



(10) 申请公布号 CN 120112568 A

(43) 申请公布日 2025.06.06

(21) 申请号 202380072271.5

(22) 申请日 2023.11.02

(30) 优先权数据

2022-178954 2022.11.08 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.04.10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/039544 2023.11.02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/101258 JA 2024.05.16

(71) 申请人 三井化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 冢田裕以智

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

专利代理师 杨宏军 焦成美

(51) Int.Cl.

C08F 20/38 (2006.01)

C07C 327/26 (2006.01)

C09J 4/00 (2006.01)

C09J 4/02 (2006.01)

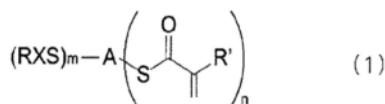
权利要求书3页 说明书36页

(54) 发明名称

化合物、聚合性组合物、粘接剂、树脂固化物、成型品、膜、粘合剂及化合物的制造方法

(57) 摘要

化合物由下式(1)表示。式(1)中,A表示包含硫原子的m+n价的有机基团。m表示1以上的整数。n表示1以上的整数。m+n表示3以上的整数。S表示硫原子。X表示单键或羰基。R表示脂肪族烃基、芳香族烃基、或芳香脂肪族烃基。R'表示氢原子或甲基。在式中包含多个X的情况下,各X可以彼此相同或不同。另外,在式中包含多个R的情况下,各R可以彼此相同或不同。另外,在式中包含多个R'的情况下,各R'可以彼此相同或不同。

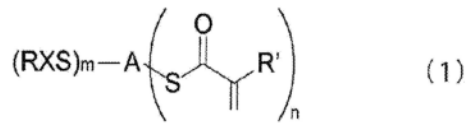


1. 化合物, 其由下式 (1) 表示,

式 (1):

[化学式1]

化学式1



式 (1) 中, A 表示包含硫原子的 $m+n$ 价的有机基团; m 表示 1 以上的整数; n 表示 1 以上的整数; $m+n$ 表示 3 以上的整数; S 表示硫原子; X 表示单键或羰基; R 表示脂肪族烃基、芳香族烃基、或芳香脂肪族烃基; R' 表示氢原子或甲基; 在式中包含多个 X 的情况下, 各 X 可以彼此相同或不同; 另外, 在式中包含多个 R 的情况下, 各 R 可以彼此相同或不同; 另外, 在式中包含多个 R' 的情况下, 各 R' 可以彼此相同或不同。

2. 如权利要求 1 所述的化合物, 其中, A 表示包含硫原子和典型元素原子 (不包括硫原子及氢原子) 的有机基团,

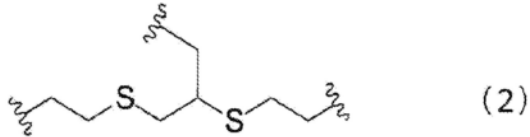
A 中, 硫原子的数目相对于硫原子的数目与典型元素原子 (不包括硫原子及氢原子) 的数目的合计而言的比例大于 20%。

3. 如权利要求 1 所述的化合物, 其中, 式 (1) 中的 A 由下式 (2) 或下式 (3) 表示,

式 (2):

[化学式2]

化学式2

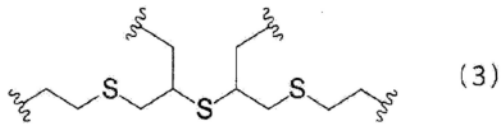


式 (2) 中, S 表示与式 (1) 的 S 相同的含义; 式 (1) 的 A 由式 (2) 表示的情况下, 式 (1) 的 $m+n$ 表示 3,

式 (3):

[化学式3]

化学式3



式 (3) 中, S 表示与式 (1) 的 S 相同的含义; 式 (1) 的 A 由式 (3) 表示的情况下, 式 (1) 的 $m+n$ 表示 4。

4. 如权利要求 1 所述的化合物, 其中, 式 (A) 中, X 表示羰基, 并且 R 表示甲基、苯基、或 2-苯基乙基。

5. 聚合性组合物, 其包含权利要求 1 所述的化合物。

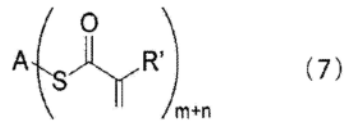
6. 如权利要求 5 所述的聚合性组合物, 其包含式 (A) 中 $n=1$ 的所述化合物。

7. 如权利要求 5 所述的聚合性组合物, 其还包含其他聚合性化合物, 其他聚合性化合物包含下式 (7) 所示的化合物,

式 (7) :

[化学式4]

化学式4



式 (7) 中, A、S、R'、m及n表示与式 (1) 的A、S、R'、m及n相同的含义。

8. 如权利要求7所述的聚合性组合物, 其中, 在上述式 (1) 所示的化合物与上述式 (7) 所示的化合物的总量中, 平均 (甲基) 丙烯酰基数为1.4个以下。

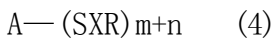
9. 如权利要求5所述的聚合性组合物, 其还包含其他聚合性化合物, 其他聚合性化合物包含单官能 (甲基) 丙烯酸酯及/或多官能 (甲基) 丙烯酸酯。

10. 如权利要求5所述的聚合性组合物, 其还包含增塑剂, 所述增塑剂包含下式 (4) 所示的化合物,

式 (4) :

[化学式5]

化学式5



式 (4) 中, A、S、X、R、m及n分别表示与式 (1) 的A、S、X、R、m及n相同的含义。

11. 粘接剂, 其包含权利要求5所述的聚合性组合物。

12. 如权利要求11所述的粘接剂, 其为光学用粘接剂。

13. 树脂固化物, 其包含权利要求5所述的聚合性组合物的固化物。

14. 如权利要求13所述的树脂固化物, 其折射率为1.60以上, 拉伸储能弹性模量为10MPa以下。

15. 成型品, 其包含权利要求13所述的树脂固化物。

16. 如权利要求15所述的成型品, 其为光学构件。

17. 膜, 其包含权利要求13所述的树脂固化物。

18. 如权利要求17所述的膜, 其为光学膜。

19. 粘合剂, 其包含权利要求13所述的树脂固化物。

20. 如权利要求19所述的粘合剂, 其为光学用粘合剂。

21. 化合物的制造方法, 其为制造权利要求1所述的化合物的方法, 所述化合物的制造方法具备下述工序:

准备工序, 准备包含硫原子的m+n价 (m+n表示3以上的整数) 的多硫醇; 和

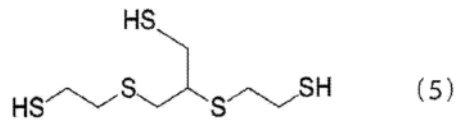
反应工序, 使所述多硫醇、将所述多硫醇的分子末端封端但不形成 (甲基) 丙烯酰基的第1改性剂与将所述多硫醇的分子末端封端且形成 (甲基) 丙烯酰基的第2改性剂反应。

22. 如权利要求21所述的化合物的制造方法, 其中, 所述多硫醇由下式 (5) 或下式 (6) 表示,

式 (5) :

[化学式6]

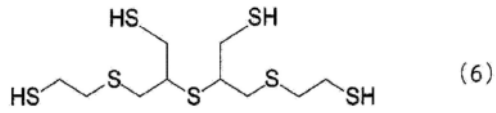
化学式6



式(6):

[化学式7]

化学式7



23. 如权利要求21所述的化合物的制造方法,其中,所述反应工序具备下述工序:

第1反应工序,使所述多硫醇与所述第1改性剂反应;和

第2反应工序,在所述第1反应工序之后使所述第1反应工序中的反应产物与所述第2改性剂反应。

化合物、聚合性组合物、粘接剂、树脂固化物、成型品、膜、粘合剂及化合物的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及化合物、聚合性组合物、粘接剂、树脂固化物、成型品、膜、粘合剂及化合物的制造方法。

背景技术

[0002] (甲基)丙烯酸树脂在各种产业领域中广泛地用作例如粘接剂、成型品、膜及粘合剂。(甲基)丙烯酸树脂例如通过使含有(甲基)丙烯酸系基团的单体进行自由基聚合而形成。

[0003] 作为含有(甲基)丙烯酸系基团的单体,例如,已知丙烯酸苯氧基苄酯(POB-A)。另外,作为(甲基)丙烯酸树脂,提出了丙烯酸苯氧基苄酯(POB-A)的均聚物(例如,参见专利文献1(实施例3))。

[0004] 另外,(甲基)丙烯酸树脂有时在光学领域中使用。在这样的情况下,为了抑制光的反射,要求具有较高折射率的(甲基)丙烯酸树脂。此外,在光学领域中,要求固化性。但是,丙烯酸苯氧基苄酯(POB-A)的均聚物不具有充分的折射率及固化性。

[0005] 另外,作为含有(甲基)丙烯酸系基团的单体,提出了使用硫代(甲基)丙烯酸酯化合物。作为硫代(甲基)丙烯酸酯化合物,例如,提出了1,2-双((2-巯基乙基)硫基)-3-巯基丙烷的三丙烯酸酯。1,2-双((2-巯基乙基)硫基)-3-巯基丙烷的三丙烯酸酯通过使1,2-双((2-巯基乙基)硫基)-3-巯基丙烷与 β -氯丙酰氯反应,并利用三乙胺对它们的反应产物进行处理从而制造(例如,参见专利文献2(实施例3))。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:国际公开2021/132699号公报

[0009] 专利文献2:日本特开平4-29967号公报

发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

[0011] 例如,为了提高折射率及固化性,研究了使用硫代(甲基)丙烯酸酯化合物。更具体而言,研究了针对专利文献1中记载的含有(甲基)丙烯酸系基团的单体,并用专利文献2中记载的硫代(甲基)丙烯酸酯化合物,得到具有优异的折射率及固化性的固化物。

[0012] 另一方面,对于这样的固化物,根据用途,除了要求优异的折射率及固化性以外,还要求优异的柔软性。

[0013] 但是,在针对专利文献1中记载的含有(甲基)丙烯酸系基团的单体并用专利文献2中记载的硫代(甲基)丙烯酸酯化合物的情况下,所得到的固化物的柔软性不足。

[0014] 因此,要求兼具优异的折射率及固化性和优异的柔软性的(甲基)丙烯酸树脂(固化物)、以及这样的(甲基)丙烯酸树脂的原料单体(化合物)。

[0015] 本发明为能够制造兼具优异的折射率及固化性和优异的柔软性的树脂固化物的化合物、使用上述化合物得到的粘接剂、树脂固化物、成型品、膜、粘合剂及上述的化合物的制造方法。

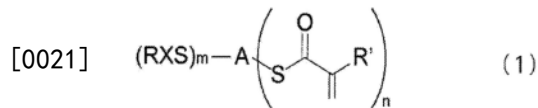
[0016] 用于解决课题的手段

[0017] 本发明[1]包含下式(1)所示的化合物。

[0018] 式(1)：

[0019] [化学式1]

[0020] 化学式1



[0022] (式(1)中,A表示包含硫原子的m+n价的有机基团。m表示1以上的整数。n表示1以上的整数。m+n表示3以上的整数。S表示硫原子。X表示单键或羰基。R表示脂肪族烃基、芳香族烃基、或芳香脂肪族烃基。R'表示氢原子或甲基。在式中包含多个X的情况下,各X可以彼此相同或不同。另外,在式中包含多个R的情况下,各R可以彼此相同或不同。另外,在式中包含多个R'的情况下,各R'可以彼此相同或不同。)

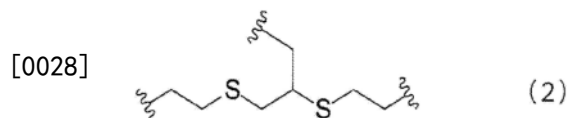
[0023] 本发明[2]包含上述[1]所述的化合物,其中,A表示包含硫原子和典型元素原子(不包括硫原子及氢原子)的有机基团,A中,硫原子的数目相对于硫原子的数目与典型元素原子(不包括硫原子及氢原子)的数目的合计而言的比例大于20%。

[0024] 本发明[3]包含上述[1]或[2]所述的化合物,其中,式(1)中的A由下式(2)或下式(3)表示。

[0025] 式(2)：

[0026] [化学式2]

[0027] 化学式2

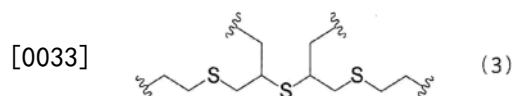


[0029] (式(2)中,S表示与式(1)的S相同的含义。式(1)的A由式(2)表示的情况下,式(1)的m+n表示3。)

[0030] 式(3)：

[0031] [化学式3]

[0032] 化学式3



[0034] (式(3)中,S表示与式(1)的S相同的含义。式(1)的A由式(3)表示的情况下,式(1)的m+n表示4。)

[0035] 本发明[4]包含上述[1]~[3]中任一项所述的化合物,其中,式(A)中,X表示羰基,并且R表示甲基、苯基、或2-苯基乙基。

[0036] 本发明[5]包含聚合性组合物,其包含上述[1]~[4]中任一项所述的化合物。

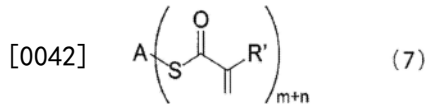
[0037] 本发明[6]包含上述[5]所述的聚合性组合物,其包含式(A)中n=1的前述化合物。

[0038] 本发明[7]包含上述[5]或[6]所述的聚合性组合物,其还包含其他聚合性化合物,其他聚合性化合物包含下式(7)所示的化合物。

[0039] 式(7):

[0040] [化学式4]

[0041] 化学式4



[0043] (式(7)中,A、S、R'、m及n表示与式(1)的A、S、R'、m及n相同的含义。)

[0044] 本发明[8]包含上述[7]所述的聚合性组合物,其中,在上述式(1)所示的化合物与上述式(7)所示的化合物的总量中,平均(甲基)丙烯酰基数为1.4个以下。

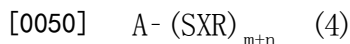
[0045] 本发明[9]包含上述[5]~[8]中任一项所述的聚合性组合物,其还包含其他聚合性化合物,其他聚合性化合物包含单官能(甲基)丙烯酸酯及/或多官能(甲基)丙烯酸酯。

[0046] 本发明[10]包含上述[5]~[9]中任一项所述的聚合性组合物,其包含增塑剂,前述增塑剂包含下式(4)所示的化合物。

[0047] 式(4):

[0048] [化学式5]

[0049] 化学式5



[0051] (式(4)中,A、S、X、R、m及n分别表示与式(1)的A、S、X、R、m及n相同的含义。)

[0052] 本发明[11]包含粘接剂,所述粘接剂包含上述[5]~[10]中任一项所述的聚合性组合物。

[0053] 本发明[12]包含上述[11]所述的粘接剂,其为光学用粘接剂。

[0054] 本发明[13]包含树脂固化物,所述树脂固化物包含上述[5]~[10]中任一项所述的聚合性组合物的固化物。

[0055] 本发明[14]包含上述[13]所述的树脂固化物,其折射率为1.60以上,拉伸储能弹性模量为10MPa以下。

[0056] 本发明[15]包含成型品,所述成型品包含上述[13]或[14]所述的树脂固化物。

[0057] 本发明[16]包含上述[15]所述的成型品,其为光学构件。

[0058] 本发明[17]包含膜,所述膜包含上述[13]或[14]所述的树脂固化物。

[0059] 本发明[18]包含上述[17]所述的膜,其为光学膜。

[0060] 本发明[19]包含粘合剂,所述粘合剂包含上述[14]或[15]所述的树脂固化物。

[0061] 本发明[20]包含上述[19]所述的粘合剂,其为光学用粘合剂。

[0062] 本发明[21]包含化合物的制造方法,所述化合物的制造方法为制造上述[1]~[3]中任一项所述的化合物的方法,所述化合物的制造方法具备下述工序:准备工序,准备包含硫原子的、m+n价(m+n表示3以上的整数。)的多硫醇;和反应工序,使前述多硫醇、将前述多硫醇的分子末端封端但不形成(甲基)丙烯酰基的第1改性剂与将前述多硫醇的分子末端封端且形成(甲基)丙烯酰基的第2改性剂反应。

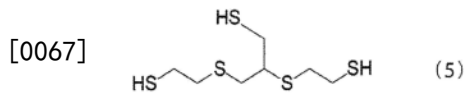
[0063] 本发明[22]包含上述[21]所述的化合物的制造方法,其中,前述多硫醇由下式(5)

或下式(6)表示。

[0064] 式(5)：

[0065] [化学式6]

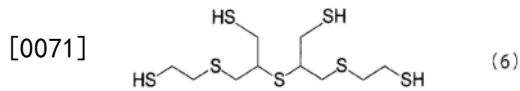
[0066] 化学式6



[0068] 式(6)：

[0069] [化学式7]

[0070] 化学式7



[0072] 本发明[23]包含上述[21]或上述[22]所述的化合物的制造方法,其中,前述反应工序具备下述工序:第1反应工序,使前述多硫醇与前述第1改性剂反应;和第2反应工序,在前述第1反应工序之后使前述第1反应工序中的反应产物与前述第2改性剂反应。

[0073] 发明效果

[0074] 通过本发明的化合物、聚合性组合物及粘接剂,能够得到兼具优异的折射率及固化性和优异的柔软性的树脂固化物。

[0075] 本发明的树脂固化物、成型品、膜及粘合剂兼具优异的折射率及固化性和优异的柔软性。

[0076] 根据本发明的化合物的制造方法,能够高效地得到上述的化合物。

具体实施方式

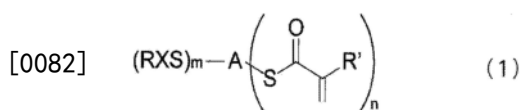
[0077] 1. 化合物

[0078] (1) 化合物的结构

[0079] 本发明的化合物由下式(1)表示。

[0080] [化学式8]

[0081] 化学式8



[0083] (式(1)中,A表示包含硫原子的m+n价的有机基团。m表示1以上的整数。n表示1以上的整数。m+n表示3以上的整数。S表示硫原子。X表示单键或羰基。R表示脂肪族烃基、芳香族烃基、或芳香脂肪族烃基。R'表示氢原子或甲基。在式中包含多个X的情况下,各X可以彼此相同或不同。

[0084] 另外,在式中包含多个R的情况下,各R可以彼此相同或不同。

[0085] 另外,在式中包含多个R'的情况下,各R'可以彼此相同或不同。)

[0086] 详细情况如后文所述,上述式(1)所示的化合物是3官能以上的含硫多硫醇(后述)的一部分巯基形成硫代(甲基)丙烯酰基、且剩余的巯基形成SXR基而成的多硫醇改性体。以下,有时将上述式(1)所示的化合物称为部分硫代(甲基)丙烯酰基改性体。

[0087] 需要说明的是,硫代(甲基)丙烯酰基表示硫代丙烯酰基及/或硫代甲基丙烯酰基。另外,(甲基)丙烯酰基表示丙烯酰基及/或甲基丙烯酰基。另外,(甲基)丙烯酸-表示丙烯酸-及/或甲基丙烯酸-。

[0088] (2)式中的A

[0089] 上述式(1)中,A表示包含硫原子的 $m+n$ 价的有机基团。优选A表示包含硫原子和典型元素原子(不包括硫原子及氢原子)的有机基团。

[0090] 典型元素原子(不包括硫原子及氢原子)中,典型元素(不包括硫及氢。)表示原子序数2~15的元素、原子序数17~20的元素、原子序数31~38的元素、原子序数49~56的元素、及原子序数81~88的元素。作为典型元素(不包括硫及氢。),优选可举出原子序数2~15的元素,更优选可举出原子序数6~9的元素,更具体而言,可举出碳、氮、氧及氟。这些可以单独使用或并用两种以上。

[0091] 作为典型元素(不包括硫及氢。),进一步优选可举出碳及氧,尤其优选可举出碳。从均衡性良好地获得折射率和柔软性的观点考虑,更优选A表示包含硫原子和碳原子的有机基团,进一步优选A表示由硫原子和碳原子组成的有机基团。

[0092] $m+n$ 为有机基团A的价数。更具体而言, m 表示1以上的整数。另外, n 表示1以上的整数。并且, $m+n$ 表示3以上的整数。

[0093] 即,上述式(1)中, m 可以为1,也可以为2以上的整数。 m 为1的情况下, n 表示2以上的整数。并且, $m+n$ 表示3以上的整数。

[0094] 另外,上述式(1)中, n 可以为1,也可以为2以上的整数。 n 为1的情况下, m 表示2以上的整数。并且, $m+n$ 表示3以上的整数。 n 优选表示1。

[0095] 有机基团A的价数($m+n$)优选表示3以上8以下的整数,更优选表示3以上6以下的整数,进一步优选表示3或4。

[0096] 作为有机基团A,例如,可举出 $m+n$ 官能硫醇的残基。更具体而言,作为有机基团A,可举出从3官能以上的含硫多硫醇中除去巯基而成的残基(以下,设为3官能以上的含硫多硫醇残基。)

[0097] 3官能以上的含硫多硫醇是在1分子中包含3个以上的巯基、并且在巯基以外包含1个以上(优选为2个或3个)的硫原子的有机化合物。作为3官能以上的含硫多硫醇,例如,可举出含硫三硫醇、含硫四硫醇、含硫五硫醇、含硫六硫醇、及含硫八硫醇。

[0098] 含硫三硫醇是在巯基以外含有硫原子的3官能硫醇。作为含硫三硫醇,例如,可举出1,2,3-三(巯基甲基硫基)丙烷、1,2,3-三(2-巯基乙基硫基)丙烷、1,2,3-三(3-巯基丙基硫基)丙烷、4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷(GST)、2,2-双(巯基甲基硫基)乙硫醇、3-巯基甲基硫基-1,7-二巯基-2,6-二硫杂庚烷、3-巯基甲基硫基-1,6-二巯基-2,5-二硫杂己烷、4,6-双[4-(6-巯基甲基硫基)-1,3-二噻烷基硫基]-6-[4-(6-巯基甲基硫基)-1,3-二噻烷基硫基]-1,3-二噻烷、三(巯基甲基硫基)甲烷、三(巯基乙基硫基)甲烷、2,4,6-三(巯基甲基硫基)-1,3,5-三硫杂环己烷、三[(4-巯基甲基-2,5-二硫杂环己基-1-基)甲基硫基]甲烷、4-巯基甲基-2-(2,3-二巯基丙基硫基)-1,3-二硫杂环戊烷、及4-巯基甲基-2-(1,3-二巯基-2-丙基硫基)-1,3-二硫杂环戊烷。

[0099] 含硫四硫醇是在巯基以外含有硫原子的4官能硫醇。作为含硫四硫醇,例如,可举出5,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷(FSH)、4,7-二巯基甲基-1,11-二硫

基-3,6,9-三硫杂十一烷、4,8-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷、四(巯基甲基巯基甲基)甲烷、四(2-巯基乙基巯基甲基)甲烷、四(3-巯基丙基巯基甲基)甲烷、双(2,3-二巯基丙基)硫醚、硫代二丙酸双(2,3-二巯基丙基酯)、二硫代二甘醇酸双(2,3-二巯基丙基酯)、硫代二丙酸双(2,3-二巯基丙基酯)、二硫代二丙酸双(2,3-二巯基丙基酯)、1,1,3,3-四(巯基甲基巯基)丙烷、1,1,2,2-四(巯基甲基巯基)乙烷、1,1,5,5-四(巯基甲基巯基)-3-硫杂戊烷、1,1,6,6-四(巯基甲基巯基)-3,4-二硫杂己烷、2,5-双(4,4-双(巯基甲基巯基)-2-硫杂丁基)-1,4-二噻烷、2,2-双(巯基甲基巯基)-1,3-丙二硫醇、3,6-双(巯基甲基巯基)-1,9-二巯基-2,5,8-三硫杂壬烷、4-[3,5-双(巯基甲基巯基)-7-巯基-2,6-二硫杂庚基巯基]-6-巯基甲基巯基-1,3-二噻烷、1,1-双[4-(6-巯基甲基巯基)-1,3-二噻烷基巯基]-1,3-双(巯基甲基巯基)丙烷、3-[2-(1,3-二硫杂环丁基)]甲基-7,9-双(巯基甲基巯基)-1,11-二巯基-2,4,6,10-四硫杂十一烷、4-[3,4-双(巯基甲基巯基)-6-巯基-2,5-二硫杂己基巯基]-5-巯基甲基巯基-1,3-二硫杂环戊烷、2-[3,4-双(巯基甲基巯基)-6-巯基-2,5-二硫杂己基巯基]巯基甲基巯基甲基-1,3-二硫杂环丁烷、4-{1-[2-(1,3-二硫杂环丁基)]-3-巯基-2-硫杂丙基巯基}-5-[1,2-双(巯基甲基巯基)-4-巯基-3-硫杂丁基巯基]-1,3-二硫杂环戊烷、1,1,5,5-四(巯基甲基巯基)-2,4-二硫杂戊烷、及1,1,3,3-四(巯基甲基巯基)-2-硫杂丙烷。

[0100] 含硫五硫醇是在巯基以外含有硫原子的5官能硫醇。作为含硫五硫醇,例如,可举出1-[4-(6-巯基甲基巯基)-1,3-二噻烷基巯基]-3-[2,2-双(巯基甲基巯基)乙基]-7,9-双(巯基甲基巯基)-2,4,6,10-四硫杂十一烷、及双[4,4-双(巯基甲基巯基)-1,3-二硫杂丁基]- (巯基甲基巯基)甲烷。

[0101] 含硫六硫醇是在巯基以外含有硫原子的6官能硫醇。作为含硫六硫醇,例如,可举出1,1,9,9-四(巯基甲基巯基)-5-(3,3-双(巯基甲基巯基)-1-硫杂丙基)-3,7-二硫杂壬烷、三(2,2-双(巯基甲基巯基)乙基)甲烷、三(4,4-双(巯基甲基巯基)-2-硫杂丁基)甲烷、3,5,9,11-四(巯基甲基巯基)-1,13-二巯基-2,6,8,12-四硫杂十三烷、3,4,8,9-四(巯基甲基巯基)-1,11-二巯基-2,5,7,10-四硫杂十一烷、4,6-双[3,5-双(巯基甲基巯基)-7-巯基-2,6-二硫杂庚基巯基]-1,3-二噻烷、3-[2-(1,3-二硫杂环丁基)]甲基-7,9,13,15-四(巯基甲基巯基)-1,17-二巯基-2,4,6,10,12,16-六硫杂十七烷、4-[3,4,8,9-四(巯基甲基巯基)-11-巯基-2,5,7,10-四硫杂十一烷基]-5-巯基甲基巯基-1,3-二硫杂环戊烷、4,5-双[3,4-双(巯基甲基巯基)-6-巯基-2,5-二硫杂己基巯基]-1,3-二硫杂环戊烷、4-[3-双(巯基甲基巯基)甲基-5,6-双(巯基甲基巯基)-8-巯基-2,4,7-三硫杂辛基]-5-巯基甲基巯基-1,3-二硫杂环戊烷、2-{双[3,4-双(巯基甲基巯基)-6-巯基-2,5-二硫杂己基巯基]甲基}-1,3-二硫杂环丁烷、2-[3,4,8,9-四(巯基甲基巯基)-11-巯基-2,5,7,10-四硫杂十一烷基巯基]巯基甲基巯基甲基-1,3-二硫杂环丁烷、2-[3-双(巯基甲基巯基)甲基-5,6-双(巯基甲基巯基)-8-巯基-2,4,7-三硫杂辛基]巯基甲基巯基甲基-1,3-二硫杂环丁烷、三[4,4-双(巯基甲基巯基)-1,3-二硫杂丁基]甲烷、三[2,2-双(巯基甲基巯基)-2-硫杂丙基]甲烷、三[4,4-双(巯基甲基巯基)-3-硫杂丁基]甲烷、及2,4,6-三[3,3-双(巯基甲基巯基)-2-硫杂丙基]-1,3,5-三硫杂环己烷。

[0102] 含硫八硫醇是在巯基以外含有硫原子的8官能硫醇。作为含硫八硫醇,例如,可举出四(4,4-双(巯基甲基巯基)-2-硫杂丁基)甲烷、3,5,9,11,15,17-六(巯基甲基巯基)-1,

19-二巯基-2,6,8,12,14,18-六硫杂十九烷、9-(2,2-双(巯基甲基硫基)乙基)-3,5,13,15-四(巯基甲基硫基)-1,17-二巯基-2,6,8,10,12,16-六硫杂十七烷、四(2,2-双(巯基甲基硫基)乙基)甲烷、3,4,8,9,13,14-六(巯基甲基硫基)-1,16-二巯基-2,5,7,10,12,15-六硫杂十六烷、8-[双(巯基甲基硫基)甲基]-3,4,12,13-四(巯基甲基硫基)-1,15-二巯基-2,5,7,9,11,14-六硫杂十五烷、及四[3,3-双(巯基甲基硫基)-2-硫杂丙基]甲烷。

[0103] 作为3官能以上的含硫多硫醇残基,优选可举出3~6官能的含硫多硫醇残基,更优选可举出3~4官能的含硫多硫醇残基,进一步优选可举出3官能的含硫多硫醇残基。

[0104] 即,式(1)中,作为A,优选可举出3~6官能的含硫多硫醇残基,更优选可举出3~4官能的含硫多硫醇残基,进一步优选可举出3官能的含硫多硫醇残基。

[0105] 换言之,作为A,优选可举出包含1个以上(优选为2个或3个)硫原子的3~6价的有机基团。作为A,更优选可举出包含1个以上(优选为2个或3个)硫原子的3价的有机基团、及包含1个以上(优选为2个或3个)硫原子的4价的有机基团,进一步优选可举出包含硫原子的3价的有机基团。

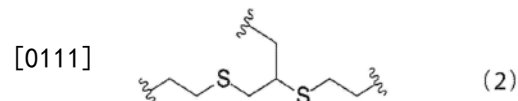
[0106] 从均衡性良好地获得折射率和柔软性的观点考虑、优选A以规定以上的比例含有硫原子。更具体而言,A中,硫原子的数目相对于硫原子的数目与典型元素原子(不包括硫原子及氢原子)的数目的合计而言的比例例如大于20%,优选为21%以上,更优选为22%以上。另外,从均衡性良好地获得折射率和柔软性的观点考虑,硫原子的数目相对于硫原子的数目与典型元素原子(不包括硫原子及氢原子)的数目的合计而言的比例例如为80%以下,优选为50%以下,更优选为30%以下,进一步优选为25%以下。需要说明的是,硫原子的数目相对于硫原子的数目与典型元素原子(不包括硫原子及氢原子)的数目的合计而言的比例通过下式算出。

[0107] 硫原子的数目的比例(%) = 硫原子的数目/[硫原子的数目+典型元素原子(不包括硫原子及氢原子)的数目] × 100

[0108] 作为包含1个以上(优选为2个或3个,更优选为2个)硫原子的3价的有机基团(有机基团A(m+n=3)),优选可举出从上述的含硫三硫醇中除去巯基而成的残基,更优选可举出从4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷(GST)中除去巯基而成的残基(GST残基)。

[0109] 从4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷(GST)中除去巯基而成的残基(GST残基)例如由下式(2)表示。

[0110] [化学式9]



[0112] (式(2)中,S表示与式(1)的S相同的含义。式(1)的A由式(2)表示的情况下,式(1)的m+n表示3。)

[0113] 上述式(1)的A为GST残基时,可得到兼具尤其优异的折射率及固化性和尤其优异的柔软性的树脂固化物。

[0114] GST残基为包含2个硫原子和7个碳原子的有机基团。在GST残基中,硫原子的数目相对于硫原子的数目与典型元素原子(不包括硫原子及氢原子)的数目的合计而言的比例为约22%(2/[2+7] × 100)。

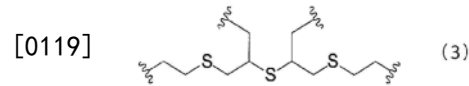
[0115] 作为包含1个以上(优选为2个或3个,更优选为3个)硫原子的4价的有机基团(有机

基团A ($m+n=4$), 优选可举出从上述的含硫四硫醇中除去巯基而成的残基, 更优选可举出从5,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷 (FSH) 中除去巯基而成的残基 (FSH残基)。

[0116] 从5,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷 (FSH) 中除去巯基而成的残基 (FSH残基) 例如由下式 (3) 表示。

[0117] [化学式10]

[0118] 化学式10



[0120] (式 (3) 中, S表示与式 (1) 的S相同的含义。式 (1) 的A由式 (3) 表示的情况下, 式 (1) 的 $m+n$ 表示4。)

[0121] 上述式 (1) 的A为FSH残基时, 可得到兼具尤其优异的折射率及固化性和尤其优异的柔软性的树脂固化物。

[0122] FSH残基为包含3个硫原子和10个碳原子的有机基团。FSH残基中, 硫原子的数目相对于硫原子的数目与典型元素原子 (不包括硫原子及氢原子) 的数目的合计而言的比例为约23% ($3/[3+10] \times 100$)。

[0123] 从折射率、固化性及柔软性的观点考虑, 作为上述式 (1) 的A, 优选可举出上述式 (2) 所示的GST残基、及上述式 (3) 所示的FSH残基, 更优选可举出GST残基。

[0124] (3) 式中的S

[0125] 上述式 (1) 中, S表示硫原子。

[0126] (4) 式中的X

[0127] 式 (1) 中, X表示单键或羰基。

[0128] X表示单键的情况下, 上述式 (1) 中, S及R直接键合。即, X表示单键的情况下, 上述式 (1) 的SXR基表示SR基。

[0129] X表示羰基的情况下, 上述式 (1) 中, S及R介由羰基而间接地键合。即, X表示羰基的情况下, 上述式 (1) 的SXR基表示S(C=O)R基。

[0130] 上述式 (1) 所示的化合物根据 m 的值及 n 的值而具备1个以上的SXR基。即, 上述式 (1) 中, 可以包含1个X, 也可以包含多个 (2个以上) X。上述式 (1) 中包含多个X的情况下, 各X可以彼此相同, 另外, 可以彼此不同。优选为各X彼此相同。

[0131] (5) 式中的R

[0132] 上述式 (1) 中, R表示脂肪族烃基、芳香族烃基、或芳香脂肪族烃基。

[0133] 作为脂肪族烃基, 例如, 可举出碳原子数1~20的脂肪族烃基。作为脂肪族烃基, 更具体而言, 例如, 可举出碳原子数1~20的直链状脂肪族烃基、及碳原子数3~20的环状脂肪族烃基。

[0134] 作为碳原子数1~20的直链状脂肪族烃基, 例如, 可举出碳原子数1~20的直链状饱和脂肪族烃基、及碳原子数1~20的直链状不饱和脂肪族烃基。作为碳原子数1~20的直链状饱和脂肪族烃基, 例如, 可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、2-丁基、1-戊基、2-戊基、3-戊基、2-甲基-1-丁基、异戊基、叔戊基、3-甲基-2-丁基、新戊基、正己基、4-甲基-2-戊基、1-庚基、3-庚基、1-辛基、2-辛基、2-乙基-1-己基、1,1-二甲基-3,3-

二甲基丁基、1-壬基、1-癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、及二十烷基。作为碳原子数1~20的直链状不饱和脂肪族烃基,例如,可举出乙烯基、及2-丙烯基。这些可以单独使用或并用两种以上。

[0135] 作为碳原子数3~20的环状脂肪族烃基,例如,可举出碳原子数3~20的环状饱和脂肪族烃基、及碳原子数3~20的环状不饱和脂肪族烃基。作为碳原子数3~20的环状饱和脂肪族烃基,例如,可举出环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、及环癸基。作为碳原子数3~20的环状不饱和脂肪族烃基,例如,可举出环戊烯基、及环己烯基。这些可以单独使用或并用两种以上。

[0136] 作为芳香族烃基,例如,可举出碳原子数6~20的芳香族烃基。作为碳原子数6~20的芳香族烃基,例如,可举出苯基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、2,3-二甲苯基、2,4-二甲苯基、2,5-二甲苯基、2,6-二甲苯基、3,4-二甲苯基、3,5-二甲苯基、2,3,4-三甲基苯基、3,4,5-三甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基、2,3,4,5-四甲基苯基、2,3,4,6-四甲基苯基、2-乙基苯基、3-乙基苯基、4-乙基苯基、1-萘基、及2-萘基。这些可以单独使用或并用两种以上。

[0137] 作为芳香脂肪族烃基,例如,可举出碳原子数7~20的芳香脂肪族烃基。作为碳原子数7~20的芳香脂肪族烃基,例如,可举出苄基、1-苯基乙基、2-苯基乙基、1-苯基丙基、2-苯基丙基、3-苯基丙基、邻甲基苄基、间甲基苄基、对甲基苄基、邻乙基苄基、间乙基苄基、对乙基苄基、邻异丙基苄基、间异丙基苄基、对异丙基苄基、2,3,4-三甲基苄基、3,4,5-三甲基苄基、及2,4,6-三甲基苄基。这些可以单独使用或并用两种以上。

[0138] 脂肪族烃基、芳香族烃基、及芳香脂肪族烃基可具备取代基。作为取代基,例如,可举出卤代基、氰基、氨基、羧基、磺酰基、及烷氧基。这些可以单独使用或并用两种以上。取代基的数目根据目的及用途而适当设定。取代位置根据目的及用途而适当设定。

[0139] 上述式(1)所示的化合物根据m的值及n的值而具备1个以上的SXR基。即,上述式(1)中,可以包含1个R,也可以包含多个(2个以上)R。上述式(1)中包含多个R的情况下,各R可以彼此相同,另外,也可以彼此不同。优选为各R彼此相同。

[0140] R表示脂肪族烃基的情况下,优选可举出碳原子数1~10的直链状脂肪族烃基,更优选可举出碳原子数1~4的直链状脂肪族烃基,进一步优选可举出碳原子数1~2的直链状脂肪族烃基,尤其优选可举出甲基。

[0141] R表示芳香族烃基的情况下,优选可举出碳原子数6~10的芳香族烃基,更优选可举出碳原子数6~8的芳香族烃基,进一步优选可举出苯基。

[0142] R表示芳香脂肪族烃基的情况下,优选可举出碳原子数7~15的芳香脂肪族烃基,更优选可举出碳原子数7~10的芳香族烃基,进一步优选可举出苄基、及2-苯基乙基。

[0143] 从得到均衡性良好地具备折射率及柔软性的固化物的观点考虑,上述式(1)中,优选X表示羧基,并且R表示甲基、苯基、或2-苯基乙基。

[0144] (6)式中的R'

[0145] 上述式(1)中,R'表示氢原子或甲基。R'构成上述式(1)中的硫代(甲基)丙烯酰基。

[0146] 更具体而言,R'表示氢原子的情况下,上述式(1)包含硫代丙烯酰基($-\text{SC}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$)。另外,R'表示甲基的情况下,上述式(1)包含硫代甲基丙烯酰基($-\text{SC}(=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$)。

[0147] 上述式(1)所示的化合物根据m的值及n的值而具备1个以上的硫代(甲基)丙烯酰

基。即,上述式(1)中,可以包含1个R',也可以包含多个(2个以上)R'。上述式(1)中包含多个R'的情况下,各R'可以彼此相同,另外,可以彼此不同。优选各R'彼此相同。

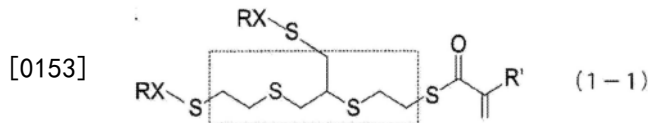
[0148] (7)具体例

[0149] 作为上述式(1)所示的化合物,优选可举出式(1)中的有机基团A为GST残基的化合物、及式(1)中的A为FSH残基的化合物。作为上述式(1)所示的化合物,更优选可举出式(1)中的A为GST残基的化合物。

[0150] 作为式(1)中的有机基团A为GST残基的化合物,例如,可举出下式(1-1)所示的化合物、及下式(1-2)所示的化合物。

[0151] [化学式11]

[0152] 化学式11



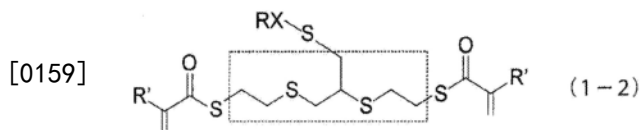
[0154] (式(1-1)中,S、X、R及R'表示与式(1)的S、X、R及R'相同的含义。式(1-1)中,由虚线包围的部分表示式(1)的有机基团A(m+n=3)。

[0155] 上述式(1-1)中,在上述式(1)的有机基团A(GST残基)的3个连接键(m+n)中的2个连接键上键合有SXR基,在1个连接键上键合有硫代(甲基)丙烯酰基。即,上述式(1-1)所示的化合物是上述式(1)的m为2、n为1的化合物。以下,有时将上述式(1-1)所示的化合物称为GST的单硫代(甲基)丙烯酰基改性体(二SXR改性体)。

[0156] 上述式(1-1)所示的化合物(GST的单硫代(甲基)丙烯酰基改性体)具有1个硫代(甲基)丙烯酰基。因此,上述式(1-1)所示的化合物通过进行自由基聚合(后述),从而形成直链(线性)结构。

[0157] 另外,上述式(1-1)所示的化合物(GST的单硫代(甲基)丙烯酰基改性体)具有2个SXR基。因此,根据上述式(1-1)所示的化合物,能够得到兼具优异的折射率及固化性和优异的柔软性的树脂固化物。

[0158] [化学式12]



[0160] (式(1-2)中,S、X、R及R'表示与式(1)的S、X、R及R'相同的含义。式(1-2)中,由虚线包围的部分表示式(1)的有机基团A(m+n=3)。

[0161] 在上述式(1-2)中,在上述式(1)的有机基团A(GST残基)的3个连接键(m+n)中的1个连接键上键合有SXR基,在2个连接键上键合有硫代(甲基)丙烯酰基。即,上述式(1-2)所示的化合物是上述式(1)的m为1、n为2的化合物。以下,有时将上述式(1-2)所示的化合物称为GST的二硫代(甲基)丙烯酰基改性体(单SXR改性体)。

[0162] 上述式(1-2)所示的化合物(GST的二硫代(甲基)丙烯酰基改性体)具有2个硫代(甲基)丙烯酰基。因此,上述式(1-2)所示的化合物通过自由基聚合(后述)而形成二维交联结构。

[0163] 另外,上述式(1-2)所示的化合物(GST的二硫代(甲基)丙烯酰基改性体)具有1个

SXR基。因此,根据上述式(1-2)所示的化合物,能够得到兼具优异的折射率及固化性和优异的柔软性的树脂固化物。

[0164] 上述式(1)所示的化合物可单独使用或并用两种以上。

[0165] 并且,上述式(1)所示的化合物为具有特定结构的新型化合物。通过上述的化合物,能够得到兼具折射率和柔软性的树脂固化物(后述)。因此,如后文详细陈述的,上述式(1)所示的化合物优选作为聚合性化合物使用。

[0166] 需要说明的是,对于上述式(1)所示的化合物的制造方法,在后文陈述。

[0167] 2. 聚合性组合物

[0168] (1) 聚合性化合物

[0169] 聚合性组合物为能够进行自由基聚合的原料组合物。聚合性组合物包含能够进行自由基聚合的化合物(以下,记为聚合性化合物)。

[0170] (a) 上述式(1)所示的化合物

[0171] 作为聚合性化合物,可举出上述式(1)所示的化合物(部分硫代(甲基)丙烯酰基改性体)。即,聚合性组合物包含上述式(1)所示的化合物(部分硫代(甲基)丙烯酰基改性体)作为聚合性化合物。这些可以单独使用或并用两种以上。

[0172] 作为聚合性化合物,优选可举出由上述式(1)表示、且有机基团A为GST残基的化合物。另外,作为聚合性化合物,优选还可举出由上述式(1)表示、且有机基团A为FSH残基的化合物。从折射率及柔软性的观点考虑,作为聚合性化合物,更优选单独使用由上述式(1)表示且有机基团A为GST残基的化合物。

[0173] 作为聚合性化合物,从折射率及柔软性的观点考虑,进一步优选可举出上述式(1-1)所示的化合物(GST的单硫代(甲基)丙烯酰基改性体)、及上述式(1-2)所示的化合物(GST的二硫代(甲基)丙烯酰基改性体)。它们可单独使用或并用。

[0174] 作为聚合性化合物,从折射率及柔软性的观点考虑,优选可举出上述式(A)中 $n=1$ 的聚合性化合物。即,聚合性组合物优选包含上述式(A)中 $n=1$ 的聚合性化合物。更优选地,聚合性组合物包含GST的单硫代(甲基)丙烯酰基改性体。

[0175] 作为聚合性化合物,从折射率及柔软性的观点考虑,更优选将上述式(A)中 $n=1$ 的聚合性化合物与上述式(A)中 $n=2$ 的聚合性化合物并用。进一步优选并用GST的单硫代(甲基)丙烯酰基改性体、及GST的二硫代(甲基)丙烯酰基改性体。

[0176] 即,从折射率及柔软性的观点考虑,聚合性组合物优选并用GST的单硫代(甲基)丙烯酰基改性体和GST的二硫代(甲基)丙烯酰基改性体作为聚合性化合物。

[0177] 在聚合性组合物中,上述式(1)所示的化合物(部分硫代(甲基)丙烯酰基改性体)的含有比例(总量)根据目的及用途而适当设定。

[0178] 更具体地,相对于聚合性组合物的总量而言,从柔软性的观点考虑,上述式(1)所示的化合物的含有比例(总质量)例如为1质量%以上,优选为10质量%以上,更优选为20质量%以上,进一步优选为40质量%以上,进一步优选为50质量%以上,尤其优选为60质量%以上。另外,相对于聚合性组合物的总量而言,从柔软性的观点考虑,上述式(1)所示的化合物的含有比例(总摩尔)例如为100质量%以下,优选为99质量%以下,更优选为95质量%以下,进一步优选为90质量%以下,进一步优选为85质量%以下,尤其优选为80质量%以下。

[0179] 另外,聚合性组合物并用GST的单硫代(甲基)丙烯酰基改性体和GST的二硫代(甲

基) 丙烯酰基改性体作为上述式 (1) 所示的化合物的情况下, 它们的含有比例根据目的及用途而适当设定。

[0180] 例如, 相对于聚合性化合物 (上述式 (1) 所示的化合物、及其他聚合性化合物 (后述)) 的总摩尔而言, 从柔软性的观点考虑, GST 的单硫代 (甲基) 丙烯酰基改性体的含有比例例如为 0.1 摩尔% 以上, 优选为 1 摩尔% 以上。另外, 相对于聚合性化合物的总摩尔而言, 从柔软性的观点考虑, GST 的单硫代 (甲基) 丙烯酰基改性体的含有比例例如为 99 摩尔% 以下, 优选为 90 摩尔% 以下。

[0181] 另外, 相对于聚合性化合物的总摩尔而言, 从柔软性的观点考虑, GST 的二硫代 (甲基) 丙烯酰基改性体的含有比例例如为 0.1 摩尔% 以上, 优选为 1 摩尔% 以上。另外, 相对于聚合性化合物的总摩尔而言, 从柔软性的观点考虑, GST 的二硫代 (甲基) 丙烯酰基改性体的含有比例例如为 99 摩尔% 以下, 优选为 90 摩尔% 以下。

[0182] 另外, 例如, 相对于 GST 的单硫代 (甲基) 丙烯酰基改性体与 GST 的二硫代 (甲基) 丙烯酰基改性体的总摩尔而言, 从柔软性的观点考虑, GST 的单硫代 (甲基) 丙烯酰基改性体例如为 25 摩尔% 以上, 优选为 50 摩尔% 以上。另外, 相对于 GST 的单硫代 (甲基) 丙烯酰基改性体与 GST 的二硫代 (甲基) 丙烯酰基改性体的总摩尔而言, 从固化性的观点考虑, GST 的单硫代 (甲基) 丙烯酰基改性体通常小于 100 摩尔%。

[0183] 另外, 相对于 GST 的单硫代 (甲基) 丙烯酰基改性体与 GST 的二硫代 (甲基) 丙烯酰基改性体的总摩尔而言, 从固化性的观点考虑, GST 的二硫代 (甲基) 丙烯酰基改性体通常大于 0 摩尔%。另外, 相对于 GST 的单硫代 (甲基) 丙烯酰基改性体与 GST 的二硫代 (甲基) 丙烯酰基改性体的总摩尔而言, 从柔软性的观点考虑, GST 的二硫代 (甲基) 丙烯酰基改性体例如为 75 摩尔% 以下, 优选为 50 摩尔% 以下。

[0184] 另外, 相对于 GST 的单硫代 (甲基) 丙烯酰基改性体 100 摩尔而言, 从固化性的观点考虑, GST 的二硫代 (甲基) 丙烯酰基改性体的摩尔量例如为 10 摩尔以上, 优选为 20 摩尔以上。另外, 相对于 GST 的单硫代 (甲基) 丙烯酰基改性体 100 摩尔而言, 从柔软性的观点考虑, GST 的二硫代 (甲基) 丙烯酰基改性体的摩尔量例如为 50 摩尔以下, 优选为 40 摩尔以下。

[0185] 另外, 从固化性的观点考虑, 在上述式 (1) 所示的化合物的总量中, 平均 (甲基) 丙烯酰基数例如大于 1.0 个。

[0186] 另外, 从柔软性的观点考虑, 在上述式 (1) 所示的化合物的总量中, 平均 (甲基) 丙烯酰基数例如小于 1.5 个, 优选为 1.4 个以下, 更优选为 1.35 个以下。

[0187] 并且, 这样的聚合性组合物包含上述式 (1) 所示的化合物。因此, 根据聚合性组合物, 能够得到兼具优异的折射率及固化性和优异的柔软性的树脂固化物。

[0188] 并且, 包含这样的部分硫代 (甲基) 丙烯酰基改性体的聚合性组合物例如在上述式 (1) 所示的化合物的制造 (后述) 中可作为反应产物 (反应生成组合物) 得到。

[0189] (b) 其他聚合性化合物

[0190] 聚合性组合物除了包含上述式 (1) 所示的化合物 (部分硫代 (甲基) 丙烯酰基改性体) 以外, 根据需要还可包含其他聚合性化合物。

[0191] 作为其他聚合性化合物, 例如, 可举出 3 官能以上的含硫多硫醇的全部巯基形成硫代 (甲基) 丙烯酰基而成的化合物。

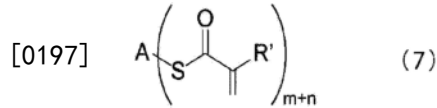
[0192] 以下, 有时将这样的化合物称为完全硫代 (甲基) 丙烯酰基改性体。

[0193] 在完全硫代(甲基)丙烯酸酯基改性体中,硫代(甲基)丙烯酸酯基与上述式(1)的有机基团A的全部连接键(m+n)键合(加成)。

[0194] 作为完全硫代(甲基)丙烯酸酯基改性体,例如,可举出下式(7)所示的化合物。

[0195] [化学式13]

[0196] 化学式13



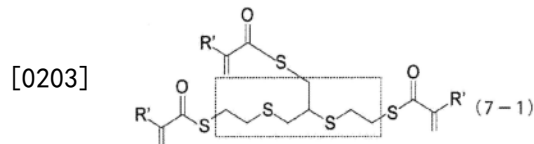
[0198] (式(7)中,A、S、R'、m及n表示与式(1)的A、S、R'、m及n相同的含义。)

[0199] 作为上述式(7)所示的化合物,优选可举出式(7)中的有机基团A为GST残基的化合物、及式(7)中的有机基团A为FSH残基的化合物。

[0200] 作为上述式(7)所示的化合物,更优选可举出式(7)中的A为GST残基的化合物。作为这样的化合物,例如,可举出下式(7-1)所示的化合物。

[0201] [化学式14]

[0202] 化学式14



[0204] (式(7-1)中,S及R'表示与式(1)的S及R'相同的含义。式(7-1)中,由虚线包围的部分表示式(1)的有机基团A(m+n=3)。

[0205] 在上述式(7-1)中,硫代(甲基)丙烯酸酯基与上述式(1)的有机基团A(GST残基)的全部3个连接键(m+n)键合。

[0206] 即,上述式(7-1)所示的化合物是上述式(1)的m为0、n为3的化合物。以下,有时将上述式(7-1)所示的化合物称为GST的三硫代(甲基)丙烯酸酯基改性体。

[0207] 作为GST的三硫代(甲基)丙烯酸酯基改性体,例如,可举出1,8-双(甲基)丙烯酸酯基硫基-(4-(甲基)丙烯酸酯基硫基甲基-3,6-二硫杂辛烷)(GST(M)A)。从折射率及柔软性的观点考虑,作为GST的三硫代(甲基)丙烯酸酯基改性体,优选可举出1,8-双丙烯酸酯基硫基-(4-丙烯酸酯基硫基甲基-3,6-二硫杂辛烷)(GSTA)。需要说明的是,1,8-双(甲基)丙烯酸酯基硫基-(4-(甲基)丙烯酸酯基硫基甲基-3,6-二硫杂辛烷)例如可基于日本特开平4-29967号公报的记载而合成。

[0208] 完全硫代(甲基)丙烯酸酯基改性体可单独使用或并用两种以上。

[0209] 完全硫代(甲基)丙烯酸酯基改性体具有3个以上(m+n个)的硫代(甲基)丙烯酸酯基。因此,完全硫代(甲基)丙烯酸酯基改性体通过自由基聚合(后述)而形成三维交联结构。

[0210] 得到完全硫代(甲基)丙烯酸酯基改性体的方法没有特别限制。例如,完全硫代(甲基)丙烯酸酯基改性体可以在上述式(1)所示的化合物的合成反应(后述)中作为副产物得到。另外,完全硫代(甲基)丙烯酸酯基改性体例如可按照日本特开平4-29967号公报中记载的方法而得到。

[0211] 并且,包含完全硫代(甲基)丙烯酸酯基改性体的聚合性组合物例如在上述式(1)所示的化合物的制造中可作为反应产物(反应生成组合物)得到。

[0212] 在聚合性组合中,完全硫代(甲基)丙烯酸酯基改性体的含有比例根据目的及用途而适当设定。

[0213] 例如,相对于聚合性化合物的总摩尔而言,完全硫代(甲基)丙烯酸酯基改性体的含有比例(总摩尔)通常为0摩尔%以上,优选为0.1摩尔%以上。另外,相对于聚合性化合物的总摩尔而言,完全硫代(甲基)丙烯酸酯基改性体的含有比例(总量)例如为80摩尔%以下,优选为50摩尔%以下,更优选为20摩尔%以下。

[0214] 另外,相对于上述式(1)所示的化合物(部分硫代(甲基)丙烯酸酯基改性体)的总量100质量份而言,上述式(7)所示的化合物(完全硫代(甲基)丙烯酸酯基改性体)的含有比例(总量)通常为0质量份以上,优选为0.1质量份以上。另外,相对于上述式(1)所示的化合物(部分硫代(甲基)丙烯酸酯基改性体)的总量100质量份而言,上述式(7)所示的化合物(完全硫代(甲基)丙烯酸酯基改性体)的含有比例(总量)例如为500质量份以下,优选为100质量份以下,更优选为50质量份以下,进一步优选为20质量份以下。

[0215] 另外,在上述式(1)所示的化合物(部分硫代(甲基)丙烯酸酯基改性体)与上述式(7)所示的化合物(完全硫代(甲基)丙烯酸酯基改性体)的总量中,从固化性的观点考虑,平均(甲基)丙烯酸酯基数例如大于1.0个。

[0216] 另外,在上述式(1)所示的化合物(部分硫代(甲基)丙烯酸酯基改性体)与上述式(7)所示的化合物(完全硫代(甲基)丙烯酸酯基改性体)的总量中,从柔软性的观点考虑,平均(甲基)丙烯酸酯基数例如小于1.5个,优选为1.3个以下。平均(甲基)丙烯酸酯基数在上述范围内时,能够得到尤其柔软的树脂固化物。因此,能够将树脂固化物特别合适地作为粘合剂使用。

[0217] 另外,作为其他聚合性化合物,例如,可举出单官能(甲基)丙烯酸酯及/或多官能(甲基)丙烯酸酯。即,聚合性组合可包含单官能(甲基)丙烯酸酯及/或多官能(甲基)丙烯酸酯。

[0218] 为了获得与用途对应的所期望的物性,聚合性组合优选包含单官能(甲基)丙烯酸酯及/或多官能(甲基)丙烯酸酯。

[0219] 作为单官能(甲基)丙烯酸酯,可举出含芳香环的单(甲基)丙烯酸酯、及不含芳香环的单(甲基)丙烯酸酯。

[0220] 作为含芳香环的单(甲基)丙烯酸酯,例如,可举出(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、苯氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸壬基苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸(邻,间或对)苯氧基苄酯(POB-(M)A)、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸壬基苯氧基乙基四氢糠酯、及(甲基)丙烯酸1-萘基甲酯。这些可以单独使用或并用两种以上。

[0221] 作为不含芳香环的单(甲基)丙烯酸酯,例如,可举出(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯(2EH(M)A)、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸异硬脂酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸3-氯-2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯、己内酯改性(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸二环

戊酯、及(甲基)丙烯酸二环戊烯氧基乙酯。这些可以单独使用或并用两种以上。

[0222] 这些单官能(甲基)丙烯酸酯可单独使用或并用两种以上。作为单官能(甲基)丙烯酸酯,优选可举出含芳香环的单(甲基)丙烯酸酯的单独使用、及不含芳香环的单(甲基)丙烯酸酯的单独使用。

[0223] 另外,作为单官能(甲基)丙烯酸酯,从折射率及柔软性的观点考虑,优选可举出含芳香环的单(甲基)丙烯酸酯,更优选可举出(甲基)丙烯酸(邻,间或对)苯氧基苄酯(POB-(M)A),进一步优选可举出丙烯酸(邻,间或对)苯氧基苄酯(POB-A),从柔软性的观点考虑,尤其优选可举出丙烯酸邻苯氧基苄酯。

[0224] 另外,作为单官能(甲基)丙烯酸酯,从粘合性(低Tg)的观点考虑,优选可举出不含芳香环的单(甲基)丙烯酸酯,更优选可举出(甲基)丙烯酸2-乙基己酯(2EH(M)A),进一步优选可举出丙烯酸2-乙基己酯(2EHA)。

[0225] 在聚合性组合物中,单官能(甲基)丙烯酸酯的含有比例根据目的及用途而适当设定。

[0226] 例如,相对于聚合性化合物的总摩尔而言,单官能(甲基)丙烯酸酯的含有比例(总量)例如为0摩尔%以上,优选为5摩尔%以上。另外,相对于聚合性化合物的总摩尔而言,单官能(甲基)丙烯酸酯的含有比例(总量)例如为80摩尔%以下,优选为50摩尔%以下。

[0227] 另外,相对于上述式(1)所示的化合物(部分硫代(甲基)丙烯酰基改性体)的总量100质量份而言,单官能(甲基)丙烯酸酯的含有比例(总量)例如为0质量份以上,优选为5质量份以上。另外,相对于上述式(1)所示的化合物(部分硫代(甲基)丙烯酰基改性体)的总量100质量份而言,单官能(甲基)丙烯酸酯的含有比例(总量)例如为500质量份以下,优选为200质量份以下。

[0228] 作为多官能(甲基)丙烯酸酯,例如,可举出2官能(甲基)丙烯酸酯、及3官能以上的(甲基)丙烯酸酯。

[0229] 作为2官能(甲基)丙烯酸酯,例如,可举出1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、3-甲基-1,5-戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、2-甲基-1,8-辛二醇二(甲基)丙烯酸酯、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、及三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯-二(甲基)丙烯酸酯。这些可以单独使用或并用两种以上。

[0230] 作为3官能以上的(甲基)丙烯酸酯,例如,可举出三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二(三羟甲基)丙烷四(甲基)丙烯酸酯、及二季戊四醇-聚(甲基)丙烯酸酯。这些可以单独使用或并用两种以上。

[0231] 这些多官能(甲基)丙烯酸酯可单独使用或并用两种以上。

[0232] 在聚合性组合物中,多官能(甲基)丙烯酸酯的含有比例根据目的及用途而适当设定。

[0233] 例如,相对于聚合性化合物的总摩尔而言,多官能(甲基)丙烯酸酯的含有比例(总量)例如为0摩尔%以上,优选为3摩尔%以上。另外,相对于聚合性化合物的总摩尔而言,多官能(甲基)丙烯酸酯的含有比例(总量)例如为50摩尔%以下,优选为20摩尔%以下。

[0234] 另外,相对于上述式(1)所示的化合物(部分硫代(甲基)丙烯酰基改性体)的总量100质量份而言,多官能(甲基)丙烯酸酯的含有比例(总量)例如为0质量份以上,优选为3质量份以上。另外,相对于上述式(1)所示的化合物(部分硫代(甲基)丙烯酰基改性体)的总量100质量份而言,多官能(甲基)丙烯酸酯的含有比例(总量)例如为100质量份以下,优选为50质量份以下。

[0235] 另外,作为其他聚合性化合物,例如,也可举出苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基联苯、及二乙烯基苯。这些可以单独使用或并用两种以上。另外,它们的含有比例根据目的及用途而适当设定。

[0236] 其他聚合性化合物可单独使用或并用两种以上。作为其他聚合性化合物,优选可举出完全硫代(甲基)丙烯酰基改性体及单官能(甲基)丙烯酸酯。

[0237] 例如,在后述的成型体领域中,从固化性及固化性的观点考虑,作为其他聚合性化合物,优选可举出完全硫代(甲基)丙烯酰基改性体。

[0238] 另外,例如,在后述的粘合剂的领域中,从折射率及粘合性的观点考虑,作为其他聚合性化合物,优选可举出单官能(甲基)丙烯酸酯(不包括甲基丙烯酸甲酯。)

[0239] 在聚合性组合中,其他聚合性化合物的含有比例根据目的及用途而适当设定。例如,相对于聚合性化合物的总摩尔而言,其他聚合性化合物的含有比例(总量)例如为0摩尔%以上,优选为5摩尔%以上。另外,相对于聚合性化合物的总摩尔而言,其他聚合性化合物的含有比例(总量)例如为80摩尔%以下,优选为50摩尔%以下。

[0240] 另外,相对于上述式(1)所示的化合物(部分硫代(甲基)丙烯酰基改性体)的总量100质量份而言,其他聚合性化合物的含有比例(总量)例如为0质量份以上,优选为5质量份以上。另外,相对于上述式(1)所示的化合物(部分硫代(甲基)丙烯酰基改性体)的总量100质量份而言,其他聚合性化合物的含有比例(总量)例如为500质量份以下,优选为200质量份以下。

[0241] (2) 添加剂

[0242] 聚合性组合物根据需要可包含添加剂作为不进行自由基聚合的成分。作为添加剂,例如,可举出增塑剂、自由基聚合引发剂、交联剂、硅烷偶联剂、消泡剂、流平剂、防霉剂、防锈剂、消光剂、阻燃剂、触变剂、赋粘剂、增粘剂、润滑剂、抗静电剂、表面活性剂、反应延迟剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、防水解剂、耐候稳定剂、耐热稳定剂、染料、无机颜料、有机颜料、防粘剂、无机填料及有机填料。这些可以单独使用或并用两种以上。添加剂的添加量及添加时机根据目的及用途而适当设定。

[0243] 作为添加剂,优选可举出增塑剂。即,聚合性组合物优选包含增塑剂。

[0244] 作为增塑剂,例如,可举出3官能以上的含硫多硫醇的全部巯基形成SXR基而成的化合物。

[0245] 以下,有时将这样的化合物称为硫代(甲基)丙烯酰基未改性体。

[0246] 在硫代(甲基)丙烯酰基未改性体中,硫代(甲基)丙烯酰基没有与上述式(1)的有机基团A的任意连接键键合(加成),SXR基与上述式(1)的有机基团A的全部连接键(m+n)键合(加成)。

[0247] 作为硫代(甲基)丙烯酰基未改性体,例如,可举出下式(4)所示的化合物。

[0248] [化学式15]

[0249] 化学式15

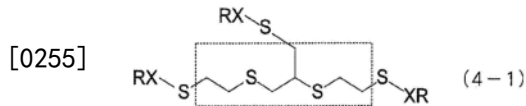
[0250] $A-(SXR)_{m+n}$ (4)

[0251] (式(4)中,A、S、X、R、m及n分别表示与式(1)的A、S、X、R、m及n相同的含义。)

[0252] 作为上述式(4)所示的化合物,优选可举出式(4)中的有机基团A为GST残基的化合物、及式(4)中的有机基团A为FSH残基的化合物。作为上述式(4)所示的化合物,更优选可举出式(4)中的有机基团A为GST残基的化合物。作为这样的化合物,例如,可举出下式(4-1)所示的化合物。

[0253] [化学式16]

[0254] 化学式16



[0256] (式(4-1)中,S、X及R表示与式(1)的S、X及R相同的含义。式(4-1)中,由虚线包围的部分表示式(1)的有机基团A(m+n=3)。

[0257] 在上述式(7-1)中,SXR基与上述式(1)的有机基团A(GST残基)的全部3个连接键(m+n)键合。即,上述式(4-1)所示的化合物是上述式(1)的m为3、n为0的化合物。以下,有时将上述式(4-1)所示的化合物称为GST的硫代(甲基)丙烯酰基未改性体。

[0258] 作为GST的硫代(甲基)丙烯酰基未改性体,例如,可举出4-苄基硫基甲基-1,8-双苄基硫基-3,6-二硫杂辛烷(Bn-GST)、4-苯甲酰基硫基甲基-1,8-双苯甲酰基硫基-3,6-二硫杂辛烷(Bz-GST)、及4-乙酰基硫基甲基-1,8-双乙酰基硫基-3,6-二硫杂辛烷(Ac-GST)。另外,作为GST的硫代(甲基)丙烯酰基未改性体,例如,也可举出4-(3-苯基丙酰基)硫基甲基-1,8-双(3-苯基丙酰基)硫基-3,6-二硫杂辛烷(PP-GST)、及4-苯基乙酰基硫基甲基-1,8-双苯基乙酰基硫基-3,6-二硫杂辛烷(PA-GST)。

[0259] 硫代(甲基)丙烯酰基未改性体可单独使用或并用两种以上。

[0260] 硫代(甲基)丙烯酰基未改性体具有3个以上(m+n个)的SX R基。因此,硫代(甲基)丙烯酰基未改性体可作为不进行自由基聚合的增塑剂使用。

[0261] 得到硫代(甲基)丙烯酰基未改性体的方法没有特别限制。例如,硫代(甲基)丙烯酰基未改性体例如可在上述式(1)所示的化合物的合成反应(后述)中作为副产物得到。

[0262] 并且,包含硫代(甲基)丙烯酰基未改性体的聚合性组合物例如在上述式(1)所示的化合物的制造中可以作为反应产物(反应生成组合物)得到。

[0263] 另外,作为增塑剂,除了上述硫代(甲基)丙烯酰基未改性体以外,也可举出已知的增塑剂。作为已知的增塑剂,例如,可举出苯甲酸酯、邻苯二甲酸酯、对苯二甲酸酯、间苯二甲酸酯、己二酸酯、癸二酸酯、偏苯三甲酸酯、均苯四甲酸酯、磷酸酯、环氧酯、二醇酯、及蜡。这些可以单独使用或并用两种以上。

[0264] 作为增塑剂,优选可举出硫代(甲基)丙烯酰基未改性体。若增塑剂包含硫代(甲基)丙烯酰基未改性体,则增塑剂能够提高树脂固化物(后述)的柔软性,并且能够抑制树脂固化物(后述)的折射率的降低、或提高折射率。

[0265] 在聚合性组合物中,增塑剂(优选为硫代(甲基)丙烯酰基未改性体)的含有比例根据目的及用途而适当设定。

[0266] 例如,相对于聚合性化合物的总摩尔而言,增塑剂(优选为硫代(甲基)丙烯酰基未

改性体)的含有比例例如为0摩尔%以上,优选为5摩尔%以上。另外,相对于聚合性化合物的总摩尔而言,增塑剂(优选为硫代(甲基)丙烯酰基未改性体)的含有比例例如为80摩尔%以下,优选为50摩尔%以下。

[0267] 另外,相对于上述式(1)所示的化合物(部分硫代(甲基)丙烯酰基改性体)的总量100质量份而言,增塑剂(优选为硫代(甲基)丙烯酰基未改性体)的含有比例例如为0质量份以上,优选为5质量份以上。另外,相对于上述式(1)所示的化合物(部分硫代(甲基)丙烯酰基改性体)的总量100质量份而言,增塑剂(优选为硫代(甲基)丙烯酰基未改性体)的含有比例例如为500质量份以下,优选为50质量份以下。

[0268] (3) 用途

[0269] 通过上述的聚合性组合物(未固化的树脂),能够得到兼具优异的折射率及固化性和优异的柔软性的树脂固化物。

[0270] 因此,上述的聚合性组合物可在各种产业领域中合适地使用。因此,上述的聚合性组合物(未固化的树脂)可作为光学用聚合性组合物合适地使用。

[0271] 作为聚合性组合物的用途,例如,可举出粘接剂。粘接剂为未固化的树脂组合物,通过固化而形成粘接剂固化物(后述的树脂固化物)。粘接剂固化物使被粘物进行粘接。作为粘接剂的被粘物,没有特别限制,例如,可举出纸、布及皮革、树脂片材、橡胶片材、发泡体、金属箔、玻璃及木材。

[0272] 这样的粘接剂包含上述的聚合性组合物。即,通过上述的粘接剂,可得到具有优异的折射率和优异的柔软性的树脂固化物。因此,上述的粘接剂可合适地用作光学用粘接剂。

[0273] 需要说明的是,聚合性组合物的用途不限于粘接剂。

[0274] 作为聚合性组合物的其他用途,例如,可举出涂层剂及涂料,优选可举出光学用涂层剂及光学用涂料。

[0275] 另外,作为聚合性组合物的其他用途,可举出成型品材料、及粘合剂材料,优选可举出光学用成型品材料、及光学用粘合剂材料。

[0276] 3. 化合物的制造方法、及聚合性组合物的制造方法

[0277] (1) 原料

[0278] 上述式(1)所示的化合物例如通过上述的3官能以上的含硫多硫醇、用于形成上述式(1)中的SXR基的第1改性剂、与用于形成上述式(1)中的硫代(甲基)丙烯酰基的第2改性剂的反应而合成。

[0279] (a) 多硫醇

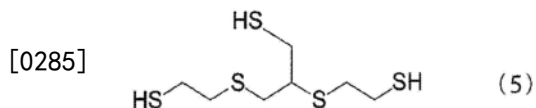
[0280] 作为多硫醇,可举出上述的3官能以上的含硫多硫醇。即,多硫醇为包含硫原子的 $m+n$ 价($m+n$ 表示3以上的整数。)的多硫醇。

[0281] 更具体而言,作为多硫醇,例如,可举出上述的含硫三硫醇、上述的含硫四硫醇、上述的含硫五硫醇、上述的含硫六硫醇、及上述的含硫八硫醇。作为多硫醇,从获得容易性及反应性的观点考虑,优选可举出上述的含硫三硫醇、及上述的含硫四硫醇。

[0282] 作为含硫三硫醇,从获得容易性及反应性的观点考虑,更优选可举出4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷(GST)。4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷(GST)例如由下式(5)表示。

[0283] [化学式17]

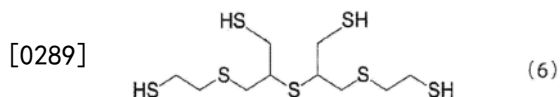
[0284] 化学式17



[0286] 作为含硫四硫醇,从获得容易性及反应性的观点考虑,更优选可举出5,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷(FSH)。5,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷(FSH)例如由下式(6)表示。

[0287] [化学式18]

[0288] 化学式18



[0290] 多硫醇可单独使用或并用两种以上。多硫醇优选单独使用。作为多硫醇,优选可举出上述式(5)所示的多硫醇的单独使用、及上述式(6)所示的多硫醇的单独使用。换言之,多硫醇更优选由上述式(5)或上述式(6)表示。

[0291] 作为多硫醇,从获得容易性及反应性的观点考虑,进一步优选可举出含硫三硫醇,尤其优选可举出上述式(5)所示的多硫醇(4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷(GST))。

[0292] (b) 第1改性剂

[0293] 第1改性剂是将上述的多硫醇的分子末端封端、不形成(甲基)丙烯酰基的化合物。换言之,第1改性剂是使上述的3官能以上的含硫多硫醇的巯基改性为SXR基的化合物。

[0294] 作为第1改性剂,例如,可举出下式(8)所示的化合物。

[0295] [化学式19]

[0296] 化学式19

[0297] Y-XR (8)

[0298] (式(8)中,X及R表示与式(1)的X及R相同的含义。Y表示卤素或羟基。)

[0299] 在上述式(8)中,X及R表示与式(1)的X及R相同的含义。Y表示卤素或羟基。作为卤素,例如,可举出氟、氯、溴及碘。作为卤素,优选可举出氯及溴。

[0300] 在上述式(8)中,Y为卤素、X为单键的情况下,作为第1改性剂,可举出卤代烃。可举出卤代烷基、卤代芳基及卤代芳烷基。作为卤代烷基,例如,可举出氟甲基、氯甲基、溴甲基、碘甲基、氟乙基、氯乙基、溴乙基及碘乙基。作为卤代芳基,例如,可举出氟苄基、氯苄基、溴苄基及碘苄基。作为卤代芳烷基,例如,可举出氟苄基、氯苄基、溴苄基(苄基溴)及碘苄基。这些可以单独使用或并用两种以上。作为上述的第1改性剂,优选可举出卤代芳烷基,更优选可举出溴苄基(苄基溴)。

[0301] 在上述式(8)中,Y为卤素、X为羰基的情况下,作为第1改性剂,可举出酰卤。作为酰卤,例如,可举出乙酰氟、乙酰氯、乙酰溴、乙酰碘、苯甲酰氟、苯甲酰氯、苯乙酰氯(苯基乙酰氯)、苯丙酰氯(苯基丙酰氯)、苯甲酰溴、及苯甲酰碘。这些可以单独使用或并用两种以上。作为上述的第1改性剂,优选可举出苯甲酰氯、苯乙酰氯(苯基乙酰氯)、及苯丙酰氯(苯基丙酰氯)。

[0302] 在上述式(8)中,Y为羟基、X为羰基的情况下,作为第1改性剂,可举出羧酸。作为羧

酸,例如,可举出单羧酸及其酐。作为单羧酸,例如,可举出脂肪族单羧酸、芳香族单羧酸及芳香脂肪族单羧酸。作为脂肪族单羧酸,例如,可举出乙酸、丙酸、丁酸、己酸、辛酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、2-乙基己酸、环己烷甲酸、及环戊烷甲酸。作为芳香族单羧酸,例如,可举出苯甲酸、及甲苯甲酸。作为芳香脂肪族单羧酸,例如,可举出二苯基乙酸。这些可以单独使用或并用两种以上。作为上述的第1改性剂,优选可举出脂肪族单羧酸及其酐,更优选可举出乙酸及其酐,进一步优选可举出乙酸酐。

[0303] (c) 第2改性剂

[0304] 第2改性剂是将上述的多硫醇的分子末端封端且形成(甲基)丙烯酰基的化合物。换言之,第2改性剂是使上述的3官能以上的含硫多硫醇的巯基改性为硫代(甲基)丙烯酰基的化合物。

[0305] 作为第2改性剂,例如,可举出(甲基)丙烯酰卤及(甲基)丙烯酸酐。作为(甲基)丙烯酰卤,例如,可举出(甲基)丙烯酰氯、(甲基)丙烯酰溴、及(甲基)丙烯酰碘。作为(甲基)丙烯酸酐,可举出丙烯酸酐及甲基丙烯酸酐。这些可以单独使用或并用两种以上。

[0306] 另外,作为第2改性剂,可以以能够形成(甲基)丙烯酰基的组合来并用两种以上的化合物。

[0307] 更具体而言,第2改性剂例如可包含(甲基)丙烯酸和脱水缩合剂。作为脱水缩合剂,例如,可举出咪唑系缩合剂、三嗪系缩合剂、磷系缩合剂、脲鎓系缩合剂、及卤代脲鎓系缩合剂。这些可以单独使用或并用两种以上。

[0308] 另外,第2改性剂例如可包含丙酸衍生物和碱化合物。作为丙酸衍生物,例如,可举出日本特开平4-29967号公报中记载的丙酸衍生物。作为丙酸衍生物,更具体而言,可举出 β -氯丙酸、 β -溴丙酸、 β -羟基丙酸甲磺酰酯、 β -羟基丙酸苯磺酰酯、 β -羟基丙酸甲磺酰酯、 α -甲基- β -氯丙酸、 α -甲基- β -溴丙酸、 α -甲基- β -羟基丙酸甲磺酰酯、 α -甲基- β -羟基丙酸苯磺酰酯、 α -甲基- β -羟基丙酸甲磺酰酯、及它们的酰卤。作为酰卤,更具体而言,可举出 β -氯丙酰氯(3-氯丙酰氯)、 β -溴丙酰氯、 α -甲基- β -氯丙酰氯、及 α -甲基- β -溴丙酰氯。这些可以单独使用或并用两种以上。作为碱,例如,可举出氢氧化钠、氢氧化钾、三乙胺及吡啶。这些可以单独使用或并用两种以上。

[0309] (2) 配合比例及反应条件

[0310] 在上述式(1)所示的化合物的合成中,首先,作为反应原料,将3官能以上的含硫多硫醇、第1改性剂与第2改性剂以适当的比例配合。然后,在适当的条件下,使这些反应原料反应。需要说明的是,反应方法、反应顺序、及反应条件根据反应原料的种类而适当设定。

[0311] 更具体而言,在该方法中,首先,准备上述的3官能以上的含硫多硫醇(包含硫原子的 $m+n$ 价($m+n$ 表示3以上的整数。))的多硫醇(准备工序)。

[0312] 接着,在该方法中,使3官能以上的含硫多硫醇与第1改性剂及第2改性剂反应(反应工序)。

[0313] 在反应工序中,第1改性剂及第2改性剂的反应顺序没有特别限制。例如,可以使3官能以上的含硫多硫醇、与第1改性剂及第2改性剂同时反应。另外,也可以首先使3官能以上的含硫多硫醇与第1改性剂反应,然后,使它们的反应产物与第2改性剂反应。另外,例如,也可以首先使3官能以上的含硫多硫醇与第2改性剂反应,然后,使它们的反应产物与第1改性剂反应。

[0314] 从生产率及反应性的观点考虑,优选首先使3官能以上的含硫多硫醇与第1改性剂反应,然后,使它们的反应产物与第2改性剂反应。

[0315] 即,优选首先利用第1改性剂将3官能以上的含硫多硫醇改性,加成SXR基。然后,利用第2改性剂将它们的反应产物改性,加成硫代(甲基)丙烯酰基。

[0316] 更具体而言,在反应工序中,首先,利用适当的方法使上述的3官能以上的含硫多硫醇与上述的第1改性剂反应(第1反应工序)。

[0317] 第1反应工序中的配合配方、反应方法及反应条件例如根据第1改性剂的种类而适当选择。

[0318] 作为3官能以上的含硫多硫醇与第1改性剂的反应,例如,可举出亲核取代反应、亲核酰基化反应、交叉偶联反应及脱水缩合反应。

[0319] 例如,第1改性剂包含卤代烃的情况下,3官能以上的含硫多硫醇与第1改性剂在已知的碱性化合物的存在下进行亲核取代反应,产生上述式(1)所示的化合物。更具体而言,碱性化合物使3官能以上的含硫多硫醇的质子脱离,产生亲核剂。然后,来自3官能以上的含硫多硫醇的亲核剂与卤代烃进行亲核取代反应。作为碱性化合物,例如,可举出金属醇盐及胺化合物。在这样的反应中,3官能以上的含硫多硫醇与第1改性剂的配合比例基于第1改性剂(卤代烃)中的卤原子相对于含硫多硫醇中的巯基而言的当量比进行调整。

[0320] 第1改性剂(卤代烃)中的卤原子相对于含硫多硫醇中的巯基而言的当量比(卤原子/巯基)例如为0.1以上,优选为0.3以上。另外,第1改性剂(卤代烃)中的卤原子相对于含硫多硫醇中的巯基而言的当量比(卤原子/巯基)例如为0.9以下,优选为0.8以下。

[0321] 第1改性剂包含卤代烃的情况下,亲核取代反应的反应条件根据3官能以上的含硫多硫醇的种类、及第1改性剂的种类而适当选择。

[0322] 例如,反应温度例如为-20℃以上,优选为-10℃以上。另外,反应温度例如为50℃以下,优选为30℃以下。另外,反应时间例如为3小时以上,优选为6小时以上。另外,反应时间例如为48小时以下,优选为24小时以下。另外,3官能以上的含硫多硫醇与第1改性剂可以在没有溶剂的条件下反应,也可以在已知的溶剂下反应。溶剂的种类及添加量可适当设定。另外,3官能以上的含硫多硫醇与第1改性剂可以在没有催化剂的条件下反应,也可以在已知的催化剂下反应。需要说明的是,催化剂的种类及添加量可适当设定。

[0323] 另外,例如,第1改性剂包含酰卤的情况下,3官能以上的含硫多硫醇与第1改性剂在上述的碱性化合物的存在下进行亲核酰基化反应,产生上述式(1)所示的化合物。更具体而言,碱性化合物使3官能以上的含硫多硫醇的质子脱离,产生亲核剂。然后,来自3官能以上的含硫多硫醇的亲核剂与酰卤进行亲核酰基化反应。在这样的反应中,3官能以上的含硫多硫醇与第1改性剂的配合比例基于第1改性剂(酰卤)中的卤原子相对于含硫多硫醇中的巯基而言的当量比进行调整。

[0324] 第1改性剂(酰卤)中的卤原子相对于含硫多硫醇中的巯基而言的当量比(卤原子/巯基)例如为0.1以上,优选为0.3以上。另外,第1改性剂(酰卤)中的卤原子相对于含硫多硫醇中的巯基而言的当量比(卤原子/巯基)例如为0.9以下,优选为0.8以下。

[0325] 第1改性剂包含酰卤的情况下,亲核酰基化反应的反应条件根据3官能以上的含硫多硫醇的种类、及第1改性剂的种类而适当选择。例如,反应温度例如为-20℃以上,优选为-10℃以上。另外,反应温度例如为50℃以下,优选为30℃以下。另外,反应时间例如为3小时

以上,优选为6小时以上。另外,反应时间例如为48小时以下,优选为24小时以下。另外,3官能以上的含硫多硫醇与第1改性剂可以在没有溶剂的条件下反应,也可以在已知的溶剂下反应。溶剂的种类及添加量可适当设定。另外,3官能以上的含硫多硫醇与第1改性剂可以在没有催化剂的条件下反应,也可以在已知的催化剂下反应。需要说明的是,催化剂的种类及添加量可适当设定。

[0326] 另外,例如,第1改性剂包含羧酸的情况下,3官能以上的含硫多硫醇与第1改性剂(羧酸)在上述碱性化合物的存在下进行脱水缩合反应,产生上述式(1)所示的化合物。在这样的反应中,3官能以上的含硫多硫醇与第1改性剂的配合比例基于第1改性剂(羧酸)中的羧基相对于含硫多硫醇中的巯基而言的当量比进行调整。第1改性剂(羧酸)中的羧基相对于含硫多硫醇中的巯基而言的当量比(羧基/巯基)例如为0.1以上,优选为0.5以上。另外,第1改性剂(羧酸)中的羧基相对于含硫多硫醇中的巯基而言的当量比(羧基/巯基)例如为0.9以下,优选为0.8以下。

[0327] 第1改性剂包含羧酸的情况下,脱水缩合反应的反应条件根据3官能以上的含硫多硫醇的种类、及第1改性剂的种类而适当选择。例如,反应温度例如为-20℃以上,优选为-10℃以上。另外,反应温度例如为50℃以下,优选为30℃以下。另外,反应时间例如为3小时以上,优选为6小时以上。另外,反应时间例如为48小时以下,优选为24小时以下。另外,3官能以上的含硫多硫醇与第1改性剂可以在没有溶剂的条件下反应,也可以在已知的溶剂下反应。溶剂的种类及添加量可适当设定。另外,3官能以上的含硫多硫醇与第1改性剂可以在没有催化剂的条件下反应,也可以在已知的催化剂下反应。需要说明的是,催化剂的种类及添加量可适当设定。

[0328] 如上所述,在第1反应工序中,上述的多硫醇的巯基(SH基)的至少一部分被第1改性剂改性,形成SXR基。另外,上述的多硫醇的巯基(SH基)的残部(以下,记为残留巯基)没有被改性而是残留。由此,得到一次反应产物。一次反应产物为第1反应工序中的反应产物。

[0329] 然后,在该方法中,在上述的第1反应工序之后,利用适当的方法,使第1反应工序中的反应产物(一次反应产物)与上述的第2改性剂反应(第2反应工序)。

[0330] 第2反应工序中的配合配方、反应方法及反应条件例如可根据第2改性剂的种类而适当选择。

[0331] 例如,第2改性剂包含(甲基)丙烯酰卤的情况下,一次反应产物的残留巯基与(甲基)丙烯酰卤的卤原子进行缩合反应。由此,形成硫代(甲基)丙烯酰基。在这样的反应中,第2改性剂的配合比例基于第2改性剂((甲基)丙烯酰卤)中的卤原子相对于一次反应产物的残留巯基而言的当量比而调整。

[0332] 第2改性剂((甲基)丙烯酰卤)中的卤原子相对于一次反应产物的残留巯基而言的当量比(卤原子/残留巯基)例如为0.8以上,优选为0.9以上。另外,第2改性剂((甲基)丙烯酰卤)中的卤原子相对于一次反应产物的残留巯基而言的当量比(卤原子/残留巯基)例如为1.5以下,优选为1.3以下。

[0333] 第2改性剂包含(甲基)丙烯酰卤的情况下,反应条件根据3官能以上的含硫多硫醇的种类、第1改性剂的种类、及第2改性剂的种类而适当选择。另外,一次反应产物与第2改性剂可以在没有溶剂的条件下反应,也可以在已知的溶剂下反应。溶剂的种类及添加量可适当设定。另外,一次反应产物与第2改性剂可以在没有催化剂的条件下反应,也可以在已知

的催化剂下反应。需要说明的是,催化剂的种类及添加量可适当设定。

[0334] 例如,第2改性剂包含(甲基)丙烯酸酐的情况下,一次反应产物的残留巯基与(甲基)丙烯酸酐利用已知的方法进行缩合反应。由此,形成硫代(甲基)丙烯酰基。在这样的反应中,第2改性剂的配合比例可基于第2改性剂((甲基)丙烯酸酐)相对于一次反应产物的残留巯基而言的当量比进行调整。

[0335] 第2改性剂((甲基)丙烯酸酐)相对于一次反应产物的残留巯基而言的当量比((甲基)丙烯酸酐/残留巯基)例如为0.8以上,优选为0.9以上。另外,第2改性剂((甲基)丙烯酸酐)相对于一次反应产物的残留巯基而言的当量比((甲基)丙烯酸酐/残留巯基)例如为1.5以下,优选为1.3以下。

[0336] 第2改性剂包含(甲基)丙烯酸酐的情况下,反应条件根据3官能以上的含硫多硫醇的种类、第1改性剂的种类、及第2改性剂的种类而适当选择。另外,一次反应产物与第2改性剂可以在没有溶剂的条件下反应,也可以在已知的溶剂下反应。溶剂的种类及添加量可适当设定。另外,一次反应产物与第2改性剂可以在没有催化剂的条件下反应,也可以在已知的催化剂下反应。需要说明的是,催化剂的种类及添加量可适当设定。

[0337] 例如,第2改性剂包含(甲基)丙烯酸酐的情况下,一次反应产物的残留巯基与(甲基)丙烯酸酐利用已知的方法进行缩合反应。在这样的反应中,第2改性剂的配合比例基于第2改性剂((甲基)丙烯酸酐)相对于一次反应产物的残留巯基而言的当量比而调整。

[0338] 第2改性剂((甲基)丙烯酸酐)相对于一次反应产物的残留巯基而言的当量比((甲基)丙烯酸酐/残留巯基)例如为0.8以上,优选为0.9以上。另外,第2改性剂((甲基)丙烯酸酐)相对于一次反应产物的残留巯基而言的当量比((甲基)丙烯酸酐/残留巯基)例如为1.5以下,优选为1.3以下。

[0339] 第2改性剂包含(甲基)丙烯酸酐的情况下,反应条件根据3官能以上的含硫多硫醇的种类、第1改性剂的种类、及第2改性剂的种类而适当选择。另外,一次反应产物与第2改性剂可以在没有溶剂的条件下反应,也可以在已知的溶剂下反应。溶剂的种类及添加量可适当设定。另外,一次反应产物与第2改性剂可以在没有催化剂的条件下反应,也可以在已知的催化剂下反应。需要说明的是,催化剂的种类及添加量可适当设定。

[0340] 另外,第2改性剂包含(甲基)丙烯酸和脱水缩合剂的情况下,一次反应产物的残留巯基与(甲基)丙烯酸在脱水缩合剂的存在下进行缩合反应。由此,形成硫代(甲基)丙烯酰基。在这样的反应中,第2改性剂的配合比例基于第2改性剂中的(甲基)丙烯酸相对于一次反应产物的残留巯基而言的当量比而调整。

[0341] 第2改性剂中的(甲基)丙烯酸相对于一次反应产物的残留巯基而言的当量比((甲基)丙烯酸/残留巯基)例如为0.8以上,优选为0.9以上。另外,第2改性剂中的(甲基)丙烯酸相对于一次反应产物的残留巯基而言的当量比((甲基)丙烯酸/残留巯基)例如为1.5以下,优选为1.3以下。

[0342] 第2改性剂包含(甲基)丙烯酸和脱水缩合剂的情况下,反应条件根据3官能以上的含硫多硫醇的种类、第1改性剂的种类、及第2改性剂的种类而适当选择。另外,一次反应产物与第2改性剂可以在没有溶剂的条件下反应,也可以在已知的溶剂下反应。溶剂的种类及添加量可适当设定。另外,一次反应产物与第2改性剂可以在没有催化剂的条件下反应,也可以在已知的催化剂下反应。需要说明的是,催化剂的种类及添加量可适当设定。

[0343] 另外,第2改性剂包含丙酸衍生物及碱化合物的情况下,一次反应产物的残留巯基与丙酸衍生物及碱化合物按照日本特开平4-29967号公报中记载的方法进行反应。更具体而言,首先,一次反应产物的残留巯基与丙酸衍生物进行缩合反应。接着,它们的反应产物(缩合物)的卤素被碱化合物处理(脱离处理),形成烯键式不饱和键。由此,形成硫代(甲基)丙烯酰基。在这样的反应中,第2改性剂的配合比例基于第2改性剂中的丙酸衍生物相对于一次反应产物的残留巯基而言的当量比而调整。

[0344] 第2改性剂中的丙酸衍生物相对于一次反应产物的残留巯基而言的当量比(丙酸衍生物/残留巯基)例如为0.8以上,优选为0.9以上。另外,第2改性剂中的丙酸衍生物相对于一次反应产物的残留巯基而言的当量比(丙酸衍生物/残留巯基)例如为1.5以下,优选为1.3以下。

[0345] 第2改性剂包含丙酸衍生物和碱化合物的情况下,反应条件根据3官能以上的含硫多硫醇的种类、第1改性剂的种类、及第2改性剂的种类而适当选择。另外,一次反应产物与第2改性剂可以在没有溶剂的条件下反应,也可以在已知的溶剂下反应。溶剂的种类及添加量可适当设定。另外,一次反应产物与第2改性剂可以在没有催化剂的条件下反应,也可以在已知的催化剂下反应。需要说明的是,催化剂的种类及添加量可适当设定。

[0346] 如上所述,在第2反应工序中,一次反应产物的残留巯基被改性,形成硫代(甲基)丙烯酰基。由此,得到二次反应产物。二次反应产物为第2反应工序中的反应产物。

[0347] 在上述的方法中,3官能以上的含硫多硫醇的一部分巯基被第1改性剂改性。由此,SXR基与3官能以上的含硫多硫醇的残基(有机基团A)键合。

[0348] 另外,在上述的方法中,相对于3官能以上的含硫多硫醇的一部分巯基而言的残部被第2改性剂改性。由此,硫代(甲基)丙烯酰基与3官能以上的含硫多硫醇的残基(有机基团A)键合。

[0349] 结果,利用上述的方法,形成上述式(1)所示的化合物(部分硫代(甲基)丙烯酰基改性体)。

[0350] 即,3官能以上的含硫多硫醇、第1改性剂、与第2改性剂的反应产物包含上述式(1)所示的化合物(部分硫代(甲基)丙烯酰基改性体)。即,3官能以上的含硫多硫醇、第1改性剂、与第2改性剂的反应产物为聚合性组合物。

[0351] 反应产物(聚合性组合物)中的、上述式(1)所示的化合物(部分硫代(甲基)丙烯酰基改性体)的含有比例例如在上述的范围内。另外,根据需要,也可以利用适当的方法将反应产物纯化,将上述式(1)所示的化合物(部分硫代(甲基)丙烯酰基改性体)的含有比例调整至上述的范围内。

[0352] 另外,在上述的反应中,作为副产物,有时形成完全硫代(甲基)丙烯酰基改性体。这样的情况下,上述的反应产物(聚合性组合物)含有完全硫代(甲基)丙烯酰基改性体。

[0353] 反应产物(聚合性组合物)中的、完全硫代(甲基)丙烯酰基改性体的含有比例例如在上述的范围内。另外,根据需要,也可以利用适当的方法将反应产物纯化,将完全硫代(甲基)丙烯酰基改性体的含有比例调整至上述的范围内。

[0354] 另外,在上述的反应中,作为副产物,有时形成硫代(甲基)丙烯酰基未改性体。这样的情况下,上述的反应产物(聚合性组合物)含有硫代(甲基)丙烯酰基未改性体作为增塑剂。

[0355] 反应产物(聚合性组合物)中的、硫代(甲基)丙烯酸酯基未改性体的含有比例例如为上述的范围。另外,根据需要,也可以利用适当的方法将反应产物纯化,将硫代(甲基)丙烯酸酯基未改性体的含有比例调整至上述的范围内。

[0356] 需要说明的是,第1改性剂、第2改性剂、及使它们反应的方法不限于上述。例如,作为3官能以上的含硫多硫醇与第1改性剂的反应,可举出烯-硫醇反应。另外,作为第1改性剂,例如,可举出能够与上述的3官能以上的含硫多硫醇进行烯-硫醇反应的化合物。作为这样的化合物,例如,可举出乙烯基化合物。作为乙烯基化合物,例如,可举出苯乙烯、甲基苯乙烯及丁基苯乙烯。这些可以单独使用或并用两种以上。

[0357] 在作为第1改性剂使用乙烯基化合物的情况下,3官能以上的含硫多硫醇与第1改性剂(乙烯基化合物)在已知的自由基引发剂的存在下进行烯-硫醇反应,使3官能以上的含硫多硫醇的巯基改性成X表示单键、R表示来自乙烯基化合物的烃基的SXR基。

[0358] 4. 树脂固化物

[0359] 树脂固化物通过利用已知的方法使上述的聚合性组合物固化而形成。即,树脂固化物包含上述的聚合性组合物的固化物,优选由上述的聚合性组合物的固化物形成。

[0360] 更具体而言,为了得到树脂固化物,例如对所期望的形状的聚合性组合物照射活性能量射线、及/或对所期望的形状的聚合性组合物进行加热。

[0361] 作为活性能量射线,例如,可举出紫外线及电子束。活性能量射线的波长根据目的及用途而适当设定。累积光量例如为 $0.1\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上。另外,累积光量例如为 $5000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下,优选为 $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下。照度例如为 $0.01\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上。另外,照度例如为 $500\text{mW}/\text{cm}^2$ 以下,优选为 $300\text{mW}/\text{cm}^2$ 以下。

[0362] 加热条件根据目的及用途而适当设定。加热温度例如为 40°C 以上,优选为 50°C 以上。另外,加热温度例如为 200°C 以下,优选为 100°C 以下。加热时间例如为1分钟以上,优选为5分钟以上。另外,加热时间例如为10小时以下,优选为5小时以下。

[0363] 由此,能够使聚合性组合物进行自由基聚合(光自由基聚合及/或热自由基聚合)。即,能够通过活性能量射线及/或热使聚合性组合物固化。结果,得到树脂固化物(聚合性组合物的固化物)。

[0364] 另外,得到树脂固化物的方法不限于上述。例如,可以将上述的聚合性组合物用于2液固化型树脂组合物的制备。更具体而言,使上述的聚合性组合物与含羟基的(甲基)丙烯酸酯反应,制备丙烯酸多元醇。然后,使丙烯酸多元醇(主剂)与已知的固化剂(例如,多异氰酸酯)反应,使其固化。结果,得到上述的树脂固化物。

[0365] 上述的树脂固化物包含上述的聚合性组合物的固化物。并且,上述的聚合性组合物包含上述的化合物。因此,上述的树脂固化物兼具优异的折射率和优异的柔软性。

[0366] 更具体而言,树脂固化物的折射率较高。树脂固化物的折射率例如为1.45以上,优选为1.50以上,更优选为1.55以上,进一步优选为1.60以上,尤其优选为1.61以上。另外,树脂固化物的折射率例如为1.80以下,优选为1.70以下。需要说明的是,折射率按照后述的实施例测定。

[0367] 树脂固化物的 25°C 时的拉伸储能弹性模量(E')较低。树脂固化物的 25°C 时的拉伸储能弹性模量(E')例如为 2000MPa 以下,优选为 1000MPa 以下,更优选为 500MPa 以下,进一步优选为 100MPa 以下,进一步优选为 50MPa 以下,进一步优选为 10MPa 以下,尤其优选为 5MPa 以

下。另外,树脂固化物的25℃时的拉伸储能弹性模量(E')例如为1MPa以上。需要说明的是,拉伸储能弹性模量(E')按照后述的实施例测定。

[0368] 上述的树脂固化物(聚合性组合物的固化物)可在各种产业领域中合适地使用。作为树脂固化物的用途,例如,可举出成型品(树脂成型物)及粘合剂。作为树脂固化物的用途,优选可举出粘合剂。

[0369] 成型品(树脂成型品)通过使聚合性组合物以成为任意形状的方式固化而得到。成型品(树脂成型品)的形状没有特别限制。作为成型品,例如,可举出透镜、膜、片材及板材,优选可举出透镜及膜。

[0370] 粘合剂为固化的聚合性组合物。粘合剂具有较低的玻璃化转变温度(0℃以下),具有粘合性(发粘性)。作为粘合剂的被粘物,没有特别限制,例如,可举出纸、布及皮革、树脂片材、橡胶片材、发泡体、金属箔、玻璃及木材。

[0371] 并且,上述树脂固化物、成型品、膜及粘合剂兼具优异的折射率和优异的柔软性。

[0372] 因此,上述树脂固化物、成型品、膜及粘合剂可在光学领域中合适地使用。更具体而言,上述树脂固化物优选合适地用作光学用树脂固化物。作为使用上述的树脂固化物的领域,例如,可举出光学透明粘接剂、光学元件用涂覆剂、膜状薄膜玻璃用粘合剂、膜状薄膜玻璃用保护膜、液晶显示装置用偏光膜、及有机EL显示装置用偏光膜。上述成型品优选合适地用作光学构件(例如,光学用透镜及光学用光纤)。另外,上述膜可合适地用作光学膜。另外,上述粘合剂优选合适地用作光学用粘合剂。

[0373] 另外,上述的树脂化合物包含硫原子,因此,上述树脂固化物、成型品、膜及粘合剂与金属基材的粘接性优异。因此,上述树脂固化物、成型品、膜及粘合剂例如在建材领域、电子部件领域、半导体领域、构件密封领域、车载部件领域、航空部件领域、及运动用品领域中可合适地使用。作为建材,例如,可举出护墙板材料、屋顶材料、太阳能电池板材料、电池用包装材料、窗材、户外地板材料、照明保护材料、汽车构件、广告牌、及贴纸。作为电子部件,例如,可举出电子材料构件及电气·电子电路用层叠板,更具体而言,例如,可举出柔性覆铜层叠板、覆盖层、接合片材、带有树脂的铜箔、多层印刷布线基板、电容器、填底材料、3D-LSI用芯片间填充材、绝缘片材、散热基板、及散热膜用金属箔粘接剂。需要说明的是,上述各领域为一例,不限于上述。

[0374] 实施例

[0375] 以下的记载中使用的配合比例(含有比例)、物性值、参数等具体的数值可以替换为上述的“具体实施方式”中记载的、与它们对应的配合比例(含有比例)、物性值、参数等相应记载的上限值(定义为“以下”、“小于”的数值)或下限值(定义为“以上”、“大于”的数值)。另外,在以下的记载中,只要没有特别说明,“份”及“%”以质量为准。

[0376] <A.化合物的合成>

[0377] 实施例A1

[0378] (1)第1反应工序

[0379] 向具备搅拌机、温度计、氮导入管线及滴液漏斗的四颈瓶中,装入4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷(3官能含硫多硫醇(GS-T))48.0g(184.3mmol)。接着,向烧瓶中加入二氯甲烷200mL,使GST溶解于二氯甲烷中。

[0380] 接着,一边搅拌一边向烧瓶中缓缓地装入三乙胺41.0g(碱催化剂,405.4mmol)。

[0381] 接着,用冰浴将烧瓶内的溶液冷却。接着,一边将烧瓶内的温度维持在10℃以下,一边向烧瓶中滴加苯甲酰氯51.8g(第1改性剂,368.5mmol)。

[0382] 滴加结束后,取下冰浴,使烧瓶内的温度恢复至室温。另外,将烧瓶内的反应生成液搅拌一晚。由此,形成来自苯甲酰氯的苯甲酰基(式(1)的XR)。

[0383] 然后,向烧瓶内的反应生成液中加入水300mL和二氯甲烷200mL。然后,通过分液操作将有机相分离。接着,用稀盐酸清洗有机相。接着,用饱和碳酸氢钠水溶液清洗有机相。然后,用蒸发仪将有机相中的溶剂蒸馏除去。由此,得到粗产物。

[0384] 用二氯甲烷100mL将粗产物稀释,得到稀释液(溶液)。使稀释液从100mL的硅胶中通过。另外,使用二氯甲烷300mL使稀释液流出。然后,用蒸发仪将流出的稀释液(溶液)浓缩。由此,得到一次反应产物83.4g。一次反应产物为GST的部分苯甲酰化物。

[0385] 需要说明的是,在上述的反应中,GST的巯基(3官能)中,2/3当量份的巯基被苯甲酰化。

[0386] (2) 第2反应工序

[0387] 向具备搅拌机、温度计、氮导入管线及滴液漏斗的四颈瓶中,装入上述的一次反应产物30.0g。接着,向烧瓶中加入二氯甲烷50mL,用二氯甲烷将一次反应产物稀释。

[0388] 接着,利用冰浴将烧瓶内的稀释液冷却。接着,一边将烧瓶内的温度维持在40℃以下,一边向烧瓶中滴加3-氯丙酰氯9.77g(第2改性剂,77.0mmol)。

[0389] 接着,将烧瓶内的反应生成液于室温搅拌48小时。接着,向烧瓶中加入纯水(100mL)。然后,通过分液操作将有机相分离。接着,用饱和碳酸氢钠水溶液(100mL)将有机相清洗2次。然后,用蒸发仪将有机相中的溶剂蒸馏除去。

[0390] 接着,向具备温度计及滴液漏斗的四颈瓶中装入上述的反应产物。另外,向烧瓶中加入4-甲氧基苯酚30mg(阻聚剂)。然后,将烧瓶的内容物于室温搅拌,使4-甲氧基苯酚溶解。

[0391] 接着,利用冰浴将烧瓶内的稀释液冷却。接着,一边将烧瓶内的温度维持在40℃以下,一边向烧瓶中滴加三乙胺(第2改性剂,碱)8.44g(83.4mmol)。接着,将烧瓶内的反应生成液于室温搅拌1小时。由此,对上述的反应产物进行碱处理,形成来自3-氯丙酰氯的丙烯酰基。

[0392] 然后,向烧瓶内的反应生成液中加入1M盐酸(300mL)。然后,通过分液操作将有机相分离。

[0393] 接着,使有机相从硅胶(30mL)中通过。另外,向有机相中添加4-甲氧基苯酚(阻聚剂)30mg。然后,将有机相减压浓缩。

[0394] 由此,得到无色透明的二次反应产物(以下,记为Bz2.0-GST A)32.1g。二次反应产物为GST的苯甲酰化物及丙烯酸化物。

[0395] 需要说明的是,在上述的反应中,GST的巯基(3官能)中,1/3当量份的巯基被丙烯酸化。

[0396] 利用高效液相色谱(HPLC)对二次反应产物进行分析。反应产物为以下述比例包含以下的各成分的聚合性组合物。

[0397] GST的三硫代(甲基)丙烯酰基改性体1.6摩尔%(LC%)

[0398] GST的二硫代(甲基)丙烯酰基改性体15.2摩尔%(LC%)

[0399] GST的单硫代(甲基)丙烯酸酯基改性体41.7摩尔% (LC%)

[0400] GST的硫代(甲基)丙烯酸酯基未改性体41.5摩尔% (LC%)

[0401] 需要说明的是,GST的二硫代(甲基)丙烯酸酯基改性体、及GST的单硫代(甲基)丙烯酸酯基改性体为上述式(1)所示的化合物。另外,GST的三硫代(甲基)丙烯酸酯基改性体为上述式(7)所示的化合物。另外,GST的硫代(甲基)丙烯酸酯基未改性体为上述式(4)所示的化合物。

[0402] GST的三硫代(甲基)丙烯酸酯基改性体、GST的二硫代(甲基)丙烯酸酯基改性体、与GST的单硫代(甲基)丙烯酸酯基改性体的合计中,平均(甲基)丙烯酸酯基数为1.31个。

[0403] 实施例A2

[0404] (1) 第1反应工序

[0405] 向具备搅拌机、温度计、氮导入管线及滴液漏斗的四颈瓶中,装入4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷(3官能含硫多硫醇(GST))48.0g (184.3mmol)。接着,向烧瓶中加入二氯甲烷200mL,使GST溶解于二氯甲烷中。

[0406] 接着,一边搅拌一边向烧瓶中缓缓地装入三乙胺41.0g(碱催化剂,405.4mmol)。

[0407] 接着,用冰浴将烧瓶内的溶液冷却。接着,一边将烧瓶内的温度维持在10℃以下,一边向烧瓶中滴加苯甲酰氯25.9g(第1改性剂,184.3mmol)。

[0408] 滴加结束后,取下冰浴,使烧瓶内的温度恢复至室温。另外,将烧瓶内的反应生成液搅拌一晚。由此,形成来自苯甲酰氯的苯甲酰基(式(1)的XR)。

[0409] 然后,向烧瓶内的反应生成液中加入水300mL和二氯甲烷200mL。然后,通过分液操作将有机相分离。接着,用稀盐酸清洗有机相。接着,用饱和碳酸氢钠水溶液清洗有机相。然后,用蒸发仪将有机相中的溶剂蒸馏除去。由此,得到粗产物。

[0410] 用二氯甲烷100mL将粗产物稀释,得到稀释液(溶液)。使稀释液从100mL的硅胶中通过。另外,使用二氯甲烷300mL使稀释液流出。然后,用蒸发仪将流出的稀释液(溶液)浓缩。由此,得到一次反应产物63.2g。一次反应产物为GST的部分苯甲酰化物。

[0411] 需要说明的是,在上述的反应中,GST的巯基(3官能)中,1/3当量份的巯基被苯甲酰化。

[0412] (2) 第2反应工序

[0413] 向具备搅拌机、温度计、氮导入管线及滴液漏斗的四颈瓶中,装入上述的一次反应产物30.0g。接着,向烧瓶中加入二氯甲烷50mL,用二氯甲烷将一次反应产物稀释。

[0414] 接着,利用冰浴将烧瓶内的稀释液冷却。接着,一边将烧瓶内的温度维持在40℃以下,一边向烧瓶中滴加3-氯丙酰氯25.2g(第2改性剂,199mmol)。

[0415] 接着,将烧瓶内的反应生成液于室温搅拌48小时。接着,向烧瓶中加入纯水(100mL)。然后,通过分液操作将有机相分离。接着,用饱和碳酸氢钠水溶液(100mL)将有机相清洗2次。然后,用蒸发仪将有机相中的溶剂蒸馏除去。

[0416] 接着,向具备温度计及滴液漏斗的四颈瓶中装入上述的反应产物。另外,向烧瓶中加入4-甲氧基苯酚30mg(阻聚剂)。然后,将烧瓶的内容物于室温搅拌,使4-甲氧基苯酚溶解。

[0417] 接着,利用冰浴将烧瓶内的稀释液冷却。接着,一边将烧瓶内的温度维持在40℃以下,一边向烧瓶中滴加三乙胺(第2改性剂,碱)21.8g(215mmol)。接着,将烧瓶内的反应生成

液于室温搅拌1小时。由此,对上述的反应产物进行碱处理,形成来自3-氯丙酰氯的丙烯酰基。

[0418] 然后,向烧瓶内的反应生成液中加入1M盐酸(300mL)。然后,通过分液操作将有机相分离。

[0419] 接着,使有机相从硅胶(30mL)中通过。另外,向有机相中添加4-甲氧基苯酚(阻聚剂)30mg。然后,将有机相减压浓缩。

[0420] 由此,得到无色透明的二次反应产物(以下,记为Bz2.0-GST A)36.8g。二次反应产物为GST的苯甲酰化物及丙烯酸化物。

[0421] 需要说明的是,在上述的反应中,GST的巯基(3官能)中,2/3当量份的巯基被丙烯酸化。

[0422] 利用高效液相色谱(HPLC)对二次反应产物进行分析。反应产物为以下述比例包含以下的各成分的聚合性组合物。

[0423] GST的三硫代(甲基)丙烯酰基改性体40.5摩尔%(LC%)

[0424] GST的二硫代(甲基)丙烯酰基改性体41.2摩尔%(LC%)

[0425] GST的单硫代(甲基)丙烯酰基改性体11.5摩尔%(LC%)

[0426] GST的硫代(甲基)丙烯酰基未改性体6.8摩尔%(LC%)

[0427] 需要说明的是,GST的二硫代(甲基)丙烯酰基改性体、及GST的单硫代(甲基)丙烯酰基改性体为上述式(1)所示的化合物。另外,GST的三硫代(甲基)丙烯酰基改性体为上述式(7)所示的化合物。另外,GST的硫代(甲基)丙烯酰基未改性体为上述式(4)所示的化合物。

[0428] 在GST的三硫代(甲基)丙烯酰基改性体、GST的二硫代(甲基)丙烯酰基改性体、与GST的单硫代(甲基)丙烯酰基改性体的合计中,平均(甲基)丙烯酰基数为2.31个。

[0429] 实施例A3

[0430] (1) 第1反应工序

[0431] 向具备搅拌机、温度计、氮导入管线及滴液漏斗的四颈瓶中,装入4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷(3官能含硫多硫醇(GST))20.0g(76.8mmol)。接着,向烧瓶中加入甲苯100mL,使GST溶解于甲苯中。

[0432] 接着,一边搅拌一边向烧瓶中缓缓地装入三乙胺23.3g(碱催化剂,230.3mmol)。

[0433] 接着,用冰浴将烧瓶内的溶液冷却。接着,一边将烧瓶内的温度维持在10℃以下,一边向烧瓶中滴加乙酸酐15.7g(第1改性剂,153.5mmol)。

[0434] 滴加结束后,取下冰浴,使烧瓶内的温度恢复至室温。另外,将烧瓶内的反应生成液搅拌一晚。由此,形成来自乙酸酐的乙酰基(式(1)的XR)。

[0435] 然后,向烧瓶内的反应生成液中加入水300mL和甲苯200mL。然后,通过分液操作将有机相分离。接着,用稀盐酸清洗有机相。接着,用饱和碳酸氢钠水溶液清洗有机相。然后,用蒸发仪将有机相中的溶剂蒸馏除去。由此,得到粗产物。

[0436] 用甲苯100mL将粗产物稀释,得到稀释液(溶液)。使稀释液从20mL的硅胶中通过。另外,使用甲苯300mL使稀释液流出。然后,用蒸发仪将流出的稀释液(溶液)浓缩。由此,得到一次反应产物26.0g。一次反应产物为GST的部分乙酰基化物。

[0437] 需要说明的是,在上述的反应中,GST的巯基(3官能)中,2/3当量份的巯基被乙酰

基化。

[0438] (2) 第2反应工序

[0439] 向具备搅拌机、温度计、氮导入管线及滴液漏斗的四颈瓶中,装入上述的一次反应产物20.0g。接着,向烧瓶中加入二氯甲烷100mL,用二氯甲烷将一次反应产物稀释。

[0440] 接着,利用冰浴将烧瓶内的稀释液冷却。接着,一边将烧瓶内的温度维持在40℃以下,一边向烧瓶中滴加3-氯丙酰氯14.7g(第2改性剂,116.0mmol)。

[0441] 接着,将烧瓶内的反应生成液于室温搅拌48小时。接着,向烧瓶中加入纯水(100mL)。然后,通过分液操作将有机相分离。接着,用饱和碳酸氢钠水溶液(100mL)将有机相清洗2次。然后,用蒸发仪将有机相中的溶剂蒸馏除去。

[0442] 接着,向具备温度计及滴液漏斗的四颈瓶中装入上述的反应产物。另外,向烧瓶中加入4-甲氧基苯酚23mg(阻聚剂)。然后,将烧瓶的内容物于室温搅拌,使4-甲氧基苯酚溶解。

[0443] 接着,利用冰浴将烧瓶内的稀释液冷却。接着,一边将烧瓶内的温度维持在40℃以下,一边向烧瓶中滴加三乙胺(第2改性剂,碱)7.63g(75.4mmol)。接着,将烧瓶内的反应生成液于室温搅拌1小时。由此,对上述的反应产物进行碱处理,形成来自3-氯丙酰氯的丙烯酰基。

[0444] 然后,向烧瓶内的反应生成液中加入1M盐酸(300mL)。然后,通过分液操作将有机相分离。

[0445] 接着,使有机相从硅胶(30mL)中通过。另外,向有机相中添加4-甲氧基苯酚(阻聚剂)23mg。然后,将有机相减压浓缩。

[0446] 由此,得到无色透明的二次反应产物(以下,记为Ac2.0-GST A)22.5g。二次反应产物为GST的乙酰基化物及丙烯酸化物。

[0447] 需要说明的是,在上述的反应中,GST的巯基(3官能)中,1/3当量份的巯基被丙烯酸化。

[0448] 利用高效液相色谱(HPLC)对二次反应产物进行分析。反应产物为以下述比例包含以下的各成分的聚合性组合物。

[0449] GST的三硫代(甲基)丙烯酰基改性体5.4摩尔%(LC%)

[0450] GST的二硫代(甲基)丙烯酰基改性体31.9摩尔%(LC%)

[0451] GST的单硫代(甲基)丙烯酰基改性体48.0摩尔%(LC%)

[0452] GST的硫代(甲基)丙烯酰基未改性体14.6摩尔%(LC%)

[0453] 需要说明的是,GST的二硫代(甲基)丙烯酰基改性体、及GST的单硫代(甲基)丙烯酰基改性体为上述式(1)所示的化合物。另外,GST的三硫代(甲基)丙烯酰基改性体为上述式(7)所示的化合物。另外,GST的硫代(甲基)丙烯酰基未改性体为上述式(4)所示的化合物。

[0454] 在GST的三硫代(甲基)丙烯酰基改性体、GST的二硫代(甲基)丙烯酰基改性体、与GST的单硫代(甲基)丙烯酰基改性体的合计中,根据LC%求出的平均(甲基)丙烯酰基数为1.28个。

[0455] 实施例A4

[0456] (1) 第1反应工序

[0457] 向具备搅拌机、温度计、氮导入管线及滴液漏斗的四颈瓶中,装入4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷(3官能含硫多硫醇(GS T))19.1g(73.2mmol)。接着,向烧瓶中加入甲苯100mL,使GS T溶解于甲苯中。

[0458] 接着,一边搅拌,一边向烧瓶中缓缓地装入三乙胺15.2g(碱催化剂,150.0mmol)。

[0459] 接着,用冰浴将烧瓶内的溶液冷却。接着,一边将烧瓶内的温度维持在10℃以下,一边向烧瓶中滴加3-苯基丙酰氯24.7g(第1改性剂,146.3mmol)。

[0460] 滴加结束后,取出冰浴,使烧瓶内的温度恢复至室温。另外,将烧瓶内的反应生成液搅拌一晚。由此,形成来自3-苯基丙酰氯的3-苯基丙酰基(式(1)的XR)。

[0461] 然后,向烧瓶内的反应生成液中加入水300mL和甲苯200mL。然后,通过分液操作将有机相分离。接着,用稀盐酸清洗有机相。接着,用饱和碳酸氢钠水溶液清洗有机相。然后,用蒸发仪将有机相中的溶剂蒸馏除去。由此,得到粗产物。

[0462] 用甲苯150mL将粗产物稀释,得到稀释液(溶液)。使稀释液从30mL的活性氧化铝(碱性,300mesh)中通过。另外,使用甲苯100mL使稀释液流出。然后,用蒸发仪将流出的稀释液(溶液)浓缩。由此,得到一次反应产物37.4g。一次反应产物为GST的部分3-苯基丙酰基化合物。

[0463] 需要说明的是,在上述的反应中,GST的巯基(3官能)中,2/3当量份的巯基被3-苯基丙酰基化。

[0464] (2)第2反应工序

[0465] 向具备搅拌机、温度计、氮导入管线及滴液漏斗的四颈瓶中装入上述的一次反应产物20.0g。接着,向烧瓶中加入二氯甲烷100mL,用二氯甲烷将一次反应产物稀释。

[0466] 接着,利用冰浴将烧瓶内的稀释液冷却。接着,一边将烧瓶内的温度维持在40℃以下,一边向烧瓶中滴加3-氯丙酰氯9.68g(第2改性剂,76.2mmol)。

[0467] 接着,将烧瓶内的反应生成液于室温搅拌48小时。接着,向烧瓶中加入纯水(100mL)。然后,通过分液操作将有机相分离。接着,用饱和碳酸氢钠水溶液(100mL)将有机相清洗2次。然后,利用蒸发仪,将有机相中的溶剂蒸馏除去。

[0468] 接着,向具备温度计及滴液漏斗的四颈瓶中装入上述的反应产物。另外,向烧瓶中加入4-甲氧基苯酚22mg(阻聚剂)。然后,将烧瓶的内容物在室温搅拌,使4-甲氧基苯酚溶解。

[0469] 接着,利用冰浴将烧瓶内的稀释液冷却。接着,一边将烧瓶内的温度维持在40℃以下,一边向烧瓶中滴加三乙胺(第2改性剂,碱)5.01g(49.5mmol)。接着,将烧瓶内的反应生成液于室温搅拌1小时。由此,对上述的反应产物进行碱处理,形成来自3-氯丙酰氯的丙烯酰基。

[0470] 然后,向烧瓶内的反应生成液中加入1M盐酸(300mL)。然后,通过分液操作将有机相分离。

[0471] 接着,使有机相从硅胶(30mL)中通过。另外,向有机相中添加4-甲氧基苯酚(阻聚剂)22mg。然后,将有机相减压浓缩。

[0472] 由此,得到无色透明的二次反应产物(以下,记为PP2.0-GST A)21.2g。二次反应产物为GST的3-苯基丙酰基化合物及丙烯酸化物。

[0473] 需要说明的是,在上述的反应中,GST的巯基(3官能)中,1/3当量份的巯基被丙烯

酸化。

[0474] 利用高效液相色谱 (HPLC) 对二次反应产物进行分析。反应产物为以下述比例包含以下的各成分的聚合性组合物。

[0475] GST的三硫代(甲基)丙烯酰基改性体6.1摩尔% (LC%)

[0476] GST的二硫代(甲基)丙烯酰基改性体22.6摩尔% (LC%)

[0477] GST的单硫代(甲基)丙烯酰基改性体37.0摩尔% (LC%)

[0478] GST的硫代(甲基)丙烯酰基未改性体34.3摩尔% (LC%)

[0479] 需要说明的是,GST的二硫代(甲基)丙烯酰基改性体、及GS T的单硫代(甲基)丙烯酰基改性体为上述式(1)所示的化合物。另外,GST的三硫代(甲基)丙烯酰基改性体为上述式(7)所示的化合物。另外,GST的硫代(甲基)丙烯酰基未改性体为上述式(4)所示的化合物。

[0480] 在GST的三硫代(甲基)丙烯酰基改性体、GST的二硫代(甲基)丙烯酰基改性体、与GST的单硫代(甲基)丙烯酰基改性体的合计中,根据LC%求出的平均(甲基)丙烯酰基数为1.01个。

[0481] <B.成型品(树脂固化物)>

[0482] 实施例B1~B2及比较例B1~B2

[0483] (1)聚合性组合物

[0484] 按照表1所示的配合配方,准备原料(合计100质量份)。然后,相对于原料100质量份而言,配合作为自由基聚合引发剂的Om nirad184(1-羟基环己基苯基酮,IGM RESINS公司制)3质量份。由此,制备液态的聚合性组合物。

[0485] (2)树脂固化物

[0486] 将聚合性组合物封入规定尺寸50mm×50mm×0.5mm的有机硅模具中。

[0487] 使用无电极光源(H型灯),对聚合性组合物照射活性能量射线(波长365nm,照度100mW/cm²,累积光量1000mJ/cm²)。进而,将聚合性组合物从玻璃基板剥离,在氮气氛下,于80℃加热30分钟。由此,通过活性能量射线及热使聚合性组合物固化。结果,得到树脂固化物(成型品)。

[0488] <C.粘合剂(树脂固化物)>

[0489] 实施例C1~C12及比较例C1

[0490] (1)聚合性组合物

[0491] 按照表2所示的配合配方,准备原料(合计100质量份)。然后,相对于原料100质量份而言,配合作为自由基聚合引发剂的Om nirad184(1-羟基环己基苯基酮,IGM RESINS公司制)3质量份。由此,制备液态的聚合性组合物。

[0492] (2)树脂固化物

[0493] 利用脱模剂(Novec1720,3M公司制)对一对玻璃基板(Eagle-XG,Corning公司制)进行表面处理。在由厚度250μm的硅片材形成的模框内,在玻璃基板之间夹入聚合性组合物。

[0494] 使用无电极光源(H型灯),对聚合性组合物照射活性能量射线(波长365nm,照度100mW/cm²,累积光量1000mJ/cm²)。进而,将聚合性组合物从玻璃基板剥离,在氮气氛下,于80℃加热30分钟。由此,通过活性能量射线及热使聚合性组合物固化。结果,得到树脂固化

物(粘合剂膜)。

[0495] <D.评价方法>

[0496] (1) 折射率及阿贝数

[0497] 利用阿贝折射仪(Atago公司制,DR-M4),在室温(20℃)下测定树脂固化物的d线(波长587.6nm)的折射率(nd)。

[0498] 另外,利用阿贝折射仪(Atago公司制,DR-M4),在室温(20℃)下测定树脂固化物的C线(波长656.3nm)的折射率(nC)。

[0499] 另外,利用阿贝折射仪(Atago公司制,DR-M4),在室温(20℃)下测定树脂固化物的F线(波长486.1nm)的折射率(nF)。

[0500] 按照,按照下式,算出树脂固化物的阿贝数。

[0501] 阿贝数 = $(nd - 1) / (nF - nC)$

[0502] (2) 玻璃化转变点(Tg)及储能弹性模量(E')

[0503] 在以下的条件下测定树脂固化物的固体粘弹性。

[0504] 装置:RSA-G2(TA Instruments公司制)

[0505] 变形模式:拉伸

[0506] 温度范围:-50℃~100℃

[0507] 升温温度:3℃/min

[0508] 频率:1Hz

[0509] 环境:N₂气氛

[0510] 并且,根据粘弹性的测定结果,求出树脂固化物的玻璃化转变点(Tg)、和25℃时的储能弹性模量(E'(25℃))。对tanδ的值显示极大值的温度进行测定,作为玻璃化转变温度(Tg)。

[0511] [表1]

[0512]

[表 1]

No.	原料				外观	nD	阿贝数	Tg (°C)	储能弹性模量 E'/25°C (MPa)
	Bz2.0-GSTA (实施例 A1)	Bz1.0-GSTA (实施例 A2)	POB-A	2EHA					
	质量份	质量份	质量份	质量份					
实施例 B1	-	100	-	-	无色透明片材 非粘合质	1.647	36.8	1500	
实施例 B2	50	-	-	50	无色透明片材 非粘合质	1.651	28.2	1200	
比较例 B1	-	-	100	-	无色透明 液态树脂	1.578	37.2	无法测定	
比较例 B2	-	-	50	50	无色透明片材 非粘合质	1.628	31.1	2400	

[0513]

[表2]

[0514]

[表 2]

No.	原料					外观	nD	阿贝数	Tg (°C)	储能弹性模量 E'/25°C (MPa)
	聚合性化合物		POB-A 质量份	2EHA 质量份	GSTA 质量份					
	种类 (实施例 No.)	配合量 (质量份)								
实施例 C1	Bz2.0-GSTA (实施例 A1)	100	-	-	-	无色透明 粘合质膜	1.657	27.4	4.8	6.6
实施例 C2	Bz2.0-GSTA (实施例 A1)	70	30	-	-	无色透明 粘合质膜	1.638	28.6	7.8	3.2
实施例 C3	Bz2.0-GSTA (实施例 A1)	50	50	-	-	无色透明 粘合质膜	1.627	28.9	10.6	2.0
实施例 C4	Bz2.0-GSTA (实施例 A1)	30	70	-	-	无色透明 粘合质膜	1.616	30.2	13.6	1.4
实施例 C5	Bz2.0-GSTA (实施例 A1)	90	-	10	-	无色透明 粘合质膜	1.634	29.1	0.0	5.0
实施例 C6	Bz2.0-GSTA (实施例 A1)	80	-	20	-	无色透明 粘合质膜	1.612	30.1	-5.0	4.2
实施例 C7	Bz2.0-GSTA (实施例 A1)	70	-	30	-	无色透明 粘合质膜	1.591	34.2	-9.9	2.1
实施例 C8	Bz2.0-GSTA (实施例 A1)	60	-	40	-	无色透明 粘合质膜	1.571	38.2	-14.8	1.0
实施例 C9	Bz2.0-GSTA (实施例 A1)	50	-	50	-	无色透明 粘合质膜	1.553	38.9	-19.4	0.8
实施例 C10	Bz2.0-GSTA (实施例 A1)	30	-	70	-	无色透明 粘合质膜	1.518	46.3	-30.3	0.5
实施例 C11	Ac2.0-GSTA (实施例 A3)	100	-	-	-	无色透明 粘合质膜	1.605	44.5	-13.6	1.0
实施例 C12	PP2.0-GSTA (实施例 A4)	100	-	-	-	无色透明 粘合质膜	1.619	37.3	-8.3	3.2
比较例 C1	-	-	100	-	-	无色透明 液态树脂	1.578	37.2	-35	无法测定

[0515] 将表中的简称的详细内容记载于下文。

[0516] POB-A; 丙烯酸邻苯氧基苄酯, 共荣社化学公司制

[0517] 2EHA;丙烯酸2-乙基己酯,东亚合成公司制

[0518] GSTA;按照日本特开平4-29967号公报的实施例3制造的1,8-双丙烯酰基硫基-(4-丙烯酰基硫基甲基-3,6-二硫杂辛烷)

[0519] 需要说明的是,上述发明作为本发明的示例实施方式提供,但其不过是简单的示例,并不限定性解释。由本技术领域的技术人员所知晓的本发明的变形例包括在所述权利要求书中。

[0520] 产业上的可利用性

[0521] 本发明的化合物、聚合性组合物、粘接剂、树脂固化物、成型品、膜、粘合剂及化合物的制造方法尤其可合适地用于光学领域中。