



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I839781 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 04 月 21 日

(21)申請案號：111127189

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 07 月 20 日

(51)Int. Cl. : C07C323/52 (2006.01)

C08F2/44 (2006.01)

C08G59/66 (2006.01)

C08G75/045 (2016.01)

(30)優先權：2021/07/20 日本

2021-119746

(71)申請人：日商力森諾科股份有限公司 (日本) RESONAC CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：橋本悠治 HASHIMOTO, YUJI (JP) ; 西村憲人 NISHIMURA, NORIHITO (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 101400648A

CN 111655747A

JP 2004-149755A

審查人員：林佳慧

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 57 頁

(54)名稱

含硫醇組成物、光硬化性組成物、熱硬化性組成物

(57)摘要

一種含硫醇組成物，其含有多官能二級硫醇化合物(A)與二硫醚二聚物(B)，前述多官能二級硫醇化合物(A)為具有二級巰基的羧酸與多元醇之酯，前述二硫醚二聚物(B)為前述多官能二級硫醇化合物(A)的二硫醚二聚物，相對於前述多官能二級硫醇化合物(A)100 質量份，前述二硫醚二聚物(B)之含量為 0.001 ~ 1.5 質量份。



I839781

【發明摘要】**【中文發明名稱】**

含硫醇組成物、光硬化性組成物、熱硬化性組成物

【中文】

一種含硫醇組成物，其含有多官能二級硫醇化合物(A)與二硫醚二聚物(B)，前述多官能二級硫醇化合物(A)為具有二級巰基的羧酸與多元醇之酯，前述二硫醚二聚物(B)為前述多官能二級硫醇化合物(A)的二硫醚二聚物，相對於前述多官能二級硫醇化合物(A)100質量份，前述二硫醚二聚物(B)之含量為0.001～1.5質量份。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

含硫醇組成物、光硬化性組成物、熱硬化性組成物

【技術領域】

【0001】本發明關於含硫醇組成物及包含含硫醇組成物的光硬化性組成物、熱硬化性組成物。

本案係基於2021年7月20日在日本申請的特願2021-119746號，主張優先權，在此援用其內容。

【先前技術】

【0002】在分子內具有2個以上的巰基之多官能硫醇化合物，係與具有乙烯性不飽和基的化合物混合，或與具有環氧基的化合物混合，作為硬化性組成物之材料使用（例如參照專利文獻1～專利文獻4）。如此的硬化性組成物係被廣泛使用於接著劑、塗料、密封材、阻焊劑等之用途。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻1] 日本特開2020-164562號公報

[專利文獻2] 日本特開2020-105464號公報

[專利文獻3] 日本特開2016-60839號公報

[專利文獻4] 日本特開2014-1291號公報

[專利文獻5] 日本特開2011-084479號公報

[專利文獻6] 日本發明專利第4911666號公報

[專利文獻7] 日本發明專利第4917294號公報

[非專利文獻]

【0004】

[非專利文獻1] J. Am. Chem. Soc. 1982, 104, 22, 6045-6053

[非專利文獻2] J. Am. Chem. Soc. 1988, 110, 23, 7813-7827

【發明內容】

[發明所欲解決的課題]

【0005】 於多官能硫醇化合物之中，包含二級硫醇的含硫醇組成物，與包含一級硫醇的含硫醇組成物比較，保存安定性優異。

然而，於包含二級硫醇的含硫醇組成物中，亦有得不到充分的保存安定性之情況，要求進一步提高保存安定性。

又，於包含含硫醇組成物的硬化性組成物中，亦有得不到充分的保存安定性之情況，要求進一步提高保存安定性。

【0006】 本發明為鑒於上述情事而完成者，目的在於提供保存安定性優異的含硫醇組成物。

又，本發明之目的在於提供包含本發明之含硫醇組成物的保存安定性優異之光硬化性組成物及熱硬化性組成物。

[解決課題的手段]

【0007】本發明之第一態樣提供以下之含硫醇組成物。

[1] 一種含硫醇組成物，其含有多官能二級硫醇化合物(A)與二硫醚二聚物(B)，

前述多官能二級硫醇化合物(A)為具有二級巰基的羧酸與多元醇之酯，

前述二硫醚二聚物(B)為前述多官能二級硫醇化合物(A)的二硫醚二聚物，

相對於前述多官能二級硫醇化合物(A)100質量份，前述二硫醚二聚物(B)之含量為0.001～1.5質量份。

【0008】本發明之第一態樣的前述含硫醇組成物較佳為具有以下[2]～[4]中記載的特徵。以下[2]～[4]中記載之特徵亦較佳為任意組合2個以上。

[2] 如[1]記載之含硫醇組成物，其中相對於前述多官能二級硫醇化合物(A)100質量份，前述二硫醚二聚物(B)之含量為0.001～1.0質量份。

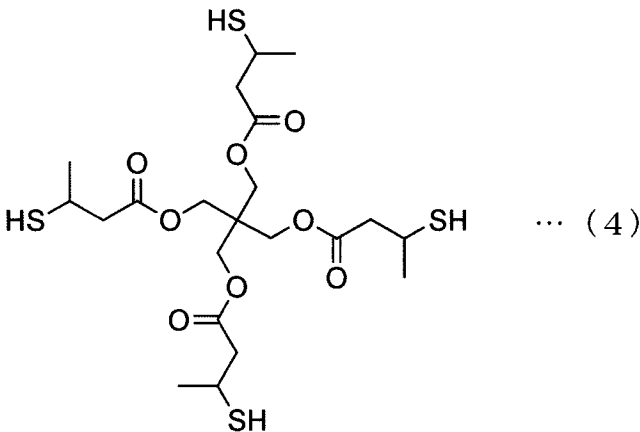
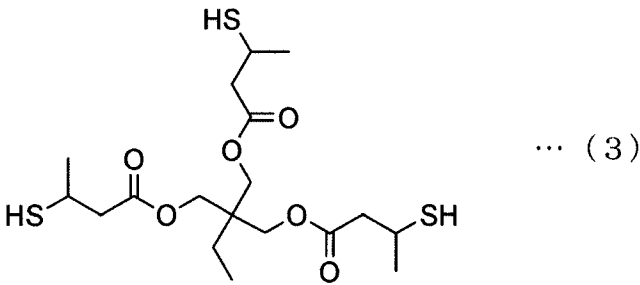
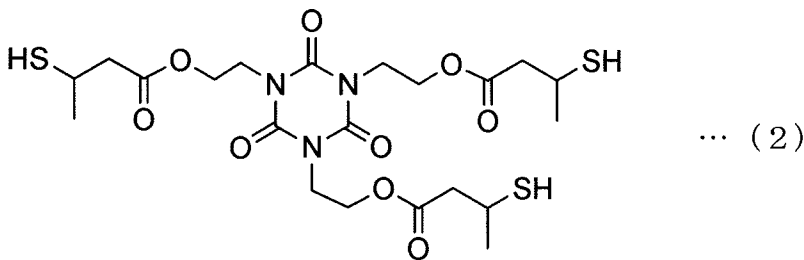
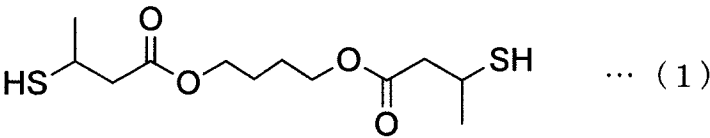
[3] 如[1]或[2]記載之含硫醇組成物，其中前述多官能二級硫醇化合物(A)為3-巰基丁酸與多元醇之酯。

【0009】[4] 如[1]～[3]中任一項記載之含硫醇組成

物，其中前述多官能二級硫醇化合物(A)為選自下述式(1)～(4)的至少1種。

【0010】

【化1】



【0011】 本發明之第二態樣提供以下之光硬化性組成物。

[5] 一種光硬化性組成物，其包含如[1]～[4]中任一項記載之含硫醇組成物、具有乙烯性不飽和基的化合物與光聚合起始劑。

本發明之第二態樣的前述光硬化性組成物較佳為具有以下[6]或[7]中記載之特徵。以下[6]與[7]中記載之特徵亦較佳為組合。

[6] 如[5]記載之光硬化性組成物，其中相對於前述具有乙烯性不飽和基的化合物100質量份，前述含硫醇組成物之含量為1～200質量份。

[7] 如[5]或[6]記載之光硬化性組成物，其中相對於前述具有乙烯性不飽和基的化合物100質量份，前述光聚合起始劑之含量為1～100質量份。

【0012】本發明之第三態樣提供以下之熱硬化性組成物。

[8] 一種熱硬化性組成物，其包含如[1]～[4]中任一項記載之含硫醇組成物、具有環氧基的化合物與硬化觸媒。

本發明之第三態樣的前述硬化性組成物較佳為具有以下[9]或[10]中記載之特徵。以下[9]與[10]記載之特徵亦較佳為組合。

[9] 如[8]記載之熱硬化性組成物，其中相對於前述具有環氧基的化合物100質量份，前述含硫醇組成物之含量為1～200質量份。

[10] 如[8]或[9]記載之熱硬化性組成物，其中相對於

前述具有環氧基的化合物 100 質量份，前述硬化觸媒之含量為 0.05～10 質量份。

[發明的效果]

【0013】本發明之含硫醇組成物含有：具有二級巰基的羧酸與多元醇之酯的多官能二級硫醇化合物(A)，與多官能二級硫醇化合物(A)的二硫醚二聚物(B)，相對於多官能二級硫醇化合物(A)100 質量份，二硫醚二聚物(B)之含量為 0.001～1.5 質量份。因此，本發明之含硫醇組成物充分得到包含多官能二級硫醇化合物(A)所造成的特性及性能，且與多官能二級硫醇化合物(A)比較，保存安定性優異。

【0014】本發明之光硬化性組成物及熱硬化性組成物包含本發明之含硫醇組成物。因此，充分得到包含多官能二級硫醇化合物(A)所造成的特性及性能。而且，本發明之光硬化性組成物及熱硬化性組成物，係與使用多官能二級硫醇化合物(A)代替含硫醇組成物之情況比較，保存安定性優異。

【實施方式】

[實施發明的形態]

【0015】本發明者們為了解決上述課題，進行專心致力的檢討。

其結果，發現：藉由一種含硫醇組成物，其包含：具

有二級巰基的羧酸與多元醇之酯的多官能二級硫醇化合物(A)，與多官能二級硫醇化合物(A)的二硫醚二聚物(B)，可抑制多官能二級硫醇化合物(A)之分解，提高含硫醇組成物及含有其的硬化性組成物(光硬化性組成物及熱硬化性組成物)之保存安定性。

【0016】上述含硫醇組成物所含有的多官能二級硫醇化合物(A)之分解，推斷為藉由以下所示的機構而被抑制者。

二硫醚化合物具有捕捉自由基之性質。因此，於含有多官能二級硫醇化合物(A)與二硫醚二聚物(B)之含硫醇組成物中，即使因光或熱而產生自由基，也藉由二硫醚二聚物(B)而不活性化。

【0017】又，二硫醚化合物若因光而二硫醚鍵裂開，則生成含硫自由基。含硫自由基由於反應性比較低，故不促進多官能二級硫醇化合物(A)之分解。另一方面，含硫自由基係與因光或熱產生的反應性高之自由基優先地反應。

藉由該等，於上述含硫醇組成物中，推斷為抑制自由基所致的連鎖之多官能二級硫醇化合物(A)的分解反應。

【0018】本發明者們進一步重複進行專心致力的檢討。然後確認：相對於多官能二級硫醇化合物(A)100質量份，多官能二級硫醇化合物(A)的二硫醚二聚物(B)之含量為0.001～1.5質量份之含硫醇組成物及含有其之硬化性組成物，成為具有包含多官能二級硫醇化合物(A)所造成的

充分的特性及性能，且具有良好的保存安定性者，而想到本發明。

【0019】以下，對於本發明之含硫醇組成物、光硬化性組成物及熱硬化性組成物之較佳例，詳細地說明。尚且，本發明不被限定於僅以下顯示的實施形態。本發明係在不脫離本發明的宗旨之範圍，對於數、量、種類、位置、比率、材料、構成等，可進行附加、省略、取代、變更。

[含硫醇組成物]

本實施形態之含硫醇組成物含有多官能二級硫醇化合物(A)與多官能二級硫醇化合物(A)的二硫醚二聚物(B)。

【0020】

「多官能二級硫醇化合物(A)」

本實施形態之含硫醇組成物所含有的多官能二級硫醇化合物(A)為具有二級巰基的羧酸與多元醇之酯。多官能二級硫醇化合物(A)可含有僅1種，也可含有2種以上。作為具有二級巰基的羧酸，可舉出2-巰基丙酸、2-巰基丁酸、3-巰基丁酸等。

【0021】作為多元醇，可舉出1,4-丁二醇、1,3,5-參(2-羥基乙基)-1,3,5-三吡啶-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、三羥甲基丙烷、季戊四醇等。

多元醇可為包含2個以上的醇性羥基，且具有雙酚骨架或萘骨架之醇。作為具有雙酚骨架之醇，可舉出在2,2-

雙(4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)丙烷等之酚性羥基，附加環氧乙烷、環氧丙烷等之環氧烷而成之化合物。作為具有萸骨架之醇，可舉出在9,9-雙(4-羥基苯基)萸等之酚性羥基，附加環氧乙烷、環氧丙烷等之環氧烷而成之化合物。

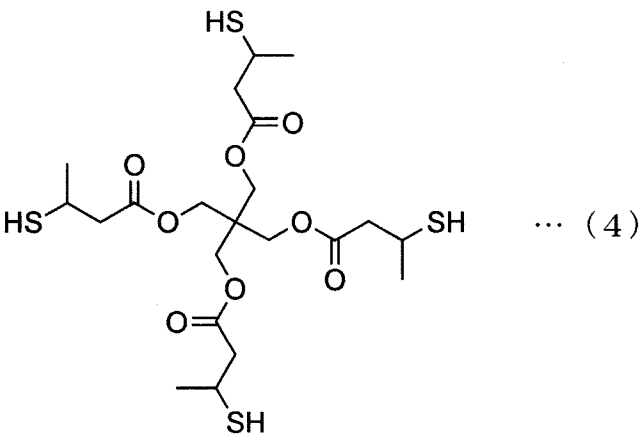
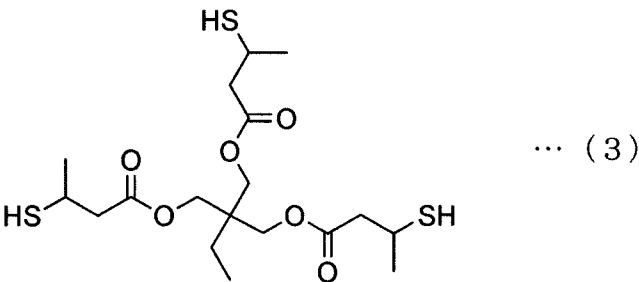
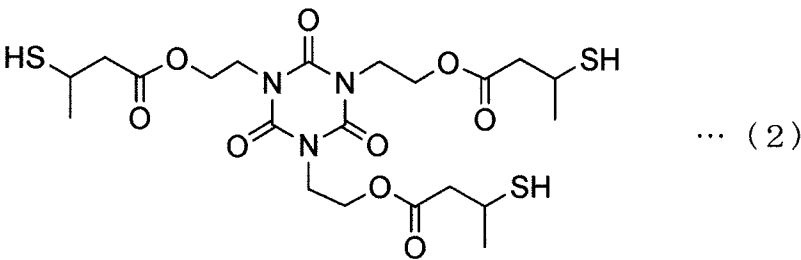
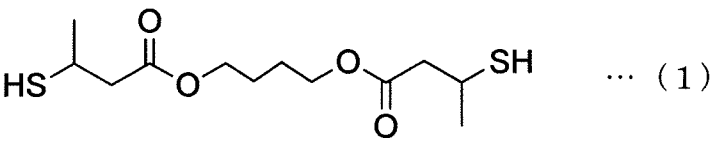
【0022】多官能二級硫醇化合物(A)係因以下所示的理由，較佳為3-巰基丁酸與多元醇之酯(3-巰基丁酸酯)。亦即，3-巰基丁酸係作為具有二級巰基的羧酸，結構為單純，為最容易取得的化合物之一個。又，多元醇可比較容易地取得各式各樣的結構者。由此等來看，多官能二級硫醇化合物(A)為3-巰基丁酸酯時，可比較容易地取得具有各式各樣的官能基數及骨架結構之多官能二級硫醇化合物(A)。

【0023】作為3-巰基丁酸酯，可舉出為如下式(1)所示的1,4-雙(3-巰基丁醯氧基)丁烷、下述式(2)所示的1,3,5-參(2-(3-巰基丁醯氧基)乙基)-1,3,5-三吡喃-2,4,6-三酮、下述式(3)所示的三羥甲基丙烷參(3-巰基丁酸酯)、下述式(4)所示的季戊四醇四(3-巰基丁酸酯)、下述通式(5)所示的具有雙酚A結構的3-巰基丁酸酯、下述通式(6)所示的具有萸結構的3-巰基丁酸酯等。

【0024】多官能二級硫醇化合物(A)若為下述式(1)～(4)所示的3-巰基丁酸酯，則由於成為可適合作為各式各樣的熱硬化性組成物及光硬化性組成物之原料使用的含硫醇組成物，因此較宜。

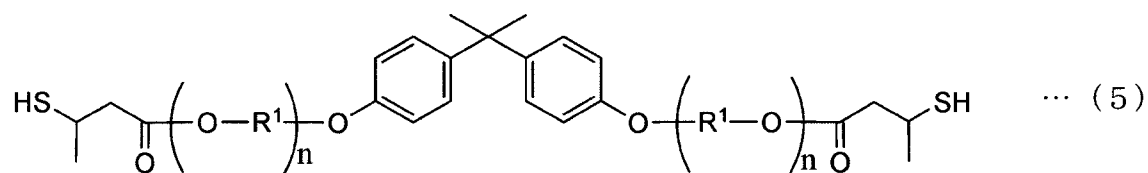
【 0025 】

【化 2】



【 0026 】

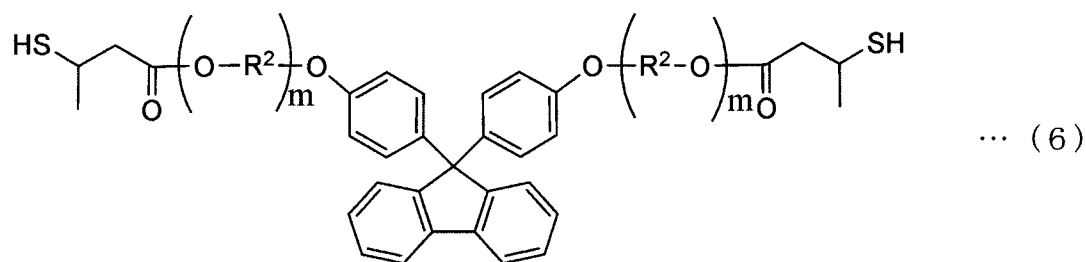
【化 3】



(式(5)中， R^1 表示碳數2～6之直鏈狀或支鏈狀的伸烷基； n 表示1～4之整數)。

【0027】

【化 4】



(式(6)中， R^2 表示碳數2～6之直鏈狀或支鏈狀的伸烷基； m 表示1～4之整數)。

【0028】於通式(5)所示的3-巰基丁酸酯中， R^1 表示碳數2～6之直鏈狀或支鏈狀的伸烷基。具體而言，作為 R^1 所示的伸烷基，可舉出 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 等，較佳為 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

又，於通式(5)所示的3-巰基丁酸酯中， n 表示1～4之整數，較佳為1。

【0029】作為通式(5)所示的3-巰基丁酸酯，具體而言可舉出2,2-雙{4-(3-巰基丁醯氧基乙氧基)苯基}丙烷(式(5)中的 R^1 為 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ， n 為1)等。

多官能二級硫醇化合物(A)若為通式(5)所示的3-巰基丁酸酯，則藉由使用含有其的含硫醇組成物作為原料，由於可提供顯像裕度優異的光硬化性組成物，因此較宜。

【0030】通式(6)所示的3-巰基丁酸酯中， R^2 表示碳數2～6之直鏈狀或支鏈狀的伸烷基。具體而言，作為 R^2 所示的伸烷基，可舉出 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)-$ 等，較佳為 $-CH_2CH_2-$ 。

又，通式(6)所示的3-巰基丁酸酯中， m 表示1～4之整數，較佳為1。

【0031】作為通式(6)所示的3-巰基丁酸酯，具體而言可舉出9,9-雙{4-(3-巰基丁醯氧基乙氧基)苯基}蒾(式(6)中的 R^2 為 $-CH_2CH_2-$ ， m 為1)等。

多官能二級硫醇化合物(A)若為通式(6)所示的3-巰基丁酸酯，則藉由使用含有其的含硫醇組成物作為原料，由於可提供顯像裕度優異的光硬化性組成物，因此較宜。

【0032】多官能二級硫醇化合物(A)可藉由習知方法製造。

例如，多官能二級硫醇化合物(A)為3-巰基丁酸酯時，可藉由使3-巰基丁酸與多元醇進行酯化反應之方法而製造。

上述式(1)～(4)所示的3-巰基丁酸酯例如可藉由專利文獻5中記載之方法來合成。通式(5)所示的3-巰基丁酸酯例如可藉由專利文獻6中記載之方法來合成。通式(6)所示的3-巰基丁酸酯例如可藉由專利文獻7中記載之方法來合

成。

【0033】

「二硫醚二聚物(B)」

本實施形態之含硫醇組成物所含有的二硫醚二聚物(B)係抑制含硫醇組成物所含有的多官能二級硫醇化合物(A)之分解。二硫醚二聚物(B)為含硫醇組成物所含的多官能二級硫醇化合物(A)的二硫醚二聚物(B)，具有相同的2分子之多官能二級硫醇化合物(A)所二硫醚鍵結之分子結構。

【0034】亦即，本實施形態之含硫醇組成物所含有的硫醚二聚物(B)，為從含硫醇組成物所含有的相同的2分子之多官能二級硫醇化合物(A)各者，選擇各1個的1組巰基藉由形成二硫醚鍵而連結之化合物。

換言之，明示多官能二級硫醇化合物(A)之結構所含有的1個巰基，以 RSH (R 為任意的基，去除多官能二級硫醇化合物(A)所含有的1個 $-\text{SH}$ 之結構)之化學式表示含硫醇組成物所含有的多官能二級硫醇化合物(A)時，二硫醚二聚物(B)為以 RSSR 之化學式表示的化合物。

多官能二級硫醇化合物(A)具有非對稱的結構時，藉由形成二硫醚鍵的巰基之組合，可對於1種類之多官能二級硫醇化合物(A)，生成複數種的二硫醚二聚物(B)。二硫醚二聚物(B)可為此等複數種的化合物之任一者。亦即，於上述 RSSR 之化學式中，2個 R 可為源自同一分子的不同結構。

【0035】本實施形態之含硫醇組成物中，由於二硫醚二聚物(B)為含硫醇組成物所含有的多官能二級硫醇化合物(A)的二硫醚二聚物(B)，故二硫醚二聚物(B)的分子結構與含硫醇組成物所含有多官能二級硫醇化合物(A)的分子結構成為類似者。因此，二硫醚二聚物(B)容易溶解於多官能二級硫醇化合物(A)中。又，含硫醇組成物含有二硫醚二聚物(B)所致之對於含硫醇組成物之特性及性能之影響小，容易發揮含有多官能二級硫醇化合物(A)所致的特性及性能。

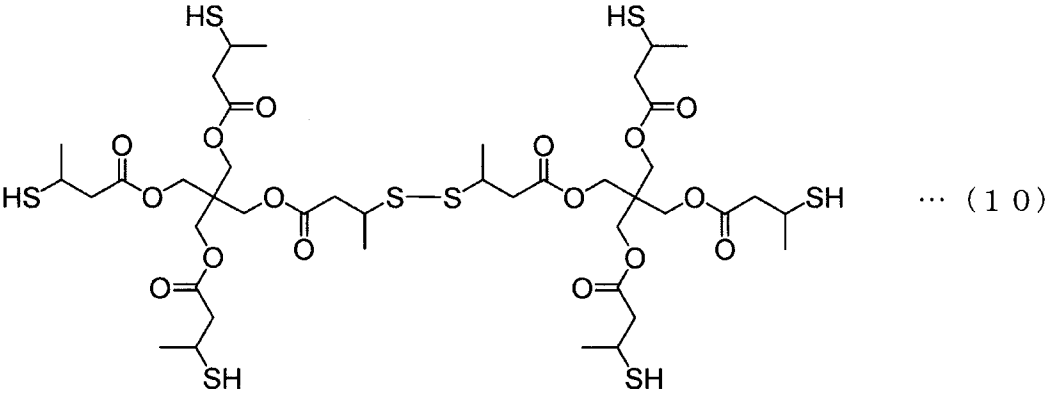
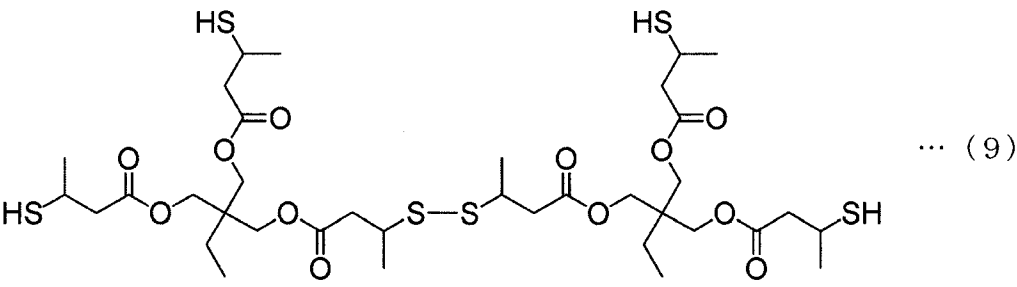
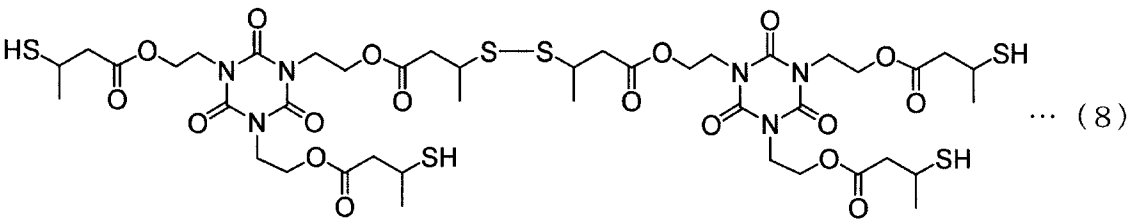
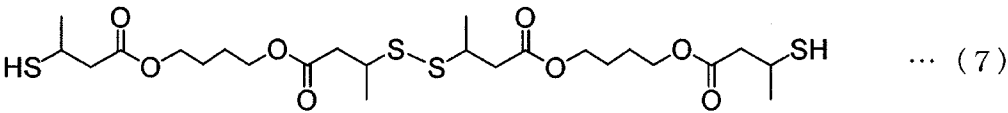
【0036】二硫醚二聚物(B)係若含硫醇組成物所含有的多官能二級硫醇化合物(A)為2種以上時，含有2種以上的多官能二級硫醇化合物(A)之中，1種以上的多官能二級硫醇化合物(A)的二硫醚二聚物(B)即可。

【0037】二硫醚二聚物(B)，例如當多官能二級硫醇化合物(A)為上述式(1)～(6)之任一者所示的3-巰基丁酸酯時，為以下所示的化合物。

多官能二級硫醇化合物(A)為上述式(1)所示的3-巰基丁酸酯時，二硫醚二聚物(B)為下述式(7)所示的化合物。多官能二級硫醇化合物(A)為上述式(2)所示的3-巰基丁酸酯時，二硫醚二聚物(B)為下述式(8)所示的化合物。多官能二級硫醇化合物(A)為上述式(3)所示的3-巰基丁酸酯時，二硫醚二聚物(B)為下述式(9)所示的化合物。多官能二級硫醇化合物(A)為上述式(4)所示的3-巰基丁酸酯時，二硫醚二聚物(B)為下述式(10)所示的化合物。

【 0038 】

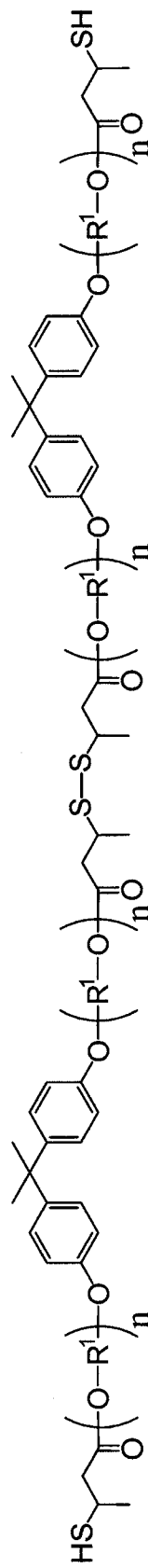
【化 5】



【 0039 】 多官能二級硫醇化合物(A)為上述通式(5)所示的3-巰基丁酸酯時，二硫醚二聚物(B)為下述通式(11)所示的化合物。

【 0040 】

【化 6】



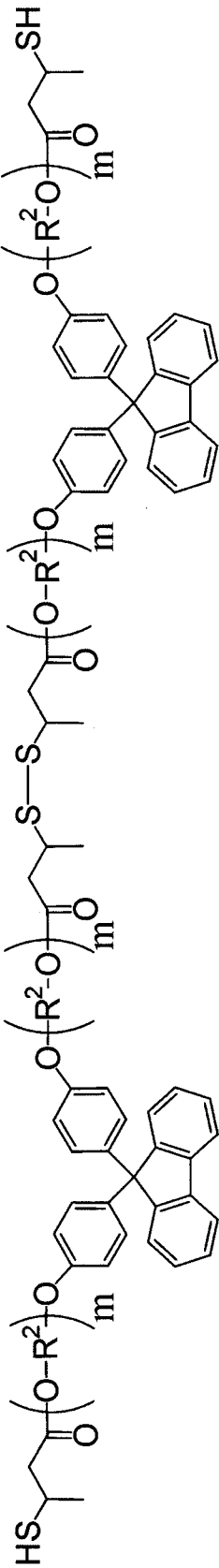
... (11)

(式(11)中， R^1 及 n 係與式(5)相同)。

【0041】多官能二級硫醇化合物(A)為上述通式(6)所示的3-巰基丁酸酯時，二硫醚二聚物(B)為下述通式(12)所示的化合物。

【0042】

【化 7】



... (12)

(式(12)中， R^2 及 m 係與式(6)相同)。

【0043】二硫醚二聚物(B)可藉由習知的方法合成。

例如，可藉由於溶劑中，使多官能二級硫醇化合物(A)與氧化劑反應之方法而製造。

具體而言，例如可藉由於甲醇等之醇溶劑中，使多官能二級硫醇化合物(A)與碘與反應之非專利文獻1及非專利文獻2中記載之方法來合成。

【0044】於溶劑中使多官能二級硫醇化合物(A)與氧化劑反應之方法中，較佳為使用：對於經溶劑稀釋的多官能二級硫醇化合物(A)之溶液(第1稀釋溶液)，添加經溶劑稀釋的氧化劑之溶液(第2稀釋溶液)之方法。此時，由於反應液中的多官能二級硫醇化合物(A)及氧化劑之濃度變低，故不易發生三聚物以上的二硫醚多聚物，可選擇性高效率製造二硫醚二聚物(B)。第1稀釋溶液中的多官能二級硫醇化合物(A)之濃度較佳為10質量%以下，更佳為1質量%以下。第2稀釋溶液中的氧化劑之濃度較佳為10質量%以下，更佳為1質量%以下。

【0045】對於第1稀釋溶液，添加第2稀釋溶液時，較佳為邊攪拌第1稀釋溶液邊一點一點添加第2稀釋溶液。藉此，於第1稀釋溶液與第2稀釋溶液之混合液中，可抑制局部地形成第2稀釋溶液的濃度高之區域，可有效地抑制三聚物以上的二硫醚多聚物之生成。作為攪拌第1稀釋溶液與第2稀釋溶液之攪拌手段，例如可較宜使用磁性攪拌器等。第2稀釋溶液對於第1稀釋溶液之供給量，較佳為

1mL/min以下，更佳為0.1mL/min以下。

【0046】本實施形態之含硫醇組成物所含有的二硫醚二聚物(B)之含量，相對於多官能二級硫醇化合物(A)100質量份，較佳為0.001～1.5質量份，可按照多官能二級硫醇化合物(A)之種類、對含硫醇組成物所要求的特性等來適宜決定。相對於1種類之多官能二級硫醇化合物(A)，存在複數種的二硫醚二聚物(B)時(亦即，多官能二級硫醇化合物(A)為非對稱的結構時)，二硫醚二聚物(B)之含量為此等複數種的化合物之合計量。

本實施形態之含硫醇組成物含有2種以上的多官能二級硫醇(A)時，相對於含硫醇組成物所含有的至少1種多官能二級硫醇(A)100質量份，對應於該多官能二級硫醇(A)的二硫醚二聚物(B)之含量若為0.001～1.5質量份即可。

【0047】相對於多官能二級硫醇化合物(A)100質量份，若二硫醚二聚物(B)之含量為0.001質量份以上，則可充分得到使含硫醇組成物及含有其的硬化性組成物(光硬化性組成物及熱硬化性組成物)之保存安定性提升之效果。二硫醚二聚物(B)之含量，係為了進一步使含硫醇組成物之保存安定性成為良好，相對於多官能二級硫醇化合物(A)100質量份，較佳為0.005質量份以上。

【0048】相對於多官能二級硫醇化合物(A)100質量份，若二硫醚二聚物(B)之含量為1.5質量份以下，則成為含硫醇組成物的特性及性能與多官能二級硫醇化合物(A)的特性及性能之背離充分少者。結果，本實施形態之含硫

醇組成物及含有其之硬化性組成物成為具有含有多官能二級硫醇化合物(A)所致的充分的特性及性能者。相對於多官能二級硫醇化合物(A)100質量份，二硫醚二聚物(B)之含量較佳為1.0質量份以下，更佳為0.5質量份以下。前述二硫醚二聚物(B)之含量可從上述範圍之中按照需要來選擇。例如，前述二硫醚二聚物(B)之含量，相對於多官能二級硫醇化合物(A)100質量份，可為0.0010～1.50質量份，或0.001～1.30質量份，或0.002～0.80質量份，或0.004～0.60質量份，或0.008～0.40質量份，或0.010～0.20質量份，或0.012～0.18質量份等。惟，不被限定於僅此等例。

【0049】本實施形態之含硫醇組成物可含有多官能二級硫醇(A)、多官能二級硫醇(A)的二硫醚二聚物(B)，同時可含有其他成分。

作為其他成分，可舉出例如不是多官能二級硫醇(A)之多官能二級硫醇、不是多官能二級硫醇(A)的二硫醚二聚物(B)之二硫醚、多官能二級硫醇(A)之合成時及/或二硫醚二聚物(B)之合成時所生成的副產物等之雜質。

本實施形態之含硫醇組成物可含有由含硫醇組成物所含有之相同的3分子以上的多官能二級硫醇化合物(A)所形成之三聚物以上的二硫醚多聚物。

【0050】本實施形態之含硫醇組成物所含有的多官能二級硫醇(A)之含量較佳為70質量%以上，更佳為80質量%以上，尤佳為90質量%以上。前述多官能二級硫醇(A)之含

量的上限值可任意地選擇。例如，可舉出99.999質量%以下，或99.9質量%以下，或99.5質量%以下，或99.0質量%以下，或98.0質量%以下，或95.0質量%以下，或93.0質量%以下，或90.0質量%以下，或85.0質量%以下，或80.0質量%以下等。惟，不被限定於僅此等例。

含硫醇組成物含有2種以上的多官能二級硫醇(A)時，相對於含量最多的多官能二級硫醇(A)，具有對應於其的分子結構之二硫醚二聚物(B)之比例較佳為至少上述滿足比例，含硫醇組成物所含有的滿足上述比例的多官能二級硫醇(A)之比例較佳為70質量%以上，更佳為80質量%以上，尤佳為90質量%以上。

【0051】

「含硫醇組成物之製造方法」

作為本實施形態之含硫醇組成物之製造方法，可使用例如混合上述多官能二級硫醇化合物(A)與其二硫醚二聚物(B)之方法。

具體而言，可使用對於多官能二級硫醇化合物(A)，添加特定量的與多官能二級硫醇化合物(A)不同地合成之二硫醚二聚物(B)並混合之方法。

【0052】又，作為含硫醇組成物之製造方法，可使用以下所示的製造方法。亦即，可使用：藉由特定量的多官能二級硫醇化合物(A)與特定量的氧化劑在溶劑中反應，將多官能二級硫醇化合物(A)的一部分轉換成二硫醚二聚物，生成特定量的多官能二級硫醇化合物(A)的二硫醚二

聚物(B)之方法。作為此含硫醇組成物之製造方法，可使用：與製造上述二硫醚二聚物(B)之方法中在溶劑中使多官能二級硫醇化合物(A)與氧化劑反應之方法相同的方法。

【0053】因此，於該製造方法中，作為溶劑，可使用例如甲醇等之醇溶劑。作為氧化劑，可使用例如碘等。於該製造方法中，由於不進行將多官能二級硫醇化合物(A)與其二硫醚二聚物(B)混合之步驟，故與使用將多官能二級硫醇化合物(A)與其二硫醚二聚物(B)混合之方法的情況比較，可較簡便地製造含硫醇組成物。

【0054】使用該方法製造含硫醇組成物時，有於使多官能二級硫醇化合物(A)與氧化劑反應之反應生成物中，氧化劑及氧化劑的反應物殘留之情況。若於含硫醇組成物中殘留氧化劑及氧化劑的反應物，則有對含硫醇組成物及其含有其的硬化性組成物之特性造成不良影響之虞。因此，較佳為使多官能二級硫醇化合物(A)與氧化劑反應而將多官能二級硫醇化合物(A)的一部分轉換成二硫醚二聚物後，從所得之反應生成物去除氧化劑及氧化劑的反應物，做成含硫醇組成物。

【0055】本實施形態之含硫醇組成物含有具有二級巯基的羧酸與多元醇之酯的多官能二級硫醇化合物(A)與多官能二級硫醇化合物(A)的二硫醚二聚物(B)，相對於多官能二級硫醇化合物(A)100質量份，二硫醚二聚物(B)之含量為0.001～1.5質量份。因此，本實施形態之含硫醇組成

物係可充分得到含有多官能二級硫醇化合物(A)所致的特性及性能，且與多官能二級硫醇化合物(A)比較，保存安定性優異。

【0056】

[光硬化性組成物]

本實施形態之光硬化性組成物包含上述本實施形態之含硫醇組成物、具有乙烯性不飽和基的化合物與光聚合起始劑。

【0057】

「具有乙烯性不飽和基的化合物」

作為具有乙烯性不飽和基的化合物，可使用引起自由基聚合(或交聯)反應之具有乙烯性不飽和基的化合物。具體而言，作為具有乙烯性不飽和基的化合物，可舉出(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丙酯等之各種(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯、二乙烯基苯、(甲基)丙烯醯胺、乙酸乙烯酯、N-羥基甲基(甲基)丙烯醯胺、二季戊四醇六丙烯酸酯、三聚氰胺丙烯酸酯、環氧丙烯酸酯預聚物等。尚且，「(甲基)丙烯酸」，係亦意指「甲基丙烯酸」、「丙烯酸」之任一者。

【0058】作為具有乙烯性不飽和基的化合物，由曝光感度及硬化後的諸耐性良好來看，較佳為使用多官能(甲

基)丙烯酸系單體。

此等具有乙烯性不飽和鍵的化合物可單獨使用僅1種，也可2種以上組合使用。

【0059】

「光聚合起始劑」

作為光聚合起始劑，可使用一般的光聚合起始劑。作為較佳的光聚合起始劑，可舉出 α -羥基苯乙酮類、 α -胺基苯乙酮類、雙咪唑類。

【0060】作為 α -羥基苯乙酮類，可舉出例如2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基丁烷-1-酮、1-(4-甲基苯基)-2-羥基-2-甲基丙烷-1-酮、1-(4-異丙基苯基)-2-羥基-2-甲基丙烷-1-酮、1-(4-丁基苯基)-2-羥基-2-甲基丙烷-1-酮、2-羥基-2-甲基-1-(4-辛基苯基)丙烷-1-酮、1-(4-十二基苯基)-2-羥基-2-甲基丙烷-1-酮、1-(4-甲氧基苯基)-2-羥基-2-甲基丙烷-1-酮、1-(4-甲硫基苯基)-2-羥基-2-甲基丙烷-1-酮、1-(4-氯苯基)-2-羥基-2-甲基丙烷-1-酮、1-(4-溴苯基)-2-羥基-2-甲基丙烷-1-酮、2-羥基-1-(4-羥基苯基)-2-甲基丙烷-1-酮、1-(4-二甲基胺基苯基)-2-羥基-2-甲基丙烷-1-酮、1-(4-乙氧羰基苯基)-2-羥基-2-甲基丙烷-1-酮、1-羥基環己基苯基酮、2-羥基-1-(4-(2-羥基乙氧基)-苯基)-2-甲基丙烷-1-酮等。

【0061】作為 α -胺基苯乙酮類，可舉出例如2-二甲基胺基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、2-二乙基胺基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、2-甲基-2-嗎啉基-1-苯基丙烷-1-酮、2-二甲

基胺基-2-甲基-1-(4-甲基苯基)丙烷-1-酮、2-二甲基胺基-1-(4-乙基苯基)-2-甲基丙烷-1-酮、2-二甲基胺基-1-(4-異丙基苯基)-2-甲基丙烷-1-酮、1-(4-丁基苯基)-2-二甲基胺基-2-甲基丙烷-1-酮、2-二甲基胺基-1-(4-甲氧基苯基)-2-甲基丙烷-1-酮、2-二甲基胺基-2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]丙烷-1-酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉基-丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-丁烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-二甲基胺基苯基)-丁烷-1-酮等。

【0062】作為雙咪唑類，可舉出例如 2,2'-雙(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-雙咪唑、2,2'-雙(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四(乙氧基苯基)-1,2'-雙咪唑、2,2'-雙(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四(4-溴苯基)-1,2'-雙咪唑、2,2'-雙(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四(4-甲基苯基)-1,2'-雙咪唑、2,2'-雙(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四(4-乙基苯基)-1,2'-雙咪唑、2,2'-雙(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四(4-丁基苯基)-1,2'-雙咪唑、2,2'-雙(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四(4-辛基苯基)-1,2'-雙咪唑、2,2'-雙(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四(4-甲氧基苯基)-1,2'-雙咪唑、2,2'-雙(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四(3-甲氧基苯基)-1,2'-雙咪唑、2,2'-雙(2,4-二氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-雙咪唑、2,2'-雙(2-氟苯基)-4,4',5,5'-四(3-甲氧基苯基)-1,2'-雙咪唑、2,2'-雙(2,6-二氟苯基)-4,4',5,5'-四(3-甲氧基苯基)-1,2'-雙咪唑、2,2'-雙(2-甲基苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-雙咪唑等。

【0063】作為上述以外的光聚合起始劑，亦可使用苯

偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、苯偶姻異丙基醚、苄基甲基縮酮、 α -鹵基苯乙酮類、甲基苯基乙醛酸酯、苯偶醯、蔥醯、菲醯、樟腦醯間苯二苯酮、醯基磷氧化物等。

此等光聚合起始劑可單獨使用僅1種，也可2種以上組合使用。

【0064】光硬化性組成物中的光聚合起始劑之含量，相對於具有乙烯性不飽和基的化合物100質量份，較佳為1～100質量份，更佳為2～50質量份，尤佳為2～10質量份。若光聚合起始劑之含量為1質量份以上，則成為光聚合起始反應高效率地發生之光硬化性組成物。又，若光聚合起始劑之含量為100質量份以下，則硬化物之分子量不變得過小，成為充分硬化的光硬化性組成物。

【0065】光硬化性組成物中的含硫醇組成物之含量，相對於具有乙烯性不飽和基的化合物100質量份，較佳為1～200質量份，更佳為10～100質量份，尤佳為10～50質量份。相對於具有乙烯性不飽和基的化合物100質量份，光硬化性組成物中的含硫醇組成物之含量可從前述範圍中較佳地選擇。可為例如5～180質量份，或10～160質量份，或20～140質量份，或30～120質量份，或40～110質量份，或60～90質量份，或70～80質量份等。惟，不被限定於僅此等例。若含硫醇組成物之含量為1質量份以上，則成為光聚合起始反應高效率地發生之光硬化性組成物。又，若含硫醇組成物之含量為200質量份以下，則硬化物的分子量不變得過小，成為充分硬化的光硬化性組成物。

【0066】本實施形態之光硬化性組成物可藉由眾所周知之方法混合本實施形態之含硫醇組成物、具有乙烯性不飽和基的化合物與光聚合起始劑藉此製造。

本實施形態之光硬化性組成物包含本實施形態之含硫醇組成物。因此，可充分得到含有多官能二級硫醇化合物(A)所致的特性及性能。而且，與代替(A)本實施形態之含硫醇組成物使用多官能二級硫醇化合物之情況比較，本實施形態之光硬化性組成物係保存安定性優異。

【0067】

[熱硬化性組成物]

本實施形態之熱硬化性組成物包含上述本實施形態之含硫醇組成物、具有環氧基的化合物與硬化觸媒。

【0068】

「具有環氧基的化合物」

作為具有環氧基的化合物，可使用引起親核劑所致的環氧開環加成反應之具有環氧基的化合物。具體而言，可舉出在雙酚A、鹵化雙酚A、雙酚F、鹵化雙酚F、間苯二酚、氫醌、焦兒茶酚、4,4'-二羥基聯苯、1,5-羥基萘等之多元酚、乙二醇、丙二醇、甘油等之多元醇及羥基苯甲酸、鄰苯二甲酸等之芳香族二羧酸，附加環氧氯丙烷而得之環氧樹脂。

【0069】於此等具有環氧基的化合物之中，從充分地進行熱硬化性組成物的硬化之觀點來看，較佳為使用在分子內具有2個以上的環氧基之化合物。

此等具有環氧基的化合物可單獨使用僅1種，也可2種以上組合使用。

【0070】

「硬化觸媒」

作為硬化觸媒，可使用鹼性化合物。具體而言，可舉出三甲基胺、三乙基胺、四乙基亞甲基二胺、四甲基丙烷-1,3-二胺、四甲基己烷-1,6-二胺、五甲基二伸乙基三胺、五甲基二伸丙基三胺、雙(2-二甲基胺基乙基)醚、乙二醇(3-二甲基)胺基丙基醚、二甲基胺基乙醇、二甲基胺基乙氧基乙醇、N,N,N'-三甲基胺基乙基乙醇胺、二甲基環己基胺、N,N-二甲基胺基甲基苯酚、N,N-二甲基丙基胺、N,N,N',N'-四甲基六亞甲基二胺、N-甲基哌啶、N,N'-二甲基哌啶、N,N-二甲基苄基胺、二甲基胺基甲基苯酚、2,4,6-參(二甲基胺基甲基)苯酚、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一烯-7、1,5-二氮雜雙環[4.3.0]-壬烷-5、6-二丁基胺基-1,8-二氮雜雙環[5.4.0]-十一烯-7、1,2-二甲基咪唑、二甲基哌啶、N-甲基-N'-(2-二甲基胺基)-乙基哌啶、N-甲基嗎啉、N-(N',N'-二甲基胺基)乙基)嗎啉、N-甲基-N'-(2-羥基乙基)嗎啉、三伸乙基二胺、六亞甲基四胺、乙基膦、苯基膦、二甲基膦、二苯基膦、三甲基膦、三乙基膦、三丁基膦、三苯基膦、參(p-甲苯基)膦、參(烷基苯基)膦、參(烷氧基苯基)膦、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三苯酯、磷酸三烷酯、四苯基鏷·四苯基硼酸鹽及1,4-雙(二苯基膦基)丁烷等。

【0071】作為市售的硬化觸媒，可舉出三菱化學(股)製的jER Cure(商標註冊)3010、四國化成工業(股)製的咪唑化合物之Curezol 2PZ、2PHZ、2P4MHZ、C17Z、2MZ-A、2E4MZ-CNS、2MA-OK、味之素精密科技(股)製的環氧樹脂胺加成物之Ajicure(註冊商標)PN-23、PN-40、PN-50、PN-H、MY-24、MY-25、(股)ADEKA製的Adeka Hardener EH-3293S、EH-3366S、EH-3615S、EH-4070S、EH-4342S、EH-3731S、旭化成(股)製的環氧樹脂胺加成物之Novacure HX-3742、HX-3721、T&KTOKA(股)製的改質脂肪族多胺之Fujicure FXR-1030、FXR-1081、FXR-1110等。

【0072】於此等之中，Curezol 2MZ-A、Ajicure(註冊商標)、Novacure、Fujicure等之潛在性硬化觸媒由於可提供保存安定性優異的熱硬化性組成物，因此較宜。

此等硬化觸媒可單獨使用僅1種，也可2種以上組合使用。

【0073】熱硬化性組成物中的硬化觸媒之含量，相對於具有環氧基的化合物100質量份，較佳為0.05～10質量份，更佳為0.1～5質量份，尤佳為0.1～2質量份。若硬化觸媒之含量為0.05質量份以上，則沒有熱硬化性組成物的聚合反應之進行不慢，或為使其聚合反應而變得需要高的溫度的情形。又，若硬化觸媒之含量為10質量份以下，則熱硬化性組成物之保存安定性變更良好。

【0074】熱硬化性組成物中的含硫醇組成物之含量，

相對於具有環氧基的化合物 100 質量份，較佳為 1～200 質量份，更佳為 5～100 質量份，尤佳為 50～100 質量份。相對於具有環氧基的化合物 100 質量份，熱硬化性組成物中的含硫醇組成物之含量可從前述範圍之中較佳地選擇。可為例如 5～180 質量份，或 10～160 質量份，或 20～140 質量份，或 30～120 質量份，或 40～110 質量份，或 60～90 質量份，或 70～80 質量份等。惟，不被限定於僅此等例。若含硫醇組成物之含量為 1 質量份以上，則沒有因硬化物中未反應的環氧基殘存而硬化變不充分，或硬化物的耐久性變差的情形。又，若含硫醇組成物之含量為 200 質量份以下，則因硬化物中未反應的巰基殘存而硬化變不充分，或沒有硬化物的耐久性變差的情形。

【0075】本實施形態之熱硬化性組成物可藉由眾所周知之方法混合上述本實施形態之含硫醇組成物、具有環氧基的化合物與硬化觸媒藉此製造。

本實施形態之熱硬化性組成物包含本實施形態之含硫醇組成物。因此，可充分得到含有多官能二級硫醇化合物(A)所致的特性及性能。而且，與代替本實施形態之含硫醇組成物使用多官能二級硫醇化合物(A)的情況比較，本實施形態之熱硬化性組成物係保存安定性優異。

【0076】於本實施形態之含硫醇組成物、光硬化性組成物及熱硬化性組成物中，保存安定性優異，係指在一定條件下保存時，成為保存前後的安定性之指標的性質變化小，或成為安定性之指標的性質變化達到一定量為止的時

間長。

作為成為含硫醇組成物的安定性之指標的性質，可使用例如含硫醇組成物所含有的多官能二級硫醇化合物(A)之含量、含硫醇組成物之黏度、臭氣、顏色等之物性。

作為成為硬化性組成物(光硬化性組成物及熱硬化性組成物)的安定性之指標的性質，例如除了硬化性組成物所含有的未反應單體之含量、硬化性組成物之黏度、色等物性之外，還可使用硬化時間、硬化發熱量等之物性。

[實施例]

【0077】以下，藉由實施例與比較例來具體地說明本發明。尚且，以下所示的實施例為為了更容易理解本發明者。本發明不被限於僅此等實施例。

【0078】製造以下所示的實施例及比較例之含硫醇組成物、光硬化性組成物及熱硬化性組成物時，所使用的原料為如下。

- ・ 碘(試藥特級；純正化學(股)製)
- ・ 甲醇(試藥特級；純正化學(股)製)
- ・ 甲苯(試藥特級；純正化學(股)製)
- ・ 環氧樹脂(具有環氧基的化合物)：jER(商標註冊)828(三菱化學(股)製)
- ・ 硬化觸媒：Ajicure(註冊商標)PN-23(味之素精密科技(股)製)(咪唑與雙酚A型環氧樹脂的加成物)
- ・ 丙烯酸單體(具有乙烯性不飽和基的化合物)：1,6-

己二醇二甲基丙烯酸酯(東京化成工業(股)製)

・光聚合起始劑：1-羥基環己基苯基酮(東京化成工業(股)製)

【0079】於以下所示的實施例及比較例中，使用以下所示的方法，評價含硫醇組成物、光硬化性組成物及熱硬化性組成物之保存安定性。對於包含多官能二級硫醇化合物(A)的原料組成物之保存安定性，與含硫醇組成物之保存安定性同樣地操作來進行評價。

【0080】於各組成物中，保存評價保存安定性的試驗體用之保管容器，係使用附蓋的聚丙烯製容器(IBOY(註冊商標)，廣口瓶50mL，AS ONE股份有限公司製)。

於評價含硫醇組成物及熱硬化性組成物之保存安定性時，在保存時，使用白色LED(LED基本光TENQOO(商品名)；東芝照明股份有限公司製)作為光源，將光照射至保管容器內的試驗體。

【0081】

(含硫醇組成物之保存安定性)

含硫醇組成物之保存安定性係測定：剛合成之後的含硫醇組成物100質量份中的多官能二級硫醇化合物(A)之含量(質量份)，與合成後邊照射光邊在60℃下保存90日後的含硫醇組成物100質量份中的多官能二級硫醇化合物(A)之含量(質量份)，藉由下述之式，算出剛合成之後與保存後的多官能二級硫醇化合物(A)之維持率，進行評價。

[維持率](%)=[保存後之含量]/[剛合成之後之含量]×100

【0082】含硫醇組成物中的多官能二級硫醇化合物(A)及二硫醚二聚物(B)之含量(質量份)係藉由高速液體層析分析來決定。分析條件為如下。

管柱：Shodex(註冊商標)5C84E(昭和電工(股)製)

洗提液組成：乙腈/水=3/1(體積比) 2mM 四正丁基銨過氯酸鹽

泵：LC-10AD((股)島津製作所製)

洗提液流速：1.0mL/分鐘

溫度：40℃

檢測器：UV檢測器 SPD-M10AVP((股)島津製作所製)

檢測波長：210nm

【0083】

(熱硬化性組成物之保存安定性)

熱硬化性組成物之保存安定性係測定：剛合成之後的熱硬化性組成物之加熱硬化發熱量，與合成後邊照射光邊在40℃下保存10日後的熱硬化性組成物之加熱硬化發熱量，藉由下述之式，算出剛合成之後與保存後的加熱硬化發熱量之維持率，進行評價。

$$[\text{維持率}](\%) = ([\text{保存後的加熱硬化發熱量}] / [\text{剛合成之後的加熱硬化發熱量}]) \times 100$$

【0084】加熱硬化發熱量係藉由示差掃描熱量測定(DSC)來決定。分析條件為如下。

裝置：DSC7000((股)日立高科技科學製)

環境：氮氣

溫度：以 10℃ /min 的升溫速度從 40℃ 升溫到 200℃ 為止

【0085】

(光硬化性組成物之保存安定性)

光硬化性組成物之保存安定性係測定：剛合成之後的光硬化性組成物之光硬化發熱量，與合成後在暗處、60℃ 下保持 30 日後的光硬化性組成物之光硬化發熱量，藉由下述之式，算出剛合成之後與保存後的光硬化發熱量之維持率，進行評價。

[維持率](%) = ([保存後的光硬化發熱量] / [剛合成之後的光硬化發熱量]) × 100

【0086】 光硬化發熱量係藉由光照射下的示差掃描熱量測定(DSC)來決定。分析條件為如下。

裝置：DSC7000((股)日立高科技科學製)

環境：空氣

溫度：25℃ 固定

光照射量：20mW/cm²、3分鐘

【0087】

[實施例 1]

依照專利文獻 5 中記載之製造方法，合成包含式(1)所示的多官能二級硫醇化合物(A)之原料組成物(原料組成物 1)。於 500mL 的燒瓶內將 20g 的原料組成物 1 溶解於甲醇 200mL 後，邊以磁性攪拌器攪拌邊費 5 分鐘一點一點添加 1

質量%碘甲醇溶液0.2g，在室溫下反應3小時。使用旋轉式蒸發器，從反應生成物去除甲醇，將殘渣溶解於甲苯40mL，添加純水20mL並混合，並進行分液藉此得到甲苯溶液層。從該甲苯溶液，使用旋轉式蒸發器去除甲苯，藉此得到包含式(1)所示的多官能二級硫醇化合物(A)與式(7)所示的二硫醚二聚物(B)之含硫醇組成物(含硫醇組成物1)20g。

【0088】藉由上述方法，測定含硫醇組成物1中的式(7)所示的二硫醚二聚物(B)之含量。結果，相對於式(1)所示的多官能二級硫醇化合物(A)100質量份，含硫醇組成物1中的二硫醚二聚物(B)之含量為0.0106質量份。

又，藉由上述方法，評價含硫醇組成物1之保存安定性。結果，剛合成之後與保存後的多官能二級硫醇化合物(A)之維持率為99.2%。

【0089】混合含硫醇組成物1 7.8g、環氧樹脂10g與硬化觸媒0.1g，調製實施例1之熱硬化性組成物。然後，藉由上述方法，評價實施例1的熱硬化性組成物之保存安定性。結果，剛合成之後與保存後的加熱硬化發熱量之維持率為91.6%。

【0090】混合含硫醇組成物1 1.9g、丙烯酸單體8.2g與光聚合起始劑0.2g，調製實施例1之光硬化性組成物。然後，藉由上述方法，評價實施例1的光硬化性組成物之保存安定性。結果，剛合成之後與保存後的光硬化發熱量之維持率為98.0%。

【 0091】**[比較例 1]**

於比較例 1 中，代替含硫醇組成物 1，使用包含式 (1) 所示的多官能二級硫醇化合物 (A) 之上述原料組成物 1。藉由上述方法，評價原料組成物 1 之保存安定性。結果，剛合成之後與保存後的多官能二級硫醇化合物 (A) 之維持率為 97.2%。

【 0092】 又，除了代替含硫醇組成物 1，使用原料組成物 1 以外，與實施例 1 同樣地操作，調製比較例 1 之熱硬化性組成物及光硬化性組成物。

然後，藉由上述方法，評價比較例 1 的熱硬化性組成物及光硬化性組成物之保存安定性。結果，熱硬化性組成物的剛合成之後與保存後的加熱硬化發熱量之維持率為 79.4%，光硬化性組成物的剛合成之後與保存後的光硬化發熱量之維持率為 87.2%。

【 0093】**[實施例 2]**

依照專利文獻 5 中記載之方法，合成包含式 (2) 所示的多官能二級硫醇化合物之原料組成物 (原料組成物 2)。

除了作為包含多官能二級硫醇化合物 (A) 之原料組成物，使用所合成的原料組成物 2 以外，與實施例 1 同樣地操作，得到包含式 (2) 所示的多官能二級硫醇化合物 (A) 與式 (8) 所示的二硫醚二聚物 (B) 之含硫醇組成物 (含硫醇組成物 2)。

【0094】藉由上述方法，測定含硫醇組成物2中之式(8)所示的二硫醚二聚物(B)之含量。結果，相對於式(2)所示的多官能二級硫醇化合物(A)100質量份，含硫醇組成物2中的二硫醚二聚物(B)之含量為0.013質量份。

又，藉由上述方法，評價含硫醇組成物2之保存安定性。結果，剛合成之後與保存後的多官能二級硫醇化合物(A)之維持率為99.6%。

【0095】混合含硫醇組成物2 10g、環氧樹脂10g與硬化觸媒0.1g，調製實施例2之熱硬化性組成物。然後，藉由上述方法，評價實施例2之熱硬化性組成物之保存安定性。結果，剛合成之後與保存後的加熱硬化發熱量之維持率為98.2%。

【0096】混合含硫醇組成物2 2.5g、丙烯酸單體8.2g與光聚合起始劑0.2g，調製實施例2之光硬化性組成物。然後，藉由上述方法，評價實施例2之光硬化性組成物之保存安定性。結果，剛合成之後與保存後的光硬化發熱量之維持率為98.7%。

【0097】

[比較例2]

於比較例2中，代替含硫醇組成物2，使用包含式(2)所示的多官能二級硫醇化合物(A)之上述原料組成物2。藉由上述方法，評價原料組成物2之保存安定性。結果，剛合成之後與保存後的多官能二級硫醇化合物(A)之維持率為97.3%。

【0098】又，除了代替含硫醇組成物2，使用原料組成物2以外，與實施例2同樣地操作，調製比較例2之熱硬化性組成物及光硬化性組成物。

然後，藉由上述方法，評價比較例2之熱硬化性組成物及光硬化性組成物之保存安定性。結果，熱硬化性組成物的剛合成之後與保存後的加熱硬化發熱量之維持率為86.1%，光硬化性組成物的剛合成之後與保存後的光硬化發熱量之維持率為92.3%。

【0099】

[實施例3]

依照專利文獻5中記載之方法，合成包含式(3)所示的多官能二級硫醇化合物之原料組成物(原料組成物3)。

除了作為包含多官能二級硫醇化合物(A)之原料組成物，使用所合成的原料組成物3以外，與實施例1同樣地操作，得到包含式(3)所示的多官能二級硫醇化合物(A)與式(9)所示的二硫醚二聚物(B)之含硫醇組成物(含硫醇組成物3)。

【0100】藉由上述方法，測定含硫醇組成物3中之式(9)所示的二硫醚二聚物(B)之含量。結果，相對於式(3)所示的多官能二級硫醇化合物(A)100質量份，含硫醇組成物3中的二硫醚二聚物(B)之含量為0.0103質量份。

又，藉由上述方法，評價含硫醇組成物3之保存安定性。結果，剛合成之後與保存後的多官能二級硫醇化合物(A)之維持率為98.9%。

【0101】另外，除了代替含硫醇組成物1，使用含硫醇組成物3以外，與實施例1同樣地操作，調製實施例3之熱硬化性組成物及光硬化性組成物。

然後，藉由上述方法，評價實施例3之熱硬化性組成物及光硬化性組成物之保存安定性。結果，熱硬化性組成物的剛合成之後與保存後的加熱硬化發熱量之維持率為95.9%，光硬化性組成物的剛合成之後與保存後的光硬化發熱量之維持率為98.4%。

【0102】

[比較例3]

於比較例3中，代替含硫醇組成物3，使用包含式(3)所示的多官能二級硫醇化合物(A)之上述原料組成物3。藉由上述方法，評價原料組成物3之保存安定性。結果，剛合成之後與保存後的多官能二級硫醇化合物(A)之維持率為96.2%。

【0103】又，除了代替含硫醇組成物3，使用原料組成物3以外，與實施例3同樣地操作，調製比較例3之熱硬化性組成物及光硬化性組成物。

然後，藉由上述方法，評價比較例3之熱硬化性組成物及光硬化性組成物之保存安定性。結果，熱硬化性組成物的剛合成之後與保存後的加熱硬化發熱量之維持率為82.2%，光硬化性組成物的剛合成之後與保存後的光硬化發熱量之維持率為89.7%。

【0104】

[實施例 4]

依照專利文獻 5 中記載之方法，合成包含式 (4) 所示的多官能二級硫醇化合物之原料組成物 (原料組成物 4)。

除了作為包含多官能二級硫醇化合物 (A) 之原料組成物，使用所合成的原料組成物 4 以外，與實施例 1 同樣地操作，得到包含式 (4) 所示的多官能二級硫醇化合物 (A) 與式 (10) 所示的二硫醚二聚物 (B) 之含硫醇組成物 (含硫醇組成物 4)。

【0105】 藉由上述方法，測定含硫醇組成物 4 中之式 (10) 所示的二硫醚二聚物 (B) 之含量。結果，相對於式 (4) 所示的多官能二級硫醇化合物 (A) 100 質量份，含硫醇組成物 4 中的二硫醚二聚物 (B) 之含量為 0.0098 質量份。

又，藉由上述方法，評價含硫醇組成物 4 之保存安定性。結果，剛合成之後與保存後的多官能二級硫醇化合物 (A) 之維持率為 99.2%。

【0106】 混合含硫醇組成物 4 7.2g、環氧樹脂 10g 與硬化觸媒 0.1g，調製實施例 4 之熱硬化性組成物。然後，藉由上述方法，評價實施例 4 之熱硬化性組成物之保存安定性。結果，剛合成之後與保存後的加熱硬化發熱量之維持率為 97.9%。

【0107】 混合含硫醇組成物 4 1.8g、丙烯酸單體 8.2g 與光聚合起始劑 0.2g，調製實施例 4 之光硬化性組成物。然後，藉由上述方法，評價實施例 4 之光硬化性組成物之保存安定性。結果，剛合成之後與保存後的光硬化發熱量

之維持率為98.8%。

【0108】

[比較例4]

於比較例4中，代替含硫醇組成物4，使用包含式(4)所示的多官能二級硫醇化合物(A)之上述原料組成物4。藉由上述方法，評價原料組成物4之保存安定性。結果，剛合成之後與保存後的多官能二級硫醇化合物(A)之維持率為95.4%。

【0109】 又，除了代替含硫醇組成物4，使用原料組成物4以外，與實施例4同樣地操作，調製比較例4之熱硬化性組成物及光硬化性組成物。

然後，藉由上述方法，評價比較例4之熱硬化性組成物及光硬化性組成物之保存安定性。結果，熱硬化性組成物的剛合成之後與保存後的加熱硬化發熱量之維持率為84.2%，光硬化性組成物的剛合成之後與保存後的光硬化發熱量之維持率為90.4%。

【0110】

[實施例5]

除了費1分鐘添加1質量%碘甲醇溶液0.04g以外，與實施例4同樣地操作，得到實施例5之含硫醇組成物(含硫醇組成物5)。

藉由上述方法，測定含硫醇組成物5中的式(10)所示的二硫醚二聚物(B)之含量。結果，相對於式(4)所示的多官能二級硫醇化合物(A)100質量份，含硫醇組成物5中的

二硫醚二聚物(B)之含量為0.002質量份。

又，藉由上述方法，評價含硫醇組成物5之保存安定性。結果，剛合成之後與保存後的多官能二級硫醇化合物(A)之維持率為98.6%。

【0111】又，除了代替含硫醇組成物4，使用含硫醇組成物5以外，與實施例4同樣地操作，調製實施例5之熱硬化性組成物及光硬化性組成物。

然後，藉由上述方法，評價實施例5之熱硬化性組成物及光硬化性組成物之保存安定性。結果，熱硬化性組成物的剛合成之後與保存後的加熱硬化發熱量之維持率為93.6%，光硬化性組成物的剛合成之後與保存後的光硬化發熱量之維持率為95.7%。

【0112】

[比較例5]

除了費1分鐘添加1質量%碘甲醇溶液0.01g以外，與實施例4同樣地操作，得到比較例5之含硫醇組成物(含硫醇組成物5')。

藉由上述方法，測定含硫醇組成物5'中的式(10)所示的二硫醚二聚物(B)之含量。結果，相對於式(4)所示的多官能二級硫醇化合物(A)100質量份，含硫醇組成物5'中的二硫醚二聚物(B)之含量為0.0004質量份。

又，藉由上述方法，評價含硫醇組成物5'之保存安定性。結果，剛合成之後與保存後的多官能二級硫醇化合物(A)之維持率為96.7%。

【0113】又，除了代替含硫醇組成物4，使用含硫醇組成物5'以外，與實施例4同樣地操作，調製比較例5之熱硬化性組成物及光硬化性組成物。然後，藉由上述方法，評價比較例5之熱硬化性組成物及光硬化性組成物之保存安定性。結果，熱硬化性組成物的剛合成之後與保存後的加熱硬化發熱量之維持率為84.8%，光硬化性組成物的剛合成之後與保存後的光硬化發熱量之維持率為93.3%。

【0114】

[實施例6]

除了費40分鐘添加1質量%碘甲醇溶液20g以外，與實施例4同樣地操作，得到實施例6之含硫醇組成物(含硫醇組成物6)。

藉由上述方法，測定含硫醇組成物6中的式(10)所示的二硫醚二聚物(B)之含量。結果，相對於式(4)所示的多官能二級硫醇化合物(A)100質量份，含硫醇組成物6中的二硫醚二聚物(B)之含量為0.93質量份。

又，藉由上述方法，評價含硫醇組成物6之保存安定性。結果，剛合成之後與保存後的多官能二級硫醇化合物(A)之維持率為99.4%。

【0115】另外，除了代替含硫醇組成物4，使用含硫醇組成物6以外，與實施例4同樣地操作，調製實施例6之熱硬化性組成物及光硬化性組成物。

然後，藉由上述方法，評價實施例6之熱硬化性組成物及光硬化性組成物之保存安定性。結果，熱硬化性組成

物的剛合成之後與保存後的加熱硬化發熱量之維持率為98.4%，光硬化性組成物的剛合成之後與保存後的光硬化發熱量之維持率為99.6%。

【0116】

[實施例7]

除了費60分鐘添加1質量%碘甲醇溶液30g以外，與實施例4同樣地操作，得到實施例7之含硫醇組成物(含硫醇組成物7)。

藉由上述方法，測定含硫醇組成物7中的式(10)所示的二硫醚二聚物(B)之含量。結果，相對於式(4)所示的多官能二級硫醇化合物(A)100質量份，含硫醇組成物7中的二硫醚二聚物(B)之含量為1.41質量份。

又，藉由上述方法，評價含硫醇組成物7之保存安定性。結果，剛合成之後與保存後的多官能二級硫醇化合物(A)之維持率為99.6%。

【0117】另外，除了代替含硫醇組成物4，使用含硫醇組成物7以外，與實施例4同樣地操作，調製實施例7之熱硬化性組成物及光硬化性組成物。

然後，藉由上述方法，評價實施例7之熱硬化性組成物及光硬化性組成物之保存安定性。結果，熱硬化性組成物的剛合成之後與保存後的加熱硬化發熱量之維持率為99.0%，光硬化性組成物的剛合成之後與保存後的光硬化發熱量之維持率為98.7%。

【0118】

[實施例 8]

與實施例 1 同樣地操作，合成包含式(1)所示的多官能二級硫醇化合物(A)之原料組成物(原料組成物 1)。於 200mL 的燒瓶內將 10g 的原料組成物 1 溶解於甲醇 100mL 後，邊以磁性攪拌器攪拌邊費 30 分鐘一點一點添加 10 質量 % 碘甲醇溶液 10g，在室溫下反應 4 小時。使用旋轉式蒸發器，從反應生成物去除甲醇，將殘渣溶解於甲苯 20mL，添加純水 10mL 並混合，並進行分液藉此得到甲苯溶液層。從該甲苯溶液，使用旋轉式蒸發器去除甲苯，藉此得到殘渣 9.8g。

【0119】將該殘渣全量溶解於乙腈 10g，重複進行 30 次的高速液體層析所致之分離取得，藉此得到合計 300mL 的式(7)所示的二硫醚二聚物(B)與洗提液之混合液。

【0120】二硫醚二聚物(B)之分離取得所使用的高速液體層析裝置及分離取得條件為如下。

管柱：Shodex(註冊商標)5C820E(昭和電工(股)製)

洗提液組成：乙腈/水=3/1(體積比)0.1wt%磷酸

泵：PU-2086(日本分光(股)製)

洗提液流速：8.0mL/分鐘

溫度：40℃

檢測器：UV 檢測器 UV-2075(日本分光(股)製)

檢測波長：210nm

樣品注入量：1.5mL

分液收集器：CHF122SC(ADVANTEC 東洋(股)製)

【0121】於式(7)所示的二硫醚二聚物(B)與洗提液之混合液中，添加5%氫氧化鈉水溶液直到混合液的pH成為7.5為止。然後，使用旋轉式蒸發器，從混合液去除溶劑，得到殘渣1.1g。將此殘渣溶解於甲苯3.0mL，添加純水1.5mL並混合，進行分液藉此得到甲苯溶液層。從該甲苯溶液，使用旋轉式蒸發器去除甲苯，藉此得到包含式(7)所示的二硫醚二聚物(B)之組成物(原料組成物8)1.0g。

【0122】藉由與上述含硫醇組成物中的二硫醚二聚物(B)之含量的測定方法同樣之方法，測定實施例8所得之原料組成物8中的式(7)所示的二硫醚二聚物(B)之含量。結果，原料組成物8中的式(7)所示的二硫醚二聚物(B)之含量為99.6質量%。

【0123】於100mL燒瓶內中，加入包含式(1)所示的多官能二級硫醇化合物(A)之上述原料組成物1 20g，進一步加入實施例8所得之原料組成物8 0.2g，塞住並徹底搖晃混合，藉此得到包含式(1)所示的多官能二級硫醇化合物(A)與式(7)所示的二硫醚二聚物(B)之含硫醇組成物(含硫醇組成物8)20.2g。

【0124】藉由上述方法，測定含硫醇組成物8中的式(7)所示的二硫醚二聚物(B)之含量。結果，相對於式(1)所示的多官能二級硫醇化合物(A)100質量份，含硫醇組成物8中的二硫醚二聚物(B)之含量為0.0099質量份。

又，藉由上述方法，評價含硫醇組成物8之保存安定性。結果，剛合成之後與保存後的多官能二級硫醇化合物

(A)之維持率為99.4%。

【0125】混合含硫醇組成物8 7.8g、環氧樹脂10g與硬化觸媒0.1g，調製實施例8之熱硬化性組成物。然後，藉由上述方法，評價實施例8之熱硬化性組成物之保存安定性。結果，剛合成之後與保存後的加熱硬化發熱量之維持率為91.0%。

【0126】混合含硫醇組成物8 1.9g、丙烯酸單體8.2g與光聚合起始劑0.2g，調製光硬化性組成物。然後，藉由上述方法，評價實施例8之光硬化性組成物之保存安定性。結果，剛合成之後與保存後的光硬化發熱量之維持率為98.4%。

【0127】表1中顯示實施例1～實施例8、比較例5之含硫醇組成物所含有的多官能二級硫醇化合物(A)及二硫醚二聚物(B)之化學式、相對於含硫醇組成物100質量份之多官能二級硫醇化合物(A)之含量、相對於多官能二級硫醇化合物(A)100質量份之二硫醚二聚物(B)之含量、含硫醇組成物、熱硬化性組成物及光硬化性組成物之保存安定性的評價結果。

【0128】又，表1中顯示比較例1～比較例4之多官能二級硫醇化合物(A)所含有的原料組成物所含有的多官能二級硫醇化合物(A)之化學式、相對於原料組成物100質量份之多官能二級硫醇化合物(A)之含量、原料組成物、熱硬化性組成物及光硬化性組成物之保存安定性之評價結果。比較例1～比較例4中，於表1中的含硫醇組成物之保

存安定性的評價結果之欄中記載原料組成物之保存安定性的評價結果。

【 0129】

[表1]

	多官能 二級 硫醇 化合物 (A)	二硫醚 二聚物 (B)	二硫醚 二聚物 (B) 含量 [質量份]	含硫醇組成物安定性			熱硬化性組成物發熱量 安定性			光硬化性組成物發熱量 安定性		
				剛合成 之後 (質量份)	保存後 (質量份)	維持率 (%)	剛調製 之後 (J/g)	保存後 (J/g)	維持率 (%)	剛調製 之後 (J/g)	保存後 (J/g)	維持率 (%)
實施例1	式(1)	式(7)	0.0106	97.1	96.3	99.2	322	295	91.6	247	242	98.0
比較例1	式(1)	-	-	96.7	94.0	97.2	325	258	79.4	250	218	87.2
實施例2	式(2)	式(8)	0.013	95.4	95.0	99.6	282	277	98.2	233	230	98.7
比較例2	式(2)	-	-	95.8	93.2	97.3	280	241	86.1	235	217	92.3
實施例3	式(3)	式(9)	0.0103	92.8	91.8	98.9	320	307	95.9	247	243	98.4
比較例3	式(3)	-	-	92.2	88.7	96.2	326	268	82.2	243	218	89.7
實施例4	式(4)	式(10)	0.0098	86.4	85.7	99.2	332	325	97.9	250	247	98.8
比較例4	式(4)	-	-	86.1	82.1	95.4	330	278	84.2	251	227	90.4
實施例5	式(4)	式(10)	0.002	85.6	84.4	98.6	327	306	93.6	257	246	95.7
比較例5	式(4)	式(10)	0.0004	86.8	83.9	96.7	329	279	84.8	255	238	93.3
實施例6	式(4)	式(10)	0.93	84.9	84.4	99.4	319	314	98.4	245	244	99.6
實施例7	式(4)	式(10)	1.41	84.1	83.8	99.6	309	306	99.0	238	235	98.7
實施例8	式(1)	式(7)	0.0099	96.7	96.1	99.4	323	294	91.0	250	246	98.4

【0130】如表1所示，可確認含有多官能二級硫醇化合物(A)與相對於多官能二級硫醇化合物(A)100質量份之0.001～1.5質量份的二硫醚二聚物(B)之實施例1～實施例8之含硫醇組成物，係與含有作為實施例1～實施例8之原料分別使用之多官能二級硫醇化合物(A)之原料組成物的比較例1～比較例4比較，剛合成之後與保存後的多官能二級硫醇化合物(A)之維持率高，保存安定性優異。

【0131】如表1所示，可確認實施例1～實施例8之包含含硫醇組成物的熱硬化性組成物及光硬化組成物，係與比較例1～比較例4的熱硬化性組成物及光硬化組成物比較，保存安定性優異。

【0132】又，如表1所示，可確認實施例4～實施例7之含硫醇組成物，係與二硫醚二聚物(B)之含量為未達0.001質量份之比較例5比較，剛合成之後與保存後的多官能二級硫醇化合物(A)之維持率高，保存安定性優異。

又，如表1所示，可確認實施例4～實施例7之包含含硫醇組成物之熱硬化性組成物及光硬化組成物，係與比較例5之熱硬化性組成物及光硬化組成物比較，保存安定性優異。

【0133】另外，如表1所示，實施例7之熱硬化性組成物的剛調製之後的加熱硬化發熱量為309J/g，與實施例4～實施例6、比較例4之熱硬化性組成物的剛調製之後的加熱硬化發熱量比較較少。又，實施例7之光硬化性組成物的剛調製之後的光硬化發熱量為238J/g，與實施例4～實

施例6、比較例4之硬化性組成物的調製剛之後的加熱硬化發熱量比較較少。由該等來看，可知若相對於多官能二級硫醇化合物(A)100質量份，將含硫醇組成物中的二硫醚二聚物(B)之含量設為1.0質量份以下，則有與不含二硫醚二聚物(B)，且包含相同多官能二級硫醇化合物(A)之熱硬化性組成物及光硬化性組成物(參照比較例4)的硬化性能之背離變小之傾向。

【0134】又，如表1所示，實施例8之含硫醇組成物與實施例1之含硫醇組成物係保存安定性之評價結果為實質上同等。亦即，不論為藉由混合多官能二級硫醇化合物(A)與二硫醚二聚物(B)之方法進行製造(實施例8)者，還是藉由使多官能二級硫醇化合物(A)與氧化劑在溶劑中反應之方法進行製造(實施例1)者，都在含硫醇組成物之保存安定性看不到差異。由此來看，可確認藉由含硫醇組成物含有二硫醚二聚物(B)，可得到優異的保存安定性。

[產業上的利用可能性]

【0135】藉由本發明，可提供保存安定性優異之含硫醇組成物及包含前述含硫醇組成物之優異的光硬化性組成物及熱硬化性組成物。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種含硫醇組成物，其含有多官能二級硫醇化合物(A)與二硫醚二聚物(B)，

前述多官能二級硫醇化合物(A)為具有二級巰基的羧酸與多元醇之酯，

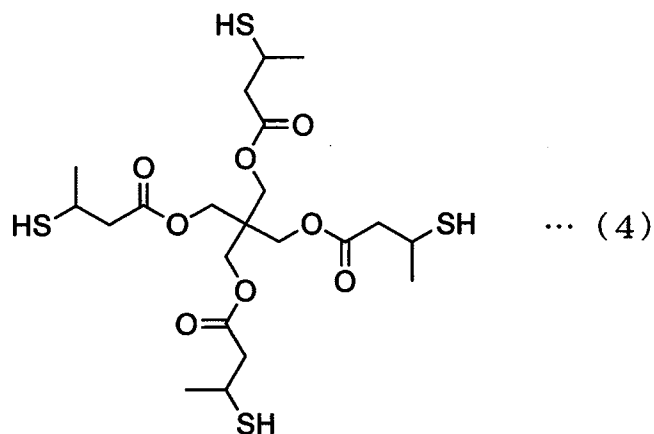
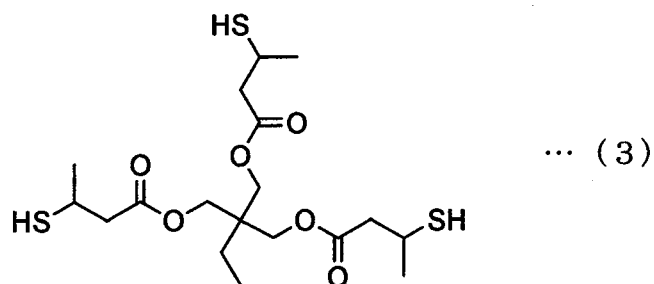
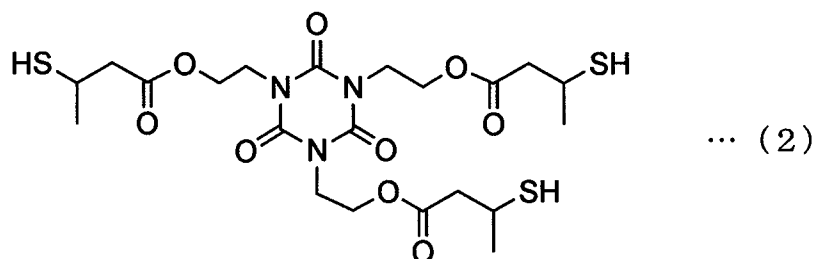
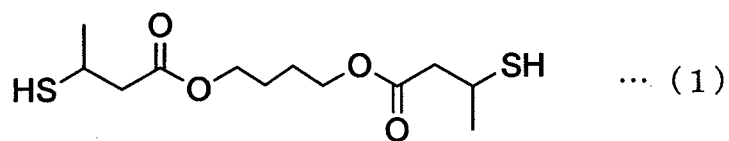
前述二硫醚二聚物(B)為前述多官能二級硫醇化合物(A)的二硫醚二聚物，

相對於前述多官能二級硫醇化合物(A)100質量份，前述二硫醚二聚物(B)之含量為0.001~1.5質量份。

【請求項 2】如請求項 1 之含硫醇組成物，其中相對於前述多官能二級硫醇化合物(A)100質量份，前述二硫醚二聚物(B)之含量為0.001~1.0質量份。

【請求項 3】如請求項 1 或 2 之含硫醇組成物，其中前述多官能二級硫醇化合物(A)為 3-巰基丁酸與多元醇之酯。

【請求項 4】如請求項 1 或 2 之含硫醇組成物，其中前述多官能二級硫醇化合物(A)為選自下述式(1)~(4)的至少 1 種；



【請求項5】一種光硬化性組成物，其包含如請求項1～4中任一項之含硫醇組成物、具有乙烯性不飽和基的化合物與光聚合起始劑。

【請求項6】如請求項5之光硬化性組成物，其中相對於前述具有乙烯性不飽和基的化合物100質量份，前述含

硫醇組成物之含量為 1～200 質量份。

【請求項 7】如請求項 5 或 6 之光硬化性組成物，其中相對於前述具有乙烯性不飽和基的化合物 100 質量份，前述光聚合起始劑之含量為 1～100 質量份。

【請求項 8】一種熱硬化性組成物，其包含如請求項 1～4 中任一項之含硫醇組成物、具有環氧基的化合物與硬化觸媒。

【請求項 9】如請求項 8 之熱硬化性組成物，其中相對於前述具有環氧基的化合物 100 質量份，前述含硫醇組成物之含量為 1～200 質量份。

【請求項 10】如請求項 8 或 9 之熱硬化性組成物，其中相對於前述具有環氧基的化合物 100 質量份，前述硬化觸媒之含量為 0.05～10 質量份。