(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101374886 B
(45)授权公告日 2011.08.10

(21)申请号 200780003536.7

(22)申请日 2007.01.25

(30)优先权数据
017788/2006 2006.01.26 JP

(85)PCT申请进入国家阶段日
2008.07.25

(86)PCT申请的申请数据
PCT/JP2007/051168 2007.01.25

(87)PCT申请的公布数据
WO2007/086461 JA 2007.08.02

(73)专利权人 昭和电工株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 宫田英雄 浦川克朗 池田晴彦 服部阳太郎

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
代理人 段承恩 田欣

(51)Int.Cl.
C08G 75/04(2006.01)
G02B 1/04(2006.01)
G03F 7/004(2006.01)
G03F 7/027(2006.01)

(56)对比文件
JP 特开 2000-206301 A,2000.07.28, 说明书第 6-21 段.
CN 1656127 A,2005.08.17, 说明书第 1-20 页.
JP 特开平 11-21352 A,1999.01.26, 说明书第 7-58 段.

审查员 沙柯

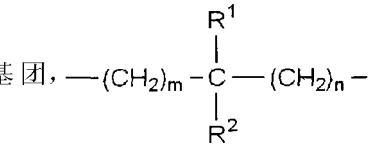
权利要求书 4 页 说明书 22 页

(54)发明名称

含有硫醇化合物的固化性组合物

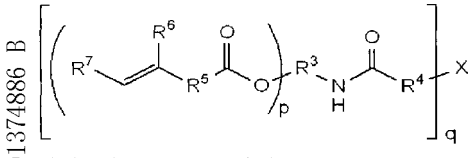
(57)摘要

本发明涉及含有硫醇化合物和通式(2)所示的含有烯属不饱和双键的氨基甲酸酯化合物的对基材的粘附性和透明性高的固化性组合物,其中,所述硫醇化合物具有2个以上的通式(1)所示的基团,



(1)

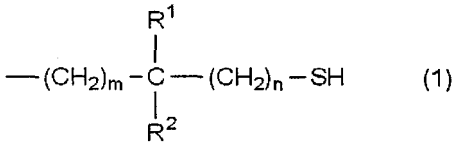
(式中的符号如说明书的记载),



(2)(式中的符号如说明书的记载)。

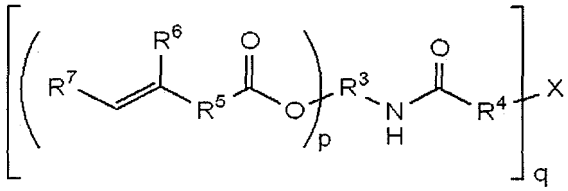
CN 101374886 B

1. 一种固化性组合物，其特征在于，含有：具有 2 个以上的通式 (1) 所示的基团的硫醇化合物和通式 (2) 所示的含有烯属不饱和双键的氨基甲酸酯化合物，



(1)

式中 R^1 和 R^2 分别独立地表示氢原子、碳数 1-10 的烷基或芳香环，m 表示 0 或 1-2 的整数，n 表示 0 或 1，



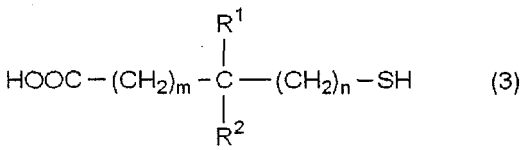
(2)

式中 R^3 为碳数 1-10 的直链或支化的亚烷基、或芳香环，R^4 表示氧原子或硫原子，R^5 表示单键或碳数 1-5 的直链或分枝状的亚烷基，R^6 表示氢原子或甲基，R^7 表示选自氢原子、碳数 1-6 的直链或分枝状的烷基和芳基中的至少一种基团，X 表示选自脂肪族基、芳香族基和杂环基中的一种基团，p 表示 1-3 的整数，q 表示 1-4 的整数。

2. 根据权利要求 1 所述的固化性组合物，通式 (2) 所示的含有烯属不饱和双键的氨基甲酸酯化合物的氨基甲酸酯当量为 10-40%，其中，所述氨基甲酸酯当量是指由下式获得的值，

[(氨酯键 (-OCONH-) 的分子量)/(氨基甲酸酯 (甲基) 丙烯酸酯的分子量)]×100%。

3. 根据权利要求 1 所述的固化性组合物，硫醇化合物是通式 (3) 所示的含有巯基的羧酸与多官能醇的酯化合物，



(3)

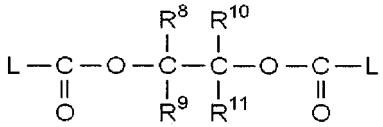
式中的符号表示与权利要求 1 的记载相同的含义。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的固化性组合物，权利要求 1 中记载的硫醇化合物的 R^1 和 R^2，至少一方表示碳数 1-10 的烷基，R^1 和 R^2 中的其余的基团表示氢原子。

5. 根据权利要求 3 记载的固化性组合物，多官能醇是选自具有可以支化的碳数 2-10 的亚烷基的亚烷基二醇、二甘醇、二丙二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇和二季戊四醇、降冰片烯二甲醇、2,2- 双 [4-(2- 羟基乙基氧基) 苯基] 丙烷、氢化双酚 A、4,4'-(9- 亚芴基) 双 (2- 苯氧基乙醇) 和三 -2- 羟基乙基异氰脲酸酯的化合物。

6. 根据权利要求 3 记载的固化性组合物，多官能醇是选自环己二醇和环己烷二甲醇的化合物。

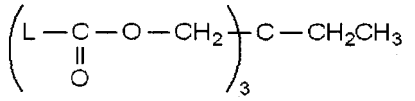
7. 根据权利要求 3 所述的固化性组合物，硫醇化合物是通式 (4) 所示的化合物，



(4)

式中 R^8-R^{11} 分别独立地表示氢原子或碳数 1-10 的烷基，L 表示权利要求 1 中记载的通式 (1) 所示的基团。

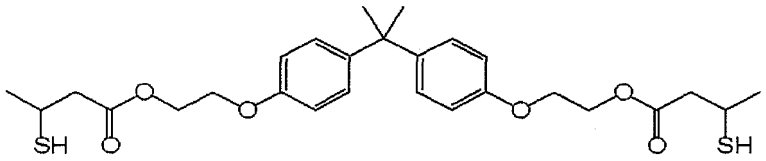
8. 根据权利要求 3 所述的固化性组合物，硫醇化合物是通式 (5) 所示的化合物，



(5)

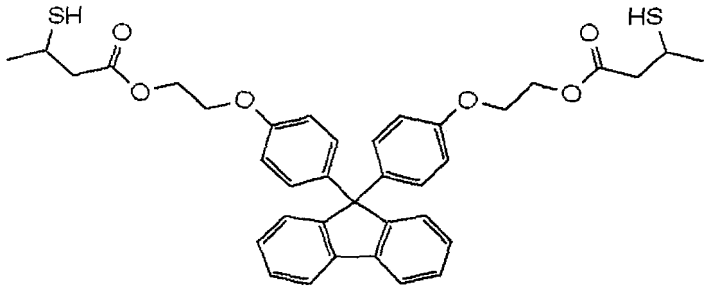
式中 L 表示权利要求 1 中记载的通式 (1) 所示的基团。

9. 根据权利要求 3 所述的固化性组合物，硫醇化合物是式 (6) 所示的化合物，



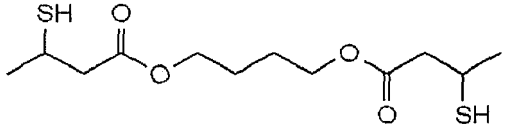
(6)

10. 根据权利要求 3 所述的固化性组合物，硫醇化合物是式 (7) 所示的化合物，



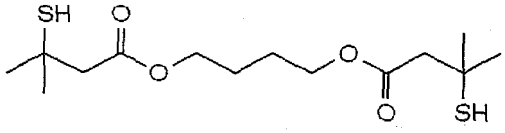
(7)

11. 根据权利要求 3 所述的固化性组合物，硫醇化合物是式 (8) 所示的化合物，



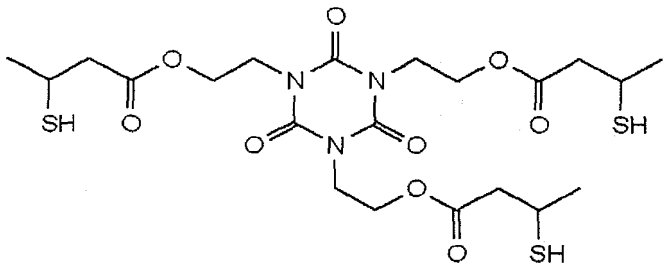
(8)

12. 根据权利要求 3 所述的固化性组合物，硫醇化合物是式 (9) 所示的化合物，



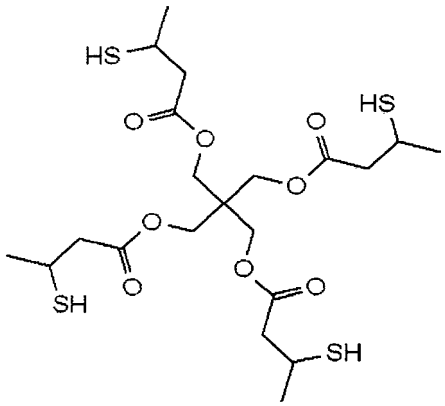
(9)

13. 根据权利要求 3 所述的固化性组合物，硫醇化合物是式 (10) 所示的化合物，



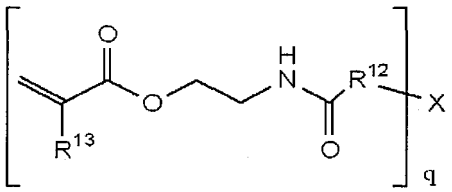
(10)

14. 根据权利要求 3 所述的固化性组合物，硫醇化合物是式 (11) 所示的化合物，



(11)

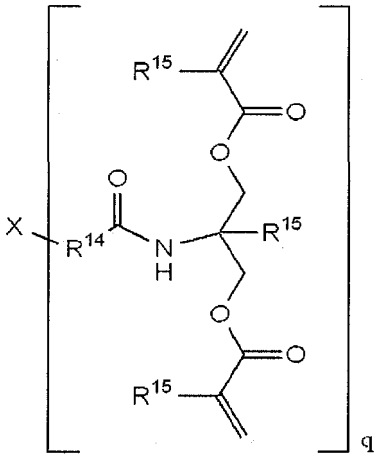
15. 根据权利要求 1 或 2 所述的固化性组合物，含有烯属不饱和双键的氨基甲酸酯化合物是通式 (12) 所示的化合物，



(12)

式中 R^{12} 表示氧原子或硫原子，R^{13} 表示氢原子或甲基，X 表示选自脂肪族基、芳香族基和杂环基中的一种的基团，q 表示 1-4 的整数。

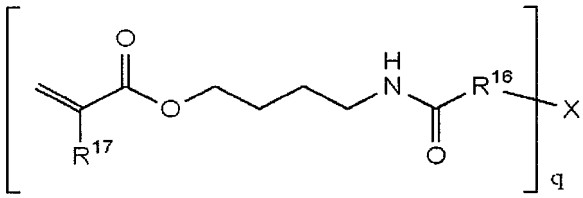
16. 根据权利要求 1 或 2 所述的固化性组合物，含有烯属不饱和双键的氨基甲酸酯化合物是通式 (13) 所示的化合物，



(13)

式中 R^{14} 表示氧原子或硫原子，R^{15} 表示氢原子或甲基，X 表示选自脂肪族基、芳香族基和杂环基中的一种的基团，q 表示 1-4 的整数。

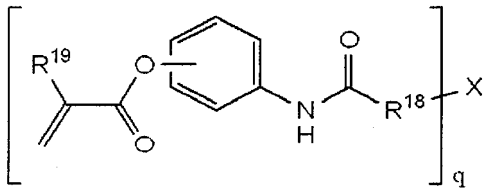
17. 根据权利要求 1 或 2 所述的固化性组合物，含有烯属不饱和双键的氨基甲酸酯化合物是通式 (14) 所示的化合物，



(14)

式中 R^{16} 表示氧原子或硫原子，R^{17} 表示氢原子或甲基，X 表示选自脂肪族基、芳香族基和杂环基中的一种的基团，q 表示 1-4 的整数。

18. 根据权利要求 1 或 2 所述的固化性组合物，含有烯属不饱和双键的氨基甲酸酯化合物是通式 (15) 所示的化合物，



(15)

式中 R^{18} 表示氧原子或硫原子，R^{19} 表示氢原子或甲基，X 表示选自脂肪族基、芳香族基和杂环基中的一种的基团，q 表示 1-4 的整数。

19. 根据权利要求 1 或 2 所述的固化性组合物，除了硫醇化合物和含有烯属不饱和双键的氨基甲酸酯化合物之外，还含有光聚合引发剂。

20. 一种固化物，由权利要求 1-19 的任一项所述的固化性组合物获得。

含有硫醇化合物的固化性组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及涂布材料、UV 和热固化性涂料、成形材料、粘结剂、墨、光学材料、光造形材料、印刷版材料、阻止剂材料等中使用的固化性组合物，其中特别涉及适合作为光学材料的固化性组合物。更详细地说，涉及一种稳定性优异固化性组合物，其特征在于，作为成分，含有特定的硫醇化合物和含有烯属不饱和双键的氨基甲酸酯化合物，利用光而固化。

背景技术

[0002] 近年通过照射紫外线等的活性光线而固化的组合物，在涂布材料、UV 和热固化性涂料、成形材料、粘结剂、墨、阻止剂、光学材料、光造形材料、印刷版材料、齿科材料、聚合物电池材料或聚合物的原料等的广泛用途中使用。例如作为光学材料的用途，用作光学透镜、膜等的涂布材料、光纤维的包层用材料或光纤维、光学透镜等的光学粘结剂等。

[0003] 这样的固化性组合物，根据上述的光学材料、电子材料的各用途领域的高机能化的要求，反应性、固化特性、固化物的透射率、折射率等的光学特性、对基材的粘附性、耐热性等的各性能的要求水平也可以提高。

[0004] 作为这样的光固化性组合物之一，已知含有硫醇化合物作为成分的固化性组合物。

[0005] 这种固化性组合物是单组分型或双组分型的光固化型。通过光照射，含有多烯属不饱和双键的化合物与硫醇化合物进行自由基聚合，在几秒～几分钟的短时间内固化。但是，这样的现有的多烯·多硫醇系的光固化性组合物，加工性、固化性优异的另一方面，稳定性差，如果在使用前以液体状态保持，则增稠，容易凝胶化。另外，由这样的保持状态的组合物制成的光固化物存在耐热性低的问题。

[0006] 特开 2003-226718 号公报（专利文献 1）是涉及含有特定的多硫醇和 1 种以上的烯化合物和光自由基聚合引发剂的光固化性组合物的发明，其特征在于，通过在固化性组合物中含有硫原子，可以获得具有高折射率和硬度的固化物。

[0007] 特开 2003-277505 号公报（专利文献 2）是涉及在多烯和多硫醇中进而含有具有被溴取代的芳香环的化合物的光固化性树脂组合物的发明，由此可以获得高折射率。

[0008] 这样，在上述的特开 2003-226718 号公报、特开 2003-277505 号公报中，通过含有硫原子，可以获得高折射率的固化性组合物，但是在稳定性和反应性、固化收缩率、粘附性方面存在问题。

[0009] 另外，在特开 2001-26608 号公报（专利文献 3）中，公开了含有多烯和光聚合引发剂，并且金属离子为 50ppm 以下的光固化性树脂组合物，其特征在于，通过减少金属离子，可以使光固化性树脂组合物具有储存稳定性。

[0010] 特开 2004-149755 号公报（专利文献 4 ;WO03/72614 号小册子）中公开了含有具有特定的取代基的含有巯基的硫醇化合物和光聚合引发剂的光聚合引发剂组合物，其特征在于，获得高灵敏度且储存稳定性优异的感光性组合物。

[0011] 但是，在特开 2001-26608 号公报和特开 2004-149755 号公报记载的发明中，虽然

稳定性、折射率提高，但是在涂布材料、粘结剂或其它电子材料用途等中，关于必要的粘附性、固化收缩率、耐热性、光学特性，存在课题。

[0012] 另外，在特开 2004-264435 号公报（专利文献 5）中公开了含有具有烯属不饱和双键的化合物、光聚合引发剂、颜料、和特定的硫醇化合物滤色器用感光性组合物；在特开 2005-195977 号公报（专利文献 6）中公开了含有环硫化物树脂和热固化剂的液晶显示元件用固化性树脂组合物；在特开 2005-308813 号公报（专利文献 7）中公开了含有固化性树脂和热固化剂的液晶显示元件用固化性树脂组合物。

[0013] 专利文献 1：特开 2003-226718 号公报

[0014] 专利文献 2：特开 2003-277505 号公报

[0015] 专利文献 3：特开 2001-26608 号公报

[0016] 专利文献 4：特开 2004-149755 号公报

[0017] 专利文献 5：特开 2004-264435 号公报

[0018] 专利文献 6：特开 2005-195977 号公报

[0019] 专利文献 7：特开 2005-308813 号公报

发明内容

[0020] 因此，本发明的目的在于解决上述课题，提供与基材的粘附性高、反应性以及透明性高的固化性组合物。

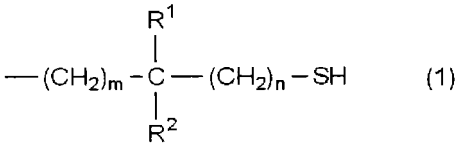
[0021] 为了解决上述课题，本发明者们进行了深入研究，结果发现，通过组合特定的多官能硫醇化合物和特定的含有烯属不饱和双键的氨基甲酸酯化合物 (urethane compound)，可以获得粘附性、反应性、透明性优异的固化物，进而通过将氨基甲酸酯当量限定在合适的范围内，还可以提高耐热性、硬度，从而解决了上述课题。另外，作为特定的多官能硫醇化合物，特别是在使用 2 级以上的具有 2 个以上的巯基的硫醇化合物的情况下，还可以谋求稳定性的提高。

[0022] 本发明的固化性组合物，更具体来说，是下述固化性组合物，其特征在于，含有：硫醇化合物和含烯属不饱和双键的氨基甲酸酯化合物，并且通过照射光而固化，所述硫醇化合物是相对于该巯基在 α 位和 / 或 β 位的碳原子上具有取代基的含有 2 个以上的巯基的具有立体障害的化合物。

[0023] 本发明包括下述内容。

[0024] 1. 一种固化性组合物，其特征在于，含有：具有 2 个以上的通式 (1) 所示的基团的硫醇化合物和通式 (2) 所示的含有烯属不饱和双键的氢基甲酸酯化合物，

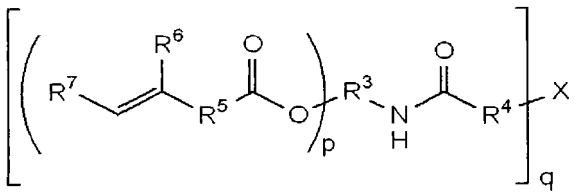
[0025]



(1)

[0026] （式中 R^1 和 R^2 分别独立地表示氢原子、碳数 1-10 的烷基或芳香环，m 表示 0 或 1-2 的整数，n 表示 0 或 1），

[0027]



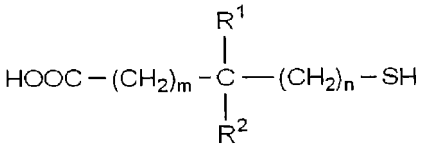
(2)

[0028] （式中 R^3 为碳数 1-10 的直链或支化的亚烷基、或芳香环，R^4 表示氧原子、硫原子或亚氨基，R^5 表示单键或碳数 1-5 的直链或分枝状的亚烷基，R^6 表示氢原子或甲基，R^7 表示选自氢原子、碳数 1-6 的直链或分枝状的烷基和芳基中的至少一种基团，X 表示选自脂肪族基、芳香族基和杂环基中的一种基团，p 表示 1-3 的整数，q 表示 1-4 的整数）。

[0029] 2. 上述 1 所述的固化性组合物，通式 (2) 所示的含有烯属不饱和双键的氨基甲酸酯化合物的氨基甲酸酯当量为 10-40％。

[0030] 3. 上述 1 所述的固化性组合物，硫醇化合物是通式 (3) 所示的含有巯基的羧酸与多官能醇的酯化合物，

[0031]



(3)

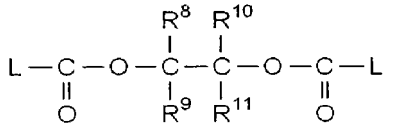
[0032] （式中的符号表示与上述 1 的记载相同的含义）。

[0033] 4. 上述 1 或 2 所述的固化性组合物，上述 1 中记载的硫醇化合物的 R^1 和 R^2，至少一方表示碳数 1-10 的烷基，R^1 和 R^2 中的其余的基团表示氢原子。

[0034] 5. 上述 3 记载的固化性组合物，多官能醇是选自具有可以支化的碳数 2-10 的亚烷基的亚烷基二醇、二甘醇、二丙二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇和二季戊四醇、环己二醇、环己烷二甲醇、降冰片烯二甲醇、2,2- 双 [4-(2- 羟基乙基氧基）苯基] 丙烷、氢化双酚 A、4,4’-(9- 亚芴基）双 (2- 苯氧基乙醇）和三 -2- 羟基乙基异氰脲酸酯的化合物。

[0035] 6. 上述 3 所述的固化性组合物，硫醇化合物是通式 (4) 所示的化合物，

[0036]

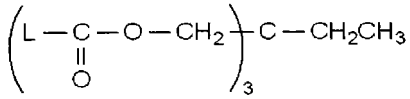


(4)

[0037] （式中 R^8-R^{11} 分别独立地表示氢原子或碳数 1-10 的烷基，L 表示上述 1 中记载的通式 (1) 所示的基团）。

[0038] 7. 上述 3 所述的固化性组合物，硫醇化合物是通式 (5) 所示的化合物，

[0039]

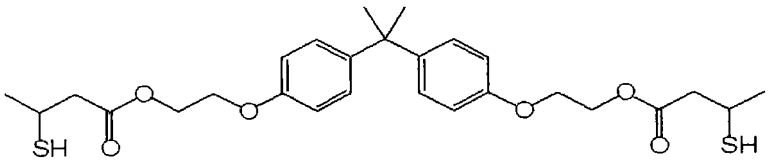


(5)

[0040] （式中 L 表示上述 1 中记载的通式 (1) 所示的基团）。

[0041] 8. 上述 3 所述的固化性组合物，硫醇化合物是式 (6) 所示的化合物，

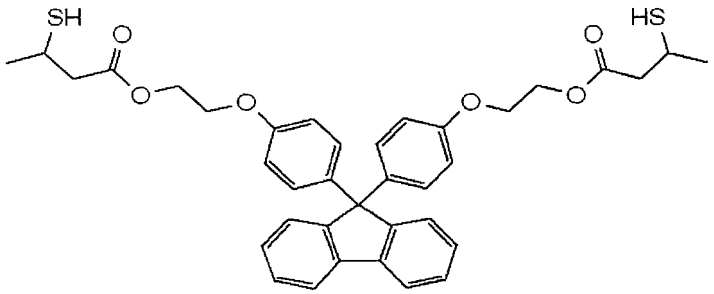
[0042]



(6)

[0043] 9. 上述 3 所述的固化性组合物，硫醇化合物是式 (7) 所示的化合物，

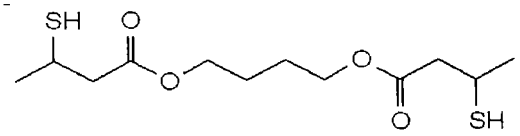
[0044]



(7)

[0045] 10. 上述 3 所述的固化性组合物，硫醇化合物是式 (8) 所示的化合物，

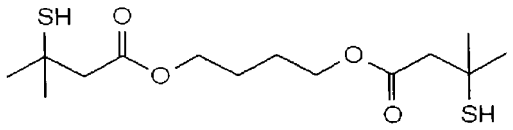
[0046]



(8)

[0047] 11. 上述 3 所述的固化性组合物，硫醇化合物是式 (9) 所示的化合物，

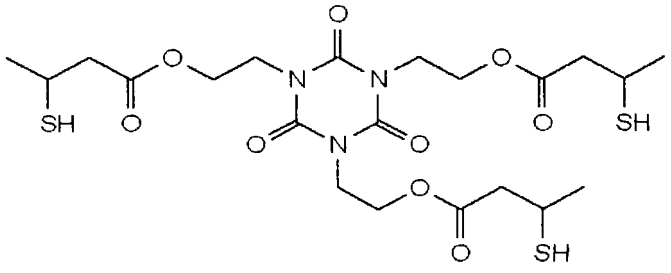
[0048]



(9)

[0049] 12. 上述 3 所述的固化性组合物，硫醇化合物是式 (10) 所示的化合物，

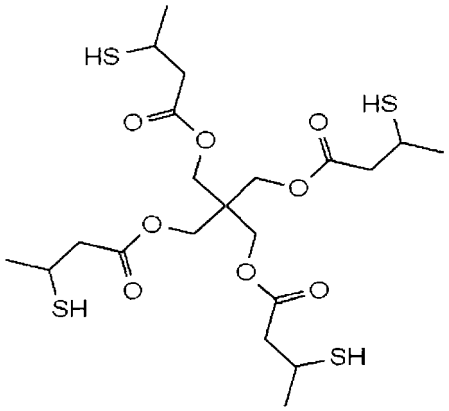
[0050]



(10)

[0051] 13. 上述 3 所述的固化性组合物，硫醇化合物是式 (11) 所示的化合物，

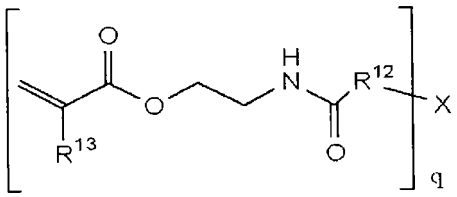
[0052]



(11)

[0053] 14. 上述 1 或 2 所述的固化性组合物，含有烯属不饱和双键的氨基甲酸酯化合物是通式 (12) 所示的化合物，

[0054]

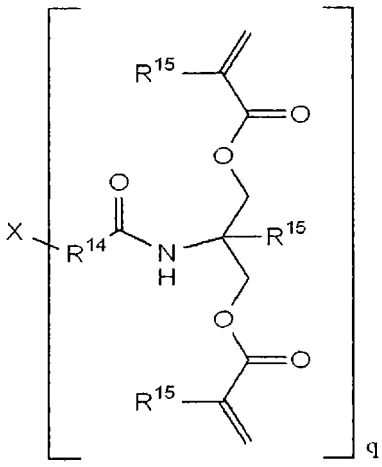


(12)

[0055] （式中 R^{12} 表示氧原子、硫原子或亚氨基，R^{13} 表示氢原子或甲基，X 表示选自脂肪族基、芳香族基和杂环基中的一种的基团，q 表示 1-4 的整数）。

[0056] 15. 上述 1 或 2 所述的固化性组合物，含有烯属不饱和双键的氨基甲酸酯化合物是通式 (13) 所示的化合物，

[0057]

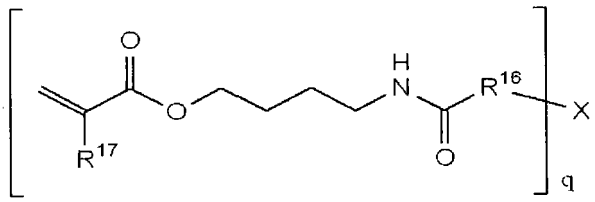


(13)

[0058] （式中 R^{14} 表示氧原子、硫原子或亚氨基，R^{15} 表示氢原子或甲基，X 表示选自脂肪族基、芳香族基和杂环基中的一种的基团，q 表示 1-4 的整数）。

[0059] 16. 上述 1 或 2 所述的固化性组合物，含有烯属不饱和双键的氨基甲酸酯化合物是通式 (14) 所示的化合物，

[0060]

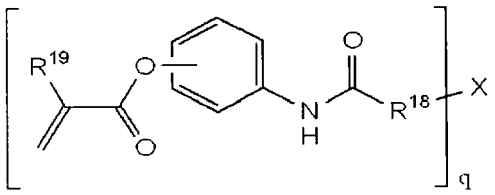


(14)

[0061] （式中 R^{16} 表示氧原子、硫原子或亚氨基，R^{17} 表示氢原子或甲基，X 表示选自脂肪族基、芳香族基和杂环基中的一种的基团，q 表示 1-4 的整数）。

[0062] 17. 上述 1 或 2 所述的固化性组合物，含有烯属不饱和双键的氨基甲酸酯化合物是通式 (15) 所示的化合物，

[0063]



(15)

[0064] （式中 R^{18} 表示氧原子、硫原子或亚氨基，R^{19} 表示氢原子或甲基，X 表示选自脂肪族基、芳香族基和杂环基中的一种的基团，q 表示 1-4 的整数）。

[0065] 18. 上述 1-17 的任一项所述的固化性组合物，除了硫醇化合物和含有烯属不饱和双键的氨基甲酸酯化合物之外，还含有光聚合引发剂。

[0066] 19. 一种固化物，由上述 1-18 的任一项所述的固化性组合物获得。

[0067] 这样，本发明的特征在于，通过使用特定的多官能硫醇化合物和特定的含有烯属不饱和双键的氨基甲酸酯化合物，可以获得与基材的良好的粘附强度或良好的透明性等。

[0068] 推测这是由于，在利用光进行固化时，产生自由基连锁反应，同时与本发明中使用的含有烯属不饱和双键的氨基甲酸酯化合物中含有的烯属不饱和双键发生热加成反应。即，推定是由于，在现有技术中使用的硫醇化合物的情况下，自由基成长反应中的末端自由基的巯基中的氢的脱去反应很快，但是在本发明中使用的硫醇化合物的情况下，由于立体障害，所以氢原子的脱去变慢，相应地作为竞争反应的巯基向烯属不饱和双键的加成反应被促进。进而，容易推定，如果升高温度，则该倾向变强。

[0069] 进而，本发明中使用的含有烯属不饱和双键的氨基甲酸酯化合物，与不含有氨酯键 (urethane bond) 的含有烯属不饱和双键的化合物相比，特别是反应性提高。推测这是由于，氨酯键的氢原子脱去，参与反应。

[0070] 本发明的固化性组合物可以用于成形材料、阻止剂（阻焊剂、抗蚀剂、滤色阻止剂、垫片等）、密封剂（防水密封剂等）、涂料 (UV 和热固化涂料、防污涂料、氟系涂料、水性涂料等）、粘合剂・粘结剂（粘结剂、切割胶带等）、印刷版材料 (CTP 版、平版等）、印刷校正（色彩校样等）、透镜（接触透镜、微透镜、光波导路等）、齿科材料、涂布材料（光纤维涂布、盘涂布等）、电池材料（固体电解质等）等的用途。

[0071] 特别地，从所获得的固化反应性、固化收缩的缓和、向基材的粘附性、透明性等的特征出发，适合于光学材料、涂布材料、阻止剂、UV 固化涂料等。但是，不限定于此。

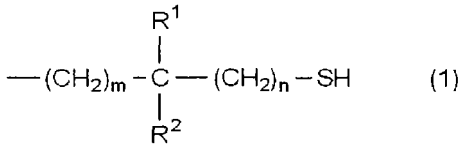
具体实施方式

[0072] 下面，对本发明中的实施方式进行详细说明。

[0073] [硫醇化合物]

[0074] 本发明中使用的硫醇化合物是具有 2 个以上的通式 (1) 所示的基团的特定的硫醇化合物。

[0075]



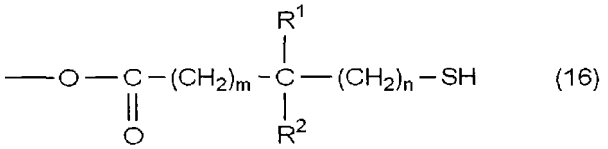
(1)

[0076] 上述通式 (1) 中，R^1 和 R^2 分别独立地表示氢原子、碳数 1-10 的烷基或芳香环。即，R^1 和 R^2 可以都为氢原子。另外，在 R^1 和 R^2 都为烷基的情况下，两者可以相同，也可以不同。特别地，优选 R^1 和 R^2 的至少一方表示碳数 1-10 的烷基，R^1 和 R^2 中的其余的基团表示氢原子的情况。R^1 和 R^2 表示的碳数 1-10 的烷基可以为直链状，也可以为分枝状，作为其例，可以列举出，甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正己基、正辛基等，其中优选甲基或乙基。作为 R^1 和 R^2 表示的芳香环，可以列举出苯基、甲苯基、萘基等，其中优选苯基。m 优选为 0 或 1-2 的整数，优选 0 或 1。n 为 0 或 1，优选 0。

[0077] 这样，本发明中使用的硫醇化合物是具有 2 个以上的巯基的多官能硫醇化合物。通过使用多官能化合物，在自由基聚合反应时，与使用单官能化合物的情况比较，可以获得更高的交联密度，这是公知的。

[0078] 作为这样的多官能硫醇化合物，可以列举出含有 (a) 烃结构、(b) 下述通式 (16) 所示那样的酯结构、或 (c) 通式 (17) 所示那样的醚结构的化合物，

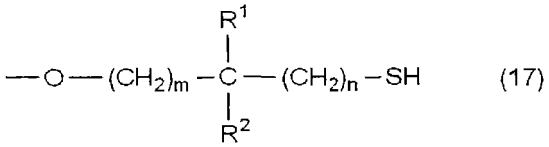
[0079]



(16)

[0080] (式中 R^1 和 R^2 分别独立地表示氢原子或碳数 1-10 的烷基，m 是 0 或 1-2 的整数，n 是 0 或 1)，

[0081]



(17)

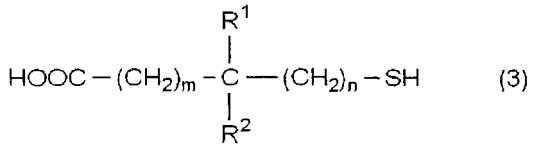
[0082] (式中 R^1 和 R^2 分别独立地表示氢原子或碳数 1-10 的烷基，m 为 0 或 1-2 的整数，n 为 0 或 1)，

[0083] 其中优选含有 (b) 或 (c) 基团的化合物。另外，从保存性的观点出发，优选使用 2 级或 3 级硫醇化合物。

[0084] 作为含有 (a) 烃结构的硫醇化合物，可以列举出 2,5- 己二硫醇、2,9- 癸二硫醇、1,4- 双 (1- 巯基乙基) 苯等。

[0085] 作为含有 (b) 酯结构的硫醇化合物，包括可以通过对通式 (3) 所示的含有巯基的羧酸与醇类进行酯化来合成的化合物，

[0086]



(3)

[0087] （式中的符号表示与上述记载相同的含义）。此时，为了使酯化反应后的化合物成为多官能硫醇化合物，作为醇类，使用多官能醇。

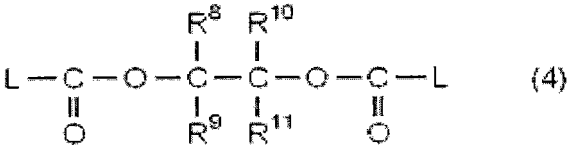
[0088] 作为通式 (3) 的含有巯基的羧酸的具体例，可以列举出 2- 巯基丙酸、3- 巯基丁酸、2- 巯基异丁酸、3- 巯基异丁酸、3- 巯基丙酸、3- 巯基 -3- 苯基丙酸、3- 巯基 -3- 甲基丁酸等。

[0089] 作为多官能醇的具体例，亚烷基二醇（其中优选碳数 2-10 的亚烷基，其碳链可以具有分枝，作为例子，可以列举出乙二醇、1,3- 丙二醇、1,2- 丙二醇、1,2- 丁二醇、1,3- 丁二醇、2,3- 丁二醇、1,4- 丁二醇、1,5- 戊二醇、1,6- 己二醇等）、二甘醇、丙三醇、二丙二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、环己二醇、环己烷二甲醇、降冰片烯二甲醇、降冰片烷二甲醇、聚碳酸酯二醇、两末端羟基聚硅氧烷、含芳香环的多元醇、三 -2- 羟基乙基异氰脲酸酯、2,2- 双 [4-(2- 羟基乙基氧基）苯基丙烷、氢化双酚 A、4,4’ -(9- 亚芴基）双 (2- 苯氧基乙醇）等。

[0090] 其中，作为优选的多官能醇，可以列举出乙二醇、1,2- 丙二醇、1,2- 丁二醇等的亚烷基主链的碳数为 2 的亚烷基二醇、三羟甲基丙烷、聚碳酸酯二醇、环己二醇、环己烷二甲醇、1,5- 戊二醇等，作为含有芳香环的多元醇，可以列举出 2,2- 双 [4-(2- 羟基乙基氧基）苯基] 丙烷、4,4’ -(9- 亚芴基）二苯酚、4,4’ -(9- 亚芴基）双 (2- 苯氧基乙醇）等。

[0091] 作为这些多官能醇进行酯化而成的多官能硫醇化合物的具体例，优选通式 (4) 和通式 (5) 所示的多官能硫醇化合物，

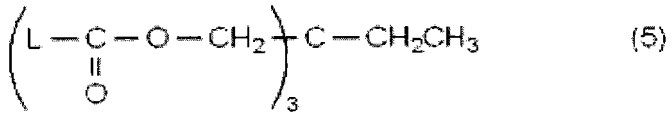
[0092]



(4)

[0093] （式中 R^8-R^{11} 分别独立地表示氢原子或碳数 1-10 的烷基，L 表示上述通式 (1) 所示的基团）.

[0094]



(5)

[0095] （式中 L 表示与上述相同的意义）。

[0096] 通式 (4) 中，R^8-R^{11} 分别独立地表示氢原子或碳数 1-10 的烷基。作为烷基，优选碳数 1-3 的直链或分枝状的烷基。具体来说，可以列举出，甲基、乙基、正丙基、异丙基等，其中

优选甲基或乙基。进而，最优选 R^8 为氢原子、甲基或乙基，R^9-R^{11} 都为氢原子。L 表示上述通式 (1) 所示的含有巯基的基团。

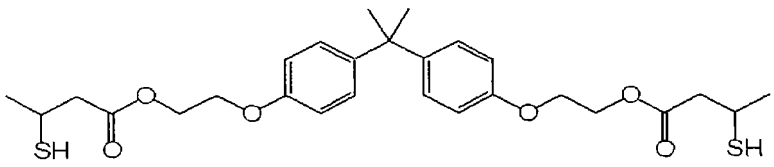
[0097] 通式 (4)，是作为多官能醇，使用亚烷基主链的碳数为 2 的二醇，具有 2 个含有巯基的基团的化合物。通式 (5)，是作为多官能醇，使用三羟甲基丙烷，具有 3 个含有巯基的基团的化合物。

[0098] 作为它们的具体例，可以列举出苯二甲酸二 (1- 巯基乙基酯)、苯二甲酸二 (2- 巯基丙基酯)、苯二甲酸二 (3- 巯基丁基酯)、苯二甲酸二 (3- 巯基异丁基酯等。

[0099] 其中优选列举出乙二醇双 (3- 巯基丁酸酯)、丙二醇双 (3- 巯基丁酸酯)、二甘醇双 (3- 巯基丁酸酯)、丁二醇双 (3- 巯基丁酸酯)、辛二醇双 (3- 巯基丁酸酯)、三羟甲基丙烷三 (3- 巯基丁酸酯)、季戊四醇四 (3- 巯基丁酸酯)、二季戊四醇六 (3- 巯基丁酸酯)、乙二醇双 (2- 巯基丙酸酯)、丙二醇双 (2- 巯基丙酸酯)、二甘醇双 (2- 巯基丙酸酯)、丁二醇双 (2- 巯基丙酸酯)、辛二醇双 (2- 巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三 (2- 巯基丙酸酯)、季戊四醇四 (2- 巯基丙酸酯)、二季戊四醇六 (2- 巯基丙酸酯)、乙二醇双 (3- 巯基异丁酸酯)、丙二醇双 (3- 巯基异丁酸酯)、二甘醇双 (3- 巯基异丁酸酯)、丁二醇双 (3- 巯基异丁酸酯)、辛二醇双 (3- 巯基异丁酸酯)、三羟甲基丙烷三 (3- 巯基异丁酸酯)、季戊四醇四 (3- 巯基异丁酸酯)、二季戊四醇六 (3- 巯基异丁酸酯)、乙二醇双 (2- 巯基异丁酸酯)、丙二醇双 (2- 巯基异丁酸酯)、二甘醇双 (2- 巯基异丁酸酯)、丁二醇双 (2- 巯基异丁酸酯)、辛二醇双 (2- 巯基异丁酸酯)、三羟甲基丙烷三 (2- 巯基异丁酸酯)、季戊四醇四 (2- 巯基异丁酸酯)、二季戊四醇六 (2- 巯基异丁酸酯)、乙二醇双 (4- 巯基戊酸酯)、丙二醇双 (4- 巯基异戊酸酯)、二甘醇双 (4- 巯基戊酸酯)、丁二醇双 (4- 巯基戊酸酯)、辛二醇双 (4- 巯基戊酸酯)、三羟甲基丙烷三 (4- 巯基戊酸酯)、季戊四醇四 (4- 巯基戊酸酯)、二季戊四醇六 (4- 巯基戊酸酯)、乙二醇双 (3- 巯基戊酸酯)、丙二醇双 (3- 巯基戊酸酯)、二甘醇双 (3- 巯基戊酸酯)、丁二醇双 (3- 巯基戊酸酯)、辛二醇双 (3- 巯基戊酸酯)、三羟甲基丙烷三 (3- 巯基戊酸酯)、季戊四醇四 (3- 巯基戊酸酯)、二季戊四醇六 (3- 巯基戊酸酯)、氢化双酚 A 双 (3- 巯基丁酸酯)、双酚 A 二羟基乙基醚 -3- 巯基丁酸酯、4,4'-(9- 亚芴基) 双 (2- 苯氧基乙基 (3- 巯基丁酸酯))、乙二醇双 (3- 巯基 -3- 苯基丙酸酯)、丙二醇双 (3- 巯基 -3- 苯基丙酸酯)、二甘醇双 (3- 巯基 -3 苯基丙酸酯)、丁二醇双 (3- 巯基 -3- 苯基丙酸酯)、辛二醇双 (3- 巯基 -3- 苯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷双 (3- 巯基 -3- 苯基丙酸酯)、三 -2-(3- 巯基 -3- 苯基丙酸酯) 乙基异氰脲酸酯、季戊四醇四 (3- 巯基 -3- 苯基丙酸酯)、二季戊四醇六 (3- 巯基 -3- 苯基丙酸酯) 等。

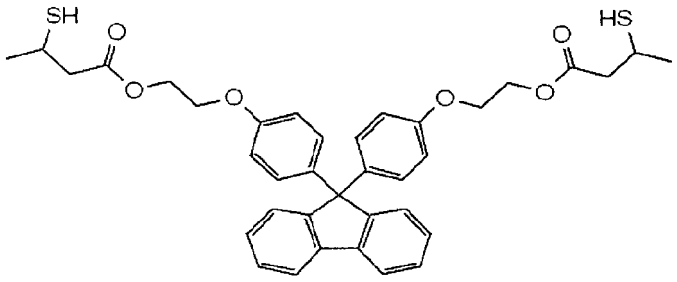
[0100] 其中，作为特别优选的多官能硫醇化合物，可以列举出例如下式 (6) ～ (11)、(18) ～ (21) 所示的多官能硫醇化合物。

[0101]

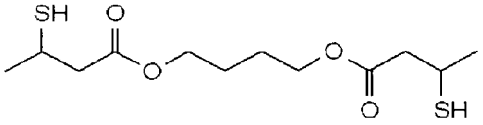


(6)

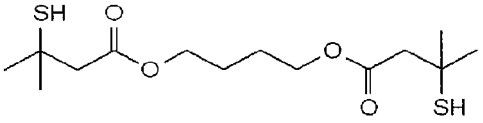
[0102]



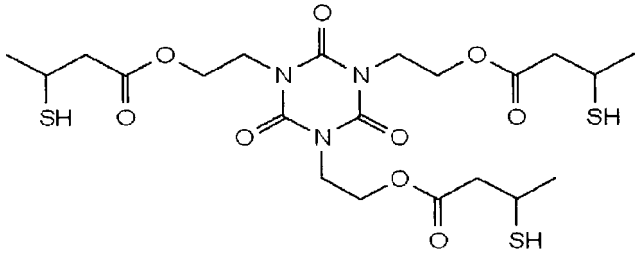
(7)



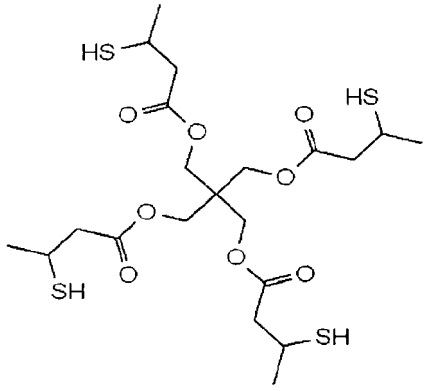
(8)



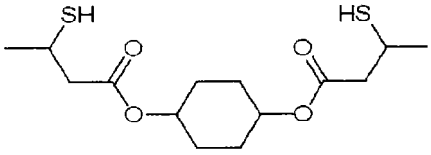
(9)



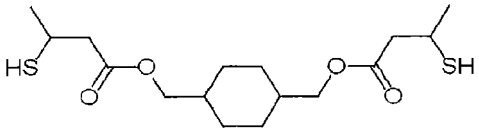
(10)



(11)

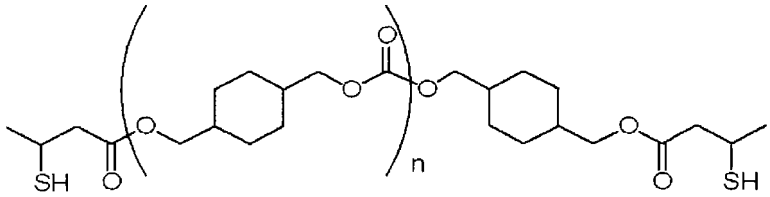


(18)



(19)

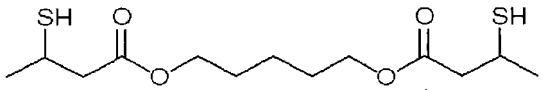
[0103]



(20)

[0104] （式中，n 为 1-10 的整数）

[0105]



(21)

[0106] 作为含有 (c) 醚结构的硫醇化合物，可以列举出具有上述通式 (17) 所示的那样的醚衍生物结构的硫醇化合物。具体来说，可以列举出例如具有 2- 巯基乙基醚基、2- 巯基丙基醚基、3- 巯基丙基醚基、2- 巯基丁基醚基、3- 巯基丁基醚基、4- 巯基丁基醚基、5- 巯基戊基醚基、5- 巯基己基醚基等那样的结构的化合物，但是不限定于此。

[0107] 对本发明中使用的硫醇化合物的分子量，没有特别的限定，但是优选 200-2000。

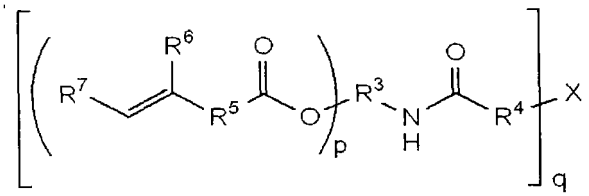
[0108] 对本发明中使用的硫醇化合物的制备方法没有特别的限定，对于含有巯基的羧酸与醇类的酯，如上所述，可以通过将通式 (3) 所示的含有巯基的羧酸与醇类利用通常方法进行反应来生成酯，从而获得。对于酯反应的条件没有特别的限定，可以从现有的公知的反应条件中适当选择。

[0109] [含有烯属不饱和双键的氨基甲酸酯化合物]

[0110] 本发明中使用的含有烯属不饱和双键的氨基甲酸酯化合物，是能够利用自由基聚合（或交联）反应和加成反应而固化的化合物。它们可以使用 1 种，或组合使用 2 种以上。

[0111] 本发明中使用的含有烯属不饱和双键的氨基甲酸酯化合物，是通式 (2) 所示的特定的含有烯属不饱和双键的氨基甲酸酯化合物。

[0112]



(2)

[0113] 上述通式 (2) 中，R^3 表示碳数 1-10 的直链或支化的亚烷基、或芳香环。作为 R^3，可以列举出亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、五亚甲基、新戊基、六亚甲基、八亚甲基、等的亚烷基，亚苯基、亚甲苯基、亚二甲苯基等的芳香环，其中优选亚乙基、亚丁基、五亚甲基、六亚甲基或亚苯基。

[0114] R^4 表示氧原子、硫原子或亚氨基，作为 R^4，优选氧原子或硫原子。

[0115] R^5 表示单键或碳数 1-5 的直链或分枝状的亚烷基。作为 R^5，可以列举出单键、亚甲基、亚乙基等，其中优选单键。

[0116] R^6 表示氢原子或甲基。

[0117] R^7 表示选自氢原子、碳数 1-6 的直链或分枝状的烷基和芳基中的至少一种基团。作

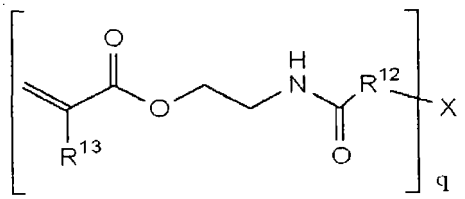
为 R^7，可以列举出氢原子、甲基、乙基等的烷基、苯基、甲苯基、萘基等的芳基，其中优选氢原子、苯基。

[0118] X 表示选自脂肪族基、芳香族基和杂环基中的一种基团。作为 X，可以列举出乙二醇、1,3- 丙二醇、1,4- 丁二醇、1,6- 己二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、降冰片烯二甲醇、降冰片烷二甲醇、聚碳酸酯二醇、两末端羟基聚硅氧烷、2,2- 双 [4-(2- 羟基乙基氧基）苯基] 丙烷、三 (2- 羟基乙基）异氰脲酸酯等那样的多元醇或 2- 羟基（甲基）丙烯酸酯那样的醇化合物的残基，其中，优选 1,6- 己二醇、三 (2- 羟基乙基）异氰脲酸酯、2,2- 双 [4-(2- 羟基乙基氧基）苯基] 丙烷或 2- 羟基（甲基）丙烯酸酯的残基。

[0119] p 表示 1-3 的整数，q 表示 1-4 的整数。

[0120] 作为通式 (2) 所示的含有烯属不饱和双键的氨基甲酸酯化合物，可以列举出通式 (12) 所示的化合物、通式 (13) 所示的化合物、通式 (14) 所示的化合物、通式 (15) 所示的化合物等，

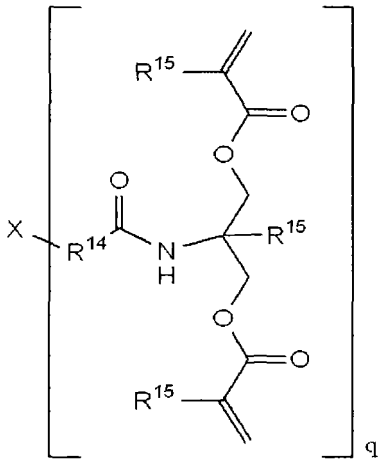
[0121]



(12)

[0122] （式中 R^{12} 表示氧原子、硫原子或亚氨基，R^{13} 表示氢原子或甲基，X 表示选自脂肪族基、芳香族基和杂环基中的一种基团，q 表示 1-4 的整数），

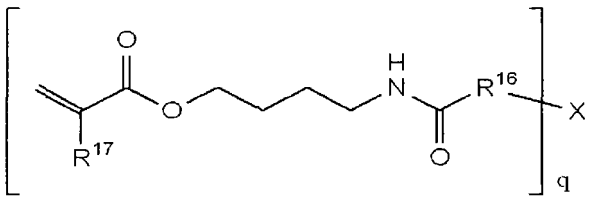
[0123]



(13)

[0124] （式中 R^{14} 表示氧原子、硫原子或亚氨基，R^{15} 表示氢原子或甲基，X 表示选自脂肪族基、芳香族基和杂环基中的一种基团，q 表示 1-4 的整数），

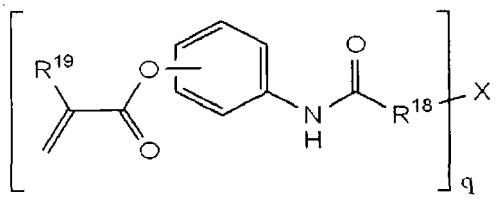
[0125]



(14)

[0126] （式中 R^{16} 表示氧原子、硫原子或亚氨基，R^{17} 表示氢原子或甲基，X 表示选自脂肪族基、芳香族基和杂环基中的一种基团，q 表示 1-4 的整数），

[0127]



(15)

[0128] （式中 R^{18} 表示氧原子、硫原子或亚氨基，R^{19} 表示氢原子或甲基，X 表示选自脂肪族基、芳香族基和杂环基中的一种基团，q 表示 1-4 的整数）。

[0129] 另外，本发明中含有的氨酯键，包括通式 (2) 中的 R^4、通式 (12) 中的 R^{12}、通式 (13) 中的 R^{14}、通式 (14) 中的 R^{16} 和通式 (15) 中的 R^{18} 为硫原子的情况下的硫代氨酯键 (thiourethane bond)，以及它们为亚氨基的情况下的脲键。

[0130] 作为通式 (2) 所示的含有烯属不饱和双键的氨基甲酸酯化合物，可以列举出，2-（甲基）丙烯酰氧基乙基异氰酸酯、2,2- 双（丙烯酰氧基甲基）乙基异氰酸酯、1,1- 双（丙烯酰氧基甲基）甲基异氰酸酯、4-（甲基）丙烯酰氧基苯基异氰酸酯、4-（甲基）丙烯酰氧基丁基异氰酸酯、3-（甲基）丙烯酰氧基苯基异氰酸酯等对醇那样的活性氢加成而得到的化合物，例如对乙二醇、1,3- 丙烷二醇、1,4- 丁二醇、1,6- 己二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、降冰片烯二甲醇、降冰片烷二甲醇、聚碳酸酯二醇、两末端羟基聚硅氧烷、2,2- 双 [4-(2- 羟基乙基氧基）苯基］丙烷等那样的多元醇或 2- 羟基乙基（甲基）丙烯酸酯那样的醇化合物加成上述那样的异氰酸酯化合物而得到的化合物。另外，它们可以使用一种，或组合使用二种以上。

[0131] 本发明中使用的含有烯属不饱和双键的氨基甲酸酯化合物的氨基甲酸酯当量为 10-40%，优选 12-35%。如果氨基甲酸酯当量小于 10%，则导致反应性低下，有时不能充分固化，如果超过 40%，则有时由于过剩的氨酯键而导致操作性低下、增稠导致反应性的低下。使用了氨基甲酸酯当量在上述优选范围内的含有烯属不饱和双键的氨基甲酸酯化合物的固化性组合物，除了粘附性、反应性之外，耐热性、硬度也提高。另外，本发明中的氨基甲酸酯当量，是指由下式获得的值。

[0132] [（氨酯键 (-OCONH-) 的分子量）/（氨基甲酸酯（甲基）丙烯酸酯的分子量）］×100(%)

[0133] ※ 氨酯键 (-OCONH-) 的分子量为 59.02

[0134] 上述的硫醇化合物与含有烯属不饱和双键的氨基甲酸酯化合物的配比，硫醇化合物的巯基与烯属不饱和双键，以摩尔比计，优选在 1 ： 99 ～ 50 ： 50 的范围内，特别地优选以摩尔比计，在 5 ： 95 ～ 20 ： 80 的范围内。

[0135] ［聚合引发剂］

[0136] 本发明的固化性组合物可以添加聚合引发剂，可以使用例如光或热聚合引发剂。在本发明中优选光聚合引发剂。

[0137] 光聚合引发剂，通过照射紫外线或可见光或电子束等的活性能量线而活性化，树脂成分与其反应，从而可以连锁地发生聚合反应和加成反应，获得固化物。

[0138] 作为这样的光聚合引发剂的具体例，可以列举出 1- 羟基环己基苯基酮、2,2′ - 二甲氧基 -2- 苯基苯乙酮、呫吨酮、芴、芴酮、苯甲醛、蒽醌、三苯基胺、咔唑、3- 甲基苯乙酮、4- 氯苯甲酮、4,4′ - 二甲氧基苯甲酮、4,4′ - 二氨基苯甲酮、米蚩酮、苯甲酰基丙基醚、苯偶姻乙基醚、苯偶酰缩一甲醇、1-(4- 异丙基苯基)-2- 羟基 -2- 甲基丙烷 -1- 酮、2- 羟基 -2- 甲基 -1- 苯基丙烷 -1- 酮、噻吨酮、二乙基噻吨酮、2- 异丙基噻吨酮、2- 氯噻吨酮、2- 甲基 -1-[4-(甲基硫基) 苯基]-2- 吗啉代丙烷 -1- 酮、2,4,6- 三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、2- 苄基 -2- 二甲基氨基 -1-(4- 吗啉代苯基) 丁烷 -1- 酮、1-[4-(2- 羟基乙氧基)- 苯基]-2- 羟基 -2- 甲基丙烷 -1- 酮等的单独一种或二种以上的组合。其中，特别优选使用 2,4,6- 三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、1- 羟基环己基苯基酮。

[0139] 另外，也可以利用热而发生聚合反应，从而获得固化物。即，通过添加热聚合引发剂，可以形成固化性组合物，但是根据情况的不同，即使不存在热聚合引发剂，也可以发生加成反应。

[0140] 作为这样的热聚合引发剂，可以使用偶氮双二苯基甲烷、2,2′ - 偶氮双异丁腈、二甲基 -2,2′ - 偶氮双 (2- 甲基丙酸酯) 等那样的偶氮系化合物、或二戊基过氧化物类、酮过氧化物类、过氧化氢类、二烷基过氧化物类、过氧化酯类等的有机过氧化物、过硫酸盐等，它们可以单独使用一种，或组合使用二种以上。

[0141] 作为有机过氧化物的具体例，可以列举出，苯甲酰基过氧化物、3,5,5- 三甲基己酰基过氧化物、月桂酰基过氧化物、硬脂酰基过氧化物、辛酰基过氧化物、二正丙基过氧化二碳酸酯、二异丙基过氧化二碳酸酯、双 (4- 叔丁基环己基) 过氧化二碳酸酯、二 -2- 乙氧基乙基过氧化二碳酸酯、二 -2- 乙基己基过氧化二碳酸酯、二 -2- 甲氧基丁基过氧化二碳酸酯、二 (3- 甲基 -3- 甲氧基丁基) 过氧化二碳酸酯、1,1,3,3- 四甲基丁基过氧化新癸酸酯、1- 环己基 -1- 甲基乙基过氧化新癸酸酯、叔己基过氧化新癸酸酯、叔丁基过氧化新癸酸酯、叔己基过氧化戊酸酯、叔丁基过氧化戊酸酯、1,1,3,3- 四甲基丁基过氧化 -2- 乙基 - 己酸酯、1- 环己基 -1- 甲基乙基过氧化 -2- 乙基 - 己酸酯、叔己基过氧化 -2- 乙基 - 己酸酯等。

[0142] 对聚合引发剂的使用量没有特别的限定，相对于上述含有烯属不饱和双键的氨基甲酸酯化合物 100 质量份，优选在 0.1-20 质量份的范围内，更优选在 0.5-10 质量份的范围内。这是因为，在聚合引发剂的使用量小于 0.1 质量份的情况下，有时聚合速度变快，或容易受到氧等引起的聚合阻碍。另一方面，如果聚合引发剂的使用量超过 20 质量份，则相反聚合反应中的终止反应增加，对所获得的粘附强度、透明性产生影响。

[0143] 另外，本发明的固化性组合物，根据需要，还可以添加硅烷偶联剂、酸性磷酸酯等的粘附性提高剂、抗氧化剂、固化促进剂、染料、填充剂、颜料、触变性赋予剂、增塑剂、表面活性剂、润滑剂、防静电剂等的添加剂。

[0144] [固化性组合物]

[0145] 本发明的固化性组合物可以如下那样配合调制。

[0146] 可以将本发明中使用的硫醇化合物和含有烯属不饱和双键的氨基甲酸酯化合物

和根据需要添加的聚合引发剂，在室温或加热条件下，利用混合器、球磨机或三辊磨机等的混合机进行混合，或添加溶剂等作为稀释剂，溶解，来配合调制。

[0147] 例如，作为硫醇化合物、含有烯属不饱和双键的氨基甲酸酯化合物的例子，可以为上述物质，作为溶剂的例子，可以列举出，乙酸乙基酯、乙酸丁基酯、乙酸异丙基酯等的酯类；丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮等的酮类；四氢呋喃、二噁烷等的环状醚类；N，N- 二甲基甲酰胺等的酰胺类；甲苯等的芳香族烃类；二氯甲烷等的卤化烃等。

[0148] 作为上述的固化性组合物的固化方法，没有特别的限制，可以列举出例如，通过在基材上涂布上述的固化性组合物，形成涂膜后，照射放射线或加热或组合使用，可以使其固化。

[0149] 关于涂膜的厚度，作为评价用，优选为 1-200μm 的范围内的值，可以根据用途适当设定。

[0150] 作为涂布方法，可以列举出例如，模涂、旋涂、喷涂、幕涂、辊涂等的涂布、丝网印刷等的涂布、浸涂等的涂布方法。

[0151] 作为使用的放射线，没有特别的限定，优选电子束或紫外线～红外线的范围的光源。例如，如果是紫外线，则可以使用超高压水银或金属卤化物光源，如果是可见光线，则可以使用金属卤化物或卤素光源，另外，如果是红外线，则可以使用卤素光源等，另外，还可以使用激光、LED 等的光源。如果使用红外线，则还可以进行热固化。对于放射线的照射量，可以根据光源的种类、涂膜的膜厚等进行适当设定。

[0152] 下面，通过实施例和比较例来对本发明进行更详细的说明，但是本发明不受这些记载的任何限定。

[0153] 实施例 1-24、比较例 1-6：

[0154] 〔1〕固化性组合物的调制和评价样品的制作

[0155] 将表 1 记载的硫醇化合物 (TH-1 ～ TH-13)、表 2 记载的含有烯属不饱和双键的氨基甲酸酯化合物（单体化合物）(M-1 ～ M-12) 和作为聚合引发剂的 1- 羟基 - 环己基 - 苯基 - 酮（チバスペシセルテイケミカルズ社制，Irgacure184) 分别按照表 3 记载的配合量，在室温搅拌混合到二氯甲烷（纯正化学社制）20g 中，使其均匀溶解，获得固化性组合物溶液。

[0156] 进而，将这些固化性组合物溶液按照干燥膜厚约为 200μm 那样涂布在玻璃基板（尺寸 50mm×50mm) 上，在 50℃将溶剂真空干燥 30 分钟，获得实施例 1-24 和比较例 1-6 的评价样品。

[0157] 比较例中使用的表 2 中的含有烯属不饱和双键的氨基甲酸酯化合物“M-11”和“M-12”是下述的含有（甲基）丙烯基的聚合物。

[0158] M-11：将甲基丙烯酸丁基酯和丙烯酸 2- 羟基乙基酯按照摩尔比 4 ：1 的配合比进行聚合而获得共聚物作为“P-1”（聚苯乙烯校准数均分子量 (Mn) ＝ 14000、聚苯乙烯校准重均分子量 (Mw) ＝ 25000)，使用 2- 甲基丙烯酰氧基乙基异氰酸酯，将该“P-1”的侧链上的羟基进行氨基甲酸酯化，从而获得的含有甲基丙烯基的共聚物。即，表 2 中具有 (A-1) 和 (A-2) 重复单元的共聚物，重复单元的构成比为 4 ：1。

[0159] M-12：使用 2- 丙烯酰氧基乙基异氰酸酯，将上述“P-1”侧链上的羟基进行氨基甲酸酯化而获得的含有丙烯基的共聚物。即，表 2 中具有 (A-1) 和 (A-3) 的重复单元的共聚

物，重复单元的构成比是 4 ： 1。

[0160] 上述分子量 Mn、Mw 通过 GPC 测定来求出 GPC 导出分子量。测定通过下述方法来进行。

[0161] 测定设备 ：岛津制作所社制，C-R7A plus 色谱纸束

[0162] 预柱 ：昭和电工社制，SHODEX GPC KF-G

[0163] 柱 ：昭和电工社制，SHODEX GPC KF-8025×1

[0164] 昭和电工社制，SHODEX GPC KF-802×1

[0165] 昭和电工社制，SHODEX GPC K-801×1

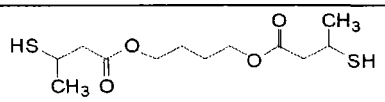
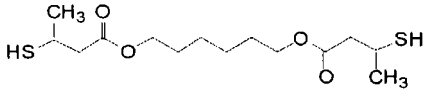
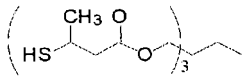
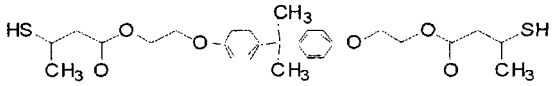
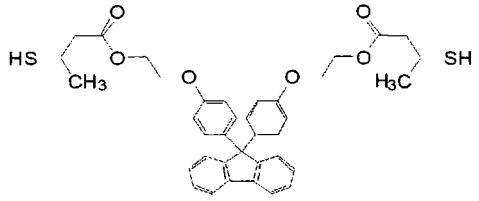
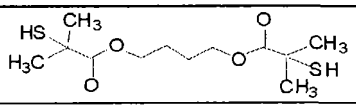
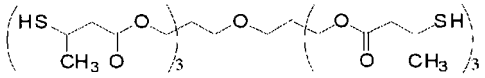
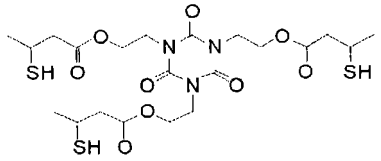
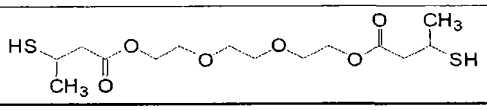
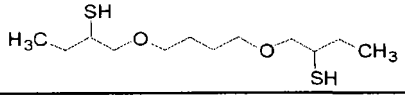
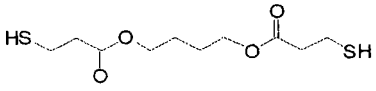
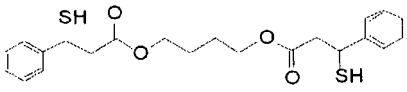
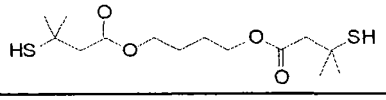
[0166] 柱温 ：40℃

[0167] 展开溶剂 ：THF

[0168] 流速 ：1mL/ 分钟

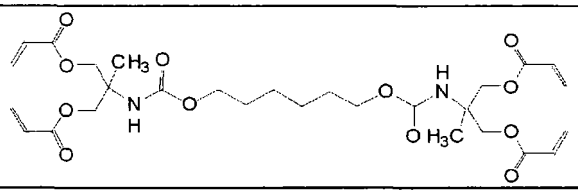
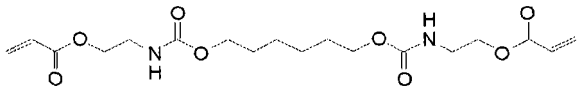
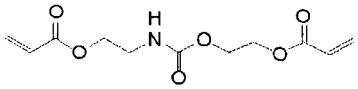
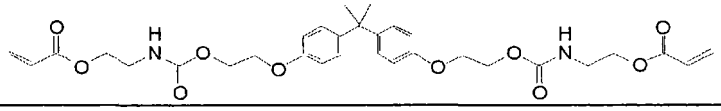
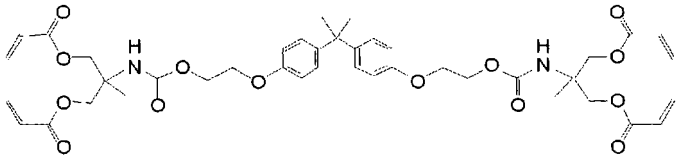
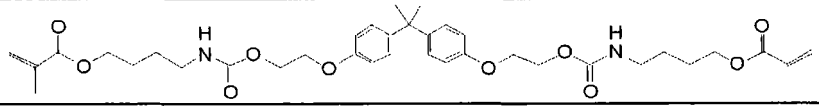
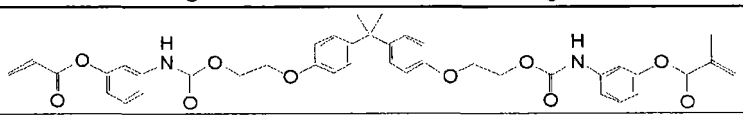
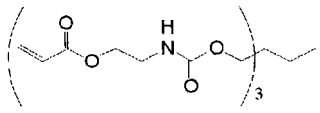
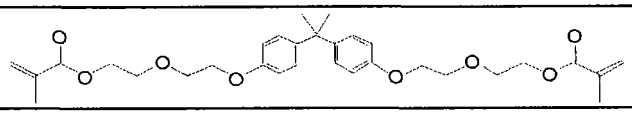
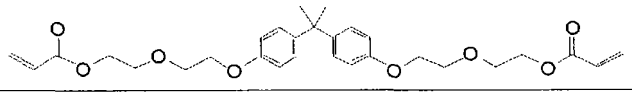
[0169] 表 1

[0170]

TH－1	
TH－2	
TH－3	
TH－4	
TH－5	
TH－6	
TH－7	
TH－8	
TH－9	
TH－10	
TH－11	
TH－12	
TH－13	

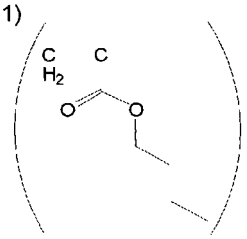
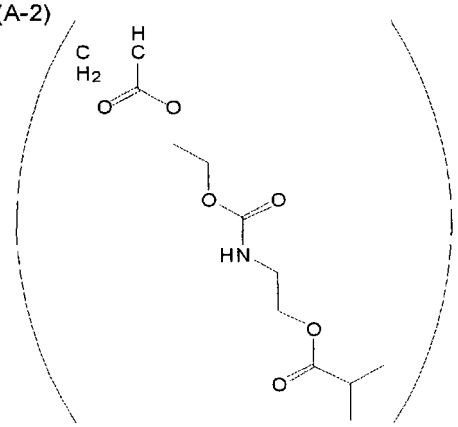
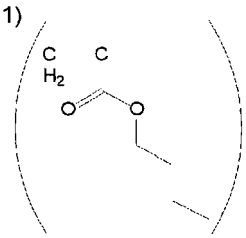
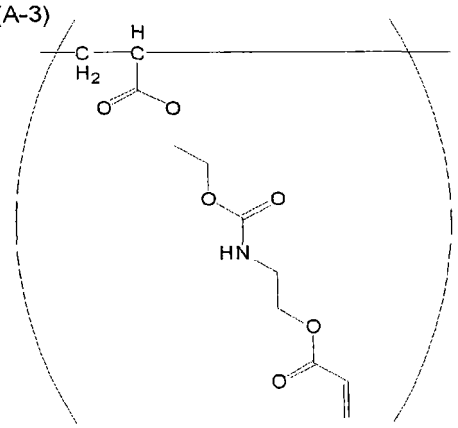
[0171] 表 2

[0172]

M－1	
M－2	
M－3	
M－4	
M－5	
M－6	
M－7	
M－8	
M－9	
M－10	

[0173] 表 2 续

[0174]

M－11	(A-1)  (A-2)  (A-1) : (A-2) = 4 : 1
M－12	(A-1)  (A-3)  (A-1) : (A-3) = 4 : 1

[0175] 固化性组合物的评价

[0176] (1) 反应性的测定

[0177] 用红外分光光度计（日本分光社制，FT/IR7000）测定上述 [1] 中制作的评价用样品的烯属不饱和双键的吸收峰，结果为 810cm^{-1}。将该样品用安装有超高压水银灯的曝光装置（ウシオ电机社制、マルチライト ML-251A/B），按照反应为恒稳状态的曝光量（500mj/cm^2）进行曝光。根据此时的烯属不饱和双键的吸收峰的变化量来测定烯属不饱和双键的反应率。其结果示于表 3。

[0178] [曝光后的吸收峰强度 / 曝光前的吸收峰强度] × 100(%)

[0179] (2) 粘附强度的测定

[0180] 将上述 [1] 中制作的评价用样品用安装有超高压水银灯的曝光装置，以 3j/cm^2 的曝光量进行曝光。将固化了的各样品的固化膜表面用砂纸抛光，进而用粘附力测定机（Elcometer Instrument.Std 社制，elcometor）测定粘附强度。结果示于表 3。

[0181] (3) 透射率的测定

[0182] 将上述 [1] 中制作的评价用样品用安装有超高压水银灯的曝光装置，以 3j/cm^2 的曝光量进行曝光。将固化了的各样品，使用分光光度计（日本分光制、3100），测定 500nm 下的透射率。结果示于表 3。

[0183] (4) 铅笔硬度的测定

[0184] 将上述 [1] 中制作的评价用样品用安装有超高压水银灯的曝光装置，以 3j/cm^2 的曝光量进行曝光，将获得的固化物在下述条件下测定。结果示于表 3。

[0185] 测定器：铅笔硬度计（上岛制作所社制）、

[0186] 负荷：1kg

[0187] 铅笔：三菱铅笔社制、铅笔硬度测定用铅笔、

[0188] 判定：用肉眼判断有无伤痕，基本没有伤痕的结果中最硬的铅笔的硬度作为铅笔硬度。

[0189] (5) 玻璃化转变温度 (Tg) 的测定

[0190] 将上述 [1] 中制作的评价用样品用安装有超高压水银灯的曝光装置，以 3j/cm^2 的曝光量进行曝光，将获得的固化物用 DSC 测定。结果示于表 3。测定条件如下。

[0191] 测定器：リガク社制、Thermo plus DSC8230、

[0192] 升温开始温度：25℃

[0193] 升温速度：每分钟 10℃

[0194] 表 3

[0195]

	配合量							测定值				
	硫醇化合物 (g)		单体 (g)		聚合引发剂 (g)		单体的氨基甲酸酯当量 (%)	双键反应率 (%)	粘附强度 (N/mm^2)	透射率 (%)	铅笔硬度	Tg (℃)
实施例1	TH-1	0.60	M-3	10	I184	0.2	23.0	85	1.7	98.7	3H	>400
2	TH-1	0.26	M-4	10	I184	0.2	19.8	78	2.7	98.7	H	>400
3	TH-1	0.26	M-5	10	I184	0.2	14.9	82	2.5	98.7	3H	>400
4	TH-1	0.39	M-6	10	I184	0.2	17.3	69	1.7	98.6	-	-
5	TH-1	0.21	M-7	10	I184	0.2	16.4	60	3.5	98.4	-	-
6	TH-1	0.42	M-8	10	I184	0.2	29.6	71	1.6	98.9	-	-
7	TH-2	0.54	M-1	10	I184	0.3	19.8	77	0.8	99.2	-	-
8	TH-2	0.43	M-2	10	I184	0.4	29.5	90	1.3	99.3	-	-
9	TH-11	0.25	M-4	10	I184	0.2	19.8	83	1.5	98.3	-	-
10	TH-12	0.39	M-4	10	I184	0.2	19.8	80	2.1	98.4	-	-
11	TH-13	0.27	M-4	10	I184	0.2	19.8	82	2.3	98.9	-	-
12	TH-2	0.28	M-4	10	I184	0.2	19.8	82	2.6	98.8	-	-
13	TH-3	0.27	M-4	10	I184	0.2	19.8	89	2.0	99.2	-	-
14	TH-4	0.48	M-4	10	I184	0.2	19.8	80	2.2	98.8	-	-
15	TH-5	0.59	M-4	10	I184	0.2	19.8	73	2.2	98.6	-	-
16	TH-6	0.27	M-4	10	I184	0.2	19.8	72	1.7	98.7	-	-
17	TH-7	0.27	M-4	10	I184	0.2	19.8	97	2.5	99.3	-	-
18	TH-8	0.35	M-4	10	I184	0.2	19.8	86	2.3	99.0	-	-
19	TH-9	0.33	M-4	10	I184	0.2	19.8	81	1.7	99.0	-	-
20	TH-10	0.25	M-4	10	I184	0.2	19.8	88	2.0	99.0	-	-
21	TH-1	0.14	M-4	10	I184	0.2	19.8	72	1.6	98.8	-	-
22	TH-1	0.55	M-4	10	I184	0.2	19.8	88	2.7	99.1	-	-
23	TH-1	0.27	M-4	10	I184	0.1	19.8	75	1.9	99.0	-	-
24	TH-1	0.27	M-4	10	I184	0.5	19.8	81	2.0	98.4	-	-
比较例1	TH-1	0.20	M-9	10	I184	0.2	-	66	1.2	98.0	-	-
2	TH-1	0.20	M-10	10	I184	0.2	-	56	1.0	98.1	-	-
3	-		M-4	10	I184	0.2	19.8	68	1.8	96.9	-	-
4	-		M-5	10	I184	0.2	14.9	70	1.8	97.1	-	-
5	TH-1	0.20	M-11	10	I184	0.2	7.0	40	-	-	HB	300
6	TH-1	0.20	M-12	10	I184	0.2	7.1	45	-	-	HB	290

[0196] 双键反应率：双键的红外吸收峰强度的变化（曝光后／曝光前）×100

[0197] 粘附强度：在玻璃基板上的粘附强度

[0198] 透射率：500nm 下的透射率

[0199] 在表 3 中，显示了含有烯属不饱和双键的氨基甲酸酯化合物（单体化合物）与硫醇化合物反应了的固化物的烯属不饱和双键的反应率、粘附强度、透射率、铅笔硬度和玻璃化转变温度（Tg）的测定值。

[0200] 根据表 3 所示的测定结果，可知在将实施例 1 ～ 8 与比较例 1、2、5、6 进行比较的情况下，本发明的组合物具有更良好的双键反应性。推定这是由于硫醇基的链转移引起的脱氢，从而产生自由基，以及本发明的含有烯属不饱和双键的氨基甲酸酯化合物的氨酯键

中的活性质子有利于聚合。另外，如果将实施例 9 ～ 20 与比较例 3、4 进行比较，则可知本发明的硫醇化合物有利于双键反应性的提高。

[0201] 另一方面，在粘附强度方面，通过将实施例 2、3 与比较例 3、4 进行比较，可知本发明的硫醇化合物的添加有利于粘附强度的提高。可以认为，这是由于硫醇基发生自由基聚合反应的同时，还发生加成反应。

[0202] 另外，关于透射率，通过将实施例 2、3 与比较例 3、4 进行比较，可知本发明的硫醇化合物的添加有利于透射率的提高。可以认为，这是由于不仅自由基聚合，而且还进行加成反应，因此聚合度不增加，固化物更加无定形地生成，因此结晶区域减少。

[0203] 另外，如比较例 5 和 6 所示那样可知，如果使用氨基甲酸酯当量不充分的物质，则双键反应率差，进而与实施例 1 ～ 3 比较，铅笔硬度、玻璃化转变温度 Tg（耐热性）也差。

[0204] 因此，本发明的含有含烯属不饱和双键的氨基甲酸酯和硫醇化合物的固化性组合物，双键反应性、粘附强度、透射率优异，另外，通过使氨基甲酸酯当量的值最造化，可以提供铅笔硬度、耐热性能也优异的固化物。