



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104583276 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 29

(21) 申请号 201380038095. X

(22) 申请日 2013. 07. 17

(30) 优先权数据

2012-159536 2012. 07. 18 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 01. 16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/069448 2013. 07. 17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/014037 JA 2014. 01. 23

(71) 申请人 日本合成化学工业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 工藤健二 小野裕之 竹下敬祐

有光晃二

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

C08G 75/08(2006. 01)

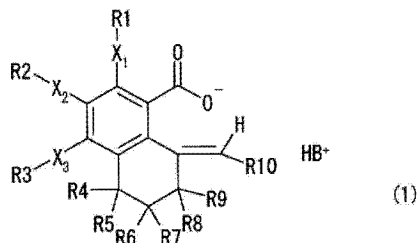
权利要求书2页 说明书17页

(54) 发明名称

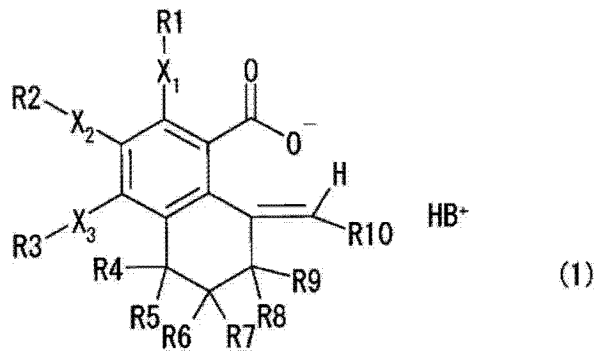
环硫化合物用固化剂、固化性组合物和环硫化合物的固化物、以及环硫化合物的固化方法

(57) 摘要

本发明提供碱产生效率优异、且不引起排气产生的光碱产生型环硫化合物用固化剂。本发明的环硫化合物用固化剂包含下述通式(1)所示的化合物。通式(1)中, X<sub>1</sub>例如为氧原子, X<sub>2</sub>和X<sub>3</sub>例如为氢原子。R<sub>1</sub>例如为甲基, R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>均不存在。R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>和R<sub>9</sub>例如均为氢原子。R<sub>10</sub>例如为甲基。B为碱。



1. 一种环硫化合物用固化剂,其包含下述通式(1)所示的化合物,



通式(1)中,

$X_1$ 、 $X_2$ 和 $X_3$ 分别独立地为选自由氢原子、氧原子、碳原子数1~3的亚烷基、硫原子、磺酰基和硅烷醇基组成的组中的任一个原子或基团,

$R_1$ 、 $R_2$ 和 $R_3$ 分别独立地为选自由碳原子数1~20的烷基、碳原子数3~20的单环、二环或三环式芳基、含有选自由氧原子、氮原子和硫原子组成的组中的1~5个杂原子的碳原子数3~15的单环、二环或三环式的杂芳基、碳原子数3~15的单环、二环或三环式的环烷基、以及含有选自由氧原子、氮原子和硫原子组成的组中的1~5个杂原子的碳原子数3~15的单环、二环或三环式的杂环烷基组成的组中的任一个基团,也可以为选自由 $R_1$ 、 $R_2$ 和 $R_3$ 组成的组中的2个以上基团键合从而形成环状结构,该环状结构还可以在环内具有选自由氧原子、氮原子和硫原子组成的组中的1个或2个以上杂原子,其中, $X_1$ 、 $X_2$ 和 $X_3$ 为氢原子或硅烷醇基时, $R_1$ 、 $R_2$ 和 $R_3$ 不存在,

$R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 和 $R_9$ 分别独立地为选自由氢原子、卤素原子、羟基、巯基、硝基、硅烷醇基、碳原子数1~20的烷基、碳原子数3~20的单环、二环或三环式芳基、含有选自由氧原子、氮原子和硫原子组成的组中的1~5个杂原子的碳原子数3~15的单环、二环或三环式的杂芳基、碳原子数3~15的单环、二环或三环式的环烷基、以及含有选自由氧原子、氮原子和硫原子组成的组中的1~5个杂原子的碳原子数3~15的单环、二环或三环式的杂环烷基组成的组中的任一个原子或基团,也可以是 $R_4$ 与 $R_6$ 或 $R_6$ 与 $R_9$ 一起与存在的碳-碳键共同形成不饱和键,

$R_{10}$ 为选自由氢原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数3~20的单环、二环或三环式芳基、含有选自由氧原子、氮原子和硫原子组成的组中的1~5个杂原子的碳原子数3~15的单环、二环或三环式的杂芳基、碳原子数3~15的单环、二环或三环式的环烷基、以及含有选自由氧原子、氮原子和硫原子组成的组中的1~5个杂原子的碳原子数3~15的单环、二环或三环式的杂环烷基组成的组中的任一个原子或基团,

B为碱。

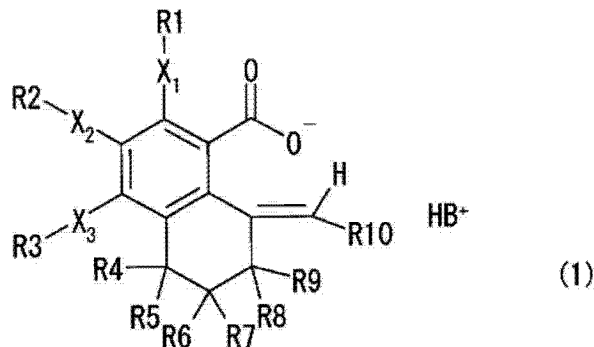
2. 根据权利要求1所述的环硫化合物用固化剂,其中,通式(1)中, $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 和 $R_9$ 均为氢原子, $R_{10}$ 为甲基。

3. 根据权利要求1或2所述的环硫化合物用固化剂,其中,环硫化合物为环硫当量50~2000的环硫化合物。

4. 一种固化性组合物,其含有权利要求1~3中的任一项所述的环硫化合物用固化剂和环硫化合物。

5. 一种环硫化合物的固化物, 其为环硫化合物利用权利要求 1 ~ 3 中的任一项所述的环硫化合物用固化剂固化而成的。

6. 一种环硫化合物的固化方法, 其通过使下述通式 (1) 所示的化合物发生作用来固化环硫化合物,



通式 (1) 中,

$X_1$ 、 $X_2$  和  $X_3$  分别独立地为选自由氢原子、氧原子、碳原子数 1 ~ 3 的亚烷基、硫原子、磺酰基、和硅烷醇基组成的组中的任一个原子或基团,

$R_1$ 、 $R_2$  和  $R_3$  分别独立地为选自由碳原子数 1 ~ 20 的烷基、碳原子数 3 ~ 20 的单环、二环或三环式芳基、含有选自由氧原子、氮原子和硫原子组成的组中的 1 ~ 5 个杂原子的碳原子数 3 ~ 15 的单环、二环或三环式的杂芳基、碳原子数 3 ~ 15 的单环、二环或三环式的环烷基、以及含有选自由氧原子、氮原子和硫原子组成的组中的 1 ~ 5 个杂原子的碳原子数 3 ~ 15 的单环、二环或三环式的杂环烷基组成的组中的任一个基团, 也可以为选自由  $R_1$ 、 $R_2$  和  $R_3$  组成的组中的 2 个以上基团键合从而形成环状结构, 该环状结构还可以在环内具有选自由氧原子、氮原子和硫原子组成的组中的 1 个或 2 个以上杂原子, 其中,  $X_1$ 、 $X_2$  和  $X_3$  为氢原子或硅烷醇基时,  $R_1$ 、 $R_2$  和  $R_3$  不存在,

$R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$  和  $R_9$  分别独立地为选自由氢原子、卤素原子、羟基、巯基、硝基、硅烷醇基、碳原子数 1 ~ 20 的烷基、碳原子数 3 ~ 20 的单环、二环或三环式芳基、含有选自由氧原子、氮原子和硫原子组成的组中的 1 ~ 5 个杂原子的碳原子数 3 ~ 15 的单环、二环或三环式的杂芳基、碳原子数 3 ~ 15 的单环、二环或三环式的环烷基、以及含有选自由氧原子、氮原子和硫原子组成的组中的 1 ~ 5 个杂原子的碳原子数 3 ~ 15 的单环、二环或三环式的杂环烷基组成的组中的任一个原子或基团, 也可以是  $R_4$  与  $R_6$  或  $R_6$  与  $R_9$  一起与存在的碳 - 碳键共同形成不饱和键,

$R_{10}$  为选自由氢原子、碳原子数 1 ~ 20 的烷基、碳原子数 3 ~ 20 的单环、二环或三环式芳基、含有选自由氧原子、氮原子和硫原子组成的组中的 1 ~ 5 个杂原子的碳原子数 3 ~ 15 的单环、二环或三环式的杂芳基、碳原子数 3 ~ 15 的单环、二环或三环式的环烷基、以及含有选自由氧原子、氮原子和硫原子组成的组中的 1 ~ 5 个杂原子的碳原子数 3 ~ 15 的单环、二环或三环式的杂环烷基组成的组中的任一个原子或基团,

B 为碱。

## 环硫化合物用固化剂、固化性组合物和环硫化合物的固化物、以及环硫化合物的固化方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及环硫化合物用固化剂、固化性组合物和环硫化合物的固化物，特别涉及光碱产生型环硫化合物用固化剂、含有该固化剂和环硫化合物的固化性组合物、通过该固化剂固化而成的环硫化合物的固化物。进一步涉及通过该固化剂固化环硫化合物的固化方法。

### 背景技术

[0002] 用固化剂使环硫化合物固化而成的树脂固化物的耐热性高且耐湿性也良好，而且形成透明性、折射率也高等优异的树脂固化物，因此能够在广泛的用途上展开应用。特别是可以在半导体密封材料及电绝缘材料等电气电子领域、透镜用树脂等光学材料等的用途中有利地使用。

[0003] 作为环硫化合物用固化剂，可以使用例如 1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一烯之类的、通常的碱化合物作为阴离子固化性化合物用固化剂，但其反应性非常高，因此会有含有环硫化合物和固化剂的固化性组合物的贮存稳定性差、使用寿命非常短之类的问题。因此，提出了使用碱产生剂作为固化性组合物的贮存稳定性良好、且通过外部刺激迅速进行固化反应的方法。

[0004] 作为碱产生剂，例如可列举出专利文献 1 所述的光碱产生剂。但是，对于专利文献 1 的光碱产生剂，能产生的碱有限制，难以调整碱强度。另外，也会有光作用引起的碱产生效率低、且产生碱的反应难以迅速进行之类的缺点。

[0005] 相对于此，例如专利文献 2 中公开了碱产生效率高的碱产生剂。但是，该碱产生剂在通过光照射产生碱时，由于伴随脱碳酸反应，因此同时也会产生排气(outgas)。因此，有时所产生的排气作为气泡残留于固化膜中，这种情况下，会有导致固化膜强度降低之虞。

[0006] 因此，例如专利文献 3 中公开了不产生排气的光碱产生剂。但是，该光碱产生剂中，碱产生效率对于近年来的高要求性能尚不满足，正在谋求光碱产生剂的进一步改善。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献 1：日本特开 2005-264156 号公报

[0010] 专利文献 2：日本特开 2009-280785 号公报

[0011] 专利文献 3：日本特开 2009-80452 号公报

### 发明内容

[0012] 发明要解决的问题

[0013] 本发明在这种背景下，其目的在于提供，碱产生效率优异、不引起排气产生的、而且制成固化性组合物时的贮存稳定性优异的光碱产生型环硫化合物用固化剂、含有该固化剂和环硫化合物的固化性组合物、利用该固化剂固化而成的环硫化合物的固化物、以及固

化方法。

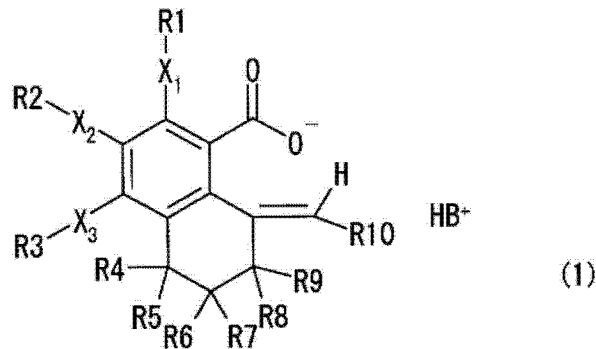
[0014] 用于解决问题的方案

[0015] 因此,本发明人等鉴于所述实情反复进行了深入研究,结果发现,通过使用下述通式(1)所示的化合物,比现有的光碱产生剂能够更高效地产生碱,另外使环硫化合物固化时不伴有排气,进而,含有该固化剂和环硫化合物的固化性组合物的贮存稳定性良好,从而完成了本发明。

[0016] 即,本发明具有以下[1]~[6]的技术方案。

[0017] 一种环硫化合物用固化剂,其包含[1]下述通式(1)所示的化合物。

[0018]



[0019] 通式(1)中,

[0020]  $X_1$ 、 $X_2$ 和 $X_3$ 分别独立地为选自由氢原子、氧原子、碳原子数1~3的亚烷基、硫原子、磺酰基和硅烷醇基组成的组中的任一个原子或基团。

[0021]  $R_1$ 、 $R_2$ 和 $R_3$ 分别独立地为选自由碳原子数1~20的烷基、碳原子数3~20的单环、二环或三环式芳基、含有选自由氧原子、氮原子和硫原子组成的组中的1~5个杂原子的碳原子数3~15的单环、二环或三环式的杂芳基、碳原子数3~15的单环、二环或三环式的环烷基、以及含有选自由氧原子、氮原子和硫原子组成的组中的1~5个杂原子的碳原子数3~15的单环、二环或三环式的杂环烷基组成的组中的任一个基团。也可以为选自由 $R_1$ 、 $R_2$ 和 $R_3$ 组成的组中的2个以上基团键合从而形成环状结构,该环状结构还可以在环内具有选自由氧原子、氮原子和硫原子组成的组中的1个或2个以上杂原子。其中, $X_1$ 、 $X_2$ 和 $X_3$ 为氢原子或硅烷醇基时, $R_1$ 、 $R_2$ 和 $R_3$ 不存在。

[0022]  $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 和 $R_9$ 分别独立地为选自由氢原子、卤素原子、羟基、巯基、硝基、硅烷醇基、碳原子数1~20的烷基、碳原子数3~20的单环、二环或三环式芳基、含有选自由氧原子、氮原子和硫原子组成的组中的1~5个杂原子的碳原子数3~15的单环、二环或三环式的杂芳基、碳原子数3~15的单环、二环或三环式的环烷基、以及含有选自由氧原子、氮原子和硫原子组成的组中的1~5个杂原子的碳原子数3~15的单环、二环或三环式的杂环烷基组成的组中的任一个原子或基团。也可以是 $R_4$ 与 $R_6$ 或 $R_6$ 与 $R_9$ 一起与存在的碳-碳键共同形成不饱和键。

[0023]  $R_{10}$ 为选自由氢原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数3~20的单环、二环或三环式芳基、含有选自由氧原子、氮原子和硫原子组成的组中的1~5个杂原子的碳原子数3~15的单环、二环或三环式的杂芳基、碳原子数3~15的单环、二环或三环式的环烷基、以及含有选自由氧原子、氮原子和硫原子组成的组中的1~5个杂原子的碳原子数3~15

的单环、二环或三环式的杂环烷基组成的组中的任一个原子或基团。

[0024] B 为碱。

[0025] [2] 根据前述 [1] 所述的环硫化合物用固化剂,其中,通式 (1) 中, R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub> 和 R<sub>9</sub> 均为氢原子, R<sub>10</sub> 为甲基。

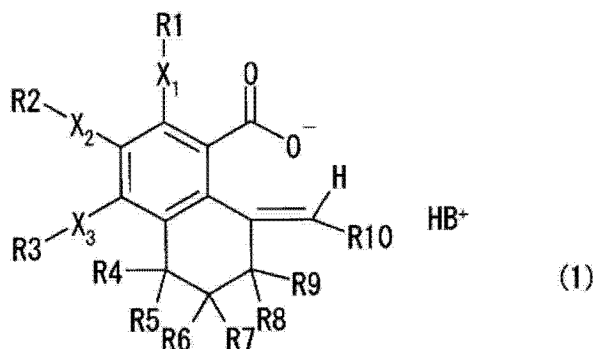
[0026] [3] 根据前述 [1] 或 [2] 所述的环硫化合物用固化剂,其中,环硫化合物为环硫当量 50 ~ 2000 的环硫化合物。

[0027] [4] 一种固化性组合物,其含有前述 [1] ~ [3] 中的任一项所述的环硫化合物用固化剂和环硫化合物。

[0028] [5] 一种环硫化合物的固化物,其为环硫化合物利用前述 [1] ~ [3] 中的任一项所述的环硫化合物用固化剂固化而成的。

[0029] [6] 一种环硫化合物的固化方法,其通过使下述通式 (1) 所示的化合物发生作用来固化环硫化合物。

[0030]



[0031] 通式 (1) 中,

[0032] X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>和 X<sub>3</sub>分别独立地为选自由氢原子、氧原子、碳原子数 1 ~ 3 的亚烷基、硫原子、磺酰基、和硅烷醇基组成的组中的任一个原子或基团。

[0033] R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 和 R<sub>3</sub> 分别独立地为选自由碳原子数 1 ~ 20 的烷基、碳原子数 3 ~ 20 的单环、二环或三环式芳基、含有选自由氧原子、氮原子和硫原子组成的组中的 1 ~ 5 个杂原子的碳原子数 3 ~ 15 的单环、二环或三环式的杂芳基、碳原子数 3 ~ 15 的单环、二环或三环式的环烷基、以及含有选自由氧原子、氮原子和硫原子组成的组中的 1 ~ 5 个杂原子的碳原子数 3 ~ 15 的单环、二环或三环式的杂环烷基组成的组中的任一个基团。也可以为选自由 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 和 R<sub>3</sub> 组成的组中的 2 个以上基团键合从而形成环状结构,该环状结构还可以在环内具有选自由氧原子、氮原子和硫原子组成的组中的 1 个或 2 个以上杂原子。其中, X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>和 X<sub>3</sub>为氢原子或硅烷醇基时, R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 和 R<sub>3</sub> 不存在。

[0034] R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub> 和 R<sub>9</sub> 分别独立地为选自由氢原子、卤素原子、羟基、巯基、硝基、硅烷醇基、碳原子数 1 ~ 20 的烷基、碳原子数 3 ~ 20 的单环、二环或三环式芳基、含有选自由氧原子、氮原子和硫原子组成的组中的 1 ~ 5 个杂原子的碳原子数 3 ~ 15 的单环、二环或三环式的杂芳基、碳原子数 3 ~ 15 的单环、二环或三环式的环烷基、以及含有选自由氧原子、氮原子和硫原子组成的组中的 1 ~ 5 个杂原子的碳原子数 3 ~ 15 的单环、二环或三环式的杂环烷基组成的组中的任一个原子或基团。也可以是 R<sub>4</sub> 与 R<sub>6</sub> 或 R<sub>6</sub> 与 R<sub>9</sub> 一起与存在的碳 - 碳键共同形成不饱和键。

[0035] R10 为选自自由氢原子、碳原子数 1 ~ 20 的烷基、碳原子数 3 ~ 20 的单环、二环或三环式芳基、含有选自自由氧原子、氮原子和硫原子组成的组中的 1 ~ 5 个杂原子的碳原子数 3 ~ 15 的单环、二环或三环式的杂芳基、碳原子数 3 ~ 15 的单环、二环或三环式的环烷基、以及含有选自自由氧原子、氮原子和硫原子组成的组中的 1 ~ 5 个杂原子的碳原子数 3 ~ 15 的单环、二环或三环式的杂环烷基组成的组中的任一个原子或基团。

[0036] B 为碱。

[0037] 发明的效果

[0038] 根据本发明的环硫化合物用固化剂,碱产生效率优异,在使环硫化合物固化时不引起排气产生,因此可以迅速进行环硫化合物的固化,并且,可以得到在固化物中不残留气泡的效果。另外,含有本发明的固化剂和环硫化合物的固化性组合物具有贮存稳定性优异的效果,可以确保充分的作业时间。

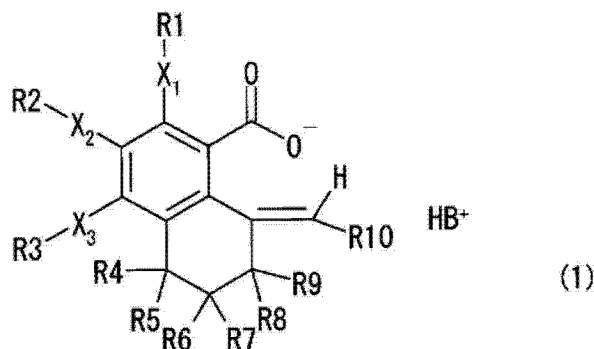
### 具体实施方式

[0039] 以下详细说明本发明。需要说明的是,本发明中,环硫化合物用固化剂不仅指作为固化剂起作用,而且还包含作为固化促进剂(固化助剂)起作用的概念。

[0040] (环硫化合物用固化剂)

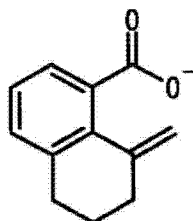
[0041] 本发明的环硫化合物用固化剂的特征在于,包含下述通式(1)所示的化合物。

[0042]



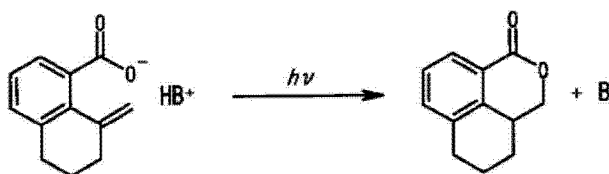
[0043] 上述通式(1)所示化学结构中,有助于碱(B)产生的基本结构部位为下述结构部位,其中,羧酸酯基(-COO-)和烯属双键(C=C)是直接有助于环化型碱产生机制的基团。

[0044]



[0045] 即,通式(1)中的上述结构部位如下所示,为通过光照射(hν)产生活性种即碱(B),高效地使环硫化合物固化的特征部位。

[0046]



[0047] 另一方面,式(1)中的R1~R10和X<sub>1</sub>~X<sub>3</sub>为特征部位即基本骨架所附带的任意取代基,只要是阻碍本发明的碱产生机制或者阻碍作为固化对象的环硫化合物的固化的可能性低的取代基,则本来为任意取代基均可。然而,本发明中R1~R10和X<sub>1</sub>~X<sub>3</sub>为下述特定原子或基团。

[0048] 上述通式(1)中的阴离子结构部分中,X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>和X<sub>3</sub>分别独立地为选自由氢原子、氧原子、碳原子数1~3的亚烷基、硫原子、磺酰基和硅烷醇基组成的组中的任一个原子或基团。

[0049] X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>和X<sub>3</sub>不为氢原子或硅烷醇基时,换言之为氧原子、碳原子数1~3的亚烷基、硫原子和磺酰基中的任意者时,分别与X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>和X<sub>3</sub>相对应的R1、R2和R3分别独立地为选自由碳原子数1~20的烷基、碳原子数3~20的单环、二环或三环式芳基、含有选自由氧原子、氮原子和硫原子组成的组中的1~5个杂原子的碳原子数3~15的单环、二环或三环式的杂芳基、碳原子数3~15的单环、二环或三环式的环烷基、以及含有选自由氧原子、氮原子和硫原子组成的组中的1~5个杂原子的碳原子数3~15的单环、二环或三环式的杂环烷基组成的组中的任一个基团。另外,X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>和X<sub>3</sub>为氢原子或硅烷醇基时,R1、R2和R3不存在。

[0050] 也可以为选自由R1、R2和R3组成的组中的2个以上基团键合从而形成环状结构,该环状结构还可以在环内具有选自由氧原子、氮原子和硫原子组成的组中的1个或2个以上杂原子。

[0051] 需要说明的是,本发明中,芳基是指环式不饱和化合物,例如也含有不饱和的三元环、五元环等。

[0052] R4、R5、R6、R7、R8和R9分别独立地为选自由氢原子、卤素原子、羟基、巯基、硝基、硅烷醇基、碳原子数1~20的烷基、碳原子数3~20的单环、二环或三环式芳基、含有选自由氧原子、氮原子和硫原子组成的组中的1~5个杂原子的碳原子数3~15的单环、二环或三环式的杂芳基、碳原子数3~15的单环、二环或三环式的环烷基、以及含有选自由氧原子、氮原子和硫原子组成的组中的1~5个杂原子的碳原子数3~15的单环、二环或三环式的杂环烷基组成的组中的任一个原子或基团。也可以是R4与R6或R6与R9一起与存在的碳-碳键共同形成不饱和键。

[0053] R10为选自由氢原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数3~20的单环、二环或三环式芳基、含有氧原子、氮原子和硫原子组成的组中的1~5个杂原子的碳原子数3~15的单环、二环或三环式的杂芳基、碳原子数3~15的单环、二环或三环式的环烷基、以及含有选自由氧原子、氮原子和硫原子组成的组中的1~5个杂原子的碳原子数3~15的单环、二环或三环式的杂环烷基组成的组中的任一个原子或基团。

[0054] 作为碳原子数1~20的烷基,可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基等直链或支链的烷基,碳原子数优选为1~18,进一步优选为1~15。

[0055] 作为碳原子数3~20的单环、二环或三环式芳基,可列举出苯基、苄基、甲苯基、萘



基、菲基、蒽基等,碳原子数优选为 4 ~ 18,进一步优选为 6 ~ 15。

[0056] 作为含有选自由氧原子、氮原子和硫原子组成的组中的 1 ~ 5 个杂原子的碳原子数 3 ~ 15 的单环、二环或三环式的杂芳基,可列举出呋喃基、苯并呋喃基、噻吩基、噻吨基、咪唑基、吡唑基、噻唑基、异噻唑基、噁唑基、吡嗪基、嘧啶基、吡啶基、喹啉基、嘌呤基、喹唑基等,碳原子数优选为 3 ~ 14,进一步优选为 3 ~ 13。杂原子个数优选为 1 ~ 4,且还可以含有不同种的杂原子。

[0057] 作为碳原子数 3 ~ 15 的单环、二环或三环式的环烷基,可列举出环丙基、环戊基、环庚基等,碳原子数优选为 3 ~ 14,进一步优选为 3 ~ 13。

[0058] 作为含有选自由氧原子、氮原子和硫原子组成的组中的 1 ~ 5 个杂原子的碳原子数 3 ~ 15 的单环、二环或三环式的杂环烷基,可列举出四氢呋喃基、四氢吡喃基、四氢噻吩基、1-甲基吡咯烷基等,碳原子数优选为 3 ~ 14,进一步优选为 3 ~ 13。杂原子个数优选为 1 ~ 4,且还可以含有不同种的杂原子。

[0059] 作为卤素原子,可列举出碘原子、溴原子、氯原子、氟原子。

[0060] 上述通式 (1) 中的阳离子结构部分中,B 为碱,例如可列举出下述胺化合物。

[0061] 可列举出:甲胺、乙胺、丙胺、己胺、辛胺、癸胺、十二胺、十六胺、十八胺、乙烯基二胺、1,3-丙二胺、1,6-己二胺、二乙烯基三胺等脂肪族伯胺化合物;

[0062] 环己胺、1,3-(双氨基乙基)环己烷、二氨基环己烷、异氟尔酮二胺等脂环式伯胺化合物;

[0063] 苄胺、苯胺、间苯二胺、间苯二甲胺等芳香族伯胺化合物;

[0064] 二甲胺、二乙胺、二丁胺、二己胺、二辛胺、二癸胺、乙基甲胺等脂肪族仲胺化合物;

[0065] 氮丙啶、吡啶啉、吡咯烷、哌啶、降冰片烷二甲胺、1,3-双(4-哌啶基)丙烷等脂环式仲胺化合物;

[0066] 苄甲胺、二苯胺、二苄胺等芳香族仲胺化合物;

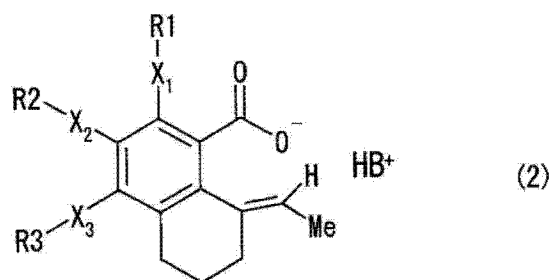
[0067] 三乙胺、三丁胺、三己胺、三辛胺、三癸胺、乙基二异丙胺、N-甲基吗啉、1,8-二氮杂双环 [5.4.0]-7-十一烯 (DBU)、1,5,7-三氮杂双环 [4.4.0] 十-5-烯 (TBD)、1,4-二氮杂双环 [2.2.0] 辛烷、膦腈碱等脂肪族叔胺化合物;

[0068] 吡啶、2,4,6-三甲基吡啶、2,6-二(叔丁基)吡啶等吡啶系化合物、咪唑、2-甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-苯基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑等咪唑系化合物;三苯基胺、甲基二苯基胺、二乙基苯胺、三苄基胺等芳香族叔胺化合物。

[0069] 它们之中,脂肪族叔胺化合物或芳香族叔胺化合物在作为固化剂使用时的配混量少也无妨,是优选的,其中,优选的是 1,8-二氮杂双环 [5.4.0]-7-十一烯 (DBU)、1,5,7-三氮杂双环 [4.4.0] 十-5-烯 (TBD)、膦腈碱、咪唑、2-甲基咪唑等。

[0070] 通式 (1) 中,优选的是 R4、R5、R6、R7、R8 和 R9 均为氢原子、R10 为甲基的化合物,即下述通式 (2) 所示的化合物。

[0071]



[0072] 上述通式 (2) 中的  $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、R1、R2 和 R3 分别与上述通式 (1) 中相同。

[0073] 通式 (2) 所示化合物中的阴离子结构部分中, 优选的是,  $X_1$  为氧原子、 $X_2$  和  $X_3$  均为氢原子、R1 为碳原子数 1 ~ 20 的烷基的结构, 此外  $X_1$  和  $X_2$  均为氢原子、 $X_3$  为氧原子、R3 为碳原子数 1 ~ 20 的烷基的结构, 更优选的是,  $X_1$  为氧原子、 $X_2$  和  $X_3$  均为氢原子、R1 为甲基的结构, 此外  $X_1$  和  $X_2$  均为氢原子、 $X_3$  为氧原子、R3 为甲基的结构。

[0074] 另外, 阳离子结构部分中, 碱 B 优选为 1, 8- 二氮杂双环 [5. 4. 0]-7- 十一烯 (DBU)、1, 5, 7- 三氮杂双环 [4. 4. 0] 十 -5- 烯 (TBD)、膦腈碱、咪唑、2- 甲基咪唑等。

[0075] 通式 (1) 所示化合物可以采用公知的方法来制造。例如, 可以按照日本特开 2012-250969 号公报所述的方法来制造。

[0076] 以本发明的环硫化合物用固化剂作为对象的环硫化合物为单官能环硫化合物、或一分子内具有 1 个以上环硫基的化合物, 使各种公知的环氧树脂与硫氰酸盐类、硫代尿素等硫化剂在适当溶剂的存在下进行反应, 环氧基的氧原子置换为硫原子, 由此可以容易地得到。需要说明的是, 环氧基的氧原子被硫原子置换时, 可以是所有环氧基的氧原子被硫原子所置换, 也可以是一部分的环氧基的氧原子被硫原子置换。

[0077] 其中, 作为代表性的环硫化合物, 可例示出以下化合物。

[0078] 可列举出: (1) 将通过由双酚 A、双酚 F、双酚 AD、双酚 S、四甲基双酚 A、四甲基双酚 F、四甲基双酚 AD、四甲基双酚 S、四溴双酚 A 等进行缩水甘油化而得到的双酚型环氧树脂进一步进行硫代缩水甘油化而成的双酚型环硫树脂;

[0079] (2) 将通过由双酚 A、双酚 F、双酚 AD、双酚 S、四甲基双酚 A、四甲基双酚 F、四甲基双酚 AD、四甲基双酚 S、四溴双酚 A 等双酚类的核加氢化物进行缩水甘油化而得到的氢化双酚型环氧树脂进一步进行硫代缩水甘油化而成的氢化双酚型环硫树脂;

[0080] (3) 将通过由联苯酚、二羟基萘、二羟基蒽、9, 9- 双 (4- 羟苯基) 芴等其它 2 元酚类进行缩水甘油化而得到的环氧树脂进行硫代缩水甘油化而成的环硫树脂;

[0081] (4) 将通过由 1, 1, 1- 三 (4- 羟苯基) 甲烷、4, 4- (1- (4- (1- (4- 羟苯基) -1- 甲基乙基) 苯基) 亚乙基) 双酚等三苯酚类进行缩水甘油化而得到的环氧树脂进一步进行硫代缩水甘油化而成的环硫树脂;

[0082] (5) 将通过由 1, 1, 2, 2- 四 (4- 羟苯基) 乙烷等四苯酚类进行缩水甘油化而得到的环氧树脂进一步进行硫代缩水甘油化而成的环硫树脂;

[0083] (6) 将通过由苯酚酚醛清漆、甲酚酚醛清漆、双酚 A 酚醛清漆、溴化苯酚酚醛清漆、溴化双酚 A 酚醛清漆等进行缩水甘油化而得到的酚醛清漆型环氧树脂进一步进行硫代缩水甘油化而成的酚醛清漆型环硫树脂;

[0084] (7) 将通过由甘油、聚乙二醇等多元醇进行缩水甘油化而得到的脂肪族醚型环氧树脂进一步进行硫代缩水甘油化而成的脂肪族醚型环硫树脂;

[0085] (8) 将通过由对羟苯甲酸、 $\beta$ -羟萘甲酸等羟基羧酸进行缩水甘油化而得到的醚酯型环氧树脂进一步进行硫代缩水甘油化而成的醚酯型环硫树脂；

[0086] (9) 将通过由邻苯二甲酸、对苯二甲酸之类的多羧酸进行缩水甘油化而得到的酯型环氧树脂进一步进行硫代缩水甘油化而成的酯型环硫树脂；

[0087] (10) 将通过由 4,4-二氨基二苯基甲烷、间氨基酚等胺化合物进行缩水甘油化而得到的胺型环氧树脂、异氰脲酸三缩水甘油酯等进一步进行硫代缩水甘油化而成的胺型环硫树脂；

[0088] (11) 二亚乙基三胺、三亚乙基四胺等聚亚烷基多元胺与己二酸等二羧酸的聚酰胺多元胺的硫代缩水甘油化物；

[0089] (12) 3,4-环硫环己基甲基-3',4'-环硫环己烷羧酸酯、双-(3,4-环硫环己基)己二酸酯、1,2-环硫-4-乙烯基环己烷等脂环式环硫化物；

[0090] (13) 有机聚硅烷与环硫树脂、苯酚酚醛清漆型环硫树脂的反应获得的硅酮改性环硫树脂；

[0091] (14) 甲基丙烯酸硫代缩水甘油酯、甲基丙烯酸 3,4-环硫环己基甲酯、硫化丙烯、硫化环己烷等环硫化合物及其聚合物；

[0092] (15) 双(2,3-环硫丙基)硫化物、双(2,3-环硫丙基硫代)乙烷、双(5,6-环硫-3-硫代己烷)硫化物等环硫化合物；等。

[0093] 可以使用选自这些环硫化合物中的 1 种环硫化合物或混合 2 种以上而成的环硫化合物的混合物。

[0094] 另外,这些环硫化合物根据固化物的用途适当选择。例如,偏光板粘接剂优选使用上述(2)、(10)、(11)和(12)的环硫化合物;半导体用抗蚀层优选使用上述(2)、(10)、(12)、(14)和(15)的环硫化合物;有机 EL 元件密封剂优选使用上述(3)和(13)的环硫化合物;LED 密封剂优选使用上述(2)、(10)、(12)和(13)的环硫化合物;印刷电路板用绝缘材料优选使用上述(1)、(3)和(6)的环硫化合物。

[0095] 环硫化合物优选的是环硫当量(平均 1 个环硫基的平均分子量)为 50~2000,进一步优选为 50~1800。环硫当量过小时,会有变得难以控制固化时的反应的倾向,另一方面,环硫当量过大时,会有与环硫化合物用固化剂、溶剂的相容性下降的倾向。

[0096] 需要说明的是,环硫化合物的环硫当量可以根据凝胶渗透色谱法与该化合物的环硫官能团数计算。

[0097] (固化性组合物)

[0098] 本发明的固化性组合物的特征在于含有本发明的环硫化合物用固化剂和上述环硫化合物。

[0099] 本发明的固化性组合物中的环硫化合物用固化剂的含量相对于环硫化合物 100 重量份,优选设为 0.1~60 重量份,更优选设为 0.5~50 重量份,进一步优选设为 1~40 重量份。固化剂的含量过少时,会有变得难以使环硫化合物迅速反应的倾向。另一方面,含量过多时,会有固化剂本身使环硫化合物的溶解性下降的倾向,并且,会有在成本上变得不利的倾向。

[0100] 本发明的固化性组合物中,根据需要,相对于环硫化合物 100 重量份,可以含有通常为 1~40 重量份、优选为 5~20 重量份基于碱的作用而增殖性地产生碱的碱增殖剂。另

外,相对于环硫化合物 100 重量份,含有通常为 1 ~ 30 重量份、优选为 2 ~ 20 重量份敏化剂。

[0101] 另外,本发明的固化性组合中,根据需要,可以含有溶剂。作为该溶剂,例如可列举出甲苯等芳香族烃化合物;己烷、庚烷等的饱和或不饱和烃化合物;二乙基醚、四氢呋喃等醚类;丙酮、甲乙酮等酮类;乙酸乙酯等酯类;乙醇、异丙醇等醇类;氯仿等卤素系溶剂等。可以使用选自这些溶剂的 1 种溶剂或混合 2 种以上而成的混合溶剂。

[0102] 本发明的固化性组合中,溶剂的含量例如可以在规定基材上涂布固化性组合物、形成固化性组合物的层时均匀涂覆的方式适当选择。

[0103] 另外,也可以将本发明的环硫化合物用固化剂用作固化促进剂,这种情况下,作为固化剂可以使用例如如下所示的公知的固化剂。

[0104] 酸酐类:邻苯二甲酸酐、偏苯三酸酐、苯均四酸酐等芳香族酸酐类;四氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、甲基桥亚甲基四氢邻苯二甲酸酐、十二烯基琥珀酸酐、三烷基四氢邻苯二甲酸酐等环状脂肪族酸酐类、以及它们的氧原子被硫原子替换而成的化合物。

[0105] 多元酚类:邻苯二酚、间苯二酚、氢醌、双酚 F、双酚 A、双酚 S、联苯酚、苯酚酚醛清漆类、甲酚酚醛清漆类、双酚 A 等 2 元酚的酚醛清漆化物类、三羟苯基甲烷类、芳烷基多酚类、二环戊二烯多酚类等、以及它们的氧原子被硫原子替换而成的化合物。

[0106] 这些固化剂可以单独使用,也可以组合使用 2 种以上。关于上述固化剂的使用比例,相对于环硫化合物 100 重量份,通常为 0.01 ~ 200 重量份,优选为 10 ~ 100 重量份。

[0107] 另外,固化促进剂(本发明的固化剂)的含量相对于环硫化合物 100 重量份,通常为 0.01 ~ 10 重量份,优选为 0.1 ~ 5 重量份。

[0108] 进而,相对于上述公知的固化剂 100 重量份,固化促进剂(本发明的固化剂)优选为 0.1 ~ 10 重量份,进一步优选为 1 ~ 5 重量份。

[0109] 本发明的固化性组合中,进而,在不妨碍本发明目的及效果的范围内,可以适宜含有各种添加剂。作为该添加剂,例如可列举出填充剂、颜料、染料、流平剂、消泡剂、抗静电剂、紫外线吸收剂、pH 调节剂、分散剂、分散助剂、表面改性剂、增塑剂、增塑促进剂、抗滴落剂、固化促进剂、光酸产生剂等。可以使用选自这些添加剂的 1 种或 2 种以上。

[0110] 本发明的固化性组合中,进而,以改善最终的涂膜、粘接层、成形品等中的固化物的性质为目的,可以配混各种固化性单体、低聚物或合成树脂。例如,可列举出单环氧化物等环氧树脂用稀释剂、通常的芳香族和脂环式环氧树脂、酚醛树脂、醇酸树脂、密胺树脂、氟树脂、氯乙烯树脂、丙烯酸类树脂、硅酮树脂、聚酯树脂等的 1 种或 2 种以上的组合。这些的配混比例只要为不损害本发明固化性组合物的本来性质的范围内的量即可,通常相对于环硫化合物 100 重量份优选为 100 重量份以下,特别优选为 50 重量份以下。

[0111] 本发明的固化性组合物可以按照公知的方法、条件将本发明的环硫化合物用固化剂、环硫化合物和任意成分进行物理地混合,由此来制造。

[0112] 作为将本发明的环硫化合物用固化剂和环硫化合物混合的方法,例如可列举出使用辊混炼机、捏合机、或挤出机等将规定量的固化剂和环硫化合物以及任意成分进行混炼的方法。

[0113] (环硫化合物的固化方法)

[0114] 本发明中,环硫化合物可以通过使上述通式(1)所示的化合物发生作用来固化。例如,可以通过对含有本发明的环硫化合物用固化剂和上述环硫化合物的固化性组合体进行光照射或加热来固化。

[0115] 通过光或热的作用,在本发明的固化性组合体中产生碱,环硫化合物通过聚合被固化,从而形成环硫化合物的固化物。

[0116] 本发明的固化性组合体通过照射紫外线而固化时,通常可以通过照射累积照射量为 $10 \sim 10000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、优选为 $10 \sim 8000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的紫外线来固化。输出波长优选波长 $400\text{nm}$ 以下具有发光分布的紫外线。

[0117] 作为紫外线照射所使用的紫外线源,只要可以输出 $256 \sim 365\text{nm}$ 左右的波长就没有特别限定,例如可以使用高压汞灯、金属卤化物灯、高能金属卤化物灯、氙气灯、LED等各种公知的灯。其中,优选使用高压汞灯、金属卤化物灯。

[0118] 紫外线照射引起的固化反应容易因氧气而受到阻碍,因此,作为紫外线照射时的气氛,氧气浓度优选为 $3\%$ 以下,进一步优选为 $0.5\%$ 以下,特别优选为 $0.3\%$ 以下。

[0119] 对于本发明的固化性组合体,在紫外线照射后即便在室温下也进行聚合反应,但为了效率良好地固化,优选进行加热处理。加热处理的条件根据照度、累积照射量、由使用的光碱产生剂所产生的碱的种类、碱固化性化合物的种类等各种条件而适宜决定,但加热温度通常为 $30 \sim 200^\circ\text{C}$ ,优选设为 $40 \sim 150^\circ\text{C}$ ,特别优选设为 $50 \sim 130^\circ\text{C}$ 。另外,加热时间通常为 $10\text{秒} \sim 1\text{天}$ ,优选设为 $60\text{秒} \sim 360\text{分钟}$ ,特别优选设为 $5\text{分钟} \sim 120\text{分钟}$ 。

[0120] 本发明的固化性组合体含有本发明的环硫化合物用固化剂和环硫化合物,因此产生效率良好地连续进行自固化剂产生的碱与环硫化合物等的反应,且固化速度和反应效率优异,固化迅速进行。另外,使环硫化合物固化时不产生排气,因此可以得到在固化物中不残留气泡的效果。起到该效果的本发明的固化性组合体例如可以适宜地用于高灵敏度的光固化材料、抗蚀材料(图案形成材料)等。

[0121] 利用本发明的环硫化合物用固化剂固化而成的环硫化合物的固化物可以广泛用作耐热性、尺寸稳定性、绝缘性等特性有效的领域的构件等,例如,可以广泛用作涂料或印刷墨、有机EL、LED的密封用密封剂和粘接剂、偏光板粘接剂、彩色打印机、有机EL等的光输出层及光输出薄膜、显示基板、柔性显示基板、柔性显示用薄膜、半导体装置、电子部件、层间绝缘膜、布线覆盖膜、光电路、光电路部件、防反射膜、全息照相、光学构件或建筑材料的构成构件,由此可以提供印刷物、透明密封剂、彩色打印机、显示基板、柔性显示基板、柔性显示用薄膜、半导体装置、电子部件、层间绝缘膜、布线覆盖膜、光电路、光电路部件、防反射膜、全息照相、光学构件或建筑构件等。另外,作为固化物而形成的图案等具备耐热性、绝缘性,例如可以有利地用作透明密封剂、彩色打印机、显示基板、柔性显示基板、柔性显示用薄膜、电子部件、半导体装置、层间绝缘膜、布线覆盖膜、光电路、光电路构件、防反射膜、其他光学部件或电子构件。

[0122] 实施例

[0123] 以下,列举出实施例来进一步具体说明本发明,但本发明只要不超过其要旨就不限定于以下实施例。需要说明的是,例子中“%”、“份”是指重量基准。

[0124] (合成例1)

[0125] [8-溴-7-甲氧基-3,4-二氢-2H-萘-1-酮(i)的合成]

[0126] 向 500ml 反应器中加入 7- 甲氧基 -3, 4- 二氢 -2H- 萘 -1- 酮 20.00g(0.11mol)、N- 溴代琥珀酰亚胺 23.14g(0.13mol)、乙腈 200ml。将反应器整体进行遮光,在室温下进行 30 小时反应。反应结束后,将反应液用水 300ml 清洗 3 次,接着进行浓缩,由此得到粗产物。

[0127] 将获得的粗产物利用硅胶柱色谱法(乙酸乙酯/己烷=1/7(体积比))进行纯化,由此得到 8- 溴 -7- 甲氧基 -3, 4- 二氢 -2H- 萘 -1- 酮 (i)23.28g。收率为 83%。

[0128] (合成例 2)

[0129] [8- 溴 -1- 乙叉基 -7- 甲氧基 -1, 2, 3, 4- 四氢萘 (ii) 的合成]

[0130] 氮气气氛下,向 500ml 反应器中加入乙基三苯基溴化磷 37.28g(0.10mol)、叔丁醇钾 8.64g(0.08mol)、四氢呋喃 90ml,在室温下搅拌 1 小时。接着,将合成例 1 中获得的 8- 溴 -7- 甲氧基 -3, 4- 二氢 -2H- 萘 -1- 酮 (i)20.15g(0.08mol) 的四氢呋喃 40ml 溶液滴加到反应混合液中,滴加结束后在室温下反应 16 小时。反应结束后,向反应液中加入稀盐酸,用二氯甲烷 200ml 清洗 3 次。将获得的有机层浓缩,向浓缩液中加入己烷 700ml 后搅拌 30 分钟。接着,过滤去除析出的晶体,将获得的滤液浓缩,由此得到粗产物。

[0131] 将获得的粗产物利用硅胶柱色谱法(乙酸乙酯/己烷=1/5(体积比))进行纯化,由此得到 8- 溴 -1- 乙叉基 -7- 甲氧基 -1, 2, 3, 4- 四氢萘 (ii)16.36g。收率为 79%。

[0132] (合成例 3)

[0133] [8- 乙叉基 -2- 甲氧基 -5, 6, 7, 8- 四氢萘 -1- 羧酸 (iii) 的合成]

[0134] 氮气气氛下,向 500ml 反应器中加入镁 1.46g(0.06mol)、四氢呋喃 80ml,在室温下搅拌 10 分钟。接着,将合成例 2 中获得的 8- 溴 -1- 乙叉基 -7- 甲氧基 -1, 2, 3, 4- 四氢萘 (ii)8.55g(0.03mol) 的四氢呋喃 40ml 溶液滴加到反应混合液中,滴加结束后使其加热回流 1 小时。加热回流结束后,将反应液注入到大过量的干冰(约 500g)中,放置到干冰升华为止。其后,向反应液中加入稀盐酸,用二氯甲烷 200ml 清洗 3 次。将获得的有机层浓缩,由此得到粗产物。

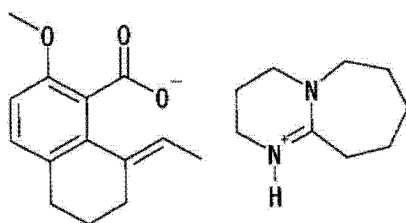
[0135] 将获得的粗产物利用硅胶柱色谱法(乙酸乙酯/己烷=1/5(体积比))进行纯化,由此得到 8- 乙叉基 -2- 甲氧基 -5, 6, 7, 8- 四氢萘 -1- 羧酸 (iii)4.53g。收率为 61%。

[0136] (制造例 1)

[0137] [8- 乙叉基 -2- 甲氧基 -5, 6, 7, 8- 四氢萘 -1- 羧酸二氮杂双环十一烯盐的合成]

[0138] 向 500ml 反应器中加入合成例 3 中获得的 8- 乙叉基 -2- 甲氧基 -5, 6, 7, 8- 四氢萘 -1- 羧酸 (iii)1.00g(4.3mmol)、1, 8- 二氮杂双环 [5. 4. 0]-7- 十一烯 0.66g(4.3mmol)、二乙醚 250ml,在室温下反应 1 小时。反应结束后,在减压下蒸馏去除溶剂,由此得到下述所示的 8- 乙叉基 -2- 甲氧基 -5, 6, 7, 8- 四氢萘 -1- 羧酸二氮杂双环十一烯盐 1.38g。收率为 83%。

[0139]

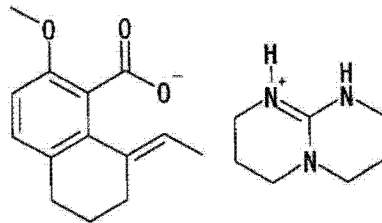


[0140] (制造例 2)

[0141] [8-乙叉基-2-甲氧基-5,6,7,8-四氢萘-1-羧酸三氮杂双环癸烯盐的合成]

[0142] 向 200ml 反应器中加入合成例 3 中获得的 8-乙叉基-2-甲氧基-5,6,7,8-四氢萘-1-羧酸 (iii) 1.00g (4.3mmol)、1,5,7-三氮杂双环 [4.4.0] 癸-5-烯 0.60g (4.3mmol)、二乙醚 100ml, 在室温下反应 1 小时。反应结束后, 通过过滤提取析出的晶体, 由此得到下述所示的 8-乙叉基-2-甲氧基-5,6,7,8-四氢萘-1-羧酸三氮杂双环癸烯盐 1.47g。收率为 92%。

[0143]

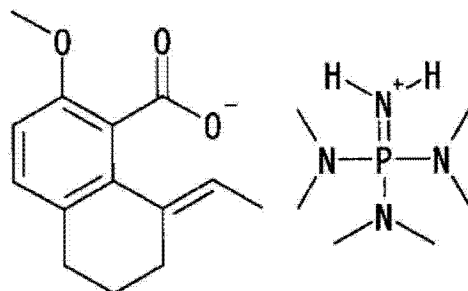


[0144] (制造例 3)

[0145] [8-乙叉基-2-甲氧基-5,6,7,8-四氢萘-1-羧酸磷脒碱盐的合成]

[0146] 向 200ml 反应器中加入合成例 3 中获得的 8-乙叉基-2-甲氧基-5,6,7,8-四氢萘-1-羧酸 (iii) 0.80g (3.4mmol)、磷脒碱 0.61g (3.4mmol)、二乙醚 100ml, 在室温下反应 1 小时。反应结束后, 在减压下蒸馏去除溶剂, 由此得到下述所示的 8-乙叉基-2-甲氧基-5,6,7,8-四氢萘-1-羧酸磷脒碱盐 1.41g。收率为 100%。

[0147]

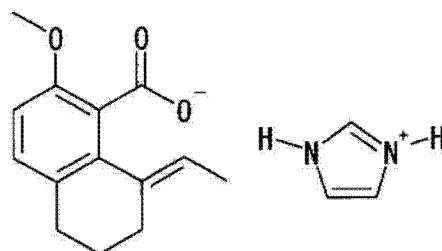


[0148] (制造例 4)

[0149] [8-乙叉基-2-甲氧基-5,6,7,8-四氢萘-1-羧酸咪唑盐的合成]

[0150] 向 1L 反应器中加入合成例 3 中获得的 8-乙叉基-2-甲氧基-5,6,7,8-四氢萘-1-羧酸 (iii) 1.96g (8.4mmol)、咪唑 0.57g (8.4mmol)、二乙醚 500ml, 在室温下反应 1 小时。反应结束后, 通过过滤提取析出的晶体, 由此得到下述所示的 8-乙叉基-2-甲氧基-5,6,7,8-四氢萘-1-羧酸咪唑盐 1.72g。收率为 68%。

[0151]



[0152] (合成例 4)

[0153] [8-溴-5-甲氧基-3,4-二氢-2H-萘-1-酮 (iv) 的合成]

[0154] 向 500ml 反应器中加入 5-甲氧基-3,4-二氢-2H-萘-1-酮 20.00g(0.11mol)、N-溴代琥珀酰亚胺 23.14g(0.13mol)、乙腈 200ml。将反应器整体进行遮光,在室温下进行 48 小时反应。反应结束后,将反应液用水 300ml 清洗 3 次,接着进行浓缩,由此得到粗产物。

[0155] 将获得的粗产物利用硅胶柱色谱法(乙酸乙酯/己烷=1/7(体积比))进行纯化,由此得到 8-溴-5-甲氧基-3,4-二氢-2H-萘-1-酮 (iv) 25.98g。收率为 89%。

[0156] (合成例 5)

[0157] [8-溴-1-乙叉基-5-甲氧基-1,2,3,4-四氢萘 (v) 的合成]

[0158] 氮气气氛下,向 500ml 反应器中加入乙基三苯基溴化磷 37.28g(0.10mol)、叔丁醇钾 8.64g(0.08mol)、四氢呋喃 90ml,在室温下搅拌 1 小时。接着,将合成例 4 中获得的 8-溴-5-甲氧基-3,4-二氢-2H-萘-1-酮 (iv) 20.15g(0.08mol) 的四氢呋喃 40ml 溶液滴加到反应混合液中,滴加结束后,在室温下反应 16 小时。反应结束后,向反应液中加入稀盐酸,用二氯甲烷 200ml 清洗 3 次。将获得的有机层浓缩,向浓缩液中加入己烷 700ml 后搅拌 30 分钟。接着,过滤去除析出的晶体,将获得的滤液浓缩,由此得到粗产物。

[0159] 将获得的粗产物利用硅胶柱色谱法(乙酸乙酯/己烷=1/5(体积比))进行纯化,由此得到 8-溴-1-乙叉基-5-甲氧基-1,2,3,4-四氢萘 (v) 13.78g。收率为 65%。

[0160] (合成例 6)

[0161] [8-乙叉基-4-甲氧基-5,6,7,8-四氢萘-1-羧酸 (vi) 的合成]

[0162] 氮气气氛下,向 500ml 反应器中加入镁 1.46g(0.06mol)、四氢呋喃 80ml,在室温下搅拌 10 分钟。接着,将合成例 5 中获得的 8-溴-1-乙叉基-5-甲氧基-1,2,3,4-四氢萘 (v) 8.55g(0.03mol) 的四氢呋喃 40ml 溶液滴加到反应混合液中,滴加结束后使其加热回流 1 小时。加热回流结束后,将反应液注入到大过量的干冰(约 500g)中,放置到干冰升华为止。其后,向反应液中加入稀盐酸,用二氯甲烷 200ml 清洗 3 次。将获得的有机层浓缩,由此得到粗产物。

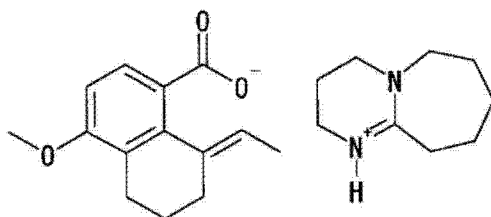
[0163] 将获得的粗产物利用硅胶柱色谱法(乙酸乙酯/己烷=1/5(体积比))进行纯化,由此得到 8-乙叉基-4-甲氧基-5,6,7,8-四氢萘-1-羧酸 (vi) 4.00g。收率为 54%。

[0164] (制造例 5)

[0165] [8-乙叉基-4-甲氧基-5,6,7,8-四氢萘-1-羧酸二氮杂双环十一烯盐的合成]

[0166] 向 500ml 反应器中加入合成例 6 中获得的 8-乙叉基-4-甲氧基-5,6,7,8-四氢萘-1-羧酸 (vi) 1.00g(4.3mmol)、1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一烯 0.66g(4.3mmol)、二乙醚 250ml,在室温下反应 1 小时。反应结束后,在减压下蒸馏去除溶剂,由此得到下述所示的 8-乙叉基-4-甲氧基-5,6,7,8-四氢萘-1-羧酸二氮杂双环十一烯盐 1.67g。收率为 100%。

[0167]



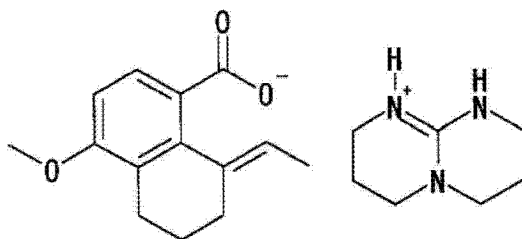


[0168] (制造例 6)

[0169] [8-乙叉基-4-甲氧基-5,6,7,8-四氢萘-1-羧酸三氮杂双环癸烯盐的合成]

[0170] 向 200ml 反应器中加入合成例 6 中获得的 8-乙叉基-4-甲氧基-5,6,7,8-四氢萘-1-羧酸 (vi) 0.31g (1.3mmol)、1,5,7-三氮杂双环 [4.4.0] 癸-5-烯 0.19g (1.3mmol)、二乙醚 120ml, 在室温下反应 1 小时。反应结束后, 通过过滤提取析出的晶体, 得到下述所示的 8-乙叉基-4-甲氧基-5,6,7,8-四氢萘-1-羧酸三氮杂双环癸烯盐 0.34g。收率为 69%。

[0171]

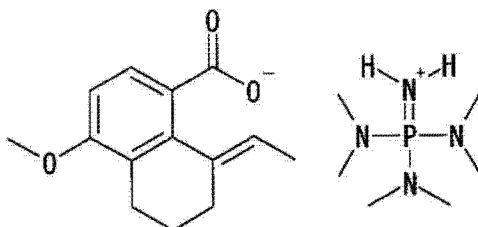


[0172] (制造例 7)

[0173] [8-乙叉基-4-甲氧基-5,6,7,8-四氢萘-1-羧酸磷腈碱盐的合成]

[0174] 向 200ml 反应器中加入合成例 6 中获得的 8-乙叉基-4-甲氧基-5,6,7,8-四氢萘-1-羧酸 (vi) 0.23g (1.0mmol)、磷腈碱 0.18g (1.0mmol)、二乙醚 50ml, 在室温下反应 1 小时。反应结束后, 在减压下蒸馏去除溶剂, 由此得到下述所示的 8-乙叉基-4-甲氧基-5,6,7,8-四氢萘-1-羧酸三氮杂双环癸烯盐 0.40g。收率为 97%。

[0175]

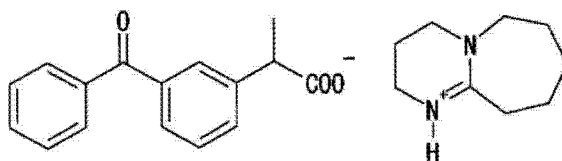


[0176] (比较制造例 1)

[0177] [2-(3-苯甲酰基苯基)丙酸二氮杂双环十一烯盐的合成]

[0178] 向 100ml 反应器中加入 2-(3-苯甲酰基苯基)丙酸 3.0g (11.8mmol)、1,8-二氮杂双环 [5.4.0]-7-十一烯 1.80g (11.8mmol)、二乙醚 30ml, 在室温下反应 1 小时。反应结束后, 在减压下蒸馏去除溶剂, 由此得到下述所示的 2-(3-苯甲酰基苯基)丙酸二氮杂双环十一烯盐 4.96g。收率为 100%。

[0179]



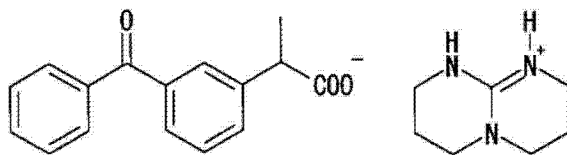
[0180] (比较制造例 2)

[0181] [2-(3-苯甲酰基苯基)丙酸三氮杂双环癸烯盐的合成]

[0182] 向 100ml 反应器中加入 2-(3-苯甲酰基苯基)丙酸 1.00g (3.9mmol)、1,5,7-三氮

杂双环 [4.4.0] 癸-5-烯 0.55g (3.9mmol)、二乙醚 150ml, 在室温下反应 1 小时。反应结束后, 在减压下蒸馏去除溶剂, 由此得到下述所示的 2-(3-苯甲酰基苯基) 丙酸三氮杂双环癸烯盐 1.73g。收率为 100%。

[0183]



[0184] (实施例 1 ~ 7、比较例 1 ~ 2)

[0185] 将制造例 1 ~ 7 中制造成的化合物用作实施例 1 ~ 7 的固化剂, 比较制造例 1 ~ 2 中制造成的化合物用作比较例 1 ~ 2 的固化剂, 进行以下评价。

[0186] (评价项目)

[0187] (1) 不溶解率测定 (碱产生效率)

[0188] 相对于核加氢双酚 A 型环硫树脂 (Mitsubishi Chemical Corporation 制造, YL-7007) 100 份, 混合固化剂 8 份、氯仿 100 份, 制备均匀溶液。将该制备液在无碱玻璃上使用棒涂机 (No. 20) 进行涂膜, 在 50°C 下进行 5 分钟预热。使用金属卤化物灯, 照射以 365nm 换算的曝光量为 928mJ/m<sup>2</sup> 的紫外线后, 在表 1 记载的温度下进行 40 分钟加热处理, 从而得到固化膜。将获得的固化膜在氯仿中浸渍 30 秒后, 自氯仿中取出, 并使其干燥。根据氯仿浸渍前后的固化膜重量差求出不溶解率。将结果示于表 1。

[0189] (2) 确认有无气泡发生

[0190] 相对于核加氢双酚 A 型环硫树脂 (Mitsubishi Chemical Corporation 制造, YL-7007) 100 份, 混合固化剂 8 份。将混合后的溶液用脱泡机进行脱泡, 从而制备样品。将制备成的样品装入用厚度 2mm 的硅隔离物做成的模具, 隔着脱模薄膜用 2 张无碱玻璃夹持, 使用金属卤化物灯, 照射以 365nm 换算的曝光量为 2145mJ/cm<sup>2</sup> 的紫外线。接着, 在表 1 记载的温度下进行 1 小时加热处理后, 自模板取出, 得到约 2mm 的板状固化物。对于获得的固化物, 目视确认有无气泡。将结果示于表 1。

[0191] [表 1]

[0192]

	化合物名 (固化剂)	加热温度	不溶解率	气泡的发生
实施例1	8-乙叉基-2-甲氧基-5,6,7,8-四氢萘-1-羧酸二氮杂双环十一烯盐	80℃	98.70%	无
实施例2	8-乙叉基-2-甲氧基-5,6,7,8-四氢萘-1-羧酸三氮杂双环癸烯盐	80℃	99.90%	无
实施例3	8-乙叉基-2-甲氧基-5,6,7,8-四氢萘-1-羧酸膈膈碱盐	80℃	99.30%	无
实施例4	8-乙叉基-2-甲氧基-5,6,7,8-四氢萘-1-羧酸咪唑盐	140℃	98.10%	无
实施例5	8-乙叉基-4-甲氧基-5,6,7,8-四氢萘-1-羧酸二氮杂双环十一烯盐	80℃	97.30%	无
实施例6	8-乙叉基-4-甲氧基-5,6,7,8-四氢萘-1-羧酸三氮杂双环癸烯盐	80℃	99.60%	无
实施例7	8-乙叉基-4-甲氧基-5,6,7,8-四氢萘-1-羧酸膈膈碱盐	80℃	99.10%	无
比较例1	2-(3-苯甲酰基苯基)丙酸二氮杂双环十一烯盐	80℃	98.70%	有
比较例2	2-(3-苯甲酰基苯基)丙酸三氮杂双环癸烯盐	80℃	99.80%	有

[0193] (比较例 3)

[0194] 实施例 6 中,将核加氢双酚 A 型环硫树脂变为双酚 A 型环氧树脂 (Mitsubishi Chemical Corporation 制造, JER828),除此之外,同样地进行,但无法得到固化膜。

[0195] (比较例 4)

[0196] 实施例 6 中,将核加氢双酚 A 型环硫树脂变为核加氢双酚 A 型环氧树脂 (Mitsubishi Chemical Corporation 制造, YX8000),除此之外,同样地进行,但无法得到固化膜。

[0197] 根据表 1 所示结果可知,若使用本发明的环硫化合物用固化剂,碱产生效率与比较例 1、2 所示的现有的固化剂相同,可以迅速进行环硫化合物的固化。另外,还可知本发明的环硫化合物用固化剂与比较例 1、2 所示的现有的固化剂不同,使环硫化合物固化时不引起排气的产生,因此可以得到固化膜中不残留气泡之类的效果。而且,可知与比较例 3、4 的结果相比,本发明的固化剂对于环硫化合物的固化性特别优异。

[0198] 另外,如下述操作,进行贮存稳定性试验。

[0199] (贮存稳定性试验)

[0200] 分别制备下述实施例 8、9 和比较例 5、6 所示的固化性组合物,在 25℃ 下使用 B 型粘度计 (Brookfield Asset Management Inc. 制造, DV-II+Pro) 测定达到初始粘度的 2 倍粘度为止的时间,将其时间作为贮存稳定性进行评价。

[0201] (实施例 8)

[0202] 相对于核加氢双酚 A 型环硫树脂 100 份,混合制造例 5 的固化剂 8 份、氯仿 16 份,从而制备固化性组合物。测定该固化性组合物的粘度在 25℃ 下达到初始粘度 2 倍为止的时间,评价贮存稳定性。将结果示于表 2。

[0203] (实施例 9)

[0204] 相对于核加氢双酚 A 型环硫树脂 100 份,混合制造例 6 的固化剂 8 份、氯仿 16 份,从而制备固化性组合物。测定该固化性组合物的粘度在 25℃ 下达到初始粘度 2 倍为止的时间,评价贮存稳定性。将结果示于表 2。

[0205] (比较例 5)

[0206] 相对于核加氢双酚 A 型环硫树脂 100 份,混合 1,8-二氮杂双环 [5.4.0]-7-十一烯 3 份、氯仿 16 份,从而制备固化性组合物。测定该固化性组合物的粘度在 25℃ 下达到初始粘度 2 倍为止的时间,评价贮存稳定性。将结果示于表 2。

[0207] (比较例 6)

[0208] 相对于核加氢双酚 A 型环硫树脂 100 份,混合 1,5,7-三氮杂双环 [4.4.0] 癸-5-烯 3 份、氯仿 16 份,从而制备固化性组合物。测定该固化性组合物的粘度在 25℃ 下达到初始粘度 2 倍为止的时间,评价贮存稳定性。将结果示于表 2。

[0209] [表 2]

[0210]

	化合物名 (固化剂)	贮存稳定性
实施例 8	8-乙叉基-4-甲氧基-5,6,7,8-四氢萘-1-羧酸二氮杂双环十一烯盐	5小时5分钟
实施例 9	8-乙叉基-4-甲氧基-5,6,7,8-四氢萘-1-羧酸三氮杂双环癸烯盐	2小时25分钟
比较例 5	1,8-二氮杂双环 [5.4.0]-7-十一烯	(因迅速固化而不能测定)
比较例 6	1,5,7-三氮杂双环 [4.4.0] 癸-5-烯	(因迅速固化而不能测定)

[0211] 根据表 2 所示结果可知,与将作为现有固化剂而通常使用的碱性化合物用作固化剂的情况相比,使用了本发明的环硫化合物用固化剂的固化性组合物的贮存稳定性非常优异。

[0212] 详细且参照特定的实施方式对本发明进行了说明,但在不脱离本发明的精神和范围内可添加各种变更、修改,这对本领域技术人员来说是显而易见的。本申请基于 2012 年 7 月 18 日提出的日本专利申请 (日本特愿 2012-159536),将其内容作为参照引用于此。

[0213] 产业上的可利用性

[0214] 本发明的环硫化合物用固化剂的碱产生效率优异,不引起排气的产生,尤其在形成固化性组合物时的贮存稳定性优异,因此作为电子材料领域中的固化剂是特别有用的。另外,利用本发明的环硫化合物用固化剂固化而成的环硫化合物作为要求耐热性、尺寸稳定性、绝缘性等特性的领域的构件例如光学构件、电子构件是有用的。