



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118984828 A

(43) 申请公布日 2024. 11. 19

(21) 申请号 202380033081.2

(22) 申请日 2023.09.21

(30) 优先权数据

2022-153856 2022.09.27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.10.09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/034362 2023.09.21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/070902 JA 2024.04.04

(71) 申请人 株式会社艾迪科

地址 日本

(72) 发明人 长谷川由依 小林将太 玉祖健一

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

专利代理师 周欣

(51) Int. Cl.

C07D 407/12 (2006.01)

C08F 20/32 (2006.01)

C08G 59/20 (2006.01)

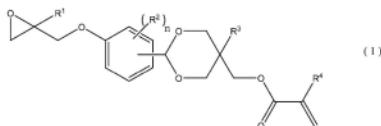
权利要求书4页 说明书36页 附图1页

(54) 发明名称

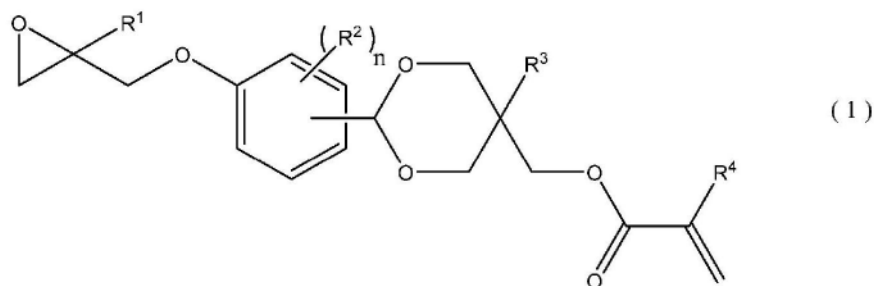
化合物、该化合物的制造方法、固化性材料、
固化性组合物、固化物的制造方法及固化物

(57) 摘要

下述式(1)所表示的化合物。(式中, R^1 表示氢原子或甲基, R^2 表示碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的烷氧基、可具有取代基的芳基或卤素原子, R^3 表示氢原子、碳原子数1~10的烷基、羟基甲基、缩水甘油醚基、甲基缩水甘油醚基、丙烯酰氧基甲基或甲基丙烯酰氧基甲基, R^4 表示氢原子或甲基。上述取代基为选自碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的烷氧基或卤素原子中的基团。 n 表示0~4的数。)

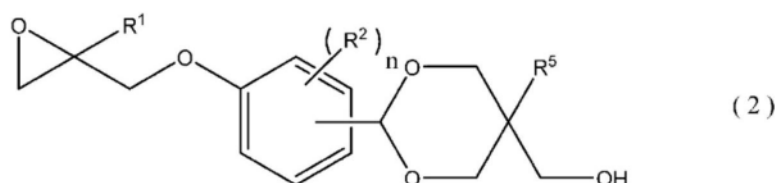


1. 一种化合物,其以下述通式(1)表示,



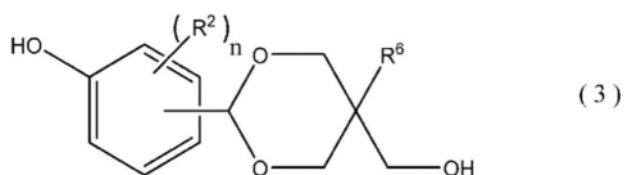
式中, R^1 表示氢原子或甲基, R^2 分别独立地表示碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的烷氧基、可具有碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的烷氧基或卤素原子作为取代基的碳原子数5~10的芳基或卤素原子, R^3 表示氢原子、碳原子数1~10的烷基、羟基甲基、缩水甘油醚基、甲基缩水甘油醚基、丙烯酰氧基甲基或甲基丙烯酰氧基甲基, R^4 表示氢原子或甲基, n 表示0~4的数。

2. 一种化合物,其以下述通式(2)表示,

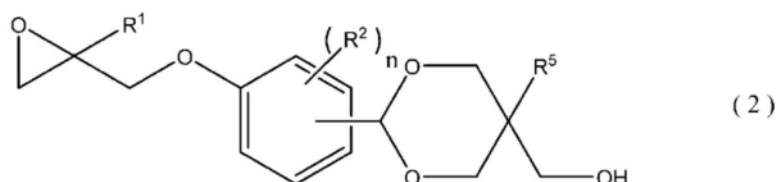


式中, R^1 表示氢原子或甲基, R^2 分别独立地表示碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的烷氧基、可具有碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的烷氧基或卤素原子作为取代基的碳原子数5~10的芳基或卤素原子, R^5 表示氢原子、碳原子数1~10的烷基、羟基甲基、缩水甘油醚基或甲基缩水甘油醚基, n 表示0~4的数。

3. 下述通式(1)所表示的化合物的制造方法,其特征在于,使下述通式(3)所表示的化合物与环氧卤丙烷反应来制造下述通式(2)所表示的化合物,对其使用丙烯酸衍生物和/或甲基丙烯酸衍生物进行酯化,

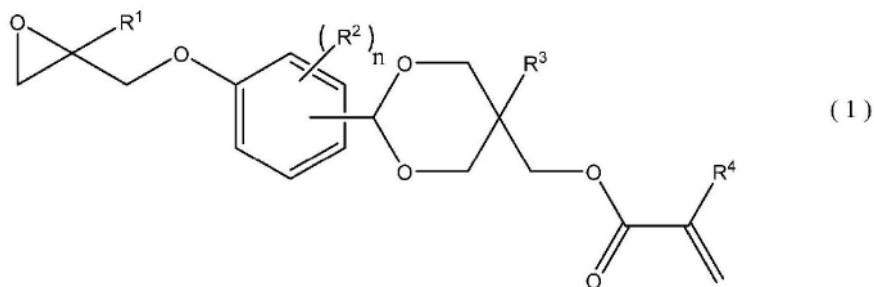


式中, R^2 分别独立地表示碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的烷氧基、可具有碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的烷氧基或卤素原子作为取代基的碳原子数5~10的芳基或卤素原子, R^6 表示氢原子、碳原子数1~10的烷基或羟基甲基, n 表示0~4的数;



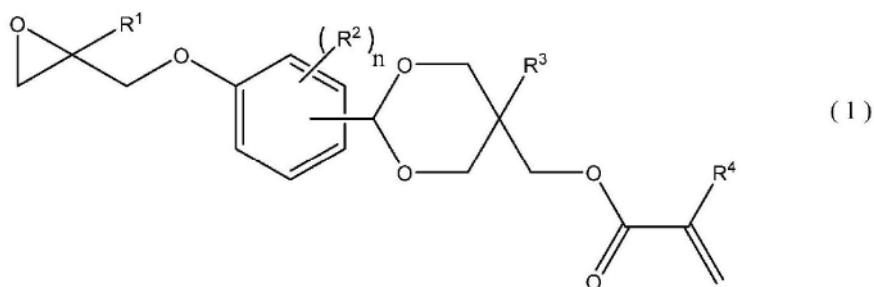
式中, R^1 表示氢原子或甲基, R^2 分别独立地表示碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的烷氧基、可具有碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的烷氧基或卤素原子作为取代基的碳原子数5~10的芳基或卤素原子, R^5 表示氢原子、碳原子数1~10的烷基、羟基甲基、缩

水甘油醚基或甲基缩水甘油醚基, n 表示 0 ~ 4 的数;

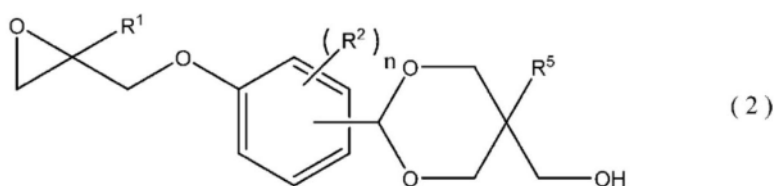


式中, R^1 表示氢原子或甲基, R^2 分别独立地表示碳原子数 1 ~ 20 的烷基、碳原子数 1 ~ 20 的烷氧基、可具有碳原子数 1 ~ 10 的烷基、碳原子数 1 ~ 10 的烷氧基或卤素原子作为取代基的碳原子数 5 ~ 10 的芳基或卤素原子, R^3 表示氢原子、碳原子数 1 ~ 10 的烷基、羟基甲基、缩水甘油醚基、甲基缩水甘油醚基、丙烯酰氧基甲基或甲基丙烯酰氧基甲基, R^4 表示氢原子或甲基, n 表示 0 ~ 4 的数。

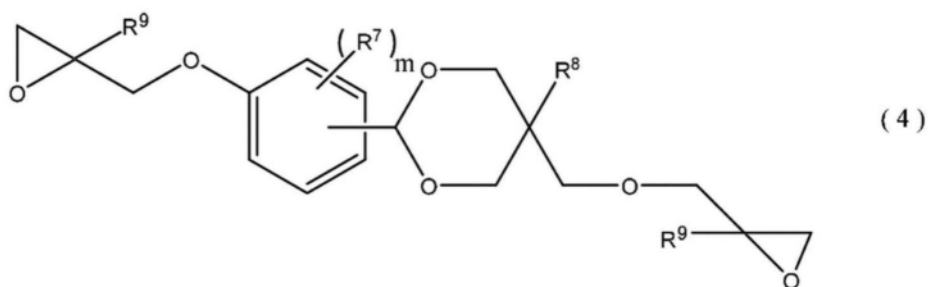
4. 一种固化性材料, 其含有下述通式 (1) 所表示的化合物、和选自下述通式 (2) 所表示的化合物及下述通式 (4) 所表示的化合物中的至少一者,



式中, R^1 表示氢原子或甲基, R^2 分别独立地表示碳原子数 1 ~ 20 的烷基、碳原子数 1 ~ 20 的烷氧基、可具有碳原子数 1 ~ 10 的烷基、碳原子数 1 ~ 10 的烷氧基或卤素原子作为取代基的碳原子数 5 ~ 10 的芳基或卤素原子, R^3 表示氢原子、碳原子数 1 ~ 10 的烷基、羟基甲基、缩水甘油醚基、甲基缩水甘油醚基、丙烯酰氧基甲基或甲基丙烯酰氧基甲基, R^4 表示氢原子或甲基, n 表示 0 ~ 4 的数;



式中, R^1 表示氢原子或甲基, R^2 分别独立地表示碳原子数 1 ~ 20 的烷基、碳原子数 1 ~ 20 的烷氧基、可具有碳原子数 1 ~ 10 的烷基、碳原子数 1 ~ 10 的烷氧基或卤素原子作为取代基的碳原子数 5 ~ 10 的芳基或卤素原子, R^5 表示氢原子、碳原子数 1 ~ 10 的烷基、羟基甲基、缩水甘油醚基或甲基缩水甘油醚基, n 表示 0 ~ 4 的数;

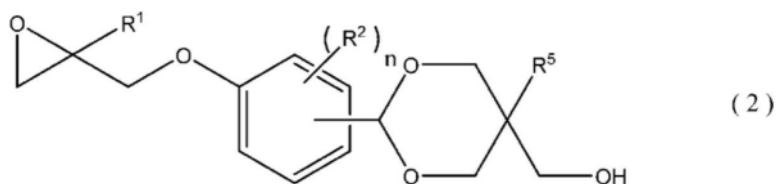


式中, R^7 分别独立地表示氢原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的烷氧基、可具有碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的烷氧基、羟基或卤素原子作为取代基的碳原子数5~10的芳基、羟基或卤素原子, R^8 表示氢原子、碳原子数1~10的烷基、羟基烷基、缩水甘油醚基、甲基缩水甘油醚基、缩水甘油氧基烷基、 β -甲基缩水甘油氧基烷基、丙烯酰氧基烷基或甲基丙烯酰氧基烷基, R^9 表示氢原子或甲基, m 表示0~4的数。

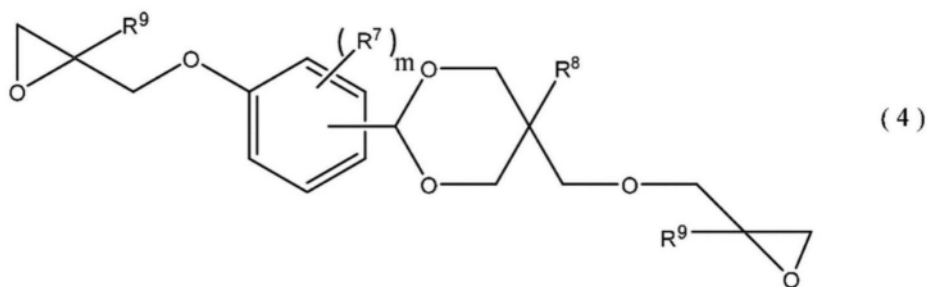
5. 根据权利要求4所述的固化性材料,其中,含有所述通式(4)所表示的化合物。

6. 一种固化性组合物,其含有(A)权利要求1所述的化合物中的至少一种和(B)选自固化剂中的至少一种。

7. 根据权利要求6所述的固化性组合物,其中,进一步含有下述通式(2)所表示的化合物及下述通式(4)所表示的化合物中的至少一者,



式中, R^1 表示氢原子或甲基, R^2 分别独立地表示氢原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的烷氧基、可具有碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的烷氧基或卤素原子作为取代基的碳原子数5~10的芳基或卤素原子, R^5 表示碳原子数1~10的烷基、羟基甲基、缩水甘油醚基或甲基缩水甘油醚基, n 表示0~4的数;



式中, R^7 分别独立地表示氢原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的烷氧基、可具有碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的烷氧基、羟基或卤素原子作为取代基的碳原子数5~10的芳基、羟基或卤素原子, R^8 表示氢原子、碳原子数1~10的烷基、羟基烷基、缩水甘油醚基、甲基缩水甘油醚基、缩水甘油氧基烷基、 β -甲基缩水甘油氧基烷基、丙烯酰氧基烷基或甲基丙烯酰氧基烷基, R^9 表示氢原子或甲基, m 表示0~4的数。

8. 一种固化物的制造方法,其具有使权利要求6或权利要求7所述的固化性组合物固化的固化工序。

9. 根据权利要求8所述的固化物的制造方法,其中,所述固化工序的固化方法为加热或

光照射中的至少任一者。

10. 一种固化物,其是权利要求6或权利要求7所述的固化性组合物的固化物。

化合物、该化合物的制造方法、固化性材料、固化性组合物、固化物的制造方法及固化物

技术领域

[0001] 本发明涉及化合物,详细而言,涉及具有反应性不饱和键和环氧基的化合物,进而涉及含有至少一种该化合物和选自固化剂及聚合引发剂中的至少一种而成的固化性组合物。

背景技术

[0002] 近年来,伴随着智能手机等便携设备的薄型化,智能手机等便携设备中搭载的相机模块被小型化。由于相机模块的小型化,将相机模块的构成构件彼此接合的部位也变得微细,因此对于由将它们接合的粘接剂形成的粘接层要求高的粘接强度。

[0003] 此外,相机模块等的组装中使用的粘接剂为了避免因高温处理引起的对图像传感器等的热损伤,被要求低温固化性,此外,从生产效率提高的观点出发,还同时要求短时间固化性。从这样的观点出发,作为低温短时间固化型粘接剂,利用了许多紫外线固化型粘接剂或热固化环氧树脂系粘接剂。但是,紫外线固化型粘接剂能够快速固化,但另一方面,存在无法用于光照不到的部分的粘接等的缺点。另一方面,热固化环氧树脂系粘接剂就算是低温短时间固化型粘接剂,但在粘接的期间为了保持粘接姿势也必须将粘接的构件(部件)用夹具或装置进行固定,此外,产生因由加热引起的温度上升而粘度降低从而在即将固化之前产生流挂、或者流到除期望部以外等问题,未必能够令人满意。

[0004] 为了解决上述那样的问题,提出了通过利用光照射的固化(预固化)进行临时固定、通过热进一步使其固化(正式固化)而进行粘接的类型的粘接剂。例如,在专利文献1中提出了一种光及加热固性组合物,其含有由具有缩水甘油基和(甲基)丙烯酰基的化合物构成的固化性成分、多硫醇化合物及环氧固化促进剂。在专利文献2中提出了一种固化性组合物,其包含具有(甲基)丙烯酰基的化合物、多硫醇化合物、光自由基产生剂、潜伏性固化剂,还记载了具有(甲基)丙烯酰基及环氧基的化合物。

[0005] 然而,专利文献1及2中记载的环氧(甲基)丙烯酸酯不过是记载了通过具有2个以上的环氧基的环氧树脂与(甲基)丙烯酸的反应而将环氧基的一部分酯化而得到的化合物,其结构被限定。

[0006] 此外,在专利文献3中提出了具有(甲基)丙烯酰基和缩水甘油基的化合物,但作为利用光和热的固化系统中使用的材料,并非具有充分的固化性的化合物。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2009-51954号公报

[0010] 专利文献2:W02018/181421A1

[0011] 专利文献3:US20200048301A1

发明内容

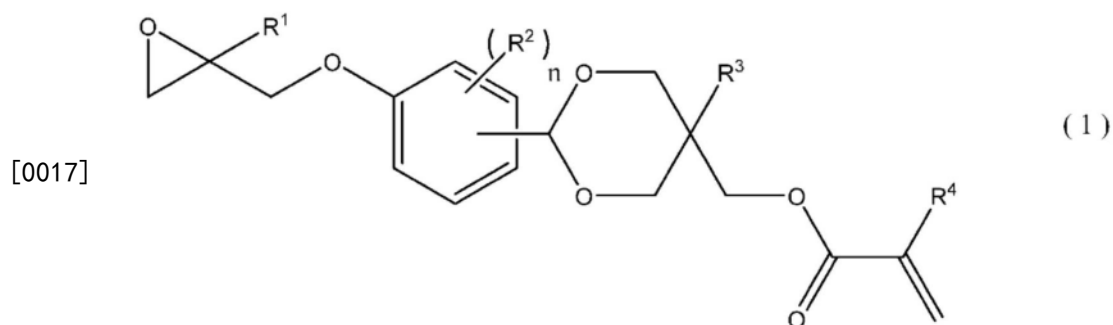
[0012] 发明所要解决的课题

[0013] 因此,本发明的目的是提供可以用于能够利用光及热来固化的固化性组合物中的化合物,此外,提供利用光及热的固化性优异的固化性组合物。

[0014] 用于解决课题的手段

[0015] 即,本发明提供下述通式(1)所表示的化合物。

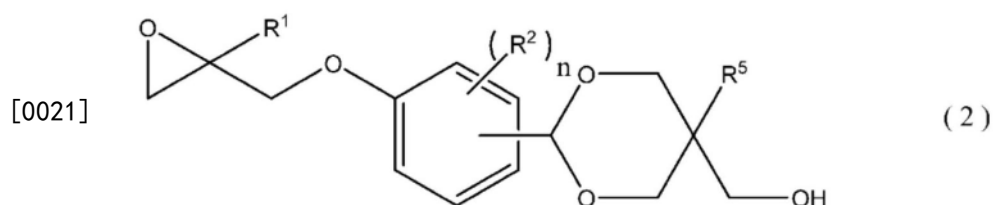
[0016] [化学式1]



[0018] 式中, R^1 表示氢原子或甲基, R^2 分别独立地表示碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的烷氧基、可具有碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的烷氧基或卤素原子作为取代基的碳原子数5~10的芳基或卤素原子, R^3 表示氢原子、碳原子数1~10的烷基、羟基甲基、缩水甘油醚基、甲基缩水甘油醚基、丙烯酰氧基甲基或甲基丙烯酰氧基甲基, R^4 表示氢原子或甲基。 n 表示0~4的数。

[0019] 此外,本发明提供下述通式(2)所表示的化合物。

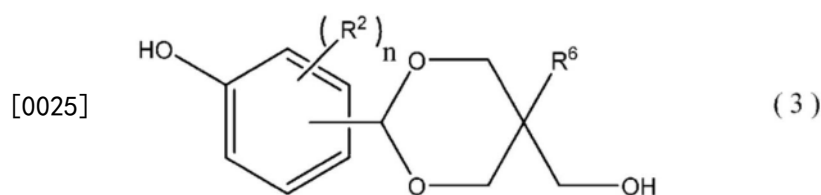
[0020] [化学式2]



[0022] 式中, R^1 表示氢原子或甲基, R^2 分别独立地表示碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的烷氧基、可具有碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的烷氧基或卤素原子作为取代基的碳原子数5~10的芳基或卤素原子, R^5 表示氢原子、碳原子数1~10的烷基、羟基甲基、缩水甘油醚基或甲基缩水甘油醚基。 n 表示0~4的数。

[0023] 此外,提供式(1)所表示的化合物的制造方法,其特征在于,使下述式(3)所表示的化合物与环氧卤丙烷反应来制造式(2)所表示的化合物,对其使用丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯进行酯化。

[0024] [化学式3]



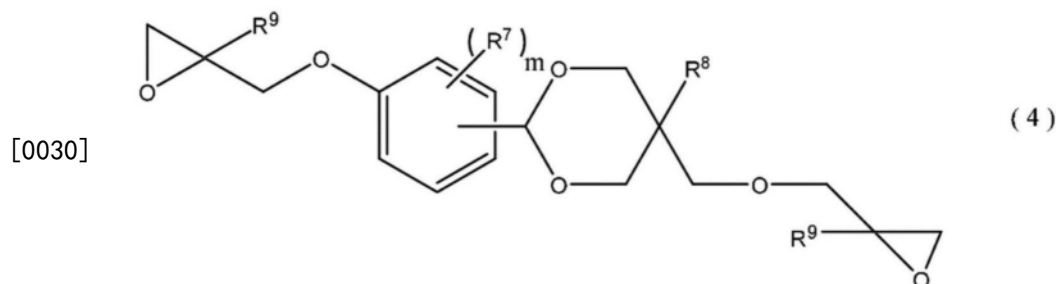
[0026] 式中, R^2 分别独立地表示碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的烷氧基、可具有

碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的烷氧基或卤素原子作为取代基的碳原子数5~10的芳基或卤素原子。 R^6 表示氢原子、碳原子数1~10的烷基或羟基甲基。 n 表示0~4的数。

[0027] 此外,本发明提供一种固化性材料,其含有:式(1)所表示的化合物、和

[0028] 式(2)所表示的化合物及下述通式(4)所表示的化合物中的至少一者。

[0029] [化学式3A]



[0031] 式中, R^7 分别独立地表示氢原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的烷氧基、可具有碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的烷氧基、羟基或卤素原子作为取代基的碳原子数5~10的芳基、羟基或卤素原子, R^8 表示氢原子、碳原子数1~10的烷基、羟基烷基、缩水甘油醚基、甲基缩水甘油醚基、缩水甘油氧基烷基、 β -甲基缩水甘油氧基烷基、丙烯酰氧基烷基或甲基丙烯酰氧基烷基。 R^9 表示氢原子或甲基。 m 表示0~4的数。

[0032] 此外,本发明提供含有(A)上述通式(1)所表示的化合物中的至少一种和(B)选自固化剂中的至少一种的固化性组合物及该组合物的固化物以及具有使该组合物固化的固化工序的固化物的制造方法。

[0033] 发明效果

[0034] 通过本发明而提供的化合物适宜作为通过光及热而固化的材料。通过本发明而提供的固化性组合物由于具有充分的光固化性,热固性优异,因此可以适宜用于通过光而临时固化、之后通过热进行正式固化的双重固化。

[0035] 此外,根据本发明的制造方法,能够通过工业上有利的方法来制造适合于利用光及热的固化材料的化合物。

附图说明

[0036] 图1是实施例3中得到的树脂组合物的DMA的测定结果。

[0037] 图2是实施例6中得到的树脂组合物的DMA的测定结果。

具体实施方式

[0038] A. 化合物

[0039] 以下,对本发明的化合物进行详细说明。

[0040] 本发明的上述通式(1)所表示的化合物(以下,也称为“化合物(1)”或“(A)成分”)。由于如上述中所示的那样具有缩水甘油醚基和反应性不饱和键,因此通过与各种固化剂、各种聚合引发剂并用,能够通过光和/或热来提供固化物。需要说明的是,反应性不饱和键有时也被称为“烯键式不饱和键”。

[0041] 在上述通式(1)中,作为 R^2 所表示的碳原子数1~20的烷基,例如可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、叔戊基、己基、庚基、辛基、2-

乙基己基、壬基、异壬基、癸基、异癸基、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、二十烷基、苜基、苜乙基等。

[0042] 在上述通式(1)中,作为 R^2 所表示的碳原子数1~20的烷氧基,例如可列举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、壬基氧基、癸基氧基等。

[0043] 在上述通式(1)中,作为 R^2 所表示的卤素原子,例如可列举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

[0044] 在上述通式(1)中,作为 R^2 所表示的可具有取代基的芳基中的无取代的芳基,例如可列举出苯基、萘基等。作为上述取代基,例如可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、叔戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、壬基、异壬基、癸基等碳原子数1~10的烷基;甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、壬基氧基、癸基氧基等碳原子数1~10的烷氧基;氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等卤素原子等。

[0045] 在上述通式(1)中, n 优选为0~2的整数,特别是 n 为0或1的化合物由于利用光及热的固化性优异、原料的获得容易等理由而更优选。此外, n 为0、或 n 为1以上且 R^2 为碳原子数1~4的烷基或甲氧基的化合物由于利用光及热的固化性优异、原料的获得容易等理由更优选。其中,通式(1)中,优选为 n 为0或1、并且 R^2 为碳原子数1~4的烷基或甲氧基的化合物,特别是 n 优选为0。

[0046] 在上述通式(1)中,作为 R^3 所表示的碳原子数1~10的烷基,例如可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、叔戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、壬基、异壬基、癸基等。

[0047] R^3 优选为碳原子数1~10的烷基、羟基甲基、缩水甘油醚基或甲基缩水甘油醚基。其中,优选为碳原子数1~10的烷基,特别优选为碳原子数1~5的烷基,其中特别优选为甲基或乙基,最优选乙基。因为通过 R^3 为上述的基团,原料的获得容易,低成本的利用光及热的固化变得更容易。

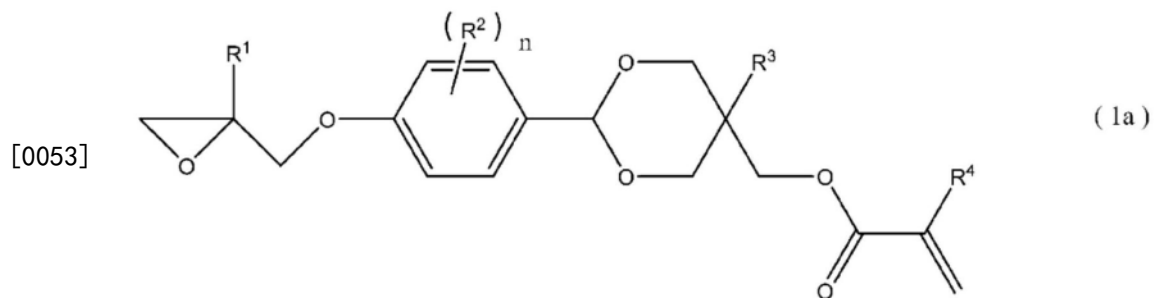
[0048] 作为 R^4 ,从光固化性优异的方面考虑,优选为氢原子。从稳定性和固化物物性优异的方面考虑,优选 R^4 为甲基。

[0049] 作为 R^1 ,从热固性优异的方面考虑,优选为氢原子。从稳定性和固化物物性优异的方面考虑,优选 R^1 为甲基。

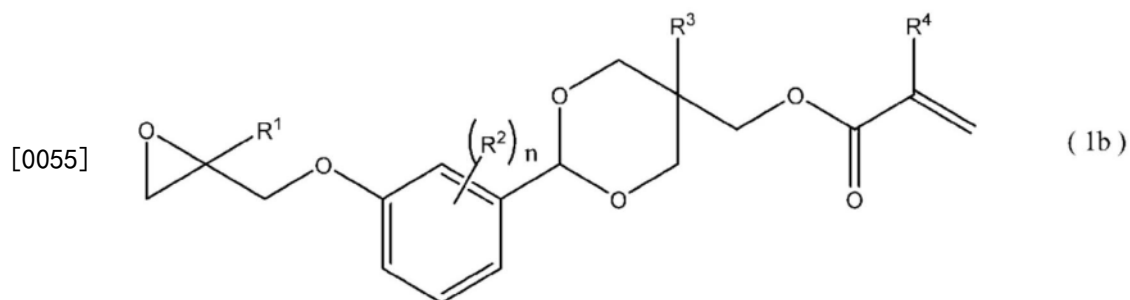
[0050] 化合物(1)为下述通式(1a)、(1b)或(1c)中的任一者所表示的化合物,但它们也可以作为混合物而存在。

[0051] 例如式(1a)所表示的化合物从光固化性变得良好的方面考虑优选。此外,(1b)或(1c)、特别是(1c)所表示的化合物从光及热固化物的耐热性高的方面、不易结晶化的方面考虑优选。

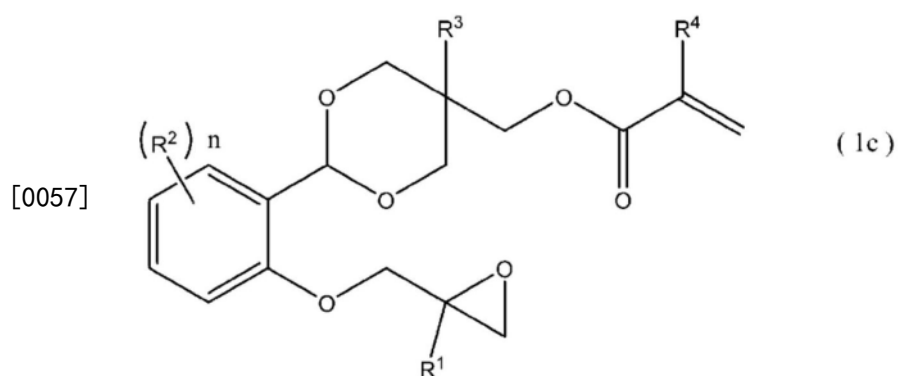
[0052] [化学式4]



[0054] [化学式5]



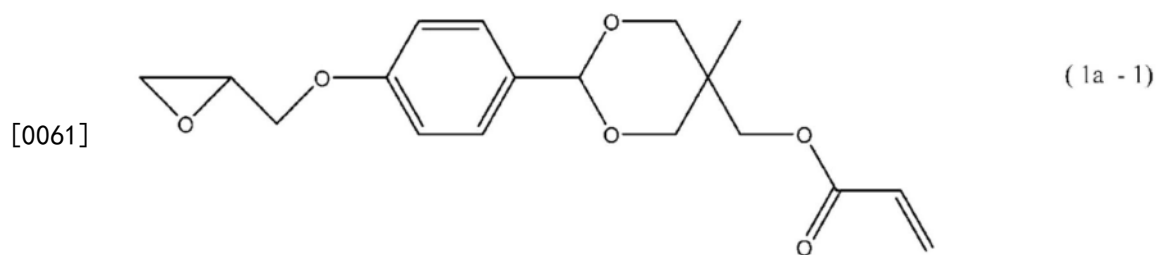
[0056] [化学式6]



[0058] 需要说明的是,上述通式(1a)、(1b)及(1c)所表示的化合物中的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 以及n可列举出上述式(1)中所示的内容。

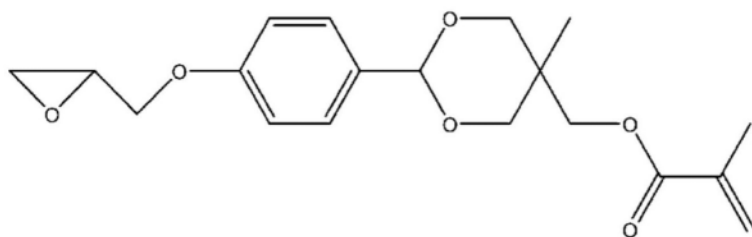
[0059] 以下列举出上述通式(1a)、(1b)及(1c)所表示的化合物中的具体例子。

[0060] [化学式7]



[0062] [化学式8]

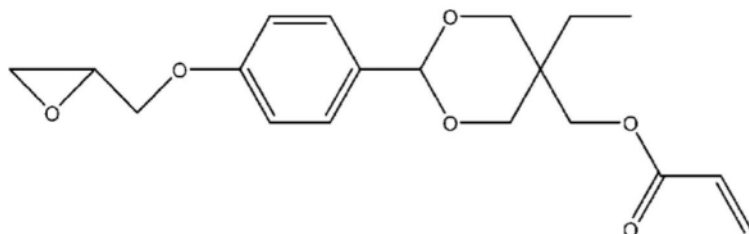
[0063]



(1a-2)

[0064] [化学式9]

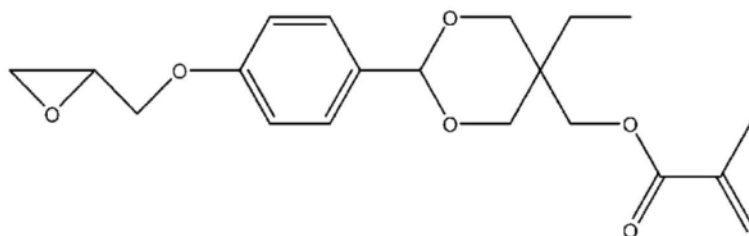
[0065]



(1a-3)

[0066] [化学式10]

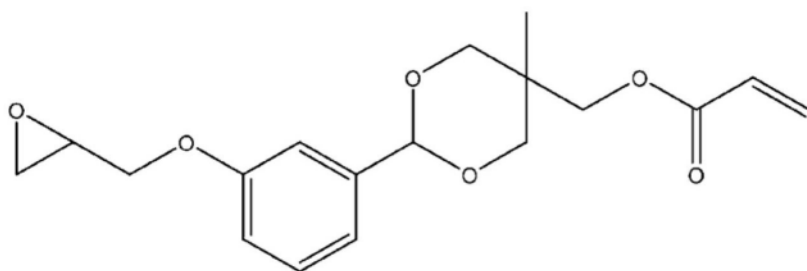
[0067]



(1a-4)

[0068] [化学式11]

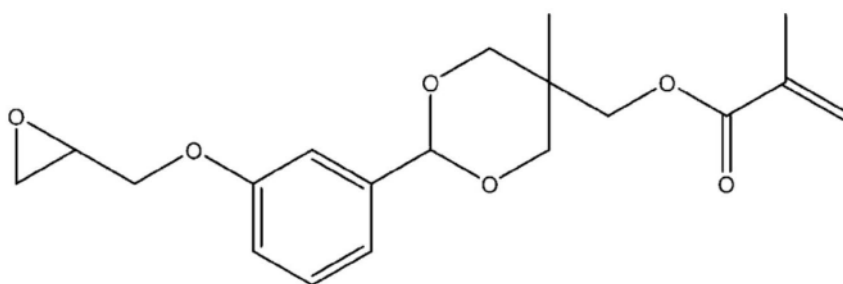
[0069]



(1b-1)

[0070] [化学式12]

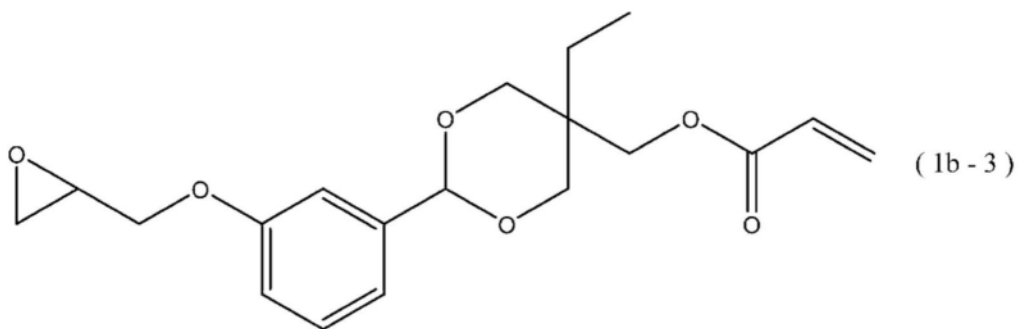
[0071]



(1b-2)

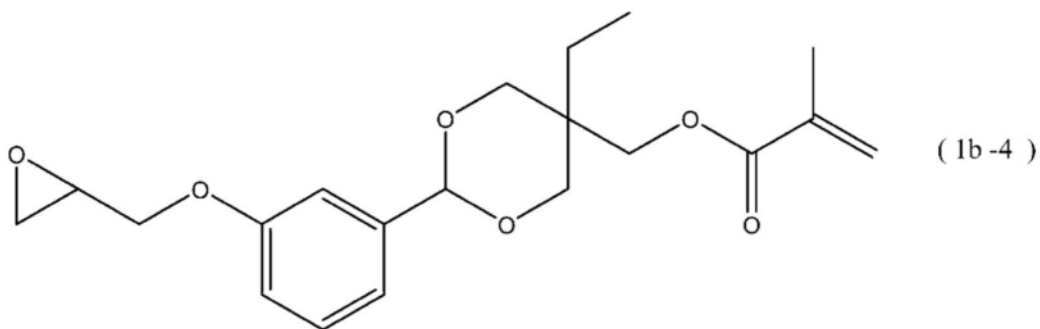
[0072] [化学式13]

[0073]



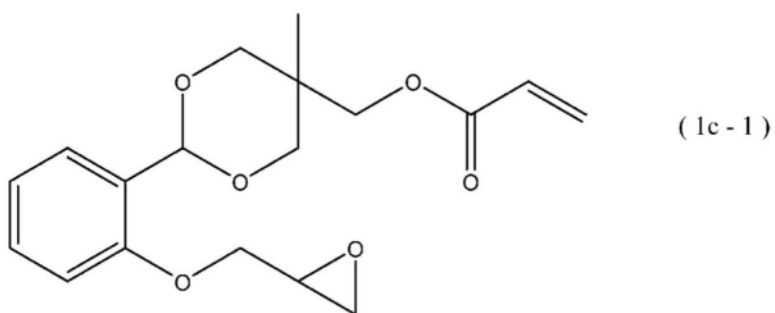
[0074] [化学式14]

[0075]



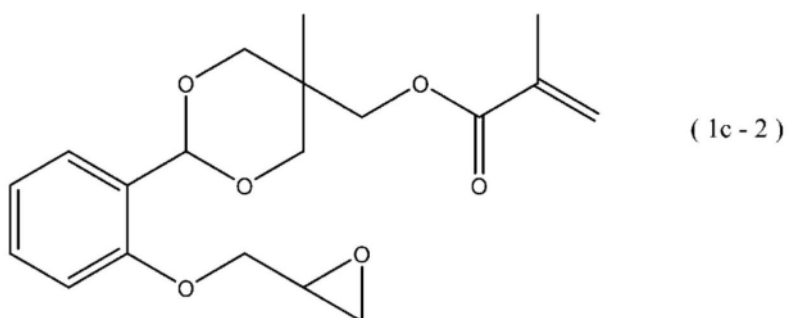
[0076] [化学式15]

[0077]



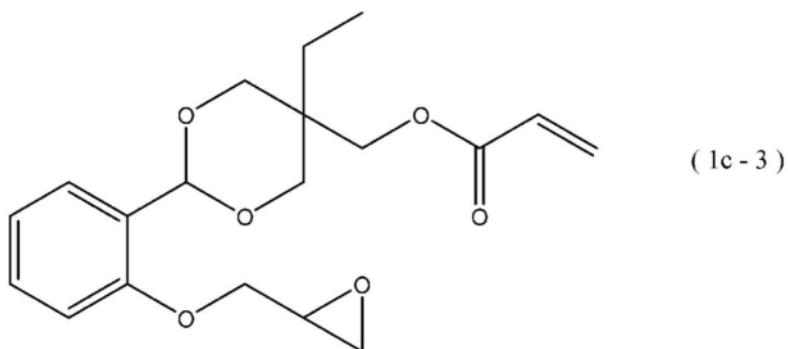
[0078] [化学式16]

[0079]



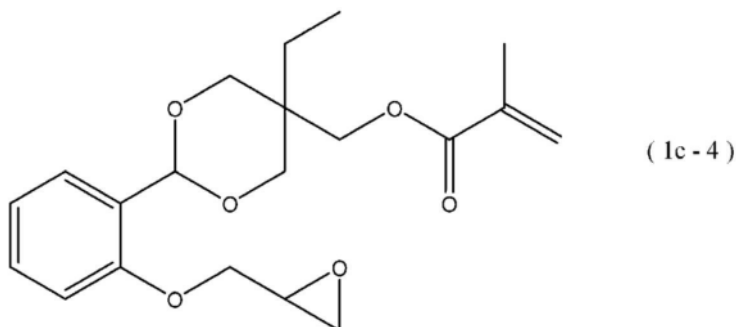
[0080] [化学式17]

[0081]



[0082] [化学式18]

[0083]



[0084] 本发明的化合物(1)以及它们的混合物的总氯量以质量基准计优选为3000ppm以下,在总氯量超过3000ppm的情况下,成为氯化物离子的浓度高、容易引起离子迁移的材料,例如在作为电气/电子部件用粘接剂、密封剂使用的情况下有可能可靠性降低。此外,钛原子含量以质量基准计优选为7000ppm以下。若钛原子含量超过7000ppm,则有可能自由基聚合性降低。总氯量基于ASTM D5808进行测定。此外钛原子含量可以基于JIS K0116:2014来测定。

[0085] 作为上述通式(2)所表示的化合物(以下,也称为“化合物(2)”.)中的 R^1 、 R^2 及 n 的例示及其优选的例示,可分别列举出上述通式(1)中作为 R^1 、 R^2 及 n 在上文中例示的内容及其优选的内容。此外,作为 R^5 所表示的碳原子数1~20的烷基,例如可列举出上述通式(1)中作为 R^3 所例示的烷基。作为 R^5 所表示的基团,优选碳原子数1~10的烷基、羟基甲基、缩水甘油醚基或甲基缩水甘油醚基。其中,优选为碳原子数1~10的烷基,更优选为碳原子数1~5的烷基,进一步优选为甲基或乙基,特别优选为乙基。因为通过 R^5 为上述的基团,原料的获得容易,容易提供适合于利用光及热的固化性组合物的化合物。

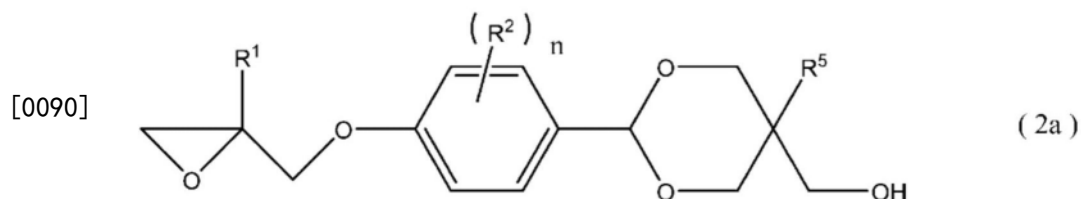
[0086] 作为化合物(1)的原料而使用的化合物(2)的 R^5 优选与目标物的化合物(1)的 R^3 相同。此外,在后述的固化性材料、固化性组合物中,化合物(1)与化合物(2)并存的情况下,化合物(1)的 R^3 与化合物(2)的 R^5 可以相同,也可以不同。

[0087] 上述通式(2)所表示的化合物由于兼具醇性羟基和缩水甘油基,因此可以应用于各种用途。此外,上述通式(2)所表示的化合物在本发明中作为上述通式(1)所表示的化合物的原料是有用的。

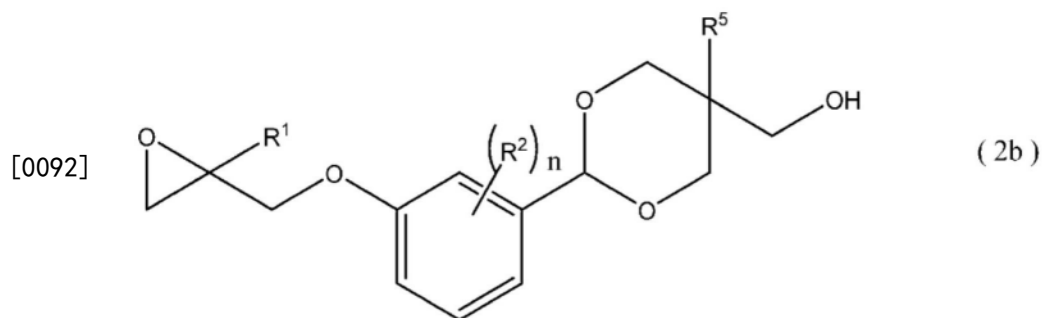
[0088] 上述通式(2)所表示的化合物为下述通式(2a)、(2b)或(2c)中的任一者所表示的化合物,但它们也可以作为混合物而存在。式(2a)、(2b)或(2c)所表示的化合物分别成为式(1a)、(1b)或(1c)所表示的化合物的原料。在后述的固化性材料及固化性组合物中化合物(1)与化合物(2)并存的情况下,优选式(1a)、(1b)或(1c)所表示的化合物与作为其原料的

化合物(2) (分别为式(2a)、(2b)或(2c)所表示的化合物)并存,但并不限于该方案。

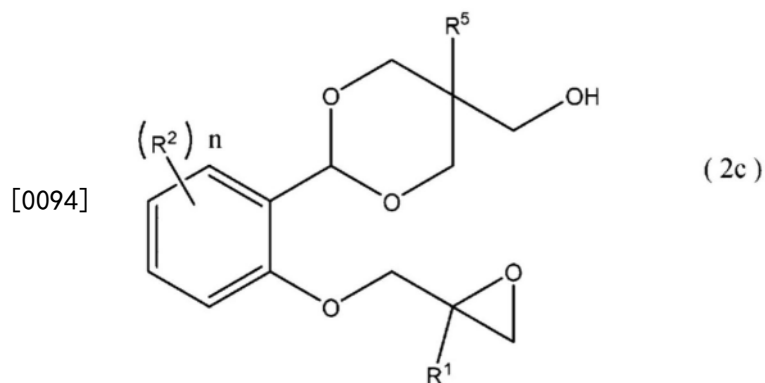
[0089] [化学式19]



[0091] [化学式20]



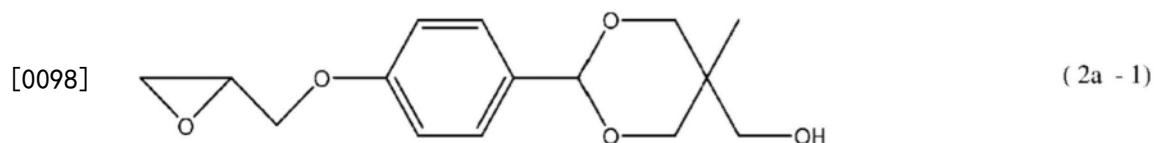
[0093] [化学式21]



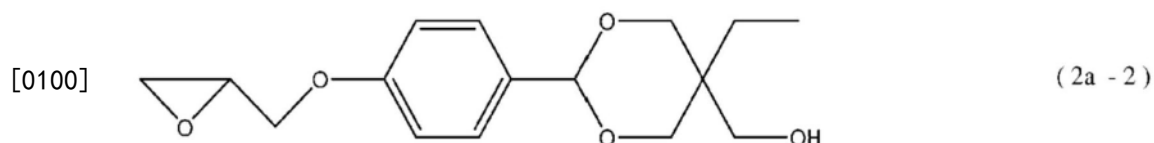
[0095] 需要说明的是,上述通式(2a)、(2b)及(2c)所表示的化合物中的 R^1 、 R^2 、 R^5 以及n与上述式(2)同样。

[0096] 以下列举出上述通式(2a)、(2b)及(2c)所表示的化合物中的具体例子。

[0097] [化学式22]

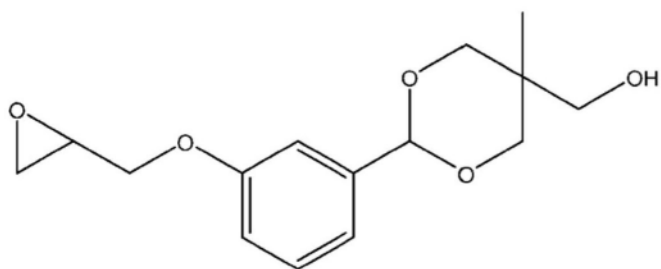


[0099] [化学式23]



[0101] [化学式24]

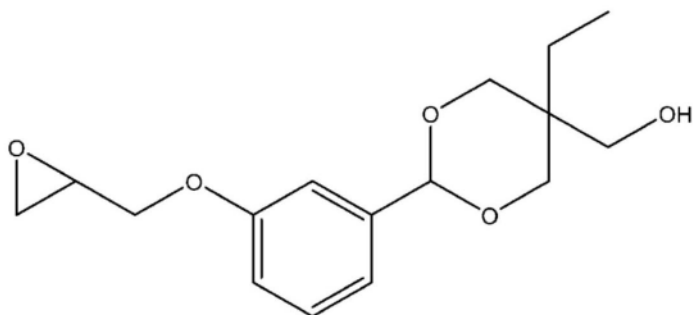
[0102]



(2b - 1)

[0103] [化学式25]

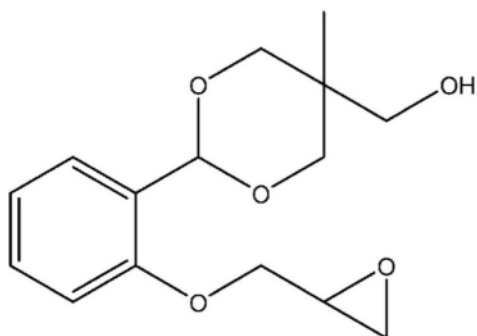
[0104]



(2b - 2)

[0105] [化学式26]

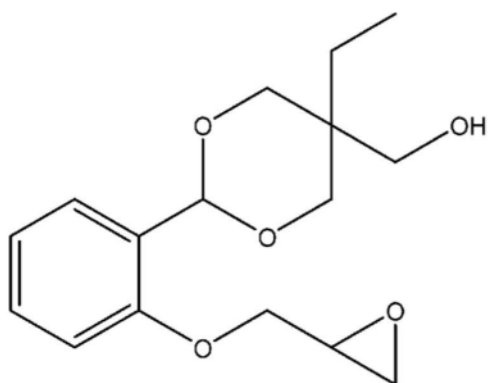
[0106]



(2c - 1)

[0107] [化学式27]

[0108]



(2c - 2)

[0109] 本发明的化合物(2)以及它们的混合物的总氯量以质量基准计优选为3000ppm以下,在总氯量超过3000ppm的情况下,成为氯化物离子的浓度高、容易引起离子迁移的材料,例如在作为电气/电子部件用粘接剂、密封剂使用的情况下有可能可靠性降低。此外,钛原子含量以质量基准计优选为7000ppm以下。若钛原子含量超过7000ppm,则有可能降低自由基聚合性。

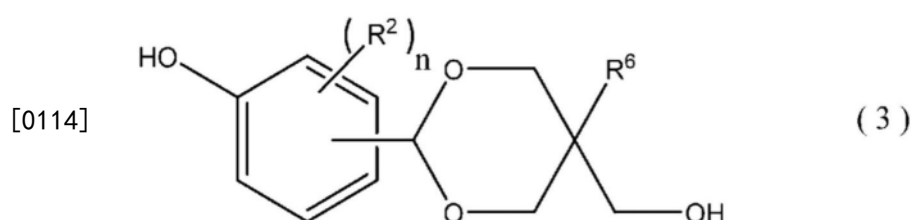
[0110] 本发明的化合物(1)的制造方法没有特别限制,但可以通过利用下述通式(3)所表示的至少含有2个羟基的化合物中的酚性羟基与醇性羟基的反应性的不同,仅对酚性羟基

进行缩水甘油醚化来制造化合物(2),并将化合物(2)的醇性羟基进行丙烯酸酯化或甲基丙烯酸酯化来制造。专利文献1及2这样的现有技术是将含有2个以上环氧基的环氧树脂中的环氧基的一部分用丙烯酸进行酯化的技术。该方法存在难以控制反应产物的组成、在制造时未反应的环氧树脂容易比较多地残存而粘度容易变高的倾向等,对于应用于考虑了精制成本的利用光及热的固化系统,并不能够令人满意。与此相对,就本制法而言,由于能够利用上述的反应性的不同,因此容易控制反应产物的组成,能够降低精制成本,并且能够以低成本提供适合于利用光及热的固化系统的固化性材料。

[0111] 更具体而言,本发明中,例如可以通过以下叙述的制造方法来制造化合物(1)。

[0112] 此外,本发明的化合物(2)的制造方法通过利用下述通式(3)所表示的化合物(以下,也称为“化合物(3)”)中的酚性羟基与醇性羟基的反应性的不同,仅将酚性羟基进行缩水甘油醚化来进行。

[0113] [化学式28]



[0115] (式中, R^2 分别独立地表示碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的烷氧基、可具有取代基的芳基或卤素原子。上述取代基为选自碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的烷氧基或卤素原子中的基团。 R^6 表示氢原子、碳原子数1~10的烷基或羟基甲基。 n 表示0~4的数。)

[0116] 作为化合物(3)中的 R^2 及 n 的例示及其优选的内容,可分别列举出上述通式(1)中对于 R^2 及 n 所例示的内容及优选的内容。此外,作为化合物(3)中的 R^6 所表示的碳原子数1~20的烷基,例如可列举出上述通式(1)中作为 R^3 所例示的烷基。作为 R^6 所表示的基团,优选碳原子数1~10的烷基或羟基甲基。其中,由于与 R^5 中叙述的理由同样的理由,优选为碳原子数1~10的烷基,更优选为碳原子数1~5的烷基,进一步优选为甲基或乙基,特别优选为乙基。作为化合物(2)的原料使用的化合物(3)的 R^6 优选与目标物的化合物(2)的 R^5 相同。

[0117] 作为将上述通式(3)所表示的化合物中的酚性羟基进行缩水甘油醚化的方法,可列举出相对于通式(3)所表示的化合物与环氧卤丙烷的混合物添加碱而使其反应的方法。作为碱的添加方法,可列举出滴加碱水溶液的方法及将固体的碱优选分成多次进行添加的方法。

[0118] 作为上述环氧卤丙烷,可列举出环氧氯丙烷、环氧溴丙烷、 β -甲基环氧氯丙烷等。

[0119] 作为上述碱,例如可列举出氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙等金属氢氧化物。

[0120] 使上述通式(3)所表示的化合物与环氧卤丙烷反应时的环氧卤丙烷的使用量相对于上述通式(3)所表示的化合物,优选以摩尔比计为3~50倍,更优选为4~30倍。

[0121] 此外,碱的使用量相对于上述通式(3)所表示的化合物1摩尔,优选为0.8~1.5摩尔,更优选为0.9~1.2摩尔的范围。

[0122] 上述通式(3)所表示的化合物与环氧卤丙烷的反应没有必要使用溴化四丁基铵等相转移催化剂。本说明书中,在式(3)所表示的化合物与环氧卤丙烷的反应中不使用相转移

催化剂是指相对于式 (3) 所表示的化合物的质量, 相转移催化剂的质量低于一百分之一。

[0123] 上述通式 (3) 所表示的化合物与环氧卤丙烷的反应根据需要在加热下、在加压或减压下进行。

[0124] 此外, 反应温度没有特别限制, 但从制造时间的缩短、反应效率的方面出发, 优选为 40°C 以上且 120°C 以下, 更优选为 60°C 以上且 100°C 以下。

[0125] 作为将上述通式 (2) 所表示的化合物进行丙烯酸酯化或甲基丙烯酸酯化来制造上述通式 (1) 所表示的化合物的方法, 可列举出使用丙烯酸衍生物和/或甲基丙烯酸衍生物进行酯化的方法。

[0126] 具体而言, 可列举出使用丙烯酸甲酯等丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸甲酯等甲基丙烯酸酯在二烷基氧化锡、四烷基钛酸酯等催化剂的存在下进行酯化的方法、使用丙烯酰氯和/或甲基丙烯酰氯在三乙基胺等中和剂的存在下进行酯化的方法。

[0127] 从制造时间的缩短、反应效率的方面出发, 前者的使用丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯在催化剂的存在下进行酯化的情况的反应温度例如优选为 50 ~ 100°C, 更优选为 70 ~ 90°C。此外从制造时间的缩短、反应效率的方面出发, 后者的使用丙烯酰氯和/或甲基丙烯酰氯在中和剂的存在下进行酯化的情况的反应温度例如优选为 0 ~ 30°C。

[0128] 特别是采用使用丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯的方法从安全性和反应效率、特别是能够抑制副反应的方面出发优选。

[0129] 丙烯酸衍生物和/或甲基丙烯酸衍生物的使用量相对于上述通式 (2) 所表示的化合物以摩尔比计优选为 2 倍以上, 更优选为 3 倍以上。此外, 从制造效率等方面考虑, 优选丙烯酸衍生物和/或甲基丙烯酸衍生物的使用量相对于上述通式 (2) 所表示的化合物以摩尔比计为 10 倍以下, 更优选为 7 倍以下。

[0130] B. 固化性材料

[0131] 接下来, 对本公开的固化性材料进行说明。

[0132] 本公开的固化性材料的特征之一在于, 含有上述的式 (1) 所表示的化合物 (以下, 也称为“化合物 (1)”)。

[0133] 作为本公开的优选的一个方案, 可列举出含有上述化合物 (1)、和选自化合物 (2) 及上述通式 (4) 所表示的化合物 (以下, 也称为“化合物 (4)”) 中的至少一者的固化性材料。特别是从降低制造成本并且可得到上述效果的方面考虑, 优选化合物 (2) 及 (4) 为通过上述的优选的制造方法来制造化合物 (1) 时的杂质。

[0134] 作为 R^7 所表示的碳原子数 1 ~ 20 的烷基、碳原子数 1 ~ 20 的烷氧基、可具有取代基的碳原子数 5 ~ 10 的芳基以及卤素原子, 分别可列举出与式 (1) 中的 R^2 所表示的碳原子数 1 ~ 20 的烷基、碳原子数 1 ~ 20 的烷氧基、可具有取代基的碳原子数 5 ~ 10 的芳基以及卤素原子同样的基团。

[0135] 对于作为 R^7 所表示的可被取代的碳原子数 5 ~ 10 的芳基的取代基的碳原子数 1 ~ 10 的烷基及碳原子数 1 ~ 10 的烷氧基、卤素原子, 也可列举出与作为式 (1) 中的 R^2 所表示的可被取代的碳原子数 5 ~ 10 的芳基的取代基在上文列举的基团同样的基团。

[0136] 此外, 作为 R^7 所表示的基团而优选的例子, 也可列举出与 R^2 的优选的例子同样的基团。

[0137] 对于 m , 其优选的数值范围也与 n 同样。作为 R^9 的优选的例子, 与上述 R^1 同样。

[0138] 作为 R^8 中的上述羟基烷基,可列举出羟基甲基、羟基乙基、羟基丙基等。

[0139] 作为上述缩水甘油氧基烷基,可列举出缩水甘油氧基甲基、缩水甘油氧基乙基等。

[0140] 作为上述丙烯酰氧基烷基,可列举出丙烯酰氧基甲基、丙烯酰氧基乙基等。

[0141] 作为上述甲基丙烯酰氧基烷基,可列举出甲基丙烯酰氧基甲基、甲基丙烯酰氧基乙基等。

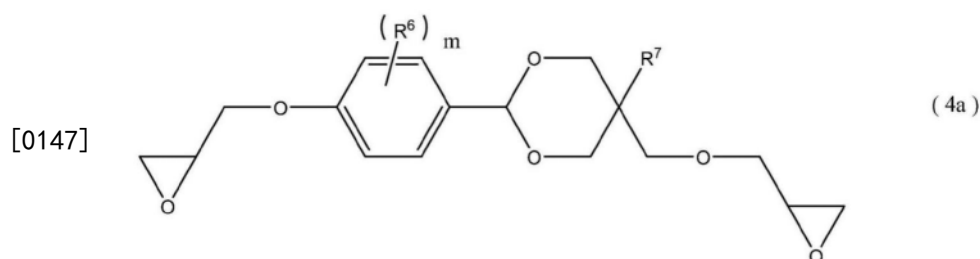
[0142] 作为 R^8 ,优选为碳原子数1~10的烷基、羟基甲基、缩水甘油醚基或甲基缩水甘油醚基,其中,优选为碳原子数1~10的烷基,更优选为碳原子数1~5的烷基,特别优选为甲基或乙基,最优选为乙基。

[0143] 作为杂质而生成的化合物(4)的 R^7 、 m 、 R^8 及 R^9 优选与目标物的化合物(1)的 R^2 、 n 、 R^3 及 R^1 分别相同。在后述的固化性材料、固化性组合中化合物(1)与化合物(4)并存的情况下,化合物(4)的 R^7 、 m 、 R^8 及 R^9 与化合物(1)的 R^2 、 n 、 R^3 及 R^1 可以分别相同,任一者也可以不同。

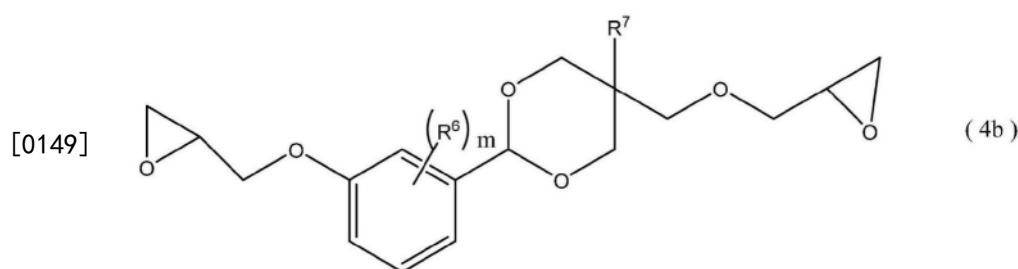
[0144] 上述通式(4)所表示的化合物为下述通式(4a)、(4b)或(4c)中的任一者所表示的化合物,但它们也可以作为混合物存在。

[0145] 式(4a)、(4b)或(4c)所表示的化合物分别成为式(1a)、(1b)或(1c)所表示的化合物的杂质。在后述的固化性材料及固化性组合中化合物(1)与化合物(4)并存的情况下,优选式(1a)、(1b)或(1c)所表示的化合物与对应的化合物(4)(分别为式(4a)、(4b)或(4c)所表示的化合物)并存,但并不限于此。

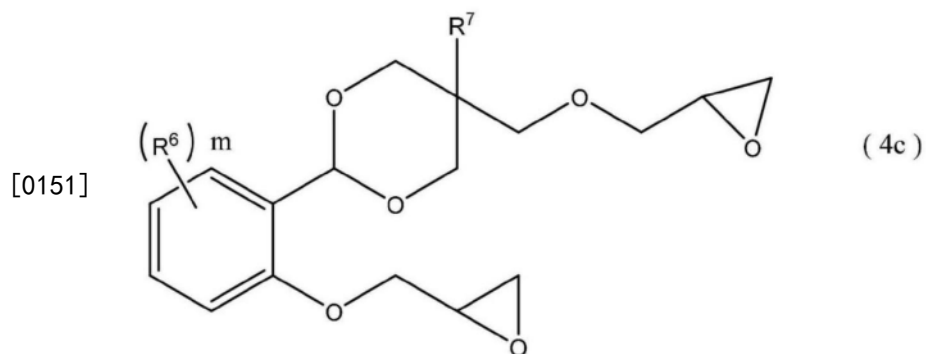
[0146] [化学式29]



[0148] [化学式30]



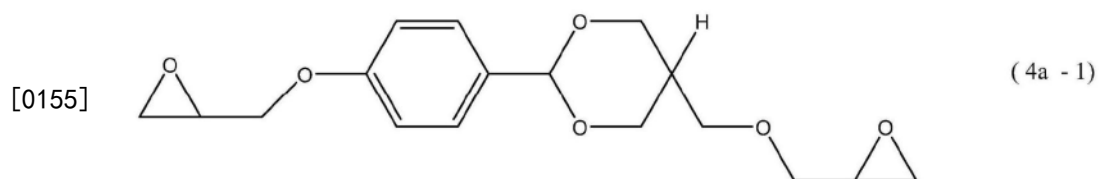
[0150] [化学式31]



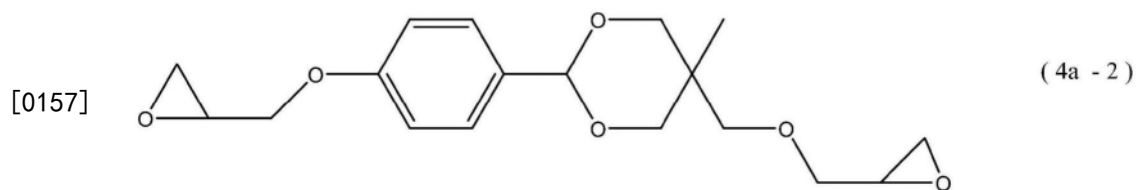
[0152] 需要说明的是,上述通式(4a)、(4b)及(4c)所表示的化合物中的 R^1 、 R^2 、 R^5 以及n与上述式(4)同样。

[0153] 下述列举出上述通式(4a)、(4b)及(4c)所表示的化合物中的具体例子。

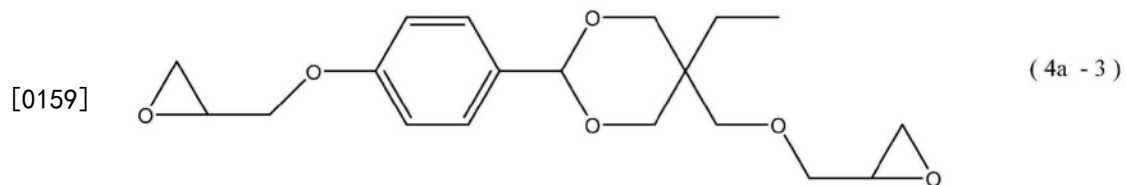
[0154] [化学式32]



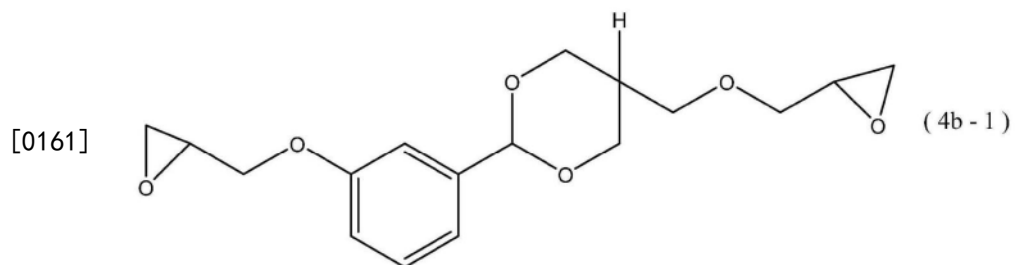
[0156] [化学式33]



[0158] [化学式34]

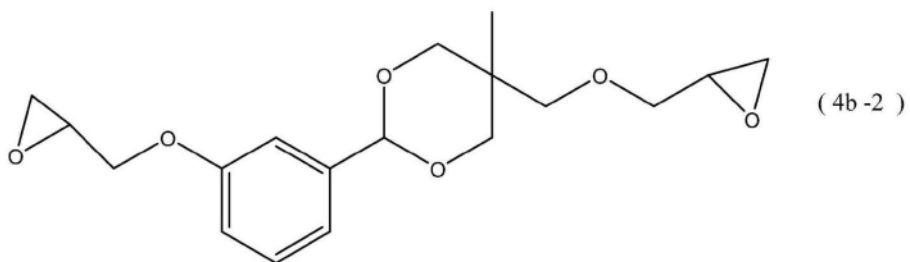


[0160] [化学式35]



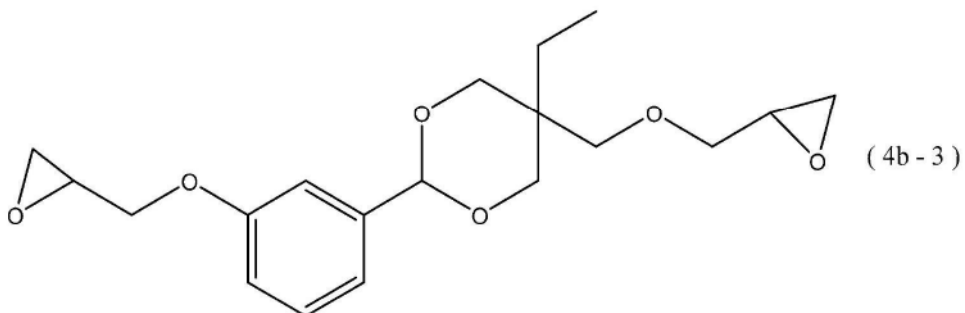
[0162] [化学式36]

[0163]



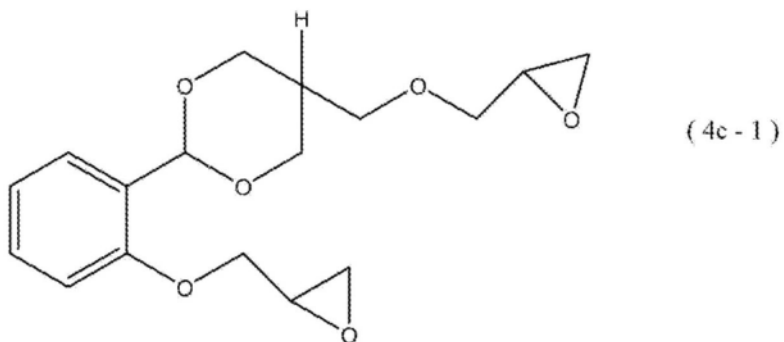
[0164] [化学式37]

[0165]



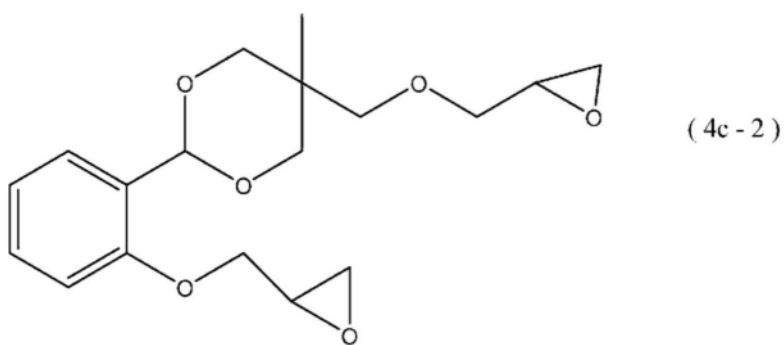
[0166] [化学式38]

[0167]



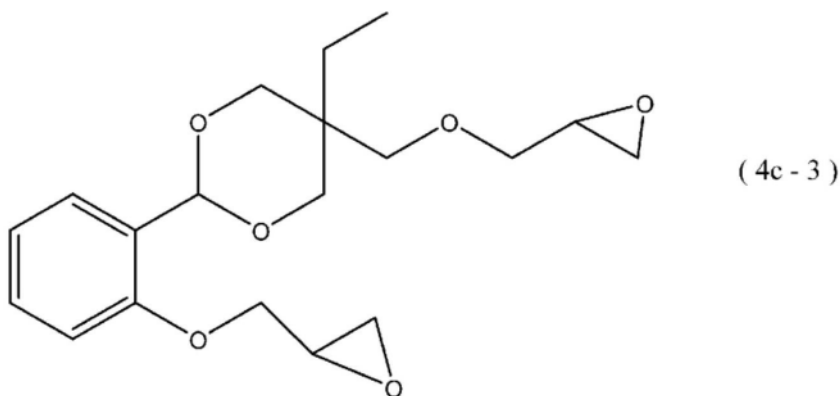
[0168] [化学式39]

[0169]



[0170] [化学式40]

[0171]



[0172] 从固化后得到的固化物的耐热性的方面考虑,优选本公开的固化性材料含有化合物(2)及化合物(4)中的化合物(4)。

[0173] 本公开中,含有化合物(1)和选自化合物(2)及化合物(4)中的至少一者的固化性材料中,化合物(1)、化合物(2)及化合物(4)的合计中,化合物(1)的比例优选为80质量%以上,更优选为90质量%以上,特别优选为95质量%以上。因为通过为该下限,由式(1)的化合物带来的光及热固性良好的效果优异。作为化合物(1)的比例的上限,化合物(1)、化合物(2)及化合物(4)的合计中,优选为100质量%,但在含有化合物(2)和/或化合物(4)的情况下,从制造成本的降低等方面出发,优选为99.5质量%以下,更优选为98质量%以下。

[0174] 此外,上述的固化性材料中,化合物(1)、化合物(2)及化合物(4)的合计中,化合物(2)的比例优选为15质量%以下,更优选为10质量%以下,特别优选为6质量%以下。这是因为确保式(1)的化合物的含量,光及热固性良好的效果优异。在含有化合物(2)的情况下,从制造成本、耐热性等出发,其量在化合物(1)、化合物(2)及化合物(4)的合计中优选为0.1质量%以上,进一步优选为0.5质量%以上。

[0175] 进而,在上述的固化性材料中,化合物(1)、化合物(2)及化合物(4)的合计中,化合物(4)的比例优选为15质量%以下,更优选为10质量%以下,特别优选为5质量%以下。这是因为通过化合物(4)的比例为该值以下,确保式(1)的化合物的含量,光及热固性良好的效果优异。在含有化合物(4)的情况下,其量从制造成本、耐热性等出发优选为0.1质量%以上,进一步优选为0.5质量%以上。

[0176] C. 固化性组合物

[0177] 接下来,对本发明的固化性组合物进行详述。

[0178] 对于本发明的固化性组合物,含有(A)上述通式(1)所表示的化合物(以下,也称为“(A)成分”。)中的至少一种和(B)固化剂(以下,也称为“(B)成分”。)而成。作为(A)成分,可以仅使用化合物(1),例如也可以使用上述固化性材料。

[0179] 在本发明的固化性组合物中,可以含有分别具有1个以上反应性不饱和键及环氧基的上述(A)成分以外的化合物。作为该化合物,例如可列举出甲基丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基苯酚的缩水甘油醚、二缩水甘油基单烯丙基醚、环氧丙烯酸酯类等。此外在R⁸为丙烯酰氧基烷基或甲基丙烯酰氧基烷基的情况下,还可列举出化合物(4)。

[0180] 此外,在本发明的固化性组合物中,也可以含有仅具有反应性不饱和键及环氧基中的环氧基的化合物或仅具有反应性不饱和键的化合物。

[0181] 作为上述的仅具有环氧基的化合物,可列举出化合物(2)及化合物(4)(R⁸为丙烯

酰氧基烷基或甲基丙烯酰氧基烷基以外的情况)。

[0182] 此外例如可列举出公知的环氧树脂。作为上述环氧树脂,例如可列举出氢醌、间苯二酚、焦儿茶酚、间苯三酚等单核多元酚化合物的多缩水甘油醚化合物;二羟基萘、联苯酚、亚甲基双酚(双酚F)、亚甲基双(邻甲酚)、亚乙基双酚、异亚丙基双酚(双酚A)、异亚丙基双(邻甲酚)、四溴双酚A、1,3-双(4-羟基枯基苯)、1,4-双(4-羟基枯基苯)、1,1,3-三(4-羟基苯基)丁烷、1,1,2,2-四(4-羟基苯基)乙烷、硫代双酚、磺酰基双酚、氧代双酚(oxybisphenol)、苯酚线型酚醛清漆、邻甲酚线型酚醛清漆、乙基苯酚线型酚醛清漆、丁基苯酚线型酚醛清漆、辛基苯酚线型酚醛清漆、间苯二酚酚醛清漆、萘烯酚等多核多元酚化合物的多缩水甘油醚化合物;乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、聚乙二醇、硫代二甘醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨糖醇、双酚A-环氧烷烃加成物、二环戊二烯二甲醇二缩水甘油醚等多元醇类的多缩水甘油醚;马来酸、富马酸、衣康酸、琥珀酸、戊二酸、辛二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、二聚酸、三聚酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、偏苯三酸、均苯三甲酸、均苯四甲酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、桥亚甲基四氢邻苯二甲酸等脂肪族、芳香族或脂环族多元酸的缩水甘油酯类;甲基丙烯酸缩水甘油酯的均聚物或共聚物;乙烯基环己烯二环氧化物、二环戊二烯二环氧化物、3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯、3,4-环氧-6-甲基环己基甲基-6-甲基环己烷羧酸酯、双(3,4-环氧-6-甲基环己基甲基)己二酸酯等环状烯烃化合物的环氧化物;环氧化聚丁二烯、环氧化苯乙烯-丁二烯共聚物等环氧化共轭二烯聚合物、异氰脲酸三缩水甘油酯等杂环化合物。此外,这些环氧树脂也可以为通过末端异氰酸酯的预聚物进行内部交联而成的环氧树脂、或使用多价的活性氢化合物(多元酚、多胺、含羰基的化合物、多磷酸酯等)进行高分子量化而成的环氧树脂。

[0183] 作为上述环氧树脂的市售品,例如可列举出DENACOL EX-313、DENACOL EX-314、DENACOL EX-321、DENACOL EX-411、DENACOL EX-421、DENACOL EX-512、DENACOL EX-521、DENACOL EX-611、DENACOL EX-612、DENACOL EX-614、DENACOL EX-622、DENACOL EX-830、DENACOL EX-832、DENACOL EX-841、DENACOL EX-861、DENACOL EX-920、DENACOL EX-931、DENACOL EX-201、DENACOL EX-711、DENACOL EX-721(Nagase Chemtex公司制);EPOLIGHT 200E、EPOLIGHT 400E、EPOLIGHT 70P、EPOLIGHT 200P、EPOLIGHT 400P(共荣社化学社制)、ADEKA RESIN EP-4088S、EP-4088L、EP-4080E、ADEKA RESIN EP-4000、ADEKA RESIN EP-4005、ADEKA RESIN EP-4100、ADEKA RESIN EP-4901(ADEKA公司制);OGSOL PG-100、OGSOL EG-200、OGSOL EG-210、OGSOL EG-250(Osaka Gas Chemicals公司制);YD系列、YDF系列、YDPN系列、TDCN系列(新日铁住金化学);CELLOXIDE 2021P、CELLOXIDE 2081(Daicel公司制);TECHMORE VG-3101L(Printec公司制);EOCN-1020、EOCN-102S、EOCN-103S、EOCN-104S、XD-1000、NC-3000、EPPN-501H、EPPN-501HY、EPPN-502H、NC-7000L(日本化药社制);YX8800(Mitsubishi Chemical制);HP4032、HP4032D、HP4700(DIC公司制)等。

[0184] 作为上述仅具有反应性不饱和键的化合物,例如可列举出N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、N-丁基(甲基)丙烯酰胺、N-己基(甲基)丙烯酰胺等含N-烷基的(甲基)丙烯酰胺衍生物;N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-羟基乙基(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基-N-丙烷(甲基)丙烯酰胺、N-甲氧基甲基丙烯酰胺、N-乙氧基甲基丙烯酰胺等含N-烷氧基的(甲基)丙烯酰胺衍生物、N-丙烯酰基吗啉、N-丙烯酰基哌啶、N-甲基丙烯酰基哌啶、N-丙烯酰基吡咯烷等(甲基)丙烯

酰胺衍生物;乙烯、丙烯、丁烯、异丁烯、氯乙烯、偏氯乙烯、偏氟乙烯、四氟乙烯等不饱和脂肪族烃;(甲基)丙烯酸、 α -氯丙烯酸、衣康酸、马来酸、柠康酸、富马酸、降冰片烯二酸(Himic acid)、巴豆酸、异巴豆酸、乙烯基乙酸、烯丙基乙酸、肉桂酸、山梨酸、中康酸、琥珀酸单[2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯]、邻苯二甲酸单[2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯]、 ω -羧基聚己内酯单(甲基)丙烯酸酯等在两末端具有羧基和羟基的聚合物的单(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸·马来酸羟基乙酯、(甲基)丙烯酸·马来酸羟基丙酯、二环戊二烯·马来酸酯或具有1个羧基和2个以上的(甲基)丙烯酰基的多官能(甲基)丙烯酸酯等不饱和多元酸;(甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基甲酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸氨基丙酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基丙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸聚(乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙基己酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸四氢呋喃基酯、(甲基)丙烯酸乙烯酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸苄基酯、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、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二羟甲基二(甲基)丙烯酸酯、三[(甲基)丙烯酰基乙基]异氰脲酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯低聚物等不饱和一元酸及多元醇或多元酚的酯;(甲基)丙烯酸锌、(甲基)丙烯酸镁等不饱和多元酸的金属盐;丙烯醛等不饱和醛;(甲基)丙烯腈、 α -氯丙烯腈、偏二氰乙烯、烯丙基氰等不饱和腈;苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-乙基苯乙烯、4-甲氧基苯乙烯、4-羟基苯乙烯、4-氯苯乙烯、二乙烯基苯、乙烯基甲苯、乙烯基苯甲酸、乙烯基苯酚、乙烯基磺酸、4-乙烯基苯磺酸、乙烯基苄基甲基醚、乙烯基苄基缩水甘油醚等不饱和芳香族化合物;甲基乙烯基酮等不饱和酮;乙烯基胺、烯丙基胺、N-乙烯基吡咯烷酮、乙烯基哌啶等不饱和胺化合物;烯丙醇、巴豆醇等乙烯醇;乙烯基甲基醚、乙烯基乙基醚、正丁基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、烯丙基缩水甘油醚等乙烯基醚;马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺等不饱和酰亚胺类;茚、1-甲基茚等茚类;1,3-丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯等脂肪族共轭二烯类;聚苯乙烯、聚(甲基)丙烯酸甲酯、聚(甲基)丙烯酸正丁酯、聚硅氧烷等在聚合物分子链的末端具有单(甲基)丙烯酰基的大分子单体类;乙烯基氯、偏二氯乙烯、琥珀酸二乙烯酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、磷酸三烯丙酯、异氰脲酸三烯丙酯、乙烯基硫醚、乙烯基咪唑、乙烯基噁唑啉、乙烯基呋唑、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基吡啶、含羟基的乙烯基单体及聚异氰酸酯化合物的乙烯基氨基甲酸酯化合物、含羟基的乙烯基单体及聚环氧化合物的乙烯基环氧化合物。

[0185] 从固化性组合物的固化性等方面考虑,优选本发明的固化性组合物中的(A)成分(化合物(1))的量为30质量%以上且99质量%以下,更优选为50质量%以上且97质量%以下。此外,包括(A)成分及(A)成分以外的化合物、具有环氧基和/或反应性不饱和键的化合物的合计量在固化性组合物中也可以为30质量%以上且99质量%以下,也可以为50质量%以上且97质量%以下。在固化性组合物除了(A)成分以外还含有具有环氧基和/或反应性不

饱和键的其他化合物的情况下,从固化性等方面考虑该其他化合物的量相对于(A)成分100质量份优选为100质量份以下,更优选为70质量份以下。

[0186] 作为本发明的固化性树脂组合物中使用的(B)成分即固化剂,例如可列举出胺系固化剂、酚系固化剂、酸酐系固化剂、多硫醇系固化剂、聚合引发剂等作为优选的例子。

[0187] 作为上述胺系固化剂,例如可列举出乙二胺、1,2-二氨基丙烷、1,3-二氨基丙烷、1,3-二氨基丁烷、1,4-二氨基丁烷、六亚甲基二胺等亚烷基二胺类;二亚乙基三胺、三亚乙基三胺、四亚乙基五胺等多烷基多胺类;1,4-二氨基环己烷、1,3-二氨基环己烷、1,3-二氨基甲基环己烷、1,2-二氨基环己烷、1,4-二氨基-3,6-二乙基环己烷、4,4'-二氨基二环己基甲烷、1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,4-双(氨基甲基)环己烷、4,4'-二氨基二环己基丙烷、双(4-氨基环己基)砜、4,4'-二氨基二环己基醚、2,2'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷、异佛尔酮二胺、降冰片烯二胺等脂环式多胺类;间苯二甲基二胺、二氨基二苯基甲烷、二氨基二苯基砜、二乙基甲苯二胺、1-甲基-3,5-二乙基-2,4-二胺苯、1-甲基-3,5-二乙基-2,6-二氨基苯、1,3,5-三乙基-2,6-二氨基苯、3,3'-二乙基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,5,3',5'-四甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷等芳香族多胺类;苯并胍胺、乙酰胍胺等胍胺类;2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-异丙基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、2-氨基丙基咪唑等咪唑类;草酸二酰肼、丙二酸二酰肼、琥珀酸二酰肼、戊二酸二酰肼、己二酸二酰肼、辛二酸二酰肼、壬二酸二酰肼、癸二酸二酰肼、邻苯二甲酸二酰肼等二酰肼类;N,N-二甲基氨基乙基胺、N,N-二乙基氨基乙基胺、N,N-二异丙基氨基乙基胺、N,N-二烯丙基氨基乙基胺、N,N-苄基甲基氨基乙基胺、N,N-二苄基氨基乙基胺、N,N-环己基甲基氨基乙基胺、N,N-二环己基氨基乙基胺、N-(2-氨基乙基)吡咯烷、N-(2-氨基乙基)哌啶、N-(2-氨基乙基)吗啉、N-(2-氨基乙基)哌嗪、N-(2-氨基乙基)-N'-甲基哌嗪、N,N-二甲基氨基丙基胺、N,N-二乙基氨基丙基胺、N,N-二异丙基氨基丙基胺、N,N-二烯丙基氨基丙基胺、N,N-苄基甲基氨基丙基胺、N,N-二苄基氨基丙基胺、N,N-环己基甲基氨基丙基胺、N,N-二环己基氨基丙基胺、N-(3-氨基丙基)吡咯烷、N-(3-氨基丙基)哌啶、N-(3-氨基丙基)吗啉、N-(3-氨基丙基)哌嗪、N-(3-氨基丙基)-N'-甲基哌啶、4-(N,N-二甲基氨基)苄基胺、4-(N,N-二乙基氨基)苄基胺、4-(N,N-二异丙基氨基)苄基胺、N,N-二甲基异佛尔酮二胺、N,N-二甲基双氨基环己烷、N,N,N'-三甲基乙二胺、N'-乙基-N,N-二甲基乙二胺、N'-乙基-N,N-二甲基丙烷二胺、N'-乙基-N,N-二苄基氨基丙基胺;N,N-(双氨基丙基)-N-甲基胺、N,N-双氨基丙基乙基胺、N,N-双氨基丙基丙基胺、N,N-双氨基丙基丁基胺、N,N-双氨基丙基戊基胺、N,N-双氨基丙基己基胺、N,N-双氨基丙基-2-乙基己基胺、N,N-双氨基丙基环己基胺、N,N-双氨基丙基苄基胺、N,N-双氨基丙基烯丙基胺、双(3-(N,N-二甲基氨基丙基))胺、双(3-(N,N-二乙基氨基丙基))胺、双(3-(N,N-二异丙基氨基丙基))胺、双(3-(N,N-二丁基氨基丙基))胺等。

[0188] 此外,上述胺系固化剂也可以为进行各种改性而得的胺系潜伏性固化剂。作为改性胺,例如可列举出上述胺化合物与羧酸的脱水缩合物、上述胺化合物与环氧化合物(作为上述环氧树脂而例示的化合物)的加成物、上述胺化合物与异氰酸酯化合物(下述中例示的异氰酸酯化合物)的加成物、胺化合物的迈克尔加成物、胺化合物的曼尼希反应产物、胺化合物与尿素的缩合物、胺化合物与酮的缩合物等改性胺等。此外,例如草酸二酰肼、丙二酸二酰肼、琥珀酸二酰肼、戊二酸二酰肼、己二酸二酰肼、辛二酸二酰肼、壬二酸二酰肼、癸二

酸二酰肼、邻苯二甲酸二酰肼等二元酸二酰肼；苯并胍胺、乙酰胍胺等胍胺；双氰胺；三聚氰胺等也可以作为胺系潜伏性固化剂来使用。

[0189] 作为上述异氰酸酯化合物，例如可列举出2,4-甲苯撑二异氰酸酯、2,6-甲苯撑二异氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、苯二异氰酸酯、苯二甲基二异氰酸酯、四甲基苯二甲基二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、1,5-四氢萘二异氰酸酯、3,3'-二甲基二苯基-4,4'-二异氰酸酯、二茴香胺二异氰酸酯、四甲基苯二甲基二异氰酸酯等芳香族二异氰酸酯；异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、反式-1,4-环己基二异氰酸酯、降冰片烯二异氰酸酯等脂环式二异氰酸酯；四亚甲基二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、2,2,4和/或(2,4,4)-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯等脂肪族二异氰酸酯；上述例示的二异氰酸酯的异氰脲酸酯三聚物、缩二脲三聚物、三羟甲基丙烷加合物等；三苯基甲烷三异氰酸酯、1-甲基苯-2,4,6-三异氰酸酯、二甲基三苯基甲烷四异氰酸酯等。

[0190] 进而这些异氰酸酯化合物也可以以碳二亚胺改性、异氰脲酸酯改性、缩二脲改性等形式使用，也可以以通过各种封端剂而封端的封端异氰酸酯的形式使用。

[0191] 作为上述酚系固化剂，例如可列举出苯酚线型酚醛清漆树脂、甲酚线型酚醛清漆树脂、芳香族羟甲基醛树脂改性酚醛树脂、二环戊二烯苯酚加成型树脂、苯酚芳烷基树脂(Xyloc resins)、萘酚芳烷基树脂、三苯酚基甲烷树脂、四苯酚基乙烷树脂、萘酚酚醛清漆树脂、萘酚-苯酚共缩合酚醛清漆树脂、萘酚-甲酚共缩合酚醛清漆树脂、联苯改性酚醛树脂(通过双亚甲基将苯酚核连结而成的多元酚化合物)、联苯改性萘酚树脂(通过双亚甲基将苯酚核连结而成的多元萘酚化合物)、氨基三嗪改性酚醛树脂(在分子结构中具有苯酚骨架、三嗪环及伯氨基的化合物)及含烷氧基的芳香环改性酚醛清漆树脂(通过甲醛将苯酚核及含烷氧基的芳香环连结而成的多元酚化合物)等多元酚化合物。

[0192] 作为酸酐系固化剂，例如可列举出降冰片烯二酸酐、邻苯二甲酸酐、马来酸酐、甲基降冰片烯二酸酐、琥珀酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、三烷基四氢邻苯二甲酸酐-马来酸酐加成物、二苯甲酮四羧酸酐、偏苯三酸酐、均苯四甲酸酐及氢化甲基纳迪克酸酐等。

[0193] 作为上述多硫醇系固化剂，例如可列举出季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(巯基乙酸酯)、二季戊四醇六(3-巯基丙酸酯)、二季戊四醇六(3-巯基丁酸酯)、1,3,4,6-四(2-巯基乙基)-1,3,4,6-四氮杂八氢戊搭烯-2,5-二酮、1,3,5-三(3-巯基丙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷、4,8-、4,7-或5,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷、1,3,4,6-四(2-巯基乙基)甘脲、1,2,3-三(巯基甲基硫代)丙烷、1,2,3-三(2-巯基乙基硫代)丙烷、1,2,3-三(3-巯基丙基硫代)丙烷、4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷、5,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷、4,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-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(巯基甲基硫代甲基)甲烷、四(2-巯基乙基硫代甲基)甲烷、四(3-巯基丙基硫代甲基)甲烷、1,1,3,3-四(巯基甲基硫代)丙烷、1,1,2,2-四(巯基甲基硫代)乙烷、4,6-双(巯基甲基硫代)-1,3-二噻烷、1,1,5,5-四(巯基甲基硫代)-3-硫杂戊烷、1,1,6,6-四(巯基甲基硫代)-3,4-二硫杂己烷、2,2-双(巯基甲基硫代)乙烷硫醇、3-巯基甲基硫代-1,7-二巯基-2,6-二硫杂庚烷、3,6-双(巯基甲基硫代)-1,9-二巯基-2,5,8-三硫杂壬烷、3-巯基甲基硫代-1,6-二巯基-2,5-二硫杂己烷、1,1,9,9-四(巯基甲基硫代)-5-(3,

3-双(巯基甲基硫代)-1-硫杂丙基)3,7-二硫杂壬烷、三(2,2-双(巯基甲基硫代)乙基)甲烷、三(4,4-双(巯基甲基硫代)-2-硫杂丁基)甲烷、四(2,2-双(巯基甲基硫代)乙基)甲烷、四(4,4-双(巯基甲基硫代)-2-硫杂丁基)甲烷、3,5,9,11-四(巯基甲基硫代)-1,13-二巯基-2,6,8,12-四硫杂十三烷、3,5,9,11,15,17-六(巯基甲基硫代)-1,19-二巯基-2,6,8,12,14,18-六硫杂十九烷、9-(2,2-双(巯基甲基硫代)乙基)-3,5,13,15-四(巯基甲基硫代)-1,17-二巯基-2,6,8,10,12,16-六硫杂十七烷、3,4,8,9-四(巯基甲基硫代)-1,11-二巯基-2,5,7,10-四硫杂十一烷、3,4,8,9,13,14-六(巯基甲基硫代)-1,16-二巯基-2,5,7,10,12,15-六硫杂十六烷、8-[双(巯基甲基硫代)甲基]-3,4,12,13-四(巯基甲基硫代)-1,15-二巯基-2,5,7,9,11,14-六硫杂十五烷、4,6-双[3,5-双(巯基甲基硫代)-7-巯基-2,6-二硫杂庚基硫代]-1,3-二噻烷、4-[3,5-双(巯基甲基硫代)-7-巯基-2,6-二硫杂庚基硫代]-6-巯基甲基硫代-1,3-二噻烷、1,1-双[4-(6-巯基甲基硫代)-1,3-二噻烷基硫代]-1,3-双(巯基甲基硫代)丙烷、1-[4-(6-巯基甲基硫代)-1,3-二噻烷基硫代]-3-[2,2-双(巯基甲基硫代)乙基]-7,9-双(巯基甲基硫代)-2,4,6,10-四硫杂十一烷、1,5-双[4-(6-巯基甲基硫代)-1,3-二噻烷基硫代]-3-[2-(1,3-二硫杂环丁烷基)]甲基-2,4-二硫杂戊烷、3-[2-(1,3-二硫杂环丁烷基)]甲基-7,9-双(巯基甲基硫代)-1,11-二巯基-2,4,6,10-四硫杂十一烷、9-[2-(1,3-二硫杂环丁烷基)]甲基-3,5,13,15-四(巯基甲基硫代)-1,17-二巯基-2,6,8,10,12,16-六硫杂十七烷、3-[2-(1,3-二硫杂环丁烷基)]甲基-7,9,13,15-四(巯基甲基硫代)-1,17-二巯基-2,4,6,10,12,16-六硫杂十七烷、3,7-双[2-(1,3-二硫杂环丁烷基)]甲基-1,9-二巯基-2,4,6,8-四硫杂壬烷、4,6-双{3-[2-(1,3-二硫杂环丁烷基)]甲基-5-巯基-2,4-二硫杂戊基硫代}-1,3-二噻烷、4,6-双[4-(6-巯基甲基硫代)-1,3-二噻烷基硫代]-6-[4-(6-巯基甲基硫代)-1,3-二噻烷基硫代]-1,3-二噻烷、4-[3,4,8,9-四(巯基甲基硫代)-11-巯基-2,5,7,10-四硫杂十一烷基]-5-巯基甲基硫代-1,3-二硫杂环戊烷、4,5-双[3,4-双(巯基甲基硫代)-6-巯基-2,5-二硫杂己基硫代]-1,3-二硫杂环戊烷、4-[3,4-双(巯基甲基硫代)-6-巯基-2,5-二硫杂己基硫代]-5-巯基甲基硫代-1,3-二硫杂环戊烷、4-[3-双(巯基甲基硫代)甲基-5,6-双(巯基甲基硫代)-8-巯基-2,4,7-三硫杂辛基]-5-巯基甲基硫代-1,3-二硫杂环戊烷、2-{双[3,4-双(巯基甲基硫代)-6-巯基-2,5-二硫杂己基硫代]甲基}-1,3-二硫杂环丁烷、2-[3,4-双(巯基甲基硫代)-6-巯基-2,5-二硫杂己基硫代]巯基甲基硫代甲基-1,3-二硫杂环丁烷、2-[3,4,8,9-四(巯基甲基硫代)-11-巯基-2,5,7,10-四硫杂十一烷基硫代]巯基甲基硫代甲基-1,3-二硫杂环丁烷、2-[3-双(巯基甲基硫代)甲基-5,6-双(巯基甲基硫代)-8-巯基-2,4,7-三硫杂辛基]巯基甲基硫代甲基-1,3-二硫杂环丁烷、4,5-双{1-[2-(1,3-二硫杂环丁烷基)]-3-巯基-2-硫杂丙基硫代}-1,3-二硫杂环戊烷、4-{1-[2-(1,3-二硫杂环丁烷基)]-3-巯基-2-硫杂丙基硫代}-5-[1,2-双(巯基甲基硫代)-4-巯基-3-硫杂丁基硫代]-1,3-二硫杂环戊烷、2-{双[4-(5-巯基甲基硫代-1,3-二硫杂环戊烷基)硫代]甲基}-1,3-二硫杂环丁烷、4-[4-(5-巯基甲基硫代-1,3-二硫杂环戊烷基)硫代]-5-{1-[2-(1,3-二硫杂环丁烷基)]-3-巯基-2-硫杂丙基硫代}-1,3-二硫杂环戊烷等。

[0194] 特别是通过使用4元以上的多硫醇化合物,可得到固化性优异的固化性组合物,因此优选。

[0195] 上述胺系固化剂、酚系固化剂、酸酐系固化剂、多硫醇系固化剂作为环氧树脂用固

化剂已知,作为它们的市售品,例如可列举出Adeka Hardener EH-3636S(株式会社ADEKA制;双氰胺型潜伏性固化剂)、Adeka Hardener EH-4351S(株式会社ADEKA制;双氰胺型潜伏性固化剂)、Adeka Hardener EH-5011S(株式会社ADEKA制;咪唑型潜伏性固化剂)、Adeka Hardener EH-5046S(株式会社ADEKA制;咪唑型潜伏性固化剂)、Adeka Hardener EH-4357S(株式会社ADEKA制;多胺型潜伏性固化剂)、Adeka Hardener EH-5057P(株式会社ADEKA制;多胺型潜伏性固化剂)、Adeka Hardener EH-5057PK(株式会社ADEKA制;多胺型潜伏性固化剂)、Amicure PN-23(Ajinomoto Finetechno株式会社制;胺加合系潜伏性固化剂)、Amicure PN-40(Ajinomoto Finetechno株式会社制;胺加合系潜伏性固化剂)、Amicure VDH(Ajinomoto Finetechno株式会社制;酰肼系潜伏性固化剂)、Fujicure FXR-1020(株式会社T&K TOKA制;潜伏性固化剂)、四国化成工业株式会社制TS-G、SC有机化学株式会社制DPMP、PEMP、淀化学株式会社制PETG等。

[0196] 上述环氧树脂固化剂(从上述胺系固化剂、酚系固化剂、酸酐系固化剂及多硫醇系固化剂中选择的固化剂)的使用量没有特别限定,但相对于(A)成分100质量份,优选为100质量份以下,更优选为2~50质量份。在含有(A)成分和具有环氧基和/或反应性不饱和键的其他化合物的情况下,相对于该其他化合物与(A)成分的合计100质量份,优选为100质量份以下,更优选为2~50质量份。

[0197] 此外,在本发明的固化性组合中,可以与上述环氧树脂用固化剂一起并用固化催化剂,作为该固化催化剂,例如可例示出三苯基膦等磷化合物;四苯基溴化磷等磷盐;苄基二甲胺、2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚等胺类;三甲基氯化铵等季铵盐类;3-(对氯苯基)-1,1-二甲基脲、3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲、3-苯基-1,1-二甲基脲、异佛尔酮二异氰酸酯-二甲基脲、甲苯撑二异氰酸酯-二甲基脲等脲类;及三氟化硼与叔胺类或醚化合物等的络合物等。这些固化催化剂可以单独使用,也可以将2种以上并用。

[0198] 本发明的固化性组合中的固化催化剂的使用量相对于(A)成分100质量份,优选为0.01~20质量份。在含有(A)成分和具有环氧基和/或反应性不饱和键的其他化合物的情况下,相对于该其他化合物与(A)成分的合计100质量份,优选为0.01~20质量份。

[0199] 作为上述聚合引发剂,可列举出热自由基聚合引发剂、光自由基聚合引发剂、阳离子聚合引发剂。

[0200] 作为上述聚合引发剂,可列举出热自由基聚合引发剂、光自由基聚合引发剂、阳离子聚合引发剂。

[0201] 作为热自由基聚合引发剂,只要是通过加热而产生自由基的物质则没有特别限制,可以使用以往已知的化合物,例如可例示出偶氮系化合物、过氧化物及过硫酸盐等作为优选的例子。

[0202] 作为上述偶氮系化合物,例如可列举出2,2'-偶氮双异丁腈、2,2'-偶氮双(甲基异丁酸酯)、2,2'-偶氮双-2,4-二甲基戊腈、1,1'-偶氮双(1-乙酰氧基-1-苯基乙烷)等。

[0203] 作为上述过氧化物,例如可列举出过氧化苯甲酰、过氧化二叔丁基苯甲酰、叔丁基过氧化特戊酸酯及二(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯等。

[0204] 作为上述过硫酸盐,例如可列举出过硫酸铵、过硫酸钠及过硫酸钾等过硫酸盐等。

[0205] 作为上述光自由基聚合引发剂,只要是通过光照射而产生自由基的物质则没有特别限制,可以使用以往已知的化合物,例如可例示出苯乙酮系化合物、苯偶酰系化合物、二

苯甲酮系化合物、噻吨酮系化合物及脲酯系化合物等作为优选的例子。

[0206] 作为上述苯乙酮系化合物,例如可列举出二乙氧基苯乙酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、4'-异丙基-2-羟基-2-甲基苯丙酮、2-羟基甲基-2-甲基苯丙酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、对二甲基氨基苯乙酮、对叔丁基二氯苯乙酮、对叔丁基三氯苯乙酮、对叠氮苄叉苯乙酮、1-羟基环己基苯基酮、2-甲基-1-[4-(甲基硫代)苯基]-2-吗啉代丙酮-1、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁酮-1、苯偶姻、苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、苯偶姻异丙基醚、苯偶姻正丁基醚、苯偶姻异丁基醚及1-[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮等。

[0207] 作为上述苯偶酰系化合物,例如可列举出苯偶酰等。

[0208] 作为上述二苯甲酮系化合物,例如可列举出二苯甲酮、邻苯甲酰基苯甲酸甲酯、米蚩酮、4,4'-双二乙基氨基二苯甲酮、4,4'-二氯二苯甲酮及4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基硫醚等。

[0209] 作为上述噻吨酮系化合物,例如可列举出噻吨酮、2-甲基噻吨酮、2-乙基噻吨酮、2-氯噻吨酮、2-异丙基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮等。

[0210] 上述脲酯系化合物是指具有脲酯基的化合物,上述光自由基聚合引发剂中,从感度良好的方面出发,可以优选用于本发明的固化性组合物中。

[0211] 上述脲酯系化合物中,具有呋唑骨架、二苯基硫醚骨架或茚骨架的化合物由于感度特别高,因此可以更优选用于本发明的固化性组合物中。

[0212] 作为其他的自由基聚合引发剂,可列举出2,4,6-三甲基苯甲酰二苯基氧化膦等氧化膦系化合物及双(环戊二烯基)-双[2,6-二氟-3-(吡咯-1-基)]钛等二茂钛系化合物等。

[0213] 作为市售的自由基聚合引发剂,可列举出ADEKA OPTOMER N-1414、N-1717、N-1919、ADEKA ARKLS NCI-831、NCI-930(以上为ADEKA制);IRGACURE184、IRGACURE369、IRGACURE651、IRGACURE907、IRGACURE OXE 01、IRGACURE OXE 02、IRGACURE784(以上为BASF制);TR-PBG-304、TR-PBG-305、TR-PBG-309及TR-PBG-314(以上为Tronly制);等。

[0214] 上述阳离子聚合引发剂只要是通过能量射线照射或加热而能够放出引发阳离子聚合的物质的化合物,则可以是任意的阳离子聚合引发剂,优选为通过能量射线的照射而放出路易斯酸的鎓盐即复盐、或其衍生物。作为所述化合物的代表性例子,可列举出下述通式所表示的阳离子与阴离子的盐。

[0215] $[A]^{r+}[B]^{r-}$

[0216] 其中,阳离子 $[A]^{r+}$ 优选为鎓,其结构例如可以以下述通式表示。

[0217] $[(R^{12})_a Q]^{r+}$

[0218] 进而,其中, R^{12} 为碳原子数为1~60、可包含几个除碳原子以外的原子的有机基团。 a 为成为1~5的整数。 a 个 R^{12} 分别独立,可以相同,也可以不同。此外,至少1个优选为具有芳香环的上述那样的有机基团。 Q 为选自S、N、Se、Te、P、As、Sb、Bi、O、I、Br、Cl、F、N=N构成的组中的原子或原子团。此外,在将阳离子 $[A]^{r+}$ 中的 Q 的原子价设定为 q 时, $r=a-q$ 的关系必须成立(其中,N=N作为原子价0来处理)。

[0219] 此外,阴离子 $[B]^{r-}$ 优选为卤化物络合物,其结构例如可以以下述通式表示。

[0220] $[LY]^{r-}$

[0221] 进而,这里, L 为作为卤化物络合物的中心原子的金属或半金属(Metalloid),为B、

P、As、Sb、Fe、Sn、Bi、Al、Ca、In、Ti、Zn、Sc、V、Cr、Mn、Co等。Y为卤素原子。b为成为3~7的整数。此外,在将阴离子 $[B]^{r-}$ 中的L的原子价设定为p时, $r=b-p$ 的关系必须成立。

[0222] 作为上述通式的阴离子 $[LY_b]^{r-}$ 的具体例子,可列举出四(五氟苯基)硼酸根、四(3,5-二氟-4-甲氧基苯基)硼酸根、四氟硼酸根 $(BF_4)^{-}$ 、六氟磷酸根 $(PF_6)^{-}$ 、六氟锑酸根 $(SbF_6)^{-}$ 、六氟砷酸根 $(AsF_6)^{-}$ 、六氯锑酸根 $(SbCl_6)^{-}$ 等。

[0223] 此外,阴离子 $[B]^{r-}$ 也可以优选使用下述通式所表示的结构的阴离子。L、Y、b与上述同样。

[0224] $[LY_{b-1}(OH)]^{r-}$

[0225] 此外,作为其他可以使用的阴离子,可列举出高氯酸根离子 $(ClO_4)^{-}$ 、三氟甲基亚硫酸根离子 $(CF_3SO_3)^{-}$ 、氟磺酸根离子 $(FSO_3)^{-}$ 、甲苯磺酸阴离子、三硝基苯磺酸阴离子、樟脑磺酸根、九氟丁烷磺酸根、十六氟辛烷磺酸根、四芳基硼酸根、四(五氟苯基)硼酸根等。

[0226] 本发明中,这样的鎗盐中,使用下述的(1)~(3)的芳香族鎗盐是特别有效的。可以单独使用它们中的1种,或将2种以上混合使用。

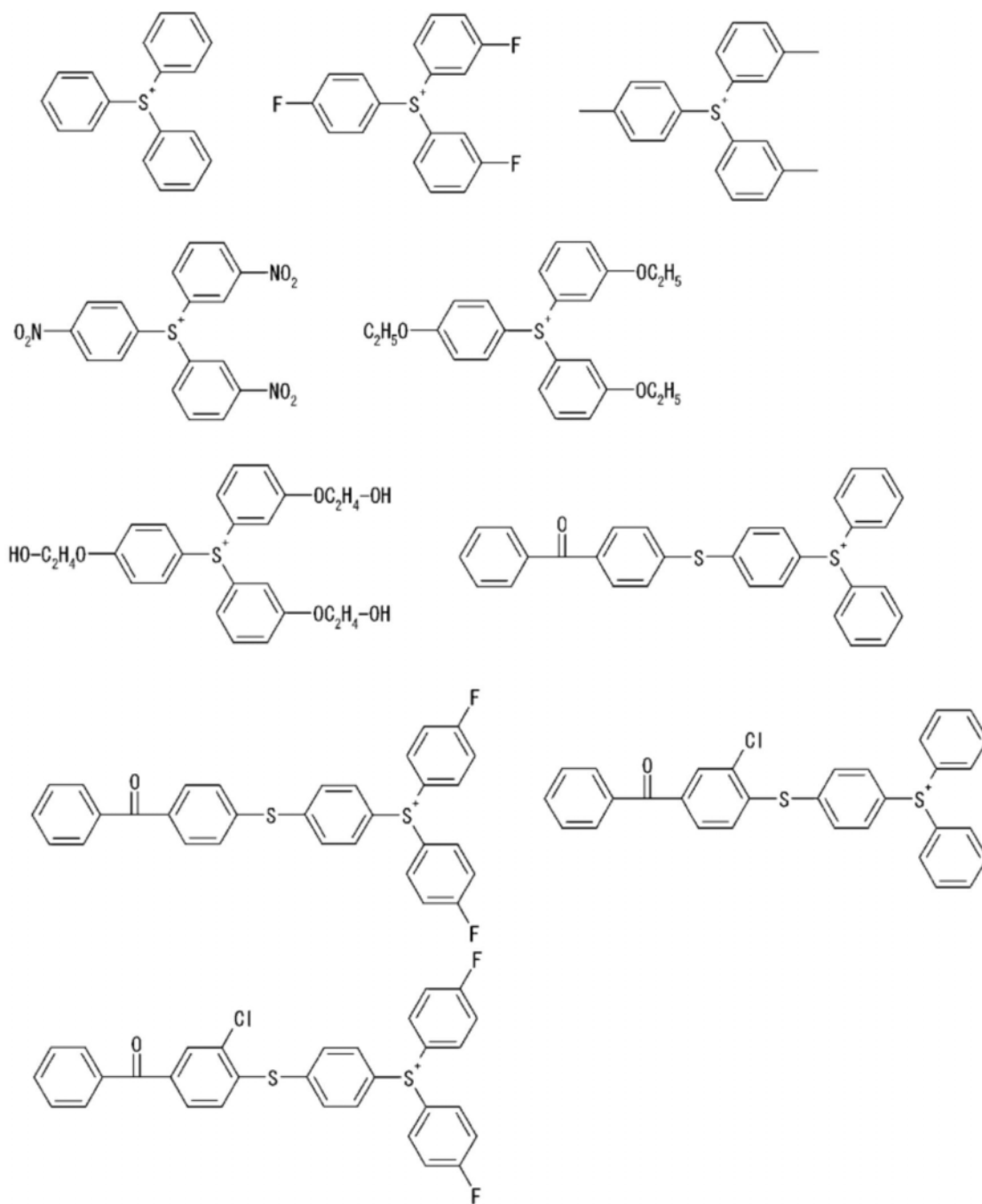
[0227] (1) 苯基重氮鎗六氟磷酸盐、4-甲氧基苯基重氮鎗六氟锑酸盐、4-甲基苯基重氮鎗六氟磷酸盐等芳基重氮鎗盐

[0228] (2) 二苯基碘鎗六氟锑酸盐、二(4-甲基苯基)碘鎗六氟磷酸盐、二(4-叔丁基苯基)碘鎗六氟磷酸盐、甲苯基枯基碘鎗四(五氟苯基)硼酸盐等二芳基碘鎗盐

[0229] (3) 下述组I或组II所表示的铯阳离子与六氟锑离子、六氟磷酸根离子、四(五氟苯基)硼酸根离子等的铯盐

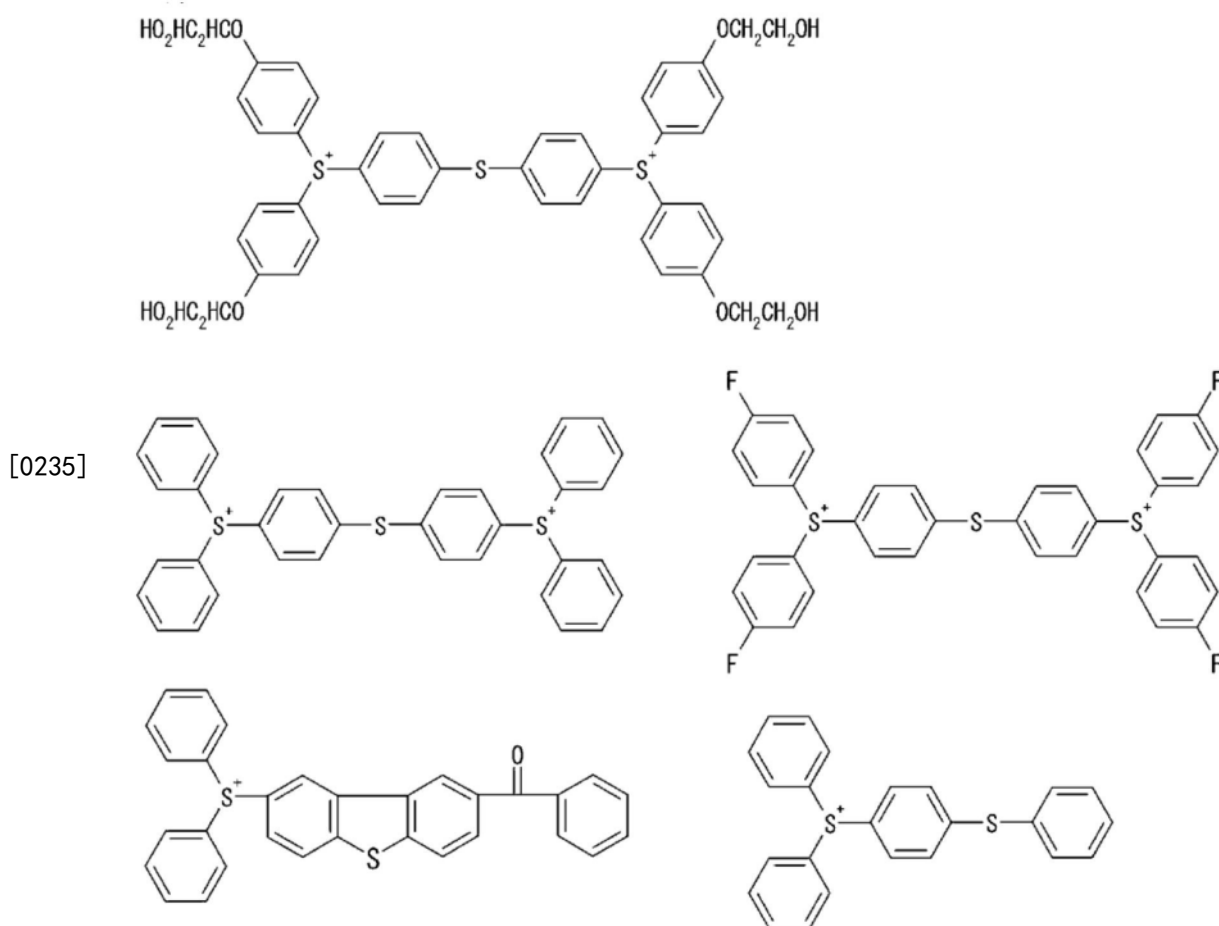
[0230] [化学式41]

[0231] <组I>



[0233] [化学式42]

[0234] <组II>



[0236] 本发明的固化剂组合物中的上述聚合引发剂的使用量相对于(A)成分100质量份,优选为0.001~20质量份。在含有(A)成分和具有环氧基和/或反应性不饱和键的其他化合物的情况下,相对于该其他化合物与(A)成分的合计100质量份,可以将上述聚合引发剂的使用量设定为0.001~20质量份,通过设定为20质量份以下,能够抑制对固化物的吸水率、固化物强度等诸物性的影响。

[0237] 在将本发明的固化性组合物使用聚合引发剂进行光固化时,可以使用敏化剂及敏化助剂。作为敏化剂及敏化助剂,可列举出蒽系化合物、萘系化合物等。

[0238] 作为上述蒽系化合物,例如可列举出9,10-二甲氧基蒽、9,10-二乙氧基蒽、9,10-二丙氧基蒽、9,10-二异丙氧基蒽、9,10-二丁氧基蒽、9,10-二戊氧基蒽、9,10-二己氧基蒽、9,10-双(2-甲氧基乙氧基)蒽、9,10-双(2-乙氧基乙氧基)蒽、9,10-双(2-丁氧基乙氧基)蒽、9,10-双(3-丁氧基丙氧基)蒽、2-甲基-或2-乙基-9,10-二甲氧基蒽、2-甲基-或2-乙基-9,10-二乙氧基蒽、2-甲基-或2-乙基-9,10-二丙氧基蒽、2-甲基-或2-乙基-9,10-二异丙氧基蒽、2-甲基-或2-乙基-9,10-二丁氧基蒽、2-甲基-或2-乙基-9,10-二戊氧基蒽、2-甲基-或2-乙基-9,10-二己氧基蒽等。

[0239] 作为上述萘系化合物,例如可列举出4-甲氧基-1-萘酚、4-乙氧基-1-萘酚、4-丙氧基-1-萘酚、4-丁氧基-1-萘酚、4-己氧基-1-萘酚、1,4-二甲氧基萘、1-乙氧基-4-甲氧基萘、1,4-二乙氧基萘、1,4-二丙氧基萘、1,4-二丁氧基萘等。

[0240] 本发明的固化性组合物也可以根据需要含有3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙

基甲基二甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-8-氨基辛基三甲氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-三乙氧基甲硅烷基-N-(1,3-二甲基丁叉基)丙基胺等氨基硅烷化合物；3-巯基丙基三甲氧基硅烷等巯基硅烷化合物；2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷等环氧硅烷化合物等硅烷偶联剂、单缩水甘油醚类、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二丁酯、苜醇、煤焦油等反应性或非反应性的稀释剂(增塑剂)；玻璃纤维、碳纤维、纤维素、硅砂、水泥、高岭土、粘土、氢氧化铝、膨润土、滑石、二氧化硅、微粉末二氧化硅、二氧化钛、炭黑、石墨、氧化铁、沥青物质等填充剂或颜料；小烛树蜡、巴西棕榈蜡、木蜡、虫蜡、蜜蜡、羊毛脂、鲸蜡、褐煤蜡、石油蜡、脂肪酸蜡、脂肪酸酯、脂肪酸醚、芳香族酯、芳香族醚等润滑剂；增稠剂；触变剂；抗氧化剂；光稳定剂；紫外线吸收剂；阻燃剂；消泡剂；防锈剂；胶体二氧化硅、胶体氧化铝等公知的添加物，进而，也可以并用二甲苯树脂、石油树脂等粘合性的树脂类。

[0241] 本发明的固化性组合物通过改变(B)成分即固化剂的种类、或者将多种组合使用，能够通过光和/或热进行固化。

[0242] 其中，本发明的固化性组合物可以适宜采用将作为(B)成分的光聚合引发剂与胺系固化剂并用、通过光照射进行临时固化后进行热固化的方法。该情况下，若含有许多仅具有环氧基的化合物和/或仅具有反应性不饱和键的化合物，则有时固化不充分，或者有可能固化物的物性降低。因此，仅具有环氧基的化合物和/或仅具有反应性不饱和键的化合物的量合计相对于本发明的化合物(A)成分100质量份优选为100质量份以下，进一步优选为70质量份以下。此外光聚合引发剂优选为光自由基聚合引发剂。

[0243] D. 固化物及固化物的制造方法

[0244] 本公开的固化物的制造方法具有使上述固化性组合物固化的固化工序。上述固化工序的固化方法为加热或光照射中的至少任一者，优选为两者。

[0245] 作为在光固化中所照射的光，可以设定为包含波长为300nm~450nm的光。作为用于光固化的光源，可列举出低压汞灯、中压汞灯、高压汞灯、超高压汞灯、氙灯、金属卤素灯、电子射线照射装置、X射线照射装置、激光器(氙激光器、色素激光器、氮激光器、LED、氮镉激光器等)。

[0246] 作为热固化中的加热温度，只要是能够使上述固化物稳定地固化的温度，则可以根据上述固化剂的种类等而适宜设定，例如优选设定为10℃以上且250℃以下，其中，更优选为60℃以上且200℃以下。

[0247] 从耐热性等性能优异的方面考虑，本发明的固化性组合物的固化物优选为在光固化之后进行热固化而得到的固化物。申请人认为本记载为表示状态的记载。即使本记载为通过制造方法来确定物质的记载，关于将固化性化合物以规定条件固化而得到的固化物，为了确定本说明书中记载的以外的结构和特性，也需要大量的实验时间，因此是不可能和不实际的事情。

[0248] 本发明的固化性组合物例如可以用于涂料、粘接剂、粘合剂、涂敷剂、纤维聚束剂、建筑材料、电子部件等广泛的用途。尤其是由于利用光及热的固化性优异，因此可以用于能够双重固化的用途。由于这些特性，本发明的固化性组合物可以适宜用于液状密封剂、液状

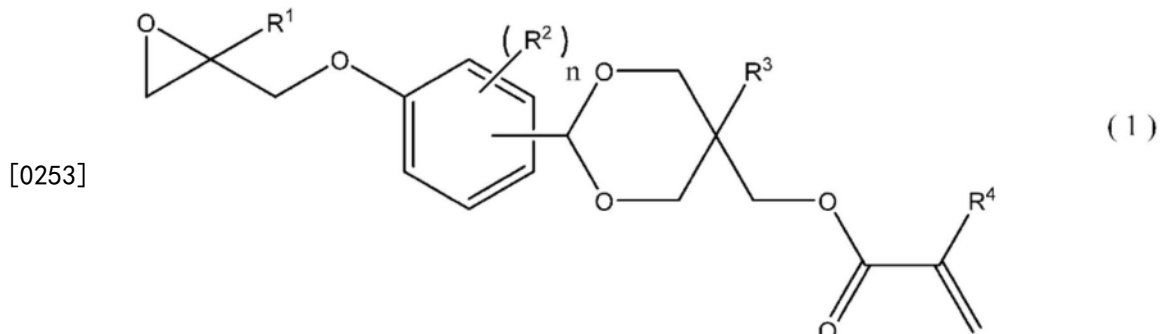
粘接剂、液晶密封剂、相机模块用粘接剂等用途。

[0249] E.其他

[0250] [1]

[0251] 下述通式(1)所表示的化合物。

[0252] [化学式43]

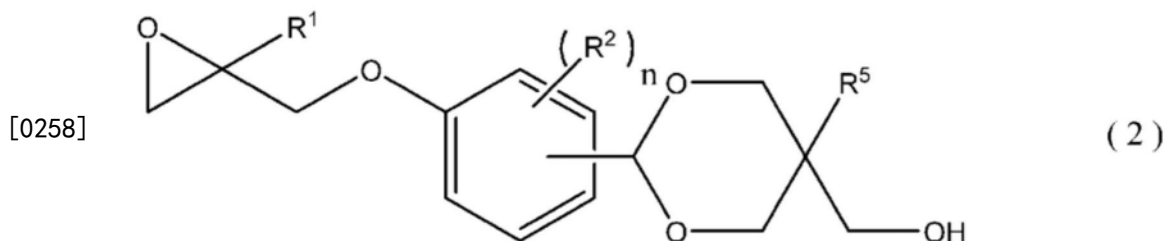


[0254] 式中, R^1 表示氢原子或甲基, R^2 分别独立地表示碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的烷氧基、可具有碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的烷氧基或卤素原子作为取代基的碳原子数5~10的芳基或卤素原子, R^3 表示氢原子、碳原子数1~10的烷基、羟基甲基、缩水甘油醚基、甲基缩水甘油醚基、丙烯酰氧基甲基或甲基丙烯酰氧基甲基, R^4 表示氢原子或甲基。 n 表示0~4的数。

[0255] [2]

[0256] 下述通式(2)所表示的化合物。

[0257] [化学式44]

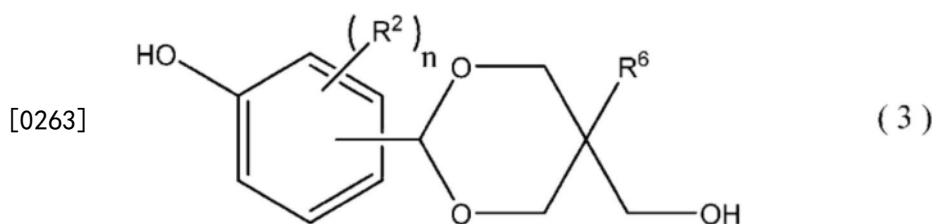


[0259] 式中, R^1 表示氢原子或甲基, R^2 分别独立地表示碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的烷氧基、可具有碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的烷氧基或卤素原子作为取代基的碳原子数5~10的芳基或卤素原子, R^5 表示氢原子、碳原子数1~10的烷基、羟基甲基、缩水甘油醚基或甲基缩水甘油醚基。 n 表示0~4的数。

[0260] [3]

[0261] 上述通式(1)所表示的化合物的制造方法,其特征在于,使下述通式(3)所表示的化合物与环氧卤丙烷反应来制造上述通式(2)所表示的化合物,对其使用丙烯酸衍生物和/或甲基丙烯酸衍生物进行酯化。

[0262] [化学式45]



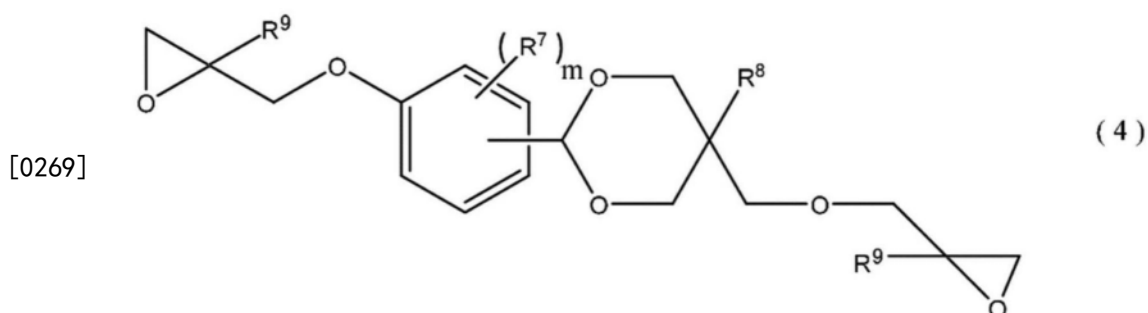
[0264] 式中, R^2 分别独立地表示碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的烷氧基、可具有碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的烷氧基或卤素原子作为取代基的碳原子数5~10的芳基或卤素原子。 R^6 表示氢原子、碳原子数1~10的烷基或羟基甲基。 n 表示0~4的数。

[0265] [4]

[0266] 一种固化性材料,其含有上述通式(1)所表示的化合物、和

[0267] 选自上述通式(2)所表示的化合物及下述通式(4)所表示的化合物中的至少一者。

[0268] [化学式46]



[0270] 式中, R^7 分别独立地表示氢原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的烷氧基、可具有碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的烷氧基、羟基或卤素原子作为取代基的碳原子数5~10的芳基、羟基或卤素原子, R^8 表示氢原子、碳原子数1~10的烷基、羟基烷基、缩水甘油醚基、甲基缩水甘油醚基、缩水甘油氧基烷基、 β -甲基缩水甘油氧基烷基、丙烯酰氧基烷基或甲基丙烯酰氧基烷基。 R^9 表示氢原子或甲基。 m 表示0~4的数。

[0271] [5]

[0272] 根据[4]所述的固化性材料,其含有上述通式(4)所表示的化合物。

[0273] [6]

[0274] 一种固化性组合物,其含有(A) [1]所述的化合物中的至少一种和(B)选自固化剂中的至少一种。

[0275] [7]

[0276] 根据[6]所述的固化性组合物,其进一步含有上述通式(2)所表示的化合物及上述通式(4)所表示的化合物中的至少一者。

[0277] [8]

[0278] 一种固化物的制造方法,其具有使[6]或[7]所述的固化性组合物固化的固化工序。

[0279] [9]

[0280] 根据[8]所述的固化物的制造方法,其中,上述固化工序的固化方法为加热或光照射中的至少任一者。

[0281] [10]

[0282] 一种固化物,其是[6]或[7]所述的固化性组合物的固化物。

[0283] 实施例

[0284] 接着,通过实施例对本发明更详细地进行说明,但本发明不受这些实施例的限制。

[0285] (实施例1)DOP-EP(下述式所表示的化合物)的制造

[0286] 向具备回流装置、搅拌装置及滴加装置的烧瓶中投入DOP(下述式所表示的化合物) 238g (1.0摩尔)、环氧氯丙烷463g (5.0摩尔、5.0当量)。在65~70℃、21.0kPa下用2小时30分钟向其中滴加48质量%氢氧化钠水溶液79g (0.95摩尔)。反应结束后,将剩余的环氧氯丙烷减压蒸馏除去。之后,向其中添加甲苯450g (150质量%),水洗3次后除去甲苯,得到粗产物。

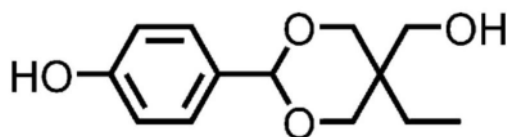
[0287] 粗收量277.35g、粗收率93.7%、环氧当量314g/eq. (理论环氧当量294g/eq.)、可皂化氯4600ppm

[0288] 将上述粗产物266g溶解于甲苯450g (150质量%)中,滴加48质量%氢氧化钠水溶液4.7g (50毫摩尔),在60℃下反应2小时。将所得到的反应产物水洗3次后除去甲苯,得到目标物。

[0289] 收量277.35g、收率93.7%、环氧当量298g/eq. (理论环氧当量294g/eq.)、总氯1500质量ppm

[0290] 将所得到的化合物(DOP-EP)的 ^1H -NMR测定结果示于下述中。NMR使用日本电子制ECX-400进行测定。作为测定溶剂,使用了氘代二甲基亚砜(氘代DMSO)。

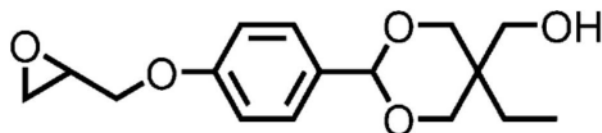
[0291] [化学式47]



[0292]

DOP

[0293] [化学式48]



[0294]

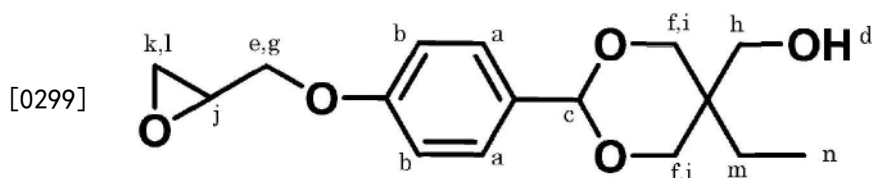
DOP-EP

[0295] (实施例1中得到的化合物的 ^1H -NMR的测定结果)

[0296] [化学式49]

[0297] DOP-EP

[0298] ^1H -NMR (400MHz、DMSO- d_6 、25℃): δ = 7.32 (d, 2H, J = 8.8Hz, a), 6.93 (d, 2H, J = 9.2Hz, b), 5.35 (s, 1H, c), 4.60 (t, 1H, J = 5.0Hz, d), 4.32 (dd, 1H, J = 11.2, 2.8Hz, e), 3.91 (d, 2H, J = 11.2Hz, f), 3.82 (dd, 1H, J = 11.6, 6.8Hz, g), 3.66 (d, 2H, J = 4.8Hz, h), 3.56 (d, 2H, J = 11.2Hz, i), 3.32 (m, 1H, j), 2.83 (t, 1H, J = 5.2Hz, k), 2.70 (dd, 1H, J = 5.2, 2.8Hz, l), 1.14 (q, 2H, J = 8.0Hz, m), 0.78 (t, 3H, J = 7.6Hz, n).



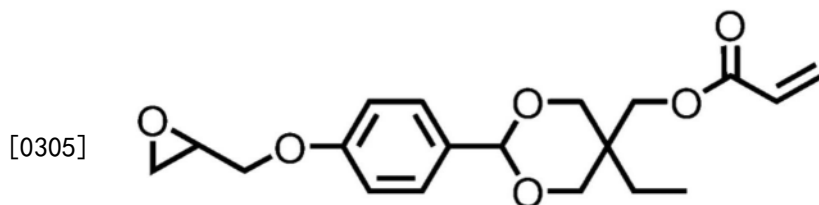
[0300] (实施例2)DOP-EP-AC(下述式所表示的化合物)的制造

[0301] 向具备回流装置及搅拌装置的烧瓶中投入通过上述而得到的化合物DOP-EP236g (0.80摩尔)及丙烯酸甲酯310g (3.6摩尔、4.5当量)。进一步投入四丁氧基钛6.8g (2.5摩尔%)及甲苯353g (150质量%),一边在81℃~87℃下搅拌11小时一边进行脱甲醇而进行酯化反应。向反应产物中加水并在60℃下搅拌1小时后,在60℃、20Pa下进行回流脱水,过滤后除去甲苯,得到目标物(下述DOP-EP-AC)。

[0302] 收量238.5g、收率93.7%、环氧当量369g/eq. (理论环氧当量348g/eq.)、总氯770质量ppm、Ti原子含量1.3质量ppm

[0303] 将所得到的化合物DOP-EP-AC的 ^1H -NMR测定结果示于下述中。NMR日本电子制ECX-NMR使用日本电子制ECX-400进行测定。作为测定溶剂,使用了氘代二甲基亚砜(氘代DMSO)。

[0304] [化学式50]



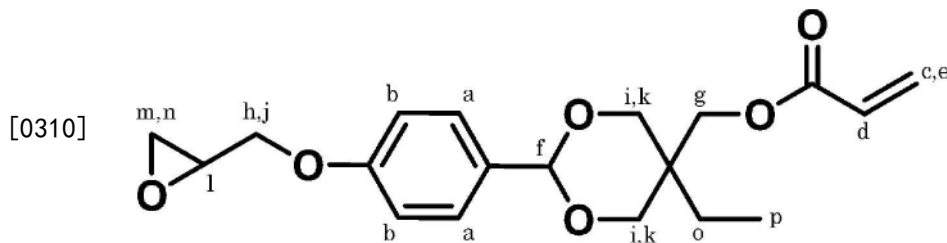
DOP-EP-AC

[0306] (实施例2中得到的化合物的 ^1H -NMR的测定结果)

[0307] [化学式51]

[0308] DOP-EP-AC

[0309] ^1H -NMR (400MHz、DMSO-d₆、25℃): δ =7.33 (d, 2H, J=8.8Hz, a), 6.94 (d, 2H, J=8.8Hz, b), 6.36 (dd, 1H, J=17.2, 1.6Hz, c), 6.25-6.18 (m, 1H, d), 5.97 (dd, 1H, J=10.0, 1.6Hz, e), 5.43 (s, 1H, f), 4.41 (s, 2H, g), 4.32 (dd, 1H, J=11.6, 2.8Hz, h), 3.97 (d, 2H, J=12.0Hz, i), 3.82 (dd, 1H, J=11.4, 6.8Hz, j), 3.70 (d, 2H, J=12Hz, k), 3.31 (m, 1H, l), 2.83 (t, 1H, J=5.2Hz, m), 2.70 (dd, 1H, J=5.2, 2.8Hz, n), 1.22 (q, 2H, J=7.6Hz, o), 0.80 (t, 3H, J=7.2Hz, p) .



[0311] (实施例3)

[0312] 将通过上述实施例2而得到的DOP-EP-AC100质量份、Irgacure184(BASF公司制;1-羟基环己烷-1-基苯基酮)3质量份及2-乙基-4-甲基咪唑3质量份用行星搅拌装置进行混

炼,制备了固化性组合物。在玻璃板上通过棒涂机以300 μ m厚涂布上述制备的固化性组合物而得到涂膜。对于所得到的固化性组合物,按照下述条件实施光固化、或依次实施光固化及热固化,按照下述条件实施其固化物的动态粘弹性试验。将结果示于图1中。需要说明的是,确认在光照射后且热固化前的阶段固化充分地进行,形成能够脱模的涂膜。

[0313] 光固化:通过HOYA制LED-UV照射器LS系列以0.5W照射2.0秒紫外线。

[0314] 热固化:利用热循环式烘箱在150 $^{\circ}$ C下进行2小时加热。

[0315] 动态粘弹性试验:使用TA Instruments制RSA,测定玻璃化转变温度(Tg)。作为试验片,制成宽度4mm \times 长度60mm \times 厚度300 μ m的长条状的试验片。

[0316] (实施例4)DOP2-EP(下述式所表示的化合物)的制造

[0317] 向具备回流装置、搅拌装置及滴加装置的烧瓶中投入DOP2(下述式所表示的化合物)160g(0.67摩尔)、环氧氯丙烷496g(5.4摩尔、8.0当量)。在65~70 $^{\circ}$ C、18.0kPa下用2小时30分钟向其中滴加48质量%氢氧化钠水溶液53.3g(0.64摩尔)。反应结束后,将剩余的环氧氯丙烷减压蒸馏除去。之后,向其中添加甲苯298g(150质量%),水洗3次后除去甲苯,得到粗产物。

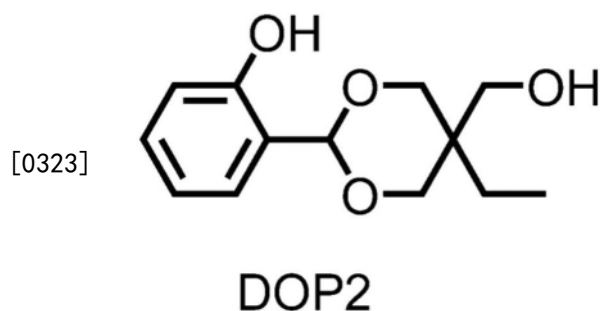
[0318] 粗收量181.2g、粗收率91.7%、环氧当量316g/eq.(理论环氧当量294g/eq.)、可皂化氯3400ppm

[0319] 将上述粗产物166g溶解于甲苯332g(200质量%)中,滴加48质量%氢氧化钠水溶液2.0g(24毫摩尔),在60 $^{\circ}$ C下反应2小时。将反应产物水洗3次后除去甲苯,得到目标物。

[0320] 收量159.9g、收率96.3%、环氧当量324g/eq.(理论环氧当量294g/eq.)、总氯736ppm

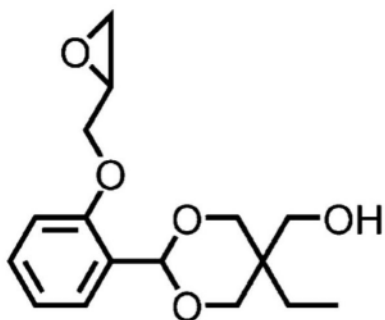
[0321] 将所得到的化合物(DOP2-EP)的 ^1H -NMR测定结果示于下述中。NMR使用日本电子制ECX-400进行测定。作为测定溶剂,使用了氘代二甲基亚砜(氘代DMSO)。

[0322] [化学式52]



[0324] [化学式53]

[0325]

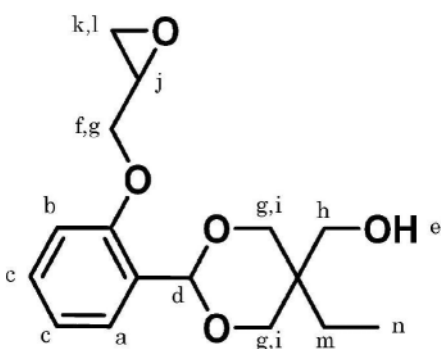
**DOP2 -EP**[0326] (实施例4中得到的化合物的¹H-NMR的测定结果)

[0327] [化学式54]

[0328] DOP2-EP

[0329] ¹H-NMR (400MHz、DMSO-d₆、25°C): δ=7.46 (dd, 1H, J=7.2, 1.6Hz, a), 7.33-7.29 (m, 1H, b), 7.11-6.95 (m, 2H, c), 5.69-5.67 (m, 1H, d), 4.62 (t, 1H, J=5.6Hz, e), 4.34 (dd, 1H, J=11.4, 2.0Hz, f), 3.92-3.87 (m, 3H, g), 3.71 (d, 2H, J=4.8Hz, h), 3.56 (d, 2H, J=11.2Hz, i), 3.34 (m, 1H, j), 2.85 (t, 1H, J=5.2Hz, k), 2.73 (dd, 1H, J=5.2, 2.8Hz, l), 1.15 (q, 2H, J=7.6Hz, m), 0.78 (t, 3H, J=7.6Hz, n).

[0330]



[0331] (实施例5)DOP2-EP-AC(下述式所表示的化合物)的制造

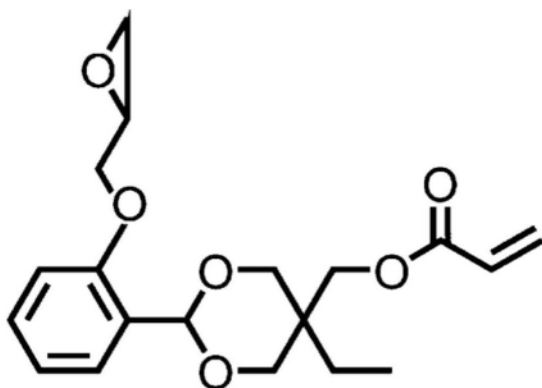
[0332] 向具备回流装置及搅拌装置的烧瓶中投入通过上述而得到的化合物DOP2-EP130g (0.44摩尔)及丙烯酸甲酯148g (1.7摩尔、3.9当量)。进一步投入四丁氧基钛3.8g (2.5摩尔%)及甲苯195g (150质量%),一边在81°C~87°C下搅拌21小时一边进行脱甲醇反应。向所得到的反应产物中加水并在60°C下搅拌1小时后,在60°C、20Pa下进行回流脱水,过滤后除去甲苯,得到目标物(下述DOP2-EP-AC)。

[0333] 收量133.3g、收率86.6%、环氧当量395g/eq. (理论环氧当量348g/eq.)、总氯604质量ppm、Ti原子含量22.0质量ppm

[0334] 将所得到的化合物DOP2-EP-AC的¹H-NMR测定结果示于下述中。NMR使用日本电子制ECX-400进行测定。作为测定溶剂,使用了氘代二甲基亚砜(DMSO)。

[0335] [化学式55]

[0336]



DOP2-EP-AC

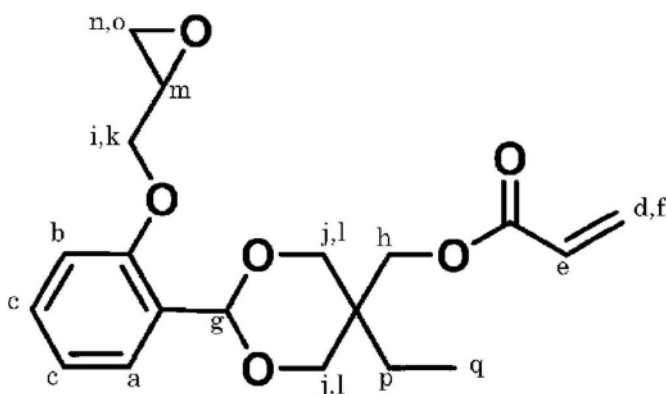
[0337] (实施例5中得到的化合物的¹H-NMR的测定结果)

[0338] [化学式56]

[0339] DOP EP-AC

[0340] ¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆, 25°C): δ=7.46 (dd, 1H, J=7.8, 2.0Hz, a), 7.34-7.30 (m, 1H, b), 7.03-6.96 (m, 2H, c), 6.37 (dd, 1H, J=17.4, 1.6Hz, d), 6.256.18 (m, 1H, e), 5.97 (dd, 1H, J=10.4, 1.6Hz, f), 5.75 (s, 1H, g), 4.45 (s, 2H, h), 4.34 (dd, 1H, J=11.6, 2.8Hz, i), 3.97 (d, 2H, J=11.6Hz, j), 3.90 (dd, 1H, J=11.8, 6.4Hz, k), 3.70 (d, 2H, J=12Hz, l), 3.33 (m, 1H, m), 2.85 (t, 1H, J=4.8Hz, n), 2.74 (dd, 1H, J=5.2, 2.4Hz, o), 1.24 (q, 2H, J=7.2Hz, p), 0.80 (t, 3H, J=8Hz, q).

[0341]



[0342] (实施例6)

[0343] 将通过上述实施例5得到的DOP2-EP-AC100质量份、Irgacure184 (BASF公司制; 1-羟基环己烷-1-基苯基酮) 3质量份及2-乙基-4-甲基咪唑3质量份用行星搅拌装置进行混炼, 制备了固化性组合物。在玻璃板上通过棒涂机以300μm厚涂布上述制备的固化性组合物而得到涂膜。对于所得到的固化性组合物, 按照下述条件依次实施光固化及热固化, 按照下述条件实施其固化物的动态粘弹性试验。将结果示于图2中 (UV curing (UV固化) 的结果是未测定)。需要说明的是, 确认在光照射后且热固化前的阶段固化充分地进行, 形成能够脱模的涂膜。

[0344] 光固化: 通过HOYA制LED-UV照射器LS系列以0.5W照射2.0秒紫外线。

[0345] 热固化: 利用热循环式烘箱进行150°C×2小时加热。

[0346] DMA (动态粘弹性测定): 使用TA Instruments制RSA, 测定玻璃化转变温度 (T_g)。作

为试验片,制成宽度5mm×长度60mm×厚度300 μ m的长条状的试验片。

[0347] 如上述那样,如图1那样确认实施例2中得到的化合物具有充分的光固化性,并且热固性也优异。此外,如上述那样,实施例5中得到的化合物也具有充分的光固化性。此外使用了实施例5中得到的化合物的光及热固化物如图2那样在超过热固化温度即150 $^{\circ}$ C之前没有储能模量E'的大幅降低,显示出一定的固化性。此外还判明使用了实施例5的化合物的光及热固化物具有玻璃化转变温度高达183 $^{\circ}$ C的耐热性。像这样,通过本发明而提供的化合物能够提供利用光及热的固化性优异的固化性组合物。

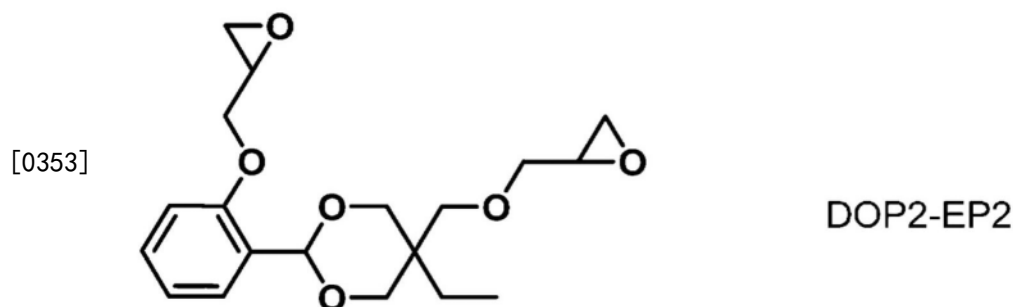
[0348] (实施例7)DOP2-EP/DOP2-EP-AC混合物的制造

[0349] 向具备回流装置及搅拌装置的烧瓶中投入通过上述而得到的化合物DOP2-EP130g (0.44摩尔)及丙烯酸甲酯148g (1.7摩尔、3.9当量)。进一步投入四丁氧基钛3.8g (2.5摩尔%)、甲苯195g (150质量%),一边在81 $^{\circ}$ C~87 $^{\circ}$ C下搅拌12小时一边进行脱甲醇反应。向所得到的反应产物中加水并在60 $^{\circ}$ C下搅拌1小时后,在60 $^{\circ}$ C、20Pa下进行回流脱水,过滤后除去甲苯,得到固化性材料1。通过气相色谱法进行分析,结果能够确认上述固化性材料1为DOP2-EP及DOP2-EP-AC的混合物,质量比(DOP2-EP:DOP2-EP-AC)为5:95。

[0350] (实施例8)DOP2-EP/DOP2-EP2(下述式所表示的化合物)的混合物的制造

[0351] 向具备回流装置、搅拌装置及滴加装置的烧瓶中投入160g (0.67摩尔)的DOP2、环氧氯丙烷496g (5.4摩尔、8.0当量)。在65~70 $^{\circ}$ C、18.0kPa下用2小时30分钟向其中滴加48质量%氢氧化钠水溶液53.3g (0.70摩尔)。反应结束后,将剩余的环氧氯丙烷减压蒸馏除去。之后,向其中添加甲苯298g (150质量%),水洗3次后除去甲苯,得到固化性材料2。通过气相色谱法进行分析,结果能够确认上述固化性材料2为DOP2-EP及DOP2-EP2的混合物,质量比(DOP2-EP:DOP2-EP2)为97:3。

[0352] [化学式57]



[0354] (实施例9)DOP2-EP/DOP2-EP2/DOP2-EP-AC混合物的制造

[0355] 向具备回流装置及搅拌装置的烧瓶中投入130g (0.44摩尔)通过上述而得到的固化性材料2及丙烯酸甲酯148g (1.7摩尔、3.9当量)。进一步投入四丁氧基钛3.8g (2.5摩尔%)及甲苯195g (150质量%),一边在81 $^{\circ}$ C~87 $^{\circ}$ C下搅拌12小时一边进行脱甲醇反应。向所得到的反应产物中加水并在60 $^{\circ}$ C下搅拌1小时后,在60 $^{\circ}$ C、20Pa下进行回流脱水,过滤后除去甲苯,得到固化性材料3。通过气相色谱法进行分析,结果能够确认上述固化性材料3为DOP2-EP、DOP2-EP-AC、DOP2-EP2的混合物,质量比(DOP2-EP:DOP2-EP2:DOP2-EP-AC)为5:3:92。

[0356] 将100质量份上述实施例7中得到的固化性材料1、或通过实施例9而得到的固化性材料3、Irgacure184(BASF公司制;1-羟基环己烷-1-基苯基酮)3质量份及2-乙基-4-甲基咪

唑3质量份用行星搅拌装置进行混炼,制备了固化性组合物。在玻璃板上通过棒涂机以300 μ m厚涂布上述制备的固化性组合物而得到涂膜。对于所得到的固化性组合物,按照下述条件依次实施光固化及热固化,按照以下的评价基准来确认固化的有无(A、B)。

[0357] 光固化:通过HOYA制LED-UV照射器LS系列以0.5W照射2.0秒紫外线。

[0358] (光固化性的评价基准)

[0359] A:确认在光固化后且热固化前固化充分地进行,形成了能够脱模的涂膜。

[0360] B:确认在光固化后且热固化前固化不充分,没有形成能够脱模的涂膜。

[0361] 热固化:利用热循环式烘箱进行150°C \times 2小时加热。

[0362] (热固性的评价基准)

[0363] A:确认在热固化后固化充分地进行,形成了能够脱模的涂膜。

[0364] B:确认在热固化后固化不充分,固化不充分,没有形成能够脱模的涂膜。

[0365] 表1

		实施例10	实施例11
[0366] 配合 (质量份)	固化性材料1 (DOP2-EP: DOP2-EP-AC =5:95)	100	—
	固化性材料3 (DOP2-EP: DOP2-EP2: DOP2-EP-AC =5:3:92)	—	100
	Irgacure 184	3	3
	2E4MZ	3	3
评价	光固化性	A	A
	热固化性	A	A

[0367] 如以上那样,对于包含含有式(1)的化合物与式(2)的化合物和/或式(4)的化合物的混合物的固化性组合物,也确认具有充分的光固化性及热固性。

[0368] 产业上的可利用性

[0369] 本发明的化合物可利用光及热来固化,此外,含有其而得到的固化性组合物由于利用光及热的固化性优异,因此可以用于液状密封剂、液状粘接剂、相机模块用粘接剂、液晶密封剂等用途中。

(实施例3中得到的固化物的DMA的测定结果)

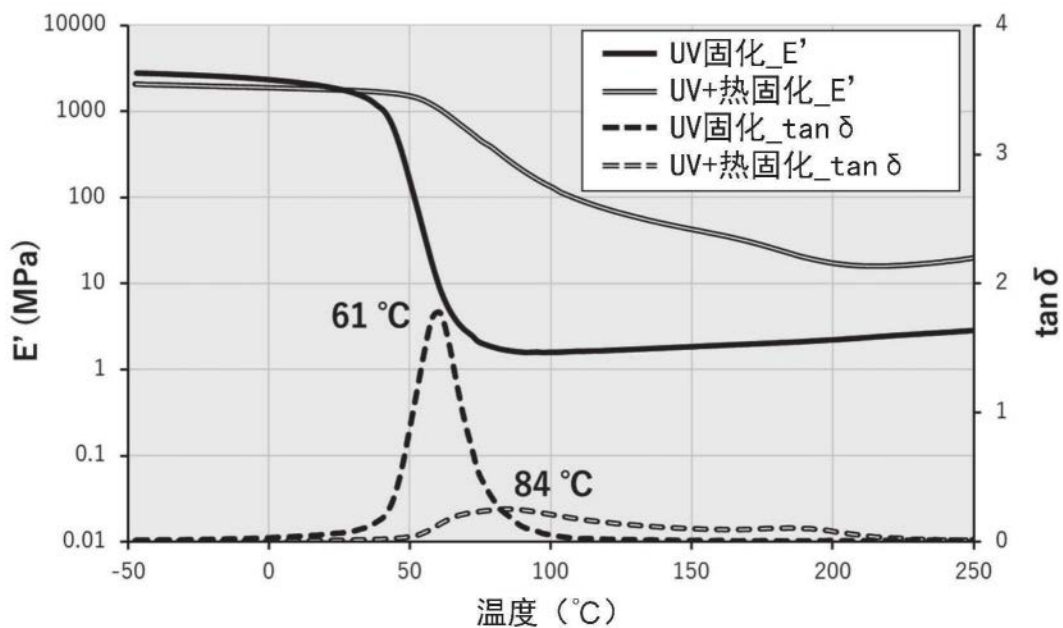


图1

(实施例6中得到的固化物的DMA的测定结果)

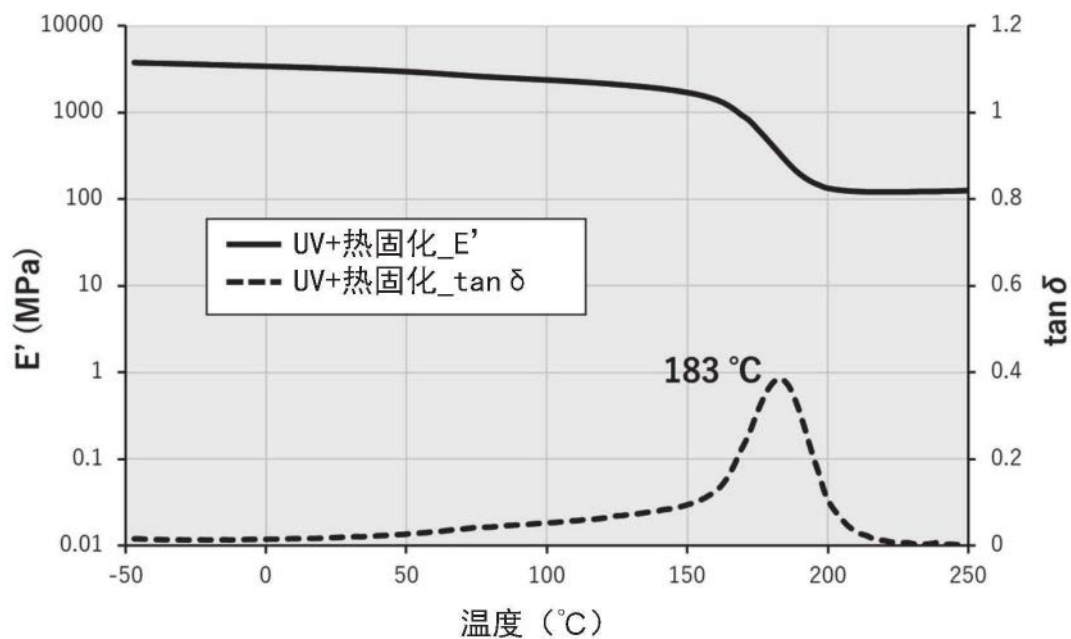


图2