



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111315719 B

(45) 授权公告日 2022.12.27

(21) 申请号 201880069073.2

(22) 申请日 2018.10.25

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111315719 A

(43) 申请公布日 2020.06.19

(30) 优先权数据
2017-206993 2017.10.26 JP
2017-213168 2017.11.02 JP
2017-213211 2017.11.02 JP
2017-213229 2017.11.02 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.04.23

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2018/039645 2018.10.25

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/082962 JA 2019.05.02

(73) 专利权人 四国化成工业株式会社
地址 日本香川县

(72) 发明人 奥村尚登 大塚章仁 熊野岳
藤川和之 荒木勇介

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

专利代理师 盛曼 金龙河

(51) Int.Cl.

- C07C 321/22 (2006.01)
- C08K 5/17 (2006.01)
- C08K 5/37 (2006.01)
- C08L 63/00 (2006.01)
- C09J 11/06 (2006.01)
- C09J 163/00 (2006.01)
- C07C 319/02 (2006.01)
- C07C 319/18 (2006.01)
- C07C 321/10 (2006.01)
- C07C 321/14 (2006.01)
- C07D 233/34 (2006.01)
- C07D 235/26 (2006.01)

(56) 对比文件

Akihiko Ishii et al.Syntheses, Structures, and Complexation of cis- and trans-Cycloheptane-1,2-diyl-fused Crown Thioethers ([12]ansS4).《Heteroatom Chemistry》.2011,388-396.
无.639079-99-3.《STN REGISTRY数据库》.2004,1.

审查员 林子婷

权利要求书2页 说明书55页 附图8页

(54) 发明名称

硫醇化合物、其合成方法和该硫醇化合物的利用

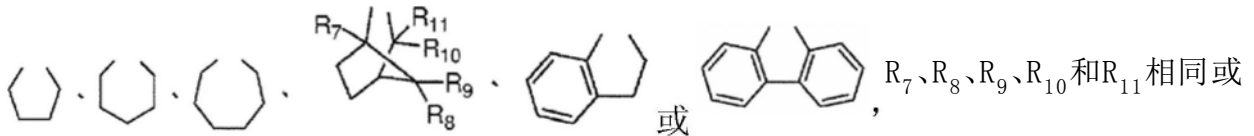
(57) 摘要

本发明的目的在于提供新型硫醇化合物、该硫醇化合物的合成方法、含有该硫醇化合物的固化剂、含有该硫醇化合物和环氧化物的树脂组合物、以及含有该硫醇化合物和分子内具有碳-碳双键的烯属化合物的树脂组合物。此外,本发明的目的在于提供以这些树脂组合物作为成分的粘接剂和密封剂。本发明的硫醇化合物为化学式(I)~化学式(VII)所示的硫醇化合物。

1. 化学式 (I-2) 和化学式 (II) 中的任一化学式所示的硫醇化合物,



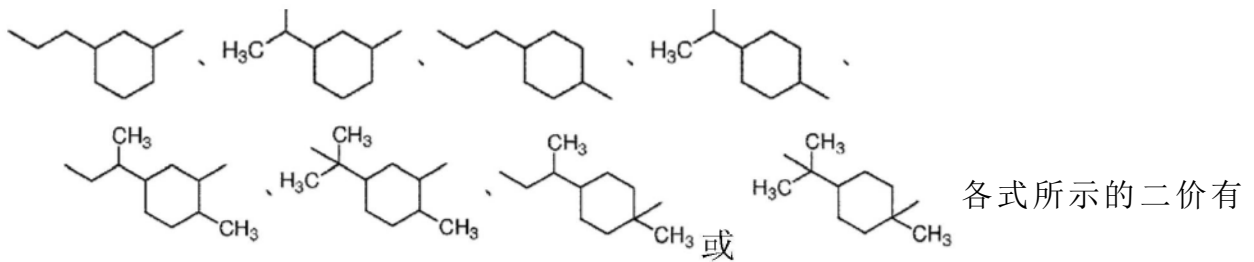
式 (I-2) 中, R_1 相同或不同, 表示碳原子数 1~10 的直链状亚烷基、碳原子数 2~10 的支链状亚烷基或 $\text{-(OCH}_2\text{)}_m\text{-}$ 、 $\text{-(SCH}_2\text{)}_n\text{-}$ 各式所示的二价有机基团, R_6 表示



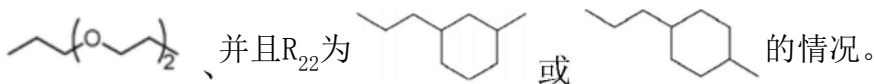
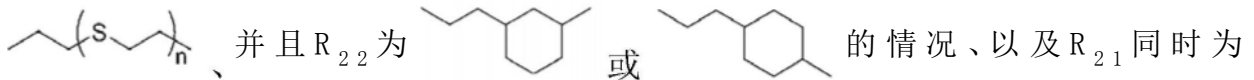
不同, 表示氢原子或甲基, m 表示 1~5 的整数, n 表示 1~5 的整数,



式 (II) 中, R_{21} 相同或不同, 表示碳原子数 1~10 的直链状亚烷基、碳原子数 2~10 的支链状亚烷基或 $\text{-(OCH}_2\text{)}_m\text{-}$ 、 $\text{-(SCH}_2\text{)}_n\text{-}$ 各式所示的二价有机基团, R_{22} 表示



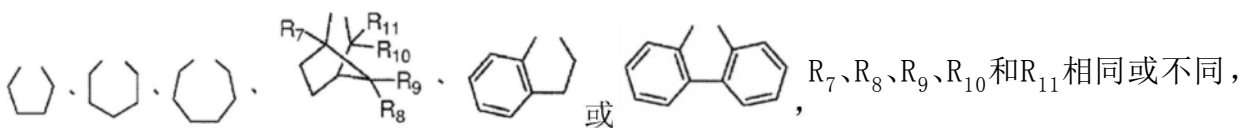
机基团, m 表示 1~5 的整数, n 表示 1~5 的整数, 其中, 式 (II) 不包括 R_{21} 同时为



2. 一种化学式 (I-2) 所示的硫醇化合物的合成方法, 其中, 使化学式 (1-2) 所示的羰基化合物与化学式 (2) 所示的硫醇化合物反应,



式 (I-2) 中, R_1 相同或不同, 表示碳原子数 1~10 的直链状亚烷基、碳原子数 2~10 的支链状亚烷基或 $\text{-(OCH}_2\text{)}_m\text{-}$ 、 $\text{-(SCH}_2\text{)}_n\text{-}$ 各式所示的二价有机基团, R_6 表示

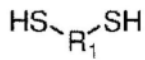


表示氢原子或甲基, m 表示 1~5 的整数, n 表示 1~5 的整数,



(1-2)

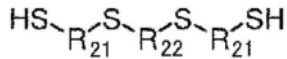
式(1-2)中, R₆与前述相同,



(2)

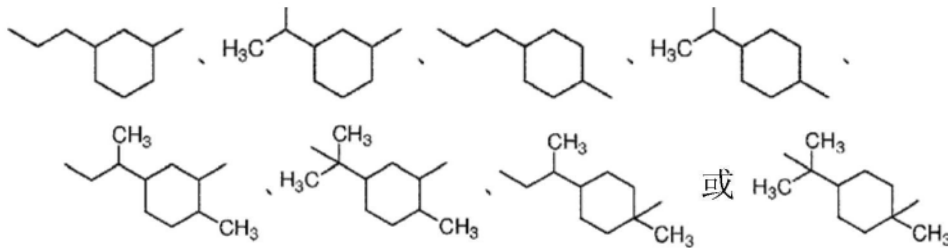
式(2)中, R₁与前述相同。

3. 一种化学式(II)所示的硫醇化合物的合成方法, 其中, 使选自乙烯基环己烯和柠檬烯中的二烯烃化合物与化学式(3)所示的硫醇化合物反应,



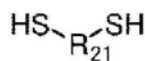
(II)

式(II)中, R₂₁相同或不同, 表示碳原子数1~10的直链状亚烷基、碳原子数2~10的支链状亚烷基或 $\text{-(O-CH}_2\text{)}_m\text{-}$ 、 $\text{-(S-CH}_2\text{)}_n\text{-}$ 各式所示的二价有机基团, R₂₂表示



各式所示的二价有机基团, m表示1~5的整数, n表示1~5的整数, 其中, 式(II)不包括R₂₁同时为

$\text{-(S-CH}_2\text{)}_n\text{-}$ 、并且R₂₂为 或 的情况、以及R₂₁同时为 $\text{-(O-CH}_2\text{)}_2\text{-}$ 、并且R₂₂为 或 的情况,



(3)

式(3)中, R₂₁与前述相同。

4. 一种固化剂, 其含有权利要求1所述的硫醇化合物。

5. 一种树脂组合物, 其含有权利要求1所述的硫醇化合物和环氧化合物。

6. 如权利要求5所述的树脂组合物, 其中, 含有胺类作为固化促进剂。

7. 如权利要求5所述的树脂组合物, 其中, 含有环氧化合物与胺类的反应产物作为固化促进剂。

8. 如权利要求5所述的树脂组合物, 其中, 含有分子内具有一个以上异氰酸酯基的化合物与分子内具有伯氨基和仲氨基中的至少一个的化合物的反应产物作为固化促进剂。

9. 一种树脂组合物, 其含有权利要求1所述的硫醇化合物和分子内具有碳-碳双键的烯属化合物。

10. 一种粘接剂, 其以权利要求5~权利要求9中任一项所述的树脂组合物作为成分。

11. 一种密封剂, 其以权利要求5~权利要求9中任一项所述的树脂组合物作为成分。

硫醇化合物、其合成方法和该硫醇化合物的利用

技术领域

[0001] 本发明涉及新型硫醇化合物、该硫醇化合物的合成方法和该硫醇化合物的利用。

背景技术

[0002] 分子内具有两个以上硫醇基的化合物作为环氧化合物(注:固化前的环氧树脂)的固化剂而已知。

[0003] 例如,在专利文献1中提出了使用聚硫醇化合物作为固化剂、并且含有胺类与环氧化合物的反应产物作为固化促进剂的环氧树脂组合物。该环氧树脂组合物的可使用时间长,而且在较低温度下快速地固化。

[0004] 在专利文献2中提出了含有在分子内具有一个以上异氰酸酯基的异氰酸酯化合物与在分子内具有至少一个伯氨基和/或仲氨基的化合物的反应产物作为固化促进剂的环氧树脂组合物。该环氧树脂组合物的可使用时间也长,具有优良的固化性。

[0005] 另外,在分子内具有两个以上硫醇基的化合物与在分子内具有碳-碳双键的烯属化合物利用聚合引发剂快速地发生高分子化(树脂化),因此,对在各种用途中的利用进行了研究。

[0006] 例如,在专利文献3中,作为硫醇化合物的在分子内具有3个硫醇基的三[(3-巯基丙酰氧基)乙基]异氰脲酸酯与烯属化合物快速地发生反应,得到具有优良的特性的固化物。

[0007] 但是,这些硫醇化合物在分子内具有酯键,因此,在加湿条件下,该酯键通过水解反应而发生分解,所得到的固化物的耐湿性存在问题。

[0008] 除了这些文献以外,还列举专利文献4~8作为记载了与本申请发明相关的发明的文献。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本特开平6-211969号公报

[0012] 专利文献2:日本特开平6-211970号公报

[0013] 专利文献3:日本特开2014-58667号公报

[0014] 专利文献4:日本特表2014-526575号公报

[0015] 专利文献5:美国专利申请公开第2017/0129986号说明书

[0016] 专利文献6:国际公开第2002/036662号

[0017] 专利文献7:美国专利申请公开第2017/0007505号说明书

[0018] 专利文献8:国际公开第1998/58294号

发明内容

[0019] 发明所要解决的问题

[0020] 本发明的目的在于提供新型硫醇化合物、该硫醇化合物的合成方法、含有该硫醇

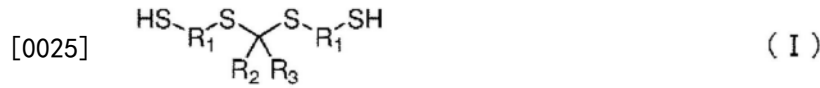
化合物的固化剂、含有该硫醇化合物和环氧化合物的树脂组合物、以及含有该硫醇化合物和分子内具有碳-碳双键的烯属化合物的树脂组合物。

[0021] 此外,本发明的目的在于提供以这些树脂组合物作为成分的粘接剂和密封剂。

[0022] 用于解决问题的方法

[0023] 本发明人为了解决上述问题而反复进行了深入研究,结果发现,利用具有特定结构的硫醇化合物,可以达到期望的目的,从而完成了本发明。

[0024] 即,第一发明为化学式(I)~化学式(VII)中的任一化学式所示的硫醇化合物。

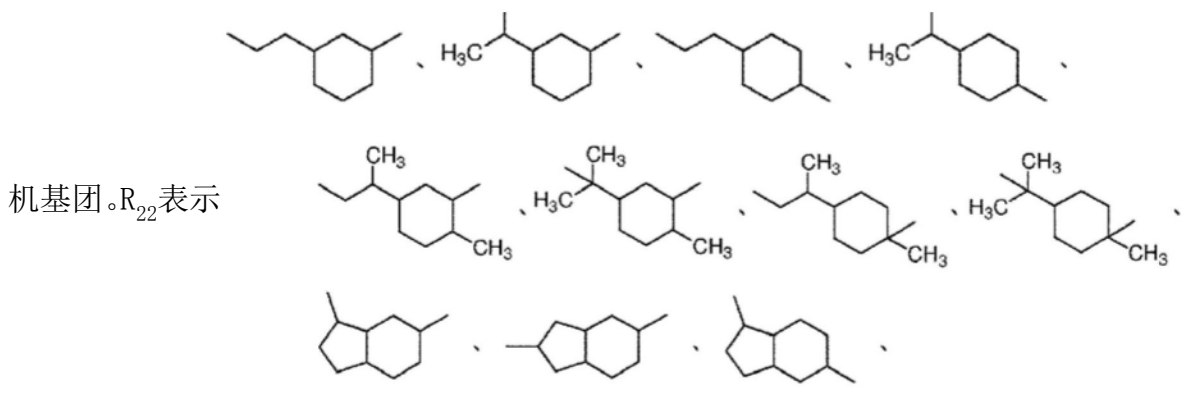


[0026] (式(I)中, R_1 相同或不同,表示碳原子数1~10的直链状亚烷基、碳原子数2~10的支链状亚烷基或 -(O-)_m 、 -(S-)_n 、 $\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$ 、 $\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$ 各式所示的二价有机基团。

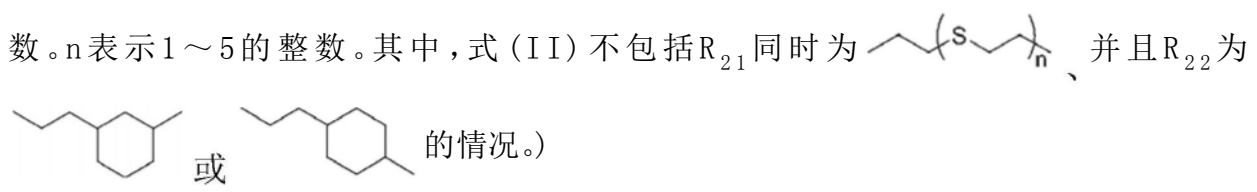
R_2 和 R_3 相同或不同,表示氢原子、碳原子数1~10的直链状烷基、碳原子数3~10的支链状烷基或芳基, R_2 和 R_3 可以连接而形成环。 m 表示1~5的整数。 n 表示1~5的整数。其中,式(I)不包括(1) R_2 和 R_3 同时为氢原子的情况和(2) R_1 同时为 -(O-)_m 、 -(S-)_n 或 $\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$ 、并且 R_2 为甲基、并且 R_3 为甲基或乙基的情况。)



[0028] (式(II)中, R_{21} 相同或不同,表示碳原子数1~10的直链状亚烷基、碳原子数2~10的支链状亚烷基或 -(O-)_m 、 -(S-)_n 、 $\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$ 、 $\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$ 各式所示的二价有机基团。 R_{22} 表示

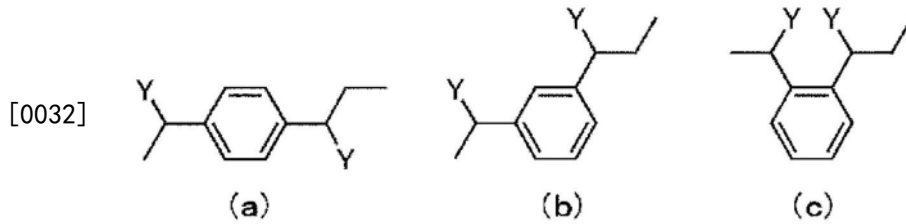


[0029] -(O-)_m 、 -(S-)_n 、 $\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$ 、 $\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$ 各式所示的二价有机基团。 m 表示1~5的整数。 n 表示1~5的整数。其中,式(II)不包括 R_{21} 同时为 -(S-)_n 、并且 R_{22} 为

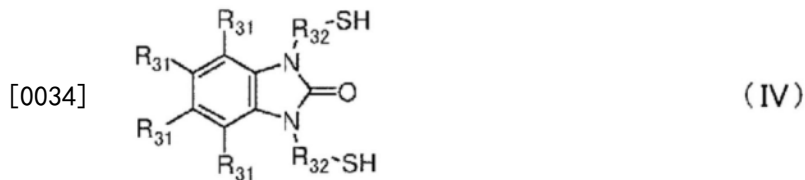




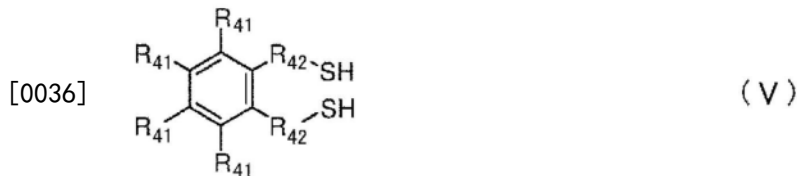
[0031] (式(III)中, R_{31} 相同或不同, 表示氢原子、碳原子数1~10的直链状烷基、碳原子数3~10的支链状烷基或芳基。 R_{32} 相同或不同, 表示碳原子数2~12的直链状亚烷基、碳原子数3~12的支链状亚烷基或以下的化学式(a)~化学式(c)所示的二价有机基团。其中, 式(III)不包括 R_{31} 同时为氢原子、并且 R_{32} 同时为亚乙基的情况。)



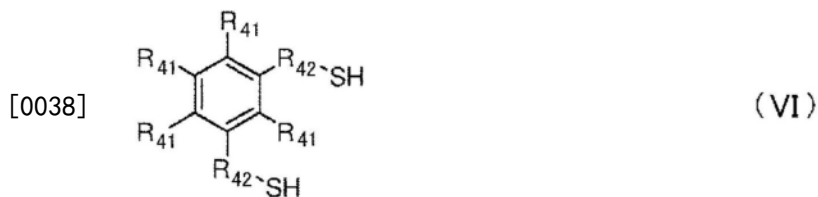
[0033] (式(a)~式(c)中, Y相同或不同, 表示氢原子或甲基。)



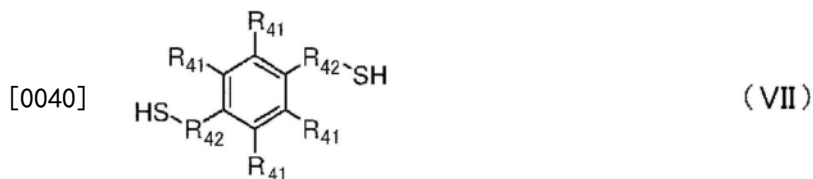
[0035] (式(IV)中, R_{31} 和 R_{32} 与前述相同。)



[0037] (式(V)中, R_{41} 相同或不同, 表示氢原子、碳原子数1~10的直链状烷基、碳原子数3~10的支链状烷基或芳基。 R_{42} 相同或不同, 表示二价有机基团。其中, 式(V)不包括 R_{41} 同时为氢原子、并且 R_{42} 同时为亚甲基或亚乙基的情况。)

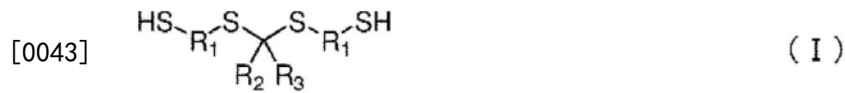


[0039] (式(VI)中, R_{41} 和 R_{42} 与前述相同。其中, 式(VI)不包括 R_{41} 同时为氢原子、并且 R_{42} 同时为亚甲基或亚乙基的情况。)



[0041] (式(VII)中, R_{41} 和 R_{42} 与前述相同。其中, 式(VII)不包括 R_{41} 同时为氢原子、并且 R_{42} 同时为亚甲基、亚乙基或1,3-亚丙基的情况。)

[0042] 第二发明为化学式 (I) 所示的硫醇化合物的合成方法, 其中, 使化学式 (1) 所示的羰基化合物与化学式 (2) 所示的硫醇化合物反应。



[0044] (式 (I) 中, R_1 相同或不同, 表示碳原子数 1~10 的直链状亚烷基、碳原子数 2~10 的支链状亚烷基或 $\text{---}(\text{OCH}_2)_m\text{---}$ 、 $\text{---}(\text{SCH}_2)_n\text{---}$ 、 --- 各式所示的二价有机基团。 R_2 和 R_3 相同或不同, 表示氢原子、碳原子数 1~10 的直链状烷基、碳原子数 3~10 的支链状烷基或芳基, R_2 和 R_3 可以连接而形成环。 m 表示 1~5 的整数。 n 表示 1~5 的整数。其中, 式 (I) 不包括 (1) R_2 和 R_3 同时为氢原子的情况和 (2) R_1 同时为 $\text{---}(\text{OCH}_2)_m\text{---}$ 、 $\text{---}(\text{SCH}_2)_n\text{---}$ 或 --- 、并且 R_2 为甲基、并且 R_3 为甲基或乙基的情况。)



[0046] (式 (1) 中, R_2 和 R_3 与前述相同。其中, 式 (1) 不包括 R_2 和 R_3 同时为氢原子的情况。)

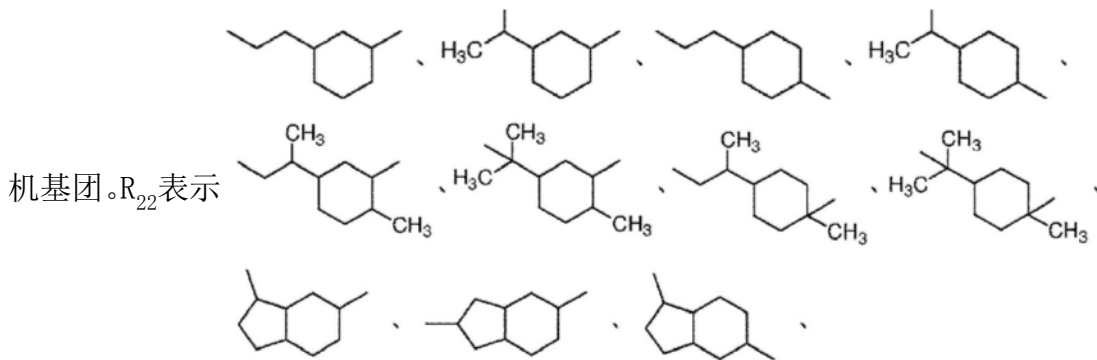


[0048] (式 (2) 中, R_1 与前述相同。)

[0049] 第三发明为化学式 (II) 所示的硫醇化合物的合成方法, 其中, 使选自乙烯基环己烯、柠檬烯、四氢茛和双环戊二烯中的二烯烃化合物与化学式 (3) 所示的硫醇化合物反应。



[0051] (式 (II) 中, R_{21} 相同或不同, 表示碳原子数 1~10 的直链状亚烷基、碳原子数 2~10 的支链状亚烷基或 $\text{---}(\text{OCH}_2)_m\text{---}$ 、 $\text{---}(\text{SCH}_2)_n\text{---}$ 、 --- 、 --- 各式所示的二价有机基团。 R_{22} 表示



[0052] --- 各式所示的二价有机基团。 m 表示 1~5 的整数。 n 表示 1~5 的整数。其中, 式 (II) 不包括 R_{21} 同时为 $\text{---}(\text{SCH}_2)_n\text{---}$ 、并且 R_{22} 为 --- 或 --- 的情况。)

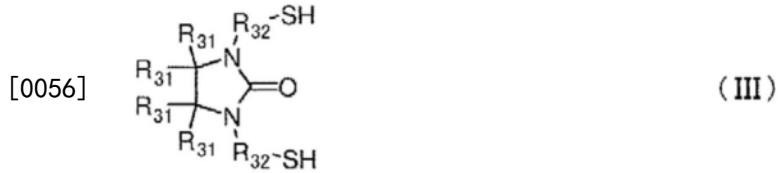
[0052] --- 各式所示的二价有机基团。 m 表示 1~5 的整数。 n 表示 1~5 的整数。其中, 式 (II) 不包括 R_{21} 同时为 $\text{---}(\text{SCH}_2)_n\text{---}$ 、并且 R_{22} 为 --- 、

--- 或 --- 的情况。)

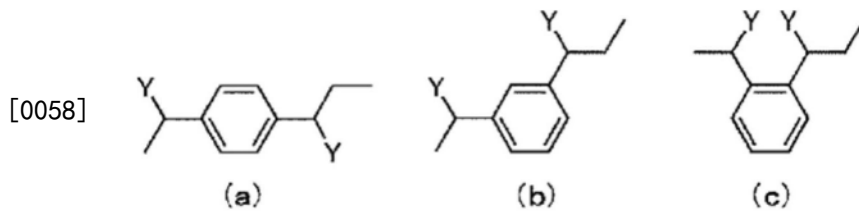


[0054] (式(3)中, R_{21} 与前述相同。)

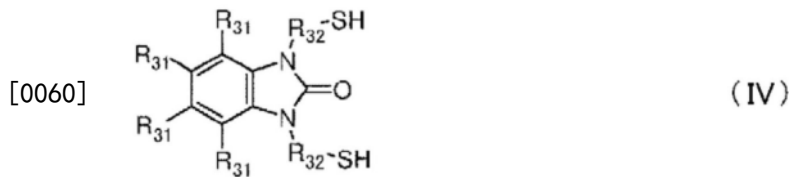
[0055] 第四发明为化学式(III)或化学式(IV)所示的硫醇化合物的合成方法,其中,使化学式(4)或化学式(5)所示的二烯烃化合物与硫代乙酸或硫代苯甲酸反应。



[0057] (式(III)中, R_{31} 相同或不同,表示氢原子、碳原子数1~10的直链状烷基、碳原子数3~10的支链状烷基或芳基。 R_{32} 相同或不同,表示碳原子数2~12的直链状亚烷基、碳原子数3~12的支链状亚烷基或以下的化学式(a)~化学式(c)所示的二价有机基团。其中,式(III)不包括 R_{31} 同时为氢原子、并且 R_{32} 同时为亚乙基的情况。)



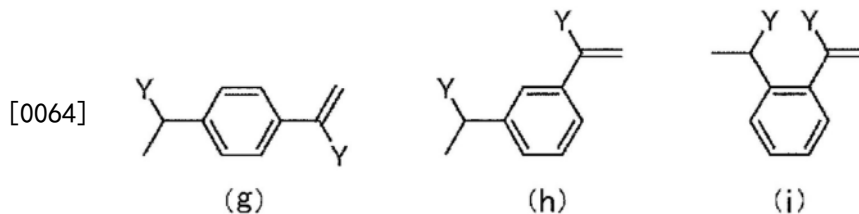
[0059] (式(a)~式(c)中, Y相同或不同,表示氢原子或甲基。)



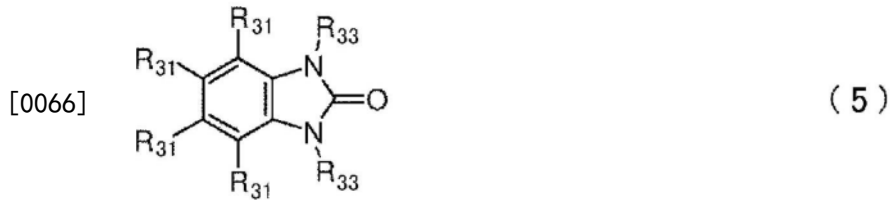
[0061] (式(IV)中, R_{31} 和 R_{32} 与前述相同。)



[0063] (式(4)中, R_{31} 与前述相同。 R_{33} 相同或不同,表示碳原子数2~12的直链状烯基、碳原子数3~12的支链状烯基或以下的化学式(g)~化学式(i)所示的有机基团。其中,式(4)不包括 R_{31} 同时为氢原子、并且 R_{33} 同时为乙烯基的情况。)

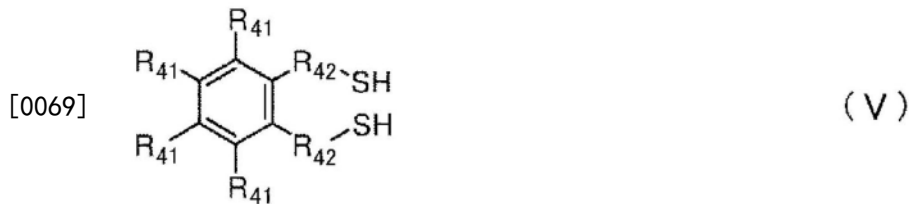


[0065] (式(g)~式(i)中, Y与前述相同。)

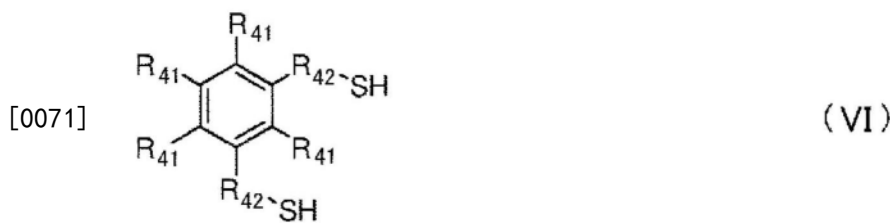


[0067] (式(5)中, R_{31} 和 R_{33} 与前述相同。)

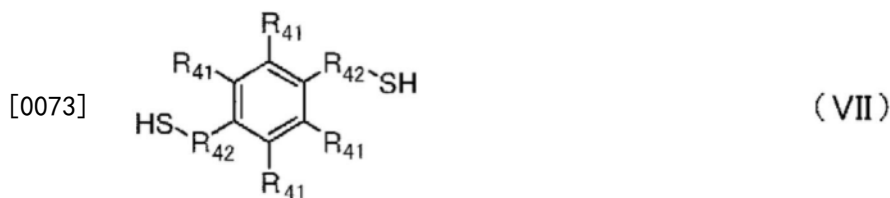
[0068] 第五发明为化学式(V)、化学式(VI)或化学式(VII)所示的硫醇化合物的合成方法,其中,使化学式(6)、化学式(7)或化学式(8)所示的二烯烃化合物与硫代乙酸或硫代苯甲酸反应。



[0070] (式(V)中, R_{41} 相同或不同,表示氢原子、碳原子数1~10的直链状烷基、碳原子数3~10的支链状烷基或芳基。 R_{42} 相同或不同,表示二价有机基团。其中,式(V)不包括 R_{41} 同时为氢原子、并且 R_{42} 同时为亚甲基或亚乙基的情况。)



[0072] (式(VI)中, R_{41} 和 R_{42} 与前述相同。其中,式(VI)不包括 R_{41} 同时为氢原子、并且 R_{42} 同时为亚甲基或亚乙基的情况。)



[0074] (式(VII)中, R_{41} 和 R_{42} 与前述相同。其中,式(VII)不包括 R_{41} 同时为氢原子、并且 R_{42} 同时为亚甲基、亚乙基或1,3-亚丙基的情况。)



[0076] (式(6)中, R_{41} 与前述相同。 R_{43} 相同或不同,表示具有双键的有机基团。其中,式(6)不包括 R_{41} 同时为氢原子、并且 R_{43} 同时为乙烯基的情况。)



[0078] (式(7)中, R_{41} 和 R_{43} 与前述相同。其中, 式(7)不包括 R_{41} 同时为氢原子、并且 R_{43} 同时为乙烯基的情况。)



[0080] (式(8)中, R_{41} 和 R_{43} 与前述相同。其中, 式(8)不包括 R_{41} 同时为氢原子、并且 R_{43} 同时为乙烯基或烯丙基的情况。)

[0081] 第六发明为一种固化剂, 其含有第一发明的硫醇化合物。

[0082] 第七发明为一种树脂组合物(以下有时称为“第一树脂组合物”), 其含有第一发明的硫醇化合物和环氧化合物。

[0083] 第八发明为如第七发明所述的树脂组合物, 其中, 含有胺类作为固化促进剂。

[0084] 第九发明为如第七发明所述的树脂组合物, 其中, 含有环氧化合物与胺类的反应产物作为固化促进剂。

[0085] 第十发明为如第七发明所述的树脂组合物, 其中, 含有分子内具有一个以上异氰酸酯基的化合物与分子内具有伯氨基和仲氨基中的至少一个的化合物的反应产物作为固化促进剂。

[0086] 第十一发明为一种树脂组合物(以下有时称为“第二树脂组合物”), 其含有第一发明的硫醇化合物和分子内具有碳-碳双键的烯属化合物。

[0087] 第十二发明为一种粘接剂, 其以第七发明~第十一发明中任一项所述的树脂组合物作为成分。

[0088] 第十三发明为一种密封剂, 其以第七发明~第十一发明中任一项所述的树脂组合物作为成分。

[0089] 发明效果

[0090] 本发明的硫醇化合物为在分子内具有两个以上硫醚键的新型化合物、具有咪唑啉酮环或苯并咪唑啉酮环的新型化合物或具有苯环的新型化合物。这样的硫醇化合物被期待作为各种含硫化合物的中间原料、树脂的固化剂有用。另外, 本发明的硫醇化合物被期待为低挥发性, 被期待与环氧化合物或烯属化合物等的相容性优良(低结晶性)。

[0091] 另外, 本发明的硫醇化合物在分子内不具有酯键, 因此, 在作为树脂的原料使用的情况下, 与使用以往的聚硫醇化合物的情况相比, 可期待提供耐水解性优良的固化物。另外, 可期待提供低弹性的固化物。

[0092] 此外, 可期待本发明的粘接剂和密封剂的耐湿性等优良。

附图说明

- [0093] 图1是实施例1-1中得到的浅黄色液体的IR谱图。
 [0094] 图2是实施例1-7中得到的无色液体的IR谱图。
 [0095] 图3是实施例2-1中得到的浅黄色液体的IR谱图。
 [0096] 图4是实施例3-1中得到的黄色液体的IR谱图。
 [0097] 图5是实施例3-2中得到的黄色液体的IR谱图。
 [0098] 图6是实施例4-1中得到的黄色液体的IR谱图。
 [0099] 图7是实施例4-7中得到的黄色液体的IR谱图。
 [0100] 图8是实施例4-8中得到的褐色液体的IR谱图。

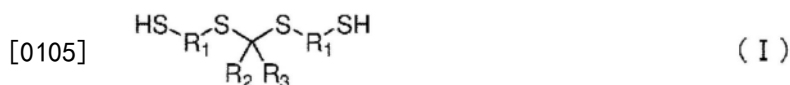
具体实施方式

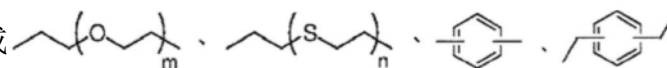
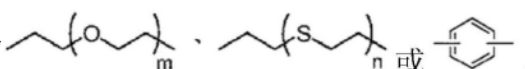
[0101] 本发明的硫醇化合物为下述所示的化学式(I)~化学式(VII)中的任一化学式所示的硫醇化合物。

[0102] 以下,对于本发明的硫醇化合物,按化学式(I)所示的硫醇化合物(第一实施方式)、化学式(II)所示的硫醇化合物(第二实施方式)、化学式(III)或化学式(IV)所示的硫醇化合物(第三实施方式)、化学式(V)、化学式(VI)或化学式(VII)所示的硫醇化合物(第四实施方式)的顺序进行说明。

[0103] (第一实施方式)

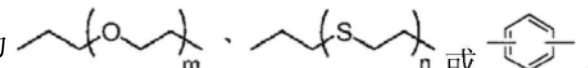
[0104] 第一实施方式的硫醇化合物为某种羰基化合物与硫醇化合物的反应产物,由下述化学式(I)表示。

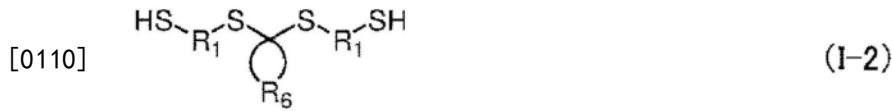


[0106] (式(I)中, R_1 相同或不同,表示碳原子数1~10的直链状亚烷基、碳原子数2~10的支链状亚烷基或  各式所示的二价有机基团。 R_2 和 R_3 相同或不同,表示氢原子、碳原子数1~10的直链状烷基、碳原子数3~10的支链状烷基或芳基, R_2 和 R_3 可以连接而形成环。 m 表示1~5的整数。 n 表示1~5的整数。其中,式(I)不包括(1) R_2 和 R_3 同时为氢原子的情况和(2) R_1 同时为 、并且 R_2 为甲基、并且 R_3 为甲基或乙基的情况。)

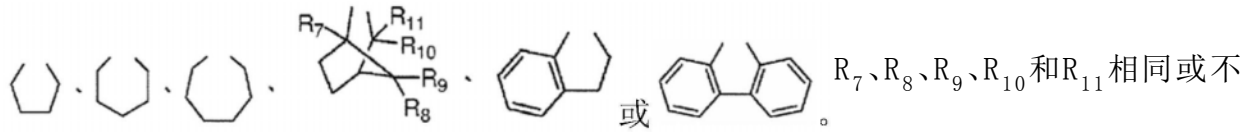
[0107] 化学式(I)所示的硫醇化合物包括化学式(I-1)所示的硫醇化合物和化学式(I-2)所示的硫醇化合物。



[0109] (式(I-1)中, R_1 与前述相同。 R_4 和 R_5 相同或不同,表示氢原子、碳原子数1~10的直链状烷基、碳原子数3~10的支链状烷基或芳基。其中,式(I-1)不包括(1) R_4 和 R_5 同时为氢原子的情况和(2) R_1 同时为 、并且 R_4 为甲基、并且 R_5 为甲基或乙基的情况。)



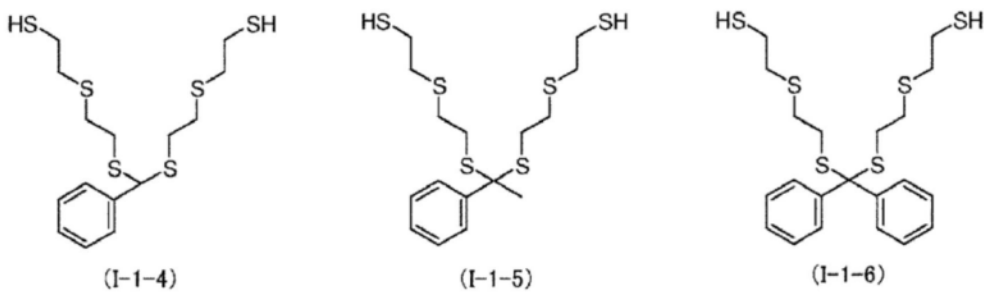
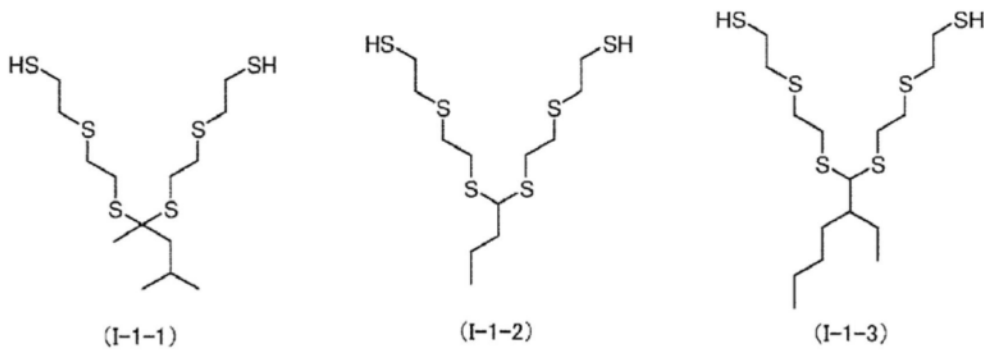
[0111] (式(I-2)中, R₁与前述相同。R₆表示



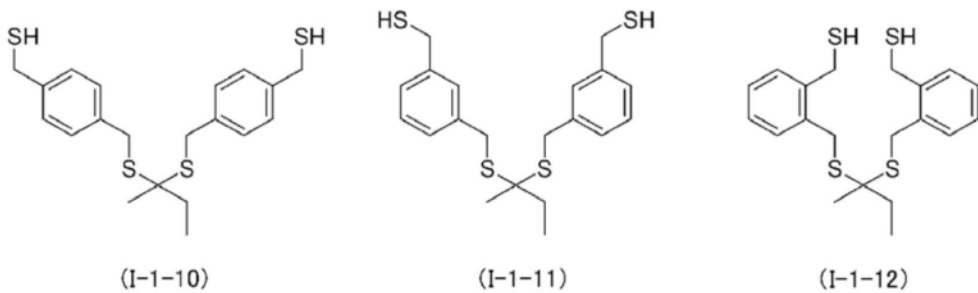
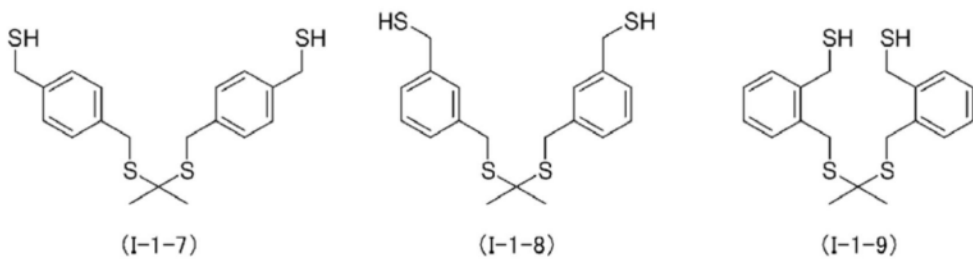
同,表示氢原子或甲基。)

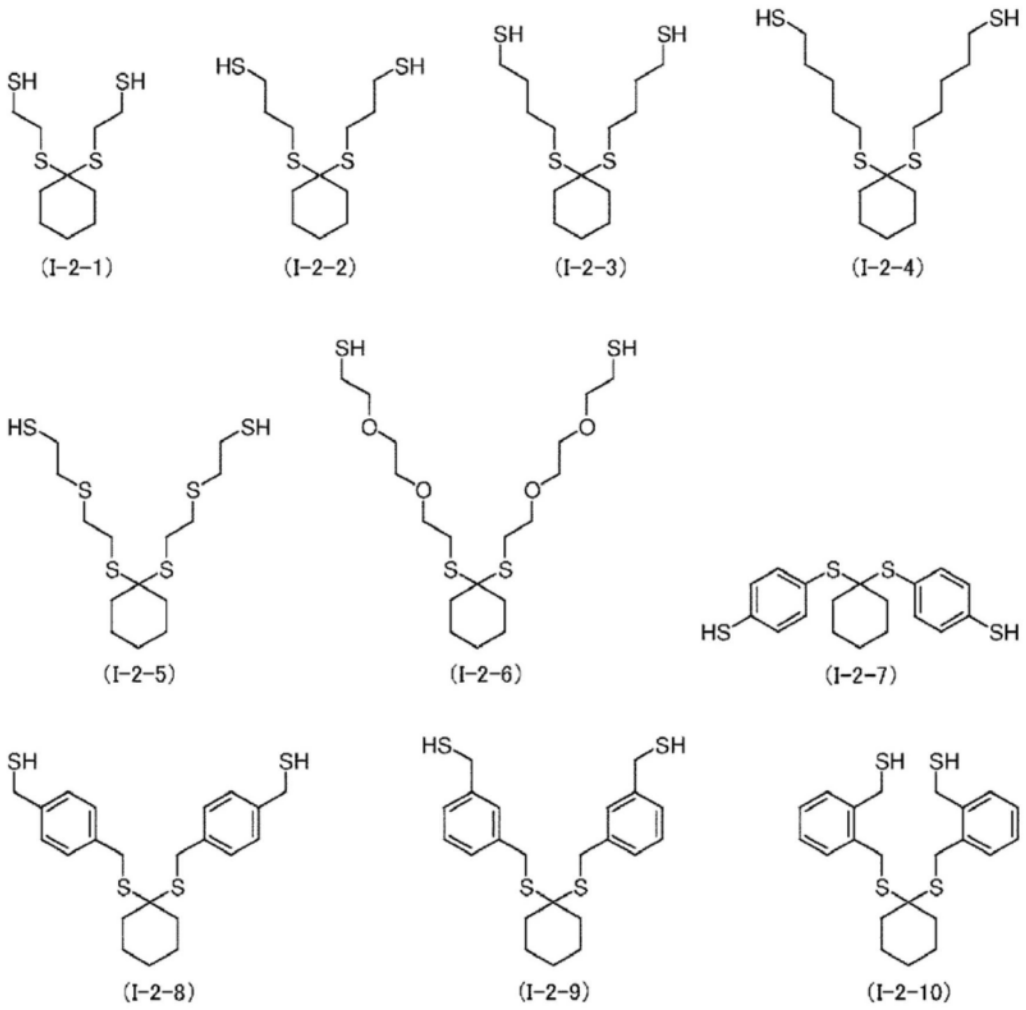
[0112] 作为化学式(I-1)所示的硫醇化合物,可以列举例如化学式(I-1-1)~化学式(I-1-12)所示的硫醇化合物。

[0113] 另外,作为化学式(I-2)所示的硫醇化合物,可以列举例如化学式(I-2-1)~化学式(I-2-17)所示的硫醇化合物。

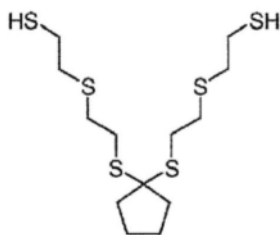


[0114]

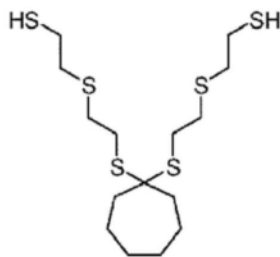




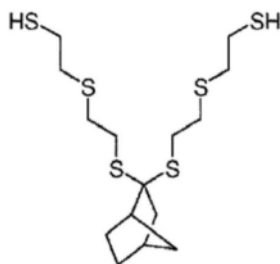
[0115]



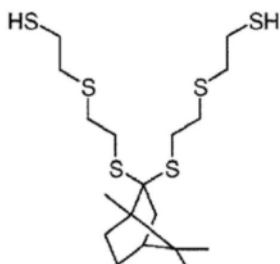
(I-2-11)



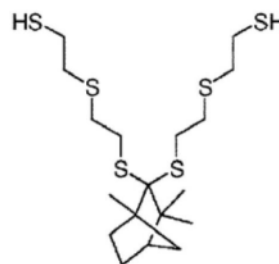
(I-2-12)



(I-2-13)

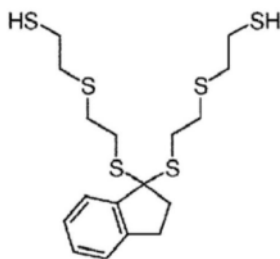


(I-2-14)

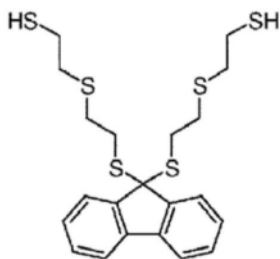


(I-2-15)

[0116]



(I-2-16)



(I-2-17)

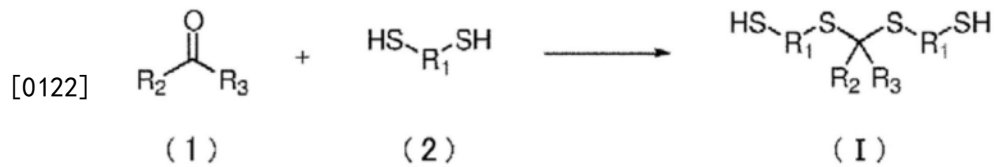
[0117] 需要说明的是,第一实施方式中,化学式(I)中出现的 R_2 和 R_3 如前所述相同或不同,表示氢原子、碳原子数1~10的直链状烷基、碳原子数3~10的支链状烷基或芳基, R_2 和 R_3 可以连接而形成环。作为第一实施方式的硫醇化合物,优选 R_2 和 R_3 连接而形成环的化合物(即,化学式(I-2)所示的硫醇化合物)、以及 R_2 和 R_3 中的至少一个为苯基的化合物。需要说明的是,作为化学式(I-2)所示的硫醇化合物,更优选在分子内具有环己烷环的化合物(例如,化学式(I-2-1)~化学式(I-2-10)所示的化合物)。

[0118] 第一实施方式中,作为芳基,可以列举例如苯基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、2,3-二甲苯基、2,4-二甲苯基、2,5-二甲苯基、2,6-二甲苯基、3,4-二甲苯基、3,5-二甲苯基、2,4,6-三甲基苯基、2,3,5-三甲基苯基、2,3,6-三甲基苯基、2,4,5-三甲基苯基、2,3,5,6-四甲基苯基、1-萘基、2-萘基等。

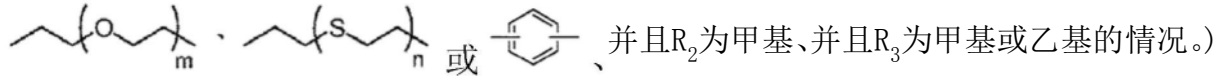
[0119] 第一实施方式的硫醇化合物可以通过使化学式(1)所示的羰基化合物与化学式(2)所示的硫醇化合物反应来合成(参考反应图解(A))。

[0120] 该合成反应的实施中,为了促进反应,可以使用酸催化剂(A)。另外,为了使反应顺利进行,可以使用反应溶剂(B)。

[0121] 反应图解(A)



[0123] (反应图解(A)中的各式中, R_1 、 R_2 和 R_3 与前述相同。其中,式(1)不包括 R_2 和 R_3 同时为氢原子的情况,另外,式(I)不包括(1) R_2 和 R_3 同时为氢原子的情况和(2) R_1 同时为



[0124] 化学式(1)所示的羰基化合物包括化学式(1-1)所示的羰基化合物和化学式(1-2)所示的羰基化合物。



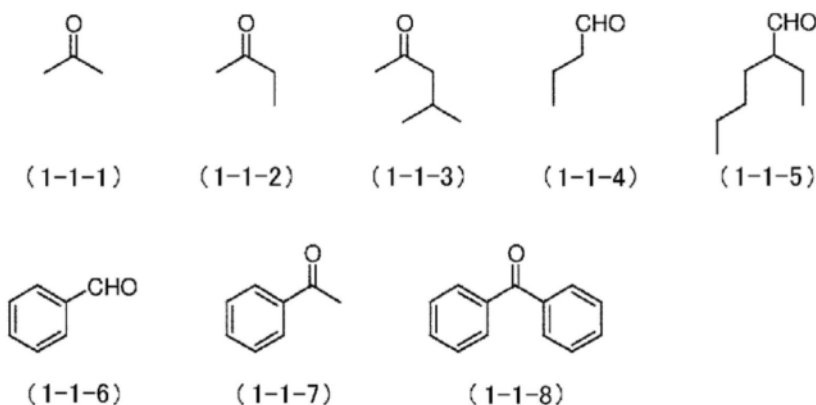
[0126] (式(1-1)中, R_4 和 R_5 与前述相同。其中,式(1-1)不包括 R_4 和 R_5 同时为氢原子的情况。)



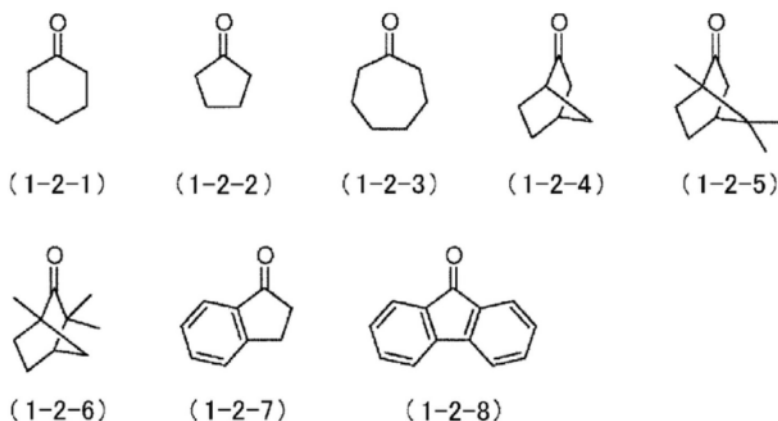
[0128] (式(1-2)中, R_6 与前述相同。)

[0129] 作为化学式(1-1)所示的羰基化合物,可以列举例如化学式(1-1-1)~化学式(1-1-8)所示的羰基化合物。

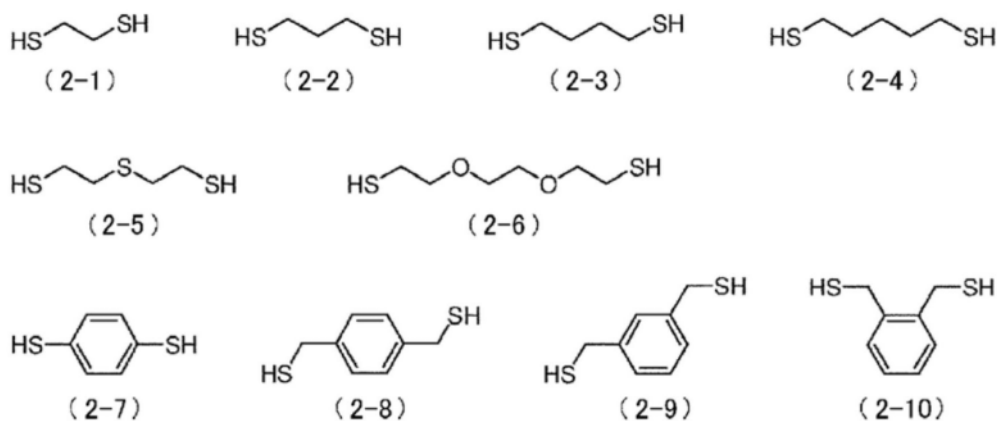
[0130] 另外,作为化学式(1-2)所示的羰基化合物,可以列举例如化学式(1-2-1)~化学式(1-2-8)所示的羰基化合物。



[0131]



[0132] 作为化学式(2)所示的硫醇化合物,可以列举例如化学式(2-1)~化学式(2-10)所示的硫醇化合物。需要说明的是,通过将上述硫醇化合物组合使用,可以合成上述化学式(I)中的 R_1 相互不同的硫醇化合物。



[0133]

[0134] 化学式(2)所示的硫醇化合物的使用量(投入量)优选相对于羰基化合物的使用量(投入量)设定为2~100倍摩尔的范围内的适当比例。

[0135] 作为酸催化剂(A),可以列举例如氟化氢(氢氟酸)、氯化氢(盐酸)、溴化氢(氢溴酸)、碘化氢(氢碘酸)、碳酸、甲酸、乙酸、苯甲酸、草酸、柠檬酸、磷酸、六氟磷酸、硝酸、硫酸、甲磺酸、甲苯磺酸、三氟甲磺酸、硼酸、三氟化硼、四氟硼酸等,可以将它们组合使用。

[0136] 酸催化剂(A)的使用量(投入量)优选相对于羰基化合物的使用量(投入量)设定为0.001~10倍摩尔的范围内的适当比例。

[0137] 作为反应溶剂(B),可以列举例如水、甲醇、乙醇、丙醇、2-丙醇、丁醇、乙酸乙酯、乙

酸丙酯、乙酸丁酯、四氢呋喃、二氧杂环己烷、乙腈、苯、甲苯、二甲苯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲亚砜、六甲基磷酸三酰胺等溶剂。作为反应溶剂(B),可以将它们组合使用。

[0138] 该合成反应的反应温度优选设定为0~200℃的范围。另外,反应时间根据所设定的反应温度而适当设定,优选设定为1~72小时的范围。

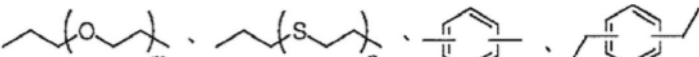
[0139] 该合成反应结束后,可以利用例如基于反应溶剂的馏去进行的反应液的浓缩、溶剂萃取法等方法从所得到的反应液(反应混合物)中提取出作为目标物的第一实施方式的硫醇化合物。

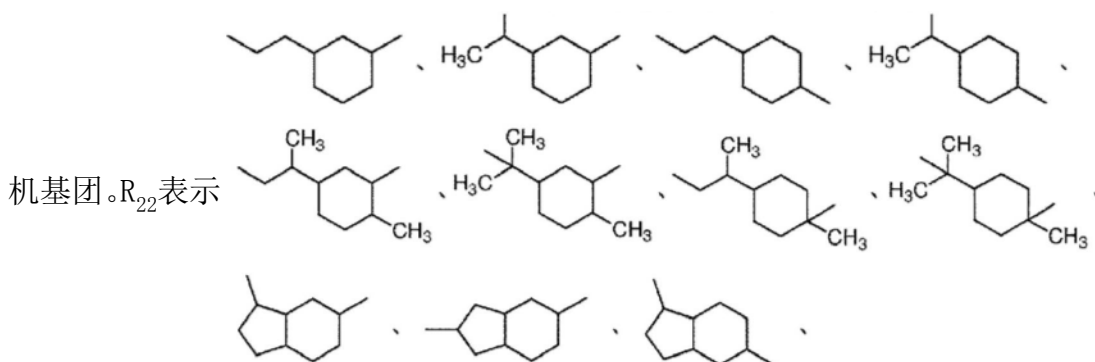
[0140] 进而,可以根据需要使用利用水等的洗涤、活性炭处理、硅胶柱色谱等方法来进行纯化。

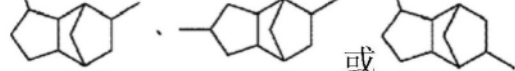
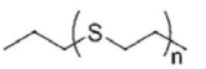
[0141] (第二实施方式)

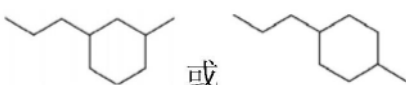
[0142] 第二实施方式的硫醇化合物为某种二烯烃化合物与硫醇化合物的反应产物,由下述化学式(II)表示。



[0144] (式(II)中, R_{21} 相同或不同,表示碳原子数1~10的直链状亚烷基、碳原子数2~10的支链状亚烷基或  各式所示的二价有机基团。 R_{22} 表示



[0145]  各式所示的二价有机基团。 m 表示1~5的整数。 n 表示1~5的整数。其中,式(II)不包括 R_{21} 同时为  并且 R_{22} 为

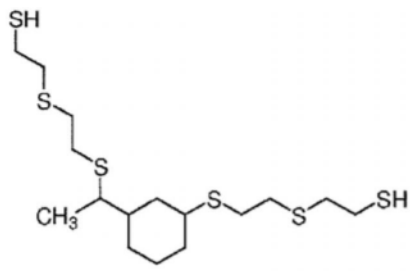
 的情况。)

[0146] 化学式(II)所示的硫醇化合物可以优选通过使选自乙烯基环己烯、柠檬烯、四氢茛和双环戊二烯中的二烯烃化合物与化学式(3)所示的硫醇化合物反应来合成。

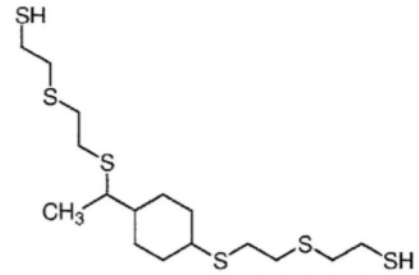


[0148] (式(3)中, R_{21} 与前述相同。)

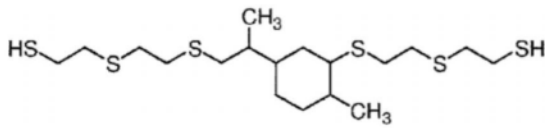
[0149] 作为化学式(II)所示的硫醇化合物,可以列举例如化学式(II-1)~化学式(II-39)所示的硫醇化合物。



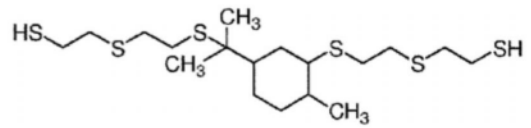
(II-1)



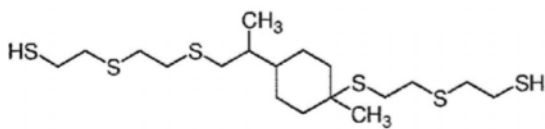
(II-2)



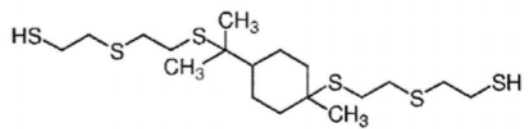
(II-3)



(II-4)

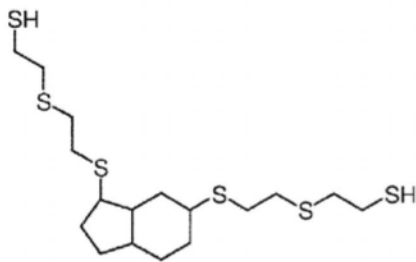


(II-5)

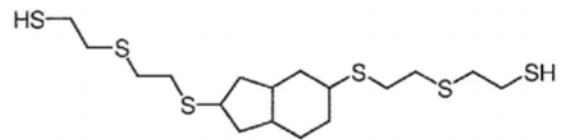


(II-6)

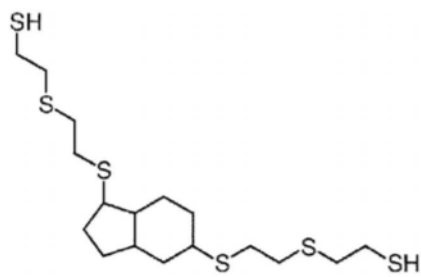
[0150]



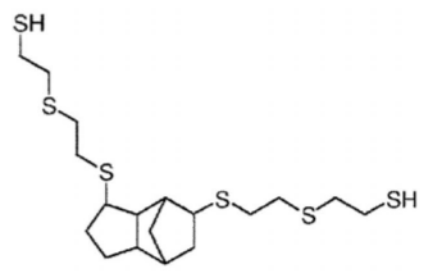
(II-7)



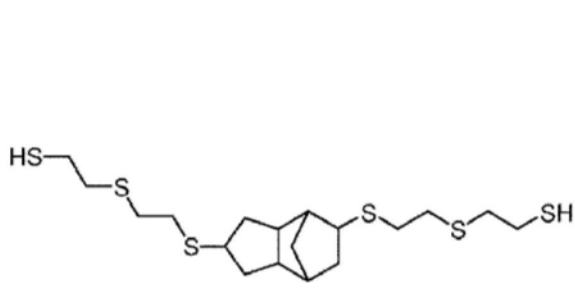
(II-8)



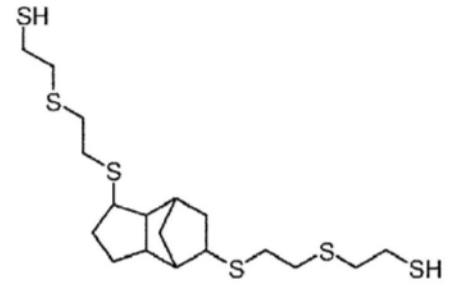
(II-9)



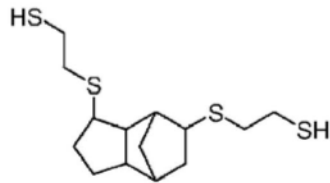
(II-10)



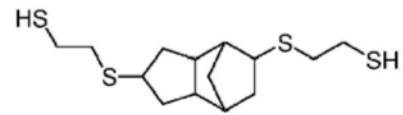
(II-11)



(II-12)

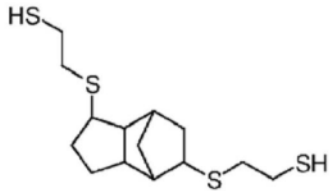


(II-13)

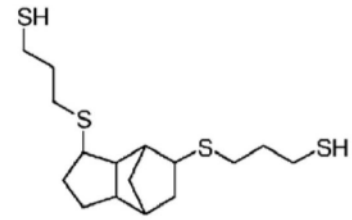


(II-14)

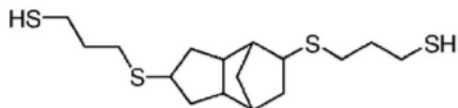
[0151]



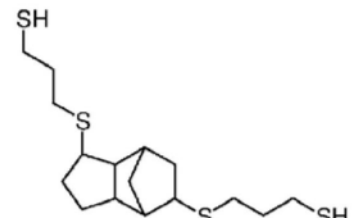
(II-15)



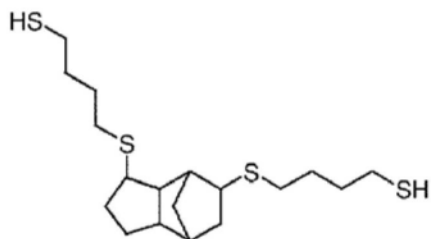
(II-16)



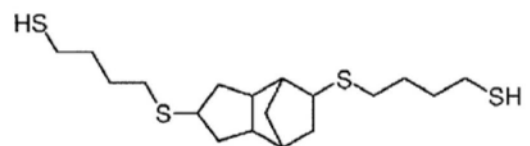
(II-17)



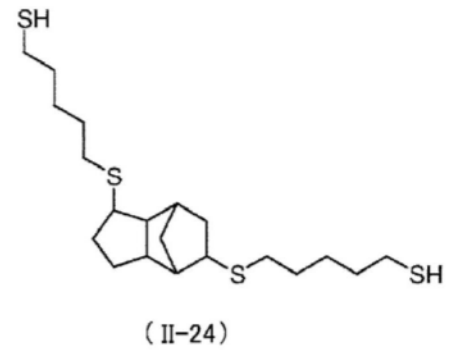
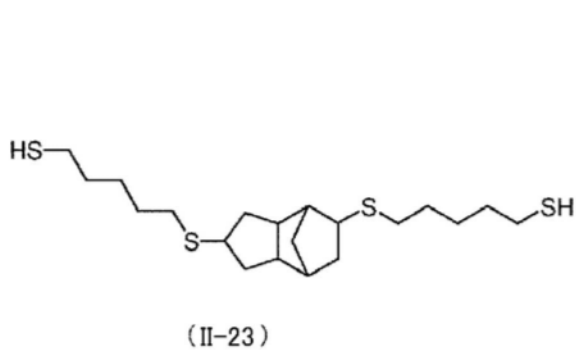
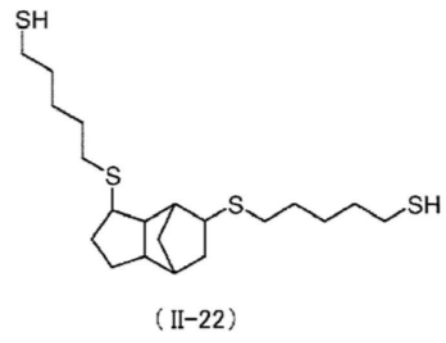
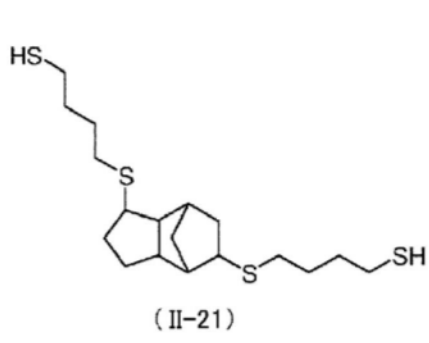
(II-18)



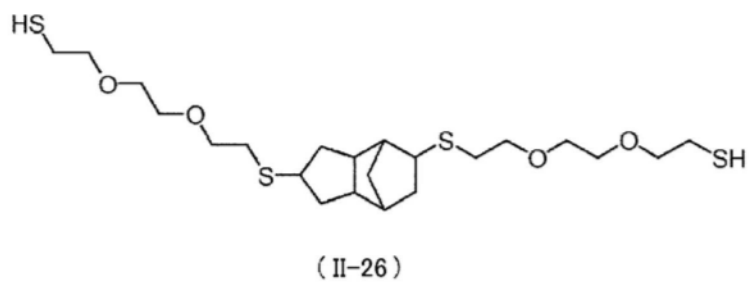
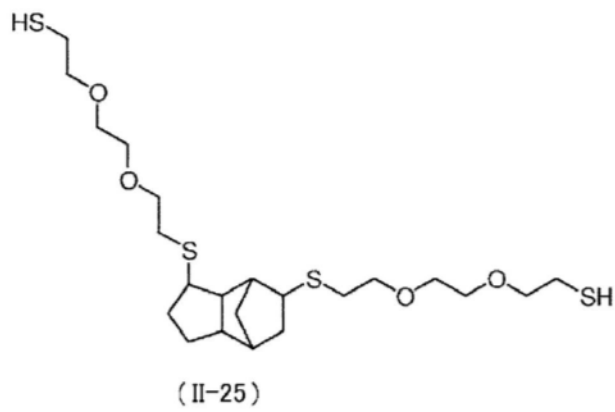
(II-19)

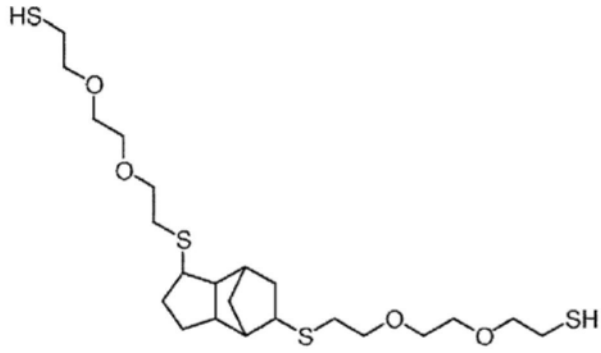


(II-20)

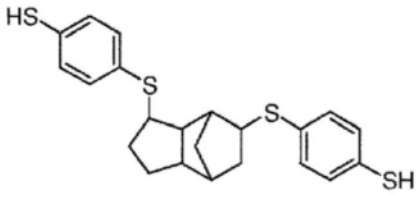


[0152]

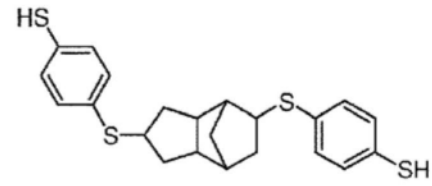




(II-27)

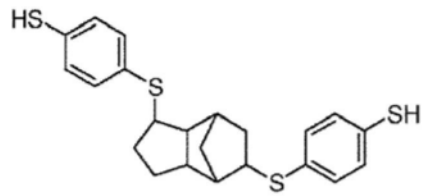


(II-28)

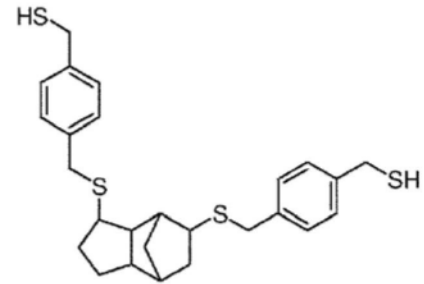


(II-29)

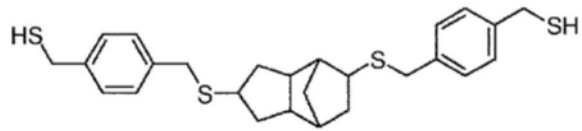
[0153]



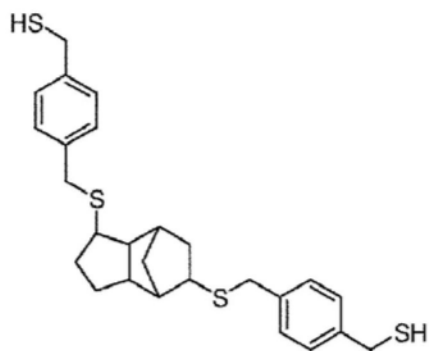
(II-30)



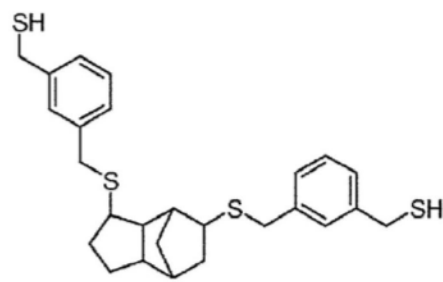
(II-31)



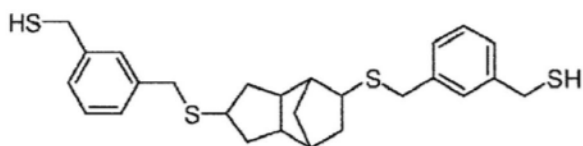
(II-32)



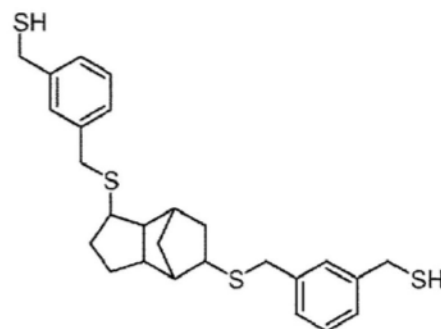
(II-33)



(II-34)

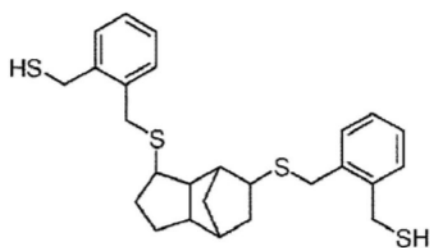


(II-35)

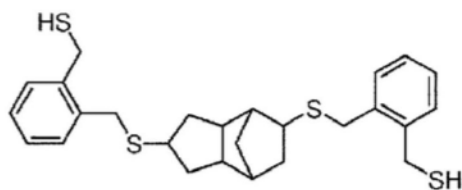


(II-36)

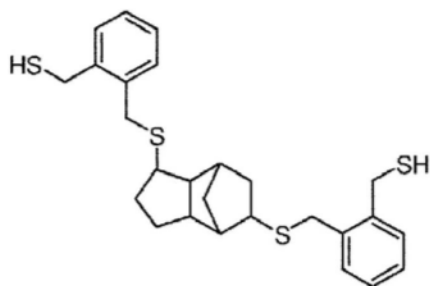
[0154]



(II-37)

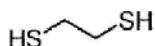


(II-38)



(II-39)

[0155] 作为上述的化学式(3)所示的硫醇化合物,可以列举例如化学式(3-1)~化学式(3-10)所示的硫醇化合物。需要说明的是,通过将上述硫醇化合物组合使用,可以合成上述化学式(II)中的 R_{21} 相互不同的硫醇化合物。



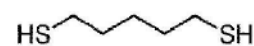
(3-1)



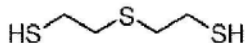
(3-2)



(3-3)



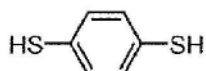
(3-4)



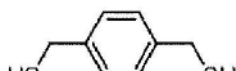
(3-5)



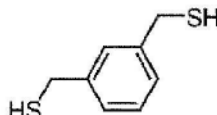
(3-6)



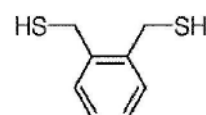
(3-7)



(3-8)



(3-9)



(3-10)

[0157] 化学式(3)所示的硫醇化合物的使用量(投入量)优选相对于二烯烃化合物的使用量(投入量)设定为2~100倍摩尔的范围内的适当比例。

[0158] 第二实施方式的硫醇化合物的合成反应中,为了促进反应,可以使用自由基引发剂(C)。另外,为了使反应顺利进行,可以使用反应溶剂(B)。

[0159] 作为自由基引发剂(C),可以列举例如偶氮二异丁腈、叔己基过氧化异丙基单碳酸酯、叔己基过氧化2-乙基己酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化2-乙基己酸酯、叔丁基过氧化特戊酸酯、叔己基过氧化特戊酸酯、叔丁基过氧化新癸酸酯、叔己基过氧化新癸酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化新癸酸酯、1,1-双(叔己基过氧化)环己烷、过氧化苯甲酰、3,5,5-三甲基过氧化己酰、过氧化月桂酰、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、二甲基2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)等。

[0160] 自由基引发剂(C)的使用量(投入量)优选相对于二烯烃化合物的使用量(投入量)设定为0.0001~10倍摩尔的范围内的适当比例。

[0161] 作为反应溶剂(B),可以列举例如水、甲醇、乙醇、丙醇、2-丙醇、丁醇、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、四氢呋喃、二氧杂环己烷、乙腈、苯、甲苯、二甲苯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲亚砷、六甲基磷酸三酰胺等溶剂。作为反应溶剂(B),可以将它们组合使用。

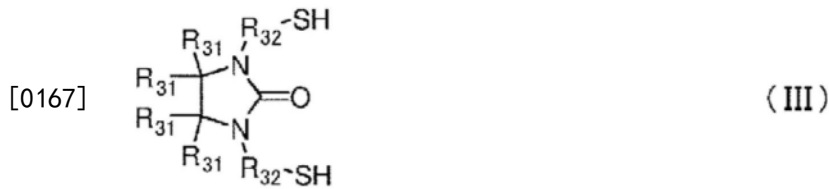
[0162] 该合成反应的反应温度优选设定为0~200℃的范围。另外,反应时间根据所设定的反应温度而适当设定,优选设定为1~120小时的范围。

[0163] 该合成反应的结束后,可以利用例如基于反应溶剂的馏去进行的反应液的浓缩、溶剂萃取法等方法从所得到的反应液(反应混合物)中提取出作为目标物的第二实施方式的硫醇化合物。

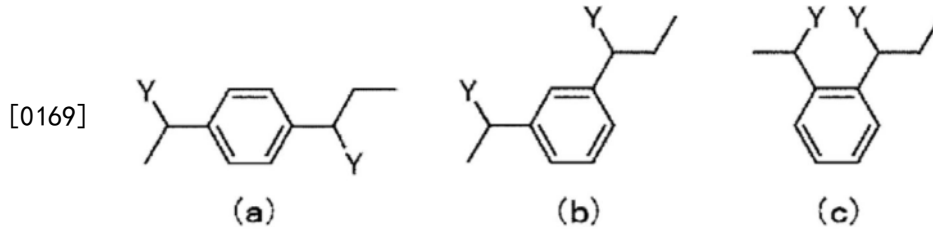
[0164] 进而,可以根据需要使用利用水等的洗涤、活性炭处理、硅胶柱色谱等手段来进行纯化。

[0165] (第三实施方式)

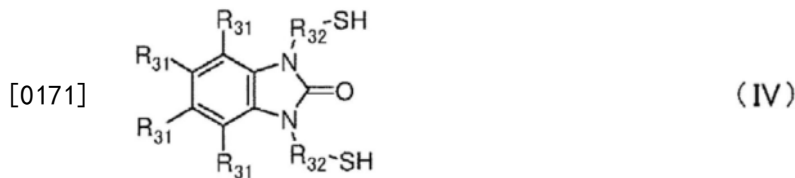
[0166] 第三实施方式的硫醇化合物为通过使某种二烯烃化合物与硫代乙酸或硫代苯甲酸反应而得到的硫醇化合物,由下述化学式(III)或化学式(IV)表示。



[0168] (式(III)中, R_{31} 相同或不同, 表示氢原子、碳原子数1~10的直链状烷基、碳原子数3~10的支链状烷基或芳基。 R_{32} 相同或不同, 表示碳原子数2~12的直链状亚烷基、碳原子数3~12的支链状亚烷基或以下的化学式(a)~化学式(c)所示的二价有机基团。其中, 式(III)不包括 R_{31} 同时为氢原子、并且 R_{32} 同时为亚乙基(-CH₂CH₂-)的情况。)



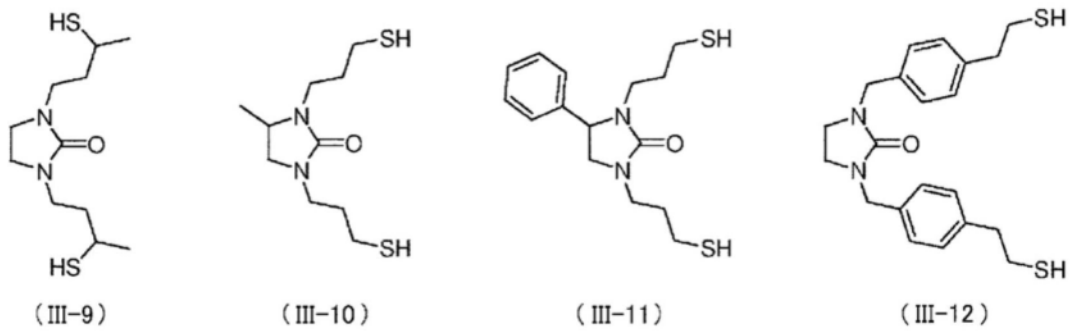
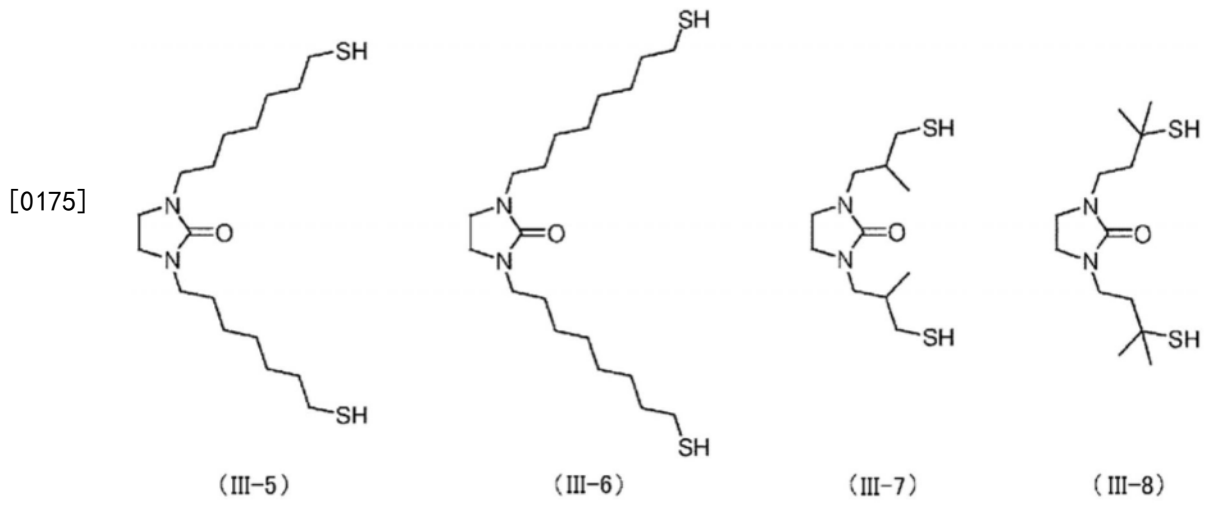
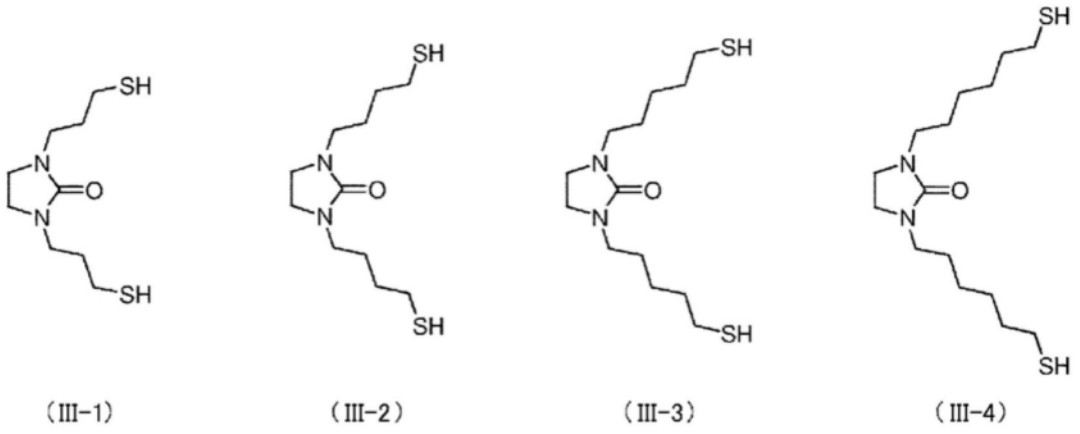
[0170] (式(a)~式(c)中, Y相同或不同, 表示氢原子或甲基。)

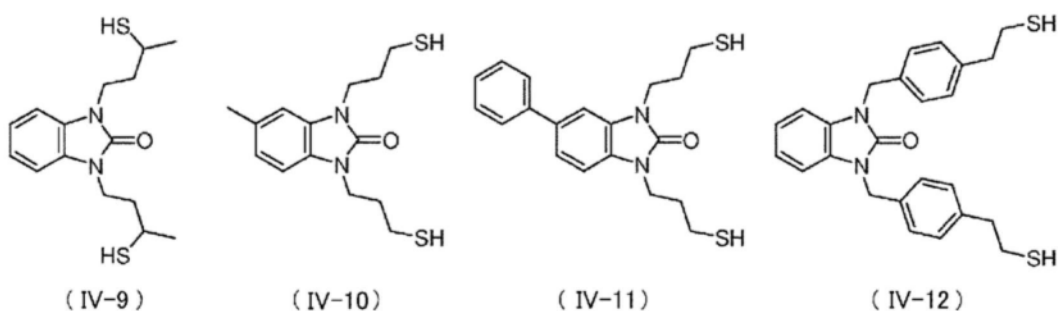
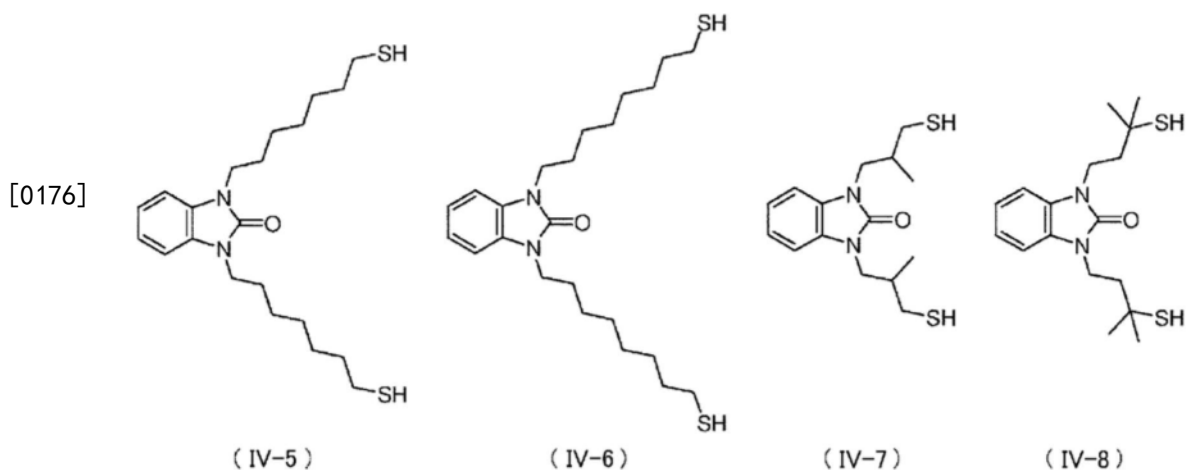
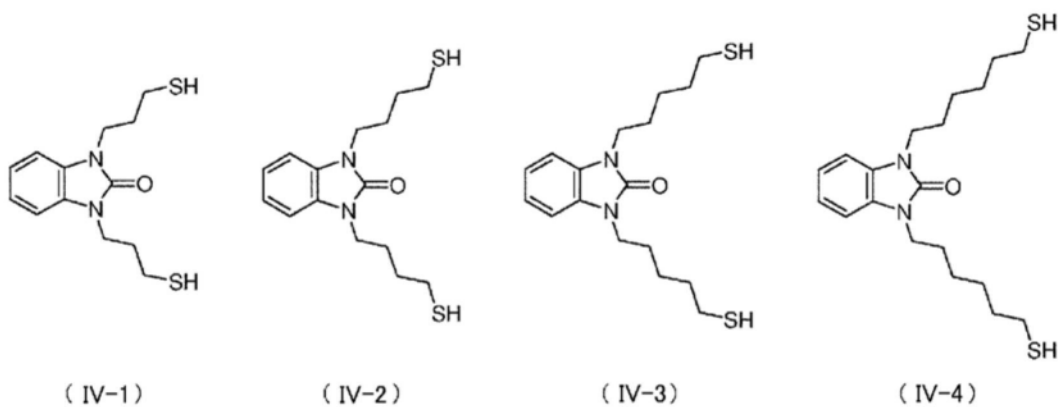


[0172] (式(IV)中, R_{31} 和 R_{32} 与前述相同。)

[0173] 作为化学式(III)所示的硫醇化合物, 可以列举例如化学式(III-1)~化学式(III-12)所示的硫醇化合物。

[0174] 另外, 作为化学式(IV)所示的硫醇化合物, 可以列举例如化学式(IV-1)~化学式(IV-12)所示的硫醇化合物。



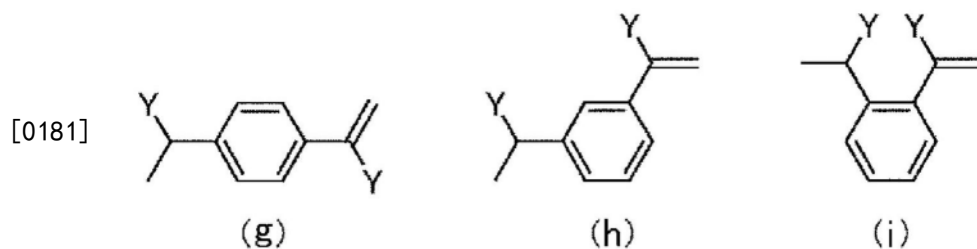


[0177] 第三实施方式中,作为芳基,可以列举例如苯基、2-甲苯基、3-甲苯基、4-甲苯基、2,3-二甲苯基、2,4-二甲苯基、2,5-二甲苯基、2,6-二甲苯基、3,4-二甲苯基、3,5-二甲苯基、2,4,6-三甲基苯基、2,3,5-三甲基苯基、2,3,6-三甲基苯基、2,4,5-三甲基苯基、2,3,5,6-四甲基苯基、1-萘基、2-萘基等。

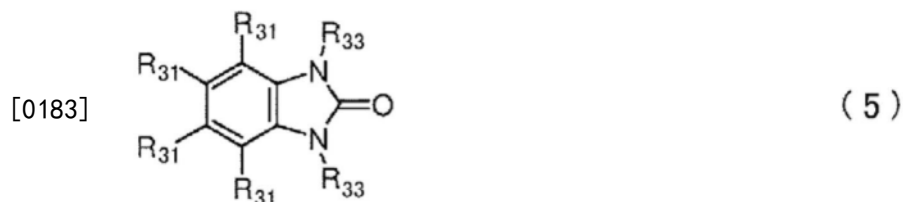
[0178] 第三实施方式的硫醇化合物可以通过使化学式(4)或化学式(5)所示的二烯烃化合物与硫代乙酸或硫代苯甲酸反应(第一步骤)、接着进行水解反应或醇解反应(Alcoholysis)(第二步骤)来合成(参考后述的反应图解(B))。需要说明的是,化学式(4)所示的二烯烃化合物为化学式(III)所示的硫醇化合物的原料,化学式(5)所示的二烯烃化合物为化学式(IV)所示的硫醇化合物的原料。



[0180] (式(4)中, R_{31} 与前述相同。 R_{33} 相同或不同,表示碳原子数2~12的直链状烯基、碳原子数3~12的支链状烯基或以下的化学式(g)~化学式(i)所示的有机基团。其中,式(4)不包括 R_{31} 同时为氢原子、并且 R_{33} 同时为乙烯基(-CH=CH₂)的情况。)



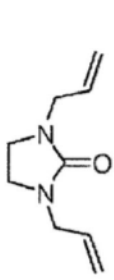
[0182] (式(g)~式(i)中, Y与前述相同。)



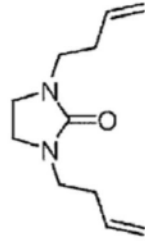
[0184] (式(5)中, R_{31} 和 R_{33} 与前述相同。)

[0185] 作为化学式(4)所示的二烯烃化合物,可以列举例如化学式(4-1)~化学式(4-12)所示的二烯烃化合物。

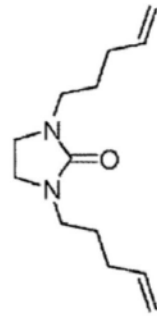
[0186] 另外,作为化学式(5)所示的二烯烃化合物,可以列举例如化学式(5-1)~化学式(5-12)所示的二烯烃化合物。



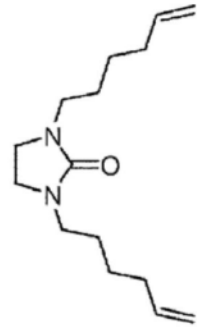
(4-1)



(4-2)

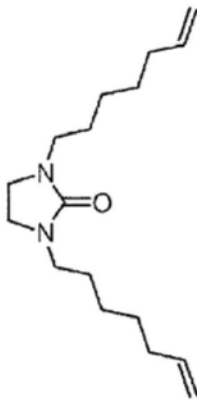


(4-3)

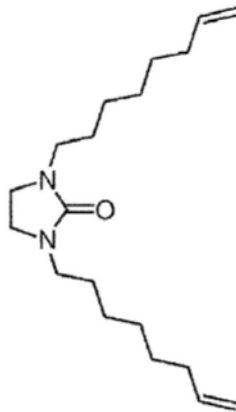


(4-4)

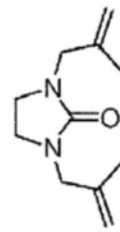
[0187]



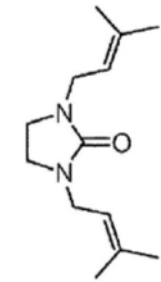
(4-5)



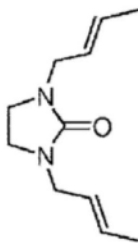
(4-6)



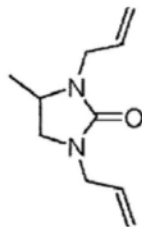
(4-7)



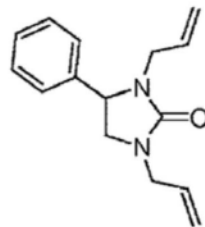
(4-8)



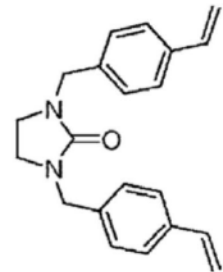
(4-9)



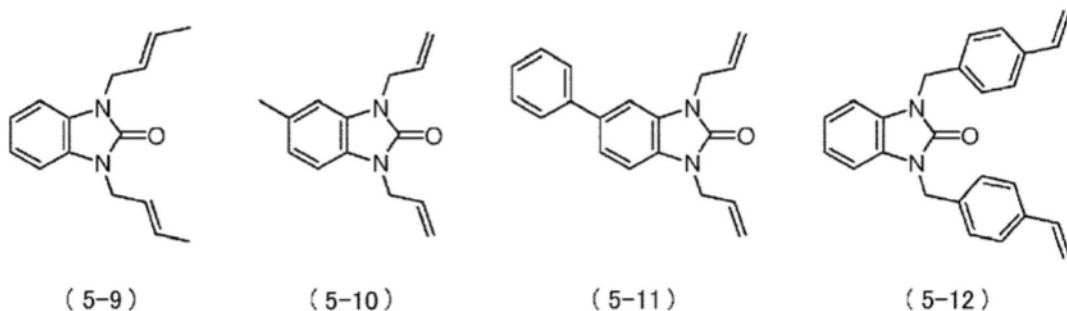
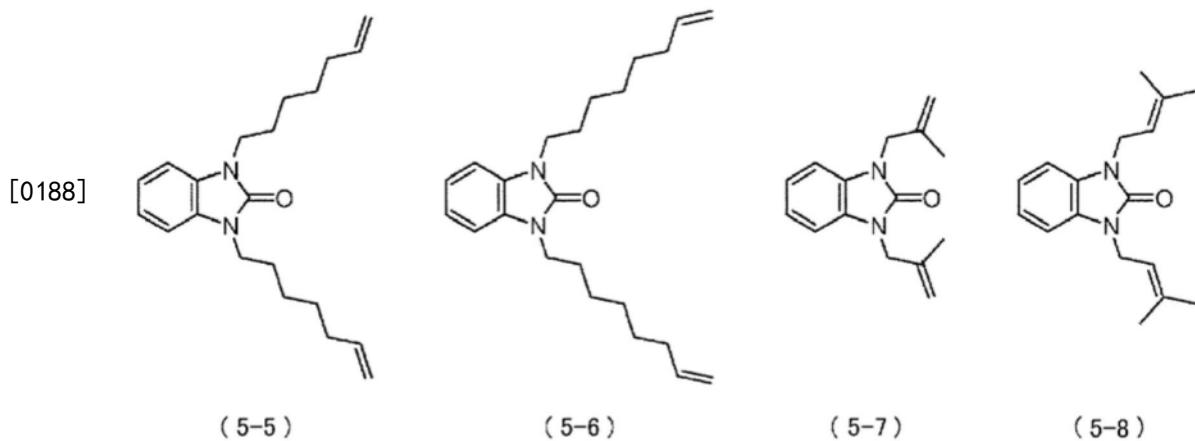
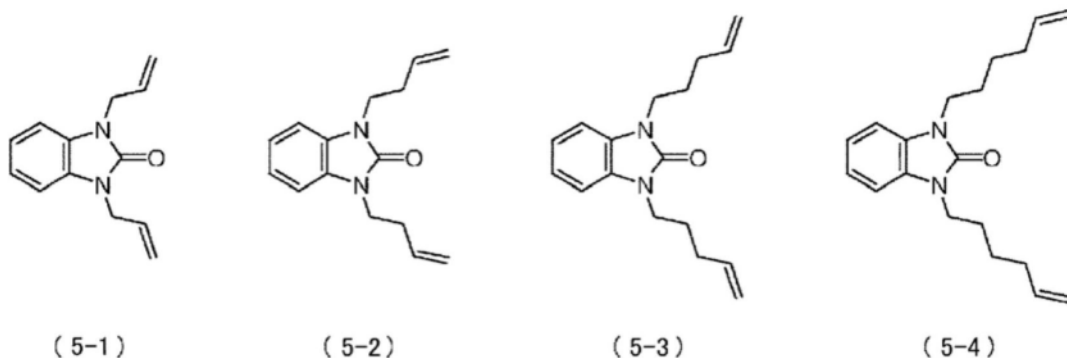
(4-10)



(4-11)



(4-12)

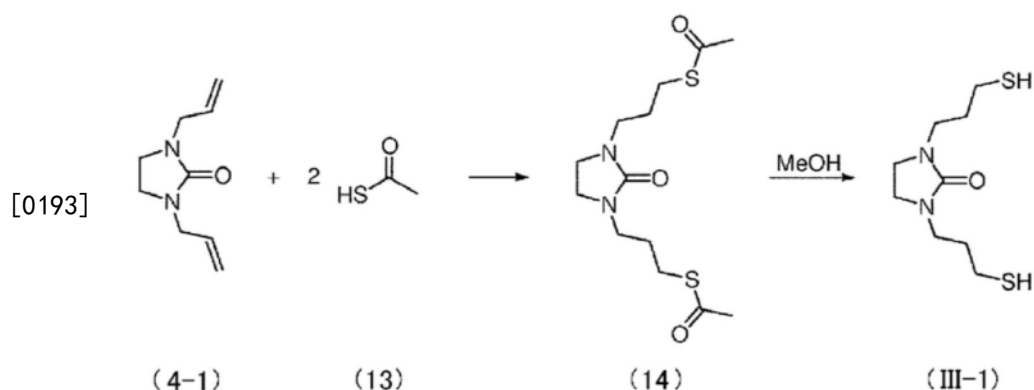


[0189] 这些二烯烃化合物可以通过公知的方法合成。例如，化学式(4)所示的二烯烃化合物可以依据国际公开第2002/036662号中记载的方法来合成。化学式(5)所示的二烯烃化合物可以依据J. Am. Chem. Soc., 80卷, 1657-1662页(1958年)中记载的方法来合成。

[0190] 上述的第一步骤中，硫代乙酸或硫代苯甲酸的使用量(投入量)优选相对于二烯烃化合物的使用量(投入量)设定为2~40倍摩尔的范围内的适当比例。

[0191] 例如，将化学式(III-1)所示的硫醇化合物通过使化学式(4-1)所示的二烯烃化合物与化学式(13)所示的硫代乙酸反应而得到化学式(14)所示的硫代乙酸酯化合物、接着进行利用甲醇(MeOH)的醇解反应来合成的例子示于反应图解(B)中。

[0192] 反应图解(B)



[0194] 第一步骤中,为了促进反应,可以使用自由基引发剂(C)。另外,为了使反应顺利进行,可以使用反应溶剂(B)。

[0195] 作为自由基引发剂(C),可以列举例如偶氮二异丁腈、叔己基过氧化异丙基单碳酸酯、叔己基过氧化2-乙基己酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化2-乙基己酸酯、叔丁基过氧化特戊酸酯、叔己基过氧化特戊酸酯、叔丁基过氧化新癸酸酯、叔己基过氧化新癸酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化新癸酸酯、1,1-双(叔己基过氧化)环己烷、过氧化苯甲酰、3,5,5-三甲基过氧化己酰、过氧化月桂酰、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、二甲基2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)等。

[0196] 自由基引发剂(C)的使用量(投入量)优选相对于二烯烃化合物的使用量(投入量)设定为0.0001~10倍摩尔的范围内的适当比例。

[0197] 作为反应溶剂(B),可以列举例如水、甲醇、乙醇、丙醇、2-丙醇、丁醇、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、四氢呋喃、二氧杂环己烷、乙腈、苯、甲苯、二甲苯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲亚砜、六甲基磷酸三酰胺等溶剂。作为反应溶剂(B),可以将它们组合使用。

[0198] 第一步骤中,反应温度优选设定为0~150℃的范围。另外,反应时间根据所设定的反应温度而适当设定,优选设定为1~120小时的范围。

[0199] 可以在第一步骤的反应结束后,从所得到的反应液(反应混合物)中馏去反应溶剂等,然后,将以残留物形式得到的反应产物供于第二步骤,另外,也可以在第一步骤的反应结束后,将所得到的反应液直接供于第二步骤。

[0200] 第二步骤中,作为醇解反应中使用的醇,可以列举例如甲醇、乙醇、丙醇、2-丙醇、丁醇、乙二醇、丙二醇、丁二醇、丙三醇等。

[0201] 第二步骤中,为了促进反应,优选使用酸(D)或碱(E)。另外,为了使反应顺利进行,可以使用反应溶剂(F)。

[0202] 作为酸(D),可以列举例如氟化氢(氢氟酸)、氯化氢(盐酸)、溴化氢(氢溴酸)、碘化氢(氢碘酸)、碳酸、甲酸、乙酸、苯甲酸、草酸、柠檬酸、磷酸、六氟磷酸、硝酸、硫酸、甲磺酸、甲苯磺酸、三氟甲磺酸、硼酸、三氟化硼、四氟硼酸等。

[0203] 酸(D)的使用量(投入量)优选相对于第一步骤的反应产物的使用量(生成量)设定为0.0001~10倍摩尔的范围内的适当比例。

[0204] 作为上述的碱(E),可以列举例如氨、三甲胺、三乙胺、二异丙基乙胺、二氮杂双环十一碳烯、二氮杂双环壬烯、吡啶、氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铯、碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾、碳酸铯、碳酸氢锂、碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸氢铯、磷酸三锂、磷酸三钠、磷酸三

钾、磷酸三铯、磷酸氢二锂、磷酸氢二钠、磷酸氢二钾、磷酸氢二铯、磷酸二氢锂、磷酸二氢钠、磷酸二氢钾、磷酸二氢铯、乙酸锂、乙酸钠、乙酸钾、乙酸铯、甲醇钠、乙醇钠、叔丁醇钾等。

[0205] 碱(E)的使用量(投入量)优选相对于第一步骤的反应产物的使用量(生成量)设定为2~200倍摩尔的范围内的适当比例。

[0206] 作为反应溶剂(F),可以列举例如乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、四氢呋喃、二氧杂环己烷、乙腈、苯、甲苯、二甲苯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲亚砜、六甲基磷酸三酰胺等溶剂。作为反应溶剂(F),可以将它们组合使用。

[0207] 第二步骤中,反应温度优选设定为0~150℃的范围。另外,反应时间根据所设定的反应温度而适当设定,优选设定为1~120小时的范围。

[0208] 第二步骤的反应结束后,可以利用例如基于反应溶剂的馏去进行的反应液的浓缩、溶剂萃取法等方法从所得到的反应液(反应混合物)中提取出作为目标物的第三实施方式

的硫醇化合物。

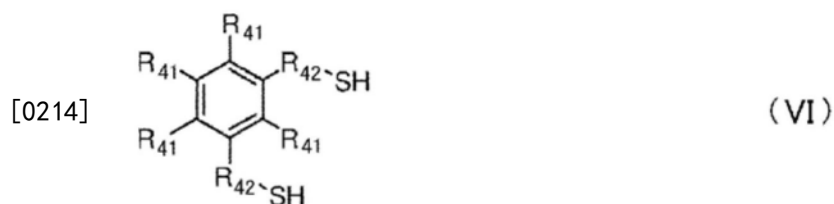
[0209] 进而,可以根据需要使用利用水等的洗涤、活性炭处理、硅胶柱色谱等方法来进行纯化。

[0210] (第四实施方式)

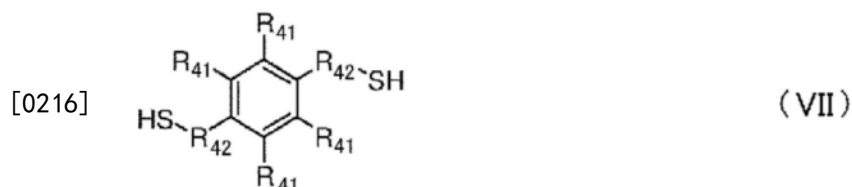
[0211] 第四实施方式的硫醇化合物为通过使某种二烯烃化合物与硫代乙酸或硫代苯甲酸反应而得到的硫醇化合物,由下述化学式(V)、化学式(VI)或化学式(VII)表示。



[0213] (式(V)中, R_{41} 相同或不同,表示氢原子、碳原子数1~10的直链状烷基、碳原子数3~10的支链状烷基或芳基。 R_{42} 相同或不同,表示二价有机基团。其中,式(V)不包括 R_{41} 同时为氢原子、并且 R_{42} 同时为亚甲基(-CH₂-)或亚乙基(-CH₂CH₂-)的情况。)



[0215] (式(VI)中, R_{41} 和 R_{42} 与前述相同。其中,式(VI)不包括 R_{41} 同时为氢原子、并且 R_{42} 同时为亚甲基(-CH₂-)或亚乙基(-CH₂CH₂-)的情况。)



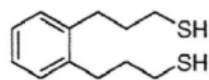
[0217] (式(VII)中, R_{41} 和 R_{42} 与前述相同。其中,式(VII)不包括 R_{41} 同时为氢原子、并且 R_{42} 同时为亚甲基(-CH₂-)、亚乙基(-CH₂CH₂-)或1,3-亚丙基(-CH₂CH₂CH₂-)的情况。)

[0218] 作为化学式(V)所示的硫醇化合物,可以列举例如化学式(V-1)~化学式(V-16)所

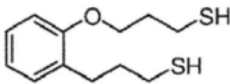
示的硫醇化合物。

[0219] 作为化学式(VI)所示的硫醇化合物,可以列举例如化学式(VI-1)~化学式(VI-6)所示的硫醇化合物。

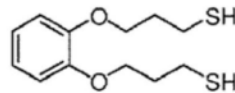
[0220] 作为化学式(VII)所示的硫醇化合物,可以列举例如化学式(VII-1)~化学式(VII-4)所示的硫醇化合物。



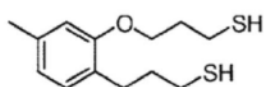
(V-1)



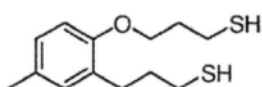
(V-2)



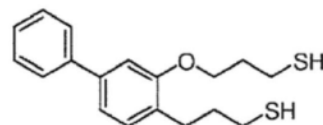
(V-3)



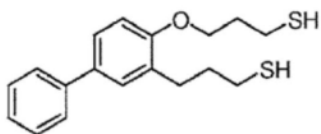
(V-4)



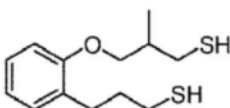
(V-5)



(V-6)

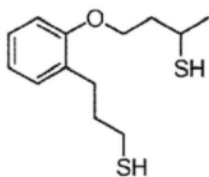


(V-7)

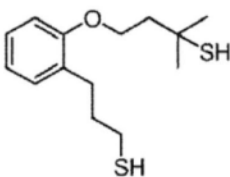


(V-8)

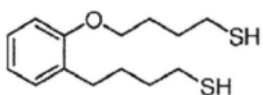
[0221]



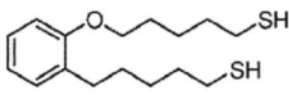
(V-9)



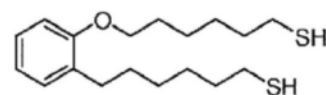
(V-10)



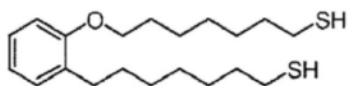
(V-11)



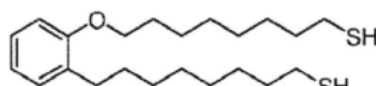
(V-12)



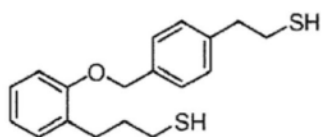
(V-13)



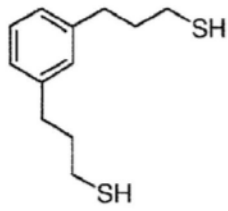
(V-14)



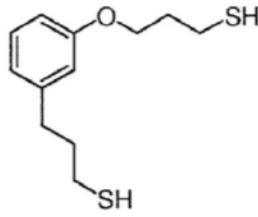
(V-15)



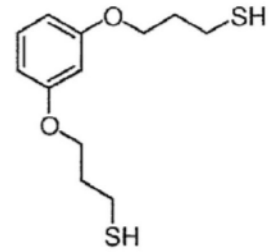
(V-16)



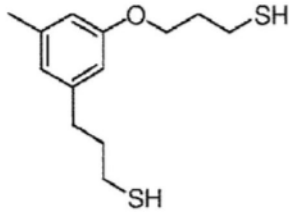
(VI-1)



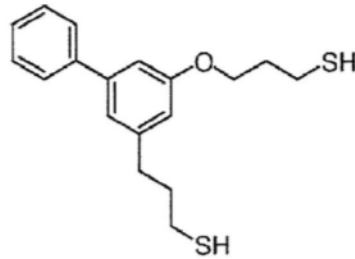
(VI-2)



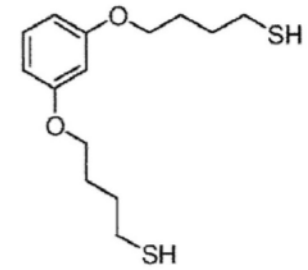
(VI-3)



(VI-4)

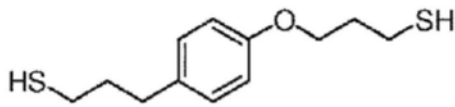


(VI-5)

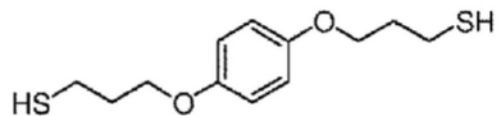


(VI-6)

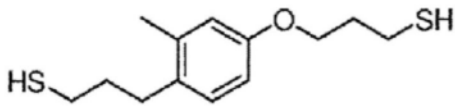
[0222]



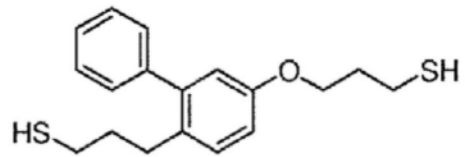
(VII-1)



(VII-2)

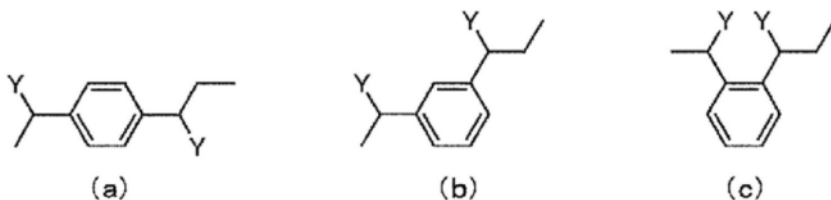


(VII-3)

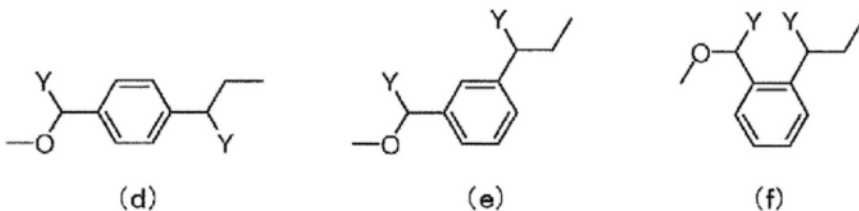


(VII-4)

[0223] 需要说明的是,第四实施方式中,化学式(V)、化学式(VI)和化学式(VII)中出现的 R_{42} 如前所述相同或不同,表示二价有机基团。作为该二价有机基团的例子,可以优选列举碳原子数2~10的直链状亚烷基、碳原子数3~10的支链状亚烷基、碳原子数2~10的直链状亚烷基氧基、碳原子数3~10的支链状亚烷基氧基或以下的化学式(a)~化学式(f)所示的二价有机基团等。其中,更优选至少一个 R_{42} 为亚烷基氧基。



[0224]



[0225] (式(a)~式(f)中,Y相同或不同,表示氢原子或甲基。)

[0226] 第四实施方式中,作为芳基,可以列举例如苯基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、2,3-二甲苯基、2,4-二甲苯基、2,5-二甲苯基、2,6-二甲苯基、3,4-二甲苯基、3,5-二甲苯基、2,4,6-三甲基苯基、2,3,5-三甲基苯基、2,3,6-三甲基苯基、2,4,5-三甲基苯基、2,3,5,6-四甲基苯基、1-萘基、2-萘基等。

[0227] 第四实施方式的硫醇化合物可以通过使化学式(6)、化学式(7)或化学式(8)所示的二烯烃化合物与硫代乙酸或硫代苯甲酸反应(第一步骤)、接着进行水解反应或醇解反应(Alcoholysis)(第二步骤)来合成(参考后述的反应图解(C))。需要说明的是,化学式(6)所示的二烯烃化合物为化学式(V)所示的硫醇化合物的原料,化学式(7)所示的二烯烃化合物为化学式(VI)所示的硫醇化合物的原料,化学式(8)所示的二烯烃化合物为化学式(VII)所示的硫醇化合物的原料。



[0229] (式(6)中, R_{41} 与前述相同。 R_{43} 相同或不同,表示具有双键的有机基团。其中,式(6)不包括 R_{41} 同时为氢原子、并且 R_{43} 同时为乙烯基(-CH=CH₂)的情况。)



[0231] (式(7)中, R_{41} 和 R_{43} 与前述相同。其中,式(7)不包括 R_{41} 同时为氢原子、并且 R_{43} 同时为乙烯基(-CH=CH₂)的情况。)



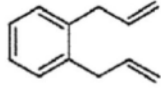
[0233] (式(8)中, R_{41} 和 R_{43} 与前述相同。其中,式(8)不包括 R_{41} 同时为氢原子、并且 R_{43} 同时

为乙烯基(-CH=CH₂)或烯丙基(-CH₂CH=CH₂)的情况。)

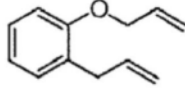
[0234] 作为化学式(6)所示的二烯烃化合物,可以列举例如化学式(6-1)~化学式(6-16)所示的二烯烃化合物。

[0235] 作为化学式(7)所示的二烯烃化合物,可以列举例如化学式(7-1)~化学式(7-6)所示的二烯烃化合物。

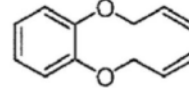
[0236] 作为化学式(8)所示的二烯烃化合物,可以列举例如化学式(8-1)~化学式(8-4)所示的二烯烃化合物。



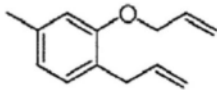
(6-1)



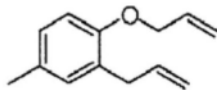
(6-2)



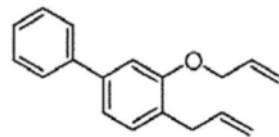
(6-3)



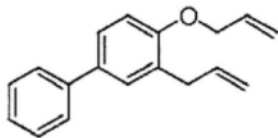
(6-4)



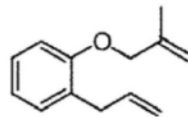
(6-5)



(6-6)

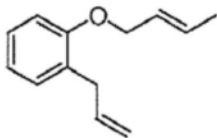


(6-7)

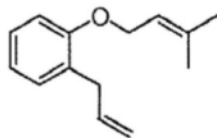


(6-8)

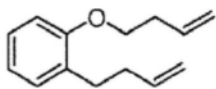
[0237]



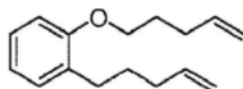
(6-9)



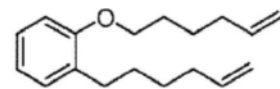
(6-10)



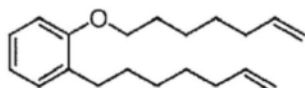
(6-11)



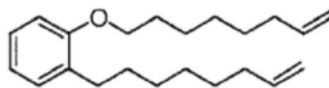
(6-12)



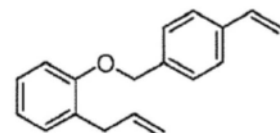
(6-13)



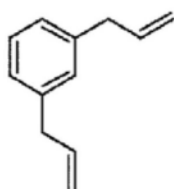
(6-14)



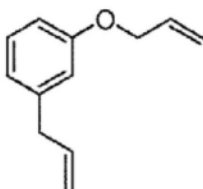
(6-15)



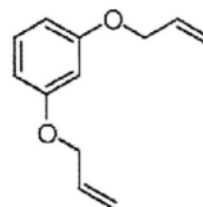
(6-16)



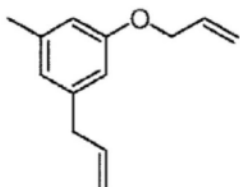
(7-1)



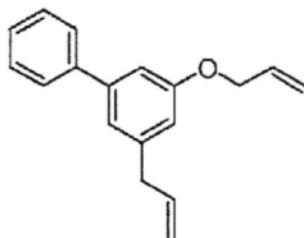
(7-2)



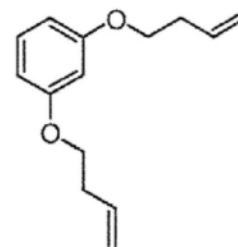
(7-3)



(7-4)

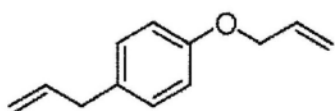


(7-5)

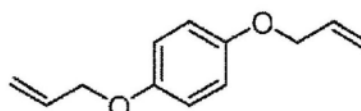


(7-6)

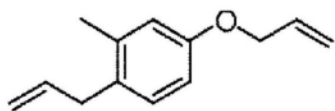
[0238]



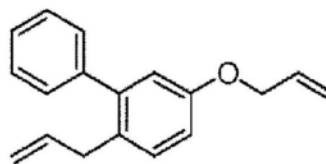
(8-1)



(8-2)

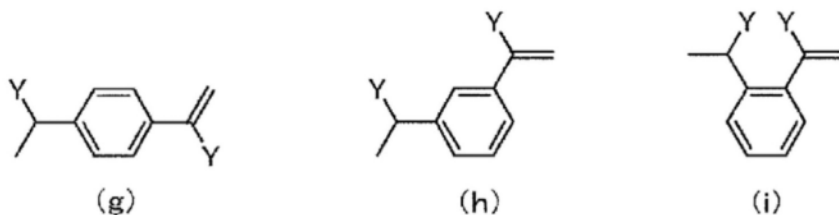


(8-3)

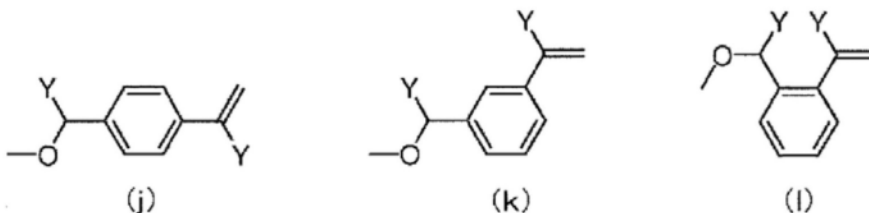


(8-4)

[0239] 需要说明的是,第四实施方式中,化学式(6)、化学式(7)和化学式(8)中出现的 R_{43} 如前所述相同或不同,表示具有双键的有机基团。作为该有机基团的例子,可以优选列举碳原子数2~10的直链状烯基、碳原子数3~10的支链状烯基、碳原子数2~10的直链状烯基氧基、碳原子数3~10的支链状烯基氧基或以下的化学式(g)~化学式(1)所示的有机基团等。



[0240]



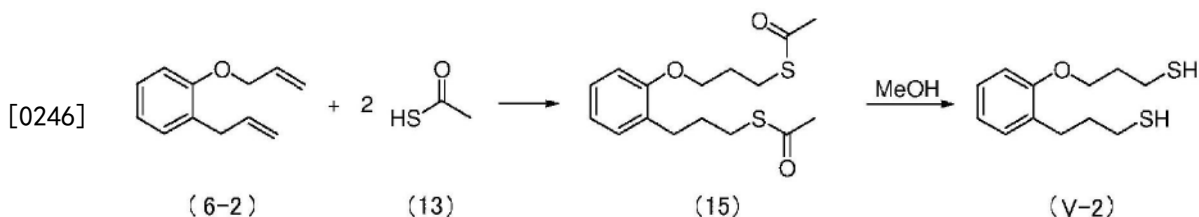
[0241] (式(g)~式(l)中,Y与前述相同。)

[0242] 这些二烯烃化合物可以依据例如J. Am. Chem. Soc., 81卷, 2705-2715页(1959年)中记载的方法来合成。

[0243] 第一步骤中, 硫代乙酸或硫代苯甲酸的使用量(投入量) 优选相对于二烯烃化合物的使用量(投入量) 设定为2~40倍摩尔的范围内的适当比例。

[0244] 例如, 将化学式(V-2)所示的硫醇化合物通过使化学式(6-2)所示的二烯烃化合物与化学式(13)所示的硫代乙酸反应而得到化学式(15)所示的硫代乙酸酯化合物、接着进行利用甲醇(MeOH)的醇解反应来合成的例子示于反应图解(C)中。

[0245] 反应图解(C)



[0247] 第一步骤中, 为了促进反应, 可以使用自由基引发剂(C)。另外, 为了使反应顺利进行, 可以使用反应溶剂(B)。

[0248] 作为自由基引发剂(C), 可以列举例如偶氮二异丁腈、叔己基过氧化异丙基单碳酸酯、叔己基过氧化2-乙基己酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化2-乙基己酸酯、叔丁基过氧化特戊酸酯、叔己基过氧化特戊酸酯、叔丁基过氧化新癸酸酯、叔己基过氧化新癸酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化新癸酸酯、1,1-双(叔己基过氧化)环己烷、过氧化苯甲酰、3,5,5-三甲基过氧化己酰、过氧化月桂酰、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、二甲基2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)等。

[0249] 自由基引发剂(C)的使用量(投入量) 优选相对于二烯烃化合物的使用量(投入量) 设定为0.0001~10倍摩尔的范围内的适当比例。

[0250] 作为反应溶剂(B), 可以列举例如水、甲醇、乙醇、丙醇、2-丙醇、丁醇、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、四氢呋喃、二氧杂环己烷、乙腈、苯、甲苯、二甲苯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲亚砜、六甲基磷酸三酰胺等溶剂。作为反应溶剂(B), 可以将它们组合使用。

[0251] 第一步骤中, 反应温度优选设定为0~150℃的范围。另外, 反应时间根据所设定的

反应温度而适当设定,优选设定为1~120小时的范围。

[0252] 可以在第一步骤的反应结束后,从所得到的反应液(反应混合物)中馏去反应溶剂等,然后,将以残留物形式得到的反应产物供于第二步骤,另外,也可以在第一步骤的反应结束后,将所得到的反应液直接供于第二步骤。

[0253] 第二步骤中,作为醇解反应中使用的醇,可以列举例如甲醇、乙醇、丙醇、2-丙醇、丁醇、乙二醇、丙二醇、丁二醇、丙三醇等。

[0254] 第二步骤中,为了促进反应,优选使用酸(D)或碱(E)。另外,为了使反应顺利进行,可以使用反应溶剂(F)。

[0255] 作为酸(D),可以列举例如氟化氢(氢氟酸)、氯化氢(盐酸)、溴化氢(氢溴酸)、碘化氢(氢碘酸)、碳酸、甲酸、乙酸、苯甲酸、草酸、柠檬酸、磷酸、六氟磷酸、硝酸、硫酸、甲磺酸、甲苯磺酸、三氟甲磺酸、硼酸、三氟化硼、四氟硼酸等。

[0256] 酸(D)的使用量(投入量)优选相对于第一步骤的反应产物的使用量(生成量)设定为0.0001~10倍摩尔的范围内的适当比例。

[0257] 作为碱(E),可以列举例如氨、三甲胺、三乙胺、二异丙基乙胺、二氮杂双环十一碳烯、二氮杂双环壬烯、吡啶、氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铯、碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾、碳酸铯、碳酸氢锂、碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸氢铯、磷酸三锂、磷酸三钠、磷酸三钾、磷酸三铯、磷酸氢二锂、磷酸氢二钠、磷酸氢二钾、磷酸氢二铯、磷酸二氢锂、磷酸二氢钠、磷酸二氢钾、磷酸二氢铯、乙酸锂、乙酸钠、乙酸钾、乙酸铯、甲醇钠、乙醇钠、叔丁醇钾等。

[0258] 碱(E)的使用量(投入量)优选相对于第一步骤的反应产物的使用量(生成量)设定为2~200倍摩尔的范围内的适当比例。

[0259] 作为反应溶剂(F),可以列举例如乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、四氢呋喃、二氧杂环己烷、乙腈、苯、甲苯、二甲苯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲亚砜、六甲基磷酸三酰胺等溶剂。作为反应溶剂(F),可以将它们组合使用。

[0260] 第二步骤中,反应温度优选设定为0~150℃的范围。另外,反应时间根据所设定的反应温度而适当设定,优选设定为1~120小时的范围。

[0261] 第二步骤的反应结束后,可以利用例如基于反应溶剂的馏去进行的反应液的浓缩、溶剂萃取法等方法从所得到的反应液(反应混合物)中提取出作为目标物的第四实施方式的硫醇化合物。

[0262] 进而,可以根据需要使用利用水等的洗涤、活性炭处理、硅胶柱色谱等方法来进行纯化。

[0263] 可期待包括上述第一实施方式~第四实施方式的本发明的硫醇化合物作为各种含硫化合物的中间原料有用。另外,作为树脂的固化剂有用,本发明的固化剂含有本发明的硫醇化合物。

[0264] 接着,对含有本发明的硫醇化合物的树脂组合物进行说明。

[0265] (第一树脂组合物)

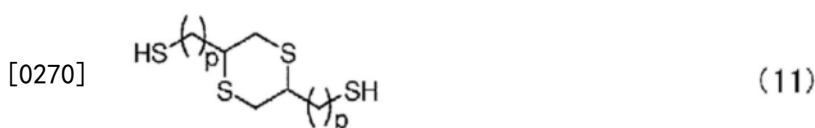
[0266] 本发明的第一树脂组合物是在环氧化合物(注:是指固化前的环氧树脂)中含有本发明的硫醇化合物作为固化剂的组合物。

[0267] 作为该环氧化合物,只要是在分子内具有环氧基(缩水甘油基)的化合物则可以没有特别限制地使用,例如,除了使双酚A、双酚F、双酚AD、邻苯二酚、间苯二酚等多元酚或丙

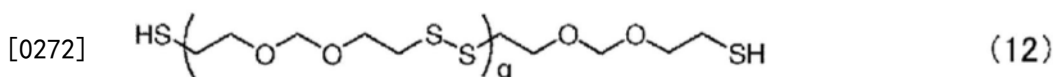
三醇、聚乙二醇等多元醇与表氯醇反应而得到的聚缩水甘油基醚类；使对羟基苯甲酸、 β -羟基萘甲酸等羟基羧酸与表氯醇反应而得到的缩水甘油基醚酯类；使邻苯二甲酸、对苯二甲酸等聚羧酸与表氯醇反应而得到的聚缩水甘油基酯类；1,3,4,6-四缩水甘油基甘脲等在分子内具有2个以上环氧基的缩水甘油基甘脲化合物；3',4'-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯等环状脂环式环氧树脂；三缩水甘油基异氰脲酸酯、乙内酰脲型环氧树脂等含氮环状环氧树脂；以及环氧化苯酚酚醛树脂、环氧化甲酚酚醛树脂、环氧化聚烯烃、环式脂肪族环氧树脂、氨基甲酸酯改性环氧树脂以外，还可以列举通过具有碳-碳双键和缩水甘油基的有机化合物与具有SiH基的硅化合物的硅氢化加成反应得到的环氧改性有机聚硅氧烷化合物（例如，日本特开2004-99751号公报、日本特开2006-282988号公报中公开的环氧改性有机聚硅氧烷化合物）等，可以将它们组合使用。

[0268] 关于本发明的第一树脂组合物中的、本发明的硫醇化合物的含量，优选以使相对于该组合物中的环氧基的数量的、该硫醇基的数量的比例（当量比）为0.1~10.0的方式进行设定。

[0269] 本发明的第一树脂组合物中，可以在本发明的硫醇化合物中组合使用其他硫醇化合物作为固化剂。作为其他硫醇化合物，可以列举例如：乙二硫醇、丙二硫醇、己二硫醇、癸二硫醇、甲苯-2,4-二硫醇、2,2-双(巯基甲基)-1,3-丙二硫醇、2-(巯基甲基)-2-甲基-1,3-丙二硫醇、2-乙基-2-(巯基甲基)-1,3-丙二硫醇等脂肪族硫醇化合物；苯二硫醇、甲苯二硫醇、苯二甲硫醇（对苯二甲硫醇）等芳香族硫醇化合物；化学式(11)所示的含有1,4-二噻烷环的聚硫醇化合物等环状硫醚化合物；3-硫杂戊烷-1,5-二硫醇、4-巯基甲基-3,6-二硫杂-1,8-辛二硫醇等巯基烷基硫醚化合物；季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)等巯基丙酸酯；环氧树脂末端巯基化合物；3,6-二氧杂-1,8-辛二硫醇、化学式(12)所示的巯基烷基醚二硫醚化合物、2,2'-[[2,2-双[(2-巯基乙氧基)甲基]-1,3-丙烷二基]双(氧基)]双乙烷硫醇、3,3'-[[2,2-双[(3-巯基丙氧基)甲基]-1,3-丙烷二基]双(氧基)]双-1-丙烷硫醇、3-[2,2-双[(3-巯基丙氧基)甲基]丁氧基]-1-丙烷硫醇、3-(3-巯基丙氧基)-2,2-双[(3-巯基丙氧基)甲基]-1-丙醇、2,2-双[(3-巯基丙氧基)甲基]-1-丁醇等巯基烷基醚化合物；1,3,4,6-四(2-巯基乙基)甘脲、1,3,4,6-四(3-巯基丙基)甘脲，可以将它们组合使用。



[0271] (式(11)中,p表示1~5的整数。)



[0273] (式(12)中,q表示1~20的整数。)

[0274] 关于本发明的第一树脂组合物中的、其他硫醇化合物的含量，优选以使该组合物中的来源于其他硫醇化合物的硫醇基的数量相对于来源于本发明的硫醇化合物的硫醇基的数量为0~100的比例（当量比）的方式进行设定。

[0275] 本发明的第一树脂组合物中，可以与本发明的硫醇化合物一起含有以往公知的固化剂。作为以往公知的固化剂，例如，除了具有酚羟基的化合物或酸酐以外，还可以列举：三苯基膦、二苯基萘基膦、二苯基乙基膦等有机膦系化合物；芳香族磷盐；芳香族重氮盐；芳香

族碘盐;芳香族硒盐等。

[0276] 作为具有酚羟基的化合物,可以列举例如双酚A、双酚F、双酚S、四甲基双酚A、四甲基双酚F、四甲基双酚S、四氯双酚A、四溴双酚A、二羟基萘、苯酚酚醛、甲酚酚醛、双酚A酚醛、溴化苯酚酚醛、间苯二酚等。

[0277] 作为酸酐,可以列举例如甲基四氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐、偏苯三酸酐、纳迪克酸酐(Nadic Anhydride)、纳迪克酸酐(Himic Anhydride)、甲基纳迪克酸酐、甲基双环[2.2.1]庚烷-2,3-二羧酸酐、双环[2.2.1]庚烷-2,3-二羧酸酐、甲基降冰片烷-2,3-二羧酸等。

[0278] 本发明的第一树脂组合物可以含有以往公知的固化促进剂。作为固化促进剂,可以列举例如(i)胺类、(ii)环氧化合物与胺类的反应产物、(iii)分子内具有一个以上异氰酸酯基的化合物与分子内具有伯氨基和仲氨基中的至少一个的化合物的反应产物等,可以将它们组合使用。

[0279] 作为(i)胺类,只要是如以往所知的那样在分子内具有选自伯氨基、仲氨基和叔氨基中的至少一个氨基的胺类即可。

[0280] 作为这样的胺类的例子,可以列举:二乙三胺、三乙四胺、正丙胺、2-羟基乙基氨基丙胺、环己胺、4,4'-二氨基二环己基甲烷等脂肪族胺类;4,4'-二氨基二苯基甲烷、邻甲基苯甲胺等芳香族胺类;2-乙基-4-甲基咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑啉、2,4-二甲基咪唑啉、哌啶、哌嗪等含氮杂环化合物等。

[0281] 关于本发明的第一树脂组合物中的胺类的含量,优选相对于环氧化合物(环氧树脂)100重量份为0.1~100重量份。

[0282] (ii)环氧化合物与胺类的反应产物是在室温下难溶于环氧树脂的固体,通过进行加热而可溶化(易溶化),作为固化促进剂发挥作用,因此也被称为潜伏性固化促进剂(以下,有时将环氧化合物与胺类的反应产物称为“潜伏性固化促进剂”)。

[0283] 作为用作潜伏性固化促进剂的原料的环氧化合物,除了上述的环氧化合物以外,还可以列举:使4,4'-二氨基二苯基甲烷、间氨基苯酚等与表氯醇反应而得到的缩水甘油基胺化合物;丁基缩水甘油基醚、苯基缩水甘油基醚、甲基丙烯酸缩水甘油基酯等单官能性环氧化合物等。

[0284] 作为用作潜伏性固化促进剂的原料的胺类,可以列举上述的胺类。另外,这些胺类中,在分子内具有叔氨基的胺类是提供具有优良的固化促进性的潜伏性固化促进剂的原料。作为这样的胺类,可以列举例如:二甲基氨基丙胺、二乙基氨基丙胺、二正丙基氨基丙胺、二丁基氨基丙胺、二甲基氨基乙胺、二乙基氨基乙胺、N-甲基哌嗪等胺类;2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑等咪唑化合物等在分子内具有叔氨基的胺类;2-二甲基氨基乙醇、1-甲基-2-二甲基氨基乙醇、1-苯氧基甲基-2-二甲基氨基乙醇、2-二乙基氨基乙醇、1-丁氧基甲基-2-二甲基氨基乙醇、1-(2-羟基-3-苯氧基丙基)-2-甲基咪唑、1-(2-羟基-3-苯氧基丙基)-2-乙基-4-甲基咪唑、1-(2-羟基-3-丁氧基丙基)-2-甲基咪唑、1-(2-羟基-3-丁氧基丙基)-2-乙基-4-甲基咪唑、1-(2-羟基-3-苯氧基丙基)-2-苯基咪唑啉、1-(2-羟基-3-丁氧基丙基)-2-甲基咪唑啉、2-(二甲基氨基甲基)苯酚、2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚、N-β-羟基乙基吗啉、2-二甲基氨基乙烷硫醇、2-巯基吡啶、2-巯基苯并咪唑、2-巯基苯并噻唑、4-巯基吡啶、N,N-二甲基氨基苯甲酸、N,N-二甲基甘氨酸、烟酸、异

烟酸、吡啶甲酸、N,N-二甲基甘氨酸酰肼、N,N-二甲基丙酸酰肼、烟酸酰肼、异烟酸酰肼等在分子内具有叔氨基的醇类、酚类、硫醇类、羧酸类、酰肼类等。

[0285] 为了进一步提高本发明的第一树脂组合物的保存稳定性,也可以向潜伏性固化促进剂中加入分子内具有2个以上活性氢的活性氢化合物作为第三成分。

[0286] 作为活性氢化合物,可以列举例如:双酚A、双酚F、双酚S、对苯二酚、邻苯二酚、间苯二酚、连苯三酚、苯酚酚醛树脂等多元酚类;三羟甲基丙烷等多元醇类;己二酸、邻苯二甲酸等多元羧酸类;1,2-二巯基乙烷、2-巯基乙醇、1-巯基-3-苯氧基-2-丙醇、巯基乙酸、邻氨基苯甲酸、乳酸等。

[0287] 此外,潜伏性固化促进剂可以利用异氰酸酯化合物、酸性化合物进行了表面处理。作为异氰酸酯化合物,可以列举例如:正丁基异氰酸酯、异丙基异氰酸酯、苯基异氰酸酯、苄基异氰酸酯等单官能异氰酸酯化合物;六亚甲基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、对亚苯基二异氰酸酯、1,3,6-六亚甲基三异氰酸酯、双环庚烷三异氰酸酯等多官能异氰酸酯化合物。

[0288] 作为该多官能异氰酸酯化合物的替代,也可以使用通过多官能异氰酸酯化合物与活性氢化合物的反应得到的含末端异氰酸酯基的化合物。具体而言,可以列举通过甲苯二异氰酸酯与三羟甲基丙烷的反应得到的具有末端异氰酸酯基的加成反应产物、通过甲苯二异氰酸酯与季戊四醇的反应得到的具有末端异氰酸酯基的加成反应产物等。

[0289] 另外,潜伏性固化促进剂的表面处理中使用的酸性物质可以为气体、液体或固体中的任意一种,也可以为无机酸或有机酸中的任意一种。作为该酸性物质,可以列举例如二氧化碳、二氧化硫、硫酸、盐酸、草酸、磷酸、乙酸、甲酸、丙酸、己二酸、己酸、乳酸、琥珀酸、酒石酸、癸二酸、对甲苯磺酸、水杨酸、硼酸、单宁酸、海藻酸、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、苯酚、连苯三酚、酚醛树脂、间苯二酚树脂等。

[0290] 潜伏性固化促进剂可以通过如下方法容易地得到:将环氧化合物和胺类、以及根据需要的活性氢化合物混合,在室温至200℃的温度下反应后,进行固化、粉碎,或者在甲乙酮、二氧杂环己烷、四氢呋喃等溶剂中反应,脱溶剂后,将固体成分粉碎。

[0291] 另外,也可以使用市售的潜伏性固化促进剂。作为市售品,可以列举例如味之素精细化学公司制造的“アミキュアPN-23(商品名)”、“アミキュアPN-H(商品名)”、“アミキュアMY-24(商品名)”、旭化成公司制造的“ノバキュアHX-3721(商品名)”、“ノバキュアHX-3742(商品名)”等。

[0292] 关于本发明的第一树脂组合物中的、潜伏性固化促进剂的含量,优选相对于环氧化合物(环氧树脂)100重量份为0.1~1000重量份。

[0293] (iii)分子内具有一个以上异氰酸酯基的化合物与分子内具有伯氨基和仲氨基中的至少一个的化合物的反应产物可以通过使分子内具有一个以上异氰酸酯基的异氰酸酯化合物与分子内具有伯氨基和仲氨基中的至少一个的化合物在二氯甲烷等有机溶剂中反应来得到。

[0294] 作为分子内具有一个以上异氰酸酯基的异氰酸酯化合物,可以列举例如正丁基异氰酸酯、异丙基异氰酸酯、2-氯乙基异氰酸酯、苯基异氰酸酯、对溴苯基异氰酸酯、间氯苯基异氰酸酯、邻氯苯基异氰酸酯、对氯苯基异氰酸酯、2,5-二氯苯基异氰酸酯、3,4-二氯苯基

异氰酸酯、2,6-二甲基苯基异氰酸酯、邻氟苯基异氰酸酯、对氟苯基异氰酸酯、间甲苯基异氰酸酯、对甲苯基异氰酸酯、邻三氟甲基苯基异氰酸酯、间三氟甲基苯基异氰酸酯、苄基异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、2,2-二甲基二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、三嗪二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸酯甲基)环己烷、对亚苯基二异氰酸酯、1,3,6-六亚甲基三异氰酸酯、双环庚烷三异氰酸酯、三-(3-异氰酸根合-4-甲基苯基)异氰脲酸酯、三-(6-异氰酸根合己基)异氰脲酸酯等。

[0295] 作为分子内具有伯氨基和仲氨基中的至少一个的化合物,可以列举例如二甲胺、二乙胺、二正丙胺、二正丁胺、二正己胺、二正辛胺、二正乙醇胺、二甲基氨基丙胺、二乙基氨基丙胺、吗啉、哌啶、2,6-二甲基哌啶、2,2,6,6-四甲基哌啶、哌嗪、吡咯烷、苄基胺、N-甲基苄胺、环己胺、间二甲苯二胺、1,3-双(氨基甲基)环己烷、异佛尔酮二胺、N-氨基乙基哌嗪、2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-苯基咪唑、1,1-二甲基胍等。

[0296] 关于本发明的第一树脂组合物中的、分子内具有一个以上异氰酸酯基的化合物与分子内具有伯氨基和仲氨基中的至少一个的化合物的反应产物的含量,优选相对于环氧化合物(环氧树脂)100重量份为1~10重量份。

[0297] 本发明的第一树脂组合物中,只要不妨碍本发明的效果,则可以根据需要以相对于第一树脂组合物整体(总量)为0.01~50重量%的比例含有颜料(钛白、酞菁蓝、色淀红、铁丹、碳黑、苯胺黑、锰蓝、铁黑、群青蓝、汉沙红、铬黄、铬绿等)、无机填充剂(碳酸钙、高岭土、粘土、滑石、云母、硫酸钡、锌钡白、石膏、硬脂酸锌、珍珠岩、石英、石英玻璃、熔融二氧化硅、球状二氧化硅等二氧化硅粉等、球状氧化铝、破碎氧化铝、氧化镁、氧化铍、氧化钛等氧化物类、氮化硼、氮化硅、氮化铝等氮化物类、碳化硅等碳化物类、氢氧化铝、氢氧化镁等氢氧化物类、铜、银、铁、铝、镍、钛等金属类或合金类、金刚石、碳等碳系材料等)、热塑性树脂和/或热固性树脂(高密度、中密度、低密度的各种聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚戊烯等均聚物、乙烯-丙烯共聚物、尼龙-6、尼龙-6,6等聚酰胺系树脂、氯乙烯系树脂、硝基纤维素系树脂、偏二氯乙烯系树脂、丙烯酸类树脂、丙烯酰胺系树脂、苯乙烯系树脂、乙烯基酯系树脂、聚酯系树脂、酚醛树脂(酚化合物)、有机硅系树脂、氟系树脂、丙烯酸类橡胶、氨基甲酸酯橡胶等各种弹性体树脂、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯系接枝共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯系接枝共聚物等接枝共聚物等)、增强剂(玻璃纤维、碳纤维等)、防流挂剂(氢化蓖麻油、微粒无水硅酸等)、消光剂(微粉二氧化硅、石蜡等)、磨削剂(硬脂酸锌等)、内部脱模剂(硬脂酸等脂肪酸、硬脂酸钙等脂肪酸金属盐、硬脂酸酰胺等脂肪酸酰胺、脂肪酸酯、聚烯炔蜡、石蜡等)、表面活性剂、流平剂、消泡剂、粘度调节用稀释剂(有机溶剂)、挠性赋予剂、偶联剂、香料、阻燃剂、抗氧化剂等添加剂(改质剂)。

[0298] 另外,在本发明的第一树脂组合物中含有含异氰酸酯基的化合物作为添加剂的情况下,能够抑制树脂组合物的固化性的降低并且提高其粘接力。

[0299] 作为该含异氰酸酯基的化合物,可以列举例如正丁基异氰酸酯、异丙基异氰酸酯、2-氯乙基异氰酸酯、苄基异氰酸酯、对氯苯基异氰酸酯、苄基异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、2-乙基苯基异氰酸酯、2,6-二甲基苯基异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、三嗪二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、对亚苯基二异氰酸酯、1,3,6-六亚甲基三异氰酸酯、双

环庚烷三异氰酸酯等。

[0300] 关于本发明的第一树脂组合物中的、含异氰酸酯基的化合物的含量,优选相对于环氧化合物(环氧树脂)100重量份为0.1~20重量份。

[0301] 制备(混合)本发明的第一树脂组合物的方法没有特别限制,可以量取规定量的前述的各成分,使用适当的搅拌混合装置,根据需要在进行加热的同时进行混合。

[0302] 使本发明的第一树脂组合物固化的方法没有特别限制,可以采用密闭式固化炉、可连续固化的隧道炉等以往公知的固化装置。加热源也没有特别限制,可以采用热风循环、红外线加热、高频加热等以往公知的手段。固化温度和固化时间适当进行设定即可。

[0303] (第二树脂组合物)

[0304] 本发明的第二树脂组合物含有本发明的硫醇化合物和分子内具有碳-碳双键的烯属化合物(以下,有时仅称为“烯属化合物”)。

[0305] 作为烯属化合物,包含聚合性单体和具有聚合性单体发生部分聚合而得到的结构的聚合性低聚物(半固化物)这两者。

[0306] 作为该聚合性单体,可以列举例如:

[0307] (1) (甲基)丙烯酸烷基酯系单体、

[0308] (2) 含羟基的单体、

[0309] (3) 含羧基的单体、

[0310] (4) 含氨基的单体、

[0311] (5) 含乙酰乙酰基的单体、

[0312] (6) 含异氰酸酯基的单体、

[0313] (7) 含缩水甘油基的单体、

[0314] (8) 含有一个芳香环的单体、

[0315] (9) 含有烷氧基和氧基亚烷基的单体、

[0316] (10) 烷氧基烷基(甲基)丙烯酰胺系单体、

[0317] (11) (甲基)丙烯酰胺系单体、

[0318] (12) 单官能性不饱和化合物、

[0319] (13) 多官能性不饱和化合物等。

[0320] 作为(1) (甲基)丙烯酸烷基酯系单体,可以列举例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸鲸蜡酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯等。

[0321] 作为(2) 含羟基的单体,可以列举例如:(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸5-羟基戊酯、(甲基)丙烯酸6-羟基己酯、(甲基)丙烯酸8-羟基辛酯等(甲基)丙烯酸羟基烷基酯;己内酯改性(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯等己内酯改性单体;二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯等氧基亚烷基改性单体;以及2-丙烯酰氧基乙基2-羟基乙基邻苯二甲酸、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、羟基乙基丙烯酰胺等含伯羟基的单体;(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸3-氯2-羟基丙酯、丙二醇二缩水甘油基醚-环氧二(甲基)丙烯酸酯、苯酚缩水甘油基醚-环氧(甲基)

丙烯酸酯、双酚A二缩水甘油基醚-环氧二(甲基)丙烯酸酯等含仲羟基的单体；(甲基)丙烯酸2,2-二甲基2-羟基乙酯等含叔羟基的单体等。

[0322] 作为(3)含羧基的单体,可以列举例如(甲基)丙烯酸、丙烯酸二聚物、巴豆酸、马来酸、马来酸酐、富马酸、柠康酸、戊烯二酸、衣康酸、丙烯酰胺N-乙醇酸、肉桂酸等。

[0323] 作为(4)含氨基的单体,可以列举例如(甲基)丙烯酸叔丁基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯等。

[0324] 作为(5)含乙酰乙酰基的单体,可以列举例如(甲基)丙烯酸2-(乙酰乙酰氧基)乙酯、烯丙基乙酰乙酸酯等。

[0325] 作为(6)含异氰酸酯基的单体,可以列举例如2-丙烯酰氧基乙基异氰酸酯、2-甲基丙烯酰氧基乙基异氰酸酯、它们的环氧烷烃加成物等。

[0326] 作为(7)含缩水甘油基的单体,例如除了(甲基)丙烯酸缩水甘油基酯以外,还可以列举乙二醇二缩水甘油基醚-环氧(甲基)丙烯酸酯、间苯二酚二缩水甘油基醚-环氧(甲基)丙烯酸酯、双(4-羟基苯基)硫醚二缩水甘油基醚-环氧(甲基)丙烯酸酯、苯酚酚醛型环氧树脂-(甲基)丙烯酸酯、甲酚酚醛型环氧树脂-(甲基)丙烯酸酯、双酚(例如,双酚A、双酚F)型环氧树脂-(甲基)丙烯酸酯、双酚(例如3,3',5,5'-四甲基双酚)型环氧树脂-(甲基)丙烯酸酯、三(2,3-环氧丙基)异氰脲酸酯-(甲基)丙烯酸酯等作为环氧化合物与(甲基)丙烯酸酯的反应产物的环氧(甲基)丙烯酸酯类、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯缩水甘油基醚等(甲基)丙烯酸缩水甘油酯类。

[0327] 作为(8)含有一个芳香环的单体,可以列举例如(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、苯氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等。

[0328] 作为(9)含有烷氧基和氧基亚烷基的单体,可以列举例如(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸3-甲氧基丁酯、(甲基)丙烯酸2-丁氧基乙酯、2-丁氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基三乙二醇(甲基)丙烯酸酯、乙氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基二丙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、辛氧基聚乙二醇-聚丙二醇-单(甲基)丙烯酸酯、月桂氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、硬脂氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯等。

[0329] 作为(10)烷氧基烷基(甲基)丙烯酰胺系单体,可以列举例如甲氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、乙氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、丙氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、异丙氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、正丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、异丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺等。

[0330] 作为(11)(甲基)丙烯酰胺系单体,可以列举例如(甲基)丙烯酰基吗啉、二甲基(甲基)丙烯酰胺、二乙基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酰胺N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺等。

[0331] 作为(12)单官能性不饱和化合物,可以列举例如含有联苯结构的(甲基)丙烯酸酯系化合物,更具体而言,可以列举:邻联苯(甲基)丙烯酸酯、间联苯(甲基)丙烯酸酯、对联苯(甲基)丙烯酸酯等联苯(甲基)丙烯酸酯;邻联苯氧基甲基(甲基)丙烯酸酯、间联苯氧基甲基(甲基)丙烯酸酯、对联苯氧基甲基(甲基)丙烯酸酯、邻联苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、间联苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、对联苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、邻联苯氧基丙基(甲基)丙烯酸酯、间联苯氧基丙基(甲基)丙烯酸酯、对联苯氧基丙基(甲基)丙烯酸酯等联苯氧基烷基(甲基)丙烯酸酯;(邻联苯氧基)二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(间联苯氧基)二乙二醇(甲

基)丙烯酸酯、(对联苯氧基)二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(邻联苯氧基)二丙二醇(甲基)丙烯酸酯、(间联苯氧基)二丙二醇(甲基)丙烯酸酯、(对联苯氧基)二丙二醇(甲基)丙烯酸酯、(邻联苯氧基)聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(间联苯氧基)聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(对联苯氧基)聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(邻联苯氧基)聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、(间联苯氧基)聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、(对联苯氧基)聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯等联苯氧基聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯。

[0332] 作为(13)多官能性不饱和化合物,可以列举例如二官能单体、三官能以上的单体、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯类、前述的环氧(甲基)丙烯酸酯类、聚酯(甲基)丙烯酸酯类、聚醚(甲基)丙烯酸酯类等。

[0333] 另外,作为二官能单体的具体例,可以列举乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性双酚A型二(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷改性双酚A型二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇环氧乙烷改性二(甲基)丙烯酸酯、丙三醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二缩水甘油基醚二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二缩水甘油基醚二(甲基)丙烯酸酯、邻苯二甲酸二缩水甘油基酯二(甲基)丙烯酸酯、羟基特戊酸改性新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、异氰脲酸环氧乙烷改性二丙烯酸酯、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基酸性磷酸酯二酯等。

[0334] 另外,作为三官能以上的单体的具体例,可以列举三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酰氧基乙氧基三羟甲基丙烷、丙三醇聚缩水甘油基醚聚(甲基)丙烯酸酯、三(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯、异氰脲酸环氧乙烷改性三(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、琥珀酸改性季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯等。

[0335] 除了前述的聚合性单体以外,还可以列举二乙烯基苯、间戊二烯、异戊二烯、戊二烯、乙烯基环己烯、氯丁二烯、丁二烯、甲基丁二烯、环戊二烯、甲基戊二烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、氯乙烯、偏氯二烯、烷基乙烯基醚、乙烯基甲苯、乙烯基吡啶、乙烯基吡咯烷酮、衣康酸二烷基酯、富马酸二烷基酯、烯丙醇、丙烯酰氯、甲基乙烯基酮、N-丙烯酰胺甲基三甲基氯化铵、烯丙基三甲基氯化铵、二甲基烯丙基乙烯基酮、2-氯乙基乙烯基醚、三烯丙基异氰脲酸酯、四烯丙基甘脲、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、乙二醇二烯丙基碳酸酯、偏苯三酸三烯丙基酯、(甲基)丙烯酸三氟乙酯、(甲基)丙烯酸三溴苄酯、(甲基)丙烯酸全氟辛基乙酯、含硫(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰氧基丙基三(甲氧基)硅烷等。

[0336] 本发明的第二树脂组合物中,作为烯属化合物,可以组合使用前述的聚合性单体与聚合性低聚物,作为聚合性单体,可以组合使用上文例示的聚合性单体(可以组合使用种类不同的聚合性单体),对于聚合性低聚物,也可以组合使用种类不同的聚合性低聚物。

[0337] 关于本发明的第二树脂组合物中的、本发明的硫醇化合物与烯属化合物的含量的比率(比例),优选烯属化合物的含量相对于本发明的硫醇化合物的含量设定为0.01~1000倍量(重量比)的范围内的适当比例,更优选设定为0.1~100倍量(重量比)的范围内的适当比例。

[0338] 本发明的第二树脂组合物中,可以将上述的其他硫醇化合物与本发明的硫醇化合物组合使用。

[0339] 关于本发明的第二树脂组合物中的、本发明的硫醇化合物与其他硫醇化合物的含量的比率(比例),优选其他硫醇化合物的含量相对于本发明的硫醇化合物的含量设定为0~100倍量(重量比)的范围内的适当比例,更优选设定为0.1~10倍量(重量比)的范围内的适当比例。

[0340] 作为使本发明的第二树脂组合物聚合(固化)的方法,可以列举光固化和热固化的方法。

[0341] 作为光固化的方法,可以列举照射活性能量射线的方法、优选组合使用光聚合引发剂的方法。活性能量射线包含光、放射线、电磁波、电子射线等。

[0342] 光聚合引发剂可以从光自由基聚合引发剂、光阴离子聚合引发剂中选择,使它们含有在树脂组合物中即可。需要说明的是,光固化中,为了提高生产效率、固化物的特性,可以组合使用热聚合(热固化)的手段。

[0343] 作为光自由基聚合引发剂,只要是通常使用的光自由基聚合引发剂,则可以没有特别限制地使用,可以列举例如:2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、1-羟基环己基苯基酮、2-甲基-1-{4-(甲基硫基)苯基}-2-吗啉代丙烷-1-酮等苯乙酮类;苄基二甲基缩酮等苯偶姻类;二苯甲酮、4-苯基二苯甲酮、羟基二苯甲酮等二苯甲酮类;异丙基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮等噻吨酮类、以及甲基苯基乙醛酸等,可以将它们组合使用。

[0344] 需要说明的是,光自由基聚合引发剂中,可以根据需要组合使用4-二甲基氨基苯甲酸等苯甲酸类、叔胺类等公知的光聚合促进剂。

[0345] 作为光阴离子聚合引发剂,只要是通常使用的光阴离子聚合引发剂,则可以没有特别限制地使用,可以列举镧盐类、氨基甲酸酯类等。

[0346] 作为镧盐类,可以列举例如1,2-二异丙基-3-[双(二甲基氨基)亚甲基]胍2-(3-苯甲酰基苯基)丙酸盐、1,2-二环己基-4,4,5,5-四甲基胍正丁基三苯基硼酸盐等,作为氨基甲酸酯类,可以列举例如2-硝基苯基甲基哌啶-1-羧酸酯、1-(蒽醌-2-基)乙基咪唑羧酸酯、1-[3-(2-羟基苯基)-2-丙烯酰基]哌啶、9-蒽基甲基二乙基氨基甲酸酯等。

[0347] 另外,在使本发明的第二树脂组合物进行光固化时,可以使用例如茈、茈、吡啶橙、噻吨酮、2-氯噻吨酮、苯并黄素等敏化剂。

[0348] 本发明的第二树脂组合物中的、光聚合引发剂的含量优选相对于第二树脂组合物整体(总量)为0.001~20重量%的比例,更优选为0.01~10重量%的比例。

[0349] 另一方面,作为使本发明的第二树脂组合物进行热固化的方法,可以列举组合使用热聚合引发剂的方法。热聚合引发剂可以从热自由基聚合引发剂、热阴离子聚合引发剂中选择,使它们含有在树脂组合物中即可。

[0350] 作为热自由基聚合引发剂,只要是通常使用的热自由基聚合引发剂,则可以没有特别限制地使用,可以列举例如二异丙基过氧化二碳酸酯、过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化异

丁酸酯、叔己基过氧化异丙基单碳酸酯、叔己基过氧化2-乙基己酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化2-乙基己酸酯、叔丁基过氧化特戊酸酯、叔己基过氧化特戊酸酯、叔丁基过氧化新癸酸酯、叔己基过氧化新癸酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化新癸酸酯、1,1-双(叔己基过氧化)环己烷、过氧化苯甲酰、3,5,5-三甲基过氧化己酰、过氧化月桂酰等过氧化物、偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、二甲基2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)等偶氮系化合物,可以将它们组合使用。

[0351] 作为热阴离子聚合引发剂,只要是通常使用的热阴离子聚合引发剂,则可以没有特别限制地使用,可以列举例如胺类、咪唑类等,可以将它们组合使用。

[0352] 作为胺类,可以列举二乙三胺、三乙四胺、异佛尔酮二胺、二甲苯二胺、二氨基二苯基甲烷、1,3,4,6-四(3-氨基丙基)甘脲等,作为咪唑类,可以列举2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑等。

[0353] 本发明的第二树脂组合物中的、热聚合引发剂的含量优选相对于第二树脂组合物整体(总量)为0.001~20重量%的比例,更优选为0.01~10重量%的比例。

[0354] 需要说明的是,在本发明的第二树脂组合物中含有环氧树脂(环氧化合物)作为添加剂(改质剂)的情况下,可以使用光阳离子聚合引发剂或热阳离子聚合引发剂。

[0355] 作为光阳离子聚合引发剂,只要是通常使用的光阳离子聚合引发剂,则可以没有特别限制地使用,可以列举镧盐类、有机金属络合物类等。

[0356] 作为镧盐类,可以列举例如重氮盐、铈盐、碘镧盐,作为有机金属络合物类,可以列举例如铁-芳烃络合物、二茂钛络合物、芳基硅烷醇-铝络合物等。

[0357] 作为市售的光阳离子聚合引发剂,可以列举例如ADEKA公司制造的“アデカオプトマーSP-150(商品名)”、“アデカオプトマーSP-170(商品名)”、通用电气公司制造的“UVE-1014(商品名)”、サートマー公司制造的“CD-1012(商品名)”、サンアプロ公司制造的“CPI-100P(商品名)”等。

[0358] 作为光阳离子聚合引发剂的抗衡阴离子,可以列举 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 、 PF_6^- 等。

[0359] 作为热阳离子聚合引发剂,只要是通常使用的热阳离子聚合引发剂,则可以没有特别限制地使用,可以列举例如季铵盐、磷盐、铈盐等各种镧盐类、有机金属络合物类等,可以将它们组合使用。

[0360] 作为市售的镧盐类,可以列举例如ADEKA公司制造的“アデカオプトンCP-66(商品名)”、“アデカオプトンCP-77(商品名)”、三新化学工业公司制造的“サンエイドSI-60L(商品名)”、“サンエイドSI-80L(商品名)”、“サンエイドSI-100L(商品名)”、日本曹达公司制造的“CI系列(商品名)”等。

[0361] 另外,作为有机金属络合物类,可以列举烷氧基硅烷-铝络合物等。

[0362] 本发明的第二树脂组合物中,只要不妨碍本发明的效果,则可以进一步根据需要以相对于第二树脂组合物整体(总量)为0.01~50重量%的比例含有与前述第一树脂组合物的添加剂同样的添加剂(改质剂)。

[0363] 制备(混合)本发明的第二树脂组合物方法没有特别限制,例如可以通过将本发明的硫醇化合物、烯属化合物、其他硫醇化合物、光聚合引发剂和/或热聚合引发剂与添加剂进行混合来制备。作为混合的手段,可以采用公知的方法。需要说明的是,关于本发明的

硫醇化合物,可以预先溶解或分散于粘度调节用稀释剂(有机溶剂)中。

[0364] 作为为了本发明的第二树脂组合物的固化而使用的活性能量射线,优选电子射线或紫外~红外的波长区域的光。作为光源,在紫外线的照射的情况下可以使用超高压汞光源或金属卤化物光源,在可见光的照射的情况下可以使用金属卤化物光源或卤素光源,在红外线的照射的情况下可以使用卤素光源。另外,可以使用近年来正扩大利用的与各种波长的发光对应的激光、LED等光源。

[0365] 活性能量射线的照射量可以根据光源的种类等而适当设定。

[0366] 另外,关于进行加热时的条件,可以在60~130℃/30~240分钟、优选70~125℃/30~120分钟的范围内设定适当的加热温度/加热时间。

[0367] 含有本发明的硫醇化合物的本发明的第一树脂组合物和第二树脂组合物(有时将这些树脂组合物合称为“本发明的树脂组合物”)被期待提供耐水解(耐水性)优良的固化物。

[0368] 即,本发明的树脂组合物与含有以往的硫醇化合物的树脂组合物相比,可提供耐湿性优良的固化物,因此,能够适合作为粘接剂、密封剂使用。即,本发明的粘接剂和密封剂以前述的本发明的树脂组合物作为成分。

[0369] 本发明的粘接剂和密封剂可以含有添加剂。作为添加剂,可以列举例如硅酸、硅酸镁、硫酸钡等流动行为调节剂、氧化铝等热传导赋予剂、银、碳等导电性赋予剂、颜料、染料等着色剂等。这些添加剂可以使用三辊轧机、行星式混合机等以往已知的通常的混合机,混合到前述的本发明的树脂组合物中。

[0370] 本发明的粘接剂和密封剂的用途没有特别限制,可以应用于各种领域。作为粘接剂的用途,可以列举例如:柔性印刷布线板用粘接剂;增层基板等多层基板的层间粘接剂;光学部件接合用粘接剂;光盘贴合用粘接剂;印刷布线板安装用粘接剂;芯片焊接粘接剂;填充胶等半导体用粘接剂;BGA增强用填充胶、各向异性导电性膜(ACF)、各向异性导电性糊(ACP)等安装用粘接剂;光拾取用粘接剂;光路结合用粘接剂;在外装饰材料/墙底材料/顶棚材料与内装饰材料之间使用的粘接剂;用于向外壁材料/墙底材料上粘接瓷砖/石料的粘接剂;用于向各种地面粘接木质地板材料/高分子材料系踏板/地面瓷砖的粘接剂;汽车/飞机等的结构材料、机器主体或部件的粘接剂;汽车内装用的粘接剂;钢板接缝用的粘接剂等,作为密封剂的用途,可以列举例如:各种金属板/外墙板等外装饰材料的接缝用密封剂;在外装饰材料/墙底材料/顶棚材料与内装饰材料之间使用的密封剂;道路/桥梁/隧道/防波堤等各种混凝土制品的接缝用密封材料;汽车/飞机等的结构材料、机器主体或部件的密封剂;钢板接缝用的密封剂;医疗器械密封剂等。

[0371] 本发明的树脂组合物除了应用于前述的粘接剂和密封剂以外,还可以应用于材质为树脂的各种领域的制品(部件/构件),可以作为电气/电子、光学、建筑、土木、汽车/飞机、医疗的领域、以及日用/杂货品等材料的原料使用。

[0372] 例如,作为电气/电子领域中的部件/构件、材料的例子,可以列举带树脂的铜箔、预浸料、覆铜层叠板、印刷布线板、阻焊油墨、导电性糊、层间绝缘材料、灌封材料(封止材)、LED用灌封材料、绝缘性的材料、热传导性的材料、热熔用材料、涂料、封装剂等,更具体而言,可以列举:层间绝缘膜、布线被覆膜等印刷布线板或电子部件的灌封材料、层形成材料;彩色滤光片、柔性显示器用膜、抗蚀剂材料、取向膜等显示装置的形成材料;抗蚀剂材料、缓

冲涂膜等半导体装置的形成材料；全息图、光波导、光电路、光电路部件、防反射膜等光学部件的形成材料。

[0373] 另外，可以列举半导体安装用的刚性布线板或柔性印刷布线板的形成材料、半导体安装用装饰材料、半导体用灌封材料、太阳能电池用灌封材料、半导体用绝缘膜、柔性印刷电路保护用覆盖膜、布线被覆用涂覆剂等。

[0374] 作为光学领域中的材料的例子，可以列举光纤用芯材、覆层材料、棱镜、棱镜的耐磨损性涂覆剂（例如硬涂层形成液）等。

[0375] 作为建筑领域中的材料的例子，可以列举：各种金属面板/壁板等外装材料的涂覆材料、底漆；在外装材料/墙底材料/顶棚材料与内装材料之间使用的灌注材料、减震材料、隔音材料、电磁波遮蔽用导电性材料、腻子材料；用于向各种地面粘接木质地板材料/高分子材料系踏板/地面瓷砖的粘合剂；各种外装材料/内装材料的裂缝修补用灌注材料等。

[0376] 作为土木领域中的材料的例子，可以列举道路/桥梁/隧道/防波堤等各种混凝土制品的涂覆材料、底漆、涂料、腻子材料、灌注材料、喷漆材料、造型材料等。

[0377] 作为汽车/飞机领域中的材料的例子，可以列举：结构材料、机器主体或部件的涂覆材料、缓冲材料、减震材料、隔音材料、喷漆材料；汽车内装用的粘合剂、涂覆材料、发泡材料；钢板接缝用的涂覆材料等。

[0378] 作为医疗领域中的材料的例子，可以列举人造骨、牙科印模材料、医疗用橡胶材料、医疗用粘合剂等。

[0379] 实施例

[0380] 以下，通过实施例（合成试验、评价试验）和比较例（评价试验）对本发明更详细地进行说明，但本发明不限于此。

[0381] 实施例和比较例中采用的评价试验的储能弹性模量的测定方法和粘接强度的测定方法如下所述。

[0382] [储能弹性模量的测定]

[0383] 对于使环氧树脂组合物固化（80℃/1小时）而得到的固化物（试验片：长度20mm×宽度5mm×厚度1mm），使用动态粘弹性测定装置（UBM公司制造、“Rheosol-G5000”）测定25℃下的储能弹性模量 E' （GPa）（频率：1Hz）。

[0384] 该储能弹性模量越小（弹性越低），则判断为固化物的耐冲击性越优良。

[0385] [粘接强度的测定（耐湿试验）]

[0386] 对于进行了喷砂处理的两张铝板（长度100mm×宽度25mm×厚度1.6mm），在各铝板的单面上，在从某一个端部（长度方向）起12.5mm的范围的区域（长度12.5mm×宽度25mm）涂布环氧树脂组合物（粘接剂）。

[0387] 接着，以使上述涂布面相互接触的方式将两张铝板贴合，接着进行加热（在80℃/1小时的条件下使环氧树脂组合物固化），制作试验片。

[0388] 对于该试验片，依据JIS K6850对在高压釜中进行高温高压水蒸气处理（PCT处理、121℃/48小时）前后的、各拉伸剪切粘接强度（MPa）进行测定。

[0389] 由所得到的测定值利用下式算出PCT处理后的拉伸剪切粘接强度的残留率（以下有时称为“强度残留率”）。

[0390] 强度残留率（%）=（PCT处理后的拉伸剪切粘接强度）/（PCT处理前的拉伸剪切粘

接强度) × 100

[0391] 该强度残留率越大,则判定为固化物的耐湿性越优良,可认定环氧树脂组合物适合作为粘接剂。

[0392] 需要说明的是,在由于PCT处理而使粘接层溶出、不能测定拉伸剪切粘接强度的情况下,表述为“N.D.”。

[0393] 另外,实施例和比较例的评价试验中使用的主原料如下所述。

[0394] [主原料]

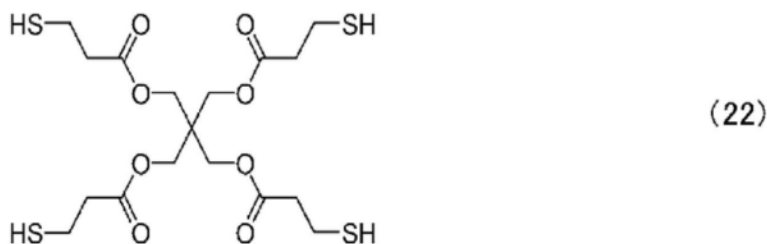
[0395] (A) 固化剂:

[0396] • 1,3,4,6-四(2-巯基乙基)甘脲(四国化成工业公司制造,商品名“TS-G”,参考化学式(21),硫醇当量:100.4)

[0397] • 季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)(SC有机化学公司制造,商品名“PEMP”,参考化学式(22),硫醇当量:122.2)



[0398]



[0399] (B) 固化促进剂:

[0400] • 二甲基苄基胺(和光纯药工业公司制造)

[0401] • 微囊型胺加成物(旭化成公司制造、潜伏性固化型、商品名“ノバキュア HXA3922HP”)

[0402] (C) 环氧化合物(环氧树脂):

[0403] • 苯酚酚醛型环氧树脂(三菱化学公司制造,商品名“jER152”,环氧当量:174.0)

[0404] • 双酚A型环氧树脂(三菱化学公司制造,商品名“jER828”,环氧当量:187.0)

[0405] <试验例1>

[0406] 试验例1的合成试验中使用的主原料如下所述。

[0407] [主原料]

[0408] • 苯甲醛(和光纯药工业公司制造,参考化学式(1-1-6))

[0409] • 环己酮(和光纯药工业公司制造,参考化学式(1-2-1))

[0410] • 3-硫杂戊烷-1,5-二硫醇(丸善油化商事公司制造,参考化学式(2-5))

[0411] [实施例1-1]

[0412] 向容量为1000ml的四口烧瓶中投入环己酮19.63g (200.0mmol)、3-硫杂戊烷-1,5-二硫醇154.32g (1000mmol)、35%盐酸1.00g (10.0mmol)、甲苯200.00g,在100℃下搅拌24小时。将所得到的反应混合物浓缩,通过硅胶柱色谱(己烷/乙酸乙酯=5/1 (v/v))进行纯化,得到62.20g的浅黄色液体(收率:80.0%)。

[0413] 该浅黄色液体的¹H-NMR谱数据如下所述。

[0414] • ¹H-NMR (d₆-DMSO) δ: 2.72 (m, 16H), 2.53 (t, 2H), 1.79 (t, 4H), 1.56 (quin., 4H), 1.40 (quin., 2H)。

[0415] 另外,该浅黄色液体的IR谱数据如图1所示的图所述。

[0416] 根据这些谱数据,将所得到的浅黄色液体鉴定为上述的化学式(I-2-5)所示的硫醇化合物。

[0417] [实施例1-2]

[0418] 将作为固化剂的实施例1-1中合成的硫醇化合物(硫醇当量:178.9)178.9重量份、作为固化促进剂的二甲基苄基胺13.9重量份与作为环氧化合物的jER152174.0重量份混合,制备环氧树脂组合物。需要说明的是,固化促进剂的使用量以使环氧树脂组合物的凝胶化时间(80℃)为2分±20秒方式进行调节。

[0419] 对于该环氧树脂组合物进行评价试验(固化物的储能弹性模量的测定和作为粘接剂使用时的粘接强度的测定),所得到的试验结果如表1所示。

[0420] [实施例1-3~1-6、比较例1-1~1-2]

[0421] 与实施例1-2的情况同样操作,制备具有表1所示组成的环氧树脂组合物,对于这些环氧树脂组合物进行评价试验,所得到的试验结果如表1所示。

[0422] [表1]

[0423]

			实施例					比较例	
			1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-1	1-2
组 合 物 (重 量 份)	(A) 固化剂	实施例1-1的硫醇化合物	178.9	663.3	153.9	130.6	69.9		
		TS-G		73.7	17.1	32.6	69.9		
		PEMP						122.2	122.2
	(B) 固化促进剂	二甲基苄基胺	13.9		18.7	6.5	3.9	8.7	9.4
		ノバキアHXA3922HP		895.6					
	(C) 环氧化合物	jER152	174.0					174.0	
jER828			187.0	187.0	187.0	187.0		187.0	
评 价 试 验	储能弹性模量E' (GPa)		0.3	<0.1	<0.1	1.2	3.2	3.9	0.1
	拉伸剪切粘接强度 (MPa)	PCT前	15.6	1.1	1.0	17.2	12.3	13.5	14.2
		PCT后	4.6	1.2	1.2	12.8	17.1	N.D.	N.D.
		强度残留率 (%)	29	109	120	74	139	N.D.	N.D.

[0424] [实施例1-7]

[0425] 向容量为1000ml的四口烧瓶中投入苯甲醛21.22g (200.0mmol)、3-硫杂戊烷-1,5-二硫醇154.32g (1000mmol)、35%盐酸1.00g (10.0mmol)、甲苯200.00g,在100℃下搅拌24小时。将所得到的反应混合物浓缩,通过硅胶柱色谱(己烷/二氯甲烷=6/4 (v/v))进行纯化,得到66.13g的无色液体(收率:80.5%)。

[0426] 该无色液体的¹H-NMR谱数据如下所述。

[0427] • $^1\text{H-NMR}$ (d_6 -DMSO) δ : 7.45 (d, 1H), 7.37 (t, 2H), 7.31 (d, 2H), 5.36 (s, 1H), 2.72 (m, 16H), 2.58 (t, 2H).

[0428] 另外,该无色液体的IR谱数据如图2所示的图所述。

[0429] 根据这些谱数据,将所得到的无色液体鉴定为上述的化学式(I-1-4)所示的硫醇化合物。

[0430] <试验例2>

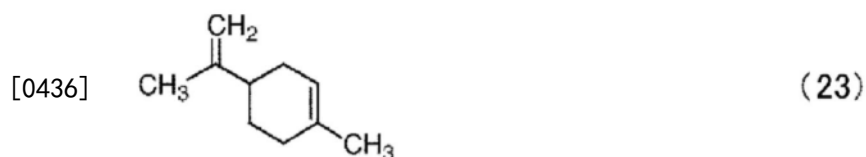
[0431] 试验例2的合成试验中使用的主原料如下所述。

[0432] [主原料]

[0433] • (±)-柠檬烯(东京化成工业公司制造,参考化学式(23))

[0434] • 3-硫杂戊烷-1,5-二硫醇(丸善油化商事公司制造,参考化学式(3-5))

[0435] • 偶氮二异丁腈(和光纯药工业公司制造)



[0437] [实施例2-1]

[0438] 向容量为500ml的四口烧瓶中投入(±)-柠檬烯20.43g (150.0mmol)、3-硫杂戊烷-1,5-二硫醇115.74g (750.0mmol)、偶氮二异丁腈0.25g (1.5mmol)、甲苯200.00g,在100℃下搅拌48小时。将所得到的反应混合物浓缩,通过硅胶柱色谱(己烷/乙酸乙酯=5/1 (v/v))进行纯化,得到50.72g的浅黄色液体(收率:76.0%)。

[0439] 该浅黄色液体的 $^1\text{H-NMR}$ 谱数据如下所述。

[0440] • $^1\text{H-NMR}$ (d_6 -DMSO) δ : 2.70 (m, 16H), 2.52 (t, 2H), 2.38 (dt, 1H), 2.10-1.30 (m, 8H), 0.90 (m, 9H).

[0441] 另外,该浅黄色液体的IR谱数据如图3所示的图所述。

[0442] 根据这些谱数据,将所得到的浅黄色液体鉴定为上述的化学式(II-4)所示的硫醇化合物。

[0443] [实施例2-2]

[0444] 将作为固化剂的实施例2-1中合成的硫醇化合物(硫醇当量:209.4) 209.4重量份、作为固化促进剂的二甲基苄基胺12.2重量份与作为环氧化合物的jER152 174.0重量份混合,制备环氧树脂组合物。需要说明的是,固化促进剂的使用量以使环氧树脂组合物的凝胶化时间(80℃)为2分±20秒的方式进行调节。

[0445] 对于该环氧树脂组合物进行评价试验(固化物的储能弹性模量的测定和作为粘接剂使用时的粘接强度的测定),所得到的试验结果如表2所示。

[0446] [实施例2-3~2-6、比较例2-1~2-2]

[0447] 与实施例2-2的情况同样操作,制备具有表2所示组成的环氧树脂组合物,对于这些环氧树脂组合物进行评价试验,所得到的试验结果如表2所示。

[0448] [表2]

			实施例					比较例	
			2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-1	2-2
[0449] 组合物 (重量份)	(A) 固化剂	实施例2-1的硫醇化合物	209.4	771.2	178.6	150.1	77.5		
		TS-G		85.7	19.9	37.5	77.5		
		PEMP						122.2	122.2
	(B) 固化促进剂	二甲基苄基胺	12.2		18.7	7.5	3.6	8.7	9.4
		ノハキユアHXA3922HP		895.6					
	(C) 环氧化合物	jER152	174.0					174.0	
jER828			187.0	187.0	187.0	187.0		187.0	
评价 试验	储能弹性模量E' (GPa)		<0.1	<0.1	<0.1	0.1	3.4	3.9	0.1
	拉伸剪切粘接强度 (MPa)	PCT前	2.5	5.1	4.7	11.6	10.8	13.5	14.2
		PCT后	2.9	5.1	4.8	7.7	15.0	N.D.	N.D.
		强度残留率 (%)	116	100	102	66	139	N.D.	N.D.

[0450] <试验例3>

[0451] 试验例3的合成试验中使用的主原料如下所述。

[0452] [主原料]

[0453] • 1,3-二烯丙基-2-咪唑啉酮(依据国际公开第2002/036662号记载的方法来合成。参考化学式(4-1))

[0454] • 1,3-二烯丙基-2-苯并咪唑啉酮(依据J. Am. Chem. Soc., 80卷, 1657-1662页(1958年)中记载的方法来合成。参考化学式(5-1))

[0455] • 硫代乙酸(东京化成工业公司制造,参考化学式(13))

[0456] • 偶氮二异丁腈(和光纯药工业公司制造)

[0457] [实施例3-1]

[0458] <1,3-双(3-巯基丙基)-2-咪唑啉酮的合成>

[0459] 向容量为300ml的四口烧瓶中投入1,3-二烯丙基-2-咪唑啉酮16.62g(100.0mmol)、偶氮二异丁腈0.17g(1.0mmol)、乙酸乙酯100.00g,加热至50℃后,滴加硫代乙酸16.75g(220.0mmol),在60℃下搅拌15小时。接着,将反应液浓缩,向所得到的反应产物中加入硫酸0.49g(5.0mmol)、甲醇100.00g,在60℃下搅拌24小时。将所得到的反应液浓缩,通过硅胶柱色谱(乙酸乙酯/甲醇=15/1(v/v))进行纯化,得到15.47g的黄色液体(收率:66.0%)。

[0460] 该黄色液体的¹H-NMR谱数据如下所述。

[0461] • ¹H-NMR (d₆-DMSO) δ: 3.24 (s, 4H), 3.14 (t, 4H), 2.43 (t, 2H), 2.40 (dt, 4H), 1.70 (quin., 4H)。

[0462] 另外,该黄色液体的IR谱数据如图4所示的图所述。

[0463] 根据这些谱数据,将所得到的黄色液体鉴定为化学式(III-1)所示的标题硫醇化合物(硫醇当量:128.1)。

[0464] [实施例3-2]

[0465] <1,3-双(3-巯基丙基)-2-苯并咪唑啉酮的合成>

[0466] 向容量为300ml的四口烧瓶中投入1,3-二烯丙基-2-苯并咪唑啉酮21.43g(100.0mmol)、偶氮二异丁腈0.17g(1.0mmol)、乙酸乙酯100.00g,加热至50℃后,滴加硫代

乙酸16.75g (220.0mmol), 在60℃下搅拌15小时。接着, 将反应液浓缩, 向所得到的反应产物中加入硫酸0.49g (5.0mmol)、甲醇100.00g, 在60℃下搅拌24小时。将所得到的反应液浓缩, 通过硅胶柱色谱(乙酸乙酯/甲醇=20/1 (v/v)) 进行纯化, 得到17.57g的黄色液体(收率: 62.2%)。

[0467] 该黄色液体的¹H-NMR谱数据如下所述。

[0468] • ¹H-NMR (d₆-DMSO) δ: 7.21 (q, 2H), 7.07 (q, 2H), 3.93 (t, 4H), 2.50 (t, 2H), 2.47 (dt, 4H), 1.91 (quin., 4H) .

[0469] 另外, 该黄色液体的IR谱数据如图5所示的图所述。

[0470] 根据这些谱数据, 将所得到的黄色液体鉴定为化学式(IV-1)所示的标题硫醇化合物(硫醇当量:158.5)。

[0471] [实施例3-3]

[0472] 将作为固化剂的实施例3-1中合成的硫醇化合物128.1重量份、作为固化促进剂的二甲基苄基胺10.4重量份与作为环氧化合物的jER152174.0重量份混合, 制备环氧树脂组合物。需要说明的是, 固化促进剂的使用量以使环氧树脂组合物的凝胶化时间(80℃)为2分±20秒的方式进行调节。

[0473] 对于该环氧树脂组合物进行评价试验(固化物的储能弹性模量的测定和作为粘接剂使用时的粘接强度的测定), 所得到的试验结果如表3所示。

[0474] [实施例3-4~3-12、比较例3-1~3-2]

[0475] 与实施例3-3的情况同样操作, 制备具有表3所示组成的环氧树脂组合物, 对于这些环氧树脂组合物进行评价试验, 所得到的试验结果如表3所示。

[0476]

[表3]

组合物(重量份)	(A) 固化剂	实施例											比较例			
		3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-8	3-9	3-10	3-11	3-12	3-1	3-2			
实施例3-1的硫醇化合物		128.1	242.8	112.8	98.0	57.2										
实施例3-2的硫醇化合物							158.5	252.0	137.4	117.5	64.7					
TS-G			27.0	12.5	24.5	57.2		28.0	15.3	29.4	64.7					
PEMP															122.2	122.2
二甲基苯胺		10.4		6.5	5.2	4.5	7.0		4.7	3.7	2.2			8.7	9.4	
/ハキユ7HXA3922HP			311.4					225.1								
jER152		174.0					174.0							174.0		
jER828			187.0	187.0	187.0	187.0		187.0	187.0	187.0	187.0	187.0	187.0			187.0
储能弹性模量E' (GPa)		3.7	3.2	3.1	3.3	3.3	5.3	4.3	4.3	4.6	4.2			3.9	0.1	
拉伸剪切强度(MPa)	PCT前	13.6	14.5	13.9	15.6	13.6	13.3	13.6	12.1	13.1	12.7			13.5	14.2	
	PCT后	7.3	10.6	10.4	17.5	19.6	19.0	15.0	13.7	22.9	22.5			N.D.	N.D.	
强度残留率(%)		54	73	75	112	144	143	110	113	175	177			N.D.	N.D.	

[0477] <试验例4>

[0478] 试验例4的合成试验中使用的主原料如下所述。

[0479] [主原料]

[0480] • 1-烯丙基-2-烯丙氧基苯(依据J. Am. Chem. Soc., 81卷, 2705-2715页(1959年)中记载的方法来合成。参考化学式(6-2))

[0481] • 1,3-双烯丙氧基苯(依据J. Am. Chem. Soc., 130卷, 237-244页(2008年)中记载的方法来合成。参考化学式(7-3))

[0482] • 1,3-双(3-丁烯基-1-氧基)苯(依据European Polymer Journal,95卷,503-513页(2017年)中记载的方法来合成。参考化学式(7-6))

[0483] • 硫代乙酸(东京化成工业公司制造,参考化学式(13))

[0484] • 偶氮二异丁腈(和光纯药工业公司制造)

[0485] [实施例4-1]

[0486] <1-(3-巯基丙基)-2-(3-巯基丙基氧基)苯的合成>

[0487] 向容量为300ml的四口烧瓶中投入1-烯丙基-2-烯丙氧基苯13.42g(100.0mmol)、偶氮二异丁腈0.17g(1.0mmol)、乙酸乙酯100.00g,加热至50℃后,滴加硫代乙酸16.75g(220.0mmol),在60℃下搅拌15小时。接着,将反应液浓缩,向所得到的反应产物中加入硫酸0.49g(5.0mmol)、甲醇100.00g,在60℃下搅拌24小时。将所得到的反应液浓缩,通过硅胶柱色谱(乙酸乙酯/甲醇=20/1(v/v))进行纯化,得到14.74g的黄色液体(收率:60.8%)。

[0488] 该黄色液体的¹H-NMR谱数据如下所述。

[0489] • ¹H-NMR(d_6 -DMSO) δ :7.15(t,1H),7.12(d,1H),6.94(d,1H),6.85(t,1H),4.05(t,2H),2.65(m,4H),2.47(t,2H),2.39(t,1H),2.27(t,1H),2.01(quin.,2H),1.78(quin.,2H)。

[0490] 另外,该黄色液体的IR谱数据如图6所示的图所述。

[0491] 根据这些谱数据,将所得到的黄色液体鉴定为化学式(V-2)所示的标题硫醇化合物。

[0492] [实施例4-2]

[0493] 将作为固化剂的实施例4-1中合成的硫醇化合物(硫醇当量:131.8)131.8重量份、作为固化促进剂的二甲基苄基胺6.1重量份与作为环氧化合物的jER152174.0重量份混合,制备环氧树脂组合物。需要说明的是,固化促进剂的使用量以使环氧树脂组合物的凝胶化时间(80℃)为2分±20秒的方式进行调节。

[0494] 对于该环氧树脂组合物进行评价试验(固化物的储能弹性模量的测定和作为粘接剂使用时的粘接强度的测定),所得到的试验结果如表4所示。

[0495] [实施例4-3~4-6、比较例4-1~4-2]

[0496] 与实施例4-2的情况同样操作,制备具有表4所示组成的环氧树脂组合物,对于这些环氧树脂组合物进行评价试验,所得到的试验结果如表4所示。

[0497] [表4]

[0498]

			实施例					比较例	
			4-2	4-3	4-4	4-5	4-6	4-1	4-2
组合物 (重量份)	(A) 固化剂	实施例4-1的硫醇化合物	131.8	191.7	115.8	100.4	58.1		
		TS-G		21.3	12.9	12.6	58.1		
		PEMP						122.2	122.2
	(B) 固化促进剂	二甲基苄基胺	6.1		3.7	2.8	2.4	8.7	9.4
		ノバキユ7HXA3922HP		177.2					
	(C) 环氧化合物	JER152	174.0					174.0	
JER828			187.0	187.0	187.0	187.0		187.0	
评价试验	储能弹性模量E' (GPa)		3.1	3.5	3.4	3.7	3.7	3.9	0.1
	拉伸剪切粘接强度 (MPa)	PCT前	15.7	15.7	12.6	14.3	15.7	13.5	14.2
		PCT后	16.1	17.9	14.8	18.7	22.4	N.D.	N.D.
		强度残留率 (%)	103	114	117	131	143	N.D.	N.D.

[0499] [实施例4-7]

[0500] <1,3-双(3-巯基丙基氧基)苯的合成>

[0501] 向容量为300ml的四口烧瓶中投入1,3-双烯丙氧基苯19.02g (100.0mmol)、偶氮二异丁腈0.17g (1.0mmol)、乙酸丁酯100.00g,加热至50℃后,滴加硫代乙酸16.75g (220.0mmol),在60℃下搅拌15小时。接着,将反应液浓缩,向所得到的反应产物中加入硫酸0.49g (5.0mmol)、甲醇100.00g,在60℃下搅拌24小时。将所得到的反应液浓缩,通过硅胶柱色谱(甲苯/己烷=8/2 (v/v))进行纯化,得到21.29g的黄色液体(收率:82.4%)。

[0502] 该黄色液体的¹H-NMR谱数据如下所述。

[0503] • ¹H-NMR (d₆-DMSO) δ: 7.16 (t, 1H), 6.52 (d, 2H), 6.49 (s, 1H), 4.03 (t, 4H), 2.62 (dt, 4H), 2.42 (t, 2H), 1.96 (quin., 4H)。

[0504] 另外,该黄色液体的IR谱数据如图7所示的图所述。

[0505] 根据这些谱数据,将所得到的黄色液体鉴定为化学式(VI-3)所示的标题硫醇化合物。

[0506] [实施例4-8]

[0507] <1,3-双(4-巯基丁基氧基)苯的合成>

[0508] 向容量为300ml的四口烧瓶中投入1,3-双(3-丁烯基-1-氧基)苯21.82g (100.0mmol)、偶氮二异丁腈0.17g (1.0mmol)、乙酸丁酯100.00g,加热至50℃后,滴加硫代乙酸16.75g (220.0mmol),在60℃下搅拌15小时。接着,将反应液浓缩,向所得到的反应产物中加入硫酸0.49g (5.0mmol)、甲醇100.00g,在60℃下搅拌24小时。将所得到的反应液浓缩,通过硅胶柱色谱(甲苯/己烷=8/2 (v/v))进行纯化,得到20.02g的褐色液体(收率:69.9%)。

[0509] 该褐色液体的¹H-NMR谱数据如下所述。

[0510] • ¹H-NMR (d₆-DMSO) δ: 7.14 (t, 1H), 6.49 (d, 2H), 6.46 (s, 1H), 3.94 (t, 4H), 2.53 (dt, 4H), 2.28 (t, 2H), 1.76 (quin., 4H), 1.66 (quin., 4H)。

[0511] 另外,该褐色液体的IR谱数据如图8所示的图所述。

[0512] 根据这些谱数据,将所得到的褐色液体鉴定为化学式(VI-6)所示的标题硫醇化合物。

[0513] 参考特定的方式对本发明详细地进行了说明,但可以在不脱离本发明的精神和范围的情况下进行各种变更和修正,这对于本领域技术人员而言是显而易见的。需要说明的是,本申请基于2017年10月26日提出的日本专利申请(日本特愿2017-206993)和2017年11月2日提出的日本专利申请(日本特愿2017-213168、日本特愿2017-213211、日本特愿2017-213229),其整体通过引用而被援引。另外,在此引用的全部参考作为整体并入。

[0514] 产业上的可利用性

[0515] 本发明的硫醇化合物可期待作为各种含硫化合物的中间原料、树脂的固化剂有用。

[0516] 另外,含有本发明的硫醇化合物的树脂组合物适合于粘接、密封、灌封、注塑、成型、涂装、涂覆等各种用途。

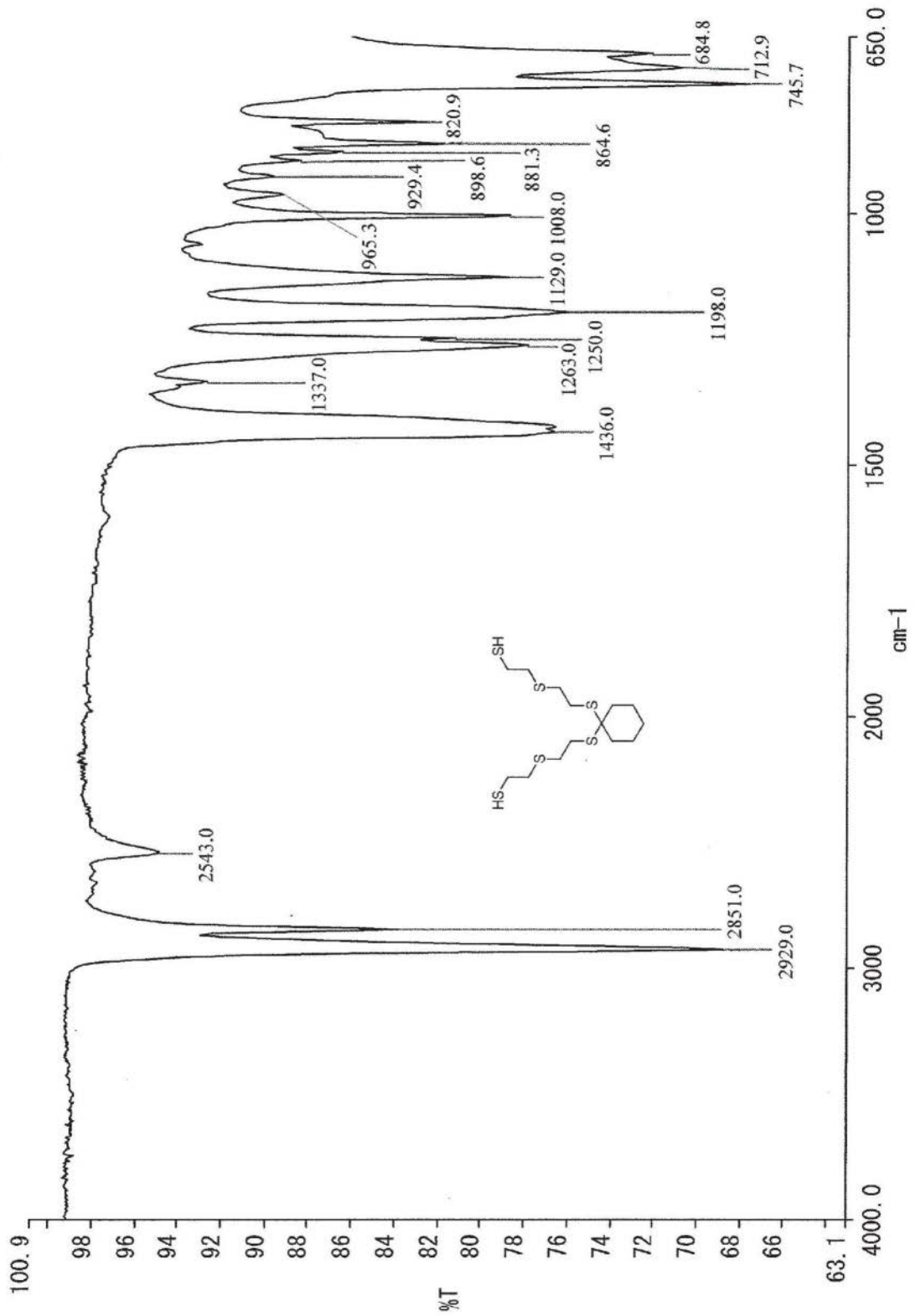


图1

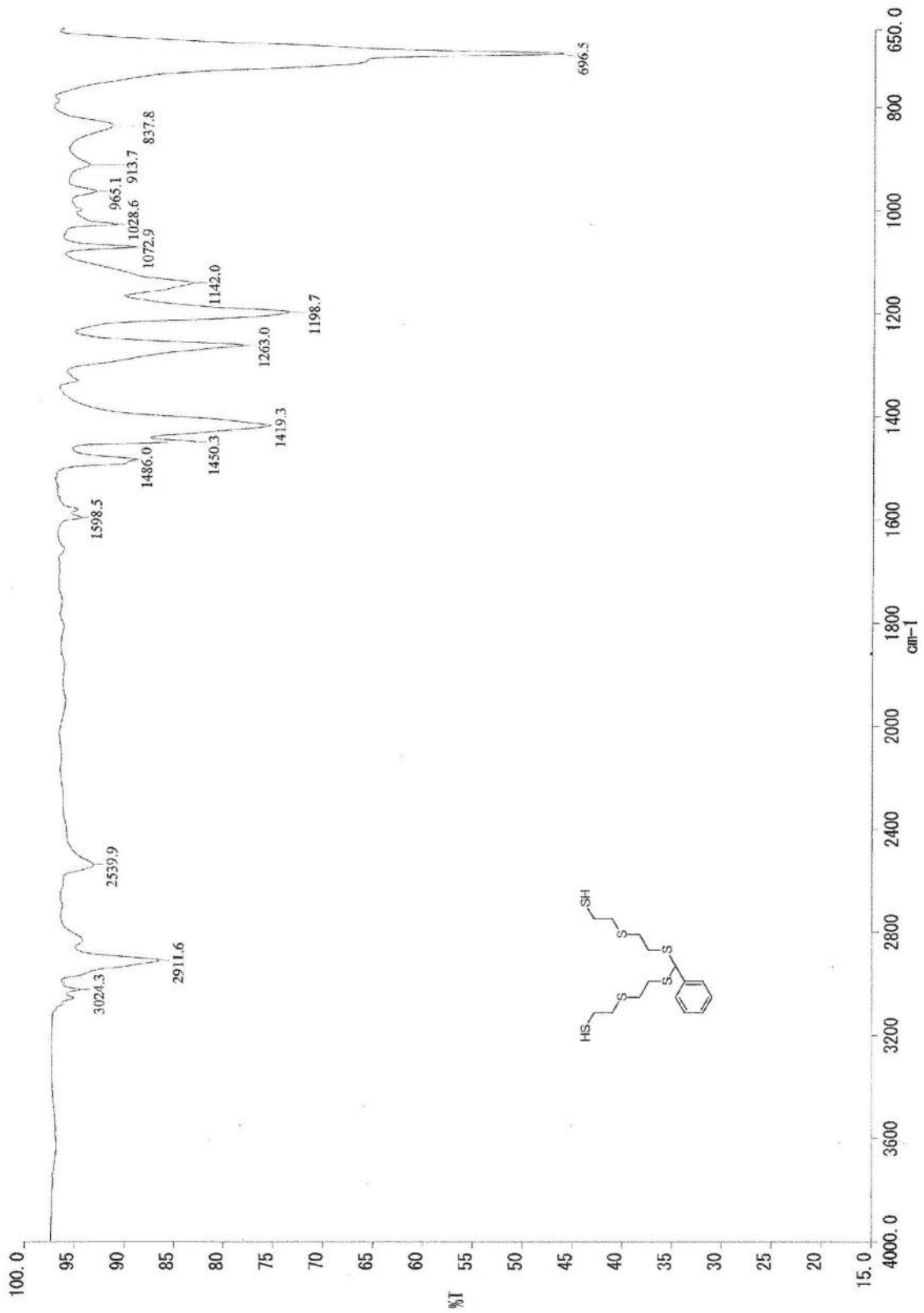


图2

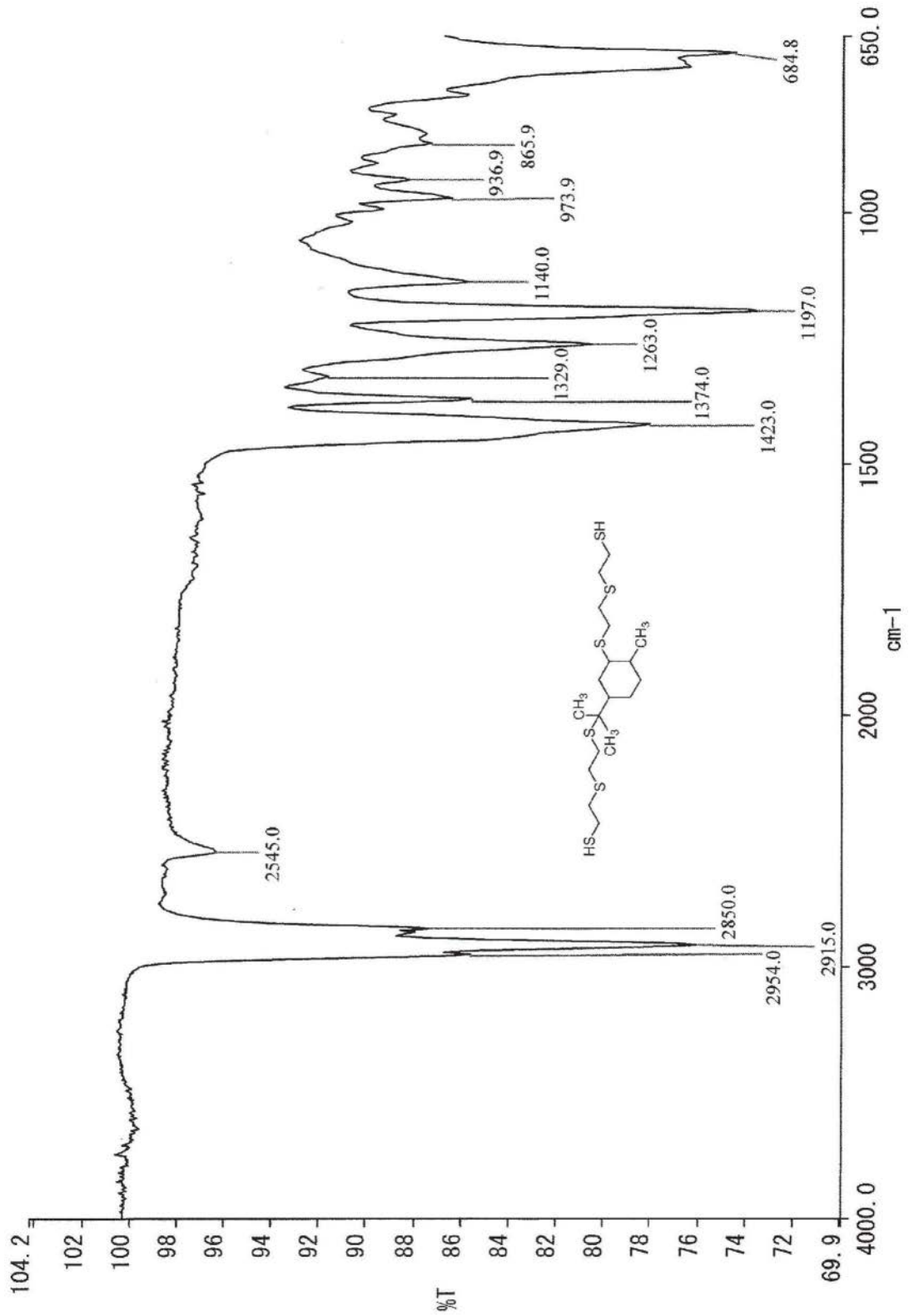


图3

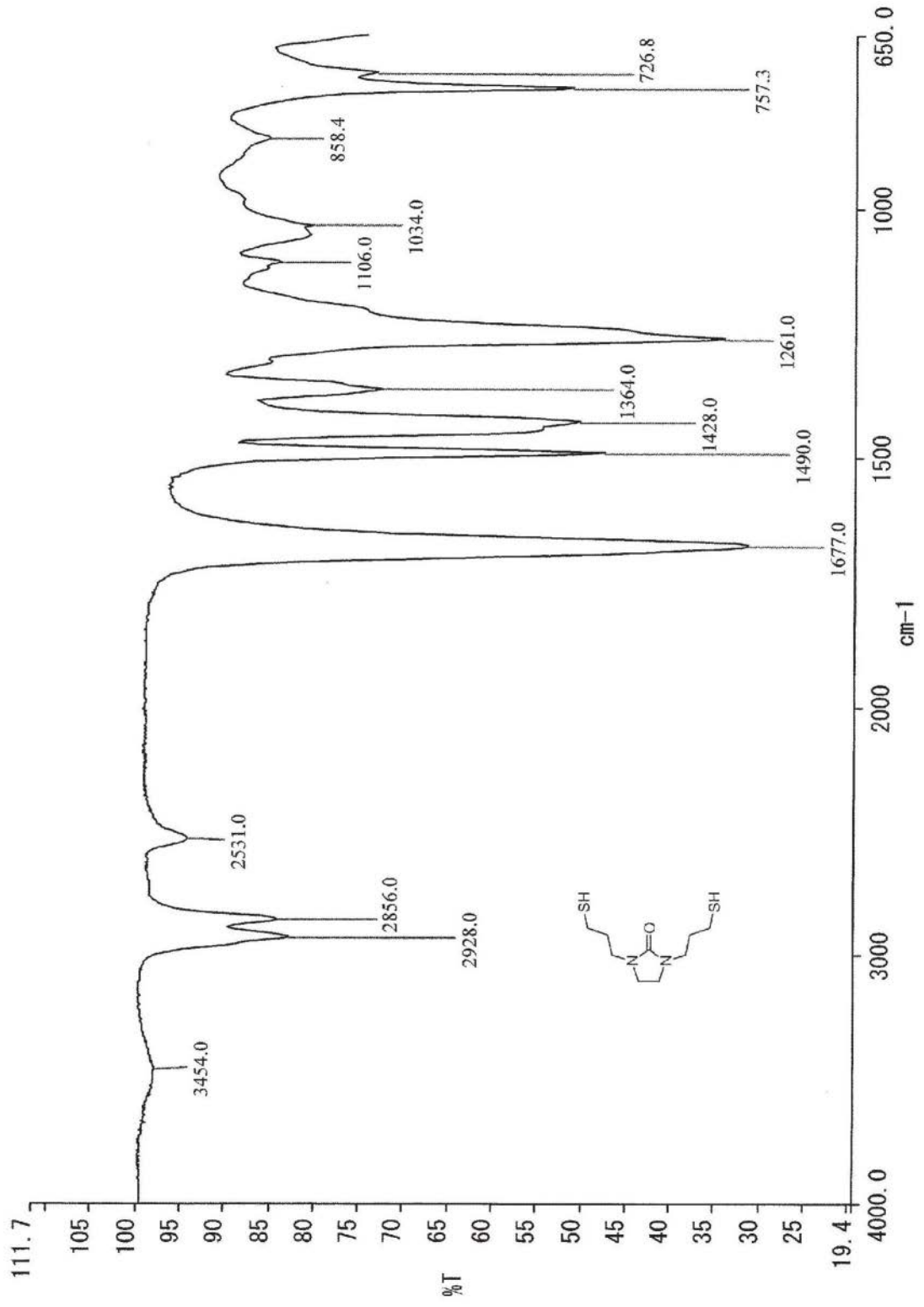


图4

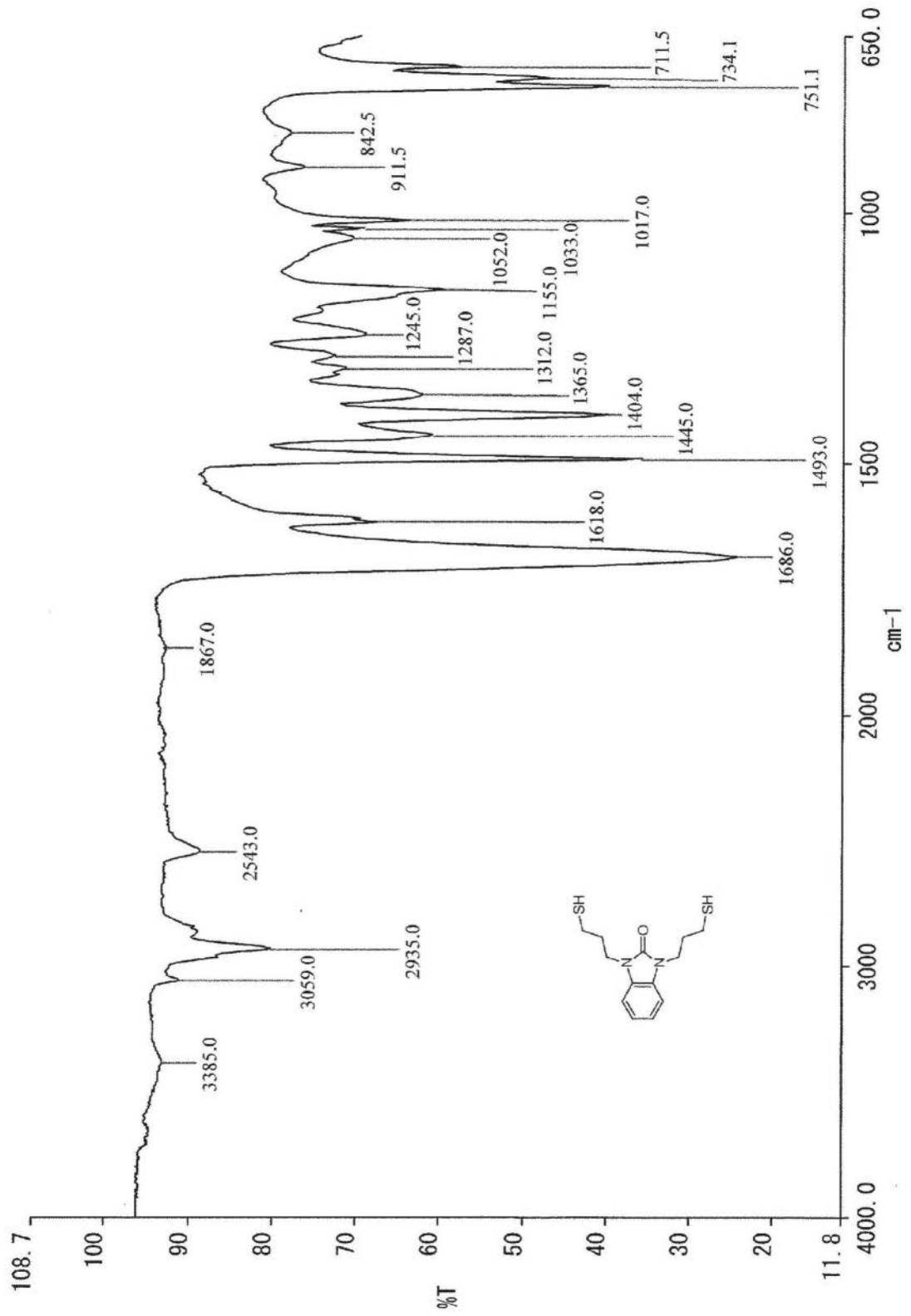


图5

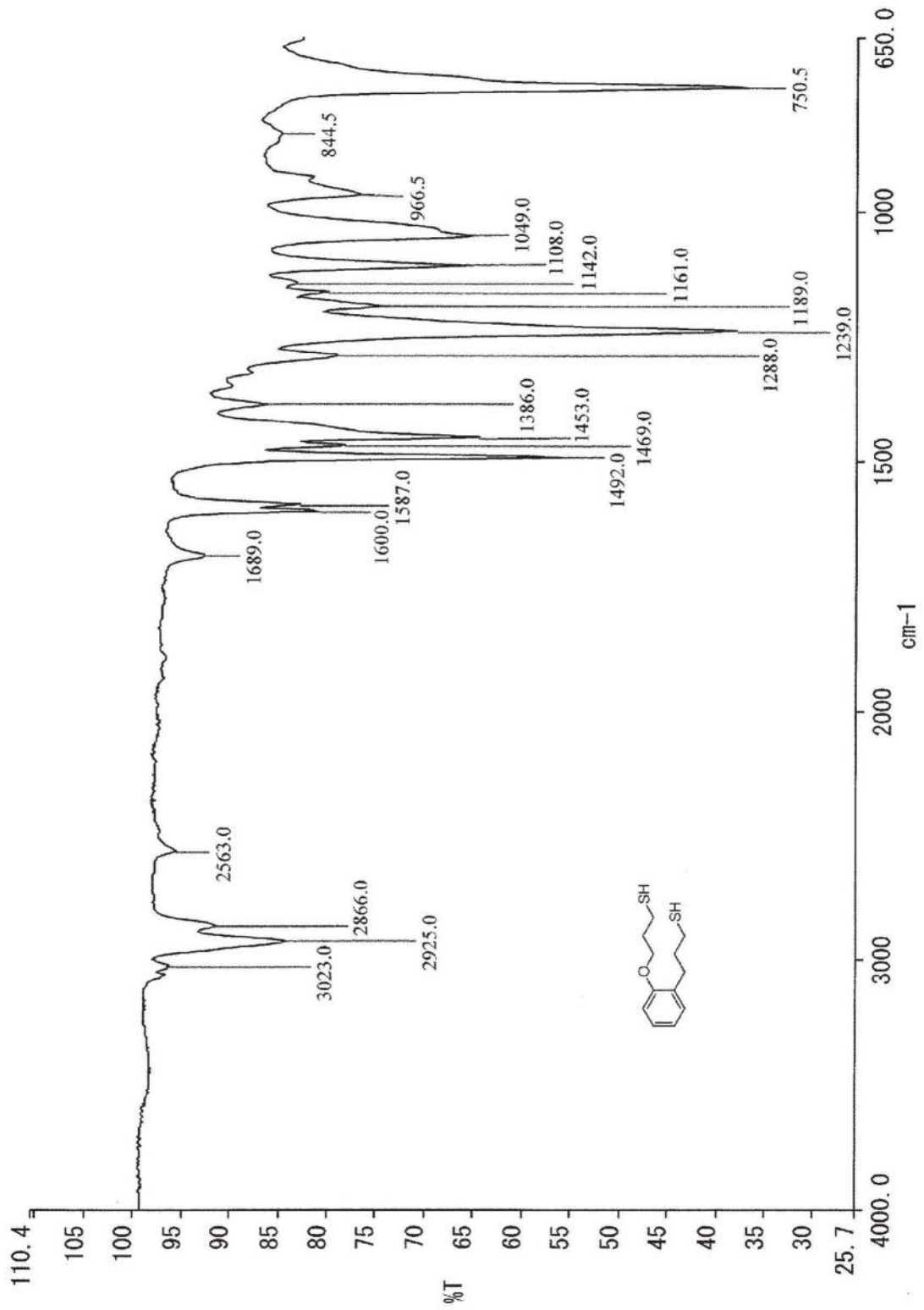


图6

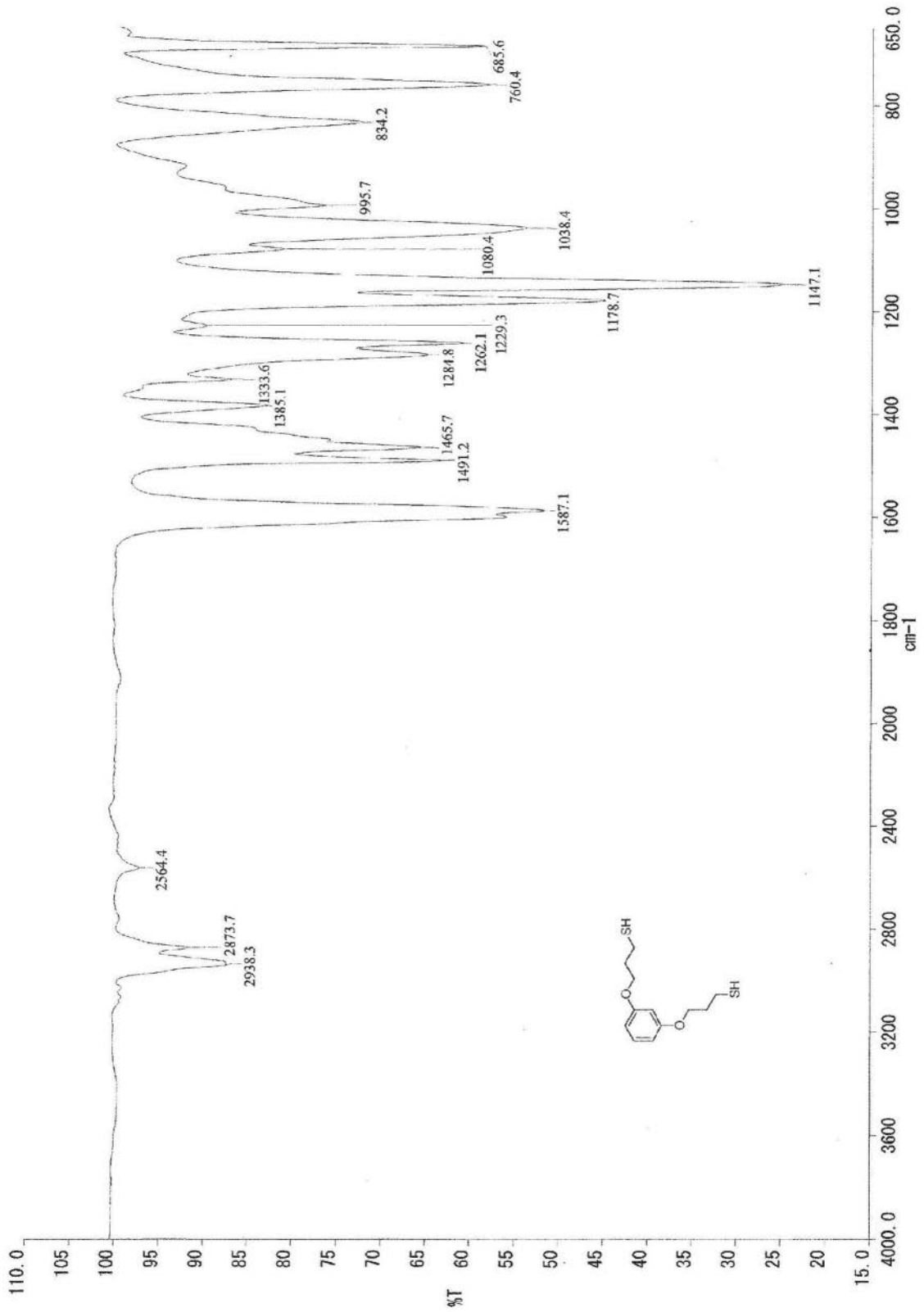


图7

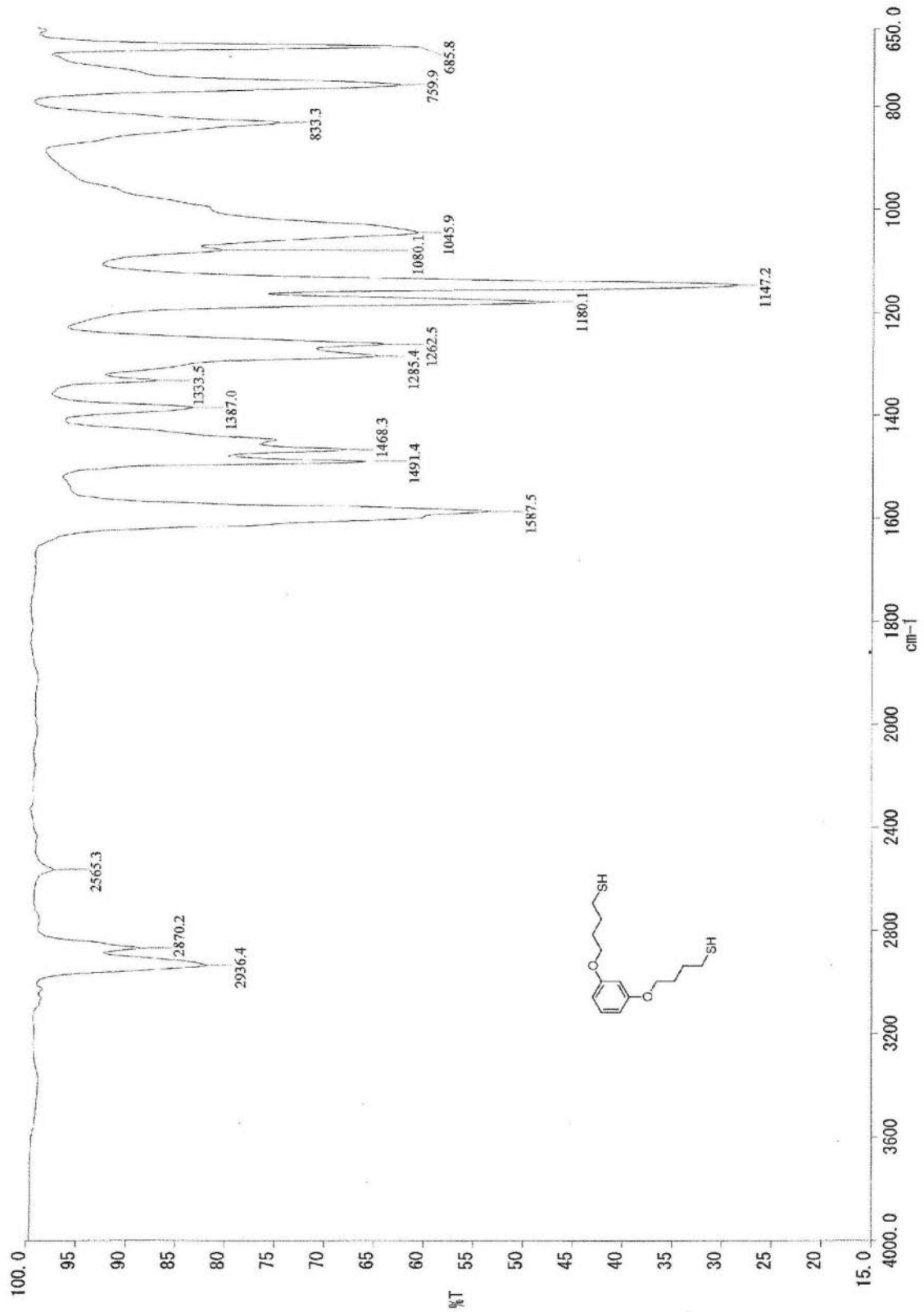


图8