



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102803205 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 16

(21) 申请号 201080026621. 7
 (22) 申请日 2010. 06. 16
 (30) 优先权数据
 2009-144660 2009. 06. 17 JP
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2011. 12. 15
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/JP2010/060242 2010. 06. 16
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02010/147161 JA 2010. 12. 23
 (73) 专利权人 三键精密化学有限公司
 地址 日本神奈川县
 (72) 发明人 桐野学
 (74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
 责任公司 11219
 代理人 杨海荣 穆德骏

(51) Int. Cl.
 C07C 243/40(2006. 01)
 C08F 2/50(2006. 01)
 C08G 59/68(2006. 01)
 C07C 243/24(2006. 01)
 (56) 对比文件
 JP 2000229927 A, 2000. 08. 22,
 JP H05134339 A, 1993. 05. 28,
 US 3888827 A, 1975. 06. 10,
 WO 2008001637 A1, 2008. 01. 03,
 WO 2008016057 A1, 2008. 02. 07,

审查员 董智云

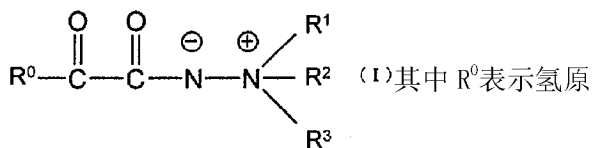
权利要求书1页 说明书20页 附图1页

(54) 发明名称

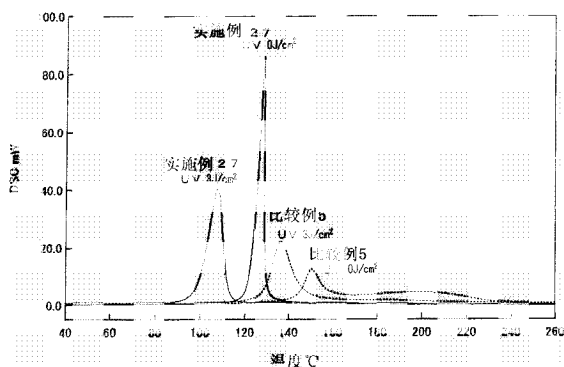
碱和自由基产生剂、使用其的组合物及固化所述组合物的方法

(57) 摘要

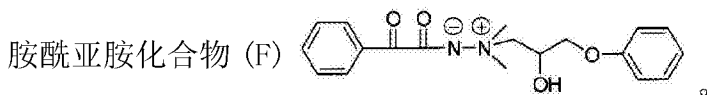
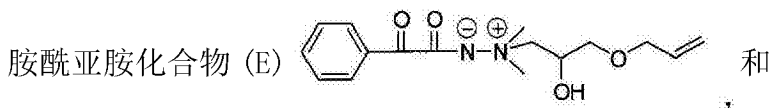
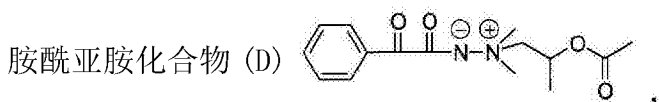
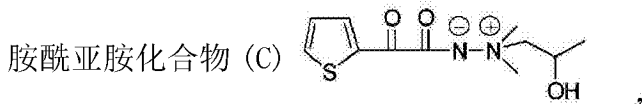
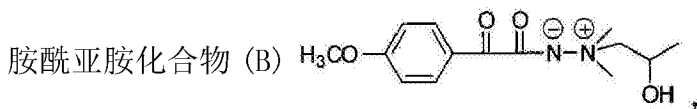
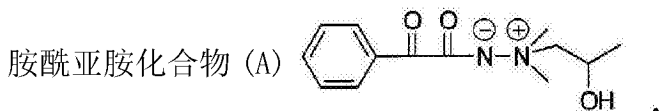
本发明涉及一种在分子中具有由下列通式(I)表示的结构的胺酰亚胺化合物, 涉及使用所述胺酰亚胺化合物的固化性组合物并涉及用于固化所述组合物的方法;



子、可具有任意取代基的烷基、可具有任意取代基的芳基、或可具有任意取代基的杂环残基; R¹、R²和R³各自独立地表示氢原子或任意取代基。然而, R¹、R²和R³的至少两个可相互结合而形成环状结构。



1. 一种胺酰亚胺化合物,其为选自如下胺酰亚胺化合物 (A) 至 (F) 中的任一种:



2. 一种组合物,其包含:

(A) 权利要求 1 所述的胺酰亚胺化合物;和

(B) 通过自由基和 / 或碱聚合的化合物。

3. 根据权利要求 2 所述的组合物,其中所述 (B) 通过碱聚合的化合物为在分子中具有至少两个环氧基的化合物。

4. 根据权利要求 2 所述的组合物,其中所述 (B) 通过碱聚合的化合物为在分子中具有至少两个环氧基的化合物与在分子中具有至少两个硫醇基的化合物的混合物。

5. 根据权利要求 2 所述的组合物,其中所述 (B) 通过自由基聚合的化合物为在分子中具有至少一个烯键式不饱和基团的化合物。

6. 根据权利要求 2 至所述的组合物,所述组合物相对于 100 重量份的成分 (B) 包含 0.1 至 50 重量份的成分 (A)。

7. 根据权利要求 2 所述的组合物,进一步包含 (C) 活性能量射线自由基产生剂。

8. 根据权利要求 7 所述的组合物,所述组合物相对于 100 重量份的成分 (B) 包含 0.1 至 50 重量份的成分 (A),并且相对于 1 重量份的成分 (A) 包含 0.01 至 10 重量份的成分 (C)。

9. 一种固化权利要求 2 所述的组合物的方法,所述方法包括对所述组合物进行加热或活性能量射线照射,或者同时进行加热和活性能量射线照射,或者进行活性能量射线照射然后进行加热。

碱和自由基产生剂、使用其的组合物及固化所述组合物的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种胺酰亚胺化合物,其通过在比之前更低的温度下进行加热和/或通过活性能量射线照射而产生碱,并通过活性能量射线照射而产生自由基物种。本发明还涉及使用所述胺酰亚胺化合物的固化性组合物并涉及用于固化所述组合物的方法。

背景技术

[0002] 与现有的热固化技术相比,使用活性能量射线的固化技术使得低温固化、过程缩短、短时间固化和微细加工成为可能,并充分利用其特性而广泛用于粘合剂、密封剂、涂布剂、抗蚀剂等。主要用于活性能量射线固化的固化方法大致分为自由基聚合和阳离子聚合。通过自由基聚合固化的组合物包含光自由基产生剂和(甲基)丙烯酸酯树脂作为其主要成分,并且其特征在于在活性能量射线照射之后立即将其固化,但是其问题在于,通常粘合力低,固化收缩大且耐热性差。通过阳离子聚合固化的组合物包含光酸产生剂如二芳基碘鎓盐、三芳基铈盐等以及阳离子聚合树脂如环氧树脂、氧杂环丁烷树脂、乙烯基醚树脂等,其中所述光酸产生剂通过活性能量射线照射而产生酸,从而将其中的阳离子聚合树脂固化。阳离子聚合的特征在于快速固化性、高粘合力 and 低固化收缩,但是其问题在于,由于被粘物表面的湿气或少量碱性污染物而可能发生固化失败,并且如果使用,则金属或无机材料的被粘物可能被体系中存在的强酸所腐蚀。

[0003] 作为用于解决这种阳离子聚合的问题的一个手段,目前已经对利用能够通过活性能量射线照射而产生碱的光碱产生剂的阴离子聚合进行了研究。作为光碱产生剂,例如,通常已知的是氨基甲酸酯衍生物和脲衍生物;并且这些化合物通过活性能量射线照射而产生伯胺和仲胺并用于环氧树脂的固化(非专利文献1至4)。利用活性能量射线产生碱的技术多用于光致抗蚀剂技术中。对于抗蚀剂,为了确保显影边缘的尺寸稳定性,多使用很少受终止反应干扰的阴离子聚合的固化模式(非专利文献5、专利文献1至3)。

[0004] 然而,通过活性能量照射而由这些化合物产生的碱化合物为具有低碱度的伯胺或仲胺,并且由此不足以充分固化环氧树脂。作为能够光化学产生具有较大碱度的叔胺的光碱产生剂,已经报导了芳香族胺酰亚胺化合物(专利文献4、5),并且已经报导了其中在环氧树脂和聚硫醇化合物等的加成反应中在活性能量射线照射之后热固化开始温度低的一些情况。

[0005] 然而,这些芳香族胺酰亚胺化合物随之需要热固化中的高温,且在活性能量射线照射之后的热固化温度仍然不够低。

[0006] 背景文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:EP 599571

[0009] 专利文献2:EP 555749

[0010] 专利文献3:JP-A-4-330444

- [0011] 专利文献 4 :W02002/051905
 [0012] 专利文献 5 :JP-A-2003-26772
 [0013] 非专利文献 :
 [0014] 非专利文献 1 :Chemistry&Technology of UV&EB Formulation for Coatings, Inks&Paints, 由 G. Bradley, John Wiley 和 Sons Ltd. 编辑 (1998, 第 479 ~ 545 页)
 [0015] 非专利文献 2 :J. Org. Chem. ,55,5919(1990)
 [0016] 非专利文献 3 :Polym. Mat. Sci. Eng. ,64,55(1991)
 [0017] 非专利文献 4 :Macromol. ,28,365(1995)
 [0018] 非专利文献 5 :Pure and Appl. Chem. ,64,1239(1992)

发明内容

[0019] 本发明所要解决的问题

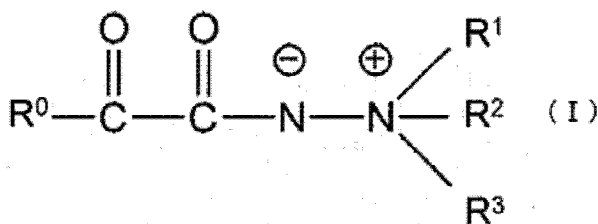
[0020] 本发明的目的是提供一种新型胺酰亚胺基热 / 光碱产生剂、使用所述产生剂的固化性组合物以及用于所述组合物的固化方法,与常规胺酰亚胺基光碱产生剂相比,所述新型胺酰亚胺基热 / 光碱产生剂在低温固化性和光活性方面更优异,所述组合物可用于反应体系和用于粘合、密封、浇注、成型、涂装、涂布等的其它各种应用,并且可通过活性能量射线照射而在较低温度下快速固化。

[0021] 解决问题的手段

[0022] 作为实现所述目的而刻苦研究的结果,本发明人发现,与迄今为止的据称可主要用作环氧树脂用热固化催化剂的胺酰亚胺化合物相比,具有特定结构的新型胺酰亚胺化合物可在较低温度下活化且对活性能量射线的活性可以更高,并且还可以利用活性能量射线产生自由基,从而完成了本发明。

[0023] 具体而言,本发明人发现,在分子中具有至少一个由下列通式 (I) 表示的结构的胺酰亚胺化合物 (A) 可用作能够在比迄今已知的胺酰亚胺化合物更低的温度下产生碱的热碱产生剂;并可用作具有基于活性能量射线的充分碱活性的光碱产生剂,且可进一步用作利用活性能量射线产生自由基的光自由基产生剂,从而完成了本发明。

[0024]



[0025] R^0 表示氢原子、可具有任意取代基的烷基、可具有任意取代基的芳基、或可具有任意取代基的杂环残基。 R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地表示氢原子、或任意取代基。然而, R^1 、 R^2 和 R^3 的至少两个可相互结合而形成环状结构。

[0026] 即,本发明涉及下列 (1) 至 (10)。

[0027] (1) 一种胺酰亚胺化合物,其在分子中包含由上述通式 (I) 表示的结构。

[0028] (2) 根据 (1) 所述的胺酰亚胺化合物,其中在上述通式 (I) 中的 R^0 为可具有任意取代基的芳基、或可具有任意取代基的杂环残基。

[0029] (3) 一种组合物,其包含:(A) 根据(1)或(2)所述的胺酰亚胺化合物;和(B)通过自由基和/或碱聚合的化合物。

[0030] (4) 根据(3)所述的组合物,其中所述(B)通过碱聚合的化合物为在分子中具有至少两个环氧基的化合物。

[0031] (5) 根据(3)所述的组合物,其中所述(B)通过碱聚合的化合物为在分子中具有至少两个环氧基的化合物与在分子中具有至少两个硫醇基的化合物的混合物。

[0032] (6) 根据(3)所述的组合物,其中所述(B)通过自由基聚合的化合物为在分子中具有至少一个烯键式不饱和基团的化合物。

[0033] (7) 根据(3)至(6)中任一项所述的组合物,其中所述组合物相对于100重量份的成分(B),包含0.1至50重量份的成分(A)。

[0034] (8) 根据(3)所述的组合物,进一步包含(C)活性能量射线自由基产生剂。

[0035] (9) 根据(8)所述的组合物,其中所述组合物相对于100重量份的成分(B)包含0.1至50重量份的成分(A),并且相对于1重量份的成分(A)包含0.01至10重量份的成分(C)。

[0036] (10) 一种固化根据(3)至(9)所述的组合物的方法,所述方法包含对所述组合物进行加热或活性能量射线照射,或者同时进行加热和活性能量射线照射,或者进行活性能量射线照射然后进行加热。

[0037] 发明效果

[0038] 本发明涉及一种新型胺酰亚胺化合物,提供一种通过加热或/和活性能量射线照射而能够在较低温度下快速固化的活性能量射线聚合性组合物、以及用于所述组合物的固化方法及固化产物,并可用于粘合、密封、浇注、成型、涂装、涂布等的各种应用,所述新型胺酰亚胺化合物具有优异的在比之前更低的温度下产生碱的能力和优异的利用活性能量射线产生碱的能力,并且还具有利用活性能量射线产生自由基的能力。

[0039] 当将所述新型胺酰亚胺化合物用作固化催化剂并将其与例如环氧树脂等组合使用时,所述组合物可赋予热固化性和另外通过活性能量射线照射的固化性。

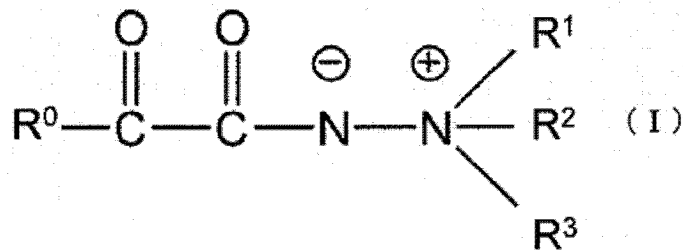
附图说明

[0040] [图1] 图1为在以 $3\text{J}/\text{cm}^2$ 的累积光强度进行活性能量射线照射前后实施例27与比较例5的组合物之差示扫描量热(DSC)图。已知在活性能量射线照射前后的两种情况下,与比较例相比,本发明的组合物在更低的温度下和更短的时间内开始反应并结束反应。

具体实施方式

[0041] 以下详细说明本发明。本发明的一个实施方式为通过加热或/和活性能量射线照射而产生碱的碱产生剂,其为在分子中具有由下列通式(I)表示的结构的胺酰亚胺化合物。

[0042]



[0043] R^0 表示氢原子、可具有任意取代基的烷基、可具有任意取代基的芳基、或可具有任意取代基的杂环残基。 R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地表示氢原子或任意取代基。然而， R^1 、 R^2 和 R^3 的至少两个可相互结合而形成环状结构。

[0044] 上述通式(I)中的 R^0 优选为可具有任意取代基的芳基或可具有任意取代基的杂环残基。当 R^0 具有这些结构时，则胺酰亚胺化合物可具有高活性。

[0045] 另外，通式(I)中的 R^0 更优选为可具有任意取代基的芳基。当 R^0 具有这种结构时，则胺酰亚胺化合物可具有高活性。

[0046] 在上述通式(I)的 $-\text{N}^+\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3$ 中，通过 R^1 、 R^2 和 R^3 的至少两个相互结合而形成的环状结构包括3至7元杂环。杂环包括芳环和饱和环。

[0047] 作为所述任意取代基，可提及羟基、卤素、直链或支化烷基、环烷基、芳基、苯甲酰基、苄基、烷氧基、乙烯基、酯基、羧基、醛基、氨基、亚氨基、酰亚胺基、腈基、酰胺基、亚酰胺基、氰基、磺基、硫基、硫醇基、异氰酸酯基和硝基的单个基团，或者通过以任意期望的方式将多个这些基团组合而形成的基团；然而，本发明不限于此。构成杂环的杂原子包括N、S、O等；然而，本发明不限于此。

[0048] 为了制造具有如上胺酰亚胺结构的化合物，可使用任意已知的方法。例如，如在聚合物科学与工程百科全书(Encyclopedia of Polymer Science and Engineering)，约翰威利父子公司(JohnWiley & Sons Ltd.)(1985)，第1卷第740页中所述的，所述化合物可通过对应的羧酸酯、卤化胍与醇钠的反应，或通过羧酸酯、胍与环氧化合物的反应而获得。用于本发明的胺酰亚胺化合物(A)的制造方法没有特别限制；然而，考虑到制造的简便性和安全性，优选源自羧酸酯、胍和环氧化合物的制造方法。在这种情况下，对用于制造的温度和时间没有特别限制；但通常，具有目标胺酰亚胺结构的化合物可通过在0至100℃的温度下搅拌30分钟至7天而获得。优选地，本发明的胺酰亚胺化合物的特征在于，其热分解温度低于现有已知的胺酰亚胺化合物，因此为了抑制副反应并抑制形成的胺酰亚胺的热分解，期望将反应初期的温度控制为在0至250℃的温度范围内，并且将末期的温度控制为不高于60℃。

[0049] 用作本发明胺酰亚胺化合物的这种制造方法中的原料的羧酸酯可以为在分子中具有 $-\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 结构的单官能或多官能化合物。例如，可提及苯甲酰甲酸甲酯、苯甲酰甲酸乙酯、4-硝基苯甲酰甲酸甲酯、4-甲氧基苯甲酰甲酸甲酯、4-甲氧基苯甲酰甲酸乙酯、4-正丁基苯甲酰甲酸乙酯、4-叔丁基苯甲酰甲酸乙酯、3,4-二甲氧基苯甲酰甲酸乙酯、4-异丙基苯甲酰甲酸乙酯、4-二甲氨基苯甲酰甲酸乙酯、3,4-二甲基苯甲酰甲酸乙酯、3-甲基苯甲酰甲酸乙酯、4-甲基苯甲酰甲酸乙酯、4-苯氧基苯甲酰甲酸乙酯、4-甲硫基苯甲酰甲酸乙酯、4-氰基苯甲酰甲酸乙酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、2-氧代戊酸甲酯、2-氧代戊二酸二甲酯、2-氧代-4-苯基丁酸乙酯等，然而，本发明不限于此。

[0050] 尤其是,优选使用多官能酯化合物,因为可获得在分子中具有多个胺酰亚胺结构的胺酰亚胺化合物。

[0051] 作为用于本发明胺酰亚胺化合物的上述制造方法中的原料的胍化合物没有特别限制,其包括,例如 1,1-二甲基胍、1-苄基-1-苯基胍、1-丁基-1-苯基胍、1-乙基-1-苯基胍、1-甲基-1-苯基胍、1-氨基吡咯烷、1-氨基-高哌啶等,然而,本发明不限于此。其中,从原料化合物的易得性和产生的光碱性物质的高碱度来看,优选 1,1-二甲基胍。

[0052] 作为用于本发明胺酰亚胺化合物的上述制造方法中的原料的环氧化合物可为在分子中具有至少一个环氧基的化合物。例如,在此可用的为单官能环氧化合物如环氧丙烷、缩水甘油、烯丙基缩水甘油醚、2-乙基己基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、叔丁基苯酚缩水甘油醚、甲基丙烯酸缩水甘油酯等;除此之外,多官能环氧化合物如所谓的表双型(epi-bis)液态环氧树脂,例如间苯二酚二缩水甘油醚、新戊基二缩水甘油醚、甘油多缩水甘油醚、源自双酚 A 和表氯醇的二缩水甘油醚等,源自脂族/芳族醇和表氯醇的多缩水甘油醚,源自多元酸和表氯醇的多缩水甘油酯,源自氢化的双酚 A 和表氯醇的多缩水甘油醚等。通过改变环氧化合物的结构,可以控制所得胺酰亚胺化合物以及通过对其进行加热和/或对其进行活性能量射线照射而产生的碱的溶解性、结晶性、挥发性等。优选使用多官能环氧化合物,因为可以获得在分子中具有多个胺酰亚胺结构的胺酰亚胺化合物。

[0053] 本发明的胺酰亚胺化合物(A)通过在比之前更低的温度下加热分解而产生碱,因此作为反应速度随碱性物质变化的反应体系中的催化剂或阻滞剂是有效的。另外,所述化合物通过活性能量射线照射而产生碱,因此作为反应速度随碱性物质变化的反应体系中的光活性催化剂或阻滞剂也是有效的。另外,化合物也通过活性能量射线照射而产生自由基,因此作为反应速度随自由基变化的反应体系中的光活性催化剂或阻滞剂也是有效的。在本发明的一个实施方式中,将上述胺酰亚胺化合物(A)与通过自由基和/或碱聚合的化合物(B)混合,由此得到固化性组合物。

[0054] 通过自由基和/或碱聚合的化合物(B)包括能够通过碱聚合的已知化合物或能够通过自由基聚合的已知化合物,然而,本发明不限于此。

[0055] 用于能够通过碱聚合的已知化合物的“聚合”包括例如迈克尔(Michael)加成反应,环氧化合物与碱性催化剂的均聚,选自环氧化合物、(甲基)丙烯酸酯化合物和环硫化合物的至少一种与包含选自硫醇基、氨基、酚基、异氰酸酯基、羧基和酸酐基的至少一种的化合物的聚合,含羟基和/或硫醇基的化合物与含异氰酸酯基的化合物的聚合,具有含硅基团并能够通过在其中形成硅氧烷键而聚合的化合物的均聚,具有氰基丙烯酸酯基的化合物的均聚等,然而,本发明不限于此。

[0056] 在通过使用本发明的胺酰亚胺化合物获得固化产物的情况下,优选使用环氧树脂、包含环氧树脂作为主要成分的组合、或包含环氧树脂或聚硫醇化合物作为主要成分的组合作为通过碱聚合的化合物(B),然而,本发明不限于此。

[0057] 通过自由基聚合的化合物(B)包括在分子中具有至少一个烯键式不饱和基团的单体或低聚物,如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、六氢邻苯二甲酸-2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸二环戊基酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯基酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酰吗啉、(甲基)丙烯酸酰亚胺酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等;然而,本发明不限于此。在此可以单

独或组合使用这些化合物的一种或多种。

[0058] 本发明组合物中的胺酰亚胺化合物 (A) 的共混量随通过自由基和 / 或碱聚合的化合物 (B) 的种类而变化 ; 并且例如, 在选择环氧树脂作为成分 (B) 的情况下, 相对于 100 重量份环氧树脂, 所述胺酰亚胺化合物 (A) 的量优选为 0.1 至 50 重量份、更优选 0.1 至 30 重量份。当所述量大于 50 重量份时, 固化产物的特性例如耐热性、强度等可能变差。

[0059] 在此优选用作成分 (B) 的环氧树脂包括在分子中具有至少两个环氧基的化合物, 其具体实例包括所谓的表双型液态环氧树脂如源自双酚 A 和表氯醇的二缩水甘油醚及其衍生物, 源自双酚 F 和表氯醇的二缩水甘油醚及其衍生物等 ; 苯酚 - 酚醛清漆环氧树脂, 甲酚 - 酚醛清漆环氧树脂, 乙内酰脲环氧树脂, 异氰脲酸酯环氧树脂 ; 源自脂族 / 芳族醇和表氯醇的缩水甘油醚, 源自多元酸和表氯醇的缩水甘油酯, 及其衍生物 ; 源自双酚 A 和表氯醇的氢化的缩水甘油醚, 脂族环状环氧树脂如 3,4- 环氧 -6- 甲基环己基甲基 -3,4- 环氧 -6- 甲基环己烷羧酸酯、双 (3,4- 环氧 -6- 甲基环己基甲基) 己二酸酯等, 及其衍生物 ; 5,5'- 二甲基乙内酰脲环氧树脂、异氰酸三缩水甘油酯、源自异丁烯的取代的环氧树脂等 ; 然而, 本发明不限于此。在此也可以使用商购可获得的环氧树脂产品, 其包括例如由日本环氧树脂株式会社 (Japan Epoxy Resin) 制造的 JER828、1001、801、806、807、152、604、630、871、YX8000、YX8034、YX4000 ; 由大日本油墨工业株式会社 (Dai-Nippon Ink Industry) 制造的 Epiclone 830、850、830LVP、850CRP、835LV、HD4032D、703、720、726、HP820 ; 由旭电化工业株式会社 (Asahi Denka Industry) 制造的 EP4100、EP4000、EP4080、EP4085、EP4088、EPU6、EPR4023、EPR1309、EP49-20 ; 由日产化学工业株式会社 (Nissan Chemical Industry) 制造的 TEPIC ; 由信越化学工业株式会社 (Shin-Etsu Chemical Industry) 制造的 KF-101、KF-1001、KF-105、X-22-163B、X-22-9002, 由长濑康泰斯株式会社 (Nagase Chemtex) 制造的 Denacol EX411、EX314、EX201、EX212、EX252 等 ; 然而, 本发明不限于此。在此这些化合物可以单独使用或以其两种以上的混合物的形式使用。其中, 使用表双型环氧树脂得到了在其成本和固化性以及固化产物的胶粘性和物理强度等方面有利的良好平衡的组合物。使用脂族或环状脂族环氧化合物得到了在固化产物的柔软性、透明性和耐候性方面优异的组合物。

[0060] 可与环氧树脂组合的聚硫醇化合物可以为在分子中具有至少两个硫醇基的全部化合物。其具体实例包括三羟甲基丙烷三硫代丙酸酯、季戊四醇四 (3- 巯基丙酸酯)、乙二醇二硫代乙醇酸酯、1,4- 丁二醇二硫代乙醇酸酯、三羟甲基丙烷三硫代乙醇酸酯、季戊四醇四硫代乙醇酸酯、二 (2- 巯基乙基) 醚、1,4- 丁烷二硫醇、三 [(3- 巯基丙酰氧基) - 乙基] 异氰脲酸酯、1,3,5- 三巯甲基苯、4,4'- 硫代二苯硫酚、1,3,5- 三巯基甲基 -2,4,6- 三甲苯、2,4,6- 三巯基 - 均三嗪、2- 二丁基氨基 -4,6- 二巯基均三嗪、具有末端硫醇基的聚醚、具有末端硫醇基的聚硫醚、通过环氧化合物与硫化氢的反应而获得的硫醇化合物、通过聚硫醇化合物与环氧化合物的反应而获得的具有末端硫醇基的硫醇化合物等 ; 然而本发明不限于此。在此也可使用商购可获得的硫醇化合物, 其包括例如, 由日本环氧树脂株式会社制造的 JER Mate QX11、QX12、JER Cure QX30、QX40、QX60、QX900、Capcure CP3-800 ; 由堺化学工业株式会社 (Sakai Chemical Industry) 制造的 TMMP、PEMP、DPMP、TEMPIC ; 由淀化学株式会社 (Yodo Chemical) 制造的 OTG、EGTG、TMTG、PETG、3-MPA、TMTP、PETP ; 由信越化学工业株式会社制造的 KF-2001、KF-2004、X-22-167B ; 由东丽精细化工株式会社 (Toray Fine

Chemical) 制造的 Thiokol LP-2、LP-3, Polythiol QE-340M 等;然而,本发明不限于此。在此这些化合物可以单独使用或以其两种以上混合物的形式使用。从其储存稳定性的观点来看,优选其中碱性杂质的含量尽可能小的硫醇化合物。另一方面,从固化产物的耐热性的观点来看,更优选在分子中包含芳环或异氰脲酸酯环的化合物。本发明组合物中的硫醇化合物的含量没有特别限定,但是以相对于组合物中环氧化物的环氧当量的硫醇当量比计,优选所述含量在 0.5 至 2.0 的范围内,更优选在 0.8 至 1.3 的范围内。添加在上述范围内的硫醇化合物得到了在固化速度以及固化产物的强度和耐热性平衡方面优异的良好平衡的组合物。

[0061] 在本发明中,优选将活性能量射线自由基产生剂 (C) 进一步添加至包含上述成分 (A) 和 (B) 作为主要成分的组合物中,因为可进一步增强组合物的自由基固化性和其用活性能量射线的碱产生效率。作为活性能量射线自由基产生剂,可以使用熟知的脱氢型自由基产生剂或 / 和裂解型自由基产生剂。脱氢型自由基产生剂的实例包括萘衍生物如 1- 甲基萘、2- 甲基萘、1- 氟萘、1- 氯萘、2- 氯萘、1- 溴萘、2- 溴萘、1- 碘萘、2- 碘萘、1- 萘酚、2- 萘酚、1- 甲氧基萘、2- 甲氧基萘、1,4- 二氰基萘等;蒽衍生物如蒽、1,2- 苯并蒽、9,10- 二氯蒽、9,10- 二溴蒽、9,10- 二苯基蒽、9- 氰基蒽、9,10- 二氰基蒽和 2,6,9,10- 四氰基蒽等;茈衍生物;咪唑衍生物如咪唑、9- 甲基咪唑、9- 苯基咪唑、9- 丙烯-2-基-9H-咪唑、9- 丙基-9H-咪唑、9- 乙基咪唑、9H-咪唑-9- 乙醇、9- 甲基-3- 硝基-9H-咪唑、9- 甲基-3,6- 二硝基-9H-咪唑、9- 辛酰基咪唑、9- 咪唑甲醇、9- 咪唑丙酸、9- 咪唑丙腈、9- 乙基-3,6- 二硝基-9H-咪唑、9- 乙基-3- 硝基咪唑、9- 乙基咪唑、9- 异丙基咪唑、9- (乙氧基羰基甲基) 咪唑、9- (吗啉甲基) 咪唑、9- 乙酰基咪唑、9- 烯丙基咪唑、9- 苄基-9H-咪唑、9- 咪唑乙酸、9- (2- 硝基苯基) 咪唑、9- (4- 甲氧基苯基) 咪唑、9- (1- 乙氧基-2- 甲基丙基)-9H-咪唑、3- 硝基咪唑、4- 羟基咪唑、3,6- 二硝基-9H-咪唑、3,6- 二苯基-9H-咪唑、2- 羟基咪唑、3,6- 二乙酰基-9- 乙基咪唑等;二苯甲酮衍生物如二苯甲酮、4- 苯基二苯甲酮、4,4'- 双(二甲氧基)二苯甲酮、4,4'- 双(二甲基氨基)二苯甲酮、4,4'- 双(二乙基氨基)二苯甲酮、2- 苯甲酰苯甲酸甲酯、2- 甲基二苯甲酮、3- 甲基二苯甲酮、4- 甲基二苯甲酮、3,3'- 二甲基-4- 甲氧基二苯甲酮、2,4,6- 三甲基二苯甲酮等;芳族羰基化合物;[4-(4- 甲基苯基硫代) 苯基]- 苯基甲酮、氧杂蒽酮;噻吨酮衍生物如噻吨酮、2- 氯噻吨酮、4- 氯噻吨酮、2- 异丙基噻吨酮、4- 异丙基噻吨酮、2,4- 二甲基噻吨酮、2,4- 二乙基噻吨酮、1- 氯-4- 丙氧基噻吨酮等;香豆素衍生物。

[0062] 此外,裂解型自由基产生剂为通过作为活性能量射线照射结果的化合物裂解而产生自由基的一种自由基产生剂。这种产生剂的具体实例包括安息香醚衍生物;芳基烷基酮例如苯乙酮衍生物;脞酮、酰基膦氧化物、S- 苯基硫代苯甲酸酯;二茂钛;以及通过所述化合物的聚合而制造的其衍生物;然而,本发明不限于此。在此可用的商购可获得的裂解型自由基产生剂包括 1-(4- 十二烷基苯甲酰基)-1- 羟基-1- 甲基乙烷、1-(4- 异丙基苯甲酰基)-1- 羟基-1- 甲基乙烷、1- 苯甲酰基-1- 羟基-1- 甲基乙烷、1-[4-(2- 羟基乙氧基)- 苯甲酰基]-1- 羟基-1- 甲基乙烷、1-[4-(丙烯酰氧基乙氧基)- 苯甲酰基]-1- 羟基-1- 甲基乙烷、二苯甲酮、苯基-1- 羟基- 环己基酮、苄基二甲基缩酮、双(环戊二烯基)- 双(2,6- 二氟-3- 吡咯基- 苯基) 钛、(6- 异丙基苯)-(5- 环戊二烯基)- 铁(II) 六氟磷酸盐、三甲基苯甲酰基二苯基膦氧化物、双(2,6- 二甲氧基- 苯甲酰基)-(2,4,4- 三甲基- 戊基)- 膦氧

化物、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-2,4-二戊氧基苯基膦氧化物或双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基膦氧化物、(4-吗啉基苯甲酰基)-1-苄基-1-二甲基氨基丙烷、4-(甲硫基苯甲酰基)-1-甲基-1-吗啉基乙烷和2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮等;然而,本发明不限于此。

[0063] 在本发明的组合物中,所述化合物的活性能量射线自由基产生剂(C),或即,脱氢或裂解型自由基产生剂可以单独使用或以其两种以上混合物的形式使用。因为在固化期间和固化后产生的气体少,所以在此优选通过向高分子量低聚物/聚合物中引入自由基产生剂的结构而制造的聚合物型自由基产生剂。

[0064] 根据自由基产生剂的种类和与自由基产生剂组合的胺酰亚胺化合物(A)的结构,在自由基产生剂的效果上可出现差异;因此,可以以任意期望的方式适当地选择胺酰亚胺化合物(A)与自由基产生剂(C)的最合适组合。本发明组合物中的自由基产生剂的添加量必须考虑自由基产生剂的吸收波长和摩尔消光系数而确定;然而通常,相对于1重量份的胺酰亚胺化合物(A),自由基产生剂的量可以为0.01至10重量份,优选0.05至5重量份。当所述量太小时,则在活性能量射线照射中不能增强碱产生效率;但当其太大时,产生剂可能干扰催化剂的效果。

[0065] 可以在不损害本发明特性的范围内将在分子中具有至少一个环氧基的化合物和/或在分子中具有至少一个硫醇基的化合物添加至本发明的组合物中。所述化合物可用于减小组合物粘度、增强其加工性并控制其反应性。当添加环氧化合物和硫醇化合物时,优选考虑所添加的化合物的环氧当量和硫醇当量来调节环氧化合物和硫醇化合物在全部组合物中的共混量。

[0066] 并且,可以在不损害本发明特性的范围内将添加剂添加至本发明的组合物中。所述添加剂包括着色剂例如颜料、染料等;无机填料如碳酸钙、滑石、二氧化硅、氧化铝、氢氧化铝等;银等的导电粒子;阻燃剂;储存稳定性强化剂如硼酸酯或磷酸酯、无机酸、有机酸等;有机填料如丙烯酸类橡胶、有机硅橡胶等;聚合物和热塑性弹性体如聚酰亚胺树脂、聚酰胺树脂、通用苯氧基树脂例如双酚A型苯氧基树脂、双酚F型苯氧基树脂、双酚A/双酚F共聚物型苯氧基树脂等;聚甲基丙烯酸酯树脂、聚丙烯酸酯树脂、聚酰亚胺树脂、聚氨酯树脂、聚酯树脂、聚乙烯醇缩丁醛树脂、SBS树脂及其环氧树脂改性的衍生物、SEBS树脂及其改性的衍生物等;添加剂如增塑剂、有机溶剂、非反应性稀释剂、反应性稀释剂、抗氧化剂、固化促进剂、敏化剂、光稳定剂、重金属钝化剂、离子捕捉剂、乳化剂、水分散稳定剂、消泡剂、脱模剂、偶联剂、匀染剂、蜡、流变控制剂等。添加添加剂得到了在树脂强度、粘合强度、阻燃性、导热性、储存稳定性、加工性等方面优异的组合物及其固化产物。在此可用的商购可获得的储存稳定性改良剂为由城北化学工业株式会社(Johoku Chemical Industry)制造的JP-3CP、JPP-31、JPA514;由四国化成工业株式会社(Shikoku Chemical Industry)制造的L-07N等;然而本发明不限于此。

[0067] 本发明的胺酰亚胺化合物(A)通过加热和/或活性能量射线照射活化而产生碱和/或自由基,所述活性能量射线包括电子射线、可见光线、紫外线等。其中,在本发明中优选的是不需要任何特定装置并易于使用的可见光线和紫外线。活性能量射线的辐射量没有特别限制,其可以在满足固化的水平上。在将环氧树脂用作成分(B)的一个实例中,活性能量射线的照射剂量可为至少 $0.1\text{J}/\text{cm}^2$ 。当同时暴露于活性能量射线照射和加热时,本发明的

组合物可在更短的时间内,需要更少的活性能量射线照射剂量而得到固化产物。

[0068] 本发明的胺酰亚胺化合物(A) 可仅通过在比之前更低的温度下进行加热而活化;然而,与仅通过加热进行的组合物的活化相比,通过加热和活性能量射线照射的组合进行的组合物的活化可大大增强组合物的固化性。在普通的紫外线照射装置中,热射线与紫外线一起辐射,并由此对本发明组合物的固化极其有用。

[0069] 本发明组合物的固化产物具有韧性和透明性的优异特性;并且当仅在室温下静置而不需要任何特别后处理(如加热等)时,用预定量的活性能量射线照射的本发明的组合物可固化而得到固化产物。利用所述特性,可将所述组合物用于光学构件的成形、以及粘合、密封、浇铸、涂装、涂布等的各种应用中。另外,在本发明内的组合物中,本发明的组合物可在活性能量射线照射之后直接固化,或者不在活性能量射线照射之后立即固化而是可在室温下静置片刻后固化或在加热下固化;并且所述组合物的后一性能使得可以将所述组合物用作粘合剂典型地如DVD用粘合剂,即使待粘合的部件不透过活性能量射线,利用所述组合物,可通过在对涂布至其的组合物进行活性能量射线照射之后相互粘连而将所述部件粘合在一起。

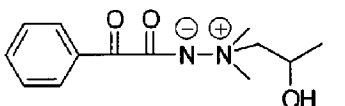
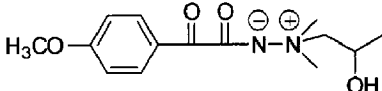
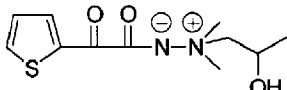
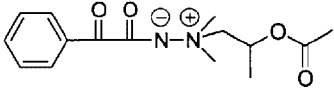
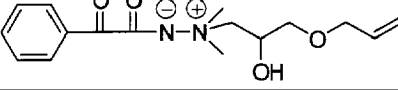
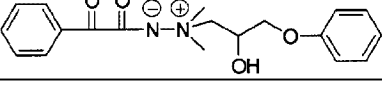
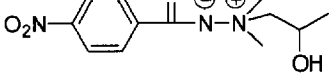
[0070] 此外,在本发明内的组合物中,自由基固化性成分可通过活性能量射线照射而固化,之后,在室温下静置或加热时,可以将其中的碱固化性成分固化。所述组合物的性能使得可以将所述组合物用于需要通过活性能量射线照射而进行临时固定和形状保持以及通过随后的加热处理而进行粘合的各种应用中。

[0071] 实施例

[0072] 参考如下实施例对本发明进行具体说明;然而,本发明不受这些实施例限制。除非另有具体说明,否则在下表中的共混比以重量计。

[0073] 用于实施例和比较例中的胺酰亚胺化合物为具有在表1中所示的结构式的化合物,并且其根据下述方法而制造。

[0074] [表1]

[0075]	实施例 1	脞酰亚脞化合物 A	
	实施例 2	脞酰亚脞化合物 B	
	实施例 3	脞酰亚脞化合物 C	
	实施例 4	脞酰亚脞化合物 D	
	实施例 5	脞酰亚脞化合物 E	
	实施例 6	脞酰亚脞化合物 F	
	比较例 1	脞酰亚脞化合物 G	

[0076] (实施例 1) (脞酰亚脞化合物 A 的合成)

[0077] 将 13.6g(83.0mmol) 苯甲酰甲酸甲酯、4.80g(83.0mmol) 环氧丙烷和 5.00g(83.0mmol) 1,1-二甲基肼(全部为由东京化成工业株式会社(Tokyo Chemical Industry)制造的试剂)投入到已添加有 80ml 作为溶剂的异丙醇(由国产化学株式会社(Kokusan Chemical)制造的试剂)的 200ml 棕色茄形瓶中,并密封遮光,然后在 20℃下搅拌 2 小时,并在 40℃下另外搅拌 2 天。在 IR 测量中脞酰亚脞性羰基吸收波长的增大确认了脞酰亚脞的产生。在减压下除去溶剂而得到白色晶体。将其在甲醇和乙酸乙酯的混合溶剂中重结晶而得到 19.7g 脞酰亚脞化合物 A 的晶体(产率 95%)。为了提纯,将其用甲醇和乙酸乙酯的混合溶剂另外重结晶两次。

[0078] 熔点:104-105℃(分解)

[0079] IR(C=O):1681cm⁻¹、1571cm⁻¹

[0080] C₁₃H₁₈N₂O₃的元素分析(元素分析仪,力可公司(LECO)的 CHNS-932 型和 VTF-900 型):

[0081] 计算值:C62.38%、H7.25%、N11.19%、O19.18%

[0082] 实测值:C62.30%、H7.17%、N11.28%、O18.94%

[0083] (实施例 2) (脞酰亚脞化合物 B 的合成)

[0084] 以与脞酰亚脞化合物 A 的制造相同的方式获得了 3.7g 脞酰亚脞化合物 B 的晶体(产率 78%),不同之处在于,将 3.54g(17.0mmol) 4-甲氧基苯甲酰甲酸乙酯(由奥克伍德产品公司(Oakwood Product)制造的试剂)、0.99g(17.0mmol) 环氧丙烷(由东京化成工业株式会社制造的试剂)和 1.02g(17.0mmol) 1,1-二甲基肼(由东京化成工业株式会社制造的试剂)投入到已添加有 30ml 作为溶剂的异丙醇(由国产化学株式会社制造的试剂)的 100ml 棕色茄形瓶中。为了提纯,将其用甲醇和乙酸乙酯的混合溶剂另外重结晶两次。在

IR 测量中胺酰亚胺性羰基吸收波长的增大确认了胺酰亚胺的形成。

[0085] 熔点 :102-103°C (分解)

[0086] IR(C=O) :1670cm⁻¹、1578cm⁻¹

[0087] C₁₄H₂₀N₂O₄的元素分析(元素分析仪,力可公司的 CHNS-932 型和 VTF-900 型):

[0088] 计算值 :C59.99%、H7.19%、N9.99%、O22.83%

[0089] 实测值 :C60.00%、H6.98%、N10.00%、O22.84%

[0090] (实施例 3)(胺酰亚胺化合物 C 的合成)

[0091] 以与胺酰亚胺化合物 A 的制造相同的方式获得了 4.7g 胺酰亚胺化合物追加 1 的晶体(产率 93%),不同之处在于,将 3.68g(20.0mmol)噻吩-2-乙醛酸乙酯(由阿尔法埃莎(Alfa Aecar)制造的试剂)、1.16g(20.0mmol)环氧丙烷(由东京化成工业株式会社制造的试剂)和 1.20g(20.0mmol)1,1-二甲基肼(由东京化成工业株式会社制造的试剂)投入到已添加有 30ml 溶剂异丙醇(由国产化学株式会社制造的试剂)的 50ml 棕色茄形瓶中。为了提纯,将其用甲醇和乙酸乙酯的混合溶剂另外重结晶两次。在 IR 测量中胺酰亚胺性羰基吸收波长的增大确认了胺酰亚胺的形成。

[0092] 熔点 :119-120°C (分解)

[0093] IR(C=O) :1651cm⁻¹、1574cm⁻¹

[0094] (实施例 4)(胺酰亚胺化合物 D 的合成)

[0095] 将 3.00g 胺酰亚胺化合物 A、2.45g 乙酸酐(由东京化成工业株式会社制造的试剂)和 1.21g 三乙胺(由东京化成工业株式会社制造的试剂)投入到已添加有 30ml 作为溶剂的二氯甲烷(由东京化成工业株式会社制造的试剂)的 100ml 棕色茄形瓶中,并在回流下搅拌 24 小时。在减压下除去溶剂和残余的原料,并用正己烷对所得糊膏进行洗涤而得到白色固体。用乙酸乙酯对所述固体进行重结晶而得到 1.80g 胺酰亚胺化合物 D 的晶体(产率 51.8%)。为了提纯,将其用乙酸乙酯另外重结晶两次。

[0096] 熔点 :100-101°C (分解)

[0097] IR(C=O) :1740cm⁻¹、1681cm⁻¹、1604cm⁻¹

[0098] C₁₅H₂₀N₂O₄的元素分析(元素分析仪,力可公司的 CHNS-932 型):

[0099] 计算值 :C61.63%、H6.90%、N9.58%

[0100] 测量值 :C61.59%、H7.13%、N9.55%

[0101] (实施例 5)(胺酰亚胺化合物 E 的合成)

[0102] 将 4.92g(30.0mmol)苯甲酰甲酸甲酯、3.42g(30.0mmol)烯丙基缩水甘油醚(由关东化学株式会社(Kanto Chemical)制造的试剂)和 1.80g(30.0mmol)1,1-二甲基肼(由东京化成工业株式会社制造的试剂)投入到已添加有 30ml 作为溶剂的异丙醇(由国产化学株式会社制造的试剂)的 50ml 棕色茄形瓶中,密封遮光,并且在 25°C 下搅拌 7 天。在 IR 测量中胺酰亚胺性羰基吸收波长的增大确认了胺酰亚胺的形成。在减压下除去溶剂,用正己烷洗涤残渣并减压干燥而得到 9.1g 淡黄色粘稠液体(产率 98%)。

[0103] IR(C=O) :1677cm⁻¹、1588cm⁻¹

[0104] (实施例 6)(胺酰亚胺化合物 F 的合成)

[0105] 将 2.79g(17.0mmol)苯甲酰甲酸甲酯、2.55g(17.0mmol)苯基缩水甘油醚(由关东化学株式会社制造的试剂)和 1.02g(17.0mmol)1,1-二甲基肼(由东京化成工业株式会

社制造的试剂)投入到已添加有 30ml 作为溶剂的异丙醇(由国产化学株式会社制造的试剂)的 50ml 棕色茄形瓶中,密封遮光,并且在 25°C 下搅拌 10 天。在 IR 测量中胺酰亚胺性羰基吸收波长的增大确认了胺酰亚胺的形成。在减压下除去溶剂,用正己烷洗涤残渣并减压干燥而得到 5.7g 淡黄色粘稠液体(产率 98%)。

[0106] IR(C=O):1670 cm^{-1} 、1593 cm^{-1}

[0107] (比较例 1)(胺酰亚胺化合物 G 的合成)

[0108] 根据在 J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem. , 35, 689, (1997) 和 W02002/051905 中公开的方法,由相应的羧酸甲酯、1,1-二甲基肼和环氧化合物获得了不包括在本发明中的胺酰亚胺化合物 G。

[0109] 熔点:155°C

[0110] IR(C=O):1585 cm^{-1}

[0111] (实施例 7)(光碱产生的确认)

[0112] 由胺酰亚胺化合物 A 和纯水制备了浓度为 1.00g/L 的水溶液,并将 50ml 所述水溶液投入到内径为 38mm 且高为 58mm 的透明玻璃制样品瓶中,并在密封的同时用搅拌器进行搅拌,用堀场制作所株式会社(Horiba Seisakusho)制造的 pH 计 D54 测量水溶液的 pH。进一步保持密封,使用由滨松光子株式会社(Hamamatsu Photonic)制造的点(spot)紫外线照射装置 LC8,利用 365nm 活性能量射线以 100mW/ cm^2 的光强度从侧面照射样品瓶,在照射指定秒数后测量溶液的 pH。在活性能量射线照射前的 pH 为 6.28;并且在活性能量射线照射 20 秒后的 pH 为 9.78;照射 30 秒后的 pH 为 9.90;并且照射 50 秒后的 pH 为 10.01。以通过活性能量射线照射增加碱性的方式,表明胺酰亚胺化合物 A 为光碱产生剂。

[0113] (实施例 8 至 12 和比较例 2)(光自由基产生的确认)

[0114] 以表 2 中所示的重量比,在 25°C 下通过搅拌将材料溶解在遮光容器中,由此制备实施例 8 至 12 和比较例 2 的丙烯酸酯组合物。将 0.05g 组合物滴到载玻片上,并使用由滨松光子株式会社制造的点紫外线照射装置 LC8(365nm 强度,100mW/ cm^2),以 6J/ cm^2 的累积光量进行活性能量射线照射。实施例 8 至 12 的全部组合物在紫外线照射后都固化。另一方面,不包含本发明胺酰亚胺化合物的组合物不固化,这表明本发明的胺酰亚胺化合物具有用活性能量射线产生自由基并固化丙烯酸酯化合物的能力。

[0115]

[表 2]

	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	比较例 2
Acryester HO (甲基丙烯酸-2-羟基乙酯) 由三菱人造纤维株式会社(Mitsubishi Rayon)制造	I	I	I	I	I	I
脞酰亚胺化合物 A	0.04					
脞酰亚胺化合物 B		0.03				
脞酰亚胺化合物 C			0.06			
脞酰亚胺化合物 E				0.04		
脞酰亚胺化合物 F					0.05	
脞酰亚胺化合物的溶解性	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解	-
通过光照射固化	固化	固化	固化	固化	固化	未固化

[0116] 在实施例和比较例中使用的脞酰亚胺化合物以外的其他材料为下述商购可获得的产品或试剂。

[0117] Epiclone EXA-835LV:由 DIC 制造的高纯度双酚型环氧树脂

- [0118] Epiclone EXA-850CRP :由 DIC 株式会社制造的高纯度双酚 A 型环氧树脂
- [0119] Adeka Resin EP-4085S :由 ADEKA 株式会社制造的脂族环氧树脂
- [0120] 季戊四醇四 (3- 巯基丙酸酯) :由西格玛奥德里奇日本株式会社 (Sigma Aldrich Japan) 制造的试剂 (以下简称 PEMP)
- [0121] JER Cure QX30 :由日本环氧树脂株式会社制造的三官能脂族聚硫醇
- [0122] Darocure 1173 (2- 羟基 -2- 甲基 -1- 苯基 - 丙烷 -1- 酮) :由汽巴精化株式会社 (Ciba Specialty Chemical) 制造的裂解型光自由基产生剂
- [0123] 二苯甲酮 :由东京化成工业株式会社制造的试剂, 脱氢型光自由基产生剂
- [0124] 硼酸三乙酯 :由东京化成工业株式会社制造的试剂
- [0125] 苯醇 :由东京化成工业株式会社制造的试剂
- [0126] Aerosil R972 :由日本埃森株式会社 (Nippon Aerosil) 制造的疏水性煅制二氧化硅
- [0127] [实施例 13 至 16 和比较例 3 的组合物的制备]
- [0128] 以表 3 中所示的重量比, 通过在遮光容器中在 50°C 下搅拌 10 分钟而将材料混合, 由此使胺酰亚胺化合物均匀地溶解或均匀地分散以制备实施例 13 至 16 和比较例 3 的环氧树脂组合物。各种固体胺酰亚胺化合物在与其它成分混合前于室温下在研钵中均匀研磨。
- [0129] 对所得的组合物进行下列项目的试验和评价, 并将结果示于表 3 中。评价试验方法如下文中所提及。
- [0130] 胺酰亚胺化合物的溶解性试验 :
- [0131] 以表 3 中所示的重量比, 通过在遮光容器中进行搅拌而将材料混合, 并且目视检查胺酰亚胺化合物是否能够完全溶解。将其中化合物在室温 (25°C) 下溶解的样品表示为“ A”; 将其中化合物通过在 50°C 下搅拌 10 分钟而溶解的样品表示为“ B”; 将其中即使在 50°C 下搅拌 1 小时化合物也不溶解的样品表示为“不溶”。
- [0132] 在 100°C 下固化时间的测量
- [0133] 将两块载玻片用各组合物粘在一起, 放置在设定在 100°C 下的恒温炉中, 测试组合物固化而使得玻璃粘合在一起且不再能用手移动所耗费的时间。
- [0134] 光照射后在 100°C 下的固化时间 :
- [0135] 将 50mg 各组合物放入内径为 10mm 且高为 30mm 的无色透明玻璃制样品瓶中, 并密封。使用由滨松光子株式会社制造的点紫外线照射装置 LC8 (365nm 强度, 100mW/cm²), 以 3J/cm² 的累积光量从底部对所述瓶进行活性能量射线照射。以与上述相同的方式对由此活性能量射线照射的组合物在 100°C 下的固化时间进行测试。
- [0136] 在 25°C 下的储存稳定性 :
- [0137] 将组合物投入容量为 15ml 的遮光瓶中, 然后密封, 并在 25°C 下的恒温室中在黑暗中储存。测试组合物凝胶化并失去其流动性所耗费的时间。

[0138]

[表 3]

	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	比较例 3
EXA-835LV	1	1	1	1	1
胺酰亚胺化合物 A	0.145				
胺酰亚胺化合物 B		0.150			
胺酰亚胺化合物 E			0.200		
胺酰亚胺化合物 F				0.190	
胺酰亚胺化合物 G					0.155
硼酸三乙酯			0.005	0.005	
胺酰亚胺化合物的溶解性	B	B	A	A	不溶
100°C 固化时间	60 分钟	55 分钟	55 分钟	60 分钟	即使在 8 小时后也不固化
光照后的 100°C 固化时间	30 分钟	30 分钟	25 分钟	45 分钟	未测试, 因为不溶
25°C 储存稳定性	一个月以上	一个月以上	一个月以上	一个月以上	一个月以上

[0139] 从实施例 13 至 16 可知道, 本发明的胺酰亚胺化合物在比过去更低的温度下产生碱性物质并且可在 60 分钟以下的短时间内在 100°C 下固化环氧树脂。

[0140] 另一方面, 如在比较例 3 中所示出的, 在其中添加与本发明胺酰亚胺化合物不同

的芳族胺酰亚胺化合物的组合物在树脂中的溶解性差且在低温下的固化性差,并且不具有在 100℃ 下固化环氧树脂的能力。

[0141] 另外,从实施例 13 至 16 可知道,通过活性能量射线照射,包含本发明胺酰亚胺化合物的组合物可大大缩短其加热固化时间。

[0142] (实施例 17)(自由基固化和用碱固化的组合)

[0143] 将 2.0g Epiclone EXA-835LV、7.0g UVACURE 1561(由大赛璐氰特株式会社(Daicel-Cytec)制造的具有丙烯酸基的环氧树脂)、0.8g4HBAGE(由日本化成株式会社(Nippon Kasei Chemical)制造的丙烯酸-4-羟基丁酯缩水甘油醚)、0.2g Acryester HO(由三菱人造纤维株式会社制造的甲基丙烯酸-2-羟基乙酯)和 1.0g 胺酰亚胺化合物 A 进行混合,并通过在 25℃ 下搅拌溶解而得到组合物。

[0144] 将 7.5mg 所述组合物滴入到样品容器中以进行差示扫描量热(DSC)分析,并且在加热下用活性能量射线固化。对于活性能量射线照射,使用由滨松光子株式会社制造的点紫外线照射装置 LC8(365nm 强度,100mW/cm²)。对于加热,使用设定在 100℃ 下的恒温炉。

[0145] 当以 6J/cm²的累积光量进行活性能量射线照射时,由目视观察到所述组合物在室温下固化并得到橡胶状固化产物。利用由精工仪器株式会社(Seiko Instrument)制造的差示扫描量热计(DSC110)对固化产物的玻璃化转变温度进行测量,测得玻璃化转变点为 -2℃。然后,当对通过以 6J/cm²的累积光量活性能量射线照射变成橡胶状的组合物在 100℃ 下进行加热时,由目视观察到其在 20 分钟内固化。以与上述相同的方式测量固化产物的玻璃化转变点,其为 71℃。

[0146] 已知本发明的化合物确保了通过活性能量射线照射而实现的快速形状保持或临时固定,并且使用所述化合物通过进一步加热可获得可牢固固化的树脂组合物。

[0147] (实施例 18 至 26 和比较例 4)

[0148] 以表 4 中所示的重量比,通过在室温(25℃)下或 40℃ 下在遮光容器中搅拌 10 分钟而将材料均匀混合,由此制备实施例 18 至 26 和比较例 4 的环氧/硫醇树脂组合物。如下测试所述组合物,并且将结果示于表 4 中。

[0149] 胺酰亚胺化合物的溶解性试验:

[0150] 以表 4 中所示的重量比,通过在遮光容器中进行搅拌而将材料混合,并且目视检查胺酰亚胺化合物是否能够完全溶解。将其中化合物在室温(25℃)下溶解的样品表示为“A”;将其中化合物通过在 40℃ 下搅拌 10 分钟溶解的样品表示为“B”。

[0151] 在 25℃ 下的储存稳定性:

[0152] 将组合物放入容量为 15ml 的玻璃制遮光瓶中,然后密封,并在 25℃ 下在暗室中储存。测试组合物凝胶化并失去其流动性所耗费的时间。

[0153] 在 70℃ 下固化时间的测量

[0154] 将 10mg 各组合物滴到载玻片的中央部分上,并在其上放置另一个载玻片,由此将两块载玻片粘在一起。将其直接原样放在设定在 70℃ 下的恒温炉中,或者在使用由牛尾电机株式会社(Ushio Electric)制造的传送器(conveyor)型紫外线照射装置以 6J/cm²的累积光量进行活性能量射线照射之后,将其放在设定在 70℃ 下的恒温炉中;并且测试组合物固化而使得玻璃牢固地粘在一起且不再能用手移动所耗费的时间。活性能量射线照射后在 25℃ 下的固化时间:

[0155] 以与测试 70℃ 固化时间相同的方式, 将两块载玻片粘在一起, 然后使用由牛尾电机株式会社制造的传送器型紫外线照射装置以 $6\text{J}/\text{cm}^2$ 的累积光量进行活性能量射线照射, 然后将其放置在 25℃ 下的遮光室中。测试组合物固化而使得玻璃粘合在一起并且不再能用手移动所耗费的时间。

[0156]

[表 4]

	实施例 18	实施例 19	实施例 20	实施例 21	实施例 22	实施例 23	实施例 24	实施例 25	实施例 26	比较例 4
EXA-850CRP	100		100	75	100	100	100	100	100	100
EP-4085S		100								
PEMP	71		71	71	71	71	71	71	71	71
QX30		88								
胺酰亚胺化合物 A	3.64	2.38			3.64	3.64	3.64			
胺酰亚胺化合物 B			4.07	0.81						
胺酰亚胺化合物 C								4		
胺酰亚胺化合物 D									4.5	
胺酰亚胺化合物 G										3.88
Darocure I173		0.6			0.95		0.48			
二苯甲酮						1.06				
硼酸三乙酯							0.04	0.04	0.02	
苯醇								30		
Aerosil R972							0.5			
胺酰亚胺化合物的溶解性	B	A	B	A	B	B	B	A	A	B
25℃储存稳定性	14 天	28 天	9 天	30 天 以上	14 天	14 天	21 天	7 天	10 天	30 天 以上
紫外线照射后的 25℃ 固化性 (分钟)	35	420	20	1200	30	28	40	180	360	即使在 24 小时之后 也未固化
70℃ 固化时 间(分钟)	70	120	60	190	70	70	75	70	55	
	5	30	3	80	4	4	5	10	20	100

[0157] 从实施例 18 和 20 可知道, 包含环氧树脂、聚硫醇和本发明胺酰亚胺化合物的组合物即使仅通过加热也可以在 70℃ 的低温下固化, 并且当进行活性能量射线照射时, 组合物的固化温度和固化时间可大大降低或缩短。从实施例 19、21、25 和 26 可知道, 即使当改变

环氧树脂、聚硫醇和胺酰亚胺的种类和量时,也没有出现问题。另外还知道,当改变胺酰亚胺的种类和量时,可以调节组合物的固化性和储存稳定性。

[0158] 从实施例 22 和 23 可知道,当进一步添加自由基产生剂时,则与单独有胺酰亚胺的组合物相比,活性能量射线照射后的组合物的固化性可更加增强。

[0159] 从实施例 24 至 26 可知道,当添加酸化合物时,则组合物的储存稳定性可大大提高而不对其固化性产生任何显著影响。从实施例 24 可知道,即使当添加任何其它添加剂如无机填料时,也没有出现问题。从实施例 25 可知道,可以添加具有高溶解性的有机溶剂。

[0160] 从比较例 4 可知道,当使用不包括在本发明中的胺酰亚胺化合物时,则组合物的低温热固化性差且在活性能量射线照射之后其固化性也不充分。

[0161] (实施例 27、比较例 5) [差示扫描量热法 (DSC)]

[0162] 在实施例 27 和比较例 5 中,通过差示扫描量热法 (DSC) 来比较实施例 18 和比较例 4 的组合物在活性能量射线照射前后的固化性。在 DSC 测量中,使用由精工仪器株式会社制造的 DSC110,在氮气氛中以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的加热速度将组合物从 20°C 加热至 270°C 。

[0163] 按如下对组合物进行活性能量射线照射:将 50mg 组合物放入内径为 10mm 且高为 30mm 的无色透明玻璃制样品瓶中,并密封。使用由滨松光子株式会社制造的点紫外线照射装置 LC8 (365nm 强度, $100\text{mW}/\text{cm}^2$),以 $3\text{J}/\text{cm}^2$ 的累积光量从底部对所述瓶进行活性能量射线照射。在活性能量射线照射之后,立即通过 DSC 对所述组合物进行分析。

[0164] 如图 1 中所示,可知道,在活性能量射线照射前后,与比较组合物相比,本发明的组合物在更低的温度下开始反应并在更短的时间内结束反应。

[0165] [粘合强度的测量]

[0166] 测试实施例 18 的组合物对铁的拉伸剪切粘合强度。将各自的宽度为 25mm、长度为 100mm 且厚度为 1.6mm 的铁试验片重叠放置,并且在它们之间涂布在指定条件下用活性能量射线照射的组合物从而可以将铁试验片相互粘合,使得重叠的宽度为 10mm,并且在指定条件下固化。在室温 (25°C) 下放置冷却 2 小时后,使用拉力试验器 (英斯特朗公司 (instron)) 以 $10\text{mm}/\text{分钟}$ 的拉伸速度测试样品的拉伸剪切粘合强度。

[0167] 按如下对组合物进行活性能量射线照射:将 50mg 实施例 18 的组合物放入内径为 10mm 且高为 30mm 的无色透明玻璃制样品瓶中,并密封。使用由滨松光子株式会社制造的点紫外线照射装置 LC8 (365nm 强度, $100\text{mW}/\text{cm}^2$),以 $6\text{J}/\text{cm}^2$ 的累积光量从底部对所述瓶进行活性能量射线照射。

[0168] (实施例 28)

[0169] 使用实施例 18 的组合物制备了铁试验片。将其在设定在指定条件 80°C 下的恒温炉中放置 40 分钟,然后在遮光室 (25°C) 中保持冷却 2 小时,之后,分析拉伸剪切粘合强度。所述拉伸剪切粘合强度为 14.8MPa。

[0170] (实施例 29)

[0171] 以 $6\text{J}/\text{cm}^2$ 对实施例 18 的组合物进行活性能量射线照射。使用该照射后的组合物制备铁试验片。将其在设定在特定条件 80°C 下的恒温炉中放置 10 分钟并由此固化,然后在遮光室 (25°C) 中保持冷却 2 小时,之后,分析拉伸剪切粘合强度。所述拉伸剪切粘合强度为 13.8MPa。

[0172] (实施例 30)

[0173] 以 $6\text{J}/\text{cm}^2$ 对实施例 18 的组合物进行活性能量射线照射。使用该照射后的组合物制备铁试验片。将其在暗室 (25°C) 中放置 5 小时并由此固化, 然后分析拉伸剪切粘合强度。所述拉伸剪切粘合强度为 8.0MPa 。

[0174] 从实施例 28 至 30 的结果可知道, 在将组合物通过仅加热固化、或通过活性能量射线与加热组合固化、或通过仅活性能量射线固化的每种情况下, 本发明的组合物均快速固化并显示强粘合力, 并且也可以知道, 通过仅加热或通过预先进行活性能量射线照射, 所得组合物可以粘合不透过活性能量射线的铁等构件。

[0175] 尽管已经参考其具体实施方式对本发明进行了详细描述, 但是对本领域的技术人员显而易见, 可以在不脱离其主旨和范围的情况下进行各种变化和修改。

[0176] 顺便提及, 本发明基于 2009 年 6 月 17 日提交的日本专利申请 2009-144660, 并且通过参考将其内容并入本文中。

[0177] 工业实用性

[0178] 上文中所述的本发明提供了一种新型胺酰亚胺光碱产生剂并提供了使用所述产生剂的反应体系、固化产物以及固化方法, 与现有的芳族胺酰亚胺光碱产生剂相比, 所述新型胺酰亚胺光碱产生剂在低温固化性和光活性方面更加优异。通过活性能量射线照射, 本发明的组合物可以在较低温度下快速固化, 并可用于粘合、密封、浇铸、成型、涂装和涂布等的各种应用中。

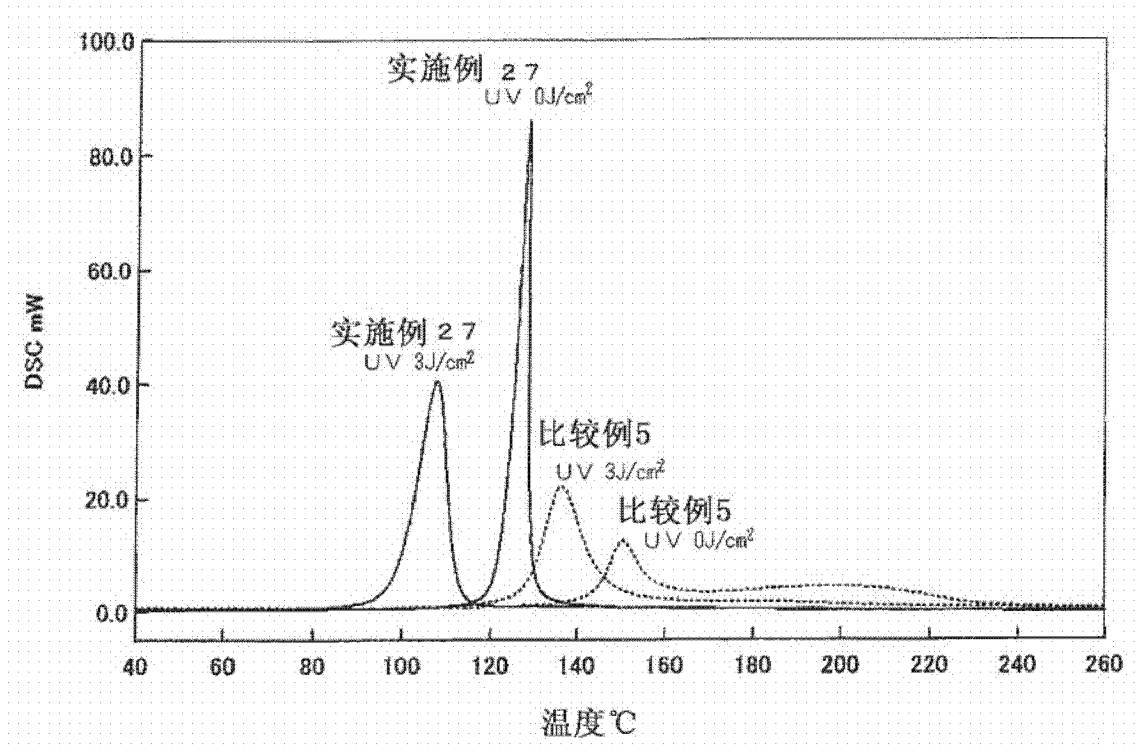


图 1