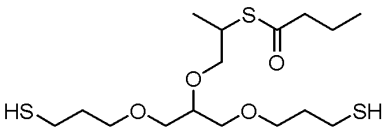

(I-23-2)

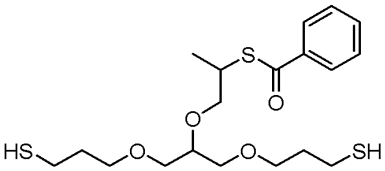

(I-23-3)

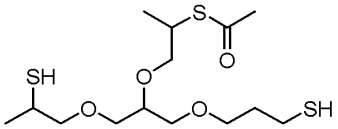

(I-23-4)

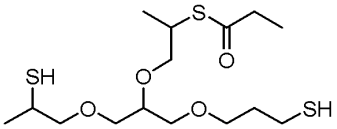

(I-24-1)

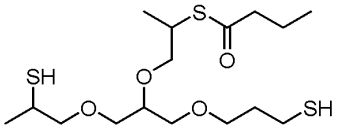

(I-24-2)

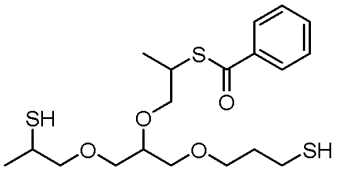

(I-24-3)


(I-24-4)


(I-25-1)

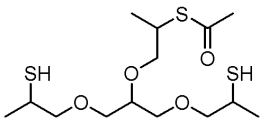

(I-25-2)


(I-25-3)

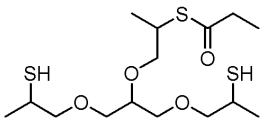

(I-25-4)

【００２４】

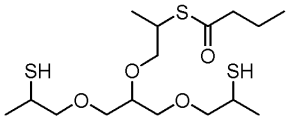
【化１３】



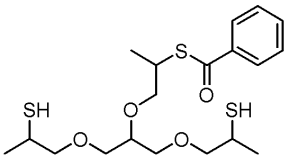
(I-26-1)



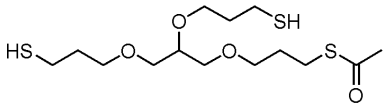
(I-26-2)



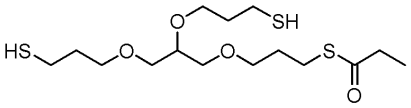
(I-26-3)



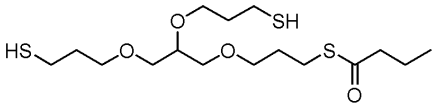
(I-26-4)



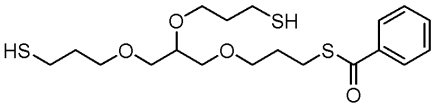
(I-27-1)



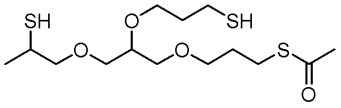
(I-27-2)



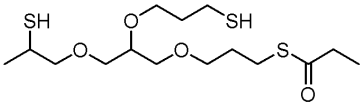
(I-27-3)



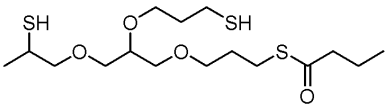
(I-27-4)



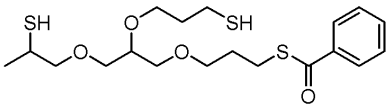
(I-28-1)



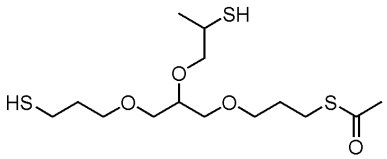
(I-28-2)



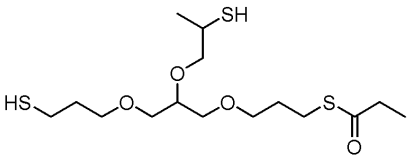
(I-28-3)



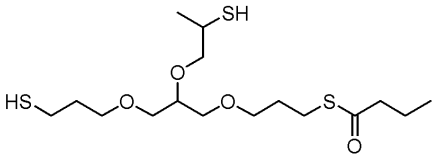
(I-28-4)



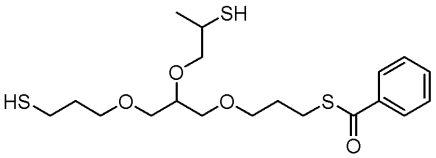
(I-29-1)



(I-29-2)



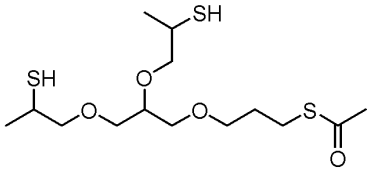
(I-29-3)



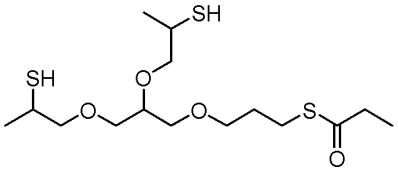
(I-29-4)

【００２５】

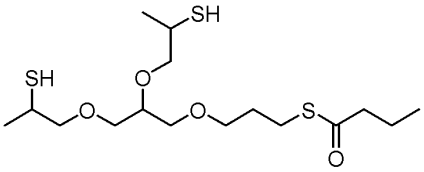
【化１４】



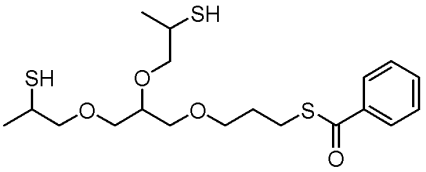
(I-30-1)



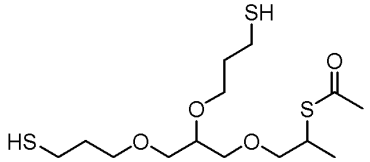
(I-30-2)



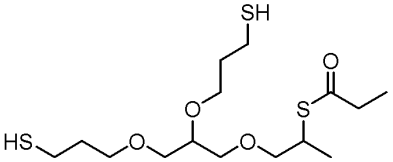
(I-30-3)



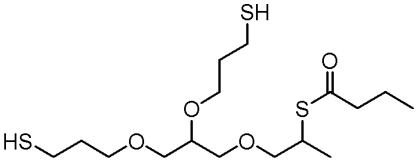
(I-30-4)



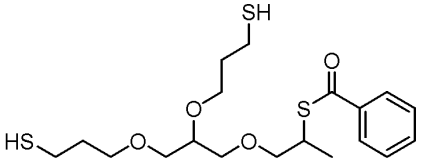
(I-31-1)



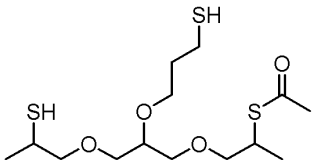
(I-31-2)



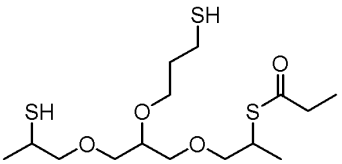
(I-31-3)



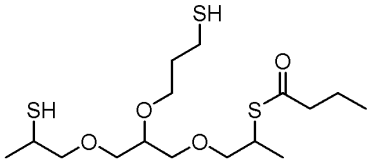
(I-31-4)



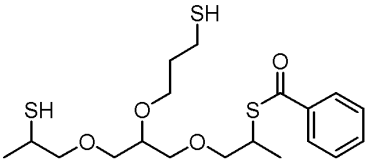
(I-32-1)



(I-32-2)



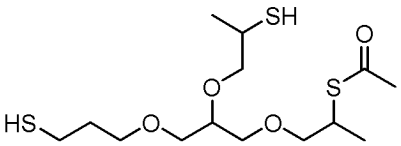
(I-32-3)

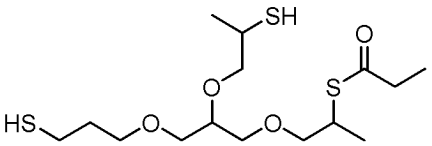


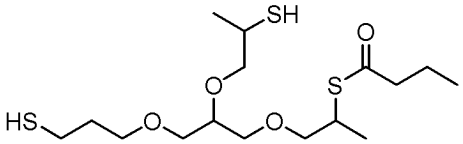
(I-32-4)

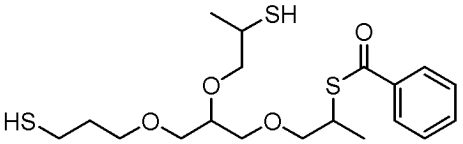
【００２６】

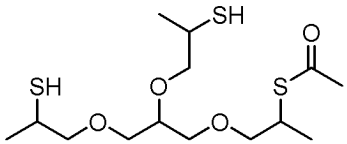
【化１５】

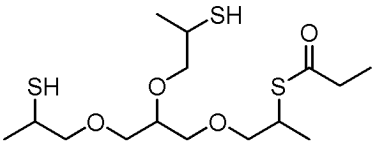

(I-33-1)

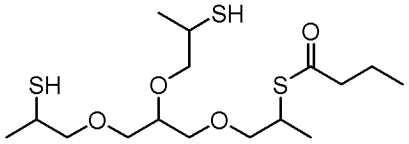

(I-33-2)

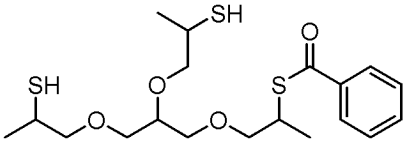

(I-33-3)


(I-33-4)


(I-34-1)


(I-34-2)


(I-34-3)


(I-34-4)

【００２７】

（合成方法）

本発明のチオール化合物は、例えば、化学式（II）で示される１，２，３－トリアリルオキシプロパンと、化学式（III）で示されるチオカルボン酸とを反応させて（第１工程）、次いで、加溶媒分解（例えば、加水分解反応又は加アルコール分解反応（アルコリシス））させる（第２工程）ことにより合成することができる。

【００２８】

［第１工程］

第１工程は、化学式（II）で示される１，２，３－トリアリルオキシプロパンと、化学式（III）で示されるチオカルボン酸とを反応させる工程である。

【００２９】

化学式（II）で示される１，２，３－トリアリルオキシプロパンは、例えば、特開２０１２－１８４１９８号公報に記載の方法等により合成することができる。

環境負荷の低減の観点からは、バイオマス由来の原料により合成した１，２，３－トリアリルオキシプロパンを用いることが好ましい。具体的には、バイオマス由来のグリセリンとバイオマス由来の塩化アリルを原料として使用することで合成できる。

【００３０】

化学式（III）で示されるチオカルボン酸としては、例えば、チオ酢酸、プロパンチオ酸、チオ酪酸及びチオ安息香酸等が挙げられる。これらのチオカルボン酸は、市販の試薬を購入して使用できる。

【００３１】

第１工程において、化学式（III）で示されるチオカルボン酸の使用量（仕込み量）は

、化学式（II）で示される１，２，３－トリアリルオキシプロパンのアリル基に対して、１～１０倍モルの範囲における適宜の割合とすることが好ましい。

【００３２】

第１工程においては、反応を促進させるためにラジカル開始剤（ａ）を使用してもよい。また、反応を円滑に進めるために反応溶媒（ｂ）を使用してもよい。

ラジカル開始剤（ａ）としては、例えば、
アゾビスイソブチロニトリル、ｔ－ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、ｔ－ヘキシルパーオキシ２－エチルヘキサノエート、１，１，３，３－テトラメチルブチルパーオキシ２－エチルヘキサノエート、ｔ－ブチルパーオキシピバレート、ｔ－ヘキシルパーオキシピバレート、ｔ－ブチルパーオキシネオデカノエート、ｔ－ヘキシルパーオキシネオデカノエート、１，１，３，３－テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、１，１－ビス（ｔ－ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサン、ベンゾイルパーオキシド、３，５，５－トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、２，２′－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）、ジメチル２，２′－アゾビス（２－メチルプロピオネート）等が挙げられる。

【００３３】

ラジカル開始剤（ａ）の使用量（仕込み量）は、化学式（II）で示される１，２，３－トリアリルオキシプロパンの使用量（仕込み量）に対して、０．０００１～１０倍モルの範囲における適宜の割合とすることが好ましい。

【００３４】

反応溶媒（ｂ）としては、例えば、
水、メタノール、エタノール、プロパノール、２－プロパノール、ブタノール、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトニトリル、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルリン酸トリアミド等の溶剤が挙げられる。反応溶媒（ｂ）は、これらの１つ又は２つ以上を組み合わせて使用してもよい。

【００３５】

第１工程において、反応温度は、０～１５０℃の範囲に設定されることが好ましい。また、反応時間は、設定した反応温度に応じて適宜設定されるが、１～１２０時間の範囲に設定することが好ましい。

【００３６】

第１工程の反応終了後、得られた反応液（反応混合物）から反応溶媒等を留去した後、残留物として得られた反応生成物を、第２工程に供してもよく、また、第１工程の反応終了後、得られた反応液のまま、第２工程に供してもよい。

【００３７】

［第２工程］

第２工程は、第１工程で得られた反応生成物を、加溶媒分解（例えば、加水分解反応又は加アルコール分解反応（アルコリシス））させて、本発明のチオール化合物を合成する工程である。

【００３８】

第２工程において、加アルコール分解反応に使用するアルコールとしては、例えば、
メタノール、エタノール、プロパノール、２－プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、グリセリン等が挙げられる。

【００３９】

第２工程においては、反応を促進するために酸（ｃ）又は塩基（ｄ）を使用することが好ましい。また、反応を円滑に進めるために反応溶媒（ｅ）を使用してもよい。

酸（ｃ）としては、例えば、
フッ化水素、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素、炭酸、ギ酸、酢酸、安息香酸、シュウ酸、クエン酸、リン酸、ヘキサフルオロリン酸、硝酸、硫酸、メタンスルホン酸、トルエン

スルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ホウ酸、三フッ化ホウ素、テトラフルオロホウ酸等が挙げられる。

【００４０】

酸（ｃ）の使用量（仕込み量）は、第１工程の反応生成物の使用量（生成量）に対して、０．０００１～１０倍モルの範囲における適宜の割合とすることが好ましい。

【００４１】

塩基（ｄ）としては、例えば、

アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ジアザビシクロウンデセン、ジアザビシクロノネン、ピリジン、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素セシウム、リン酸三リチウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸三セシウム、リン酸水素二リチウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸水素二セシウム、リン酸二水素リチウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸二水素セシウム、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸セシウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ｔ－ブトキシカリウム等が挙げられる。

【００４２】

塩基（ｄ）の使用量（仕込み量）は、第１工程の反応生成物の使用量（生成量）に対して、２～２００倍モルの範囲における適宜の割合とすることが好ましい。

【００４３】

反応溶媒（ｅ）としては、例えば、

酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトニトリル、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルリン酸トリアミド等の溶剤が挙げられる。反応溶媒（ｅ）は、これらの１つ又は２つ以上を組み合わせて使用してもよい。

【００４４】

第２工程において、反応温度は、０～１５０℃の範囲に設定されることが好ましい。また、反応時間は、設定した反応温度に応じて適宜設定されるが、１～１２０時間の範囲に設定することが好ましい。

加溶媒分解反応終了後、得られた反応液から、例えば、反応溶媒の留去による反応液の濃縮、溶媒抽出法等の手段によって、本発明のチオール化合物を取り出すことができる。

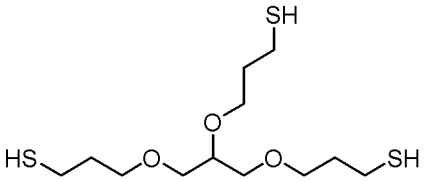
更に、必要により、水等による洗浄や、活性炭処理、シリカゲルクロマトグラフィー等の手段を利用して精製することができる。

【００４５】

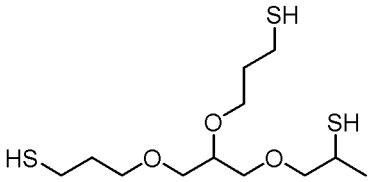
本合成方法においては、（１）本発明のチオール化合物の多量体（例えば、二量体や三量体など）、（２）本発明のチオール化合物から選択される２種以上の縮合体、（３）本発明のチオール化合物から選択される１種以上と、化学式（IV-1）～化学式（IV-6）で示されるチオール化合物から選択される１種以上との縮合体、が得られることがある。これらは、本発明のチオール化合物と同様に、樹脂の硬化剤として利用することができる。

【００４６】

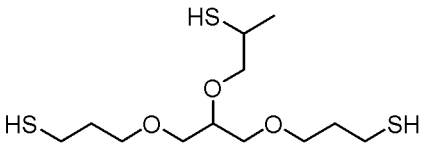
【化１６】



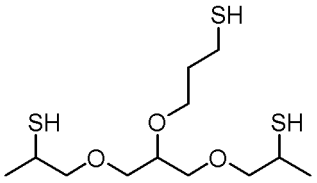
(IV-1)



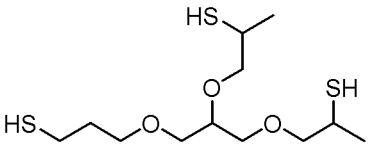
(IV-2)



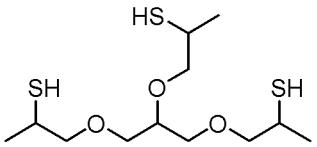
(IV-3)



(IV-4)



(IV-5)



(IV-6)

【００４７】

（１）本発明のチオール化合物の多量体としては、例えば、化学式（１）～化学式（６）で示される化合物が挙げられる。

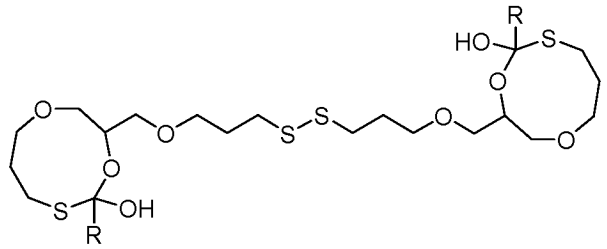
（２）本発明のチオール化合物から選択される２種以上の縮合体としては、例えば、化学式（７）～化学式（１３）で示される化合物が挙げられる。

（３）本発明のチオール化合物から選択される１種以上と、化学式（IV-1）～化学式（IV-6）で示されるチオール化合物から選択される１種以上との縮合体としては、例えば、化学式（１４）～化学式（２１）で示される化合物が挙げられる。

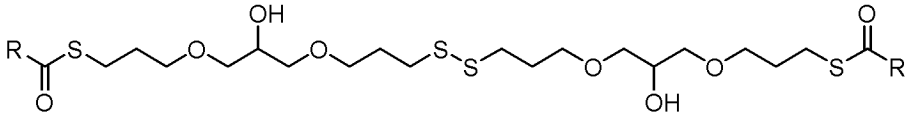
これらの化合物が、本発明の架橋剤および樹脂組成物に含まれていてもよい。

【００４８】

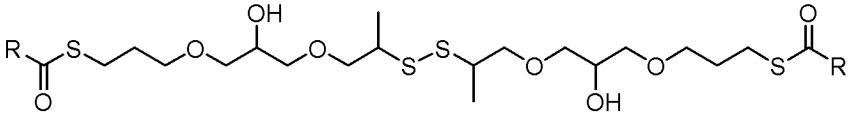
【化１７】



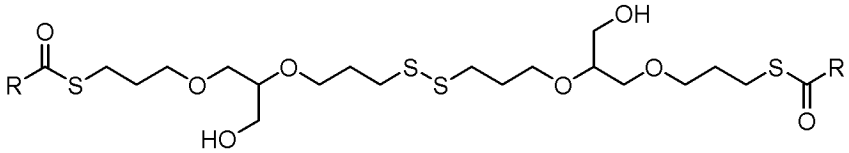
（1）



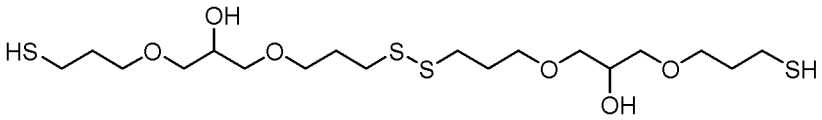
（2）



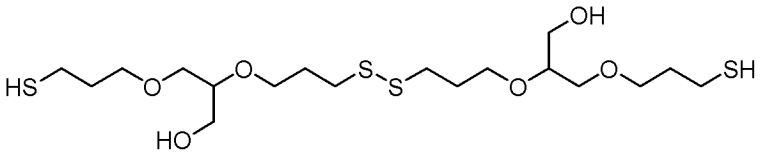
（3）



（4）



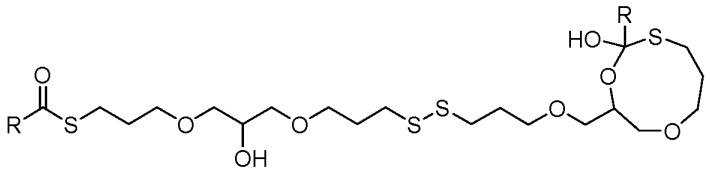
（5）



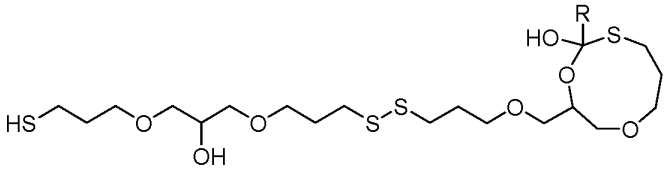
（6）

【００４９】

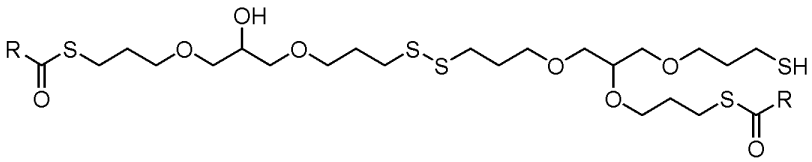
【化１８】



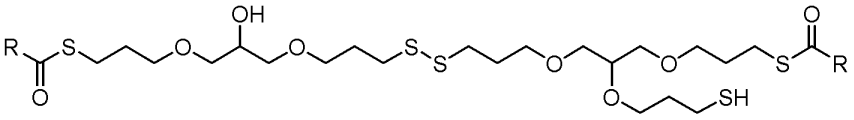
(7)



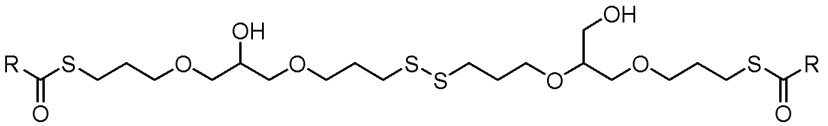
(8)



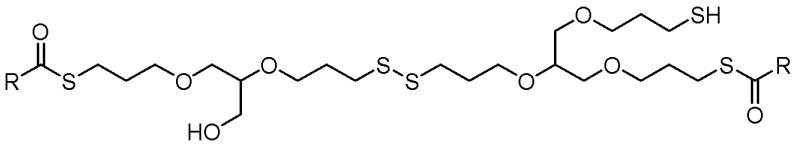
(9)



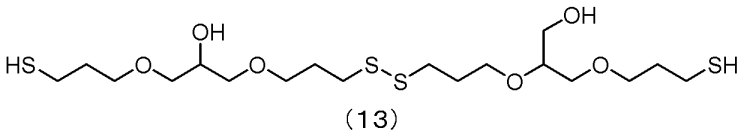
(10)



(11)



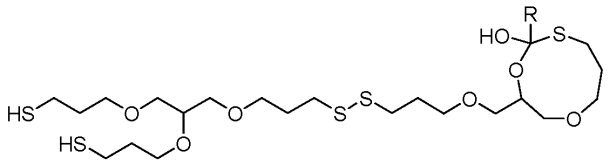
(12)



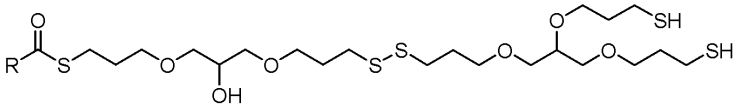
(13)

【００５０】

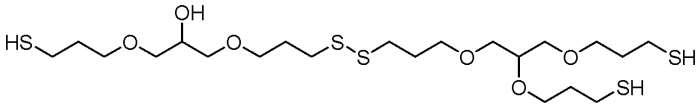
【化１９】



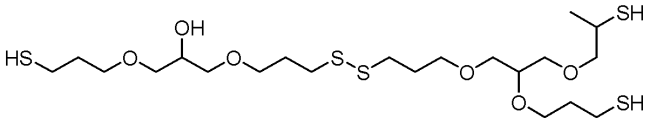
（14）



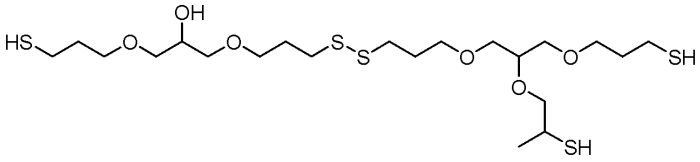
（15）



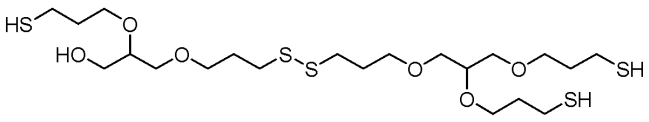
（16）



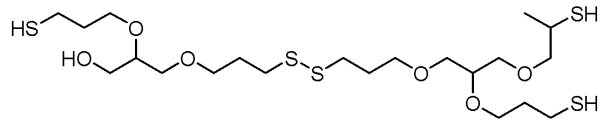
（17）



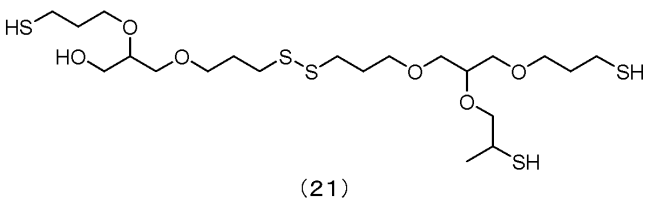
（18）



（19）



（20）



（21）

（化学式（１）～（４）、（７）～（１２）、（１４）、（１５）の式中、Ｒは、同一または異なって、メチル基、エチル基、プロピル基またはフェニル基を表す。）

【００５１】

（硬化剤）

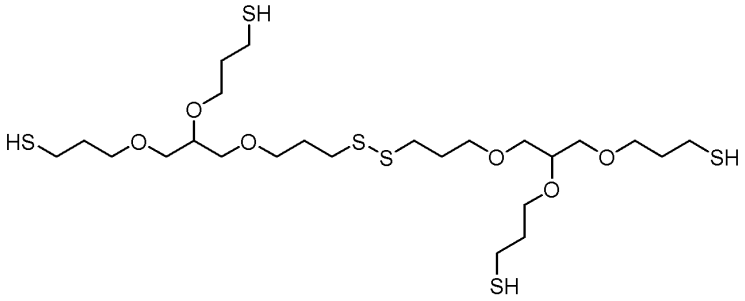
化学式（I-1）～化学式（I-45）で示される化合物は、樹脂の硬化剤として利用することができ、本発明の硬化剤は、化学式（I-1）～化学式（I-45）で示される化合物を少なくとも１種含有する。

また、本発明の硬化剤には、化学式（I-1）～化学式（I-45）で示される化合物に加えて、前記化学式（IV-1）で示される化合物、前記化学式（IV-2）～化学式（IV-6）で

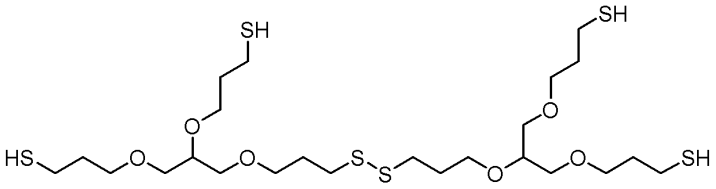
示される化合物（化学式（IV-1）で示される化合物の異性体）および前記化学式（IV-1）で示される化合物の多量体（例えば、化学式（IV-7）～化学式（IV-10）で示される化合物）を含んでいてもよい。

【００５２】

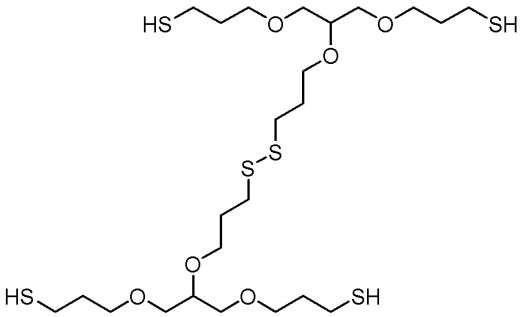
【化２０】



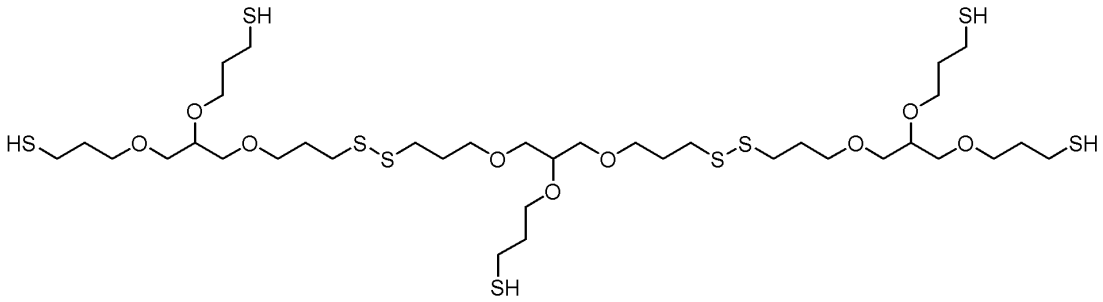
（IV-7）



（IV-8）



（IV-9）



（IV-10）

【００５３】

硬化剤が、化学式（IV-1）で示される化合物を含有する場合、該硬化剤における本発明の化合物の含有量に対する、化学式（IV-1）で示される化合物の含有量の比は、１～１０００が好ましく、５～５００であることがより好ましく、１０～３００であることがさらに好ましい。

また、硬化剤が化学式（IV-1）で示される化合物の多量体を含有する場合、該硬化剤における本発明の化合物の含有量に対する、化学式（IV-1）で示される化合物の多量体の含有量の比は、０．１～１００が好ましく、０．５～５０であることがより好ましく、１～３０であることがさらに好ましい。

また、硬化剤が、化学式（IV-1）で示される化合物の異性体を含有する場合、該硬化剤における本発明の化合物の含有量に対する、化学式（IV-1）で示される化合物の異性体の含有量の比は、０．１～１００が好ましく、０．５～５０であることがより好ましく、１～３０であることがさらに好ましい。

硬化剤中における各成分の含有量の比は、硬化剤を液体クロマトグラフィー分析したときの各成分のピーク面積の大きさを用いて算出した値である。

【００５４】

（第１の樹脂組成物）

本発明の第１の樹脂組成物は、エポキシ化合物（硬化前のエポキシ樹脂を指す）に、本発明の硬化剤を含有させたものである。つまり、第１の樹脂組成物は、本発明の硬化剤及びエポキシ化合物を含み、さらに必要に応じ、硬化促進剤、安定剤等を含めることができる。

【００５５】

このエポキシ化合物としては、分子内にエポキシ基（グリシジル基）を有するものであれば、特に制限なく使用可能であり、例えば、

ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、１，６－ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレンエーテルグリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、シクロヘキサン型ジグリシジルエーテル、ジシクロペンタジエン型ジグリシジルエーテル等のジエポキシ樹脂；

トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル等のトリエポキシ樹脂；

ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＡＤ、カテコール、レゾルシノール等の多価フェノール又はグリセリンやポリエチレングリコール等の多価アルコールとエピクロルヒドリンを反応させて得られるポリグリシジルエーテル類（例えば、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂）；

ｐ－ヒドロキシ安息香酸、β－ヒドロキシナフトエ酸等のヒドロキシカルボン酸とエピクロルヒドリンを反応させて得られるグリシジルエーテルエステル類；

フタル酸、テレフタル酸等のポリカルボン酸とエピクロルヒドリンを反応させて得られるポリグリシジルエステル類；

１，３，４，６－テトラグリシジルグリコールウリル等の分子内に２つ以上のエポキシ基を有するグリシジルグリコールウリル化合物；

３′，４′－エポキシシクロヘキシルメチル－３，４－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビニル（３，４－シクロヘキセン）ジオキシド、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）－５，１－スピロ－（３，４－エポキシシクロヘキシル）－ｍ－ジオキサン等の環状脂環式エポキシ樹脂；

ジシクロペンタジエンジメタノールジグリシジルエーテル等のジシクロペンタジエン型ジグリシジルエーテル；

１，４－シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル等のシクロヘキサン型ジグリシジルエーテル；

テトラグリシジルビス（アミノメチル）シクロヘキサン等のグリシジルアミン型エポキシ樹脂；

１，６－ビス（グリシジルオキシ）ナフタレン等のナフタレン骨格含有液状エポキシ樹脂；

１，３－ビス（３－グリシドキシプロピル）－１，１，３，３－テトラメチルジシロキサ

ン等のシリコーン骨格を有するエポキシ樹脂；
トリグリシジルイソシアヌレート、ヒダントイン型エポキシ樹脂（例えば、１，３－ジグリシジル－５－メチル－５－エチルヒダントイン等）等の含窒素環状エポキシ樹脂；
更に、エポキシ化フェノールノボラック樹脂（フェノールノボラック型エポキシ樹脂）、エポキシ化クレゾールノボラック樹脂、エポキシ化ポリオレフィン、環式脂肪族エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂の他、
炭素－炭素二重結合及びグリシジル基を有する有機化合物と、ＳｉＨ基を有するケイ素化合物とのヒドロシリル化付加反応によるエポキシ変性オルガノポリシロキサン化合物（例えば、特開２００４－９９７５１号公報や特開２００６－２８２９８８号公報に開示されたエポキシ変性オルガノポリシロキサン化合物）等が挙げられ、これらを組み合わせて使用してもよい。

【００５６】

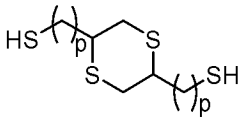
本発明の第１の樹脂組成物中における、本発明の硬化剤の含有量は、第１の樹脂組成物全体（総量）に対して、０．１～７０重量％であることが好ましく、１～５０重量％であることがより好ましく、２０～４０重量％であることがさらに好ましい。

第１の樹脂組成物中における、本発明の硬化剤の含有量は、該組成物中におけるエポキシ基の数に対する、本発明の硬化剤中のチオール基の数の割合（当量比）が、０．１～１０となるように設定されることが好ましく、０．５～１．５となるように設定されることがより好ましい。

【００５７】

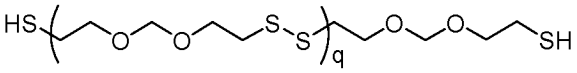
本発明の第１の樹脂組成物は、本発明の硬化剤とともに、硬化剤として他のチオール化合物を含んでいてもよい。他のチオール化合物としては、例えば、
エタンジチオール、プロパンジチオール、ヘキサメチレンジチオール、デカメチレンジチオール、トリレン－２，４－ジチオール、２，２－ビス（メルカプトメチル）－１，３－プロパンジチオール、２－（メルカプトメチル）－２－メチル－１，３－プロパンジチオール、２－エチル－２－（メルカプトメチル）－１，３－プロパンジチオール等の脂肪族チオール化合物；
ベンゼンジチオール、トルエンジチオール、キシレンジチオール（ｐ－キシレンジチオール）等の芳香族チオール化合物；
式（Ｖ）で示される１，４－ジチアン環含有ポリチオール化合物等の環状スルフィド化合物；
３－チアペンタン－１，５－ジチオール、４－メルカプトメチル－３，６－ジチア－１，８－オクタンジチオール等のメルカプトアルキルスルフィド化合物；
ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトプロピオネート）等のメルカプトプロピオン酸エステル；
エポキシ樹脂末端メルカプト化合物；
３，６－ジオキサ－１，８－オクタンジチオール、式（ＶＩ）で示されるメルカプトアルキルエーテルジスルフィド化合物、
２，２′－［［２，２－ビス［（２－メルカプトエトキシ）メチル］－１，３－プロパンジイル］ビス（オキシ）］ビスエタンチオール、
３，３′－［［２，２－ビス［（３－メルカプトプロポキシ）メチル］－１，３－プロパンジイル］ビス（オキシ）］ビス－１－プロパンチオール、
３－［２，２－ビス［（３－メルカプトプロポキシ）メチル］ブトキシ］－１－プロパンチオール、
３－（３－メルカプトプロポキシ）－２，２－ビス［（３－メルカプトプロポキシ）メチル］－１－プロパノール、
２，２－ビス［（３－メルカプトプロポキシ）メチル］－１－ブタノール等のメルカプトアルキルエーテル化合物；
１，３，４，６－テトラキス（２－メルカプトエチル）グリコールウリル、
１，３，４，６－テトラキス（３－メルカプトプロピル）グリコールウリル等が挙げられ

、１，３，４，６－テトラキス（２－メルカプトエチル）グリコールウリルおよび１，３，４，６－テトラキス（３－メルカプトプロピル）グリコールウリルが好ましい。
これらの他のチオール化合物は、１つ又は２つ以上を組み合わせて使用してもよい。
【００５８】
【化２１】



（Ｖ）

（式中、ｐは、１～５の整数を表す。）
【００５９】
【化２２】



（Ⅵ）

（式中、ｑは、１～２０の整数を表す。）
【００６０】
本発明の第１の樹脂組成物中における、他のチオール化合物の含有量については、該組成物中における他のチオール化合物に由来するチオール基の数が、本発明の硬化剤に由来するチオール基の数に対して、０～１００の割合（当量比）となるように設定されることが好ましい。
【００６１】
本発明の第１の樹脂組成物は、本発明の硬化剤と共に、従来公知の硬化剤を含有してもよい。従来公知の硬化剤としては、例えば、
フェノール性水酸基を有する化合物や酸無水物の他、
トリフェニルホスフィン、ジフェニルナフチルホスフィン、ジフェニルエチルホスフィン等の有機ホスフィン系化合物；
芳香族ホスホニウム塩；
芳香族ジアゾニウム塩；
芳香族ヨードニウム塩；
芳香族セレニウム塩等が挙げられる。
【００６２】
フェノール性水酸基を有する化合物としては、例えば、
ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳ、テトラメチルビスフェノールＡ、テトラメチルビスフェノールＦ、テトラメチルビスフェノールＳ、テトラクロロビスフェノールＡ、テトラブロモビスフェノールＡ、ジヒドロキシナフタレン、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ビスフェノールＡノボラック、臭素化フェノールノボラック、レゾルシノール等が挙げられる。
【００６３】
酸無水物としては、例えば、
メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、５－ノルボルネン－２，３－ジカルボン酸無水物、無水トリメリット酸、ナジック酸無水物、ハイミック酸無水物、メチルナジック酸無水物、メチルビシクロ［２．２．１］ヘプタン－２，３－ジカルボン酸無水物、ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－２，３－ジカルボン酸無水物、メチルノルボルナン－２，３－ジカルボン酸等が挙げられる。
【００６４】
本発明の第１の樹脂組成物は、従来公知の硬化促進剤を含有してもよい。硬化促進剤としては、例えば、
（ｉ）アミン類、（ｉｉ）エポキシ化合物とアミン類との反応生成物、（ｉｉｉ）分子内に１つ

以上のイソシアネート基を有する化合物と、分子内に第１級アミノ基及び第２級アミノ基の少なくとも何れかを有する化合物との反応生成物等が挙げられ、これらを組み合わせて使用してもよい。

【００６５】

（ｉ）アミン類としては、従来から知られているように、第１級アミノ基、第２級アミノ基及び第３級アミノ基から選択される少なくとも１つのアミノ基を分子内に有するものであればよい。

このようなアミン類の例としては、

ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ｎ－プロピルアミン、２－ヒドロキシエチルアミノプロピルアミン、シクロヘキシルアミン、４，４′－ジアミノジシクロヘキシルメタン、ジメチルベンジルアミン等の脂肪族アミン類；

４，４′－ジアミノジフェニルメタン、ｏ－メチルアニリン等の芳香族アミン類；

２－エチル－４－メチルイミダゾール、２－メチルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾリン、２，４－ジメチルイミダゾリン、ピペリジン、ピペラジン等の窒素含有複素環化合物等が挙げられる。

【００６６】

本発明の第１の樹脂組成物中における、硬化促進剤（特に、アミン類）の含有量については、本発明の硬化剤１００重量部に対して、０．１～３０重量部であることが好ましく、１～１０重量部であることがより好ましい。

【００６７】

（ｉｉ）エポキシ化合物とアミン類との反応生成物は、室温ではエポキシ樹脂に難溶性の固体であって、加熱することによって可溶化（易溶化）して、硬化促進剤として機能するので、潜在性硬化促進剤とも云われている（以下、エポキシ化合物とアミン類との反応生成物を「潜在性硬化促進剤」と云う場合がある）。

【００６８】

潜在性硬化促進剤の原料として使用するエポキシ化合物としては、前記のエポキシ化合物の他、４，４′－ジアミノジフェニルメタンや、ｍ－アミノフェノール等とエピクロルヒドリンを反応させて得られるグリシジルアミン化合物；

ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート等の単官能性エポキシ化合物等が挙げられる。

【００６９】

潜在性硬化促進剤の原料として使用するアミン類としては、前記のアミン類を挙げることができる。また、これらのアミン類の内、分子内に第３級アミノ基を有するアミン類は、優れた硬化促進性を有する潜在性硬化促進剤を与える原料である。そのようなアミン類としては、例えば、

ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジ－ｎ－プロピルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノエチルアミン、ジエチルアミノエチルアミン、Ｎ－メチルピペラジン等のアミン類；

２－メチルイミダゾール、２－エチルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾール、２－フェニルイミダゾール等のイミダゾール化合物等のような分子内に第３級アミノ基を有するアミン類や、

２－ジメチルアミノエタノール、１－メチル－２－ジメチルアミノエタノール、１－フェノキシメチル－２－ジメチルアミノエタノール、２－ジエチルアミノエタノール、１－ブトキシメチル－２－ジメチルアミノエタノール、１－（２－ヒドロキシ－３－フェノキシプロピル）－２－メチルイミダゾール、１－（２－ヒドロキシ－３－フェノキシプロピル）－２－エチル－４－メチルイミダゾール、１－（２－ヒドロキシ－３－ブトキシプロピル）－２－メチルイミダゾール、１－（２－ヒドロキシ－３－ブトキシプロピル）－２－エチル－４－メチルイミダゾール、１－（２－ヒドロキシ－３－フェノキシプロピル）－２－フェニルイミダゾリン、１－（２－ヒドロキシ－３－ブトキシプロピル）－２－メチルイミダゾリン、２－（ジメチルアミノメチル）フェノール、２，４，６－トリス（ジメ

チルアミノメチル）フェノール、Ｎ－β－ヒドロキシエチルモルホリン、２－ジメチルアミノエタンチオール、２－メルカプトピリジン、２－メルカプトベンゾイミダゾール、２－メルカプトベンゾチアゾール、４－メルカプトピリジン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ安息香酸、Ｎ，Ｎ－ジメチルグリシン、ニコチン酸、イソニコチン酸、ピコリン酸、Ｎ，Ｎ－ジメチルグリシンヒドラジド、Ｎ，Ｎ－ジメチルプロピオン酸ヒドラジド、ニコチン酸ヒドラジド、イソニコチン酸ヒドラジド等のような、分子内に第３級アミノ基を有するアルコール類、フェノール類、チオール類、カルボン酸類、ヒドラジド類等が挙げられる。

【００７０】

本発明の第１の樹脂組成物の保存安定性を更に向上させるため、潜在性硬化促進剤の原料として、前記のエポキシ化合物とアミン類に加えて、第３成分として分子内に活性水素を２つ以上有する活性水素化合物を使用してもよい。

活性水素化合物としては、例えば、
ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳ、ヒドロキノン、カテコール、レゾルシノール、ピロガロール、フェノールノボラック樹脂等の多価フェノール類；
トリメチロールプロパン等の多価アルコール類；
アジピン酸、フタル酸等の多価カルボン酸類；
１，２－ジメルカプトエタン、２－メルカプトエタノール、１－メルカプト－３－フェノキシ－２－プロパノール、メルカプト酢酸、アントラニル酸、乳酸等が挙げられる。

【００７１】

更に、潜在性硬化促進剤は、イソシアネート化合物や酸性化合物にて表面処理されていてもよい。イソシアネート化合物としては、例えば、
ｎ－ブチルイソシアネート、イソプロピルイソシアネート、フェニルイソシアネート、ベンジルイソシアネート等の単官能イソシアネート化合物；
ヘキサメチレンジイソシアネート、トルイレンジイソシアネート、１，５－ナフタレンジイソシアネート、ジフェニルメタン－４，４′－ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、パラフェニレンジイソシアネート、１，３，６－ヘキサメチレントリイソシアネート、ビシクロヘプタントリイソシアネート等の多官能イソシアネート化合物が挙げられる。

【００７２】

この多官能イソシアネート化合物に代えて、多官能イソシアネート化合物と活性水素化合物との反応によって得られる末端イソシアネート基含有化合物も使用することができる。具体的には、トルイレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの反応により得られる末端イソシアネート基を有する付加反応物、トルイレンジイソシアネートとペンタエリスリトールの反応により得られる末端イソシアネート基を有する付加反応物等が挙げられる。

【００７３】

また、潜在性硬化促進剤の表面処理に使用する酸性物質は、気体、液体又は固体の何れでもよく、無機酸もしくは有機酸の何れでもよい。この酸性物質としては、例えば、
炭酸ガス、亜硫酸ガス、硫酸、塩酸、シュウ酸、リン酸、酢酸、ギ酸、プロピオン酸、アジピン酸、カプロン酸、乳酸、琥珀酸、酒石酸、セバシン酸、ｐ－トルエンスルホン酸、サリチル酸、ホウ酸、タンニン酸、アルギン酸、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、フェノール、ピロガロール、フェノール樹脂、レゾルシン樹脂等が挙げられる。

【００７４】

潜在性硬化促進剤は、エポキシ化合物とアミン類と、必要に応じて、活性水素化合物を混合し、室温から２００℃の温度において反応させた後、固化、粉砕するか、又はメチルエチルケトン、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の溶媒中で反応させ、脱溶媒後、固形分を粉砕することによって容易に得ることができる。

【００７５】

また、市販の潜在性硬化促進剤を使用することもできる。市販品としては、例えば、
味の素ファインテクノ社製の「アミキュアＰＮ－２３（商品名）」、「アミキュアＰＮ－

Ｈ（商品名）」、「アミキュアＰＮ－５０（商品名）」、「アミキュアＰＮ－２３Ｊ（商品名）」、「アミキュアＰＮ－４０Ｊ（商品名）」、「アミキュアＭＹ－２４（商品名）」、旭化成社製の「ノバキュアＨＸ－３０８８（商品名）」、「ノバキュアＨＸ－３７２１（商品名）」、「ノバキュアＨＸ－３７２２（商品名）」、「ノバキュアＨＸ－３７４２（商品名）」、「ノバキュアＨＸ－３９４１ＨＰ（商品名）」、「ノバキュアＨＸＡ３９２２ＨＰ（商品名）」、Ｔ＆Ｋ　ＴＯＫＡ社製の「フジキュアーＦＸＲ－１０３０（商品名）」、「フジキュアーＦＸＲ－１０８１（商品名）」、「フジキュアーＦＸＲ－１１２１（商品名）」等が挙げられる。

【００７６】

本発明の第１の樹脂組成物中における、潜在性硬化促進剤の含有量については、エポキシ化合物（エポキシ樹脂）１００重量部に対して、０．１～１０００重量部であることが好ましく、１～８０重量部であることがより好ましく、１～３０重量部であることがさらに好ましい。

【００７７】

（iii）分子内に１つ以上のイソシアネート基を有する化合物と、分子内に第１級アミノ基及び第２級アミノ基の少なくとも何れかを有する化合物との反応生成物は、両者をジクロロメタン等の有機溶剤中で反応させることによって得ることができる。

【００７８】

分子内に１つ以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物としては、例えば、
ｎ－ブチルイソシアネート、イソプロピルイソシアネート、２－クロロエチルイソシアネート、フェニルイソシアネート、ｐ－ブロモフェニルイソシアネート、ｍ－クロロフェニルイソシアネート、ｏ－クロロフェニルイソシアネート、ｐ－クロロフェニルイソシアネート、２，５－ジクロロフェニルイソシアネート、３，４－ジクロロフェニルイソシアネート、２，６－ジメチルフェニルイソシアネート、ｏ－フルオロフェニルイソシアネート、ｐ－フルオロフェニルイソシアネート、ｍ－トリルイソシアネート、ｐ－トリルイソシアネート、ｏ－トリフルオロメチルフェニルイソシアネート、ｍ－トリフルオロメチルフェニルイソシアネート、ベンジルイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、２，４－トルイレンジイソシアネート、２，６－トルイレンジイソシアネート、１，５－ナフタレンジイソシアネート、ジフェニルメタン－４，４′－ジイソシアネート、２，２－ジメチルジフェニルメタン－４，４′－ジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、１，３－ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、ｐ－フェニレンジイソシアネート、１，３，６－ヘキサメチレントリイソシアネート、ビシクロヘプタントリイソシアネート、トリス－（３－イソシアナト－４－メチルフェニル）イソシアヌレート、トリス－（６－イソシアナトヘキシル）イソシアヌレート等が挙げられる。

【００７９】

分子内に第１級アミノ基及び第２級アミノ基の少なくとも何れかを有する化合物としては、例えば、
ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ－ｎ－プロピルアミン、ジ－ｎ－ブチルアミン、ジ－ｎ－ヘキシルアミン、ジ－ｎ－オクチルアミン、ジ－ｎ－エタノールアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、モルホリン、ピペリジン、２，６－ジメチルピペリジン、２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、ピペラジン、ピロリジン、ベンジルアミン、Ｎ－メチルベンジルアミン、シクロヘキシルアミン、メタキシリレンジアミン、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、イソホロンジアミン、Ｎ－アミノエチルピペラジン、２－メチルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾール、２－ウンデシルイミダゾール、２－フェニルイミダゾール、１，１－ジメチルヒドラジン等が挙げられる。

【００８０】

本発明の第１の樹脂組成物中における、分子内に１つ以上のイソシアネート基を有する

化合物と、分子内に第１級アミノ基及び第２級アミノ基の少なくとも何れかを有する化合物との反応生成物の含有量については、エポキシ化合物（エポキシ樹脂）１００重量部に対して、１～１０重量部であることが好ましい。

【００８１】

本発明の第１の樹脂組成物は、本発明の効果を阻害しない限りにおいて、従来公知の安定剤を含有してもよい。安定剤としては、例えば、液状ホウ酸エステル化合物、アルミキレート（アルミニウムトリスアセチルアセトネート等）、有機酸（酢酸、プロピオン酸、酪酸、コハク酸、リンゴ酸、クエン酸、バルビツール酸等）が挙げられる。

【００８２】

液状ホウ酸エステル化合物としては、例えば、トリメチルボレート、トリエチルボレート、トリ－ｎ－プロピルボレート、トリイソプロピルボレート、トリアリルボレート、トリ－ｎ－ブチルボレート、トリペンチルボレート、トリヘキシルボレート、トリシクロヘキシルボレート、トリオクチルボレート、トリノニルボレート、トリデシルボレート、トリドデシルボレート、トリヘキサデシルボレート、トリオクタデシルボレート、トリス（２－エチルヘキシロキシ）ボラン、トリフェニルボレート、トリ－ｏ－トリルボレート、トリ－ｍ－トリルボレート、トリベンジルボレート、トリエタノールアミンボレート、２，２’－オキシビス（５，５’－ジメチル－１，３，２－オキサボリナン）等が挙げられる。

液状ホウ酸エステル化合物は、室温下液状であるため、樹脂組成物の粘度上昇を抑えることができる。

【００８３】

本発明の第１の樹脂組成物中における、安定剤の含有量については、第１の樹脂組成物全体（総量）に対して、０．１～９重量％の割合であることが好ましく、０．１～５重量％であることがより好ましく、０．１～４重量％であることがさらに好ましい。

【００８４】

本発明の第１の樹脂組成物は、トリフェニルシラノールを含有してもよい。トリフェニルシラノールを含有することで、本発明の第１の樹脂組成物のポットライフを保持し、且つ、該樹脂組成物を硬化させる際の硬化終了温度を低下させることができる。

【００８５】

本発明の第１の樹脂組成物中における、トリフェニルシラノールの含有量については、第１の樹脂組成物全体（総量）に対して、０．１～１０重量％の割合であることが好ましく、０．３～７重量％であることがより好ましく、０．５～６重量％であることがさらに好ましい。

【００８６】

本発明の第１の樹脂組成物は、タルクを含有してもよい。タルクを含有することで、本発明の樹脂組成物の耐熱性、低熱膨張性、耐衝撃性を向上させることができる。

タルクの形状は、板状、扁平状であることが好ましい。

また、タルクのアスペクト比は、５～２０であることが好ましい。

【００８７】

本発明の第１の樹脂組成物中における、タルクの含有量については、エポキシ化合物（エポキシ樹脂）１００重量部に対して、５～２０重量部であることが好ましく、５～１５重量部であることがより好ましい。

【００８８】

本発明の第１の樹脂組成物は、フィラーを含有してもよい。フィラーを含有することで、硬化物の線膨張係数が下がるため、結果として耐湿性および耐サーマルサイクル性が向上する。

フィラーとしては、シリカフィラー（例えば、溶融シリカ、球状シリカ等）、アルミナフィラー（例えば、球状アルミナ、破砕アルミナ等）、カオリン、クレー、マイカ、硫酸バリウム、リトポン、石コウ、ステアリン酸亜鉛、パーライト、石英、石英ガラス、酸化マグネシウム、酸化ベリリウム、酸化チタン等の酸化物類、窒化ホウ素、窒化ケイ素、窒

化アルミニウム等の窒化物類、炭化ケイ素等の炭化物類、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の水酸化物類、銅、銀、鉄、アルミニウム、ニッケル、チタン等の金属類や合金類、ダイヤモンド、カーボン等の炭素系材料等が挙げられる。

フィラーは、平均粒径が０．００５～１０μｍであることが好ましく、０．１～６μｍであることがより好ましい。

また、フィラーの形状は、球状、不定形、りん片状等が挙げられる。フィラーの形状が球状以外の場合、フィラーの平均粒径とはフィラーの平均最大径を意味する。

【００８９】

本発明の第１の樹脂組成物中における、フィラーの含有量については、フィラーを除く第１の樹脂組成物全体（総量）１００重量部に対して、０～４００重量部であることが好ましく、５～３００重量部であることがより好ましく、５～２００重量部であることがさらに好ましい。

【００９０】

本発明の第１の樹脂組成物は、炭酸カルシウムを含有してもよい。炭酸カルシウムを含有することで、硬化物の耐落下衝撃性が向上する。

炭酸カルシウムの平均粒径は、特に限定されないが、０．１～１５μｍであることが好ましい。

【００９１】

本発明の第１の樹脂組成物中における、炭酸カルシウムの含有量については、エポキシ化合物（エポキシ樹脂）１００重量部に対して、５～２００重量部であることが好ましい。

【００９２】

本発明の第１の樹脂組成物は、反応性希釈剤を含有してもよい。本明細書において、反応性希釈剤とは、１つのエポキシ基（グリシジル基）を有し、且つ、常温で比較的低粘度の化合物を云う。

反応性希釈剤は、目的に応じて、エポキシ基以外に、他の重合性官能基、例えば、ビニル、アリルなどのアルケニル基；アクリロイル、メタクリロイルなどの不飽和カルボン酸残基を有していてもよい。

【００９３】

反応性希釈剤としては、例えば、ｎ－ブチルグリシジルエーテル、２－エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、ｐ－ｓ－ブチルフェニルグリシジルエーテル、スチレンオキシド、α－ピネンオキシドのようなモノエポキシド化合物；
アリルグリシジルエーテル、メタクリル酸グリシジル、１－ビニル－３，４－エポキシシクロヘキサンのような他の官能基を有するモノエポキシド化合物などが挙げられる。

【００９４】

本発明の第１の樹脂組成物中における、反応性希釈剤の含有量については、エポキシ化合物（エポキシ樹脂）１００重量部に対して、１～１５０重量部であることが好ましい。

【００９５】

本発明の第１の樹脂組成物は、本発明の効果を阻害しない限りにおいて、
顔料（チタン白、シアニンブルー、ウォッチングレッド、ベンガラ、カーボンブラック、アニリンブラック、マンガンブルー、鉄黒、ウルトラマリンブルー、ハンザレッド、クロームイエロー、クロームグリーン等）、
熱可塑性樹脂及び／又は熱硬化性樹脂（高密度、中密度、低密度の各種ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテン等の単独重合体、エチレン－プロピレン共重合体、ナイロン－６、ナイロン－６，６等のポリアミド系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ニトロセルロース系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、スチレン系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリエステル系樹脂、フェノール樹脂（フェノール化合物）、シリコーン系樹脂、フッ素系樹脂、アクリルゴム、ウレタンゴムなどの各種エラストマー樹脂、メタクリル酸メチル－ブタジエン－スチレン系グラフト共重合体やア

クリロニトリル－ブタジエン－スチレン系グラフト共重合体などのグラフト共重合体等）、
補強剤（ガラス繊維、炭素繊維等）、
垂れ止め剤（水添ヒマシ油、微粒子無水硅酸等）、
艶消し剤（微粉シリカ、パラフィンワックス等）、
研削剤（ステアリン酸亜鉛等）、
内部離型剤（ステアリン酸等の脂肪酸、ステアリン酸カルシウムの脂肪酸金属塩、ステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド、脂肪酸エステル、ポリオレフィンワックス、パラフィンワックス等）、
界面活性剤、レベリング剤、消泡剤、粘度調整用希釈剤（有機溶剤）、可撓性付与剤、カップリング剤（グリシジルシランカップリング剤などのシランカップリング剤、チタンカップリング剤等）、香料、難燃化剤、酸化防止剤等の添加剤（改質剤）を、必要により、第１の樹脂組成物全体（総量）に対して、０．０１～５０重量％の割合で含有してもよい。

また、本発明の第１の樹脂組成物において、添加剤（改質剤）としてイソシアネート基含有化合物を含有した場合は、樹脂組成物の硬化性の低下を抑えつつ、その接着力を向上させることができる。

【００９６】

このイソシアネート基含有化合物としては、例えば、
ｎ－ブチルイソシアネート、イソプロピルイソシアネート、２－クロロエチルイソシアネート、フェニルイソシアネート、ｐ－クロロフェニルイソシアネート、ベンジルイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、２－エチルフェニルイソシアネート、２，６－ジメチルフェニルイソシアネート、２，４－トルエンジイソシアネート、２，６－トルエンジイソシアネート、１，５－ナフタレンジイソシアネート、ジフェニルメタン－４，４′－ジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、パラフェニレンジイソシアネート、１，３，６－ヘキサメチレントリイソシアネート、ビシクロヘプタントリイソシアネート等が挙げられる。

【００９７】

本発明の第１の樹脂組成物中における、イソシアネート基含有化合物の含有量については、エポキシ化合物（エポキシ樹脂）１００重量部に対して、０．１～２０重量部であることが好ましい。

【００９８】

本発明の第１の樹脂組成物を調製（混合）する方法に特に制限はなく、前述の各成分を所定量計り取って、３本ロール、プラネタリーミキサー等の適宜の撹拌混合装置を使用し、必要により加熱を行いながら混合することができる。

【００９９】

本発明の第１の樹脂組成物を硬化させる方法に特に制限はなく、密閉式硬化炉や連続硬化が可能なトンネル炉等の従来公知の硬化装置を採用することができる。加熱源についても特に制限はなく、熱風循環、赤外線加熱、高周波加熱等、従来公知の手段を採用することができる。硬化温度及び硬化時間は、適宜設定すればよい。

【０１００】

（第２の樹脂組成物）

本発明の第２の樹脂組成物は、本発明の硬化剤及び分子内に炭素－炭素二重結合を有するエン化合物（以下、単に「エン化合物」と云う場合がある。）を含有する。つまり、第２の樹脂組成物は、本発明の硬化剤及びエン化合物を含み、さらに必要に応じ、光重合開始剤、安定剤等を含めることができる。

エン化合物としては、重合性モノマーと、重合性モノマーが一部重合した構造を有する重合性オリゴマー（半硬化物）の両者を包含する。

【０１０１】

この重合性モノマーとしては、例えば、

（１）（メタ）アクリル酸アルキルエステル系モノマー、
（２）水酸基含有モノマー、
（３）カルボキシル基含有モノマー、
（４）アミノ基含有モノマー、
（５）アセトアセチル基含有モノマー、
（６）イソシアネート基含有モノマー、
（７）グリシジル基含有モノマー、
（８）１つの芳香環を含有するモノマー、
（９）アルコキシ基及びオキシアルキレン基を含有するモノマー、
（１０）アルコキシアルキル（メタ）アクリルアミド系モノマー、
（１１）（メタ）アクリルアミド系モノマー、
（１２）単官能性不飽和化合物、
（１３）多官能性不飽和化合物等が挙げられる。

【０１０２】

（１）（メタ）アクリル酸アルキルエステル系モノマーとしては、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、
ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、
ｉｓｏ－ブチル（メタ）アクリレート、
ｔｅｒｔ－ブチル（メタ）アクリレート、
ｎ－プロピル（メタ）アクリレート、
ｎ－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、
ｎ－オクチル（メタ）アクリレート、
イソデシル（メタ）アクリレート、
ラウリル（メタ）アクリレート、
セチル（メタ）アクリレート、
ステアリル（メタ）アクリレート、
シクロヘキシル（メタ）アクリレート、
イソボルニル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【０１０３】

（２）水酸基含有モノマーとしては、例えば、
２－ヒドロキシエチル（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、
５－ヒドロキシペンチル（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）アクリレート等の（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル；
カプロラクトン変性２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等のカプロラクトン変性モノマー；
ジエチレングリコール（メタ）アクリレート、
ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート等のオキシアルキレン変性モノマー；
その他、２－アクリロイロキシエチル２－ヒドロキシエチルフタル酸、
Ｎ－メチロール（メタ）アクリルアミド、
ヒドロキシエチルアクリルアミド等の１級水酸基含有モノマー；
２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、
２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、
３－クロロ２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、
プロピレングリコールジグリシジルエーテル－エポキシジ（メタ）アクリレート、
フェノールグリシジルエーテル－エポキシ（メタ）アクリレート、

ビスフェノールＡジグリシジルエーテル－エポキシジ（メタ）アクリレート等の２級水酸基含有モノマー；
２，２－ジメチル２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の３級水酸基含有モノマー等が挙げられる。
【０１０４】
（３）カルボキシル基含有モノマーとしては、例えば、
（メタ）アクリル酸、アクリル酸ダイマー、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、グルタコン酸、イタコン酸、アクリルアミドＮ－グリコール酸、ケイ皮酸等が挙げられる。
【０１０５】
（４）アミノ基含有モノマーとしては、例えば、
ｔｅｒｔ－ブチルアミノエチル（メタ）アクリレート、
エチルアミノエチル（メタ）アクリレート、
ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、
ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。
【０１０６】
（５）アセトアセチル基含有モノマーとしては、例えば、
２－（アセトアセトキシ）エチル（メタ）アクリレート、
アリルアセトアセテート等が挙げられる。
【０１０７】
（６）イソシアネート基含有モノマーとしては、例えば、
２－アクリロイルオキシエチルイソシアネート、
２－メタクリロイルオキシエチルイソシアネートや
それらのアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。
【０１０８】
（７）グリシジル基含有モノマーとしては、例えば、
（メタ）アクリル酸グリシジルの他、
エチレングリコールジグリシジルエーテル－エポキシ（メタ）アクリレート、
レゾルシンジグリシジルエーテル－エポキシ（メタ）アクリレート、
ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルフィドジグリシジルエーテル－エポキシ（メタ）アクリレート、
フェノールノボラック型エポキシ樹脂－（メタ）アクリレート、
クレゾールノボラック型エポキシ樹脂－（メタ）アクリレート、
ビスフェノール（例えば、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ）型エポキシ樹脂－（メタ）アクリレート、
ビフェノール（例えば、３，３′，５，５′－テトラメチルビフェノール）型エポキシ樹脂－（メタ）アクリレート、
トリス（２，３－エポキシプロピル）イソシアヌレート－（メタ）アクリレート等のエポキシ化合物と（メタ）アクリル酸との反応生成物であるエポキシ（メタ）アクリレート類、
４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートグリシジルエーテル等のグリシジル（メタ）アクリレート類が挙げられる。
【０１０９】
（８）１つの芳香環を含有するモノマーとしては、例えば、
フェニル（メタ）アクリレート、
ベンジル（メタ）アクリレート、
フェノキシエチル（メタ）アクリレート、
フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、
２－ヒドロキシ－３－フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、
スチレン、

α－メチルスチレン等が挙げられる。
【０１１０】
（９）アルコキシ基及びオキシアルキレン基を含有するモノマーとしては、例えば、
２－メトキシエチル（メタ）アクリレート、
２－エトキシエチル（メタ）アクリレート、
３－メトキシブチル（メタ）アクリレート、
２－ブトキシエチル（メタ）アクリレート、
２－ブトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、
メトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、
メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、
エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、
メトキシジプロピレングリコール（メタ）アクリレート、
メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、
オクトキシポリエチレングリコール－ポリプロピレングリコール－モノ（メタ）アクリレート、
ラウロキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、
ステアロキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等が挙げられる。
【０１１１】
（１０）アルコキシアルキル（メタ）アクリルアミド系モノマーとしては、例えば、
メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、
エトキシメチル（メタ）アクリルアミド、
プロポキシメチル（メタ）アクリルアミド、
イソプロポキシメチル（メタ）アクリルアミド、
ｎ－ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、
イソブトキシメチル（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。
【０１１２】
（１１）（メタ）アクリルアミド系モノマーとしては、例えば、
（メタ）アクリロイルモルホリン、
ジメチル（メタ）アクリルアミド、
ジエチル（メタ）アクリルアミド、
（メタ）アクリルアミドＮ－メチロール（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。
【０１１３】
（１２）単官能性不飽和化合物としては、例えば、ビフェニル構造含有（メタ）アクリレート系化合物が挙げられ、より具体的には、
ｏ－ビフェニル（メタ）アクリレート、
ｍ－ビフェニル（メタ）アクリレート、
ｐ－ビフェニル（メタ）アクリレート等のビフェニル（メタ）アクリレート；
ｏ－ビフェニルオキシメチル（メタ）アクリレート、
ｍ－ビフェニルオキシメチル（メタ）アクリレート、
ｐ－ビフェニルオキシメチル（メタ）アクリレート、
ｏ－ビフェニルオキシエチル（メタ）アクリレート、
ｍ－ビフェニルオキシエチル（メタ）アクリレート、
ｐ－ビフェニルオキシエチル（メタ）アクリレート、
ｏ－ビフェニルオキシプロピル（メタ）アクリレート、
ｍ－ビフェニルオキシプロピル（メタ）アクリレート、
ｐ－ビフェニルオキシプロピル（メタ）アクリレート等のビフェニルオキシアルキル（メタ）アクリレート；
（ｏ－ビフェニルオキシ）ジエチレングリコール（メタ）アクリレート、
（ｍ－ビフェニルオキシ）ジエチレングリコール（メタ）アクリレート、
（ｐ－ビフェニルオキシ）ジエチレングリコール（メタ）アクリレート、

（ｏ－ビフェニルオキシ）ジプロピレングリコール（メタ）アクリレート、
（ｍ－ビフェニルオキシ）ジプロピレングリコール（メタ）アクリレート、
（ｐ－ビフェニルオキシ）ジプロピレングリコール（メタ）アクリレート、
（ｏ－ビフェニルオキシ）ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、
（ｍ－ビフェニルオキシ）ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、
（ｐ－ビフェニルオキシ）ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、
（ｏ－ビフェニルオキシ）ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、
（ｍ－ビフェニルオキシ）ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、
（ｐ－ビフェニルオキシ）ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート等の
ビフェニルオキシポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートが挙げられる。

【０１１４】

（１３）多官能性不飽和化合物としては、例えば、２官能モノマー、３官能以上のモノマーや、ウレタン（メタ）アクリレート類、前出のエポキシ（メタ）アクリレート類、ポリエステル（メタ）アクリレート類、ポリエーテル（メタ）アクリレート類等が挙げられる。

【０１１５】

そして、２官能モノマーの具体例としては、
エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、
ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、
トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、
テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、
ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、
プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、
ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、
ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、
ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、
ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、
エチレンオキサイド変性ビスフェノールＡ型ジ（メタ）アクリレート、
プロピレンオキサイド変性ビスフェノールＡ型ジ（メタ）アクリレート、
１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、
１，６－ヘキサンジオールエチレンオキサイド変性ジ（メタ）アクリレート、
グリセリンジ（メタ）アクリレート、
ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、
エチレングリコールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、
ジエチレングリコールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、
フタル酸ジグリシジルエステルジ（メタ）アクリレート、
ヒドロキシピバリン酸変性ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、
イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性ジアクリレート、
２－（メタ）アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェートジエステル等が挙げられる。

【０１１６】

また、３官能以上のモノマーの具体例としては、
トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、
ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、
ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、
ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、
ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、
ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、
ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、
トリ（メタ）アクリロイルオキシエトキシトリメチロールプロパン、

グリセリンポリグリシジルエーテルポリ（メタ）アクリレート、
トリス（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、
イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリ（メタ）アクリレート、
エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、
エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、
エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、
エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、
コハク酸変性ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【０１１７】

前述の重合性モノマー以外にも、
ジビニルベンゼン、ピペリレン、イソプレン、ペンタジエン、ビニルシクロヘキセン、クロロプレン、ブタジエン、メチルブタジエン、シクロペンタジエン、メチルペンタジエン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アルキルビニルエーテル、ビニルトルエン、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、イタコン酸ジアルキルエステル、フマル酸ジアルキルエステル、アリルアルコール、塩化アクリロイル、メチルビニルケトン、Ｎ－アクリルアミドメチルトリメチルアンモニウムクロライド、アリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルアリルビニルケトン、２－クロルエチルビニルエーテル、トリアリルイソシアヌレート、テトラアリルグリコールウリルや、Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルカプロラクタム、エチレングリコールジアリルカーボネート、トリメリット酸トリアリルエステル、トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、トリブロモベンジル（メタ）アクリレート、パーフルオロオクチルエチル（メタ）アクリレート、含硫黄（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリス（メトキシ）シラン等が挙げられる。

【０１１８】

本発明の第２の樹脂組成物において、エン化合物としては、前述の重合性モノマーと重合性オリゴマーを組み合わせて使用してよく、重合性モノマーとしては、先に例示した重合性モノマーを組み合わせて使用してよく（種類の異なる重合性モノマーを組み合わせて使用してよく）、重合性オリゴマーについても、種類の異なる重合性オリゴマーを組み合わせて使用してよい。

【０１１９】

本発明の第２の樹脂組成物中における、本発明の硬化剤とエン化合物の含有量の比率（割合）については、エン化合物の含有量が、本発明の硬化剤の含有量に対して、０．７～１０倍量（重量比）の範囲における適宜の割合とすることが好ましく、１～５倍量（重量比）の範囲における適宜の割合とすることがより好ましい。

【０１２０】

本発明の第２の樹脂組成物において、前記の他のチオール化合物を、本発明の硬化剤と併用してもよい。

本発明の第２の樹脂組成物中における、本発明の硬化剤と他のチオール化合物の含有量の比率（割合）については、他のチオール化合物の含有量が、本発明の硬化剤の含有量に対して、０～１００倍量（重量比）の範囲における適宜の割合とすることが好ましく、０．１～１０倍量（重量比）の範囲における適宜の割合とすることがより好ましい。

【０１２１】

本発明の第２の樹脂組成物を重合（硬化）させる方法としては、光硬化及び熱硬化させる方法が挙げられる。

光硬化させる方法としては、活性エネルギー線を照射する方法、好ましくは光重合開始剤を併用する方法が挙げられる。活性エネルギー線としては、光、放射線、電磁波や電子線等が挙げられ、電子線又は紫外～赤外の波長域の光が好ましい。光源としては、例えば、紫外線の照射の場合には超高圧水銀光源又はメタルハライド光源を、可視光線の照射の場合にはメタルハライド光源又はハロゲン光源を、赤外線の照射の場合にはハロゲン光源を、各々使用することができる。また、近年、利用が広がっている、種々の波長の発光に

対応したレーザーやＬＥＤ等の光源を使用してもよい。
活性エネルギー線の照射量は、光源の種類などに応じて適宜設定することができる。
【０１２２】
光重合開始剤は、光ラジカル重合開始剤及び光アニオン重合開始剤から選択することができ、何れも第２の樹脂組成物中に含有させればよい。なお、光硬化においては、生産効率や硬化物の特性を高める為に、熱重合（熱硬化）の手段を併用してもよい。
【０１２３】
光ラジカル重合開始剤としては、一般に使用されるものであれば、特に制限なく使用可能であり、例えば、
２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、２－メチル－１－｛４－（メチルチオ）フェニル｝－２－モルホリノプロパン－１－オン等のアセトフェノン類；
ベンジルジメチルケタール等のベンゾイン類；
ベンゾフェノン、４－フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；
イソプロピルチオキサントン、２，４－ジエチルチオキサントン等のチオキサントン類や、メチルフェニルグリオキシレート等が挙げられ、これらを組み合わせて使用してもよい。
なお、光ラジカル重合開始剤には、必要により、４－ジメチルアミノ安息香酸等の安息香酸類や３級アミン類等の公知の光重合促進剤を併用することができる。
【０１２４】
光アニオン重合開始剤としては、一般に使用されるものであれば、特に制限なく使用可能であり、オニウム塩類やカーバメート類等が挙げられる。
オニウム塩類としては、例えば、１，２－ジイソプロピル－３－（ビス（ジメチルアミノ）メチレン）グアニジウム　２－（３－ベンゾイルフェニル）プロピオナート、１，２－ジシクロヘキシル－４，４，５，５－テトラメチルビグアニジウム　ｎ－ブチルトリフェニルボレート等が挙げられ、
カーバメート類としては、例えば、２－ニトロフェニルメチルピペリジン－１－カルボキシレート、１－（アントラキノン－２－イル）エチルイミダゾールカルボキシレート、１－（３－（２－ヒドロキシフェニル）－２－プロペノイル）ピペリジン、９－アントラニルメチルジエチルカーバメート等が挙げられる。
【０１２５】
また、本発明の第２の樹脂組成物を光硬化させる際には、例えば、ピレン、ペリレン、アクリジンオレンジ、チオキサントン、２－クロロチオキサントン、ベンゾフラビン等の増感剤を使用することができる。
【０１２６】
本発明の第２の樹脂組成物中における、光重合開始剤の含有量は、第２の樹脂組成物全体（総量）に対して、０．００１～２０重量％の割合であることが好ましく、０．０１～１０重量％の割合であることがより好ましい。
【０１２７】
一方、本発明の第２の樹脂組成物を熱硬化させる方法としては、熱重合開始剤を併用する方法が挙げられる。熱重合開始剤は、熱ラジカル重合開始剤及び熱アニオン重合開始剤から選択することができ、何れも樹脂組成物中に含有させればよい。
熱硬化の条件については、加熱温度／加熱時間を適宜設定することができるが、６０～１３０℃／３０～２４０分間の範囲に設定することが好ましく、７０～１２５℃／３０～１２０分間の範囲に設定することがより好ましい。
【０１２８】
熱ラジカル重合開始剤としては、一般に使用されるものであれば、特に制限なく使用可能であり、例えば、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ベンゾイルパーオキシド、ｔ－ブチルパーオキシイソブチレート、ｔ－ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカー

ボネート、ｔ－ヘキシルパーオキシ２－エチルヘキサノエート、１，１，３，３－テトラメチルブチルパーオキシ２－エチルヘキサノエート、ｔ－ブチルパーオキシピバレート、ｔ－ヘキシルパーオキシピバレート、ｔ－ブチルパーオキシネオデカノエート、ｔ－ヘキシルパーオキシネオデカノエート、１，１，３，３－テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、１，１－ビス（ｔ－ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサン、ベンゾイルパーオキシド、３，５，５－トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、２，２′－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）、ジメチル２，２′－アゾビス（２－メチルプロピオネート）等のアゾ系化合物が挙げられ、これらを組み合わせて使用してもよい。

【０１２９】

熱アニオン重合開始剤としては、一般に使用されるものであれば、特に制限なく使用可能であり、例えば、アミン類、イミダゾール類等が挙げられ、これらを組み合わせて使用してもよい。

アミン類としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、イソホロンジアミン、キシリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、１，３，４，６－テトラキス（３－アミノプロピル）グリコールウリル等が挙げられ、

イミダゾール類としては、２－メチルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾール、２－フェニルイミダゾール等が挙げられる。

【０１３０】

本発明の第２の樹脂組成物中における、熱重合開始剤の含有量は、第２の樹脂組成物全体（総量）に対して、０．００１～２０重量％の割合であることが好ましく、０．０１～１０重量％の割合であることがより好ましい。

【０１３１】

なお、本発明の第２の樹脂組成物において、添加剤（改質剤）として、エポキシ樹脂（エポキシ化合物）を含有する場合、光カチオン重合開始剤又は熱カチオン重合開始剤を使用してもよい。

光カチオン重合開始剤としては、一般に使用されるものであれば、特に制限なく使用可能であり、オニウム塩類や有機金属錯体類等が挙げられる。

オニウム塩類としては、例えば、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩が挙げられ、

有機金属錯体類としては、例えば、鉄－アレン錯体、チタノセン錯体、アリールシラノール－アルミニウム錯体等が挙げられる。

市販の光カチオン重合開始剤としては、例えば、ＡＤＥＫＡ社製の「アデカオプトマーＳＰ－１５０（商品名）」、「アデカオプトマーＳＰ－１７０（商品名）」、ゼネラルエレクトロニクス社製の「ＵＶＥ－１０１４（商品名）」、サートマー社製の「ＣＤ－１０１２（商品名）」、サンアプロ社製の「ＣＰＩ－１００Ｐ（商品名）」等が挙げられる。

光カチオン重合開始剤の対アニオンとしては、SbF_6^-、AsF_6^-、$B(C_6F_5)_4^-$、PF_6^-等が挙げられる。

【０１３２】

熱カチオン重合開始剤としては、一般に使用されるものであれば、特に制限なく使用可能であり、例えば、第四級アンモニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩等の各種オニウム塩類や、有機金属錯体類等が挙げられ、これらを組み合わせて使用してもよい。

市販のオニウム塩類としては、例えば、ＡＤＥＫＡ社製の「アデカオプトンＣＰ－６６（商品名）」、「アデカオプトンＣＰ－７７（商品名）」、三新化学工業社製の「サンエイドＳＩ－６０Ｌ（商品名）」、「サンエイドＳＩ－８０Ｌ（商品名）」、「サンエイドＳＩ－１００Ｌ（商品名）」、日本曹達社製の「ＣＩシリーズ（商品名）」等が挙げられる。

また、有機金属錯体類としては、アルコキシシラン－アルミニウム錯体等が挙げられる。

【０１３３】

本発明の第２の樹脂組成物は、更に、本発明の効果を阻害しない限りにおいて、前述の第１の樹脂組成物の項で記載した安定剤、トリフェニルシラノール、タルク、フィラー、炭酸カルシウム、添加剤（改質剤）等を配合してもよい。添加剤（改質剤）は、必要により、第２の樹脂組成物全体（総量）に対して、０．０１～５０重量％の割合で含有してもよい。

【０１３４】

本発明の第２の樹脂組成物を調製（混合）する方法に特に制限はなく、例えば、本発明の硬化剤と、エン化合物と、光重合開始剤及び／又は熱重合開始剤と、必要に応じ他のチオール化合物と、添加剤とを混合することにより調製することができる。混合の手段としては、公知の方法（例えば、第１の樹脂組成物の項で記載した方法）を採用することができる。なお、本発明の硬化剤（必要により他のチオール化合物と併せて）については、予め、粘度調整用希釈剤（有機溶剤）に溶解又は分散させてもよい。

【０１３５】

（樹脂組成物の用途）

本発明の硬化剤を含有する本発明の第１の樹脂組成物及び第２の樹脂組成物（これらの樹脂組成物を併せて、「本発明の樹脂組成物」と云う場合がある）は、低粘度であり、且つ、接着強度及び機械強度に優れた硬化物を与えることが期待される。

即ち、本発明の樹脂組成物は、従来のチオール化合物を含有する樹脂組成物に比べて低粘度であり、且つ、接着強度及び機械強度に優れた硬化物を与えるところから、接着剤、シール剤、封止材及びダム剤として好適に使用することができる。即ち、本発明の接着剤及びシール剤は、前述した本発明の樹脂組成物を成分とする。

【０１３６】

本発明の接着剤及びシール剤は、添加剤を含有していてもよい。添加剤としては、例えば、ケイ酸、ケイ酸マグネシウム、硫酸バリウム等の流動挙動調整剤、アルミナ等の熱伝導付与剤、銀、カーボン等の導電性付与剤、顔料、染料等の着色剤等が挙げられる。これらの添加剤は、本発明の樹脂組成物の調製時に配合することができる。また、既に調製された本発明の樹脂組成物と混合されてもよい。混合の手段としては、公知の方法（例えば、第１の樹脂組成物の項で記載した方法）を採用することができる。

【０１３７】

本発明の接着剤及びシール剤は、その用途に特に制限はなく、様々な分野に適用可能である。接着剤の用途としては、例えば、フレキシブルプリント配線板用接着剤；ビルドアップ基板等の多層基板の層間接着剤；光学部品接合用接着剤；光ディスク貼り合わせ用接着剤；イメージセンサー用接着剤；プリント配線板実装用接着剤；ダイボンディング接着剤；アンダーフィル等の半導体用接着剤；ＢＧＡ補強用アンダーフィル、異方性導電性フィルム（ＡＣＦ）、異方性導電性ペースト（ＡＣＰ）等の実装用接着剤；光ピックアップ用接着剤；光路結合用接着剤；外装材・下地材・天井材と内装材の間に使用する接着剤；外壁材・下地材へのタイル・石材接着用の接着剤；各種床への木質フローリング材・高分子材料系床シート・床タイル接着用の接着剤；自動車・航空機等の構造材、ボディーや部品の接着剤；自動車内装用の接着剤；鋼板継ぎ目用の接着剤等が挙げられ、
シール剤の用途としては、例えば、各種金属パネル・サイディングボード等の外装材の目地用シール剤；外装材・下地材・天井材と内装材の間に使用するシール剤；道路・橋梁・トンネル・防波堤などの各種コンクリート製品の目地用シール剤；自動車・航空機等の構造材、ボディーや部品のシール剤；鋼板継ぎ目用のシール剤；医療機器シール剤等が挙げられる。

【０１３８】

近年、電子部品及びモジュールの小型化に伴い、電子部品に使用する接着剤および封止材は、ジェットディスペンサーを用いて狭小部へ注入されることがある。その場合、接着剤または封止材へ用いられる樹脂組成物には、粘度が低いことが求められる。本発明の樹脂組成物は、低粘度であるため、これらの用途に特に適している。

また、本発明の接着剤は、エンジニアリングプラスチック、セラミックス、および金属

に対して、良好な接着性を有している。

【０１３９】

エンジニアリングプラスチックとは、１００℃／１００ｈの過酷な条件下におかれても、４９ＭＰａ以上の引っ張り強度と、２．５ＧＰａ以上の曲げ弾性率を有するプラスチックである。

エンジニアリングプラスチックとしては、例えば、ポリアセタール、ポリアミド、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンエーテル、ポリブチレンテレフタレート、ガラスファイバー強化ポリエチレンテレフタレート、超高分子量ポリエチレン、シンジオタクチックポリスチレン等の熱可塑性のエンジニアリングプラスチック；エポキシ、ガラスエポキシ（ＦＲ－４）、フェノール、シリコーン等の熱硬化性のエンジニアリングプラスチック；非晶ポリアリレート、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、フッ素樹脂、液晶ポリマー等のスーパーエンジニアリングプラスチックが挙げられる。

なお、スーパーエンジニアリングプラスチックとは、１５０℃／１００ｈの過酷な条件下におかれても、４９ＭＰａ以上の引っ張り強度と、２．５ＧＰａ以上の曲げ弾性率を有するエンジニアリングプラスチックである。

これらのエンジニアリングプラスチックは、光学部品を有するイメージセンサーモジュールのＶｏｉｃｅＣｏｉｌＭｏｔｏｒ（ＶＣＭ）として、好適に用いられる。

【０１４０】

セラミックスとしては、例えば、アルミナ、窒化アルミニウム、炭化珪素、窒化ケイ素、窒化ホウ素、ガラス等が挙げられる。熱伝導率、熱膨張係数、化学的耐久性の観点から、アルミナおよび窒化ケイ素が好ましい。

これらのセラミックスは、撮像素子を有するイメージセンサーモジュールの基板として、好適に用いられる。

【０１４１】

金属としては、例えば、ステンレス鋼、ニッケルおよびその合金、チタンおよびその合金、銅およびその合金、スズおよびその合金、アルミニウムおよびその合金、およびはんだ等が挙げられる。耐酸化などの化学的な安定性の観点から、ステンレス鋼、ニッケルおよびその合金が好ましい。

【０１４２】

本発明の樹脂組成物を、接着剤（特に、一液型接着剤）に使用する際の好ましい配合例を表１に示す。

【０１４３】

【表１】

	好ましい配合量（重量部）
(A)エポキシ化合物(※) ﾋﾞｽﾌｪﾉｰﾙA型ｴﾎﾟｷｼ樹脂、ﾋﾞｽﾌｪﾉｰﾙF型ｴﾎﾟｷｼ樹脂、 1,4-ｼｸﾛﾍｷｻﾝｼﾞﾒﾀﾉｰﾙｼﾞｸﾞﾘｼｼﾞﾙｴｰﾃﾙ、ｼﾞｼｸﾛﾍﾟﾝﾀｼﾞｴﾝｼﾞﾒﾀﾉｰﾙｼﾞｸﾞﾘｼｼﾞﾙｴｰﾃﾙ、 またはﾅﾌﾀﾚﾝ骨格含有液状ｴﾎﾟｷｼ樹脂	100
(B)硬化剤(※) 本発明のﾁｵｰﾙ化合物	10～200
他のﾁｵｰﾙ化合物(1,3,4,6-ﾃﾄﾗｷｽ(2-ﾒﾙｶﾌﾟﾄｴﾁﾙ)ｸﾞﾘｺｰﾙｳﾘﾙ、または 1,3,4,6-ﾃﾄﾗｷｽ(3-ﾒﾙｶﾌﾟﾄﾌﾟﾛﾋﾟﾙ)ｸﾞﾘｺｰﾙｳﾘﾙ)	0～50
(C)硬化促進剤 潜在性硬化促進剤(ノバキュアHX－3088、ノバキュアHXA3922HP、 フジキュアーFXR－1030、またはフジキュアーFXR－1081)	1～80
(D)安定剤 トリエチルボレート、トリ－n－プロピルボレート、トリイソプロピルボレート、 アルミキレート、またはバルビツール酸	0～20
(E)フィラー シリカフィラー	0～200
(F)反応性希釈剤 n－ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、 フェニルグリシジルエーテル、またはアリルグリシジルエーテル	0～150
(G)添加剤 グリシジルシランカプリング剤、またはチタンカップリング剤	0～5

(※)成分(A)のエポキシ基の数に対する、成分(B)のチオール基の数の割合(当量比)が、0．8～1．2となるように配合している。

【０１４４】
なお、本発明の樹脂組成物を一液型接着剤として使用する場合、該接着剤を接着する部位に塗布し、熱硬化させる。
熱硬化の条件については、加熱温度／加熱時間を適宜設定することができるが、８０℃／１０～１８０分間の範囲に設定することが好ましく、８０℃／３０～６０分間の範囲に設定することがより好ましい。

【０１４５】
本発明の樹脂組成物は、前述の接着剤及びシール剤の他、材質が樹脂であってよい様々な分野の製品（部品・部材）に適用可能であり、電気又は電子、光学、建築、土木、自動車又は航空機、医療の分野や、その他、日用又は雑貨品等の材料の原料として使用し得る。

【０１４６】
例えば、電気又は電子分野における部品・部材や材料の例としては、樹脂付銅箔、プリプレグ、銅張積層板、プリント配線板や、ソルダーレジストインク、導電性ペースト、層間絶縁材、ＬＥＤ用封止材、絶縁性の材料、熱伝導性の材料、ホットメルト用材料、塗料、ポッティング剤等が挙げられるが、より具体的には、層間絶縁膜、配線被覆膜等のプリント配線板や電子部品の封止材料、層形成材料；
カラーフィルター、フレキシブルディスプレイ用フィルム、レジスト材料、配向膜等の表示装置の形成材料；
レジスト材料、バッファーコート膜等の半導体装置の形成材料；

ホログラム、光導波路、光回路、光回路部品、反射防止膜等の光学部品の形成材料が挙げられる。
また、半導体実装用のリジッド配線板やフレキシブルプリント配線板の形成材料、半導体実装用装着材料、半導体用封止材、太陽電池用封止材、半導体用絶縁膜、フレキシブルプリント回路保護用カバーレイフィルム、配線被覆用コーティング剤等が挙げられる。
【０１４７】
光学分野における材料の例としては、光ファイバー用コア材、クラッド材、レンズ、レンズの耐摩耗性コーティング剤（例えば、ハードコート形成液）等が挙げられる。
【０１４８】
建築分野における材料の例としては、各種金属パネル、サイディングボード等の外装材のコーティング材、プライマー；外装材、下地材、天井材と内装材との間に使用する注入材、制振材、防音材、電磁波遮蔽用導電性材料、パテ材；各種床への木質フローリング材、高分子材料系床シート、床タイル接着用の粘着剤；各種外装材、内装材のクラック補修用注入材等が挙げられる。
【０１４９】
土木分野における材料の例としては、道路、橋梁、トンネル、防波堤などの各種コンクリート製品のコーティング材、プライマー、塗料、パテ材、注入材、吹付材、型取材等が挙げられる。
【０１５０】
自動車又は航空機分野における材料の例としては、構造材、ボディーや部品のコーティング材、緩衝材、制振材、防音材、吹付材；自動車内装用の粘着剤、コーティング材、発泡材；鋼板継ぎ目用のコーティング材等が挙げられる。
【０１５１】
医療分野における材料の例としては、人工骨、歯科印象材、医療用ゴム材料、医療用粘着剤等が挙げられる。
【実施例】
【０１５２】
以下、実施例を用いて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。
なお、実施例において使用した主原料は、以下のとおりである。
【０１５３】
・１，２，３－トリアリルオキシプロパン（特開２０１２－１８４１９８号公報に記載の方法に準拠して合成した。化学式（II）で示される化合物。）
・チオ酢酸（東京化成工業社製）
・２５％アンモニア水（富士フイルム和光純薬工業社製）
【０１５４】
〔実施例１〕
＜１，２，３－（３－メルカプトプロピルオキシ）プロパンの合成＞
容量２０００ｍｌの４口ナスフラスコに、１，２，３－トリアリルオキシプロパン１９１．０６ｇ（９００．０ｍｍｏｌ）、酢酸ブチル４０４．４０ｇを仕込み、３２℃に加温した後、チオ酢酸２２６．０５ｇ（２９７０．０ｍｍｏｌ）を滴下し、３５℃で２時間撹拌した。次いで、８ｗｔ％炭酸水素ナトリウム水溶液による洗浄操作を５回繰り返した。その後、２５ｗｔ％塩化ナトリウム水溶液による洗浄操作を２回繰り返した。洗浄後の酢酸ブチル溶液を濃縮し、得られた反応生成物に、２５ｗｔ％アンモニア水４８５．０７ｇ（７１２０．８ｍｍｏｌ）を加え、７０℃で１４時間撹拌した。得られた反応液を冷却し、２０℃以下の条件で３６ｗｔ％塩酸による中和を行った後、酢酸ブチル／イオン交換水＝２／１（重量比）による洗浄操作を５回繰り返した。洗浄後の有機層を濃縮し、２７０．７ｇの淡黄色液体を得た。
【０１５５】
得られた淡黄色液体を液体クロマトグラフ分析（溶離液：２０ｍＭリン酸二水素ナトリ

ウム水溶液／アセトニトリル＝１／３（重量比）、カラム：Ｓｈｉｍ－Ｐａｃｋ　ＣＬＣ－ＯＤＳ、検出器：ＰＤＡ（２１０ｎｍ））した。化学式（IV-1）で示されるチオール化合物（溶出時間：５．６分のピーク）を主成分として含有し、さらに化学式（I-1-1）、（I-9-1）で示されるチオール化合物（溶出時間：３．３分のピーク）及び、化学式（５）、（６）、（１３）で示されるチオール化合物（溶出時間：３．４分のピーク）を含有することを確認した。

化学式（IV-1）で示されるチオール化合物と化学式（I-1-1）、（I-9-1）で示されるチオール化合物とのピーク面積比より、化学式（IV-1）で示されるチオール化合物の含有量に対する、化学式（I-1-1）、（I-9-1）で示されるチオール化合物の含有量の比は、０．０２４（百分率で２．４％）であることを確認した。

また、化学式（IV-1）で示されるチオール化合物と化学式（５）、（６）、（１３）で示されるチオール化合物とのピーク面積比より、化学式（IV-1）で示されるチオール化合物の含有量に対する、化学式（５）、（６）、（１３）で示されるチオール化合物の含有量の比は、０．０２６（百分率で２．６％）であることを確認した。

【０１５６】

また、ＬＣ／ＭＳ分析（溶離液：５ｍＭギ酸アンモニウム水溶液／アセトニトリル＝１／３（容積比）、カラム：Ａｑｕｉｔｙ　ＵＰＬＣ　ＢＥＨ　Ｃ１８、検出器：ＰＤＡ（２１０ｎｍ））したところ、液体クロマトグラフ分析で５．６分に検出されたピークのｍ／ｚが３１５．１１１５（Ｈ＋付加体）であり、３．３分に検出されたピークのｍ／ｚが２８２．１０（Ｈ＋付加体）であり、３．４分に検出されたピークのｍ／ｚが４７８．１６（Ｈ＋付加体）であり、３．３分のピークが、化学式（I-1-1）、（I-9-1）で示されるチオール化合物であること、３．４分のピークが化学式（５）、（６）、（１３）で示されるチオール化合物であることを確認した。

【産業上の利用可能性】

【０１５７】

本発明のチオール化合物は、エポキシ樹脂等の硬化剤として有用であることが期待される。そのため、該硬化剤及びエポキシ化合物等を含有する樹脂組成物は、接着、シーリング、封止、注型、成型、塗装、コーティング等の種々の用途に好適である。

フロントページの続き

(51)国際特許分類		F I	
C09J 11/06 (2006.01)		C09J	11/06
C09J 163/00 (2006.01)		C09J	163/00
C07D 327/10 (2006.01)		C07D	327/10