

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-143872

(P2010-143872A)

(43) 公開日 平成22年7月1日(2010.7.1)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 243/28 (2006.01)	C07C 243/28	4H006
C08G 59/40 (2006.01)	C08G 59/40	4J036
C07C 241/04 (2006.01)	C07C 241/04	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2008-323987 (P2008-323987)	(71) 出願人	000162434 協立化学産業株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号
(22) 出願日	平成20年12月19日 (2008.12.19)	(74) 代理人	100078662 弁理士 津国 肇
		(74) 代理人	100113653 弁理士 東田 幸四郎
		(74) 代理人	100116919 弁理士 齋藤 房幸
		(72) 発明者	福本 邦宏 千葉県木更津市潮見4-18-2 協立化学産業株式会社木更津R&Dセンター内
		Fターム(参考)	4H006 AA01 AA02 AA03 AB49 AD15 BC50 BC51 4J036 AD08 AF06 DC35 JA07

(54) 【発明の名称】 ヒドラジド系混晶化合物

(57) 【要約】

【課題】液晶表示装置等の電子部品のシール材や封止材用のエポキシ樹脂において、固化温度の低温化、硬化時間の短縮化、ポットライフの安定化に有用な硬化剤を提供すること。

【解決手段】1分子中に少なくとも1個のヒドラジド基を有する結晶性ヒドラジド化合物を2種以上からなるヒドラジド化合物の混晶化合物、及び1分子中に少なくとも1個以上のヒドラジド基を有する結晶性ヒドラジド化合物の2以上を融点以上に加熱溶解、混合して、冷却することを含むヒドラジド化合物の混晶化合物の製造方法である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 分子中に少なくとも 1 個のヒドラジド基を有する結晶性ヒドラジド化合物の 2 種以上からなるヒドラジド化合物の混晶化合物。

【請求項 2】

各結晶性ヒドラジド化合物の混合比率が 1 ~ 99 重量%の範囲である、請求項 1 記載のヒドラジド化合物の混晶化合物。

【請求項 3】

融点が 80 ~ 180 である、請求項 1 又は 2 記載のヒドラジド化合物の混晶化合物。

【請求項 4】

2 種以上の結晶性ヒドラジド化合物の少なくとも 1 種類が二塩基酸ジヒドラジドである、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載のヒドラジド化合物の混晶化合物。

【請求項 5】

2 種以上の結晶性ヒドラジド化合物のすべてが二塩基酸ジヒドラジドである、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載のヒドラジド化合物の混晶化合物。

【請求項 6】

平均粒子径が 0.5 ~ 20 μm の微粉末の形態にある、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載のヒドラジド化合物の混晶化合物。

【請求項 7】

1 分子中に少なくとも 1 個のヒドラジド基を有する結晶性ヒドラジド化合物の 2 種以上を融点以上に加熱溶解して混合する工程、及び該混合物を冷却して固化する工程を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の混晶化合物の製造方法。

【請求項 8】

さらに、冷却固化物を平均粒子径が 0.5 ~ 20 μm の微粉末に粉砕する工程を含む、請求項 7 記載の混晶化合物の製造方法。

【請求項 9】

冷却を結晶核剤の存在下で行なう、請求項 7 又は 8 記載の混晶化合物の製造方法。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載のヒドラジド化合物の混晶化合物を含むエポキシ樹脂用硬化剤。

【請求項 11】

請求項 8 記載の硬化剤とエポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂組成物。

【請求項 12】

請求項 11 記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はヒドラジド系混晶化合物及びその製造方法に関する。本発明のヒドラジド系混晶化合物は、例えば、液晶表示装置等の電子部品のシール材や封止材のエポキシ樹脂を製造するための硬化剤として好適に使用できる。

【背景技術】

【0002】

エポキシ樹脂は、通常、ビスフェノールAやフェノールノボラック等のフェノール性水酸基を有する化合物とエピクロルヒドリンを反応せしめて製造される。また、最近では、2 官能以上のエポキシ樹脂をアクリル酸等で変性したハイブリッド型のエポキシ樹脂も製造されている。エポキシ樹脂の硬化剤としては、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレントラミン等の脂肪族ポリアミン、該脂肪族ポリアミンにエポキシ樹脂、アクリロニトリル、酸化エチレン等を付加した変性ポリアミン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等の芳香族ポリアミン、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、無水

10

20

30

40

50

ピロメリット酸等の酸無水物、アジピン酸ジヒドРАЗド、ドデカン2酸ジヒドРАЗド、セバシン酸ジヒドРАЗド等の二塩基酸ヒドРАЗド等が使用されている。

【0003】

これらの硬化剤のうち、アミン類は低温硬化性を有するために速硬化性を要求される分野では多用されるが、耐湿性や電気特性的に劣り、また、ポットライフの問題もある。酸無水物は透明性が良好で電気特性的にも優れているため、モールド樹脂等に使われているが硬化温度が高いことや耐湿性にやや劣る等の問題がある。これに対して二塩基酸ジヒドРАЗド類はアミン類や酸無水物に比べ保存安定性に優れ、硬化温度も比較的低く、硬化時間が短い等の理由でその使用量は増加している。また、特許文献1に二塩基酸ジヒドРАЗド化合物を平均粒子径1～5μに粉碎して、加熱硬化時に硬化剤が均一にマトリックスへ取り込まれ、さらに特性が改善される等も開示されている。しかし、二塩基酸ジヒドРАЗドに代表されるヒドРАЗド系硬化剤は有機の単一結晶体であるため、融点付近で急激に溶解して粘度低下を引き起こし、不必要に被着体を汚染し好ましくない。また、エポキシ樹脂に対する溶解性が劣る場合はブリード現象や不均一な硬化を生じる場合もある。特に液晶表示装置等の高い信頼性を要求される電子部品のシール材や封止材の分野に使用する場合には不相当である。

10

【0004】

一方、硬化温度の低温化や硬化時間の短縮については、特許文献2に120～130で硬化可能な二塩基酸ヒドРАЗドが紹介されており、特許文献3、特許文献4及び特許文献5には二塩基酸ヒドРАЗドと組合せることで硬化時間を短縮可能な硬化促進剤が紹介され、特許文献6及び特許文献7では、モノヒドРАЗドや二塩基酸ヒドРАЗドを組合せることで硬化時間を短縮する事例が紹介されている。しかしながら、これらの方法はポットライフ的に問題が有ったり、硬化時間の短縮に大幅な改善を達成出来ていない。

20

【特許文献1】特開平9-3021号公報

【特許文献2】特開昭61-183316号公報

【特許文献3】特開昭63-256615号公報

【特許文献4】特開平1-247418号公報

【特許文献5】特開平11-29695号公報

【特許文献6】特開平10-17649号公報

【特許文献7】特開平10-231353号公報

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

したがって、本発明の目的は上記の従来技術の問題点を解決することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、1分子中に少なくとも1個以上のヒドРАЗド基を有する結晶性ヒドРАЗド化合物の2種類以上を任意の割合で融点以上に加熱溶解、混合して、冷却することにより製造されるヒドРАЗド系混晶化合物を用いることで、エポキシ樹脂の硬化剤として、結晶性ヒドРАЗド化合物の2種類以上を単純にブレンド配合した場合と比較して、硬化温度の著しい低温化及び硬化時間の短縮が可能となり、しかも高いガラス転移温度を損なわず、ポットライフ的にも安定なエポキシ樹脂組成物が得られることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

40

【0007】

即ち、本発明は、以下の通りである。

(1) 1分子中に少なくとも1個のヒドРАЗド基を有する結晶性ヒドРАЗド化合物の2種類以上からなるヒドРАЗド化合物の混晶化合物。

(2) 各結晶性ヒドРАЗド化合物の混合比率が1～99重量%の範囲である、(1)記載のヒドРАЗド化合物の混晶化合物。

(3) 融点が80～180である、(1)又は(2)記載のヒドРАЗド化合物の混晶化

50

合物。

(4) 2種以上の結晶性ヒドラジド化合物の少なくとも1種類が二塩基酸ジヒドラジドである、(1)~(3)のいずれか1項記載のヒドラジド化合物の混晶化合物。

(5) 2種以上の結晶性ヒドラジド化合物のすべてが二塩基酸ジヒドラジドである、(1)~(4)のいずれか1項記載のヒドラジド化合物の混晶化合物。

(6) 平均粒子径が0.5~20 μ mの微粉末の形態にある、(1)~(5)のいずれか1項記載のヒドラジド化合物の混晶化合物。

(7) 1分子中に少なくとも1個のヒドラジド基を有する結晶性ヒドラジド化合物の2種類以上を任意の割合で融点以上に加熱溶融して混合する工程、及び該混合物を冷却して固化する工程を含む、請求項1~5のいずれか1項記載の混晶化合物の製造方法。

(8) さらに、冷却固化物を平均粒子径が0.5~20 μ mの微粉末に粉碎する工程を含む、(7)記載の混晶化合物の製造方法。

(9) 冷却を結晶核剤の存在下で行なう、(7)又は(8)記載の混晶化合物の製造方法。

(10) (1)~(6)のいずれか1項記載のヒドラジド化合物の混晶化合物を含むエポキシ樹脂用硬化剤。

(11) (10)記載の硬化剤とエポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂組成物。

(12) (11)記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、エポキシ樹脂の硬化剤として、結晶性ヒドラジド化合物の2種類以上を単純にブレンド配合した場合と比較して、硬化温度の著しい低温化及び硬化時間の短縮が可能となり、しかも高いガラス転移温度を損なわず、ポットライフ的にも安定なエポキシ樹脂組成物が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明のヒドラジド化合物の混晶化合物は、CuK α 線によるX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角(2 θ ± 0.2°)の20~25°の間で強い回折ピークが2~3本程度観察される結晶変態を有する化合物である。本発明のアモルファス混晶化合物は、X線回折スペクトルが単結晶ヒドラジド化合物のそれと比較して全体的にブロードであるため、非結晶状態と結晶状態が混在した部分結晶化合物と推定される混晶化合物である。

【0010】

本発明におけるヒドラジド化合物の混晶化合物は、好ましくは80~180、より好ましくは100~170の融点を有する。

【0011】

本発明のヒドラジド化合物の混晶化合物は、融点において、原料である2種以上の結晶性ヒドラジド化合物のそれぞれの融点より15以上低く、原料である2種以上の結晶性ヒドラジド化合物の混合物の融点より5以上低い。本発明におけるヒドラジド化合物の混晶化合物は、一般に、2種以上のヒドラジド化合物原料のそれぞれのヒドラジド化合物よりも、15~100、特に15~80低い融点を有し、2種以上のヒドラジド化合物原料の混合物よりも、5~90、特に15~70低い融点を有し得る。

【0012】

また、本発明のヒドラジド化合物の混晶化合物は、DSCのピークにおける融解熱が原料ヒドラジドの混合物と比較して15%以上低い。

【0013】

本発明のヒドラジド化合物の混晶化合物は、1分子中に少なくとも1個のヒドラジド基を有する結晶性ヒドラジド化合物の2種以上を融点以上に加熱溶融して混合する工程、及び該混合物を冷却して固化する工程を含む方法により製造し得る。

【0014】

本発明における原料ヒドラジド化合物は、1分子中に少なくとも1個のヒドラジド基を

10

20

30

40

50

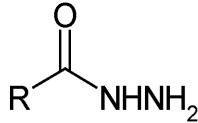
有し、結晶性を有すれば、特に制限されずに公知のモノヒドラジド、ジヒドラジド又はトリヒドラジド以上のポリヒドラジド化合物が使用できる。

【0015】

具体的には例えば、一般式(1)：

【0016】

【化1】



(1)

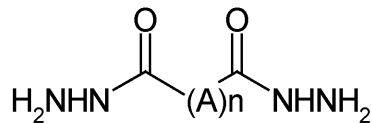
10

【0017】

[式中Rは、水素原子、アルキル基、又は置換基を有することのあるアリール基を示す。]で表されるモノヒドラジド化合物、一般式(2)：

【0018】

【化2】



(2)

20

【0019】

[式中Aは、置換基を有することのあるアルキレン基、置換基を有することのあるアリーレン基又はオキソ基を示す。]で表されるジヒドラジド化合物等を挙げることができる。

【0020】

上記一般式(1)のモノヒドラジド化合物の具体例としては、例えば、カルボヒドラジド、ラウリル酸ヒドラジド、アセトヒドラジド、アニス酸ヒドラジド、サリチル酸ヒドラジド、p-ヒドロキシ安息香酸ヒドラジド、ナフトエ酸ヒドラジド等を挙げることができる。

【0021】

上記一般式(2)で表されるジヒドラジド化合物の具体例としては、例えば、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、ピメリン酸ジヒドラジド、スベリン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカンジオジヒドラジド、ヘキサデカンジオヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、ジグリコール酸ジヒドラジド、酒石酸ジヒドラジド、リンゴ酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、2,6-ナフトエ酸ジヒドラジド、4,4'-ビスベンゼンジヒドラジド、1,4-ナフトエ酸ジヒドラジド等を挙げることができる。これらの他にも特公昭61-183316号公報に記載の二塩基酸ジヒドラジド化合物等も使用できる。

30

【0022】

本発明においては、結晶性ヒドラジド化合物の2種以上を混合するが、その組合せは任意であり、例えば、ジヒドラジド化合物同士、モノヒドラジド化合物同士、モノヒドラジド化合物とジヒドラジド化合物の組合せ等が挙げられる。

40

【0023】

また、結晶性ヒドラジド化合物は、モノヒドラジド化合物であっても良いが、これと組合せるヒドラジド化合物は2個以上のヒドラジド基を有する二塩基酸ジヒドラジドや三塩基酸トリヒドラジドなどの多官能ヒドラジド化合物であることが耐熱性の観点で好ましい。

【0024】

本発明における結晶性ヒドラジド化合物の組み合わせとしては、少なくとも1種が二塩

50

基酸ジヒドラジドであることが好ましく、特にすべてのヒドラジド化合物が二塩基酸ジヒドラジドであることが好ましく、例えば、アジピン酸ジヒドラジドとセバシン酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジドとデカンジオジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジドとデカンジオジヒドラジドの組合せ等を挙げることができる。

【0025】

本発明においては、上記結晶性ヒドラジド化合物の少なくとも2種以上を併用するが、その併用割合は、硬化させるべきエポキシ樹脂の種類、用途、要求される硬化時間や硬化温度等の各種条件に応じて適宜決定すればよい。例えば、全ヒドラジド混晶化合物中に1種のヒドラジド化合物が通常1～99重量%、好ましくは10～90重量%、より好ましくは30～70重量%含有されるように、2種以上のヒドラジド化合物を併用するのがよい。

10

【0026】

本発明においては、2種類以上の結晶性ヒドラジド化合物の混合物を融点以上に加熱して溶融し、混合する。加熱溶融、混合は常法により行うことができる。2種以上のヒドラジド化合物の加熱溶融・混合し、ついで、冷却する。冷却速度は、好ましくは20～0.01 /分、より好ましくは10～0.05 /分、さらに好ましくは5～0.1 /分である。冷却は多段階、例えば2段階で行っても良い。たとえば、1段目に100～50まで冷却し、その温度で結晶を成長させ、2段目で室温まで冷却することが可能である。

【0027】

冷却における結晶の成長を確実なものとするために、結晶核剤を用いても良い。結晶核剤は、冷却完了前の任意の時期に添加できるが、加熱溶融・混合時あるいは冷却途中、特に加熱溶融・混合時に添加することが好ましい。

20

【0028】

結晶核剤としては、一般的なタルク、シリカ、酸化チタンなどの無機微粒子を用いることが出来る。

【0029】

結晶核剤は、2種以上のヒドラジド化合物の総量に対して、0.1～10重量%、特に0.5～5重量%の量で使用するのが好ましい。

【0030】

結晶の成長が不十分な場合、非結晶部分の割合が多くなり、融点がブロードとなり、エポキシ樹脂組成物とした場合のポットライフを阻害するので好ましくない。

30

【0031】

本発明のヒドラジド系混晶化合物は、好ましくは、微粉碎した粒状の形態を有する。微粉碎することにより、エポキシ樹脂の硬化時間を一層短縮することができる。平均粒子径は、制限されるものではないが、実用性を考慮すると0.5～20 μmであることが好ましい。0.5 μm未満では、保存安定性が低下する可能性があり、エポキシ樹脂組成物とした場合の製品粘度が高くなり好ましくない。一方、20 μmを越えると、例えば、エポキシ樹脂の硬化剤として用いた場合に、不均一な硬化状態となることで耐熱性、耐湿性等の低下が懸念され、好ましくない。微粉碎は、例えば、高圧粉碎機（具体例を挙げればカウンタージェットミル（商品名、ホソカワミクロン社製）、クロスジェットミル（商品名、栗本鉄工所製）、ナノジェットマイザー（商品名、アイシンナノテクノロジー社製））などを使用して行える。

40

【0032】

本発明は、上記のヒドラジド化合物の混晶化合物を含むエポキシ樹脂硬化剤、その硬化剤を含むエポキシ樹脂組成物、そのエポキシ樹脂組成物の硬化物にも係る。エポキシ樹脂としては、硬化剤により硬化可能な任意のエポキシ樹脂が使用できる。ヒドラジド化合物の混晶化合物は、通常ヒドラジド硬化剤と同様な量又はそれよりも少量、例えばエポキシ樹脂に対して、50～150モル%、特に75～125モル%で含み得る。

【実施例】

50

【0033】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0034】

実施例 1

セバシン酸ジヒドラジド (SDH; 大塚化学 (株) 製) 750 重量部とドデカン二酸ジヒドラジド (DDH-S; 大塚化学 (株) 製) 750 重量部を 5 リットルセパブルフラスコにいれ、200 に加熱して、結晶が完全に溶解したのを確認して、30 分程度十分攪拌した。200 に予備加熱したパイレックス (登録商標) ガラス製のトレーに移し、200 のオープンセットした。溶解混合物を毎分 0.5 程度の速度で 75 以下の温度まで冷却して、この温度で結晶を成長させた。溶解混合物の温度を室温まで完全に冷却後、カッターミルで固化物を粗粉碎し、最終的に高圧粉碎機 (商品名: ナノジェットマイザー、(株) アイシンナノテクノロジーズ製) にて粉碎し、平均粒子径 2.5 μm の微粉状のヒドラジド混晶化合物 (以下「DS-11N」とする) を製造した。

10

【0035】

実施例 2

アジピン酸ジヒドラジド (ADH-S; 大塚化学 (株) 製) 750 重量部と 7, 11-オクタデカジエン-1, 18-ジカルボヒドラジド (UDH; 味の素ファインテクノ (株) 製) 750 重量部を 5 リットルセパブルフラスコにいれ、200 に加熱して、結晶が完全に溶解したのを確認して、30 分程度十分攪拌した。200 に予備加熱したパイレックス (登録商標) ガラス製のトレーに移し、200 のオープンセットした。溶解混合物を毎分 0.5 程度の速度で 75 以下の温度まで冷却して、この温度で結晶を成長させた。溶解混合物の温度を室温まで完全に冷却後、カッターミルで固化物を粗粉碎し、最終的に高圧粉碎機 (商品名: ナノジェットマイザー、(株) アイシンナノテクノロジーズ製) にて粉碎し、平均粒子径 2.3 μm の微粉状のヒドラジド混晶化合物 (以下「AU-11N」とする) を製造した。

20

【0036】

試験例 1

実施例 1 及び 2 で使用したセバシン酸ジヒドラジド (SDH; 大塚化学 (株) 製)、ドデカン二酸ジヒドラジド (DDH-S; 大塚化学 (株) 製)、アジピン酸ジヒドラジド (ADH-S; 大塚化学 (株) 製) 及び 7, 11-オクタデカジエン-1, 18-ジカルボヒドラジド (UDH; 味の素ファインテクノ (株) 製) をそれぞれ前述の高圧粉碎機で粉碎し、平均粒子径 2 ~ 3 μm の微粉状ジヒドラジドとしたもの (それぞれ「SDH-N」、「DDH-N」、「ADH-N」及び「UDH-N」とする) を得た。また、「SDH-N」と「DDH-N」を 50:50 で混合したもの (「SDH/DDH」) 及び「ADH-N」及び「UDH-N」を 50:50 で混合したもの (「ADH/UDH」) も調製した。各試料について CuK 線による X 線回折スペクトルを測定した。測定は、マックサイエンス社製 MPX-3A を用いて粉体 XRD 法で CuK の X 線回折スペクトルを測定した。測定結果を、図 1 ~ 7 に示した。図 1 は「ADH-N」の X 線回折スペクトル、図 2 は「UDH-N」の X 線回折スペクトル、図 3 は「DDH-N」の X 線回折スペクトル、図 4 は「SDH-N」の X 線回折スペクトル、図 5 は「AU-11N」の X 線回折スペクトル、図 6 は「AU-31N」(後述の実施例 5 参照) の X 線回折スペクトル、図 7 は「DS-11N」の X 線回折スペクトルを示す。「AU-11N」は、「ADH-N」及び「UDH-N」に比べ、「DS-11N」は、「SDH-N」及び「DDH-N」に比べ、最大回折強度スペクトルが格子間距離の長い方へシフトしている。

30

40

【0037】

試験例 2

実施例 1 で製造した「DS-11N」、実施例 2 で製造した「AU-11N」の DSC 曲線を測定した。それらの融点を DSC 法により測定した。また、比較のために「SDH-N」、「DDH-N」及び「SDH/DDH」、「ADH-N」、「UDH-N

50

」及び「ADH/UDH」のDSC曲線及び融点も同様に測定した。

【0038】

DSC特性の測定方法は以下の通りであった。

測定装置名：SIIナノテクノロジー社製 DSC6000型

昇温速度：10 /min 温度条件：25 250 N₂ガス：40ml/min

試験セル：アルミパン（アルミフタ圧着）

【0039】

図8は「SDH-NJ」、図9は「DDH-NJ」、図10の「SDH/DDH」（混合物）、図11は「DS-11N」（混晶化合物）のDSC曲線を示す。

【0040】

図12は「ADH-NJ」、図13「UDH-NJ」、図14の「ADH/UDH」（混合物）、図15は「AU-11N」（混晶化合物）のDSC曲線を示す。

【0041】

結晶性と融解熱の間には、相関性が認められるため、DSC曲線の融解熱比較から、「DS-11N」（混晶化合物）の結晶化率は50%、「AU-11N」（混晶化合物）の結晶化率は60%と推定される。この曲線から求めた融点の測定結果を表1に示す。

【0042】

【表1】

	化合物	融点 (°C)	融解熱 (mJ/mg)
実施例1	DS-11N	145.9	150
実施例2	AU-11N	141.9	163
比較例1	SDH-NJ	194.9	240
比較例2	DDH-NJ	192.1	284
比較例3	SDH/DDH	179.6	281
比較例4	ADH-NJ	184.6	265
比較例5	UDH-NJ	163.7	246
比較例6	ADH/UDH	160.3及び179.6	278

【0043】

試験例3

エポキシ樹脂（商品名：エピクロン#850S、DIC（株）製）100重量部に、実施例1で製造したDS-11N 32.7重量部を加え、エポキシ樹脂組成物を作成し、120及び150に加熱してゲルタイムを測定した。実施例2で製造したDS-11Aも同様にしてゲルタイムを測定した。比較のために、SDH-NJ、DDH-NJ及びDDH/SDH、並びにADH-NJ、UDH-NJ及びADH/UDHも同様にゲルタイムを測定した。

【0044】

ゲルタイムの測定結果を表2に示す。

【0045】

10

20

30

40

【表 2】

	硬化剤	120℃ゲルタイム	150℃ゲルタイム
実施例 1	DS-11N	3分	45秒
実施例 2	AU-11N	3分	43秒
比較例 1	SDH-NJ	ゲル化せず	13分
比較例 2	DDH-NJ	ゲル化せず	21分
比較例 3	SDH/DDH	ゲル化せず	12分
比較例 4	ADH-NJ	ゲル化せず	13分
比較例 5	UDH-NJ	ゲル化せず	6分20秒
比較例 6	ADH/UDH	ゲル化せず	4分10秒

10

【0046】

試験例 4

試験例 3 で作製したエポキシ樹脂組成物を 40 に保管して、粘度変化を測定することでポットライフを評価した。ここでは、初期値の 2 倍の粘度になる時間をポットライフとする。

【0047】

ポットライフの測定結果を表 3 に示す。25 のポットライフも同時に測定したが、い

20

【0048】

【表 3】

	硬化剤	ポットライフ
実施例 1	DS-11N	21日
実施例 2	AU-11N	16日
比較例 1	SDH-NJ	>30日
比較例 2	DDH-NJ	>30日
比較例 3	SDH/DDH	>30日
比較例 4	ADH-NJ	>30日
比較例 5	UDH-NJ	>30日
比較例 6	ADH/UDH	30日

30

【0049】

実施例 3

セバシン酸ジヒドラジド (SDH ; 大塚化学 (株) 製) 750 重量部とドデカン二酸ジヒドラジド (DDH-S ; 大塚化学 (株) 製) 750 重量部と結晶核剤としてシリカ (粒子径 12 nm ; 日本アエロジル (株) 製) 30 重量部を 5 リットルセパラブルフラスコにいれ、200 に加熱して、結晶が完全に溶解したのを確認して、30 分程度十分攪拌した。これを 2 リットルセパラブルフラスコへ移し、高速攪拌機 (ホモジナイザー ; IKA 社製) で 10,000 rpm、10 分間攪拌してシリカを良く分散させる。200 に予備加熱したパイレックス (登録商標) ガラス製のトレーに移し、200 のオープンセットした。溶解混合物を毎分 0.5 程度の速度で 75 以下の温度まで冷却して、この温度で結晶を成長させた。溶解混合物の温度を室温まで完全に冷却後、カッターミルで固化物を粗粉碎し、最終的に高圧粉碎機 (商品名 : ナノジェットマイザー、(株)アイシンナノテクノロジーズ製) にて粉碎し、平均粒子径 2.3 μm の微粉状のヒドラジド混晶化合物 (以下「DS-11A」とする) を製造した。この化合物の DSC 曲線を図 16 に示す。DSC で測定した融点は、147.7、融解熱は 190 mJ/mg で結晶化率は 70% と

40

50

推定される。

【0050】

実施例 4

セバシン酸ジヒドラジド (SDH; 大塚化学 (株) 製) 750 重量部とドデカン二酸ジヒドラジド (DDH-S; 大塚化学 (株) 製) 750 重量部と結晶核剤として二酸化チタン (粒子径 21 nm; 日本アエロジル (株) 製) 30 重量部を 5 リットルセパラブルフラスコにいれ、200 に加熱して、結晶が完全に溶解したのを確認して、30 分程度十分攪拌した。これを 2 リットルセパラブルフラスコへ移し、高速攪拌機 (ホモジナイザー; IKA 社製) で 10,000 rpm、10 分間攪拌して二酸化チタンを良く分散させる。200 に予備加熱したピレックス (登録商標) ガラス製のトレーに移し、200 のオープンヘットした。溶解混合物を毎分 0.5 程度の速度で 75 以下の温度まで冷却して、この温度で結晶を成長させた。溶解混合物の温度を室温まで完全に冷却後、カッターミルで固化物を粗粉碎し、最終的に高圧粉碎機 (商品名: ナノジェットマイザー、(株) アイシンナノテクノロジー製) にて粉碎し、平均粒子径 2.4 μm の微粉状のヒドラジド混晶化合物 (以下「DS-11T」とする) を製造した。この化合物の DSC 曲線を図 17 に示す。DSC で測定した融点は、130.4、融解熱は 117 mJ/mg で結晶化率は 40% と推定される。

10

【0051】

実施例 5

アジピン酸ジヒドラジド (ADH-S; 大塚化学 (株) 製) 1125 重量部と 7,11-オクタデカジエン-1,18-ジカルボヒドラジド (UDH; 味の素ファインテクノ (株) 製) 375 重量部を用いた以外は、実施例 1 と同様に操作し、平均粒子径 2.1 μm の微粉状のヒドラジド混晶化合物 (「AU-31N」とする) を製造した。DSC で測定した融点は、145.1、融解熱は 142 mJ/mg であり、結晶化率は 50% と推定される。

20

【0052】

実施例 6

アジピン酸ジヒドラジド (ADH-S; 大塚化学 (株) 製) 750 重量部とセバシン酸ジヒドラジド (SDH; 大塚化学 (株) 製) 750 重量部を用いた以外は、実施例 1 と同様に操作し、平均粒径 2.4 μm の微粉状のヒドラジド混晶化合物を製造した。DSC で測定した融点は、162.7、融解熱は 210 mJ/mg で結晶化率は 75% と推定される。

30

【0053】

実施例 7

アジピン酸ジヒドラジド (ADH-S; 大塚化学 (株) 製) 750 重量部とセバシン酸ジヒドラジド (SDH; 大塚化学 (株) 製) 750 重量部を用いて冷却速度を毎分 0.2 とした以外は、実施例 1 と同様に操作し、平均粒径 2.3 μm の微粉状のヒドラジド混晶化合物を製造した。DSC で測定した融点は、163.9、融解熱は 227 mJ/mg であり、結晶化率は 80% と推定される。

40

【0054】

実施例 8

アジピン酸ジヒドラジド (ADH-S; 大塚化学 (株) 製) 750 重量部とドデカン二酸ジヒドラジド (DDH-S; 大塚化学 (株) 製) 750 重量部を用いた以外は、実施例 1 と同様に操作し、平均粒径 2.3 μm の微粉状のヒドラジド混晶化合物を製造した。DSC で測定した融点は、160.7、融解熱は 211 mJ/mg であり、結晶化率は 75% と推定される。

【産業上の利用可能性】

【0055】

本発明は、硬化温度の著しい低温化及び硬化時間の短縮が可能となり、しかも高いガラス転移温度を損なわず、ポットライフ的にも安定なエポキシ樹脂組成物が得られるので、

50

エポキシ樹脂の硬化剤として有用である。

【図面の簡単な説明】

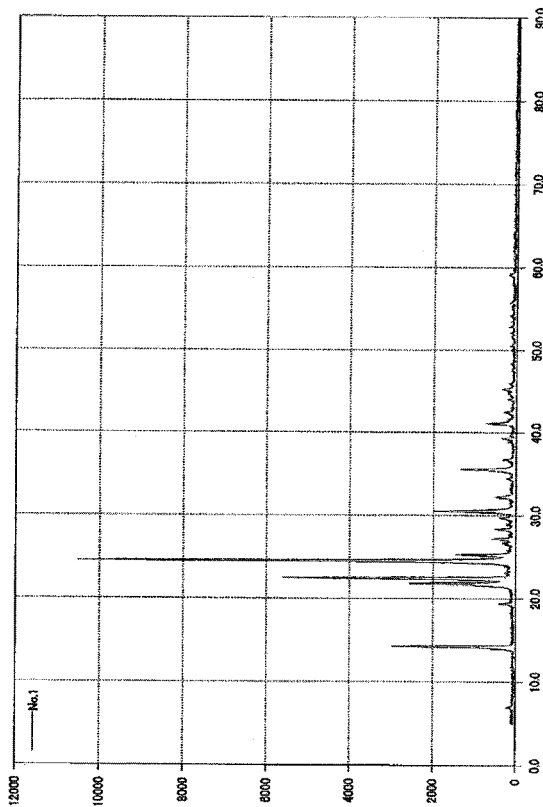
【0056】

- 【図1】「ADH-NJ」のX線回折スペクトルを示す。
- 【図2】「UDH-NJ」のX線回折スペクトルを示す。
- 【図3】「DDH-NJ」のX線回折スペクトルを示す。
- 【図4】「SDH-NJ」のX線回折スペクトルを示す。
- 【図5】「AU-11N」のX線回折スペクトルを示す。
- 【図6】「AU-31N」のX線回折スペクトルを示す。
- 【図7】「DS-11N」のX線回折スペクトルを示す。
- 【図8】「SDH-NJ」のDSC曲線を示す。
- 【図9】「DDH-NJ」のDSC曲線を示す。
- 【図10】「SDH/DDH」(混合物)のDSC曲線を示す。
- 【図11】「DS-11N」(混晶化合物)のDSC曲線を示す。
- 【図12】「ADH-NJ」のDSC曲線を示す。
- 【図13】「UDH-NJ」のDSC曲線を示す。
- 【図14】「ADH/UDH」(混合物)のDSC曲線を示す。
- 【図15】「AU-11N」(混晶化合物)のDSC曲線を示す。
- 【図16】「DS-11A」(混晶化合物)のDSC曲線を示す。
- 【図17】「DS-11T」(混晶化合物)のDSC曲線を示す。

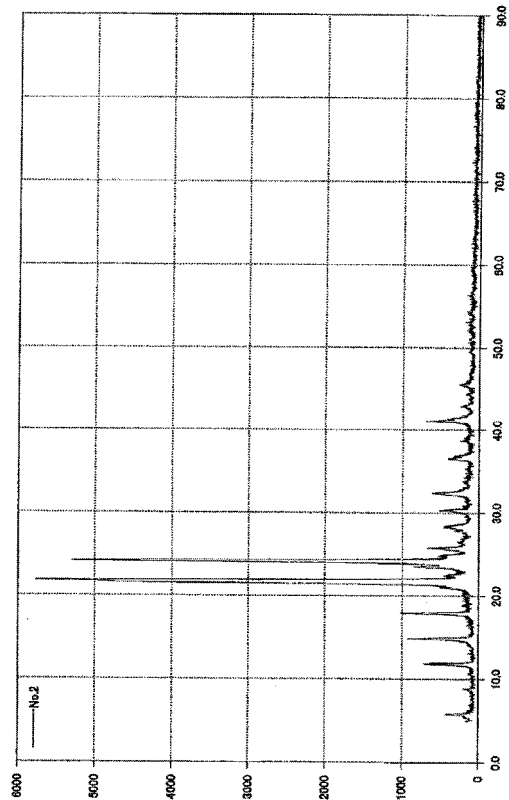
10

20

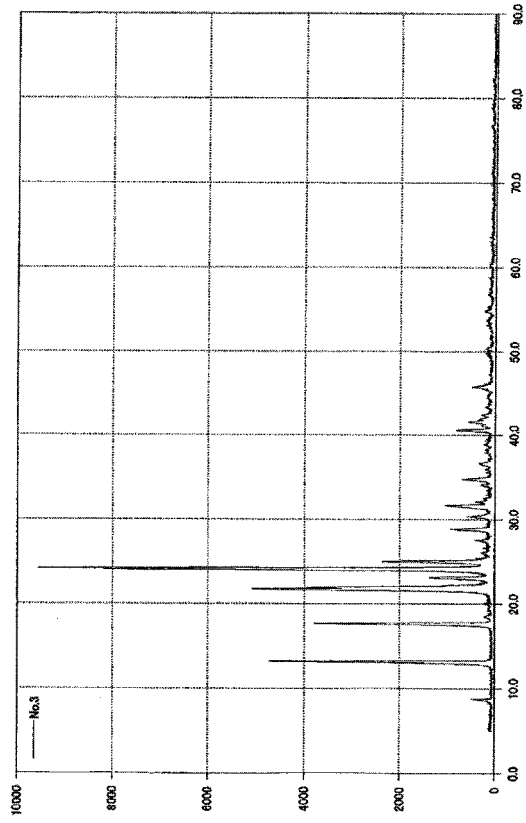
【図1】



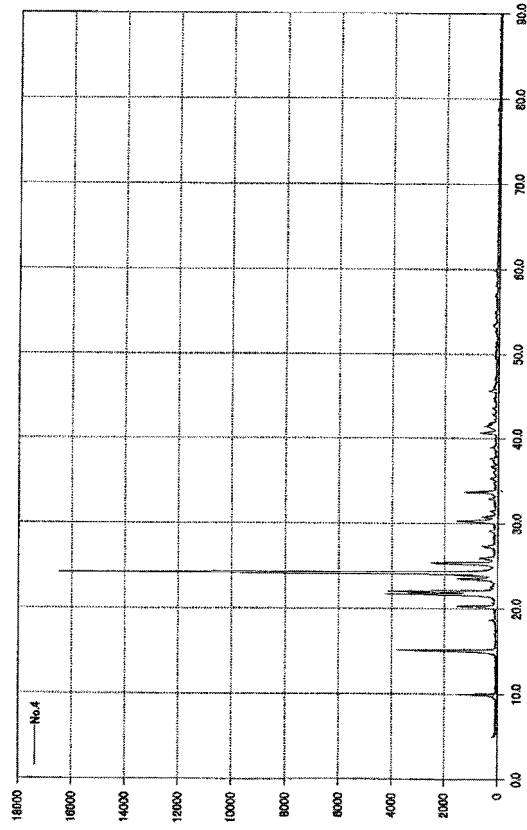
【図2】



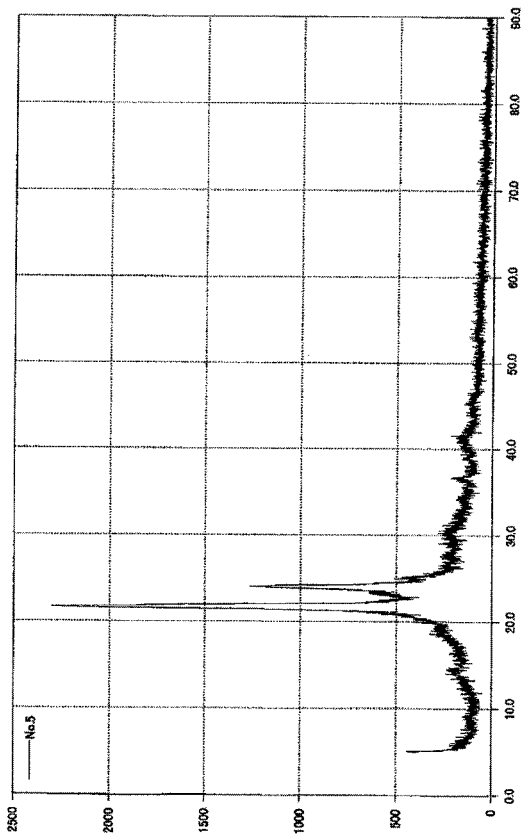
【 図 3 】



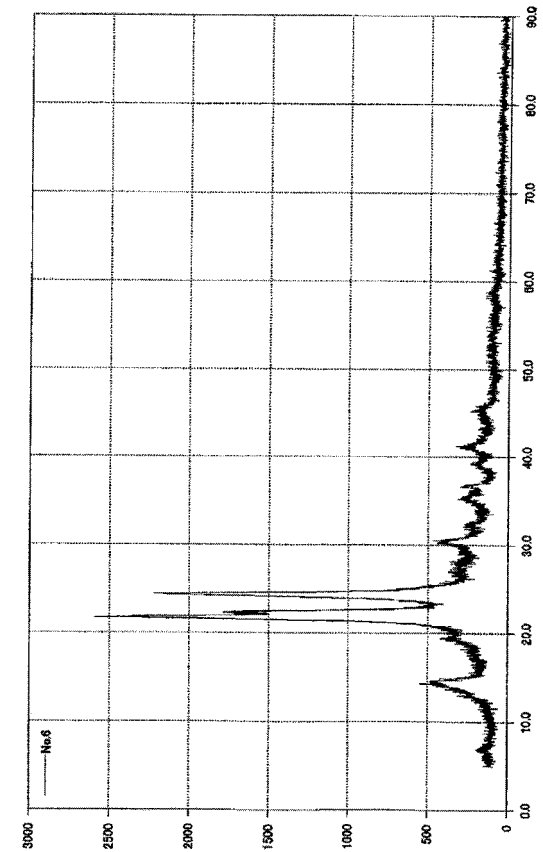
【 図 4 】



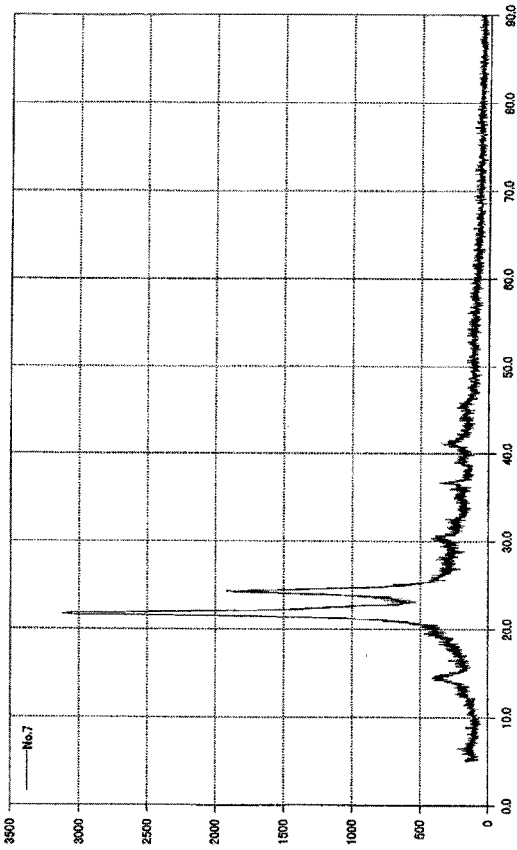
【 図 5 】



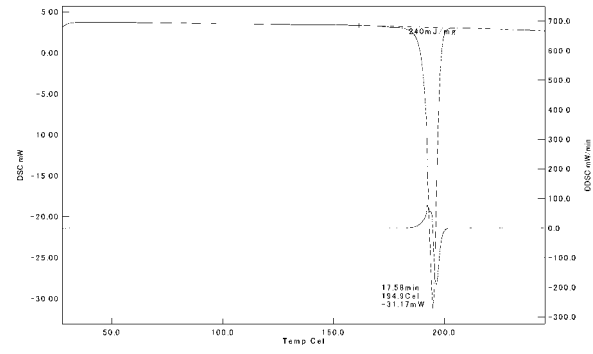
【 図 6 】



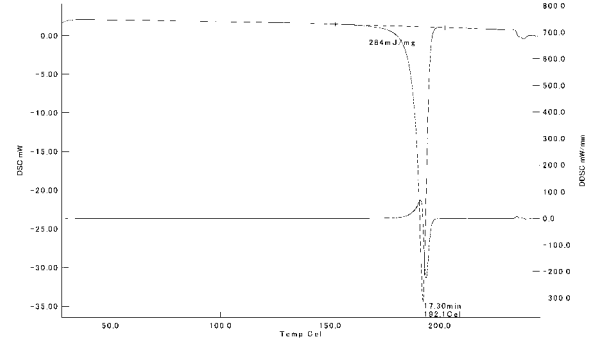
【 7 】



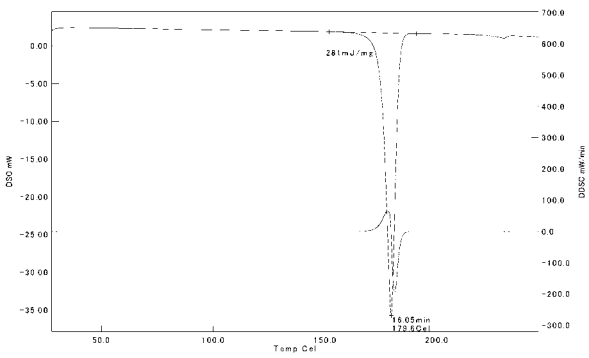
【 8 】



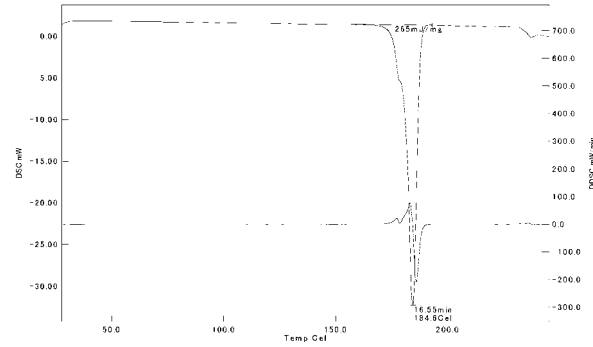
【 9 】



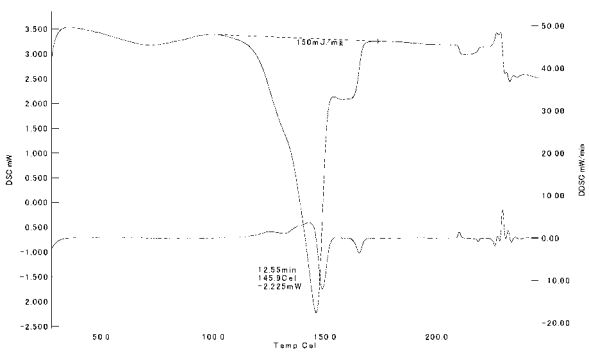
【 10 】



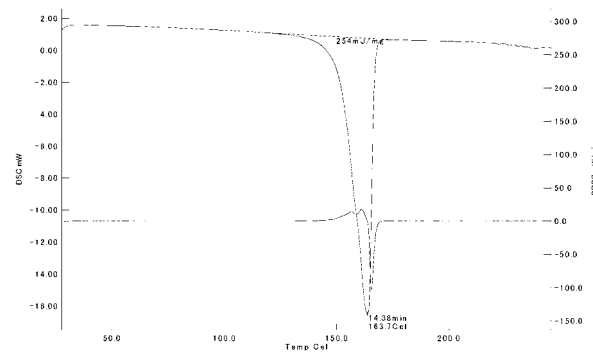
【 12 】



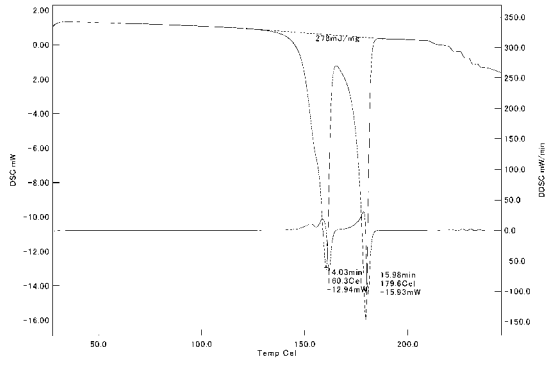
【 11 】



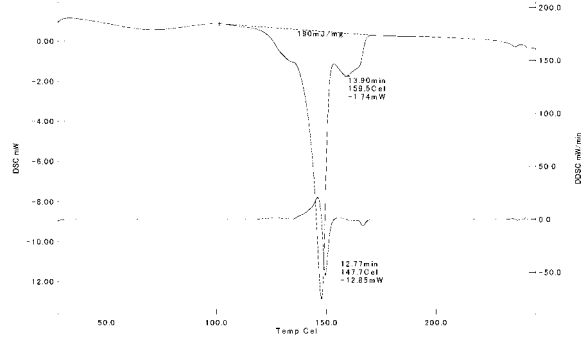
【 13 】



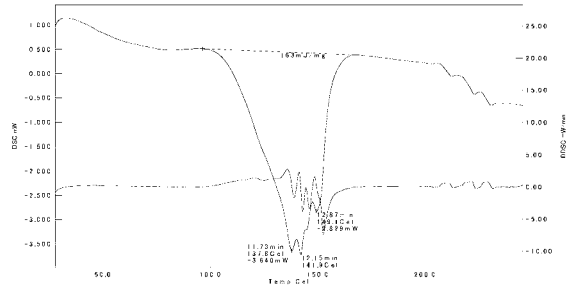
【 14 】



【 16 】



【 15 】



【 17 】

