



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118541350 A

(43) 申请公布日 2024. 08. 23

(21) 申请号 202380017105.5

(22) 申请日 2023.01.13

(30) 优先权数据

2022-004119 2022.01.14 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.07.12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/000701 2023.01.13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/058781 JA 2023.04.13

(71) 申请人 四国化成工业株式会社

地址 日本

(72) 发明人 熊野岳 小川彩 盐入僚祐

柏原隆志 青木和德

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

专利代理师 龙淳 周琴

(51) Int. Cl.

C07C 321/28 (2006.01)

C07C 319/22 (2006.01)

C08F 12/04 (2006.01)

C08F 12/30 (2006.01)

C08F 12/32 (2006.01)

C08F 38/00 (2006.01)

G02C 7/00 (2006.01)

C08G 75/045 (2006.01)

G02B 1/04 (2006.01)

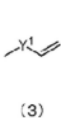
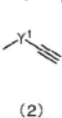
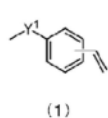
权利要求书1页 说明书30页 附图9页

(54) 发明名称

萘化合物、其合成方法及含该萘化合物的组合物

(57) 摘要

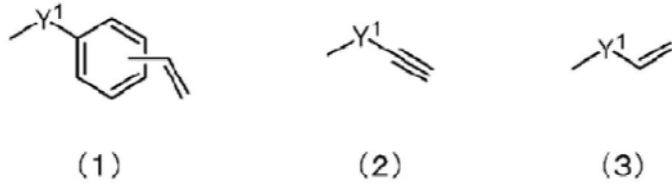
本发明提供一种新型萘化合物、该萘化合物的合成方法及含有该萘化合物的组合物。该组合物可用于涂布材料、油墨、粘合剂、压敏粘合剂、气体阻隔膜、彩色滤光片、光学薄膜、光学镜片及触控面板。本发明涉及一种化学式(I)表示的萘化合物、其合成方法及含有该萘化合物的组合物(在式(I)中, R<sup>1</sup>(i)相同或不同且各自为式(1)表示的基团, (ii)相同且各自为式(2)表示的基团, 或(iii)相同且各自为式(3)表示的基团)(式中的Y<sup>1</sup>相同且各自为单键或C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>亚烷基):



1. 一种萘化合物, 其由化学式 (I) 表示:

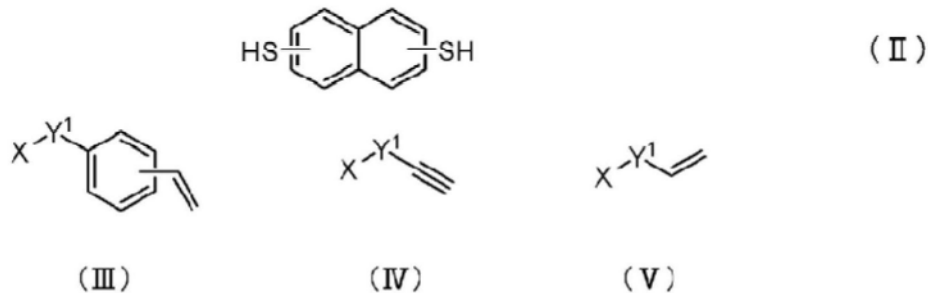


其中,  $R^1$  (i) 相同或不同且各自为式 (1) 表示的基团, (ii) 相同且各自为式 (2) 表示的基团, 或 (iii) 相同且各自为式 (3) 表示的基团:



其中  $Y^1$  相同且各自为单键或  $C_1-C_{10}$  亚烷基。

2. 一种合成权利要求 1 所述的萘化合物的方法, 包括将化学式 (II) 表示的萘二硫酚化合物与化学式 (III) 表示的苯乙烯化合物、化学式 (IV) 表示的炔烃化合物或化学式 (V) 表示的烯烃化合物反应:

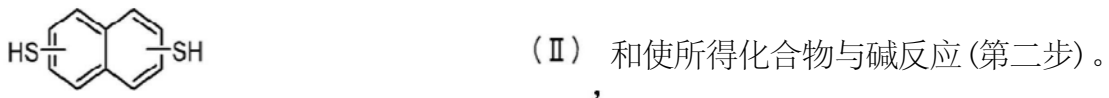


其中  $Y^1$  如上文定义,  $X$  为氟原子、氯原子、溴原子或碘原子。

3. 一种合成权利要求 1 所述的萘化合物的方法, 所述萘化合物由化学式 (I) 表示, 其中  $R^1$  相同且各自为式 (3) 表示的基团,

所述方法包括:

使化学式 (II) 表示的萘二硫酚化合物与  $C_2-C_{12}$  二卤代烷化合物反应以将两个硫醇基团卤代烷基化 (第一步)



4. 一种组合物, 其包含权利要求 1 所述的萘化合物。

## 萘化合物、其合成方法及含该萘化合物的组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种新型萘化合物、该萘化合物的合成方法以及含有该萘化合物的组合物。

### 背景技术

[0002] 以往使用各种材料用于各种光学膜、光学透镜等的光学材料用树脂中。一般而言，这些材料是可聚合单体的聚合物，其聚合通过自由基物质进行；折射率高的材料例如含有可聚合官能团的材料（例如含硫化合物和茆化合物）适合于提高光提取效率（例如，PTL 1和 PTL 2）。但是，迄今为止报道的光学材料用树脂在其固化产物的低热膨胀性、耐热性、机械强度等方面仍有改进空间。

[0003] 此外，迄今为止，尚未发现将分子中同时具有萘骨架和硫元素的高折射率萘化合物用作光学材料用树脂的例子；此外，尚未报道在分子中引入两个可聚合官能团的类似物。

[0004] 引用列表

[0005] 专利文献

[0006] PTL 1:JP2008-94987A

[0007] PTL 2:JP2010-248358A。

### 发明内容

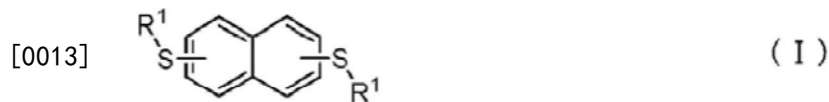
[0008] 发明要解决的技术问题

[0009] 本发明的目的在于提供一种新型萘化合物、该萘化合物的合成方法以及含有该萘化合物的组合物。

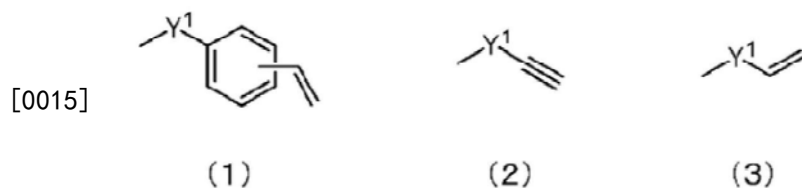
[0010] 问题的解决方案

[0011] 本发明人为了实现该目的进行了深入研究，认识到通过使特定的萘二硫酚化合物与特定的苯乙烯化合物、炔烃化合物或烯烃化合物反应而得到的萘化合物可以达到预期目的。发明人由此完成了本发明。

[0012] 具体而言，第一发明是化学式 (I) 表示的萘化合物：



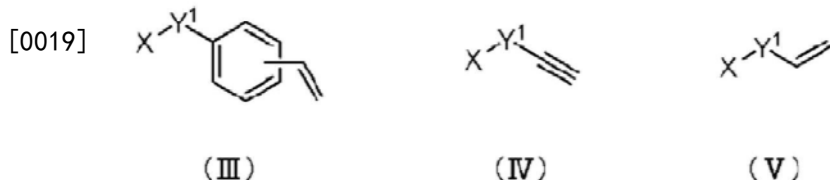
[0014] 其中，R<sup>1</sup> (i) 相同或不同且各自为式 (1) 表示的基团，(ii) 相同且各自为式 (2) 表示的基团，或 (iii) 相同且各自为式 (3) 表示的基团：



[0016] 其中Y<sup>1</sup>相同且各自为单键或C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>亚烷基。

[0017] 第二发明为第一发明的萘化合物的合成方法，

[0018] 该方法包括将化学式 (II) 表示的萘二硫酚化合物与化学式 (III) 表示的苯乙烯化合物、化学式 (IV) 表示的炔烃化合物或化学式 (V) 表示的烯烃化合物反应：



[0020] 其中Y<sup>1</sup>如上文定义，X为卤素原子（例如氟原子、氯原子、溴原子或碘原子）。

[0021] 第三发明是第一发明的萘化合物的合成方法，所述萘化合物由化学式 (I) 表示，其中R<sup>1</sup>相同且各自为式 (3) 表示的基团，

[0022] 该方法包括使化学式 (II) 表示的萘二硫酚化合物与C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>二卤代烷化合物反应以将两个硫醇基团卤代烷基化（第一步），并使所得化合物与碱反应（第二步）。

[0023] 第四发明是含有第一发明的萘化合物的组合物。

[0024] 发明的有益效果

[0025] 本发明的萘化合物是一种新型化合物，其特征在于具有高折射率。萘化合物在分子中具有两个可聚合基团，因此可用作光学应用材料。与传统的光学应用材料相比，本发明的萘化合物还预期与各种溶剂和树脂组分更加相容。

[0026] 与传统组合物相比，含有本发明的萘化合物的组合物预期可提供热膨胀特性更低、耐热性更高且机械强度更好的固化物，并且还预期可提供具有更高折射率的固化物。

[0027] 本发明的组合物可应用于涂布材料、油墨、粘合剂、增粘剂、气体阻隔膜、彩色滤光片、光学薄膜、光学透镜、触控面板等。

## 附图说明

[0028] 图1: 实施例1所得白色晶体的IR光谱图。

[0029] 图2: 实施例2所得淡黄色晶体的IR光谱图。

[0030] 图3: 实施例3所得淡黄色固体的IR光谱图。

[0031] 图4: 实施例4所得白色晶体的IR光谱图。

[0032] 图5: 实施例5所得淡黄色晶体的IR光谱图。

[0033] 图6: 实施例6所得淡黄色液体的IR光谱图。

[0034] 图7: 实施例7所得淡黄色晶体的IR光谱图。

[0035] 图8: 实施例8所得淡黄色液体的IR光谱图。

[0036] 图9: 实施例9所得白色晶体的IR光谱图。

## 具体实施方式

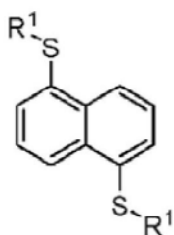
[0037] 下面对本发明进行详细描述。

### 1. 萘化合物

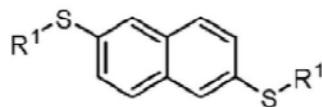
[0039] 本发明涉及上述化学式 (I) 表示的萘化合物（以下也可称为“本发明的萘化合

物”)。

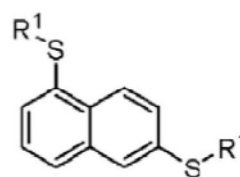
[0040] 化学式(I)表示的萘化合物包括化学式(I-1)至化学式(I-5)表示的萘化合物。



(I-1)

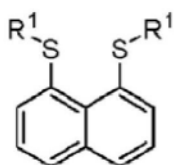


(I-2)

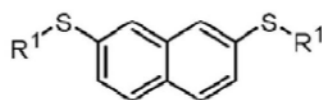


(I-3)

[0041]



(I-4)



(I-5)

[0042] 式中, R<sup>1</sup>如上文定义。

[0043] 化学式(I-1)表示的萘化合物的示例包括化学式(I-1-1)至化学式(I-1-9)表示的萘化合物。

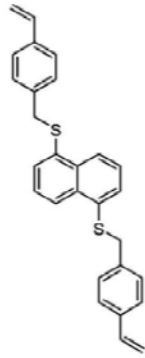
[0044] 化学式(I-2)表示的萘化合物的示例包括化学式(I-2-1)至化学式(I-2-9)表示的萘化合物。

[0045] 化学式(I-3)表示的萘化合物的示例包括化学式(I-3-1)至化学式(I-3-12)表示的萘化合物。

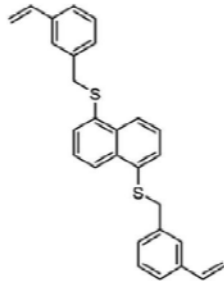
[0046] 化学式(I-4)表示的萘化合物的示例包括化学式(I-4-1)至化学式(I-4-9)表示的萘化合物。

[0047] 化学式(I-5)表示的萘化合物的示例包括化学式(I-5-1)至化学式(I-5-9)表示的萘化合物。

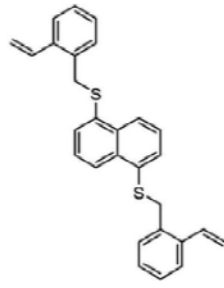
[0048]



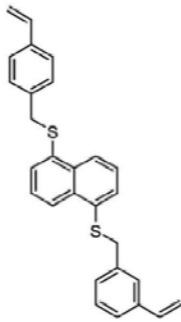
(I-1-1)



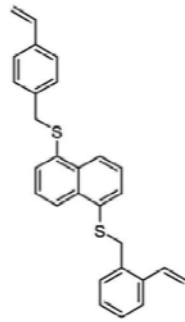
(I-1-2)



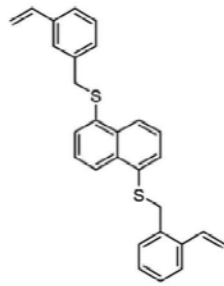
(I-1-3)



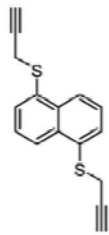
(I-1-4)



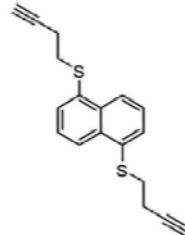
(I-1-5)



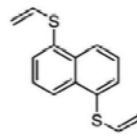
(I-1-6)



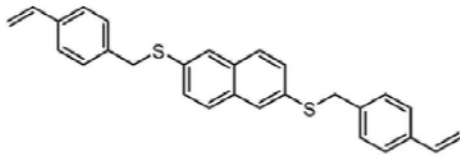
(I-1-7)



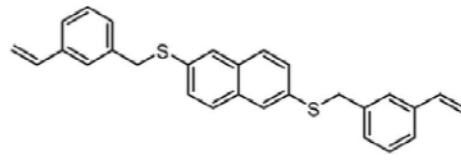
(I-1-8)



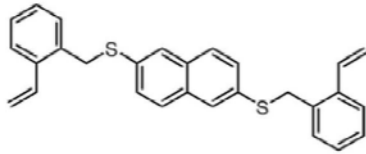
(I-1-9)



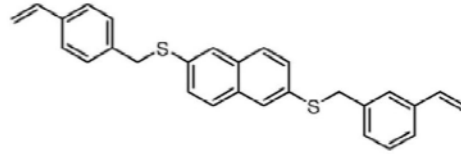
(I-2-1)



(I-2-2)

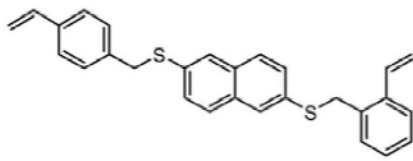


(I-2-3)

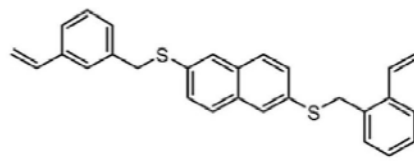


(I-2-4)

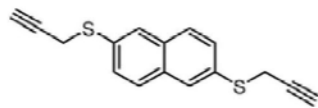
[0049]



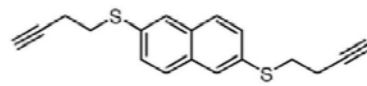
(I-2-5)



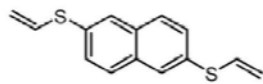
(I-2-6)



(I-2-7)

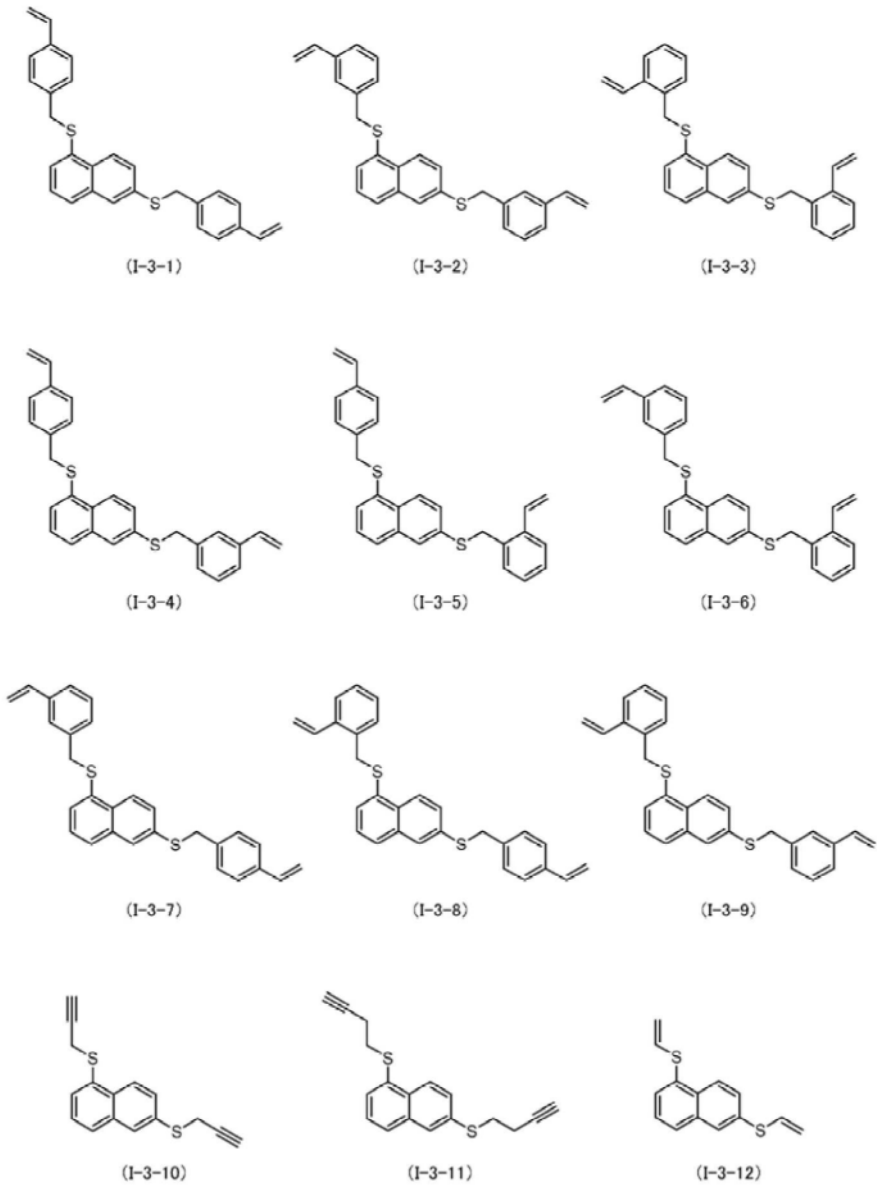


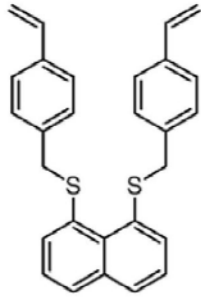
(I-2-8)



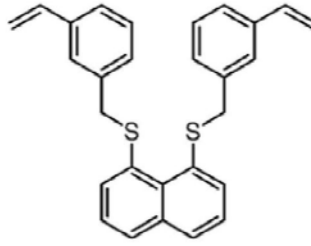
(I-2-9)

[0050]

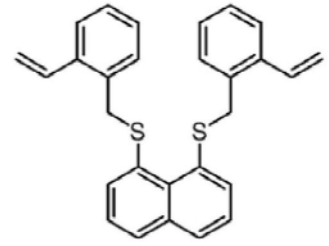




(I-4-1)

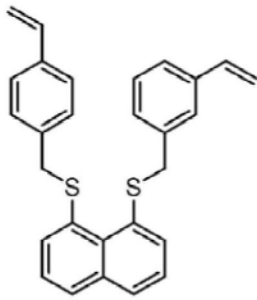


(I-4-2)

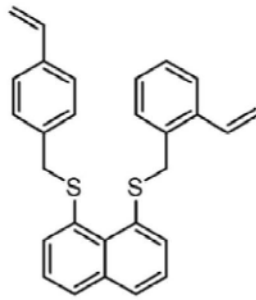


(I-4-3)

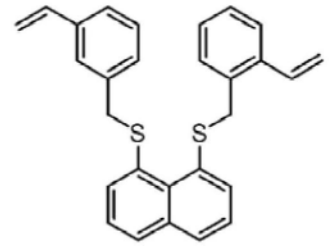
[0051]



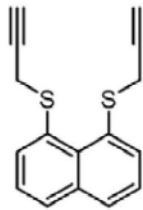
(I-4-4)



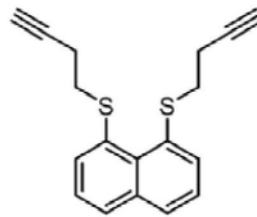
(I-4-5)



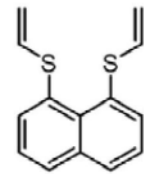
(I-4-6)



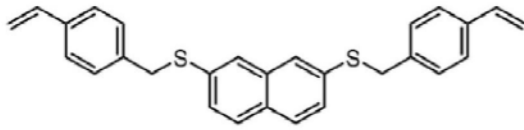
(I-4-7)



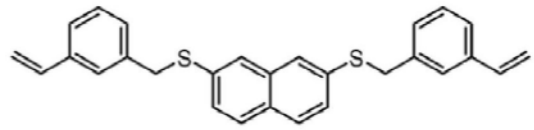
(I-4-8)



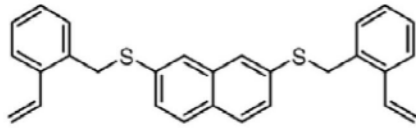
(I-4-9)



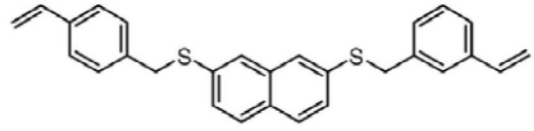
(I-5-1)



(I-5-2)

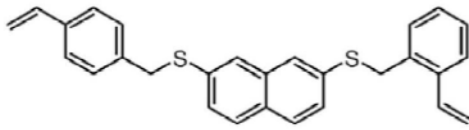


(I-5-3)

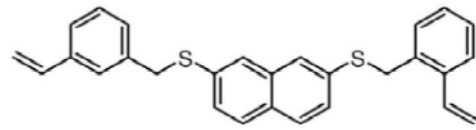


(I-5-4)

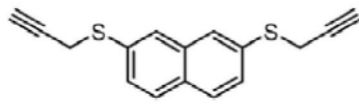
[0052]



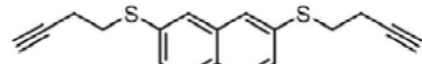
(I-5-5)



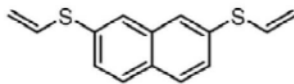
(I-5-6)



(I-5-7)



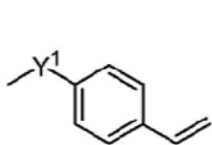
(I-5-8)



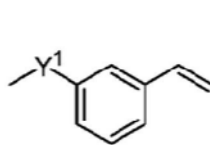
(I-5-9)

[0053]  $R^1$ 所表示的式(1)所示的基团包括式(1-1)~(1-3)所示的基团。

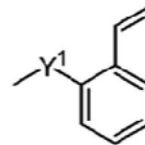
[0054]



(1-1)



(1-2)



(1-3)

[0055] 式中, $Y^1$ 如上文定义。

[0056] 本发明的萘化合物中,优选 $R^1$ (i)相同或不同且各自为式(1-1)至(1-3)中任一个表示的基团,(ii)相同且各自为式(2)表示的基团,或(iii)相同且各自为式(3)表示的基团。

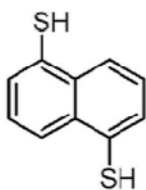
[0057]  $Y^1$ 表示的 $C_{1-10}$ 亚烷基包括直链或支链的 $C_{1-10}$ 亚烷基。具体实例包括亚甲基、甲基亚甲基、二亚甲基、三亚甲基、乙基亚甲基、二甲基亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基、七亚甲基、八亚甲基、九亚甲基和十亚甲基。本发明的萘化合物中, $Y^1$ 优选相同,且各自为 $C_1-C_6$ 亚烷基,更优选为 $C_1-C_4$ 亚烷基,特别优选为 $C_1-C_3$ 亚烷基。

[0058] 本发明的萘化合物的合成方法的实例包括合成方法 (1) 和 (2)。合成方法 (1)

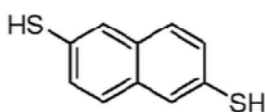
[0059] 本发明的萘化合物可以通过将化学式 (II) 表示的萘二硫酚化合物与化学式 (III) 表示的苯乙烯化合物、化学式 (IV) 表示的炔烃化合物或化学式 (V) 表示的烯炔化合物反应而合成(作为具体示例,见下文所述的反应方案(A))。

[0060] 化学式 (II) 表示的萘二硫酚化合物包括化学式 (II-1) 至化学式 (II-5) 表示的萘二硫酚化合物。

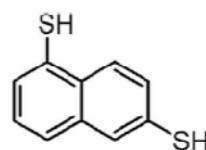
[0061] 化学式 (II-1) 表示的萘二硫酚化合物为化学式 (I-1) 表示的萘化合物的前体,化学式 (II-2) 表示的萘二硫酚化合物为化学式 (I-2) 表示的萘化合物的前体,化学式 (II-3) 表示的萘二硫酚化合物为化学式 (I-3) 表示的萘化合物的前体,化学式 (II-4) 表示的萘二硫酚化合物为化学式 (I-4) 表示的萘化合物的前体,化学式 (II-5) 表示的萘二硫酚化合物为化学式 (I-5) 表示的萘化合物的前体。



(II-1)

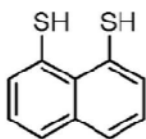


(II-2)

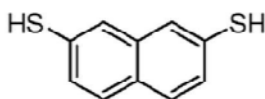


(II-3)

[0062]



(II-4)

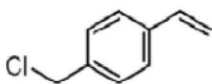


(II-5)

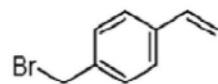
[0063] 这些所使用的萘二硫酚化合物可以是市售试剂。

[0064] 化学式 (III) 表示的苯乙烯化合物中,X表示的卤素原子的实例包括氟原子、氯原子、溴原子和碘原子。优选为氯原子、溴原子或碘原子。

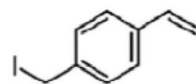
[0065] 化学式 (III) 表示的苯乙烯化合物的实例包括化学式 (III-1) 至化学式 (III-7) 表示的苯乙烯化合物。



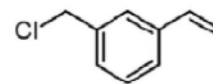
(III-1)



(III-2)

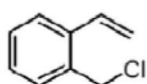


(III-3)

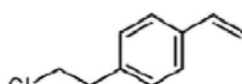


(III-4)

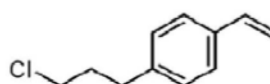
[0066]



(III-5)



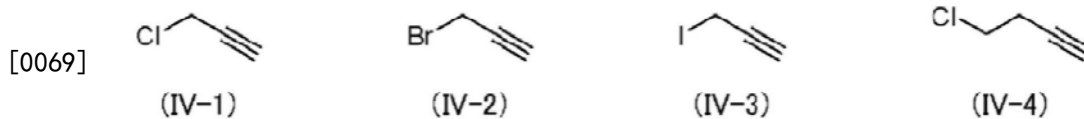
(III-6)



(III-7)

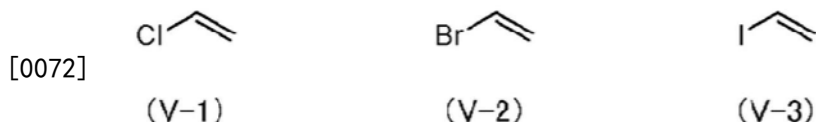
[0067] 这些所使用的苯乙烯化合物可以市售试剂。

[0068] 化学式 (IV) 表示的炔烃化合物的实例包括化学式 (IV-1) 至化学式 (IV-4) 表示的炔烃化合物。



[0070] 这些所使用的炔烃化合物可以是市售试剂,也可以是例如按照ACS Catalysis,4 (3),722-731(2014)中描述的方法合成的。

[0071] 化学式(V)表示的烯炔化合物的实例包括化学式(V-1)至化学式(V-3)表示的烯炔化合物。

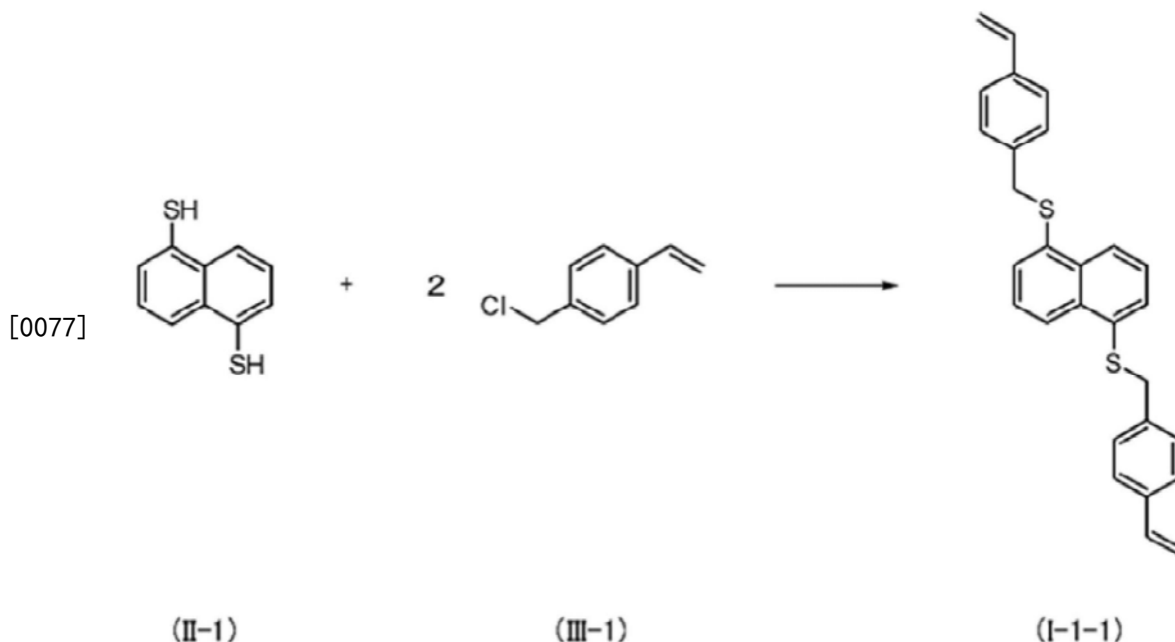


[0073] 所用的这些烯炔化合物可以是市售试剂。

[0074] 相对于化学式(II)表示的萘二硫酚化合物的量(添加量),化学式(III)表示的苯乙烯化合物、化学式(IV)表示的炔烃化合物或化学式(V)表示的烯炔化合物的量(添加量)优选为在1.5倍至5.0倍摩尔范围内的适当比例。

[0075] 反应式(A)显示了具体实例。本发明的化学式(I-1-1)表示的萘化合物可以通过使化学式(II-1)表示的萘二硫酚化合物与化学式(III-1)表示的苯乙烯化合物反应来合成。

[0076] 反应方案(A)



[0078] 进行该反应时,为了除去反应过程中产生的酸(副产物),优选使用碱(a)。必要时,也可以使用反应溶剂(b)。

[0079] 碱(a)的实例包括三甲胺、三乙胺、三丁胺、N,N-二异丙基乙胺、N-甲基吗啉、1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯(DBN)、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷(DABCO)、1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一烯(DBU)、吡啶、4-(N,N-二甲氨基)吡啶、甲基吡啶、N,N-二甲基苯胺、N,N-二乙基苯胺、咪唑、氢化锂、氢化钠、氢化钾、氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铯、碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾、碳酸铯、碳酸氢锂、碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸氢铯、磷酸三锂、磷酸三钠、磷酸三钾、磷酸三铯、磷酸氢二锂、磷酸氢二钠、磷酸氢二钾、磷酸氢二铯、磷酸二氢锂、

磷酸二氢钠、磷酸二氢钾、磷酸二氢铯、醋酸锂、醋酸钠、醋酸钾、醋酸铯、锂醇盐(例如甲醇锂)、钠醇盐(例如甲醇钠和乙醇钠)、钾醇盐(例如叔丁醇钾)。这些可以单独使用,也可以两种以上组合使用。

[0080] 碱(a)的量(添加量)优选为相对于化学式(II)表示的萘二硫酚化合物的量(添加量)在1.5倍至10.0倍摩尔范围内的适当比例。

[0081] 反应溶剂(b)只要不干扰反应即可,没有特别限制。反应溶剂(b)的实例包括四氢呋喃、二噁烷、乙酸乙酯、乙腈、苯、甲苯、二甲苯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、二氯乙烷、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、六甲基磷酸三酰胺和水等溶剂。这些可以根据需要组合并以适当的量使用。

[0082] 在该反应中,反应温度优选设定在0至120℃的范围内。反应时间根据预定的反应温度适当设定,优选设定在1至24小时的范围内。

[0083] 反应完成后,可根据诸如通过蒸馏反应溶剂来浓缩反应溶液或溶剂萃取等方法,从得到的反应溶液(反应混合物)中移出本发明的萘化合物(所需产物)。

[0084] 另外,可以根据需要,通过用水等洗净、活性炭处理、硅胶色谱法或重结晶等方法对本发明的萘化合物进行纯化。

[0085] 合成方法(2)

[0086] 其中R<sup>1</sup>相同且各自为式(3)所示基团的本发明的化学式(I)表示的萘化合物,可以通过以下步骤合成:将化学式(II)表示的萘二硫酚化合物与C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>二卤代烷化合物反应以将两个硫醇基团卤代烷基化(第一步),然后将所得化合物与碱反应(第二步)(作为具体示例,见下文所述的反应方案(B))。

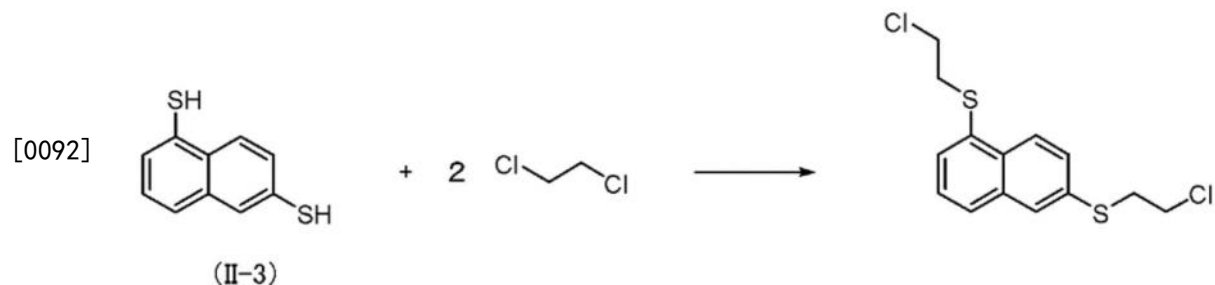
[0087] C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>二卤代烷化合物包括,例如,C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>烷烃链的一个末端碳原子上的一个氢原子和另一个末端碳原子上的一个氢原子分别被卤素原子(例如,氯原子、溴原子或碘原子)取代的化合物。实例包括1,2-二氯乙烷、1,2-二溴乙烷、1,2-二碘乙烷、1,3-二氯丙烷、1,3-二溴丙烷、1,3-二碘丙烷、1,4-二氯丁烷、1,4-二溴丁烷、1,4-二碘丁烷、1,5-二氯戊烷和1,6-二氯己烷等。

[0088] 在第一步骤的反应中,二卤化合物的量(添加量)优选为相对于化学式(II)表示的萘二硫酚化合物的量(添加量)在2倍至100倍摩尔范围内的适当比例。

[0089] 反应方案(B)示出了具体实例。本发明的化学式(I-3-12)表示的萘化合物可以通过将化学式(II-3)表示的萘二硫酚化合物与二卤化合物反应(第一步),再将所得化合物与碱反应(第二步)来合成。

[0090] 反应方案(B)

[0091] 第一步



[0093] 第二步



[0095] 在进行第一步时,为了除去反应过程中产生的酸(副产物),优选使用碱(a)。根据需要,也可以使用反应溶剂(b)。

[0096] 所使用的碱(a)和反应溶剂(b)可以是合成方法(1)中作为示例列举的那些。

[0097] 碱(a)的量(添加量)优选为相对于化学式(II)表示的萘二硫酚化合物的量(添加量)在2倍至10倍摩尔范围内的适当比例。

[0098] 在第一步的反应中,反应温度优选设定在30至120°C的范围内。反应时间根据预定的反应温度适当设定,优选设定在1至30小时的范围内。

[0099] 第一步反应完成后,可根据诸如通过蒸馏反应溶剂来浓缩反应溶液或溶剂萃取等方法,从得到的反应溶液(反应混合物)中移出含卤原子的萘化合物(所需产物)。

[0100] 另外,可以根据需要,通过用水等洗净、活性炭处理、硅胶色谱法或重结晶等方法对含卤原子的萘化合物进行纯化。

[0101] 含卤原子的萘化合物可以如上所述进行浓缩、萃取、纯化等进行第二步,也可以以第一步反应完成后得到的反应溶液的形式直接进行第二步。

[0102] 第二步中使用的碱可以是合成方法(1)中作为碱(a)的示例列出的那些。

[0103] 碱的量(添加量)优选为相对于含卤原子的萘化合物的量(添加量)在2倍至20倍摩尔范围内的适当比例。

[0104] 在进行第二步时,还可根据需要使用反应溶剂(b)。

[0105] 所使用的反应溶剂(b)可以是合成方法(1)作为示例列举的那些。

[0106] 在第二步的反应中,反应温度优选设定在-10至100°C范围内。反应时间根据预定的反应温度适当设定,优选设定在1至30小时范围内。

[0107] 在第二步的反应完成后,根据诸如通过蒸馏反应溶剂来浓缩反应溶液或溶剂萃取等方法,从得到的反应溶液(反应混合物)中移出本发明的萘化合物(所需产物)。

[0108] 另外,可以根据需要,通过用水等洗净、活性炭处理、硅胶色谱法或重结晶等方法对本发明的萘化合物进行纯化。

[0109] 2.含有萘化合物的组合物(以下可称为“本发明的组合物”)

[0110] 本发明的组合物含有本发明的萘化合物(以下可称为“第一可固化化合物”)作为必需成分。本发明的组合物还可以含有一种或多种本发明的萘化合物。

[0111] 本发明的组合物中本发明的萘化合物的含量优选为0.001至100重量%,更优选为0.001重量%以上且小于100重量%,特别优选为10重量%以上且小于90重量%。

[0112] 聚合本发明的萘化合物得到固化产物。具体而言,含有在分子中带碳-碳不饱和键(双键或三键)的萘化合物的本发明的组合物可视为可聚合或可固化组合物。通过在聚合时使本发明的萘化合物与不同于本发明的萘化合物的可固化化合物共存,可得到本发明的萘化合物与可固化化合物共聚而成的固化物。

[0113] 这种可固化化合物包括在分子中含有碳碳双键的烯化合物(以下可称为“第二可固化化合物”),并包括在分子中含有环氧基、氧杂环丁烷环、环硫基(episulfide group)或乙烯基的化合物(以下可称为“第三可固化化合物”)。

[0114] 第一组合物

[0115] 本发明的第一组合物含有本发明的萘化合物作为必需成分,并可根据需要含有第二可固化化合物(分子中含有碳-碳双键的烯化合物)。在该组合物中,所使用的本发明的萘化合物优选为其中 $R^1$ (i)相同或不同且各自为上述式(1)表示的基团,或(ii)相同且各自为上述式(2)表示的基团的萘化合物。例如,优选为化学式(I-1-1)、化学式(I-1-7)、化学式(I-1-9)、化学式(I-2-1)、化学式(I-2-7)、化学式(I-2-9)、化学式(I-3-1)、化学式(I-3-10)或化学式(I-3-12)表示的化合物。

[0116] 从与各种溶剂及树脂成分的相容性的观点出发,所使用的第一可固化化合物优选为其中 $R^1$ 为上述式(1)所示的基团、且其中式(1)中的乙烯基的键合位置不同的萘化合物的混合物(例如,化学式(I-3-1)所示的化合物、化学式(I-3-2)所示的化合物、化学式(I-3-4)所示的化合物、化学式(I-3-7)所示的化合物的混合物)。

[0117] 第二可固化化合物既包括可聚合单体,也包括具有可聚合单体部分聚合的结构聚合性低聚物(半固化物)。

[0118] 可聚合单体的实例包括

[0119] (1) (甲基)丙烯酸烷基酯单体,

[0120] (2) 含羟基单体,

[0121] (3) 含羧基单体,

[0122] (4) 含氨基单体,

[0123] (5) 含乙酰乙酰基单体,

[0124] (6) 含异氰酸酯基单体,

[0125] (7) 含缩水甘油基单体,

[0126] (8) 含一个或多个芳香环的单体,

[0127] (9) 含烷氧基和氧化烯基的单体,

[0128] (10) 烷氧基烷基(甲基)丙烯酰胺单体,

[0129] (11) (甲基)丙烯酰胺单体,

[0130] (12) 单官能不饱和化合物,和

[0131] (13) 多官能不饱和化合物。

[0132] (1) 所述(甲基)丙烯酸烷基酯单体的实例包括(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸十六酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯和(甲基)丙烯酸聚异冰片酯。

[0133] (2) 含羟基单体的实例包括(甲基)丙烯酸羟烷基酯,例如2-羟乙基(甲基)丙烯酸酯、4-羟丁基(甲基)丙烯酸酯、5-羟戊基(甲基)丙烯酸酯、6-羟己基(甲基)丙烯酸酯和8-羟辛基(甲基)丙烯酸酯;以及己内酯改性单体,例如己内酯改性的2-羟乙基(甲基)丙烯酸酯;以及氧化烯改性单体,例如二乙二醇(甲基)丙烯酸酯和聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯。其他实

例包括含一级羟基的单体,例如2-丙烯酰氧乙基-2-羟乙基邻苯二甲酸、N-羟甲基(甲基)丙烯酸胺和羟乙基丙烯酸胺;含二级羟基的单体,例如2-羟基丙基(甲基)丙烯酸酯、2-羟基丁基(甲基)丙烯酸酯、3-氯-2-羟基丙基(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二缩水甘油醚-环氧二(甲基)丙烯酸酯、苯酚缩水甘油醚-环氧(甲基)丙烯酸酯、双酚A二缩水甘油醚-环氧二(甲基)丙烯酸酯等;含三级羟基的单体,例如2,2-二甲基-2-羟基乙基(甲基)丙烯酸酯等。

[0134] (3) 含羧基的单体的实例包括(甲基)丙烯酸、丙烯酸二聚体、巴豆酸、马来酸、马来酸酐、富马酸、柠康酸、戊烯二酸、衣康酸、丙烯酰胺-N-乙醇酸和肉桂酸。

[0135] (4) 含氨基单体的实例包括叔丁基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、乙基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯和二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯。

[0136] (5) 含乙酰乙酰基单体的实例包括2-(乙酰乙酰氧基)乙基(甲基)丙烯酸酯和烯丙基乙酰乙酸酯。

[0137] (6) 含异氰酸酯基单体的实例包括2-丙烯酰氧乙基异氰酸酯、2-甲基丙烯酰氧乙基异氰酸酯及其环氧烷加成物。

[0138] (7) 含缩水甘油基的单体的实例包括:缩水甘油基(甲基)丙烯酸酯;环氧化合物与(甲基)丙烯酸酯的反应产物环氧(甲基)丙烯酸酯,例如乙二醇二缩水甘油醚-环氧(甲基)丙烯酸酯、间苯二酚二缩水甘油醚-环氧(甲基)丙烯酸酯、双(4-羟基苯基)硫化物二缩水甘油醚-环氧(甲基)丙烯酸酯、线型酚醛环氧树脂-(甲基)丙烯酸酯、甲酚线型酚醛环氧树脂-(甲基)丙烯酸酯、双酚(例如双酚A、双酚F)环氧树脂-(甲基)丙烯酸酯、联苯酚(例如3,3',5,5'-四甲基联苯酚)环氧树脂-(甲基)丙烯酸酯、1,3,5-三(2,3-环氧丙基)异氰脲酸酯-(甲基)丙烯酸酯;以及缩水甘油基(甲基)丙烯酸酯,例如4-羟基丁基(甲基)丙烯酸酯缩水甘油醚。

[0139] (8) 含有一个或多个芳香环的单体的实例包括苯基(甲基)丙烯酸酯、苄基(甲基)丙烯酸酯、苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、苯氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、2-羟基-3-苯氧基丙基(甲基)丙烯酸酯、萘基(甲基)丙烯酸酯、联苯基甲基(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯和乙烯基萘。

[0140] (9) 含有烷氧基和氧化烯基的单体的实例包括2-甲氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-乙氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、3-甲氧基丁基(甲基)丙烯酸酯、2-丁氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-丁氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基三乙二醇(甲基)丙烯酸酯、乙氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基二丙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、辛氧基聚乙二醇-聚丙二醇-单(甲基)丙烯酸酯、月桂氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯和硬脂氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯。

[0141] (10) 烷氧基烷基(甲基)丙烯酰胺单体的实例包括甲氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、乙氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、丙氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、异丙氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、正丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺和异丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺。

[0142] (11) (甲基)丙烯酰胺单体的实例包括(甲基)丙烯酰吗啉、二甲基(甲基)丙烯酰胺、二乙基(甲基)丙烯酰胺和(甲基)丙烯酰胺N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺。

[0143] (12) 单官能不饱和化合物的实例包括含联苯结构的(甲基)丙烯酸酯化合物。更具体的实例包括联苯(甲基)丙烯酸酯,例如邻联苯(甲基)丙烯酸酯、间联苯(甲基)丙烯酸酯和对联苯(甲基)丙烯酸酯;联苯氧基烷基(甲基)丙烯酸酯,例如邻联苯氧基甲基(甲基)丙

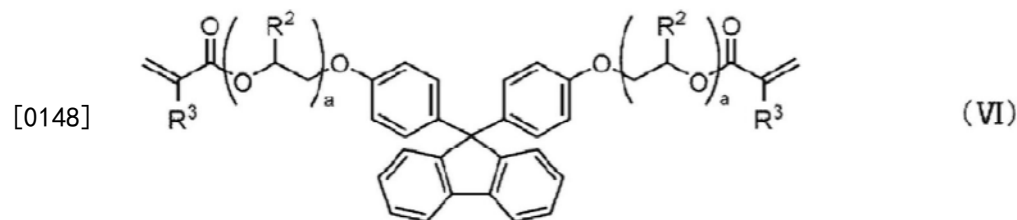
烯酸酯、间联苯氧基甲基(甲基)丙烯酸酯、对联苯氧基甲基(甲基)丙烯酸酯、邻联苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、间联苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、对联苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、邻联苯氧基丙基(甲基)丙烯酸酯、间联苯氧基丙基(甲基)丙烯酸酯和对联苯氧基丙基(甲基)丙烯酸酯;和联苯氧基聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯,例如(邻联苯氧基)二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(间联苯氧基)二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(对联苯氧基)二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(邻联苯氧基)二丙二醇(甲基)丙烯酸酯、(间联苯氧基)二丙二醇(甲基)丙烯酸酯、(对联苯氧基)二丙二醇(甲基)丙烯酸酯、(邻联苯氧基)聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(间联苯氧基)聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(对联苯氧基)聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(邻联苯氧基)聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、(间联苯氧基)聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯和(对联苯氧基)聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯。

[0144] (13) 多官能不饱和化合物的实例包括双官能单体、三官能以上官能单体、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、聚氨酯(甲基)丙烯酸酯、硫代氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、聚硫代氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、上述环氧(甲基)丙烯酸酯、酯(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯、聚醚(甲基)丙烯酸酯、具有cardo结构的(甲基)丙烯酸酯、含硫(甲基)丙烯酸酯和乙烯基硫醚。

[0145] 双官能单体的具体实例包括乙二醇二(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、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(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、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性双酚A二(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷改性双酚A二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇环氧乙烷改性二(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二缩水甘油醚二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二缩水甘油醚二(甲基)丙烯酸酯、邻苯二甲酸二缩水甘油酯二(甲基)丙烯酸酯、羟基新戊酸改性新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、异氰脲酸环氧乙烷改性二丙烯酸酯和2-(甲基)丙烯酰氧基乙基酸式磷酸二酯。

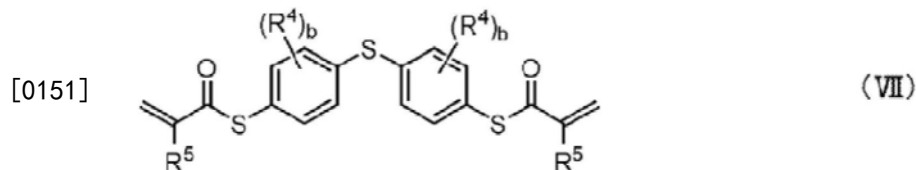
[0146] 三官能或更高官能单体的具体实例包括三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酰氧基乙氧基三羟甲基丙烷、甘油聚缩水甘油醚聚(甲基)丙烯酸酯、三(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯、异氰脲酸环氧乙烷改性三(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯和琥珀酸改性季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯。

[0147] 具有cardo结构的(甲基)丙烯酸酯的具体实例包括化学式(VI)所示的化合物。



[0149] 式中,  $R^2$ 和 $R^3$ 相同或不同且各自为氢原子或甲基,  $a$ 相同或不同且各自为1至4的整数。

[0150] 含硫(甲基)丙烯酸酯的具体实例包括化学式(VII)所示的化合物。



[0152] 式中,  $R^4$ 相同或不同且各自为 $C_1$ - $C_5$ 烷基,  $R^5$ 相同或不同且各自为氢原子或甲基,  $b$ 相同或不同且各自为0或1。

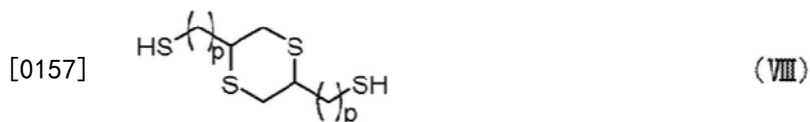
[0153] 除上述之外,可聚合单体的实例还包括二乙烯基苯、戊间二烯、异戊二烯、戊二烯、乙烯基环己烯、氯丁二烯、丁二烯、甲基丁二烯、环戊二烯、甲基戊二烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、氯乙烯、偏二氯乙烯、烷基乙烯基醚、乙烯基甲苯、乙烯基吡啶、乙烯基吡咯烷酮、衣康酸二烷基酯、富马酸二烷基酯、烯丙醇、丙烯酰氯、甲基乙烯基酮、N-丙烯酰胺甲基三甲基氯化铵、烯丙基三甲基氯化铵、二甲基烯丙基乙烯基酮、2-氯乙基乙烯基醚、三烯丙基异氰尿酸酯、四烯丙基甘脲、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、乙二醇二烯丙基碳酸酯、偏苯三酸三烯丙酯、三氟乙基(甲基)丙烯酸酯、三溴苄基(甲基)丙烯酸酯、全氟辛基乙基(甲基)丙烯酸酯、含硫多官能(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰氧丙基三(甲氧基)硅烷和含苯乙烯基的噻吩化合物(例如(3-乙基苄基)-2-噻吩羧酸酯和(4-乙基苄基)-2-噻吩羧酸酯)。

[0154] 本发明的第一组合物含有本发明的萘化合物作为必需成分,并且可根据需要含有上述第二可固化化合物。所使用的该第二可固化化合物可以是上述可聚合单体和可聚合低聚物的组合。所用的可聚合单体可为上述例示的可聚合单体的组合(可为不同种类的聚合性单体的组合),所用的可聚合低聚物可为不同种类的可聚合低聚物的组合。

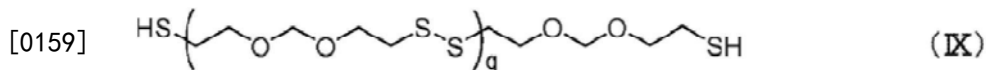
[0155] 关于本发明的第一组合物中本发明的萘化合物的含量与第二可固化化合物的含量的比例,第二可固化化合物的含量相对于本发明的萘化合物的含量优选为0倍至1000倍量(重量比)范围内的适当比例,更优选为0.01倍至100倍量(重量比)范围内的适当比例。

[0156] 本发明的第一组合物可含有硫醇化合物作为固化剂。硫醇化合物的实例包括:脂肪族硫醇化合物,例如乙二硫醇、丙二硫醇、六亚甲基二硫醇、十亚甲基二硫醇、甲苯-2,4-二硫醇、2,2-双(巯基甲基)-1,3-丙二硫醇、2-(巯基甲基)-2-甲基-1,3-丙二硫醇和2-乙基-2-(巯基甲基)-1,3-丙二硫醇;芳香族硫醇化合物,例如苯二硫醇、甲苯二硫醇、二甲苯二硫醇(对二甲苯二硫醇);环状硫化物化合物,例如化学式(VIII)所示的含有1,4-二噻烷环的多硫醇化合物;巯基烷基硫化物化合物,例如3-硫杂戊烷-1,5-二硫醇和4-巯基甲基-3,6-二硫杂-1,8-辛二硫醇;巯基丙酸酯,例如三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)和季戊四醇四(3-巯基丙酸酯);环氧树脂末端的巯基化合物;巯基烷基醚化合物,例如3,6-二氧杂-1,8-辛二硫醇、季戊四醇三丙硫醇、1,2,3-(3-巯基丙氧基)丙烷、化学式(IX)表示的巯基烷基醚二硫化物化合物、2,2'-[[2,2-双[(2-巯基乙氧基)甲基]-1,3-丙二基]双(氧基)]双乙硫醇、3,3'-[[2,2-双[(3-巯基丙氧基)甲基]-1,3-丙二基]双(氧基)]双-1-丙硫醇、3-[2,2-双[(3-巯基丙氧基)甲基]丁氧基]-1-丙硫醇、3-(3-巯基丙氧基)-2,2-双[(3-巯基丙氧基)甲基]-1-丙醇,和2,2-双[(3-巯基丙氧基)甲基]-1-丁醇;以及1,3,4,6-四(2-巯基乙基)甘

脲和1,3,4,6-四(3-巯基丙基)甘脲。这些可以组合使用。



[0158] 式中,p各自为1至5的整数。



[0160] 式中,q为1至20的整数。

[0161] 在本发明的第一组合物中,相对于100重量份可固化化合物(第一可固化化合物与第二可固化化合物的总和),硫醇化合物的含量优选为0.1至100重量份,更优选为0.5至20重量份。

[0162] 本发明的第一组合物还可以含有反应性稀释剂。在本说明书中,“反应性稀释剂”是指含有一个环氧基(缩水甘油基)且在常温下具有相对低粘度的化合物。

[0163] 除了环氧基之外,反应性稀释剂还可以根据用途含有其他可聚合官能团。例如,可以含有烯基,例如乙烯基和烯丙基,以及不饱和羧酸残基,例如丙烯酰基和甲基丙烯酰基。

[0164] 反应性稀释剂的实例包括单环氧化物化合物,例如正丁基缩水甘油醚、2-乙基己基缩水甘油醚、苄基缩水甘油醚、甲苯基缩水甘油醚、对仲丁基苄基缩水甘油醚、氧化苯乙烯和 $\alpha$ -蒎烯氧化物;以及含有其他官能团的单环氧化物化合物,例如烯丙基缩水甘油醚、甲基丙烯酸缩水甘油酯和1-乙烯基-3,4-环氧环己烷。

[0165] 相对于100重量份可固化化合物(第一可固化化合物和第二可固化化合物的总和),本发明的第一组合物中的反应性稀释剂的含量优选为1至400重量份。

[0166] 本发明的第一组合物的聚合(固化)方法包括光固化和热固化。

[0167] 光固化方法包括用活性能量射线照射的方法,优选组合使用光聚合引发剂的方法。活性能量射线包括光、放射线、电磁波、电子束等。优选电子束或紫外至红外波长范围内的光。例如,用于紫外照射的光源可以是超高压汞光源或金属卤化物光源,用于可见光照射的光源可以是金属卤化物光源或卤素光源,用于红外照射的光源可以是卤素光源。也可以使用最近越来越多地使用的光源,例如发射各种波长的光的激光器和LED。活性能量射线的照射量可以根据光源的类型适当设定。

[0168] 光聚合引发剂可选自光自由基聚合引发剂、光阴离子聚合引发剂、光阳离子聚合引发剂,可将它们添加至组合物中。光固化时,可组合使用热聚合(热固化)手段,以提高生产效率和固化物的特性。

[0169] 所使用的光自由基聚合引发剂可以是任意通常使用的光自由基聚合引发剂,没有特别的限制。实例包括苯乙酮类,例如苯乙酮、二乙氧基苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2,2-二乙氧基-2-苯基苯乙酮、1,1-二氯苯乙酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮、苯乙酮二甲基缩酮、苄基二甲基缩酮、4-(2-羟基乙氧基)苄基-(2-羟基-2-丙基)酮、1-羟基环己基苯基酮、2-甲基-2-吗啉基(4-硫甲基苄基)丙-1-酮、2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉基苄基)丁酮和2-羟基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基)苄基]丙酮低聚物;苯偶姻类,例如苯偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻丙醚、苯偶姻异丙醚、苯偶姻异丁醚等;二苯甲酮类,例如二苯甲酮、羟基二苯甲酮、邻苯甲酰苯甲酸甲酯、4-苄基二苯甲酮、4-苯甲酰基-4'-甲基-

二苯基硫醚、4,4'-双(甲氨基)二苯甲酮、3,3',4,4'-四(叔丁基过氧羰基)二苯甲酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮、4-苯甲酰基-N,N-二甲基-N-[2-(1-氧代-2-丙烯氧基)乙基]苯甲溴化铵(benzenemethanaminium bromide)、和(4-苯甲酰苄基)三甲基氯化铵;噻吨酮类,例如2-异丙基噻吨酮、4-异丙基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2,4-二氯噻吨酮、1-氯-4-丙氧基噻吨酮、和2-(3-二甲氨基-2-羟基)-3,4-二甲基-9H-噻吨酮-9-酮内消旋氯化物(2-(3-dimethylamino-2-hydroxy)-3,4-dimethyl-9H-thioxanthone-9-one mesochloride);酰基氧化膦,例如2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基-戊基氧化膦、和双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦;以及甲基苯基乙醛酸酯。这些可以单独使用或以两种或多种的组合使用。

[0170] 所用的光阴离子聚合引发剂可以是任何常用的光阴离子聚合引发剂,没有任何特别限制,其实例包括鎇盐和氨基甲酸酯。

[0171] 鎇盐的实例包括1,2-二异丙基-3-(双(二甲氨基)亚甲基)胍鎇2-(3-苯甲酰基苄基)丙酸盐和1,2-二环己基-4,4,5,5-四甲基双胍鎇正丁基三苯基硼酸盐。氨基甲酸酯的实例包括2-硝基苄基甲基哌啶-1-羧酸酯、1-(蒽醌-2-基)乙基咪唑羧酸酯、1-(3-(2-羟基苄基)-2-丙烯酰基)哌啶和9-蒽基甲基二乙基氨基甲酸酯。

[0172] 所用的光阳离子聚合引发剂可以是任何常用的光阳离子聚合引发剂,没有任何特别限制,其实例包括鎇盐和有机金属配合物。

[0173] 鎇盐的实例包括重氮盐、铈盐和碘鎇盐。有机金属配合物的实例包括铁-芳烃配合物、二茂钛配合物和芳基硅醇-铝配合物。

[0174] 市售的光阳离子聚合引发剂的实例包括ADEKA Corporation生产的Adeka Optomer SP-150(产品名)和Adeka Optomer SP-170(产品名)、General Electric Company生产的UVE-1014(产品名)、Sartomer生产的CD-1012(产品名)和San-Apro Ltd.生产的CPI-100P(产品名)。

[0175] 光阳离子聚合引发剂的抗衡阴离子的实例包括 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 和 $\text{PF}_6^-$ 。

[0176] 在本发明的第一组合物中,相对于100重量份可固化化合物(第一可固化化合物和第二可固化化合物的总和),光聚合引发剂的含量优选为0.1至20重量份,更优选0.2至15重量份,甚至更优选0.5至10重量份。

[0177] 本发明的第一组合物还可以含有光自由基聚合引发剂的助剂。助剂的实例包括三乙醇胺、三异丙醇胺、4,4'-二甲氨基二苯甲酮(米氏酮)、4,4'-二乙氨基二苯甲酮、2-二甲氨基乙基苯甲酸、4-二甲氨基苯甲酸乙酯、4-二甲氨基苯甲酸(正丁氧基)乙酯、4-二甲氨基苯甲酸异戊酯、4-二甲氨基苯甲酸2-乙基己酯、2,4-二乙基噻吨酮和2,4-二异丙基噻吨酮。

[0178] 此外,本发明的第一组合物还可含有敏化剂,以扩大感光波长区域并提高灵敏度。敏化剂的实例包括二苯甲酮、p,p'-四甲基二氨基二苯甲酮、p,p'-四乙基氨基二苯甲酮、2-氯噻吨酮、蒽酮、9-乙氧基蒽、蒽、苝、花、吩噻嗪、噻吨酮、苯偶酰、吡啶橙、苯并黄素、cetoflavin-T、9,10-二苯基蒽、9-苝酮、苯乙酮、菲、2-硝基苝、5-硝基苝、苯醌、2-氯-4-硝基苯胺、N-乙酰基-p-硝基苯胺、p-硝基苯胺、N-乙酰基-4-硝基-1-萘胺、苦基胺、蒽醌、2-乙基蒽醌、2-叔丁基蒽醌、1,2-苯并蒽醌、3-甲基-1,3-二氮杂-1,9-苯并蒽酮、二亚苄基丙酮(dibenzalacetone)、1,2-萘醌、3,3'-羰基-双(5,7-二甲氧基羰基香豆素)和蒽。

[0179] 本发明的第一组合物中的敏化剂的含量为,例如优选相对于100重量份可固化化

合物(第一可固化化合物和第二可固化化合物的总和)为0.1至20重量份,更优选为0.2至15重量份,甚至更优选为0.5至10重量份。

[0180] 热固化本发明的第一组合物的方法包括组合使用热聚合引发剂的方法。热聚合引发剂可以从热自由基聚合引发剂、热阴离子聚合引发剂和热阳离子聚合引发剂中选择,并将它们添加到组合物中。

[0181] 对于热固化的条件,可以适当设定加热温度和加热时间。加热温度和加热时间优选设定在60至130°C的范围内和30至240分钟的范围内,更优选设定在70至125°C的范围内和30至120分钟的范围内。

[0182] 加热手段的实例包括热风循环、红外加热和高频加热等方法。所使用的固化装置可以是封闭式固化炉、允许连续固化的隧道炉等。

[0183] 所使用的热自由基聚合引发剂可以是任何常用的热自由基聚合引发剂,没有任何特别的限制。实例包括过氧化物,例如过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化异丁酸酯、叔己基过氧化异丙基单碳酸酯、叔己基过氧化2-乙基己酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化2-乙基己酸酯、叔丁基过氧化新戊酸酯、叔己基过氧化新戊酸酯、叔丁基过氧化新癸酸酯、叔己基过氧化新癸酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化新癸酸酯、1,1-双(叔己基过氧化)环己烷、过氧化苯甲酰、3,5,5-三甲基己酰过氧化物和过氧化月桂酰;以及偶氮化合物,例如偶氮双异丁腈、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)和二甲基2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)。这些可以组合使用。

[0184] 所使用的热阴离子聚合引发剂可以是任何常用的热阴离子聚合引发剂,没有任何特别的限制。实例包括胺和咪唑。这些可以组合使用。

[0185] 胺的实例包括二乙烯三胺、三乙烯四胺、异佛尔酮二胺、苯二甲胺(xylylenediamine)、二氨基二苯甲烷和1,3,4,6-四(3-氨基丙基)甘脲。咪唑的实例包括2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑和2-苯基咪唑。

[0186] 所使用的热阳离子聚合引发剂可以是任何常用的热阳离子聚合引发剂,没有任何特别的限制。实例包括各种鎓盐,例如季铵盐、磷盐和铈盐,以及有机金属配合物。这些可以组合使用。

[0187] 市售的鎓盐的实例包括ADEKA Corporation生产的Adeka Opton CP-66(产品名称)和Adeka Opton CP-77(产品名称)、Sanshin Chemical Industry Co.,Ltd.生产的SunAid SI-60L(产品名称)、SunAid SI-80L(产品名称)和SunAid SI-100L(产品名称)以及Nippon Soda Co.,Ltd.生产的CI系列(产品名称)。

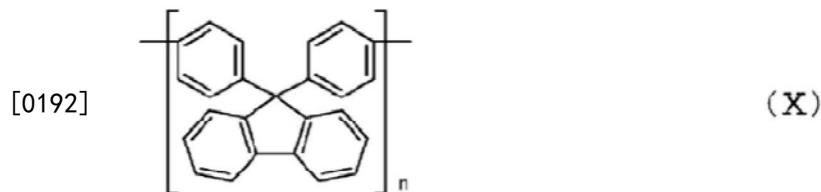
[0188] 有机金属配合物的实例包括烷氧基硅烷-铝配合物。

[0189] 本发明的第一组合物中热聚合引发剂的含量优选为整个组合物(总量)的0.001wt%至20wt%,更优选为0.01wt%至10wt%。

[0190] 只要不损害本发明的效果,本发明的第一组合物还可以含有以下物质:颜料(例如钛白、菁蓝、ウォッチングレッド(Watching Red)、铁丹红(ベンガラ(colcothar))、炭黑、苯胺黑、锰蓝、铁黑、群青、汉莎红、铬黄和铬绿);无机填料(碳酸钙、高岭土、粘土、滑石、云母、硫酸钡、锌钡白、石膏、硬脂酸锌;氧化物,例如珍珠岩、石英、石英玻璃、熔融二氧化硅和球形二氧化硅等硅粉、球形氧化铝、碎氧化铝、氧化镁、氧化铍、氧化钛和氧化锆;氮化硼、氮化硅和氮化铝等氮化物;碳化硅等碳化物;氢氧化铝和氢氧化镁等氢氧化物;铜、银、铁、铝、

镍、钛、铂和金等金属和合金；金刚石和碳等碳材料）；热塑性树脂及热固性树脂（均聚物，如高密度、中密度、低密度的聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯和聚戊烯，乙烯-丙烯共聚物，聚酰胺树脂如尼龙-6和尼龙-6,6，氯乙烯树脂，硝化纤维素树脂，偏二氯乙烯树脂，丙烯酸树脂（包括除上述可聚合单体以外的可固化化合物），丙烯酰胺树脂，苯乙烯树脂，乙烯基酯树脂，聚酯树脂，酚醛树脂（苯酚化合物），环氧树脂（环氧化合物），硅树脂，氟树脂，弹性体树脂如丙烯酸橡胶和聚氨酯橡胶，以及接枝共聚物如甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物）；增强剂（例如玻璃纤维和碳纤维）；防滴落剂（例如氢化蓖麻油和颗粒状硅酸酐）；消光剂（例如细粉二氧化硅和石蜡）；研磨剂（例如硬脂酸锌）；内脱模剂（例如，诸如硬脂酸的脂肪酸；诸如硬脂酸钙的脂肪酸金属盐；脂肪酸酰胺，例如硬脂酸酰胺；脂肪酸酯；聚烯烃蜡和石蜡）；稀释剂（例如，有机溶剂，如正丁醇、甲基乙基酮（MEK）、丙二醇单甲醚乙酸酯（PGMEA）和甲苯，水，以及有机溶剂与水的组合）；偶联剂（例如硅烷偶联剂，如N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷和3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷）；链转移剂（例如硫醇化合物，例如季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)）；以及表面活性剂、流平剂、消泡剂、芳香剂、阻燃剂、染料等添加剂（改性剂）。

[0191] 热塑性树脂和热固性树脂包括具有化学式 (X) 表示的cardo结构（其中四个芳香环与碳原子结合的骨架结构）的树脂（化合物）。



[0193] 式中，n表示聚合度。

[0194] 具有cardo结构的化合物的实例包括单体，例如9,9-双(4-缩水甘油氧基苯基)芴、9,9-双(4-羟基苯基)芴、9,9-双(4-羟基-3-甲基苯基)芴、9,9-双[4-(2-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基)苯基]芴、9,9-双[4-(3-(甲基)丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)苯基]芴、9,9-双(氰甲基)芴和9,9-双(3-氨基丙基)芴。

[0195] 在本发明的第一组合物中，如果含有添加剂（改性剂），其含量可以为整个组合物（总量）的0.01wt%至85wt%。

[0196] 表1为本发明第一组合物的优选配方实例（有机溶剂除外）。

[0197] 表1

	优选含量 (重量份数)
(i) 第一可固化化合物 本发明的萘化合物	100
(ii) 第二可固化化合物 具有 cardo 结构的(甲基)丙烯酸脂 含硫(甲基)丙烯酸酯 含苯乙烯基的噻吩化合物; 含有一个或多个芳香环的单体, 或 (甲基)丙烯酸烷基酯单体	0-500
(iii) 硫醇化合物	0-10
(iv) 光自由基聚合引发剂, 1-羟基环己基苯基酮, 或 双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦	0.1-20
(v) 无机填料 氧化锆、氧化钛、铂或金	0-500

[0198] 本发明的第一组合物的制备方法没有特别限制。例如,本发明的第一组合物可以通过将本发明的萘化合物、第二可固化化合物、光聚合引发剂和/或热聚合引发剂、添加剂(改性剂)混合来制备,或者通过将本发明的萘化合物在稀释剂(有机溶剂)和/或反应性稀释剂中的溶液或分散液、第二可固化化合物、光聚合引发剂和/或热聚合引发剂、添加剂(改性剂)混合来制备。所使用的混合方法可以是任何已知的方法。

[0200] 第二组合物

[0201] 本发明的第二组合物含有本发明的萘化合物作为必需成分,并且可以根据需要含有第三可固化化合物(分子中含有环氧基、氧杂环丁烷环、环硫基或乙烯基的化合物)。在该组合物中,所使用的本发明的萘化合物优选为其中R<sup>1</sup>(iii)相同且各自为上述式(3)表示的基团的萘化合物。

[0202] 第三可固化化合物包括可聚合单体和具有可聚合单体部分聚合的结构的可聚合低聚物(半固化产物)。

[0203] 可聚合单体的实例包括已知的环氧化合物(注:有时称为“环氧树脂”)、氧杂环丁烷化合物、环氧-氧杂环丁烷化合物(分子中含有环氧乙烷环和氧杂环丁烷环)、环硫化合物和乙烯基单体。

[0204] 所使用的环氧化合物可以是任何分子中含有环氧乙烷环(环氧基/缩水甘油基)的环氧化合物,没有任何特别的限制。实例包括:表氯醇与双酚A、双酚F、双酚AD、儿茶酚和间苯二酚等多元酚或与甘油和聚乙二醇等多元醇反应得到的聚缩水甘油醚;表氯醇与对羟基苯甲酸和 $\beta$ -羟基萘甲酸等羟基羧酸反应得到的缩水甘油醚酯;表氯醇与苯二甲酸和对苯二甲酸等多元羧酸反应得到的聚缩水甘油酯;1,3,4,6-四缩水甘油基甘脲等分子中含有两个以上环氧基的缩水甘油基甘脲化合物;3,4-环氧环己烷羧酸3',4'-环氧环己基甲酯和双环壬二烯二环氧化物等脂环族环氧化合物;异氰脲酸三缩水甘油酯和乙内酰脲基环氧化合物等含氮环状环氧化合物;以及环氧化苯酚线型酚醛树脂、环氧化甲酚线型酚醛树脂、环氧化聚烯烃、环脂族环氧树脂和聚氨酯改性环氧树脂。实例还包括由含有SiH基团的硅化合物与含有碳碳双键和缩水甘油基的有机化合物发生氢化硅烷化加成反应而产生的环氧化改性的

有机聚硅氧烷化合物(例如,JP2004-99751A和JP2006-282988A中公开的环氧化改性的有机聚硅氧烷化合物)。这些可以组合使用。

[0205] 作为所使用的氧杂环丁烷化合物可以是任何分子中含有氧杂环丁烷环(氧杂环丁基/氧杂环丁烷基团)的氧杂环丁烷化合物,而没有特别的限制。实例包括3-乙基-3-羟基甲基氧杂环丁烷、3-(甲基)烯丙氧基甲基-3-乙基氧杂环丁烷、(3-乙基-3-氧杂环丁基甲氧基)甲基苯、4-氟-[1-(3-乙基-3-氧杂环丁基甲氧基)甲基]苯、4-甲氧基-[1-(3-乙基-3-氧杂环丁基甲氧基)甲基]苯、[1-(3-乙基-3-氧杂环丁基甲氧基)乙基]苯基醚、异丁氧基甲基(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、异冰片基氧基乙基(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、异冰片基(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、2-乙基己基(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、乙基二乙二醇(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、二环戊二烯(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、二环戊烯基氧乙基(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、二环戊烯基(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、四氢糠基(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、2-羟基乙基(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、2-羟基丙基(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、丁氧基乙基(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、冰片基(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、3,7-双(3-氧杂环丁基)-5-氧杂壬烷、3,3'-(1,3-(2-亚甲基)丙二基双(氧亚甲基))双-(3-乙基氧杂环丁烷)、1,4-双[(3-乙基-3-氧杂环丁基甲氧基)甲基]苯、1,2-双[(3-乙基-3-氧杂环丁基甲氧基)甲基]乙烷、1,3-双[(3-乙基-3-氧杂环丁基甲氧基)甲基]丙烷、乙二醇双(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、二环戊烯基双(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、三乙二醇双(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、四乙二醇双(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、三环癸烷二基二亚甲基(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、三羟甲基丙烷三(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、1,4-双(3-乙基-3-氧杂环丁基甲氧基)丁烷、1,6-双(3-乙基-3-氧杂环丁基甲氧基)己烷、季戊四醇三(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、季戊四醇四(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、聚乙二醇双(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、二季戊四醇六(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、二季戊四醇五(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、二季戊四醇四(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、己内酯改性二季戊四醇六(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、己内酯改性二季戊四醇五(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、二三羟甲基丙烷四(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、E0改性双酚A双(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、P0改性双酚A双(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、E0改性氢化双酚A双(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、P0改性氢化双酚A双(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚和E0改性双酚F(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚。

[0206] 所用的环氧-氧杂环丁烷化合物可以是任何含有环氧乙烷环(同上)和氧杂环丁烷环(同上)的环氧-氧杂环丁烷化合物,没有任何特别限制。实例包括美国专利第3457193号、JP2005-002191A、JP2007-270070A、JP2010-111713A或JP2011-208089A中描述的那些。这些参考文献中描述的环氧-氧杂环丁烷化合物通过引用并入本文。

[0207] 所用的环硫化合物可以是任何分子中含有环硫基的环硫化合物,没有特别限制。实例包括将上述环氧化合物中的部分或全部环氧基转化为环硫基而得到的环硫化合物。

[0208] 其他实例包括硫杂丙环甲硫醇(thiiranemethanethiol)、2,2'-双[9H-苈-9-亚基双(6,2-亚苯基氧基亚甲基)]硫杂丙环和2,2'-双[9H-苈-9-亚基双(6,2-亚萘基氧基亚甲基)]硫杂丙环;含有不饱和基团的环硫化合物的实例包括乙烯基苯基硫代缩水甘油醚、乙烯基苄基硫代缩水甘油醚、甲基丙烯酸硫代缩水甘油酯、丙烯酸硫代缩水甘油酯和烯丙基

硫代缩水甘油醚。

[0209] 所用的乙烯基单体可以是任何能够进行阳离子聚合的乙烯基单体,没有任何特别的限制。实例包括苯乙烯类、烯基醚类、茛和N-乙烯基咪唑。优选苯乙烯和烯基醚。

[0210] 苯乙烯类的实例包括苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、邻甲氧基苯乙烯、间甲氧基苯乙烯、对甲氧基苯乙烯、邻氯苯乙烯、间氯苯乙烯和对氯苯乙烯。

[0211] 烯基醚类的实例包括烷基乙烯基醚,例如甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚、异丙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚、仲丁基乙烯基醚、叔丁基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、正戊基乙烯基醚和异戊基乙烯基醚;

[0212] 氟烷基乙烯基醚,例如三氟甲基乙烯基醚、五氟乙基乙烯基醚和2,2,2-三氟乙基乙烯基醚;烷氧基烷基乙烯基醚,例如2-甲氧基乙基乙烯基醚、2-乙氧基乙基乙烯基醚、2-四氢吡喃基乙烯基醚和2-四氢呋喃基乙烯基醚;

[0213] 环烷基乙烯基醚,例如环戊基乙烯基醚、环己基乙烯基醚、环庚基乙烯基醚、环辛基乙烯基醚、2-双环[2.2.1]庚基乙烯基醚、2-双环[2.2.2]辛基乙烯基醚、8-三环[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸基乙烯基醚、1-金刚烷基乙烯基醚和2-金刚烷基乙烯基醚;

[0214] 芳基乙烯基醚,例如苯基乙烯基醚、4-甲基苯基乙烯基醚、4-三氟甲基苯基乙烯基醚和4-氟苯基乙烯基醚;和

[0215] 芳基烷基乙烯基醚,例如苄基乙烯基醚和4-氟苄基乙烯基醚。

[0216] 本发明的第二组合物含有本发明的萘化合物作为必需成分,并且可根据需要含有上述第三可固化化合物。所用的第三可固化化合物可以是上述可聚合单体和可聚合低聚物的组合。所用的可聚合单体可以是上述作为示例描述的可聚合单体的组合(其可以是不同类型的可聚合单体的组合),并且所用的可聚合低聚物可以是不同类型的可聚合低聚物的组合。

[0217] 关于本发明的第二组合物中本发明的萘化合物的含量与第三可固化化合物的含量的比例,第三可固化化合物的含量相对于本发明的萘化合物的含量优选为在0倍至1000倍量(重量比)范围内的适当比例,更优选为在0.01倍至100倍量(重量比)范围内的适当比例。

[0218] 本发明的第二组合物的聚合(固化)方法包括光固化和热固化。

[0219] 光固化方法包括用活性能量射线照射的方法,优选组合使用光聚合引发剂的方法。活性能量射线包括光、放射线、电磁波、电子束等。优选电子束或紫外至红外波长范围内的光。例如,用于紫外照射的光源可以是超高压汞光源或金属卤化物光源,用于可见光照射的光源可以是金属卤化物光源或卤素光源,用于红外照射的光源可以是卤素光源。也可以使用最近越来越多地使用的光源,例如发射各种波长的光的激光器和LED。活性能量射线的照射量可以根据光源的类型适当设定。

[0220] 所用的光聚合引发剂可以是光阳离子聚合引发剂,也可以根据需要组合使用光自由基聚合引发剂。可以将它们添加到组合物中。在光固化中,可以组合使用热固化手段,以提高生产效率和固化产品的特性。

[0221] 所用的光阳离子聚合引发剂可以是任何常用的光阳离子聚合引发剂,没有任何特别限制。实例包括鎓盐和有机金属配合物。所用的光阳离子聚合引发剂可以是第一组合物部分中列出的光阳离子聚合引发剂。

[0222] 本发明的第二组合物中光阳离子聚合引发剂的含量优选为0.001wt%至20wt%，更优选为0.01wt%至10wt%。

[0223] 所用的光自由基聚合引发剂可以是第一组合物部分中列出的光自由基聚合引发剂。

[0224] 本发明的第二组合物中的光自由基聚合引发剂的含量优选为0.001wt%至20wt%，更优选为0.01wt%至10wt%。

[0225] 为了光固化本发明的第二组合物，可以使用第一组合物部分中列出的敏化剂。

[0226] 另一方面，为了热固化本发明的第二组合物，可以使用热聚合引发剂。所使用的热聚合引发剂可以是热阳离子聚合引发剂，并且可以添加到组合物中。

[0227] 加热手段的实例包括热风循环、红外加热和高频加热等方法。所使用的固化装置可以是封闭式固化炉、允许连续固化的隧道炉等。

[0228] 加热(固化)温度和加热(固化)时间可以适当设定，同时考虑作为照射对象的组合物的组成和形状(厚度)。

[0229] 所使用的热阳离子聚合引发剂可以是任何常用的热阳离子引发剂，没有任何特别的限制。实例包括各种鎇盐，例如季铵盐、磷盐和铈盐，以及有机金属配合物。所用的热阳离子聚合引发剂可为第一组合物部分所列的热阳离子聚合引发剂。

[0230] 本发明的第二组合物中的热阳离子聚合引发剂的含量优选为0.001wt%至20wt%，更优选为0.01wt%至10wt%。

[0231] 只要不损害本发明的效果，本发明的第二组合物还可根据需要含有第一组合物部分所列的添加剂(改性剂)。其量可为基于整个第二组合物(总量)的0.01wt%至85wt%。

[0232] 表2示出了本发明的第二组合物的优选配方示例(有机溶剂除外)。

[0233] 表2

	优选量(重量份)
[0234] (i) 第一可固化化合物 本发明的萘化合物	100
(ii) 第三可固化化合物 3,4-环氧环己烷羧酸 3',4'-环氧环己基甲酯，或 双环壬二烯二环氧化物	0-1000
(iii) 光阳离子聚合引发剂 鎇盐(铈盐)	0.1-20
[0235] (iv) 无机填充剂 氧化锆、氧化钛、铂或金	0-500

[0236] 本发明的第二组合物的制备方法没有特别限制，可以通过称量出预定量的上述成分，搅拌混合来制备本发明的第二组合物。例如，在初步混合后，可以使用辊式捏合机、捏合机、挤出机等进行混合或熔融捏合来制备。也可以根据需要使用有机溶剂(用于调节粘度的稀释剂)。

[0237] 3.应用

[0238] 本发明的组合物(以下，该组合物包括“第一组合物”和“第二组合物”)预计提供具有优异的低热膨胀性、耐热性和机械强度的固化物，并且还预计提供具有高折射率的固化

物。因此,本发明的组合物适合用作生产涂布材料、油墨、粘合剂、增粘剂、气体阻隔膜、彩色滤光片、光学薄膜、光学透镜、触控面板等的材料。

[0239] 涂布材料用于例如触控面板的保护(硬涂层)、塑料容器、塑料片、塑料薄膜、薄膜液晶装置、液晶显示器中使用的偏光片、光学元件或室内建筑材料(例如,地板材料、墙壁材料和人造大理石)。

[0240] 油墨例如是着色油墨、印刷油墨、UV油墨或喷墨油墨。这些油墨用于胶印(offset printing)、柔版印刷、凹版印刷、丝网印刷、喷墨印刷等。

[0241] 粘合剂用于例如半导体、光学、光学部件、光波导耦合、光波导周边部件固定或CD/DVD粘合。

[0242] 增粘剂用于例如粘合(胶合)胶带、粘合(胶合)片或粘合(胶合)标签。

[0243] 气体阻隔膜可用于例如电子纸、柔性显示器、有机EL装置或有机太阳能电池。

[0244] 彩色滤光片可用于例如彩色液晶显示器(阵列式彩色滤光片(COA))、彩色图像传感器或有机EL显示器。

[0245] 光学膜可用于例如偏光片保护膜,棱镜片支撑膜和导光膜等液晶显示器用膜,硬涂膜、装饰膜和透明导电膜等功能性膜,太阳能电池用耐候(光)膜、LED照明或有机EL照明用膜,或柔性电子产品用透明耐热膜。

[0246] 光学透镜例如用于显微镜、内窥镜、望远镜、照相机、眼镜等的透镜、光学盖板透镜、折射率分布透镜、菲涅尔透镜、智能眼镜的透镜、柱状透镜、VR透镜、AR透镜、激光打印机的透镜、传感器的透镜、棱镜或光盘的拾取透镜。

[0247] 触摸面板例如用于个人计算机、汽车导航系统、手机、电子词典或办公自动化或工厂自动化设备。

[0248] 本发明的组合物还可预期应用于原材料或部件,例如透明材料、抗反射膜的高折射率层、反射器、其他光学薄膜、光纤芯材、包层材料、光波导、全息图、各种其他光学材料、切割胶带、绝缘材料(例如,电线涂层)、阻焊油墨、印刷电路板、覆铜层压板、带树脂的铜箔、预浸料、高压绝缘材料、层间绝缘材料、TFT用钝化膜、TFT用栅极绝缘膜、TFT用层间绝缘膜、TFT用透明平坦化膜、绝缘用填料、绝缘涂层材料、涂料、UV粉末涂料、成型材料(例如,片材、薄膜和FRP)、密封材料、液晶密封材料、显示设备用密封材料、高耐热密封材料、灌封材料、密封剂材料(半导体密封剂、电气材料用密封剂、有机EL或LED器件用密封剂、各种太阳能电池用密封剂)、抗蚀剂材料(液体抗蚀剂材料、彩色抗蚀剂材料、干膜抗蚀剂材料、阻焊材料和彩色滤光片抗蚀剂材料)、液晶电池用光间隔材料、光学成型、太阳能电池用材料、燃料电池用材料、显示材料、记录材料、复印机用感光鼓、液晶显示器、微型显示器、液晶导光板、微透镜阵列、菲涅尔菱形延迟器、偏振分束器、电池用固体电解质等电气或电子领域的材料、隔振器用材料、防水材料、防潮材料、热缩橡胶管、O形圈、气体分离膜、混凝土保护材料、衬里、土壤注入剂、蓄冷热材、灭菌设备用密封材料、和透氧膜;以及在其它(热塑性、热固性或光固化)树脂或树脂组合物的添加剂(改性剂)中的应用。

[0249] 实施例

[0250] 下面通过实施例和比较例更详细地描述本发明。然而,本发明并不限于这些实施例。

[0251] 实施例和比较例中使用的主要起始材料如下所述。

[0252] 主要原料

[0253] -1,5-萘二硫酚(Sugai Chemical Industry Co.,Ltd.制造;参见化学式(II-1)表示的化合物)

[0254] -2,6-萘二硫酚(Sugai Chemical Industry Co.,Ltd.制造;参见化学式(II-2)表示的化合物)

[0255] -1,6-萘二硫酚(Sugai Chemical Industry Co.,Ltd.制造;参见化学式(II-3)表示的化合物)

[0256] -4-乙烯基苄基氯(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造;参见化学式(III-1)表示的化合物)

[0257] -3-乙烯基苄基氯和4-乙烯基苄基氯的混合物(AGC Seimi Chemical Co.,Ltd制造,产品名称:CSM-P,化学式(III-1)表示的化合物和化学式(III-4)表示的化合物的混合物)

[0258] -炔丙基溴(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd制造;参见化学式(IV-2)所示的化合物)

[0259] -1,2-二氯乙烷(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd制造)

[0260] -三乙胺(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd制造)

[0261] -叔丁醇钾(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd制造)

[0262] -二氯甲烷(Wako Pure Chemical Industries,Ltd制造)

[0263] -二甲基乙酰胺(Wako Pure Chemical Industries,Ltd制造)

[0264] -甲苯(Wako Pure Chemical Industries,Ltd制造)

[0265] -二甲基甲酰胺(Wako Pure Chemical Industries,Ltd制造)

[0266] -盐酸(Wako Pure Chemical Industries,Ltd制造)

[0267] 实施例和比较例中使用的评价试验(折射率测定)方法如下。

[0268] 折射率的测量

[0269] 将实施例和比较例的化合物分别溶解在二甲基甲酰胺(DMF)中,使其浓度为40wt%,从而制备测量样品(DMF溶液)。

[0270] 使用阿贝折射仪(NAR-1T SOLID,Atago Co.,Ltd.制造),根据JIS K 0062(化学产品折射率测试方法),测量制备的DMF溶液和单独的DMF在LED光(D线波长)下的折射率(25℃)。

[0271] 根据获得的测量值,根据以下公式计算实施例和比较例的化合物的折射率。

[0272] 折射率=(DMF溶液(化合物浓度:40wt%)的折射率-单独的DMF的折射率)/0.4+单独的DMF的折射率

[0273] 实施例1

[0274] 1,5-双{[(4-乙烯基苯基)甲基]硫代}萘的合成

[0275] 将961mg(5.0mmol)1,5-萘二硫酚、1.83g(12.0mmol)4-乙烯基苄基氯和30mL 1,2-二氯乙烷放入100mL烧瓶中,搅拌下加入2.43g(24.0mmol)三乙胺。然后在50℃搅拌混合物12小时。

[0276] 随后,将混合物冷却至室温,过滤掉不溶物。用50mL水洗涤所得滤液三次,减压浓缩。用10mL甲苯重结晶所得浓缩物,从而得到320mg白色晶体(产率:15%)。

[0277] 所得白色晶体的<sup>1</sup>H-NMR光谱数据如下。

[0278] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.37 (d, 2H), 7.08-7.54 (m, 12H), 6.61-6.71 (m, 2H), 5.68 (dd, 2H), 5.23 (dd, 2H), 4.13 (s, 4H)。

[0279] 白色晶体的IR光谱数据如图1所示。

[0280] 根据这些光谱数据,确定所得白色晶体为化学式(I-1-1)表示的标题萘化合物。

[0281] 实施例2

[0282] 1,5-双(2-丙炔-1-基硫代)萘的合成

[0283] 将961mg (5.0mmol) 1,5-萘二硫酚、1.19g (10.0mmol) 炔丙基溴和30mL二氯甲烷放入100mL烧瓶中,搅拌下加入2.43g (24.0mmol) 三乙胺。然后在室温下搅拌混合物12小时。

[0284] 随后,在室温下滤除不溶物。用50mL水将所得滤液洗涤三次,减压浓缩。用20mL甲苯重结晶所得浓缩物,从而得到850mg淡黄色晶体(产率:63%)。

[0285] 所得淡黄色晶体的<sup>1</sup>H-NMR光谱数据如下。

[0286] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.42 (d, 2H), 7.79 (d, 2H), 7.52 (dd, 2H), 3.65 (d, 4H), 2.20 (t, 2H)。

[0287] 淡黄色晶体的IR光谱数据如图2所示。

[0288] 根据这些光谱数据,确定所得淡黄色晶体为化学式(I-1-7)表示的标题萘化合物。

[0289] 实施例3

[0290] 1,5-双(乙烷基硫代)萘的合成

[0291] 将961mg (5.0mmol) 1,5-萘二硫酚、19.79g (200.0mmol) 1,2-二氯乙烷和30mL二甲基甲酰胺放入100mL烧瓶中,搅拌下加入1.42g (14.0mmol) 三乙胺。然后将混合物加热至60℃并在相同温度下搅拌2小时。

[0292] 此后,将混合物冷却至室温,并向其中加入30mL甲苯。然后用50mL水洗涤混合物五次并在减压下浓缩,从而得到1.21g淡黄色固体。

[0293] 然后,将1.21g所得的淡黄色固体和19.1mL二甲基乙酰胺放入100mL烧瓶中。在搅拌的同时将混合物冷却至-10℃,分批加入1.20g (10.7mmol) 叔丁醇钾,使温度不超过0℃。然后在0℃搅拌混合物2小时。

[0294] 然后向其中加入20mL甲苯,用30mL水洗涤混合物五次,减压浓缩,从而得到892mg淡黄色固体(产率:73%)。

[0295] 得到的淡黄色固体的<sup>1</sup>H-NMR光谱数据如下。

[0296] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.24 (d, 2H), 7.76 (d, 2H), 7.63-7.68 (m, 2H), 6.73 (dd, 2H), 5.43 (d, 2H), 5.16 (d, 2H)。

[0297] 淡黄色固体的IR光谱数据如图3所示。

[0298] 根据这些光谱数据,确定得到的淡黄色固体为化学式(I-1-9)表示的标题萘化合物。

[0299] 实施例4

[0300] 2,6-双{(4-乙基苯基)甲基}硫代萘的合成

[0301] 将961mg (5.0mmol) 2,6-萘二硫酚、1.83g (12.0mmol) 4-乙基苄基氯和30mL二甲基乙酰胺放入100mL烧瓶中,搅拌下加入1.42g (14.0mmol) 三乙胺。然后在50℃搅拌混合物8小时。

[0302] 随后,将混合物冷却至室温,过滤掉不溶物。将所得滤液加入80mL甲苯中,用40mL水洗涤一次,减压浓缩。将所得浓缩物倒入150mL甲醇中,由此得到1.31g白色晶体(产率:62%)。

[0303] 所得白色晶体的<sup>1</sup>H-NMR光谱数据如下。

[0304] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ:7.81 (d, 2H) , 7.73 (d, 2H) , 7.23-7.51 (m, 10H) , 6.64-6.72 (m, 2H) , 5.77 (dd, 2H) , 5.22 (dd, 2H) , 4.33 (s, 4H) 。

[0305] 白色晶体的IR光谱数据如图4所示。

[0306] 根据这些光谱数据,确定所得白色晶体为化学式(I-2-1)表示的标题萘化合物。

[0307] 实施例5

[0308] 2,6-双(2-丙炔-1-基硫代)萘的合成

[0309] 将961mg (5.0mmol) 2,6-萘二硫酚、1.19g (10.0mmol) 炔丙基溴和30mL二氯甲烷放入100mL烧瓶中,搅拌下加入2.43g (24.0mmol) 三乙胺。然后在室温下搅拌混合物12小时。

[0310] 随后,在室温下滤除不溶物。用50mL水洗涤所得滤液三次,减压浓缩。用20mL甲苯重结晶所得浓缩物,从而得到790mg淡黄色晶体(产率:59%)。

[0311] 所得淡黄色晶体的<sup>1</sup>H-NMR光谱数据如下。

[0312] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ:8.87 (d, 2H) , 7.75 (d, 2H) , 7.52 (dd, 2H) , 3.72 (d, 4H) , 2.54 (t, 2H) 。

[0313] 淡黄色晶体的IR光谱数据如图5所示。

[0314] 根据这些光谱数据,确定所得淡黄色晶体为化学式(I-2-7)表示的标题萘化合物。

[0315] 实施例6

[0316] 1,6-双{(4-乙烯基苯基)甲基}硫代萘的合成

[0317] 将961mg (5.0mmol) 1,6-萘二硫酚、1.56g (10.2mmol) 4-乙烯基苄基氯和30mL二氯甲烷放入100mL烧瓶中,搅拌下加入2.02g (20.0mmol) 三乙胺。然后在室温下搅拌混合物12小时。

[0318] 随后,在室温下过滤掉不溶物。用50mL水将所得滤液洗涤三次,减压浓缩。用30mL 2-丙醇洗涤所得浓缩物,从而得到590mg淡黄色液体(产率:28%)。

[0319] 所得淡黄色液体的<sup>1</sup>H-NMR光谱数据如下。

[0320] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ:8.28 (d, 1H) , 7.05-7.73 (m, 13H) , 6.58-6.72 (m, 2H) , 5.70 (dd, 2H) , 5.21 (dd, 2H) , 4.20 (d, 2H) , 4.09 (s, 2H) 。

[0321] 淡黄色液体的IR光谱数据如图6所示。

[0322] 根据这些光谱数据,确定所得淡黄色液体为化学式(I-3-1)表示的标题萘化合物。

[0323] 实施例7

[0324] 1,6-双(2-丙炔-1-基硫代)萘的合成

[0325] 将961mg (5.0mmol) 1,6-萘二硫酚、1.19g (10.0mmol) 炔丙基溴和30mL二氯甲烷放入100mL烧瓶中,搅拌下加入2.43g (24.0mmol) 三乙胺。然后在室温下搅拌混合物12小时。

[0326] 随后,在室温下滤除不溶物。用50mL水洗涤所得滤液三次,减压浓缩。用20mL甲苯重结晶所得浓缩物,从而得到1.23g淡黄色晶体(产率:91%)。

[0327] 所得淡黄色晶体的<sup>1</sup>H-NMR光谱数据如下。

[0328] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ:8.36 (d, 1H) , 7.88 (d, 1H) , 7.69-7.75 (m, 2H) , 7.57 (dd, 1H) , 7.44

(dd, 1H), 3.71 (d, 2H), 3.65 (d, 2H), 2.24 (t, 1H), 2.20 (t, 1H)。

[0329] 淡黄色晶体的IR光谱数据如图7所示。

[0330] 根据这些光谱数据,确定所得淡黄色晶体为化学式(I-3-10)表示的标题萘化合物。

[0331] 实施例8

[0332] 1,6-双(乙烯基硫代)萘的合成

[0333] 将961mg (5.0mmol) 1,6-萘二硫酚、19.79g (200.0mmol) 1,2-二氯乙烷和30mL二甲基甲酰胺放入100mL烧瓶中,搅拌下加入1.42g (14.0mmol) 三乙胺。然后将混合物加热至60℃,并在相同温度下搅拌2小时。

[0334] 然后将混合物冷却至室温,加入30mL甲苯。然后用50mL水洗涤混合物五次,减压浓缩,得到1.32g淡黄色液体。

[0335] 随后,将1.32g所得淡黄色液体和20.8mL二甲基乙酰胺放入100mL烧瓶中。搅拌下将混合物冷却至-10℃,分批加入1.31g (11.7mmol) 叔丁醇钾,使温度不超过0℃。然后在0℃下搅拌混合物2小时。

[0336] 随后,加入21.8mL甲苯,用32.7mL水洗涤混合物五次,减压浓缩,从而得到982mg淡黄色液体(产率:80%)。

[0337] 所得淡黄色液体的<sup>1</sup>H-NMR光谱数据如下。

[0338] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.17 (d, 1H), 8.05 (d, 1H), 7.95 (d, 1H), 7.67 (d, 1H), 7.54-7.60 (m, 2H), 6.87 (dd, 1H), 6.71 (dd, 1H), 5.38-5.56 (m, 3H), 5.11 (d, 1H)。

[0339] 淡黄色液体的IR光谱数据如图8所示。

[0340] 根据这些光谱数据,确认所得淡黄色液体为化学式(I-3-12)所示的标题萘化合物。

[0341] 实施例9

[0342] 化学式(I-3-1)、化学式(I-3-2)、化学式(I-3-4)和化学式(I-3-7)所示的化合物的混合物的合成

[0343] 将61.05g (400.0mmol) CSM-P和300mL二甲基甲酰胺放入1000mL烧瓶中,搅拌下加入44.52g (440.0mmol) 三乙胺。然后将混合物冷却至-10℃,向其滴加38.46g (200.0mmol) 1,6-萘二硫酚和100.00g二甲基甲酰胺的混合物溶液,使温度不超过0℃。然后将混合物在25℃搅拌12小时。

[0344] 然后,将混合物冷却至15℃,并在20℃或更低的温度下加入4.17g (40.0mmol) 35%盐酸。在室温下过滤掉不溶物,将所得滤液用600mL甲苯稀释,用300mL水洗涤五次,减压浓缩,从而得到74.05g白色晶体(产率:87%)。

[0345] 所得白色晶体的<sup>1</sup>H-NMR光谱数据如下。

[0346] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.28 (d, 1H), 7.05-7.73 (m, 13H), 6.60-6.71 (m, 2H), 5.71 (dd, 1H), 5.67 (dd, 1H), 5.22 (d, 1H), 5.21 (dd, 1H), 4.21 (d, 2H), 4.10 (s, 2H)。

[0347] 白色晶体的IR光谱数据如图9所示。

[0348] 根据这些光谱数据,确定所获得的白色晶体为化学式(I-3-1)表示的化合物、化学式(I-3-2)表示的化合物、化学式(I-3-4)表示的化合物和化学式(I-3-7)表示的化合物的混合物。

[0349] 实施例10至18

[0350] 对实施例1至9中合成的萘化合物进行评价试验(折射率测定)。所得试验结果如表3所示。

[0351] 表3

			折射率 (25℃)	
[0352]	实施例	10	实施例 1 的萘化合物	1.72
		11	实施例 2 的萘化合物	1.63
		12	实施例 3 的萘化合物	1.68
[0353]		13	实施例 4 的萘化合物	1.76
		14	实施例 5 的萘化合物	1.65
		15	实施例 6 的萘化合物	1.70
		16	实施例 7 的萘化合物	1.65
		17	实施例 8 的萘化合物	1.70
		18	实施例 9 的萘化合物	1.71

[0354] 表3所示的结果表明,实施例1至9的萘化合物均表现出高折射率。

[0355] 工业实用性

[0356] 本发明的萘化合物是新型的,其特征在于具有高折射率。含有萘化合物的组合物的聚合可以提供膨胀性、耐热性和机械强度优异且折射率高的固化物。

[0357] 因此,本发明的组合物适合用作涂布材料、油墨、粘合剂、增粘剂、气体阻隔膜、彩色滤光片、光学薄膜、光学透镜、触控面板等的生产材料。

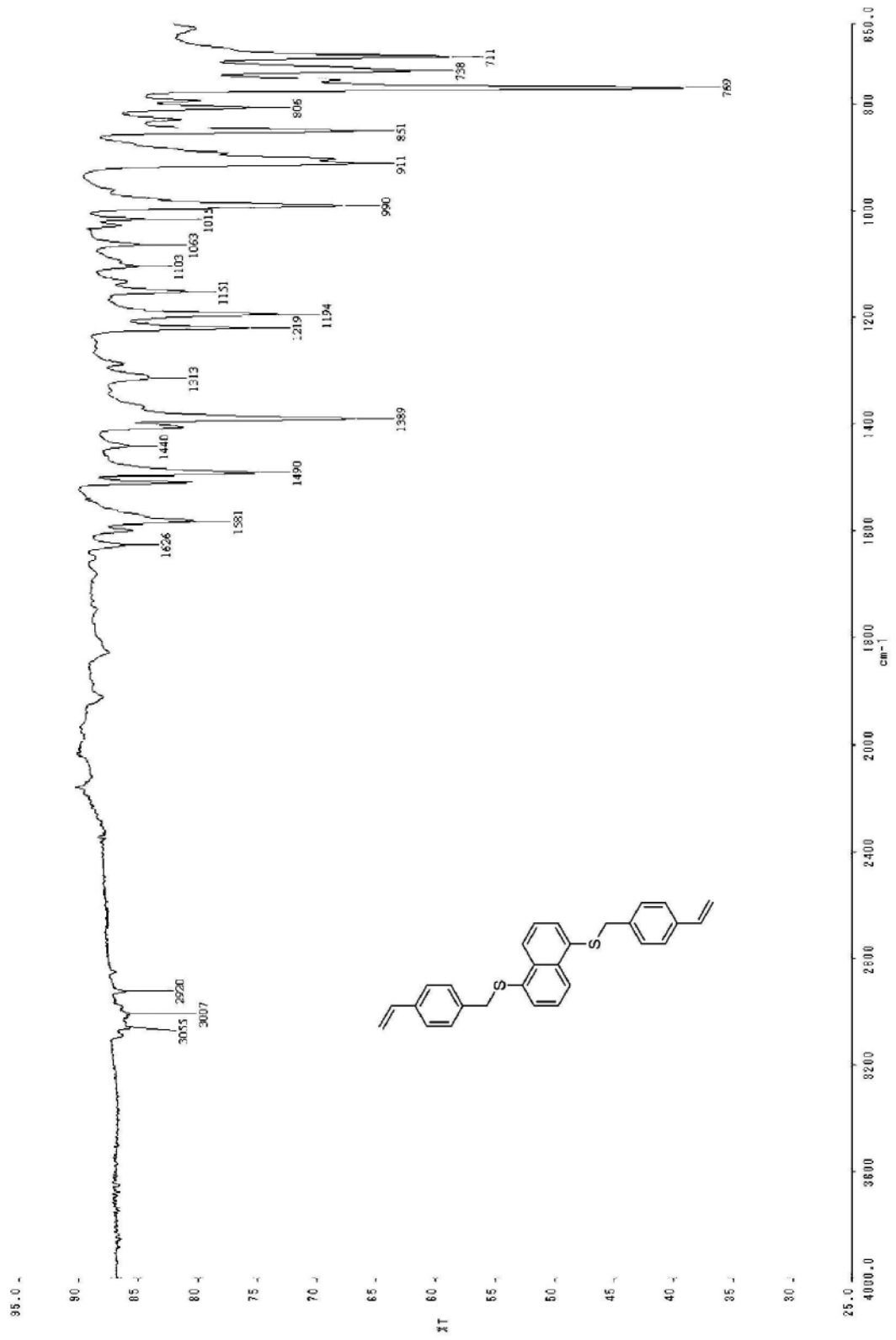


图1

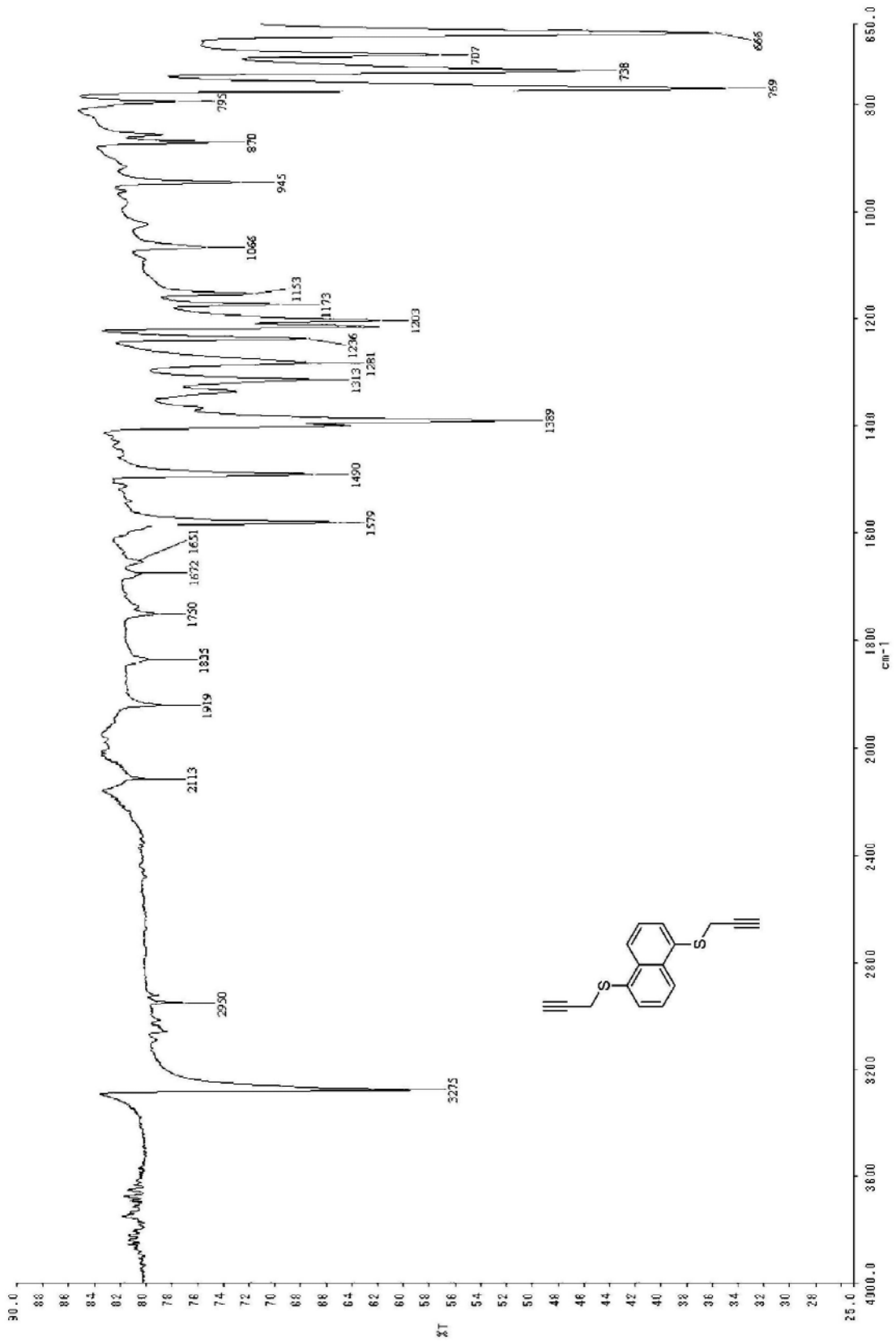


图2

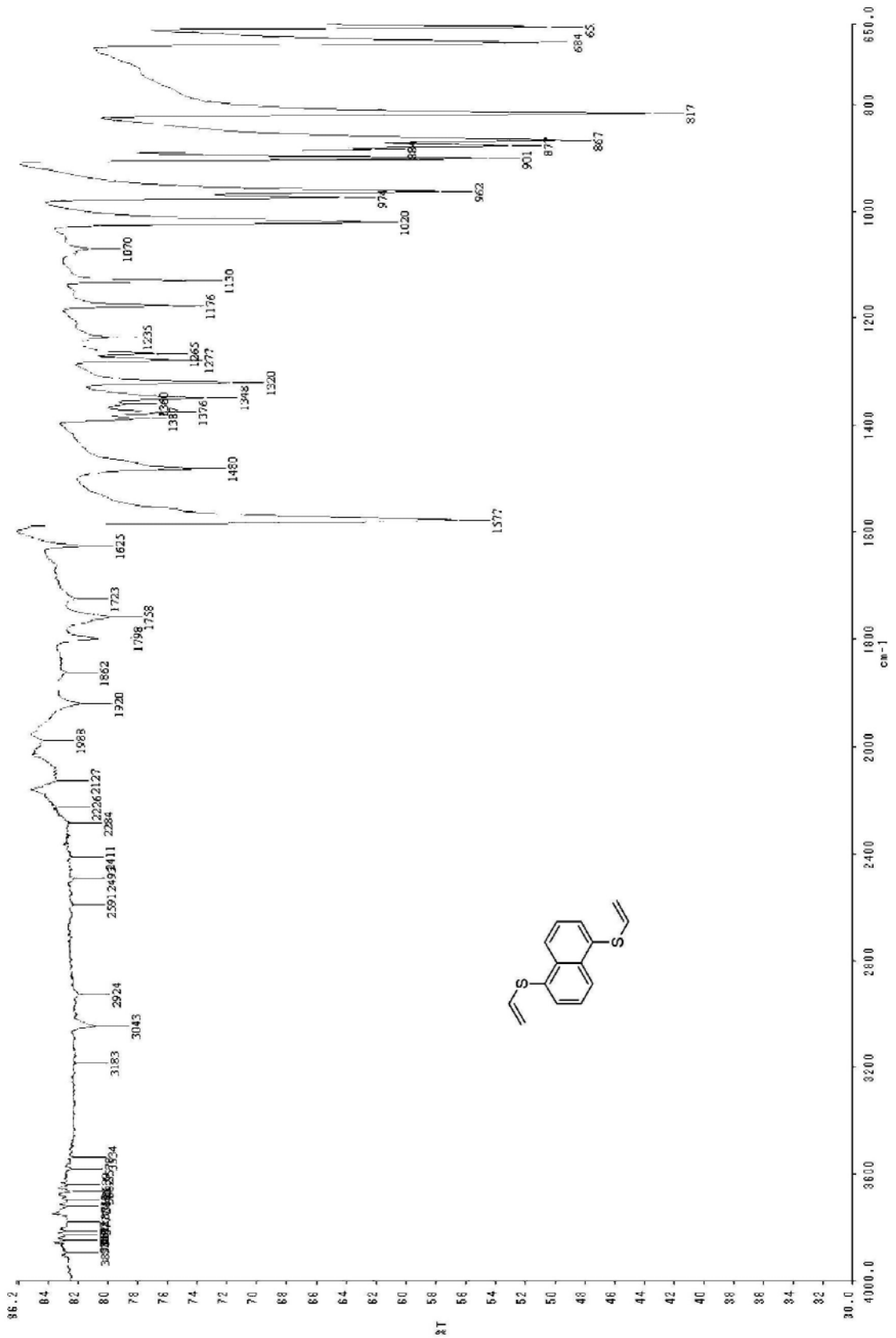


图3

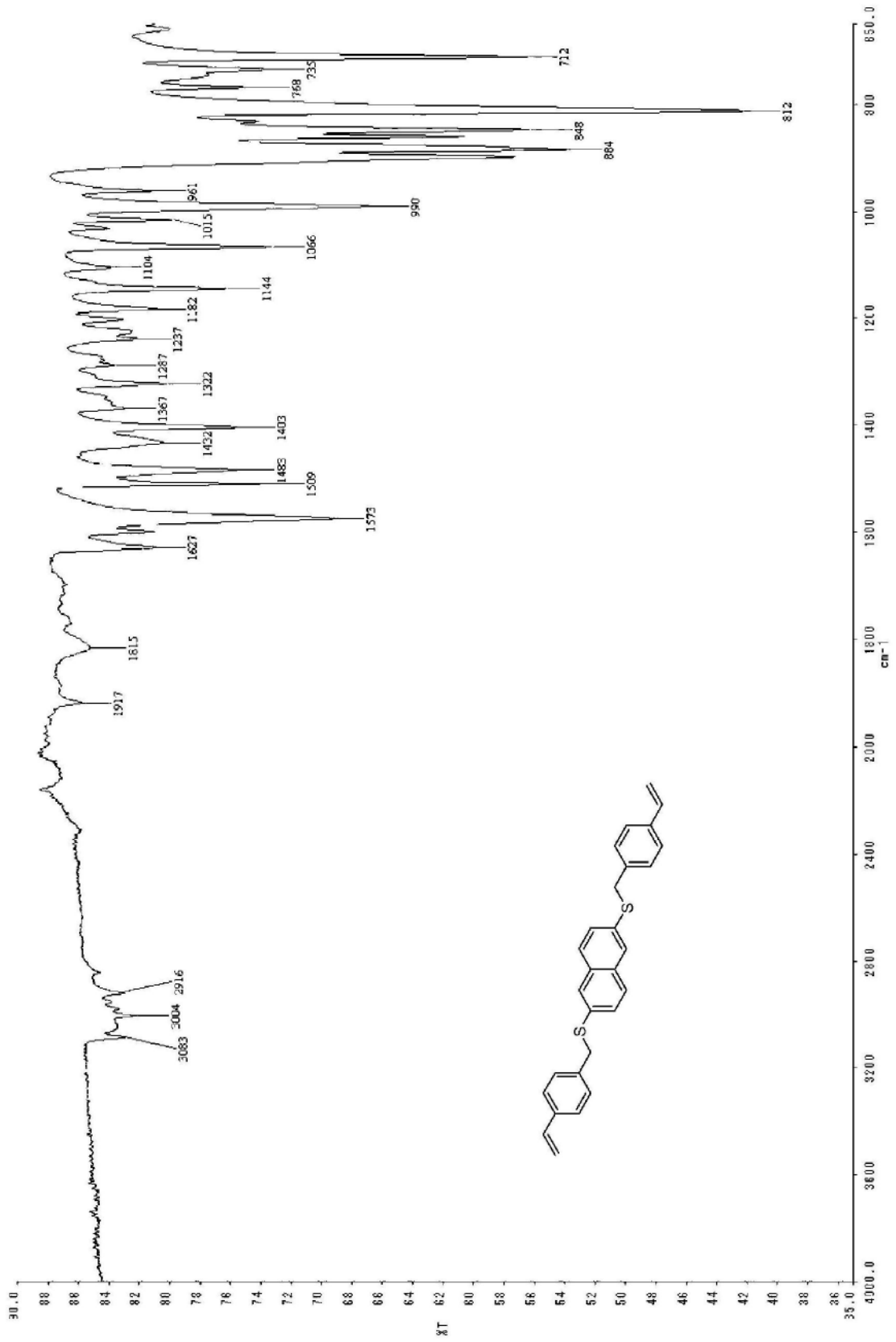


图4

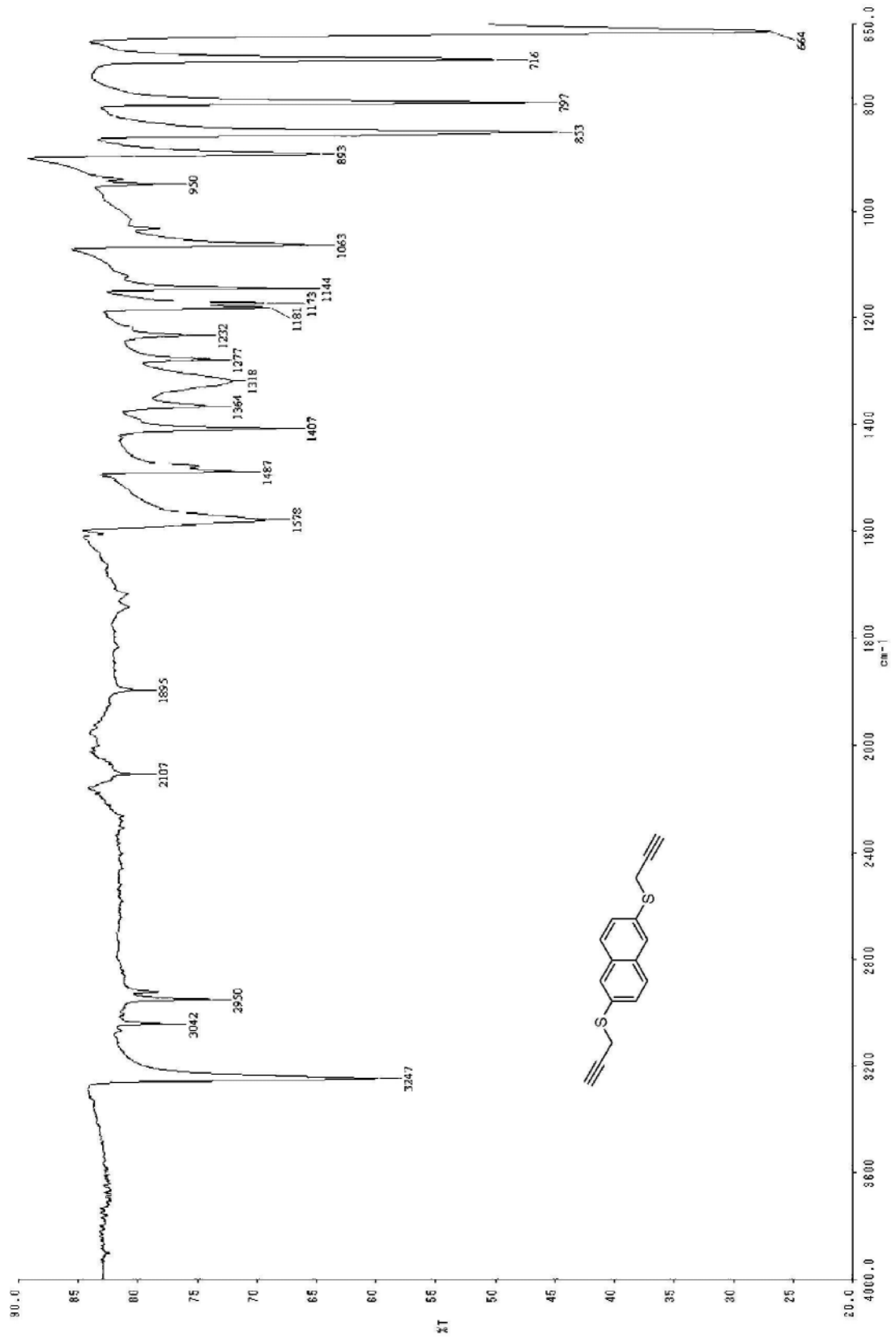


图5

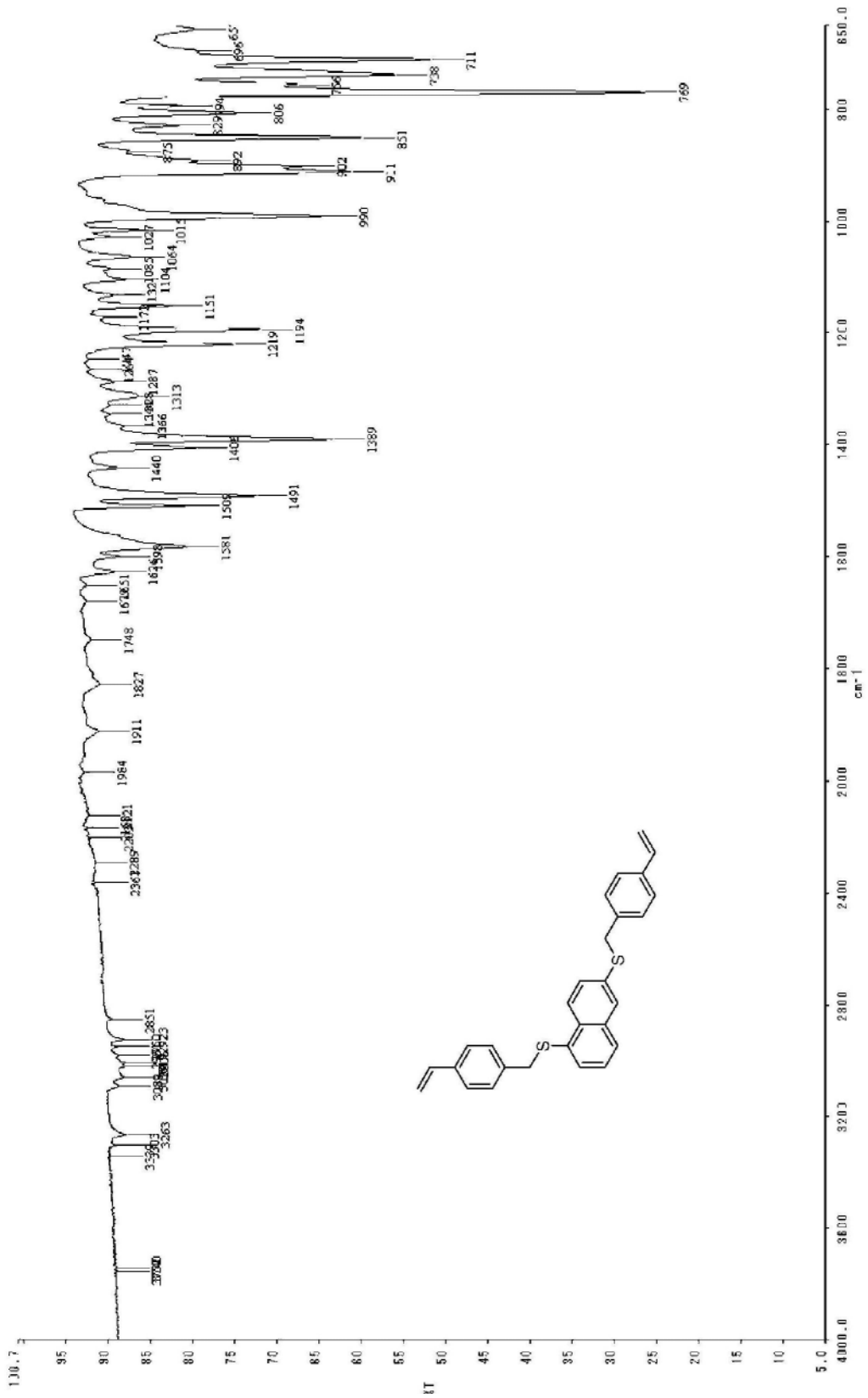


图6

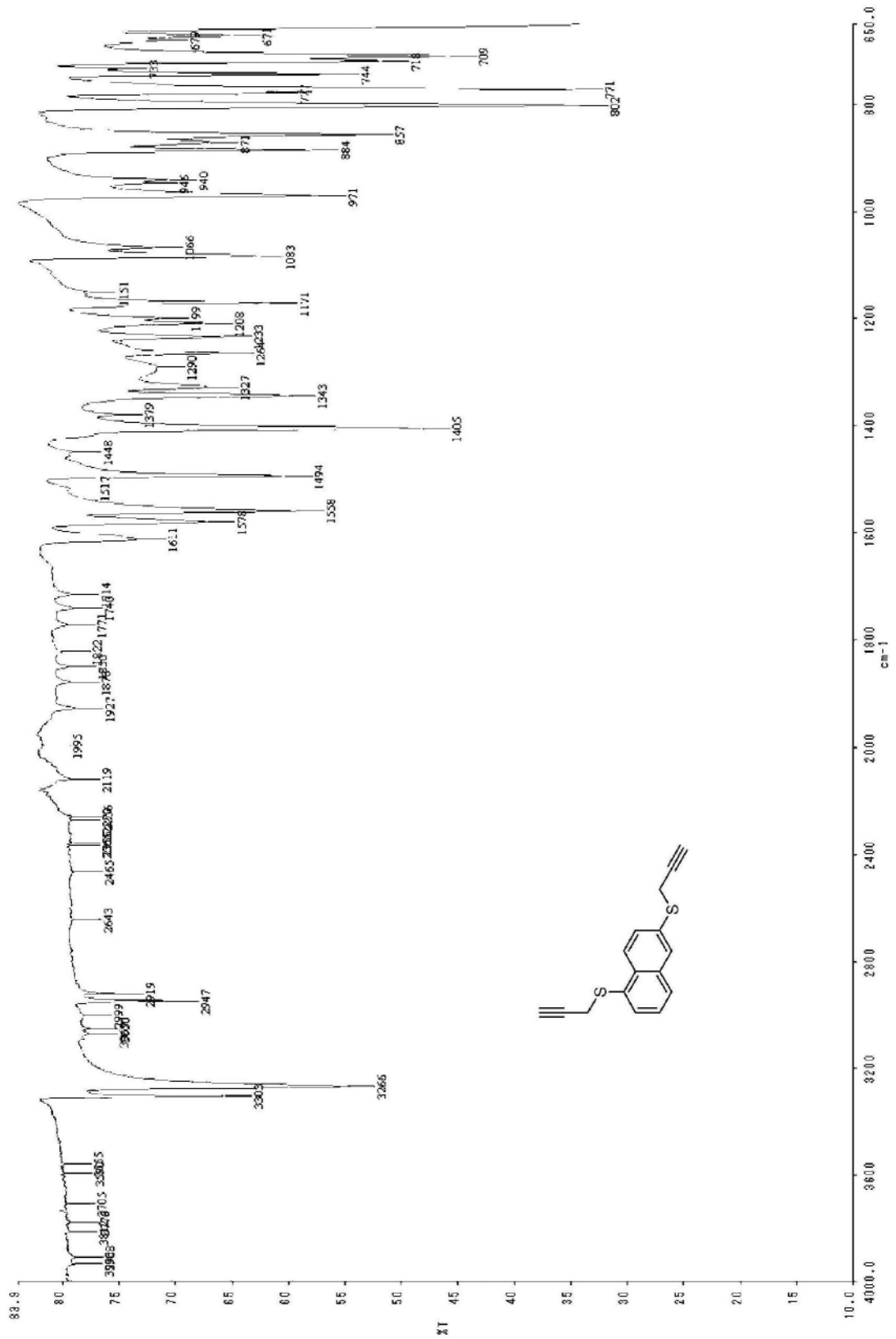


图7

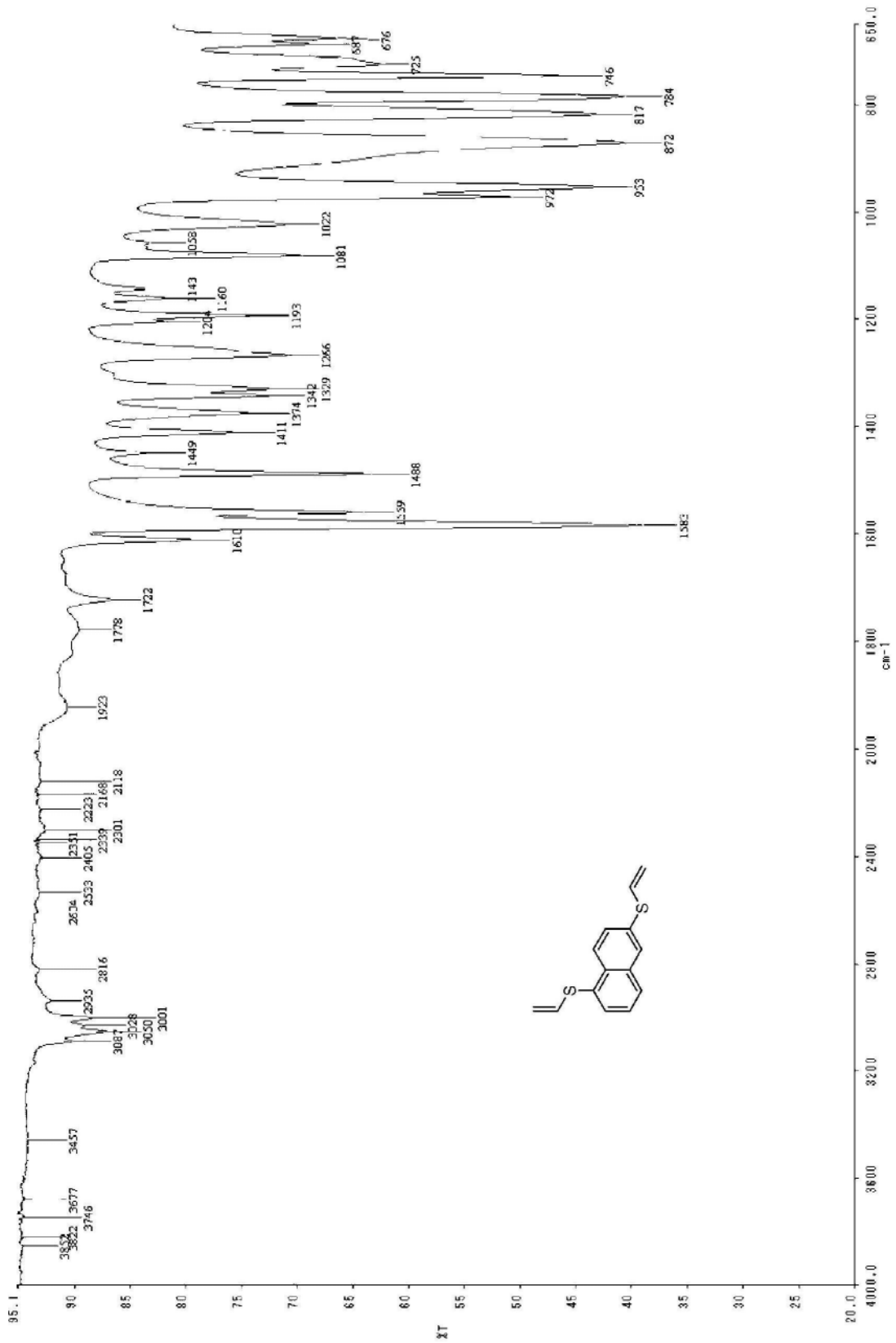


图8

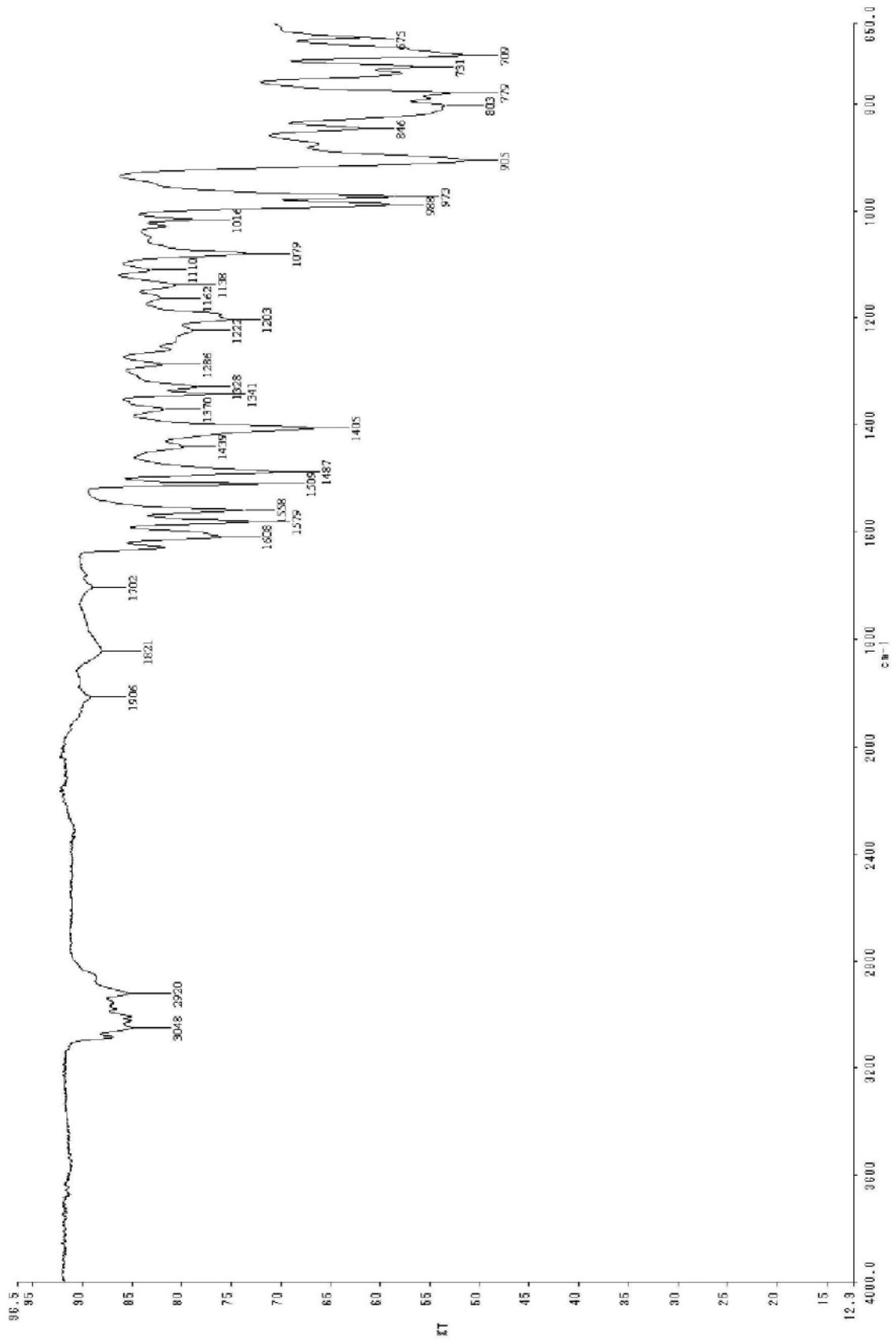


图9