

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010年12月16日(16.12.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/143540 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 243/28 (2006.01) G02F 1/1339 (2006.01)
C08G 59/54 (2006.01) C07F 7/28 (2006.01)
C08G 73/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/059034
- (22) 国際出願日: 2010年5月27日(27.05.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-139569 2009年6月10日(10.06.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 協立化学産業株式会社(KYORITSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 櫻庭 一郎(SAKURABA, Ichiro). 福本 邦宏(FUKUMOTO, Kunihiko).
- (74) 代理人: 津国 肇(TSUKUNI, Hajime); 〒1050001 東京都港区虎ノ門1丁目2番12号 S V A X T Sビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: HYDRAZIDE COMPOUND, PROCESS FOR PRODUCTION OF SAME, AND CURING AGENT, RESIN COMPOSITION AND CURED ARTICLE EACH COMPRISING SAME

(54) 発明の名称: ヒドラジド化合物及びその製造方法、並びにそれを用いた硬化剤、樹脂組成物及び硬化体

(57) Abstract: Disclosed are: a hydrazide compound which has a high activity on a resin having an unsaturated bond and can react with the resin stably, and which can be used as a curing agent; a process for producing the hydrazide compound; and a heat-curing agent, a resin composition and a cured article. Specifically disclosed are: a hydrazide compound which comprises a crystalline hydrazide compound having at least one hydrazide group in the molecule and a metal element capable of forming a complex with the crystalline hydrazide compound; a curing agent for a resin, which comprises the hydrazide compound; a resin composition comprising the curing agent, a resin having at least one unsaturated bond in the molecule and an epoxy resin; a cured article produced by curing the resin composition; and a process for producing a hydrazide compound, which comprises the steps of heating a crystalline hydrazide compound having at least one hydrazide group in the molecule and a metal element capable of forming a complex with the crystalline hydrazide compound to produce a mixture, carrying out an isothermal treatment of the mixture, and cooling the mixture to produce a solidified material.

(57) 要約: 不飽和結合を有する樹脂に対して、高い活性を有し、かつ安定的に反応する、硬化剤として使用可能なヒドラジド化合物及びその製造方法、並びに熱硬化剤、樹脂組成物及び硬化体を提供する。分子内に少なくとも1個のヒドラジド基を有する結晶性ヒドラジド化合物と、該結晶性ヒドラジド化合物と錯体形成可能な金属元素を含む、ヒドラジド化合物。該ヒドラジド化合物を含む、樹脂用硬化剤。該硬化剤と、1分子中に少なくとも1個の不飽和結合を有する樹脂と、エポキシ樹脂とを含む、樹脂組成物。該樹脂組成物を硬化させてなる、硬化体。分子内に少なくとも1つのヒドラジド基を有する結晶性ヒドラジド化合物と、この結晶性ヒドラジド化合物と錯体形成可能な金属元素とを加熱し、混合物を得る工程と、混合物を恒温処理する工程と、混合物を冷却して固化体を得る工程とを含む、ヒドラジド化合物の製造方法。

WO 2010/143540 A1

明 細 書

発明の名称：

ヒドラジド化合物及びその製造方法、並びにそれを用いた硬化剤、樹脂組成物及び硬化体

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物の硬化剤として使用することが可能なヒドラジド化合物及びその製造方法、並びにそれを用いた硬化剤、樹脂組成物及び硬化体に関する。

背景技術

[0002] 電子部品等の製造において、配線、部品等の高精度の位置固定を行うために、紫外線（UV）等の光照射による一次硬化により仮固定した後、加熱による二次硬化により固定する光熱硬化型の樹脂組成物が知られている。

光熱硬化型の樹脂組成物としては、一般的に、光硬化成分として（メタ）アクリル基を有する樹脂、加熱硬化成分としてエポキシ基を有する樹脂を任意の割合で配合した組成物が用いられている。

[0003] このような光熱硬化型の樹脂組成物は、例えば液晶パネルの滴下工法に使用されている。この方法は、液晶表示セルの製造方法として適用されているものであり、一方の基板に形成された液晶シール剤の堰の内側に液晶を滴下した後、他方の基板を張り合わせて液晶表示セルを製造する方法である。

[0004] 光熱硬化型の樹脂組成物を液晶パネルの滴下工法に適用した場合、照射した光が回り込まない遮光部で硬化不足が生じ、これによりシールパス、パネルはがれ、樹脂成分溶出による液晶汚染等が生じる。

さらに近年、電子部品等は、配線等のピッチがより狭く、より精細化されたことによって、配線やレイアウト等によっては、紫外線等の光が照射されにくい遮光部が増える傾向にあり、光が照射されにくい遮光部であっても、硬化不足にならない硬化剤が求められている。

[0005] 光が回り込まない遮光部の硬化不足を解消する方法として、（１）一定の

比表面積を有するフィラーを添加することによって、樹脂組成物中を透過する光を散乱させる方法（例えば特許文献１）、（２）高感度の光開始剤、光増感剤を樹脂組成物に添加する方法、（３）アクリル樹脂の熱硬化剤を樹脂組成物に添加し、遮光部における一次硬化の不足を、熱による二次硬化によって改善する方法、（４）エポキシ樹脂の熱硬化剤を樹脂組成物に添加し、遮光部における一次硬化の不足を、熱による二次硬化によって改善する方法が挙げられる。

[0006] しかし、（１）フィラーの光散乱による方法では、硬化距離はギャップに依存し、開口部から０．３mm以上の遮光部の硬化が難しくなることから、設計が制限されるという問題がある。

[0007] （２）高感度の光開始剤、光増感剤を添加する方法では、硬化反応時に副生される成分によって液晶が汚染されるという問題がある。

[0008] （３）アクリル樹脂の熱硬化剤を添加する方法では、熱硬化剤として、有機過酸化物が使用されており、これらの過酸化物は、液体であるため液晶への溶出が起こりやすく、汚染原因となりやすく、ブリード現象を引き起こすという問題がある。また、有機過酸化物は、酸素によって硬化が阻害されるため、大気雰囲気中では、硬化不良になるという問題がある。有機過酸化物系の熱硬化剤としては、例えばケトンパーオキサイド、パーオキシケタール、ハイドロパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド、パーオキシエステル、パーオキシカーボネート等が使用されている。

[0009] （４）エポキシ樹脂の熱硬化剤を添加する方法では、熱硬化剤として、アミン化合物、酸無水物、ヒドラジド化合物等が使用されている。

これらの硬化剤中、アミン化合物は、低温硬化性を有するために、速硬化性が要求される分野で多用されている。しかし、アミン化合物は、耐湿性や電気特性に劣り、ポットライフが短いという問題がある。酸無水物は、透明性が高いという利点があるものの、耐湿性にやや劣るという問題がある。

ここで、アミン化合物としては、例えばジエチルトリアミン、トリエチレンテトラミン等の脂肪酸ポリアミン、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等が使用されている。

また、酸無水物としては、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、無水ピロメリット酸等が使用されている。ヒドラジド化合物としては、アジピン酸ジヒドラジド、ドデカン二酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド等の二塩基酸ヒドラジド等が使用されている。

[0010] エポキシ樹脂の熱硬化剤の中でも、ヒドラジド化合物、特に、二塩基酸ジヒドラジド化合物は、アミン化合物や酸無水物に比べて、保存安定性に優れ、硬化温度が比較的低温、硬化時間が比較的短い等の利点を有し、熱硬化剤として多用されている。

[0011] その他に、例えば光熱硬化樹脂組成物に、熱硬化剤として、平均粒子径 1 ~ 5 μm の二塩基酸ジヒドラジド化合物（アジピン酸ヒドラジド；ADH）を添加することによって、加熱硬化時に硬化剤が均一にマトリックス中に取り込まれ、遮光部における硬化不良の解消等が改善されとの提案もなされている。

[0012] しかし、二塩基酸ヒドラジド化合物に代表されるヒドラジド化合物からなる熱硬化剤は、有機化合物の単一結晶であるため、融点付近で急激に溶解して粘度低下を引き起こし、被着体を汚染する等の問題がある。このような問題を回避するために、低温硬化性のヒドラジド化合物を用いると、液安定性が良好ではなくポットライフに問題があり、逆にポットライフの良いヒドラジド化合物では低温硬化性に乏しい。

[0013] 特許文献1：特開2006-58466号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0014] 本発明の課題は、不飽和結合を有する樹脂に対して高い活性を有し、硬化温度の低温化及び硬化時間の短縮が可能となり、ポットライフ的にも安定で

ある、熱硬化剤として有用なヒドラジド化合物及びその製造方法、並びにそれを用いた硬化剤、樹脂組成物及び硬化体を提供することである。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明者らは、上記課題を解決すべく検討を重ねた結果、分子内に少なくとも1個のヒドラジド基を有する結晶性ヒドラジド化合物に、この結晶性ヒドラジド化合物と錯体形成可能な金属元素を反応させることによって、不飽和結合を有する樹脂に対して高い活性を有し、かつ均一に反応することが可能であり、硬化温度の低温化及び硬化時間の短縮が可能であり、ポットライフ的にも安定な硬化剤として有用なヒドラジド化合物が得られることを見出した。

[0016] すなわち、本発明は、以下のとおりである。

[1] 分子内に少なくとも1個のヒドラジド基を有する結晶性ヒドラジド化合物と、該結晶性ヒドラジド化合物と錯体形成可能な金属元素とを含むヒドラジド化合物。

[2] Cu K α 線（波長1.541 Å）に対するX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角度 2θ （誤差 $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の $5.5 \sim 7.5^\circ$ の範囲にピークを有する、前記[1]に記載のヒドラジド化合物。

[3] 融点が $60 \sim 240^\circ\text{C}$ である、前記[1]又は[2]に記載のヒドラジド化合物。

[4] 金属元素が、アルミニウム、チタン、スズ、ジルコニウム、亜鉛、鉄、マグネシウム、コバルト、ニッケル、ビスマス、モリブデン、銅、アンチモン、バリウム、ホウ素、マンガン、インジウム、セシウム、ホルミウム、イットリウム、シリコン、カルシウム、銀、ゲルマニウム、及び金よりなる群から選択される少なくとも1種である、前記[1]～[3]のいずれか1つに記載のヒドラジド化合物。

[5] 金属元素の含有量が、結晶性ヒドラジド化合物と金属元素との合計に対して、 $0.1 \sim 20.0$ 質量%である、前記[1]～[4]のいずれか1つに記載のヒドラジド化合物。

〔６〕２種以上の結晶性ヒドラジド化合物を含む、前記〔１〕～〔５〕のいずれか１つに記載のヒドラジド化合物。

〔７〕二塩基酸ヒドラジド化合物を含む、前記〔１〕～〔６〕のいずれか１つに記載のヒドラジド化合物。

〔８〕２種以上の結晶性ヒドラジド化合物が、全て二塩基酸ヒドラジドである、前記〔６〕に記載のヒドラジド化合物。

〔９〕２種以上の結晶性ヒドラジド化合物の合計に対して、１種の結晶性ヒドラジド化合物の含有量が１～９９質量％である、前記〔６〕又は〔８〕のいずれか１つに記載のヒドラジド化合物。

〔１０〕平均粒子径が０．５～２０．０μmである、前記〔１〕～〔９〕のいずれか１つに記載のヒドラジド化合物。

〔１１〕前記〔１〕～〔１０〕に記載のヒドラジド化合物を含む、樹脂用硬化剤。

〔１２〕前記〔１１〕に記載の硬化剤と、分子内に少なくとも１個の不飽和結合を有する樹脂及び／又はエポキシ樹脂とを含む、樹脂組成物。

〔１３〕不飽和結合を有する樹脂が、分子内に少なくとも１個の（メタ）アクリロイル基を有する樹脂である、前記〔１２〕に記載の樹脂組成物。

〔１４〕前記〔１２〕又は〔１３〕に記載の樹脂組成物を硬化させてなる、硬化体。

〔１５〕分子内に少なくとも１個のヒドラジド基を有する結晶性ヒドラジド化合物と、この結晶性ヒドラジド化合物と錯形成可能な金属元素とを加熱し、混合物を得る工程と、混合物を恒温処理する工程と、恒温処理後に混合物を冷却して固化体を得る工程とを含む、ヒドラジド化合物の製造方法。

〔１６〕固化体を、平均粒子径が０．５～２０．０μmの粒子状に粉砕する工程を含む、前記〔１５〕に記載の製造方法。

発明の効果

[0017] 本発明のヒドラジド化合物は、分子内に少なくとも１個のヒドラジド基を有する結晶性ヒドラジド化合物と、該結晶性ヒドラジド化合物と錯形成可能

な金属元素を含むことによって、少なくとも一部の結晶性ヒドラジド化合物と金属元素とが錯体を形成していると推測される。これにより、本発明のヒドラジド化合物は、不飽和結合に対して活性が高くなる。

また、本発明のヒドラジド化合物は、原料の結晶性ヒドラジド化合物よりも、融点が低くなる傾向があり、融解熱も小さくなるので、比較的低い温度で不飽和結合（例えば（メタ）アクリル基）やエポキシ基等と反応し、粘度低下や被着体の汚染を引き起こすことなく、均一に硬化し、硬化時間を短縮することができる。このように、本発明のヒドラジド化合物は、硬化温度の低温化及び硬化時間の短縮が可能であり、不飽和結合を有する樹脂及び／又はエポキシ樹脂等の硬化剤として好適に用いることができる。本発明のヒドラジド化合物を硬化剤として用いた樹脂組成物は、ポットライフ的にも安定しており、生産性が良好である。

図面の簡単な説明

- [0018] [図1]本発明のヒドラジド化合物（実施例1：T1-2h）のX線回折スペクトルを示す。
- [図2]本発明のヒドラジド化合物（実施例2：T1-5h）のX線回折スペクトルを示す。
- [図3]本発明のヒドラジド化合物（実施例3：C3-2h）のX線回折スペクトルを示す。
- [図4]本発明のヒドラジド化合物（実施例4：C3-2h-5Hold）のX線回折スペクトルを示す。
- [図5]本発明のヒドラジド化合物（実施例5：E3-2h）のX線回折スペクトルを示す。
- [図6]本発明のヒドラジド化合物（実施例6：F3-2h）のX線回折スペクトルを示す。
- [図7]本発明のヒドラジド化合物（実施例7：G3-2h）のX線回折スペクトルを示す。
- [図8]本発明のヒドラジド化合物（実施例8：hX3-2h）のX線回折スペ

クトルを示す。

[図9]本発明のヒドラジド化合物（実施例9：hY3-2h）のX線回折スペクトルを示す。

[図10]本発明のヒドラジド化合物（実施例10：hZ3-2h）のX線回折スペクトルを示す。

[図11]本発明のヒドラジド化合物（実施例11：S-C3-2h）のX線回折スペクトルを示す。

[図12]本発明のヒドラジド化合物（実施例12：DSI-111C3-2h）のX線回折スペクトルを示す。

[図13]比較例の結晶性ヒドラジド化合物（比較例1：SDH）のX線回折スペクトルを示す。

[図14]比較例の結晶性ヒドラジド化合物（比較例2：DDH）のX線回折スペクトルを示す。

[図15]比較例の結晶性ヒドラジド化合物（比較例4：N-2h-5Hold）のX線回折スペクトルを示す。

[図16]本発明のヒドラジド化合物（実施例1：T1-2h）のDSC曲線を示す。

[図17]本発明のヒドラジド化合物（実施例2：T1-5h）のDSC曲線を示す。

[図18]本発明のヒドラジド化合物（実施例3：C3-2h）のDSC曲線を示す。

[図19]本発明のヒドラジド化合物（実施例4：C3-2h-5Hold）のDSC曲線を示す。

[図20]本発明のヒドラジド化合物（実施例5：E3-2h）のDSC曲線を示す。

[図21]本発明のヒドラジド化合物（実施例6：F3-2h）のDSC曲線を示す。

[図22]本発明のヒドラジド化合物（実施例7：G3-2h）のDSC曲線を示す。

示す。

[図23]本発明のヒドラジド化合物（実施例8：hX3-2h）のDSC曲線を示す。

[図24]本発明のヒドラジド化合物（実施例9：hY3-2h）のDSC曲線を示す。

[図25]本発明のヒドラジド化合物（実施例10：hZ3-2h）のDSC曲線を示す。

[図26]本発明のヒドラジド化合物（実施例11：S-C3-2h）のDSC曲線を示す。

[図27]本発明のヒドラジド化合物（実施例12：DSI-111C3-2h）のDSC曲線を示す。

[図28]比較例の結晶性ヒドラジド化合物（比較例1：SDH）のDSC曲線を示す。

[図29]比較例の結晶性ヒドラジド化合物（比較例2：DDH）のDSC曲線を示す。

[図30]比較例の結晶性ヒドラジド化合物（比較例3：SD55）のDSC曲線を示す。

[図31]本発明のヒドラジド化合物（実施例13-1：C3-b12-0h）のX線回折スペクトルを示す。

[図32]本発明のヒドラジド化合物（実施例13-2：C3-b12-1h）のX線回折スペクトルを示す。

[図33]本発明のヒドラジド化合物（実施例13-3：C3-b12-2h）のX線回折スペクトルを示す。

[図34]本発明のヒドラジド化合物（実施例13-4：C3-b12-3h）のX線回折スペクトルを示す。

[図35]本発明のヒドラジド化合物（原料混合、T1-b5-0h、T1-b5-1h、T1-b5-2h、T1-b5-4h、T1-b5-5h）のFT-IRを示す。

[図36]本発明のヒドラジド化合物（実施例 1：T 1－2 h）製造時に放出されたガスの¹H－NMRを示す。

[図37]本発明の樹脂組成物（実施例 15：硬化剤 T 1－2 h）のDSC曲線を示す。

[図38]本発明の樹脂組成物（実施例 16：硬化剤 T 1－5 h）のDSC曲線を示す。

[図39]比較例の樹脂組成物（比較例 4：硬化剤 S D 5 5）のDSC曲線を示す。

[図40]本発明の樹脂組成物（実施例 17：硬化剤 T 1－2 h）のDSC曲線を示す。

[図41]本発明の樹脂組成物（実施例 18：硬化剤 T 1－5 h）のDSC曲線を示す。

[図42]比較例の樹脂組成物（比較例 5：硬化剤 S D 5 5）のDSC曲線を示す。

[図43]本発明の樹脂組成物（実施例 19：硬化剤 T 1－2 h）のDSC曲線を示す。

[図44]本発明の樹脂組成物（実施例 20：硬化剤 T 1－5 h）のDSC曲線を示す。

[図45]比較例の樹脂組成物（比較例 6：硬化剤 S D 5 5）のDSC曲線を示す。

発明を実施するための最良の形態

[0019] 本発明のヒドラジド化合物は、分子内に少なくとも 1 個のヒドラジド基を有する結晶性ヒドラジド化合物と、この結晶性ヒドラジド化合物と錯体形成可能な金属元素を含む。

[0020] 結晶性ヒドラジド化合物は、結晶性を有し、分子内に少なくとも 1 個のヒドラジド基を有するものであれば特に限定されず、分子内に 1 個のヒドラジド基を有する一塩基酸ヒドラジド、分子内に 2 個のヒドラジド基を有する二塩基酸ヒドラジド、分子内に 3 個のヒドラジド基を有する三塩基酸ヒドラジド

ド、及び分子内に4個以上のヒドラジド基を有する多官能ヒドラジドを用いることができる。中でも、耐熱性の観点から多官能ヒドラジド化合物を用いることが好ましい。

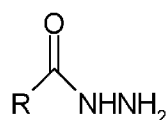
[0021] 結晶性ヒドラジド化合物は、1種の結晶性ヒドラジド化合物を単独で用いてもよく、2種以上の結晶性ヒドラジド化合物を任意に組み合わせて用いてもよい。

結晶性ヒドラジド化合物の任意の組み合わせとしては、例えば1種の一塩基酸ヒドラジド化合物を単独で使用してもよく、2種以上の一塩基酸ヒドラジド化合物を組み合わせて使用してもよく、1種の二塩基酸ヒドラジド化合物を単独で使用してもよく、一塩基酸ヒドラジド化合物と二塩基酸ヒドラジド化合物とを組み合わせて使用してもよく、2種以上の二塩基酸ヒドラジド化合物を組み合わせて使用してもよく、一塩基酸ヒドラジド化合物と、二塩基酸ヒドラジド化合物と、三塩基酸ヒドラジド化合物を組み合わせて使用してもよい。中でも、2種以上の結晶性ヒドラジド化合物を組み合わせて使用することによって融点が低くなることから、単独の場合と比較し恒温処理の温度調節が行いやすい。

[0022] 2種以上の結晶性ヒドラジド化合物を用いる場合は、2種以上の結晶性ヒドラジド化合物の合計量に対して、1種の結晶性ヒドラジド化合物の含有量が、好ましくは1～99質量%、より好ましくは10～90質量%であり、さらに好ましくは30～70質量%である。

[0023] 結晶性ヒドラジド化合物として、例えば一般式(1)

[0024] [化1]



(1)

[0025] (式中、Rは、水素原子、アルキル基、或いは置換又は非置換のアリール基を示す。)で表される一塩基酸モノヒドラジドが挙げられる。

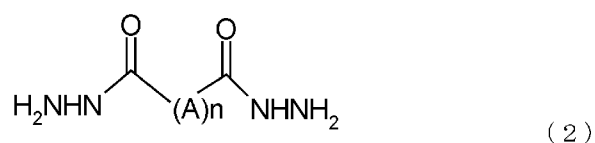
[0026] Rで示されるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピ

ル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等の炭素数 1 ～ 12 の直鎖状アルキル基、又はシクロヘキサン基等の炭素数 3 ～ 12 のシクロアルキル基等が挙げられる。アリール基としては、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。置換基としては、例えば、水酸基、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*so-プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*i*so-ブチル基等の炭素数 1 ～ 4 の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基等が挙げられる。

[0027] 一般式 (1) で表される一塩基酸ヒドラジドとして、具体的には、アセトヒドラジド、プロピオン酸ヒドラジド、ペンタン酸ヒドラジド、ラウリル酸ヒドラジド、シクロヘキサンカルボヒドラジド、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が挙げられる。その他の一塩基酸ヒドラジドとして、具体的には、ベンゼンスルホノヒドラジドが挙げられる。

[0028] 結晶性ヒドラジド化合物として、例えば一般式 (2)

[0029] [化2]



[0030] (式中、A は、置換又は非置換のアルキレン基、置換又は非置換のアリーレン基、或いはオキソ基を示し、*n* は 0 ～ 18 の整数を示す。)

で表される二塩基酸ジヒドラジドが挙げられる。

[0031] A で示されるアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基等の炭素数 1 ～ 12 の直鎖状アルキレン基等が挙げられる。アルキレン基の置換基としては、例えば、水酸基等が挙げられる。アリーレン基としては、例えば、フェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基、アントリレン基、フェナントリレン基等が挙げられる。アリーレン基の

置換基としては、上記アリール基の置換基と同様のものが挙げられる。

[0032] 一般式(2)で表される二塩基酸ヒドラジドとしては、具体的には、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、ドデカン二酸ジヒドラジド、ヘキサデカン二酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド等が挙げられる。その他の二塩基酸ヒドラジドとして、具体的には、カルボヒドラジド、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、2,6-ナフトエ酸ジヒドラジド、1,4-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、ハイドロキノンジグリコール酸ジヒドラジド、レゾルシノールジグリコール酸ジヒドラジド、カテコールジグリコール酸ジヒドラジド、4,4'-エチリデンビスフェノールージグリコール酸ジヒドラジド、4,4'-ビニリデンビスフェノールージグリコール酸ジヒドラジド等が挙げられる。

[0033] 三塩基酸ヒドラジドとしては、例えば、1,3,5-トリス(2-ヒドラジノカルボニルエチル)イソシアヌレート等の1,3,5-トリス(2-ヒドラジノカルボニルアルキル)イソシアヌレート等が挙げられる。

[0034] 多官能ヒドラジドとしては、例えば、ポリアクリル酸ヒドラジド等が挙げられる。

[0035] 金属元素として、好ましくは、アルミニウム、チタン、スズ、ジルコニウム、亜鉛、鉄、マグネシウム、コバルト、ニッケル、ビスマス、モリブデン、銅、アンチモン、バリウム、ホウ素、マンガン、インジウム、セシウム、ホルミウム、イットリウム、シリコン、カルシウム、銀、ゲルマニウム、及び金よりなる群から選択される少なくとも1種が挙げられる。金属元素として、より好ましくは、アルミニウム、チタン、スズ、ジルコニウム、亜鉛、鉄、マグネシウム、コバルト、ニッケル、ビスマス、モリブデン、銅、アンチモン、バリウム及びホウ素よりなる群から選択される少なくとも1種が挙

げられる。金属元素は、1種又は2種以上を任意に組み合わせて用いることができる。また、金属元素は、金属酸化物、金属水酸化物の形態のものを用いることができる。

[0036] 金属元素の含有量は、結晶性ヒドラジド化合物と金属元素との合計量に対して、好ましくは0.1～20.0質量%、より好ましくは1.0～10.0質量%である。

金属元素の含有量が、結晶性ヒドラジド化合物と金属元素との合計に対して、0.1～20.0質量%であると、金属元素と結晶性ヒドラジド化合物が良好な錯体を形成すると推測される。

[0037] 結晶性ヒドラジド化合物の種類、数、比率と、錯体形成可能な元素の種類、数、比率は、硬化させるべき樹脂組成物の種類、用途、要求される硬化時間、硬化温度等の各種の条件に応じて適宜決定することができる。

[0038] 次に、本発明のヒドラジド化合物が示す物性について説明する。

[X線回折スペクトル]

本発明のヒドラジド化合物は、結晶性ヒドラジド化合物が配位子となって、金属イオンと配位結合し、少なくとも一部の結晶性ヒドラジド化合物と金属元素が錯体を形成していると推測される。

結晶性ヒドラジド化合物と金属元素が厳密に錯体を形成しているかどうかは明らかではないが、本発明のヒドラジド化合物と、原料の1種類の結晶性ヒドラジド化合物を比較すると、CuK α 線に対するX線回折スペクトルに対して、ブラッグ角度 2θ （誤差 $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の 10° 以下の最大強度ピークが現われる範囲が異なる。原料の1種類の結晶性ヒドラジド化合物は、CuK α 線に対するX線回折スペクトルに対して、ブラッグ角度 2θ （誤差 $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の $4.0 \sim 5.0$ の範囲にピークが現われる。

一方、本発明のヒドラジド化合物は、CuK α 線に対するX線回折スペクトルに対して、ブラッグ角度 2θ （誤差 $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の $5.5 \sim 7.5^\circ$ の範囲にピークが現われる。本発明のヒドラジド化合物は、原料の1種類の結晶性ヒドラジド化合物と比較して、ブラッグ角 2θ の 10° 以下の最大

強度ピークが格子間距離の短くなる方向にシフトしている。このことから、少なくとも一部の結晶性ヒドラジド化合物と金属元素は錯体を形成していると推測される。

[0039] 本発明のヒドラジド化合物は、Cu K α 線（波長1.541 Å）に対するX線回折スペクトルに対して、ブラッグ角度 2θ （誤差 $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の $5.5 \sim 7.5^\circ$ の範囲にピークが現われる、結晶変態を有する化合物である。

X線回折スペクトルは、例えばX線回折装置（製品名：XRD-6100、島津製作所社製）を用いて測定を行う。

なお、金属元素を含んでいない結晶性ヒドラジド化合物も、2種類以上の結晶性ヒドラジド化合物を含むものは、1種類の結晶性ヒドラジド化合物のピークと比べて、ブラッグ角度 2θ （誤差 $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の 10° 以下の最大強度ピークがブラッグ角度の 5.5° の方向にシフトする傾向がある。

[0040] 本発明のヒドラジド化合物は、Cu K α 線（波長1.541 Å）に対するX線回折スペクトルに対して、ブラッグ角度 2θ （誤差 $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の $20.0 \sim 25.0^\circ$ の範囲に、原料の1種類の結晶性ヒドラジド化合物と比較して、ブロードなピークが現われる。この結果から、本発明のヒドラジド化合物は、金属元素と結晶性ヒドラジド化合物の一部が錯体を形成すると共に、非結晶状態と結晶状態が混在している部分結晶化合物であると考えられる。

[0041] [融点]

本発明のヒドラジド化合物は、好ましくは $60 \sim 260^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $60 \sim 230^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $60 \sim 220^\circ\text{C}$ の範囲に融点を有する。

ヒドラジド化合物の融点は、例えば示差走査熱量測定装置（Pyris 6 DSC、パーキンエルマー社製、以下、「DSC」と称する。）を用いて、融解による吸熱の最大ピーク温度を融点として求める。

[0042] 本発明のヒドラジド化合物は、金属元素を含んでいない原料の結晶性ヒド

ラジド化合物と比較して、融点が低くなる傾向がある。

[0043] [融解熱]

さらに本発明のヒドラジド化合物は、金属元素を含んでいない原料の結晶性ヒドラジド化合物と比較して、融解熱が15%以上、小さくなる。

本発明のヒドラジド化合物は、融解熱が原料の結晶性ヒドラジド化合物よりも小さくなるため、このヒドラジド化合物を不飽和結合を有する樹脂（例えば（メタ）アクリル樹脂）やエポキシ樹脂等の熱硬化剤として用いた場合に、硬化温度を低温化し、硬化時間の短縮化することができる。

なお、融解熱は、融点を測定した装置と同様の装置を用いて、融解による吸熱ピークのピーク面積を融解熱（J/g）として求める。

[0044] [ヒドラジド化合物の形態]

本発明のヒドラジド化合物は、粉碎した粒子状の形態を有することが好ましい。例えば、ヒドラジド化合物を粉碎して、粒子状の形態にすることによって、このヒドラジド化合物を熱硬化剤として用いた場合に、樹脂との反応性をより高めて、硬化時間をより短縮することが可能である。

[0045] ヒドラジド化合物の平均粒子径は、特に制限されるものではないが、本発明のヒドラジド化合物を樹脂用硬化剤として用いる場合は、平均粒子径が、好ましくは0.5～20.0 μm であり、より好ましくは1.0～10.0 μm の粒子状である。

ヒドラジド化合物の平均粒子径が0.5 μm 未満では、保存安定性が低下する可能性があり、ヒドラジド化合物を熱硬化剤として含む樹脂組成物の粘度が高くなるので好ましくない。また、平均粒子径が20.0 μm を超えると、反応性が低くなり、熱硬化剤として用いた場合に、不均一な硬化状態となるので、硬化体の耐熱性、耐湿性が低下する場合があります好ましくない。

なお、平均粒子径は、レーザー回折・散乱法による粒度分布測定装置によって求めることができ、平均粒子径は、レーザー回折・散乱法による粒度分布測定における質量平均値 D_{50} （ D_{50} は累積質量が50%になるときの粒子径、すなわちメジアン径）として測定した値である。

[0046] <硬化剤>

本発明のヒドラジド化合物は、少なくとも一部の結晶性ヒドラジド化合物と金属元素が錯体を形成していると推測されるため、不飽和結合を有する樹脂に対して高い活性を有する。したがって、本発明のヒドラジド化合物は、不飽和結合を有する樹脂に対して優先的に反応する。また、本発明のヒドラジド化合物は、原料の結晶性ヒドラジド化合物と比較して、融点が低下する傾向にあり、融解熱が小さくなるため、比較的低い温度で不飽和結合を有する樹脂、エポキシ樹脂とも反応し、粘度低下、被着体への汚染、ブリード現象等を引き起こすことなく、短い硬化時間で均一に硬化させることができる。このように本発明のヒドラジド化合物は、不飽和結合を有する樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化剤として好適に用いることができ、硬化温度の低温化及び硬化時間の短縮化が可能であり、液安定性も高いため、ポットライフ的に安定であり、生産性が高い。

本発明のヒドラジド化合物を樹脂用硬化剤として用いる場合は、1種又は2種以上を混合して用いてもよい。

[0047] 本発明のヒドラジド化合物を樹脂硬化剤として用いる場合は、特に限定されない（目的によって異なる）が、樹脂100質量部に対して、好ましくは0.1～80質量部、より好ましくは1～50質量部である。

[0048] <樹脂組成物>

樹脂組成物は、本発明のヒドラジド化合物を含む硬化剤と、分子内に少なくとも1個の不飽和結合を有する樹脂及び／又はエポキシ樹脂を含むものであり、例えば、分子内に少なくとも1個の不飽和結合を有する樹脂又はエポキシ樹脂の1種を単独で用いてもよく、複数種を併用してもよく、不飽和結合含有エポキシ樹脂であってもよい。

[0049] エポキシ樹脂としては、公知のものを使用することができ、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルエス

テル系樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂等が挙げられる。これらの中でも、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等を用いることが好ましい。グリシジル基を有する樹脂を（メタ）アクリル酸で変性したエポキシ（メタ）アクリル酸を用いてもよい。

[0050] 樹脂組成物は、分子内に少なくとも 1 個の不飽和結合を有する樹脂を含むことが好ましい。

[0051] 分子内に少なくとも 1 個の不飽和結合を有する樹脂としては、例えば、スチレン誘導体、エチレン誘導体、マレイミド誘導体、（メタ）アクリル酸誘導体等が挙げられる。中でも、分子内に少なくとも 1 個の（メタ）アクリロイル基を有するアクリル酸誘導体を用いることが好ましい。

アクリル酸誘導体としては、具体的には、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸 *n*-ブチル、（メタ）アクリル酸 *i*-ブチル、（メタ）アクリル酸 *t*-ブチル等の（メタ）アクリル酸アルキルエステル；（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸ベンジル等の（メタ）アクリル酸アリールエステル；（メタ）アクリル酸メトキシエチル、（メタ）アクリル酸エトキシエチル、（メタ）アクリル酸プロポキシエチル、（メタ）アクリル酸ブトキシエチル等の（メタ）アクリル酸アルコキシアルキル；（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸-3-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸-4-ヒドロキシブチル等のヒドロキシル基含有（メタ）アクリル酸エステル；（メタ）アクリル酸シクロヘキシルのような脂環式アルコールの（メタ）アクリル酸エステル等が挙げられる。ここで（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸とメタクリル酸の両方を意味する。

[0052] エポキシ樹脂と、分子内に少なくとも 1 個の不飽和結合を有する樹脂との配合量は、組成物を硬化させた硬化体の目的に応じて適宜決定することが可能である。分子内に少なくとも 1 個の不飽和結合を有する樹脂が、分子内に少なくとも 1 個の（メタ）アクリロイル基を有するアクリル酸誘導体である

場合は、エポキシ基 1 当量に対して、（メタ）アクリロイル基が 0.1 ~ 9.0 当量になるように配合することが好ましく、（メタ）アクリロイル基が 0.3 ~ 4.0 当量になるように配合することがより好ましい。

[0053] 樹脂組成物には、上記樹脂以外に必要な応じて、シリコーン樹脂、ウレア樹脂、イミド樹脂、ガラス等を含有してもよい。

[0054] また、樹脂組成物には、必要な応じて各種添加剤として、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、シランカップリング剤、塗面改良剤、熱重合禁止剤、レベリング剤、界面活性剤、着色剤、保存安定剤、可塑剤、滑剤、フィラー、無機粒子、老化防止剤、濡れ性改良剤、帯電防止剤等を配合してもよい。

[0055] 本発明のヒドラジド化合物を硬化剤として含む樹脂組成物は、樹脂組成物の液体安定性も良好であり、25℃での1週間の粘度の変化率（液安定性）が小さくなり、ポットライフ的にも安定である。

液安定性の測定方法としては、例えばRE-105U型粘度計（東機産業社製）を用いて、この粘度計に3°×R7.7コーンロータを取り付け、測定対象となる樹脂組成物0.1mlを該粘度計にセットし、2.5rpmにて測定を行い、測定対象を25℃で1週間静置した後、再び粘度を測定して、1週間静置前後の粘度の変化率を算出する方法が挙げられる。

[0056] <硬化体>

本発明の樹脂組成物を硬化させた硬化体は、硬化温度の低温化、硬化時間の短縮化、及びポットライフ的にも安定であるので、生産性が良好である。

[0057] 次に、本発明のヒドラジド化合物の製造方法について説明する。

本発明のヒドラジド化合物の製造方法は、分子内に少なくとも1個のヒドラジド基を有する結晶性ヒドラジド化合物と、この結晶性ヒドラジド化合物と錯形成可能な金属元素とを加熱し、混合物を得る工程と、混合物を恒温処理する工程と、混合物を冷却して固化体を得る工程とを含む。

[0058] 溶融混合物を得る工程として、まず、分子内に少なくとも1個のヒドラジド基を有する結晶性ヒドラジド化合物と、この結晶性ヒドラジド化合物と錯

体形成可能な金属元素とを加熱し、ほぼ液体の状態となるように、結晶性ヒドラジド化合物を溶解して、混合物を得る。

結晶性ヒドラジド化合物を加熱する温度は、特に限定されないが、結晶性ヒドラジド化合物がほぼ液体の状態となる温度であることが好ましい。結晶性ヒドラジド化合物がほぼ液体の状態となる温度としては、結晶性ヒドラジド化合物の融点付近の温度、例えば結晶性ヒドラジド化合物の融点よりも10℃程度低い温度から該融点よりも10℃程度高い温度であることが好ましい。

[0059] 次に、混合物を恒温処理する工程として、混合物を、一定時間、一定の温度で恒温処理を行う。ここで、恒温処理とは、混合物を一定の温度（誤差範囲±10℃）で一定の時間保持することを意味する。

[0060] 恒温処理する温度は、特に限定されないが、好ましくは100～280℃、より好ましくは130～250℃である。

恒温処理する温度が高すぎると（例えば280℃を超える温度）、錯体形成が急激に進み、制御し難くなる。一方、恒温処理する温度が低すぎると（例えば100℃未満の温度）、恒温処理時間が長くなり、生産効率が低くなってしまうため好ましくない。

[0061] 恒温処理する時間は、特に限定されないが、好ましくは0.01～10時間である。

恒温処理する時間は、恒温処理する温度によって異なり、温度が高ければ処理時間は短くなり、温度が低ければ処理時間が長くなるので、硬化剤として使用する際の使用目的等に合わせて最適な処理時間を選択することが可能である。

[0062] その後、混合物を冷却して固化体を得る。固化体を得る工程において、冷却速度は、好ましくは0.01℃/分～200℃/分、より好ましくは0.1℃/分～100℃/分である。また、冷却は多段階で行ってもよく、例えば1段階目で混合物を約200℃まで冷却し、この温度で結晶を成長させた後、2段階目で室温まで冷却してもよい。

[0063] さらに本発明のヒドラジド化合物の製造方法は、冷却して得られた固化体を粉砕し、平均粒子径が $0.5 \sim 20.0 \mu\text{m}$ の粒子状に粉砕する工程を含むことが好ましい。

粉砕する方法としては、固化体は、例えば高圧粉砕機を使用して粉砕することが好ましい。高圧粉砕機としては、例えばクロスジェットミル（栗源鉄工所社製）、カウンタージェットミル（ホソカワミクロン社製）、ナノジェットマイザー（アイシンナノテクノロジーズ社製）等が挙げられる。

[0064] 本発明の製造方法によって製造したヒドラジド化合物について、FT-IR測定装置（例えばSpectrum one、パーキンエルマー社製）でFT-IRのチャートを測定すると、恒温処理時間が長くなるほど、波長 3300 cm^{-1} 付近のNH伸縮に由来するピークは小さくなる。一方、波長 $2800 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ の範囲のCH伸縮に由来するピークは、ほとんど変化が見られない。

[0065] また、ヒドラジド化合物の製造時には、ガスが発生する。このガスを捕集し、 ^1H -NMR測定装置（例えばJNM-ECA600、日本電子社製）で ^1H -NMRを測定すると、 2.9592 ppm にピークが現れる。このピークは、水（ H_2O ）を表すピークである。

[0066] 本発明のヒドラジド化合物は、FT-IRにより、NH伸縮に由来するピークの大きさが減少し、さらに ^1H -NMRにより、ヒドラジド化合物の製造時に放出されるガス中に水（ H_2O ）が発生していることが確認できるため、少なくとも一部の結晶性ヒドラジド化合物と金属元素とが錯体を形成していると推測できる。

実施例

[0067] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

[0068] <2種類の結晶性ヒドラジド化合物及び金属元素>

〔実施例1〕

セバシン酸ジヒドラジド（SDH、大塚化学社製）500重量部と、ドデ

カン二酸ジヒドラジド（DDH、大塚化学社製）500重量部と、酸化チタン（AEROXIDE P25、日本アエロジル社製）20重量部（チタンの含有量が1.2質量%）を5000mlのセパラブルフラスコに入れ、200℃で加熱し、2種の結晶性ヒドラジド化合物をほぼ液体の状態となるように溶解させた混合物を得た。この混合物を200℃で2時間恒温処理を行った。

その後、混合物を200℃に予備加熱したパイレックス（登録商標）製のガラストレイに移し、200℃のオーブンにセットした。そして、混合物を、オーブン中で、1.0℃/分程度の冷却速度で室温まで冷却して、固化体を得た。

室温まで完全に冷却した固化体をカッターミル（オリエント社製）で粗粉碎し、目開き500μmふるいにかけて通過したものを、最終的に高圧粉碎機（商品名：ナノジェットマイザー、アイシンナノテクノロジース社製）で粉碎し、平均粒子径2.8μmのヒドラジド化合物（以下、実施例1のヒドラジド化合物を「T1-2h」と称する。）を製造した。

[0069] [実施例2]

セバシン酸ジヒドラジド（SDH、大塚化学社製）500重量部と、ドデカン二酸ジヒドラジド（DDH、大塚化学社製）500重量部と、酸化チタン（AEROXIDE P25、日本アエロジル社製）20重量部（チタンの含有量が1.2質量%）を5000mlのセパラブルフラスコに入れ、200℃で加熱し、2種の結晶性ヒドラジド化合物をほぼ液体の状態となるように溶解させた混合物を得た。この混合物を200℃で5時間恒温処理を行った。

その後、混合物を200℃に予備加熱したパイレックス（登録商標）製のガラストレイに移し、200℃のオーブンにセットした。そして、熔融混合物を、オーブン中で、1.0℃/分程度の冷却速度で室温まで冷却して、固化体を得た。

室温まで完全に冷却した固化体をカッターミル（オリエント社製）で粗粉

砕し、最終的に高圧粉碎機（商品名：ナノジェットマイザー、アイシンナノテクノロジース社製）で粉碎し、平均粒子径 $3.4 \mu\text{m}$ のヒドラジド化合物（以下、実施例 2 のヒドラジド化合物を「T1-5h」と称する。）を製造した。

[0070] 〔実施例 3〕

セバシン酸ジヒドラジド（SDH、大塚化学社製）500 重量部と、ドデカン二酸ジヒドラジド（DDH、大塚化学社製）500 重量部と、酸化アルミニウム（AEROXIDE Al₂O₃、日本アエロジル社製）50 重量部（アルミニウムの含有量が 2.5 質量%）を 5000 ml のセパラブルフラスコに入れ、200℃で加熱し、2 種の結晶性ヒドラジド化合物をほぼ液体の状態となるように溶解させた混合物を得た。この混合物を 200℃で 2 時間恒温処理を行った。

その後、混合物を 200℃に予備加熱したパイレックス（登録商標）製のガラストレイに移し、200℃のオーブンにセットした。そして、熔融混合物を、オーブン中で、1.0℃/分程度の冷却速度で室温まで冷却して、固化体を得た。

室温まで完全に冷却した固化体をカッターミル（オリエント社製）で粗粉碎し、最終的に高圧粉碎機（商品名：ナノジェットマイザー、アイシンナノテクノロジース社製）で粉碎し、平均粒子径 $2.5 \mu\text{m}$ のヒドラジド化合物（以下、実施例 3 のヒドラジド化合物を「C3-2h」と称する。）を製造した。

[0071] 〔実施例 4〕

セバシン酸ジヒドラジド（SDH、大塚化学社製）500 重量部と、ドデカン二酸ジヒドラジド（DDH、大塚化学社製）500 重量部と、酸化アルミニウム（AEROXIDE Al₂O₃、日本アエロジル社製）50 重量部（アルミニウムの含有量が 2.5 質量%）を 5000 ml のセパラブルフラスコに入れ、200℃で加熱し、2 種の結晶性ヒドラジド化合物をほぼ液体の状態となるように溶解させた混合物を得た。この混合物を 200℃で 2 時間

恒温処理を行った。

その後、混合物を200℃に予備加熱したパイレックス（登録商標）製のガラストレイに移し、200℃のオーブンにセットした。そして、熔融混合物を、オーブン中で、200～180℃まで1.0℃/分程度の冷却速度で冷却し、180℃で5時間、結晶を成長させた。さらに、室温まで1.0℃/分の冷却速度で冷却して、固化体を得た。

室温まで完全に冷却した固化体をカッターミル（オリエント社製）で粗粉砕し、最終的に高圧粉砕機（商品名：ナノジェットマイザー、アイシンナノテクノロジース社製）で粉砕し、平均粒子径2.3 μmのヒドラジド化合物（以下、実施例4のヒドラジド化合物を「C3-2h-5Hoid」と称する。）を製造した。

[0072] 〔実施例5〕

セバシン酸ジヒドラジド（SDH、大塚化学社製）500重量部と、ドデカン二酸ジヒドラジド（DDH、大塚化学社製）500重量部と、酸化亜鉛（ZnO、シーアイ化成社製）50重量部（亜鉛の含有量が3.8質量%）を5000mlのセパラブルフラスコに入れ、200℃で加熱し、2種の結晶性ヒドラジド化合物をほぼ液体の状態となるように溶解させた混合物を得た。この混合物を200℃で2時間恒温処理を行った。

その後、混合物を200℃に予備加熱したパイレックス（登録商標）製のガラストレイに移し、200℃のオーブンにセットした。そして、熔融混合物を、オーブン中で、1.0℃/分程度の冷却速度で室温まで冷却して、固化体を得た。

室温まで完全に冷却した固化体をカッターミル（オリエント社製）で粗粉砕し、最終的に高圧粉砕機（商品名：ナノジェットマイザー、アイシンナノテクノロジース社製）で粉砕し、平均粒子径4.3 μmのヒドラジド化合物（以下、実施例5のヒドラジド化合物を「E3-2h」と称する。）を製造した。

[0073] 〔実施例6〕

セバシン酸ジヒドラジド（SDH、大塚化学社製）500重量部と、ドデカン二酸ジヒドラジド（DDH、大塚化学社製）500重量部と、酸化スズ（ SnO_2 、シーアイ化成社製）50重量部（スズの含有量が3.7質量%）を5000mlのセパラブルフラスコに入れ、200℃で加熱し、2種の結晶性ヒドラジド化合物をほぼ液体の状態となるように溶解させた混合物を得た。この混合物を200℃で2時間恒温処理を行った。

その後、混合物を200℃に予備加熱したパイレックス（登録商標）製のガラストレイに移し、200℃のオープンにセットした。そして、熔融混合物を、オープン中で、1.0℃/分程度の冷却速度で室温まで冷却して、固化体を得た。

室温まで完全に冷却した固化体をカッターミル（オリエント社製）で粗粉碎し、最終的に高圧粉碎機（商品名：ナノジェットマイザー、アイシンナノテクノロジース社製）で粉碎し、平均粒子径3.5 μm のヒドラジド化合物（以下、実施例6のヒドラジド化合物を「F3-2h」と称する。）を製造した。

[0074] [実施例7]

セバシン酸ジヒドラジド（SDH、大塚化学社製）500重量部と、ドデカン二酸ジヒドラジド（DDH、大塚化学社製）500重量部と、酸化ビスマス（酸化ビスマスA、新日本金属社製）50重量部（ビスマスの含有量が4.3質量%）を5000mlのセパラブルフラスコに入れ、200℃で加熱し、2種の結晶性ヒドラジド化合物をほぼ液体の状態となるように溶解させた混合物を得た。この混合物を200℃で2時間恒温処理を行った。

その後、混合物を200℃に予備加熱したパイレックス（登録商標）製のガラストレイに移し、200℃のオープンにセットした。そして、熔融混合物を、オープン中で、1.0℃/分程度の冷却速度で室温まで冷却して、固化体を得た。

室温まで完全に冷却した固化体をカッターミル（オリエント社製）で粗粉碎し、最終的に高圧粉碎機（商品名：ナノジェットマイザー、アイシンナノ

テクノロジース社製)で粉碎し、平均粒子径 $2.6\mu\text{m}$ のヒドラジド化合物(以下、実施例7のヒドラジド化合物を「G3-2h」と称する。)を製造した。

[0075] [実施例8]

セバシン酸ジヒドラジド(SDH、大塚化学社製)500重量部と、ドデカン二酸ジヒドラジド(DDH、大塚化学社製)500重量部と、水酸化コバルト(田中化学研究所社製)50重量部(コバルトの含有量が2.0質量%)を5000mlのセパラブルフラスコに入れ、200℃で加熱し、2種の結晶性ヒドラジド化合物をほぼ液体の状態となるように溶解させた混合物を得た。この混合物を200℃で2時間恒温処理を行った。

その後、混合物を200℃に予備加熱したパイレックス(登録商標)製のガラストレーに移し、200℃のオーブンにセットした。そして、熔融混合物を、オーブン中で、1.0℃/分程度の冷却速度で室温まで冷却して、固化体を得た。

室温まで完全に冷却した固化体をカッターミル(オリエント社製)で粗粉碎し、最終的に高圧粉碎機(商品名:ナノジェットマイザー、アイシンナノテクノロジース社製)で粉碎し、平均粒子径 $3.3\mu\text{m}$ のヒドラジド化合物(以下、実施例8のヒドラジド化合物を「hX3-2h」と称する。)を製造した。

[0076] [実施例9]

セバシン酸ジヒドラジド(SDH、大塚化学社製)500重量部と、ドデカン二酸ジヒドラジド(DDH、大塚化学社製)500重量部と、水酸化ニッケル(田中化学研究所社製)50重量部(ニッケルの含有量が2.2質量%)を5000mlのセパラブルフラスコに入れ、200℃で加熱し、2種の結晶性ヒドラジド化合物をほぼ液体の状態となるように溶解させた混合物を得た。この混合物を200℃で2時間恒温処理を行った。

その後、混合物を200℃に予備加熱したパイレックス(登録商標)製のガラストレーに移し、200℃のオーブンにセットした。そして、熔融混合

物を、オープン中で、1. 0℃/分程度の冷却速度で室温まで冷却して、固化体を得た。

室温まで完全に冷却した固化体をカッターミル（オリエント社製）で粗粉碎し、最終的に高圧粉碎機（商品名：ナノジェットマイザー、アイシンナノテクノロジース社製）で粉碎し、平均粒子径2. 6 μm のヒドラジド化合物（以下、実施例9のヒドラジド化合物を「h Y 3-2 h」と称する。）を製造した。

[0077] [実施例10]

セバシン酸ジヒドラジド（SDH、大塚化学社製）500重量部と、ドデカン二酸ジヒドラジド（DDH、大塚化学社製）500重量部と、水酸化ジルコニウム（水酸化ジルコニウム999-D、新日本金属社製）50重量部（ジルコニウムの含有量が2. 6質量%）を5000mlのセパラブルフラスコに入れ、200℃で加熱し、2種の結晶性ヒドラジド化合物をほぼ液体の状態となるように溶解させた混合物を得た。この混合物を200℃で2時間恒温処理を行った。

その後、混合物を200℃に予備加熱したパイレックス（登録商標）製のガラストレイに移し、200℃のオープンにセットした。そして、熔融混合物を、オープン中で、1. 0℃/分程度の冷却速度で室温まで冷却して、固化体を得た。

室温まで完全に冷却した固化体をカッターミル（オリエント社製）で粗粉碎し、最終的に高圧粉碎機（商品名：ナノジェットマイザー、アイシンナノテクノロジース社製）で粉碎し、平均粒子径2. 9 μm のヒドラジド化合物（以下、実施例10のヒドラジド化合物を「h Z 3-2 h」と称する。）を製造した。

[0078] <1種類の結晶性ヒドラジド化合物及び金属元素>

[実施例11]

セバシン酸ジヒドラジド（SDH、大塚化学社製）1000重量部と、酸化アルミニウム（AEROXIDE Al₂O₃、日本アエロジル社製）50

重量部（アルミニウムの含有量が2.5質量%）を5000mlのセパラルフラスコに入れ、200℃で加熱し、2種の結晶性ヒドラジド化合物をほぼ液体の状態となるように溶解させた混合物を得た。この混合物を200℃で2時間恒温処理を行った。

その後、混合物を200℃に予備加熱したパイレックス（登録商標）製のガラストレイに移し、200℃のオープンにセットした。そして、熔融混合物を、オープン中で、1.0℃/分程度の冷却速度で室温まで冷却して、固化体を得た。

室温まで完全に冷却した固化体をカッターミル（オリエント社製）で粗粉碎し、最終的に高圧粉碎機（商品名：ナノジェットマイザー、アイシンナノテクノロジース社製）で粉碎し、平均粒子径3.4 μm のヒドラジド化合物（以下、実施例11のヒドラジド化合物を「S-C3-2h」と称する。）を製造した。

[0079] <3種類の結晶性ヒドラジド化合物及び金属元素>

〔実施例12〕

セバシン酸ジヒドラジド（SDH、大塚化学社製）300重量部と、ドデカン二酸ジヒドラジド（DDH、大塚化学社製）300重量部と、イソフタル酸ジヒドラジド（IDH、大塚化学社製）300重量部と、酸化アルミニウム（AEROXIDE Al₂O₃、日本アエロジル社製）45重量部（アルミニウムの含有量が2.5質量%）を5000mlのセパラルフラスコに入れ、200℃で加熱し、3種類の結晶性ヒドラジド化合物をほぼ液体の状態となるように溶解させた混合物を得た。この混合物を200℃で2時間恒温処理を行った。

その後、混合物を200℃に予備加熱したパイレックス（登録商標）製のガラストレイに移し、200℃のオープンにセットした。そして、熔融混合物を、オープン中で、1.0℃/分程度の冷却速度で室温まで冷却して、固化体を得た。

室温まで完全に冷却した固化体をカッターミル（オリエント社製）で粗粉

砕し、最終的に高圧粉碎機（商品名：ナノジェットマイザー、アイシンナノテクノロジース社製）で粉碎し、平均粒子径 $3.0\ \mu\text{m}$ のヒドラジド化合物（以下、実施例 12 のヒドラジド化合物を「DSI-111C3-2h」と称する。）を製造した。

[0080] [比較例 1]

市販のセバシン酸ジヒドラジド（SDH、大塚化学社製）を比較例 1 とした。

[0081] [比較例 2]

市販のドデカン二酸ジヒドラジド（DDH、大塚化学社製）を比較例 2 とした。

[0082] [比較例 3]

セバシン酸ジヒドラジド（SDH、大塚化学社製）500 重量部と、ドデカン二酸ジヒドラジド（DDH、大塚化学社製）500 重量部とを混合したもの（以下、「SD55」と称する。）を比較例 3 とした。

[0083] [比較例 4]

比較例 3 の混合物を 200°C まで加熱し、混合物を液状に融解した後、実施例 4 と同様にして、比較例 4 のヒドラジド化合物を得た。

[0084] 実施例 1～12 及び比較例 1～2、4 のヒドラジド化合物の X 線回折スペクトル、実施例 1～12 及び比較例 1～3 の DSC 曲線、実施例 1～12 の液安定性を次の方法で測定した。また、実施例 1～12 及び比較例 1～3 の測定結果を液安定性、融点、融解熱を表 1 に示す。

[0085] [X 線回折スペクトル]

X 線回折装置（製品名：XRD-6100、島津製作所社製）を用いて、X 線出力電圧： 40.0KV 、X 線出力電流： 40.0mA 、スキャンステップ幅： 0.02 度で測定した。

[0086] [示差走査熱量測定（DSC）]

示差走査熱量測定装置（Pyris 6 DSC、パーキンエルマー社製）を用いて、測定試料であるヒドラジド化合物をアルミ製の容器に封入して、融

解による吸熱の最大ピーク温度を融点として求めた。また、吸熱のピーク面積を融解熱として求めた。

[0087] [液安定性]

実施例 1 ～ 12 のヒドラジド化合物を熱硬化剤として用いて、このヒドラジド化合物 15 重量部と、ビスフェノール A 型エポキシアクリル樹脂（KR-850CRP、KSM社製）100 重量部とを配合し、樹脂組成物を製造した。なお、ビスフェノール A 型エポキシアクリル樹脂は、エポキシ基 1 当量に対して、アクリロイル基が 1 当量であった。この樹脂組成物が 25℃となるように恒温処理し、RE-105U 型粘度計（東機産業社製）に 3° × R7.7 コーンロータを取り付け、対象となる樹脂組成物 0.15 ml をコーンロータ内にセットし、2.5 rpm で 25℃の樹脂組成物の粘度を測定した。測定対象とした樹脂組成物を 25℃で 1 週間静置し、1 週間後の該樹脂組成物の粘度を上記方法で測定し、初期の粘度から 1 週間後の粘度の変化率（%/week）を算出した。測定レンジオーバーした場合は、測定不可とした。なお、測定レンジオーバーの基準は、1, 200, 000 mPa・s である。

[0088] [表1]

		液安定性 (%/week)	融解熱 (J/g)	融点 (°C)
実施例1	T1-2h	769.7	139.587	139.825
実施例2	T1-5h	55.6	88.590	113.624
実施例3	C3-2h	569.3	114.985	133.222
実施例4	C3-2h-5Hold	9.6	54.012	184.480
実施例5	E3-2h	8.5	37.044	174.224
実施例6	F3-2h	33.6	139.627	157.456
実施例7	G3-2h	77.3	140.557	134.056
実施例8	hX3-2h	10.8	51.444	208.665
実施例9	hY3-2h	91.3	98.501	146.775
実施例10	hZ3-2h	171.0	150.076	131.417
実施例11	S-C3-2h	14.8	80.104	200.163
実施例12	DSI-111C3-2h	38.6	38.317	63.858
比較例1	SDH	-	339.669	195.922
比較例2	DDH	-	295.923	193.401
比較例3	SD55	-	326.850	181.107
比較例4	N-2h-5Hold	143.0	137.500	139.530

[0089] 図1～12に示すように、実施例1～12のヒドラジド化合物は、CuK α 線（波長1.541 Å）に対するX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角度 2θ （誤差 $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の $5.5 \sim 7.5^\circ$ の範囲にピークが現れた。一方、図13、14に示すように、比較例1、2の原料の1種類の結晶性ヒドラジド化合物は、ブラッグ角度 2θ （誤差 $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の 10° 以下の最大強度ピークが、ブラッグ角度 2θ （誤差 $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の $4.0 \sim 5.0^\circ$ の範囲に現われた。実施例1～12のヒドラジド化合物は、1種類の結晶性ヒドラジド化合物と比較して、ブラッグ角度 2θ （誤差 $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の 10° 以下の最大強度ピークが、格子間距離の短いブラッグ角 $5.5 \sim 7.5^\circ$ の範囲にシフトしている。

なお、図10においてブラッグ角度 2θ （誤差 $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の 2° 付近に現われているピークは散乱光であり、X線回折由来のピークではない。

[0090] 図1～12及び表1に示す結果から、実施例1～12のヒドラジド化合物は、少なくとも一部の結晶性ヒドラジド化合物と金属元素が錯体を形成していると推測される。

また、実施例1～12のヒドラジド化合物は、比較例1、2の原料の1種類の結晶性ヒドラジド化合物と比較して、ブラッグ角度 2θ （誤差 $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の $5.5 \sim 7.5^\circ$ の範囲に現われるピークの強度が小さくなっており、全体的に非晶質の割合が多くなっていると推測される。

さらに、実施例1～12のヒドラジド化合物は、ブラッグ角度 2θ （誤差 $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の $20.0 \sim 25.0^\circ$ の範囲に現われるピークが、比較例1、2の原料の1種類の結晶性ヒドラジド化合物のピークと比較して、ブロードになっている。この結果から、実施例1～12のヒドラジド化合物は、少なくとも一部が錯体を形成すると共に、非晶状態と結晶状態が混在している部分結晶化合物であると考えられる。

なお、図15に示すように、比較例4の2種類の結晶性ヒドラジド化合物は、ブラッグ角度 2θ （誤差 $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の 10° 以下の最大強度ピークが、 5.5° の方向にシフトしていたが、金属元素を含んでいないので、

ヒドラジド化合物と金属元素の錯体形成に由来するピークではない。

[0091] また、図16～図30のDSC曲線及び表1に示すように、実施例1、2、3、5～7、9、10、12のヒドラジド化合物は、比較例1～3のヒドラジド化合物と比較して融点が低くなっていた。また、実施例1～12のヒドラジド化合物は、比較例1～3のヒドラジド化合物と比較して、いずれも融解熱が45%以上小さくなった。

この結果から、実施例1～12のヒドラジド化合物を熱硬化剤として用いた場合は、硬化温度の低温化及び硬化時間の短縮化が可能である。

また、実施例1～12のヒドラジド化合物は、恒温処理の条件（時間、温度等）を変化させることにより、液安定性の数値も変化させることが可能である。なお、比較例4の融解熱（J/g）は、同一の恒温処理を行った実施例4よりも液安定性が向上していなかった。

ヒドラジド化合物を熱硬化剤として用いる場合は、硬化させる樹脂等によって、恒温処理の条件を変化させることにより、好適な熱硬化剤として使用し得るヒドラジド化合物を形成することが可能である。ヒドラジド化合物を熱硬化剤として用いる場合は、液安定性が、好ましくは80%/week以下、より好ましくは50%/week以下、さらに好ましくは30%/weekとなるように、ヒドラジド化合物を形成する。

[0092] <恒温処理時間の異なるヒドラジド化合物>

〔実施例13〕

セバシン酸ジヒドラジド（SDH、大塚化学社製）500重量部と、ドデカン二酸ジヒドラジド（DDH、大塚化学社製）500重量部と、酸化アルミニウム（AEROXIDE Al₂O₃、日本アエロジル社製）50重量部（アルミニウムの含有量が2.5質量%）を5000mlのセパラブルフラスコに入れ、200℃に加熱した。2種の結晶性ヒドラジド化合物が完全に溶融したのを確認し、溶融混合物を得た。この溶融混合物を200℃で0～3時間恒温処理を行い、0、1、2、3時間ごとにサンプリングし、自然冷却を行い、ヒドラジド化合物を得た。各ヒドラジド化合物を、それぞれ、実

実施例 13-1 (C3-b12-0h、図 31) 実施例 13-2 (C3-b12-1h、図 32)、実施例 13-3 (C3-b12-2h、図 33)、実施例 13-4 (C3-b12-3h、図 34) と称する。

[0093] [実施例 14]

セバシン酸ジヒドラジド (SDH、大塚化学社製) 500 重量部と、ドデカン二酸ジヒドラジド (DDH、大塚化学社製) 500 重量部と、酸化チタン (AEROXIDE AluC、日本アエロジル社製) 20 重量部 (チタンの含有量が 1.2 質量%) を 5000 ml のセパラブルフラスコに入れ、200°C に加熱した。2 種の結晶性ヒドラジド化合物が完全に溶融したのを確認し、溶融混合物を得た。この溶融混合物を 200°C で 0~5 時間恒温処理を行い、0、1、2、4、5 時間ごとにサンプリングし、自然冷却を行い、ヒドラジド化合物を得た。各ヒドラジド化合物を、それぞれ、「T1-b5S-0h」、「T1-b5S-1h」、「T1-b5S-2h」、「T1-b5S-4h」、「T1-b5S-5h」と称する。

[0094] 実施例 13 の各ヒドラジド化合物の X 線回折スペクトルを上記の方法で測定した。結果を図 31~34 に示す。実施例 14 の各ヒドラジド化合物の FT-IR を次の方法で測定した。結果を図 35 に示す。また、実施例 1 について、恒温処理中に発生したガスを捕集し、ガスの成分を $^1\text{H-NMR}$ で測定した。結果を図 36 に示す。また、図示を省略したが、実施例 13 及び 14 の DSC 曲線も測定した。

[0095] [FT-IR]

Spectrum One (パーキンエルマー社製) を用いて、FT-IR を測定した。

[0096] [$^1\text{H-NMR}$]

$^1\text{H-NMR}$ は JNM-ECA600 (日本電子社製) を用いて、サンプル 50 μl をアセトン- d_6 (重水素化率 99.9% 以上) 500 μl に溶かしたものを 25°C で測定した。

[0097] 図 31~34 に示すように、実施例 13 のヒドラジド化合物は、恒温処理

0時間では、ブラッグ角度 2θ （誤差 $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の 5.0° 付近にあったピークが、恒温処理の時間が長くなるほど、ブラッグ角度 2θ （誤差 $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の $5.5 \sim 7.5^\circ$ の範囲の面格子間隔の狭い方にシフトしていく傾向が確認できた。この結果から、実施例13のヒドラジド化合物は、恒温処理の時間が長くなる程、結晶性ヒドラジド化合物と金属元素が錯体を形成する割合が多くなると推測される。

また、恒温処理の時間が長くなるほど、ブラッグ角度 2θ （誤差 $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の $23.0 \sim 24.0^\circ$ の範囲に現われるピーク強度が減少した。

[0098] 図示を省略したが、実施例13及び14のヒドラジド化合物のDSC曲線を測定したところ、実施例13及び14のヒドラジド化合物の融解熱は、比較例1～3の原料の結晶性ヒドラジド化合物（SDH、DDH、SD55）の融解熱と比較して、70%以下と小さくなっていた。また、実施例13及び14のヒドラジド化合物の融解熱は、恒温処理時間が長くなるほど、融解熱が小さくなる傾向が見られた。さらに、実施例13及び14のヒドラジド化合物の曲線パターンが恒温処理時間が長くなるほど、ブロードになる傾向があるため、全体的に非晶質の割合が多くなっていると推測される。

[0099] 図35に示すように、実施例14のヒドラジド化合物は、恒温処理の時間が長くなるほど、波長 3300 cm^{-1} 付近のNH伸縮振動に由来するピークは小さくなる。一方、波長 $2800 \sim 3000\text{ cm}^{-1}$ の範囲のCH伸縮振動に由来するピークの変化はほとんど見られない。

図36に示すように、ヒドラジド化合物の製造時に発生したガスの $^1\text{H-NMR}$ のチャートは、 2.9592 ppm にピークが現れる。このピークは、水（ H_2O ）を表すピークである。

図35及び図36に示す結果からも、実施例のヒドラジド化合物は、少なくとも一部の原料の結晶性ヒドラジド化合物と金属元素とが錯体を形成していると推測できる。

[0100] <樹脂組成物>

[実施例15]

実施例 1 のヒドラジド化合物 (T 1-2 h) を熱硬化剤として用いて、このヒドラジド化合物 15 重量部と、ビスフェノール A 型エポキシアクリル樹脂 (KR-850CRP、KSM 社製) 100 重量部とを配合し、樹脂組成物を製造した。

[0101] [実施例 16]

実施例 2 のヒドラジド化合物 (T 1-5 h) を熱硬化剤として用いたこと以外は、実施例 15 と同様にして、樹脂組成物を製造した。

[0102] [比較例 5]

比較例 3 の 2 種の結晶性ヒドラジド化合物から得られたヒドラジド化合物 (SD55) を硬化剤として用いたこと以外は、実施例 15 と同様にして、樹脂組成物を製造した。

[0103] [実施例 17]

実施例 1 のヒドラジド化合物 (T 1-2 h) を熱硬化剤として用いて、このヒドラジド化合物 30 重量部と、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (850S、DIC 社製) 100 重量部とを配合し、樹脂組成物を製造した。

[0104] [実施例 18]

実施例 2 のヒドラジド化合物 (T 1-5 h) を熱硬化剤として用いたこと以外は、実施例 17 と同様にして、樹脂組成物を製造した。

[0105] [比較例 6]

比較例 3 の 2 種の結晶性ヒドラジド化合物から得られたヒドラジド化合物 (SD55) を硬化剤として用いたこと以外は、実施例 17 と同様にして、樹脂組成物を製造した。

[0106] [実施例 19]

実施例 1 のヒドラジド化合物 (T 1-2 h) を熱硬化剤として用いて、このヒドラジド化合物 15 重量部と、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (850S、DIC 社製) をアクリル酸で 100% 変性したエポキシアクリル樹脂 100 重量部とを配合し、樹脂組成物を製造した。

[0107] [実施例 20]

実施例 2 のヒドラジド化合物 (T 1 - 5 h) を熱硬化剤として用いたこと以外は、実施例 1 9 と同様にして、樹脂組成物を製造した。

[0108] [比較例 7]

比較例 3 の 2 種の結晶性ヒドラジド化合物から得られたヒドラジド化合物 (S D 5 5) を硬化剤として用いたこと以外は、実施例 1 9 と同様にして、樹脂組成物を製造した。

[0109] 実施例 1 5 ~ 2 0 及び比較例 4 ~ 6 の樹脂組成物の硬化開始温度を、示差走査熱量測定装置 (P y r i s 6 D S C パーキンエルマー社製) を用いて測定した。測定方法は上記と同様である。結果を図 3 7 ~ 4 5 に示す。

[0110] 実施例 1 5 ~ 2 0 及び比較例 5, 6 の樹脂組成物の硬化開始温度を、示差走査熱量測定装置 (P y r i s 6 D S C パーキンエルマー社製) を用いて測定した。測定方法は上記と同様である。結果を図 3 7 ~ 4 5 に示す。

[0111] 図 3 7 に示すように、実施例 1 5 の樹脂組成物は 1 0 5 °C 付近から硬化が開始し、図 3 8 に示すように、実施例 1 6 の樹脂組成物は 9 0 °C 付近から硬化が開始している。一方、図 3 9 に示すように、比較例 5 の樹脂組成物は、1 5 0 °C 付近から硬化が開始している。

実施例 1 5、1 6 の樹脂組成物は、硬化温度が、比較例 5 の樹脂組成物と比較して 3 0 °C 以上の低温化し、反応性が向上していることが確認できた。

[0112] 図 4 0 に示すように、実施例 1 7 の樹脂組成物は 1 2 0 °C 付近から硬化が開始している。また、図 4 1 に示すように、実施例 1 8 の樹脂組成物は 1 0 8 °C 付近から硬化が開始している。一方、図 4 2 に示すように、比較例 5 の樹脂組成物は、1 6 0 °C 付近から硬化が開始している。

実施例 1 7、1 8 の樹脂組成物は、硬化温度が、比較例 6 の樹脂組成物と比較して 3 0 °C 以上の低温化し、反応性が向上していることが確認できた。

[0113] 図 4 3 に示すように、実施例 1 9 の樹脂組成物は 8 0 °C 付近から硬化が開始し、図 4 4 に示すように、実施例 2 0 の樹脂組成物は 8 0 °C 付近から硬化が開始し、図 4 5 に示すように、比較例 7 の樹脂組成物は 1 1 0 °C 付近から硬化が開始している。

実施例 19、20 の樹脂組成物は、硬化温度が、比較例 7 の樹脂組成物と比較して 30℃以上の低温化し、反応性が向上していることが確認できた。

[0114] 本発明のヒドラジド化合物は、恒温処理時間を変化させることによって、目的に応じて好適な液体安定性を発揮する硬化剤として使用することが可能である。恒温処理時間によって、液体安定性の異なる効果を以下のように確認した。

[0115] [比較例 8]

比較例 3 の混合物を 200℃まで加熱し、混合物を液状に融解した後、恒温処理することなく、オープン中で、1.0℃/分程度の冷却速度で室温まで冷却して、固化体を得た。

この固化体を実施例 1 と同様にして、比較例 7 のヒドラジド化合物を得た。

[0116] 実施例 1～4 及び比較例 4、8 の各ヒドラジド化合物について、融解熱（J/g）と、比較例 3（SD55：原料混合物）のヒドラジド化合物の融解熱に対する各ヒドラジド化合物の融解熱の低下率を、表 2 に示す。

[0117] [表 2]

	加熱時間 (h)	融解熱 (J/g)	融解熱の 低下率 (%)
実施例 1 (T1-2h)	2	139.6	57.3
実施例 2 (T1-5h)	5	88.6	72.9
実施例 3 (C3-2h)	2	115.0	64.8
実施例 4 (C3-2h-5Hold)	7	54.0	83.5
比較例 8 (N-S)	0	185.0	43.4
比較例 4 (N-2h-5Hold)	7	137.5	57.9
比較例 3 (原料混合物; SD55)	—	326.9	0.0

[0118] 表 2 に示すように、実施例 1～4 のヒドラジド化合物は、金属元素の種類に関わらず、恒温処理時間が長くなるほど、融解熱が低下し、融解熱の低下率も大きくなった。

一方、比較例のヒドラジド化合物は、恒温処理時間を長くしても、実施例のヒドラジド化合物ほど、融解熱の低下率が大きくならなかった。

即ち、実施例 1～4 のヒドラジド化合物は、比較例 3（原料）のヒドラジ

ド化合物と比べて、融解熱の低下率が57.3~83.5%と大きくなった。なお、比較例4、8についても、恒温処理時間が長くなるほど、融解熱、融解熱の低下率が小さくなる傾向が見られたが、同一の恒温処理時間の実施例4と比較例4を比べると、実施例4の融解熱の低下率は83.5%であるのに対して、比較例4の融解熱の低下率は57.9%と小さかった。

[0119] また、本発明のヒドラジド化合物は、恒温処理時間が長くなるほど、本発明のヒドラジド化合物を硬化剤として用いた樹脂組成物の液安定性は向上する。

同種の金属元素を用いた実施例1及び2、実施例3及び4の液体安定性を比較すると、実施例1に対して、実施例2は液体安定性が92.8%向上した。また、実施例3に対して、実施例4は液体安定性が98.3%向上した。一方、比較例4、8を比較すると、恒温処理時間の長い比較例4に対して、恒温処理時間の短い比較例8の方が却って、液体安定性が低下しており、実施例とは逆の傾向が見られた。

この結果から、本発明のヒドラジド化合物は、ヒドラジド化合物と錯体を形成する金属元素の種類、恒温処理時間、恒温処理温度等によって、好適な硬化剤を形成することが可能であることが確認できた。

産業上の利用可能性

[0120] 本発明のヒドラジド化合物は、不飽和結合を有する樹脂に対して高い活性を有し、かつ安定的に反応することが可能であり、硬化温度の低温化及び硬化時間の短縮が可能であり、ポットライフ的にも安定であるため、熱硬化剤として有用である。そのため、本発明のヒドラジド化合物は、例えば液晶表示装置等の電子部品のシール材や封止剤として用いる樹脂組成物の熱硬化剤として好適に使用できる。

請求の範囲

- [請求項1] 分子内に少なくとも1個のヒドラジド基を有する結晶性ヒドラジド化合物と、該結晶性ヒドラジド化合物と錯体形成可能な金属元素とを含むことを特徴とするヒドラジド化合物。
- [請求項2] Cu K α 線（波長1.541 Å）に対するX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角度 2θ （誤差 $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の $5.5 \sim 7.5^\circ$ の範囲にピークを有する、請求項1に記載のヒドラジド化合物。
- [請求項3] 融点が $60 \sim 240^\circ\text{C}$ である、請求項1又は2に記載のヒドラジド化合物。
- [請求項4] 金属元素がアルミニウム、チタン、スズ、ジルコニウム、亜鉛、鉄、マグネシウム、コバルト、ニッケル、ビスマス、モリブデン、銅、アンチモン、バリウム、ホウ素、マンガン、インジウム、セシウム、ホルミウム、イットリウム、シリコン、カルシウム、銀、ゲルマニウム、及び金よりなる群から選択される少なくとも1種である、請求項1～3のいずれか1項に記載のヒドラジド化合物。
- [請求項5] 金属元素の含有量が、結晶性ヒドラジド化合物と金属元素との合計に対して、 $0.1 \sim 20.0$ 質量%である、請求項1～4のいずれか1項に記載のヒドラジド化合物。
- [請求項6] 2種以上の結晶性ヒドラジド化合物を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載のヒドラジド化合物。
- [請求項7] 二塩基酸ヒドラジド化合物を含む、請求項1～6のいずれか1項に記載のヒドラジド化合物。
- [請求項8] 2種以上の結晶性ヒドラジド化合物が、全て二塩基酸ヒドラジドである、請求項6に記載のヒドラジド化合物。
- [請求項9] 2種以上の結晶性ヒドラジド化合物の合計に対して、1種の結晶性ヒドラジド化合物の含有量が $1 \sim 99$ 質量%である、請求項6又は8に記載のヒドラジド化合物。
- [請求項10] 平均粒子径が $0.5 \sim 20.0 \mu\text{m}$ である、請求項1～9のいずれ

か 1 項に記載のヒドラジド化合物。

[請求項11] 請求項 1 ～ 1 0 に記載のヒドラジド化合物を含む、樹脂用硬化剤。

[請求項12] 請求項 1 1 に記載の硬化剤と、分子内に少なくとも 1 個の不飽和結合を有する樹脂及び／又はエポキシ樹脂とを含む、樹脂組成物。

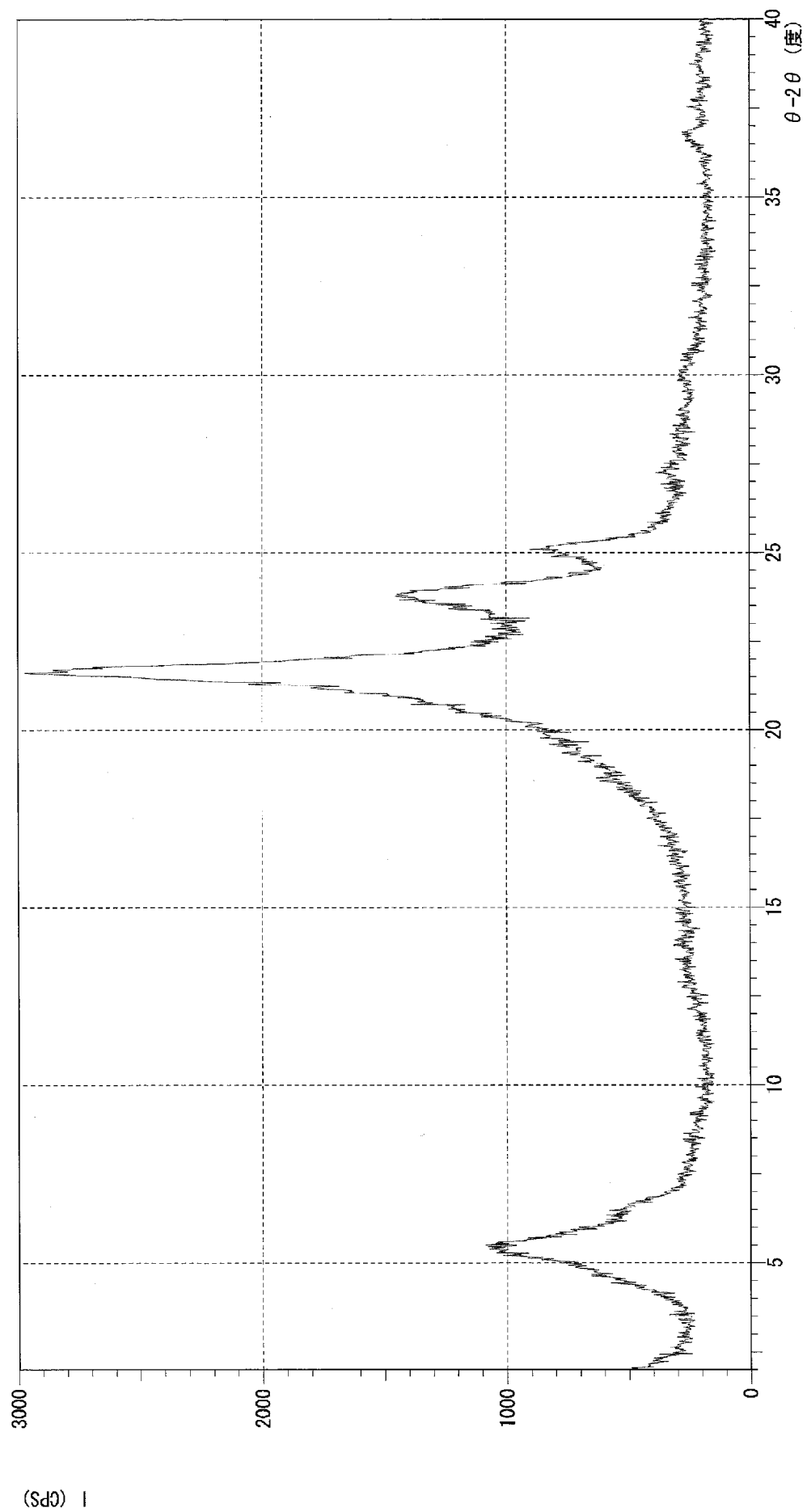
[請求項13] 不飽和結合を有する樹脂が、分子内に少なくとも 1 個の（メタ）アクリロイル基を有する樹脂である、請求項 1 2 に記載の樹脂組成物。

[請求項14] 請求項 1 2 又は 1 3 に記載の樹脂組成物を硬化させてなる、硬化体。

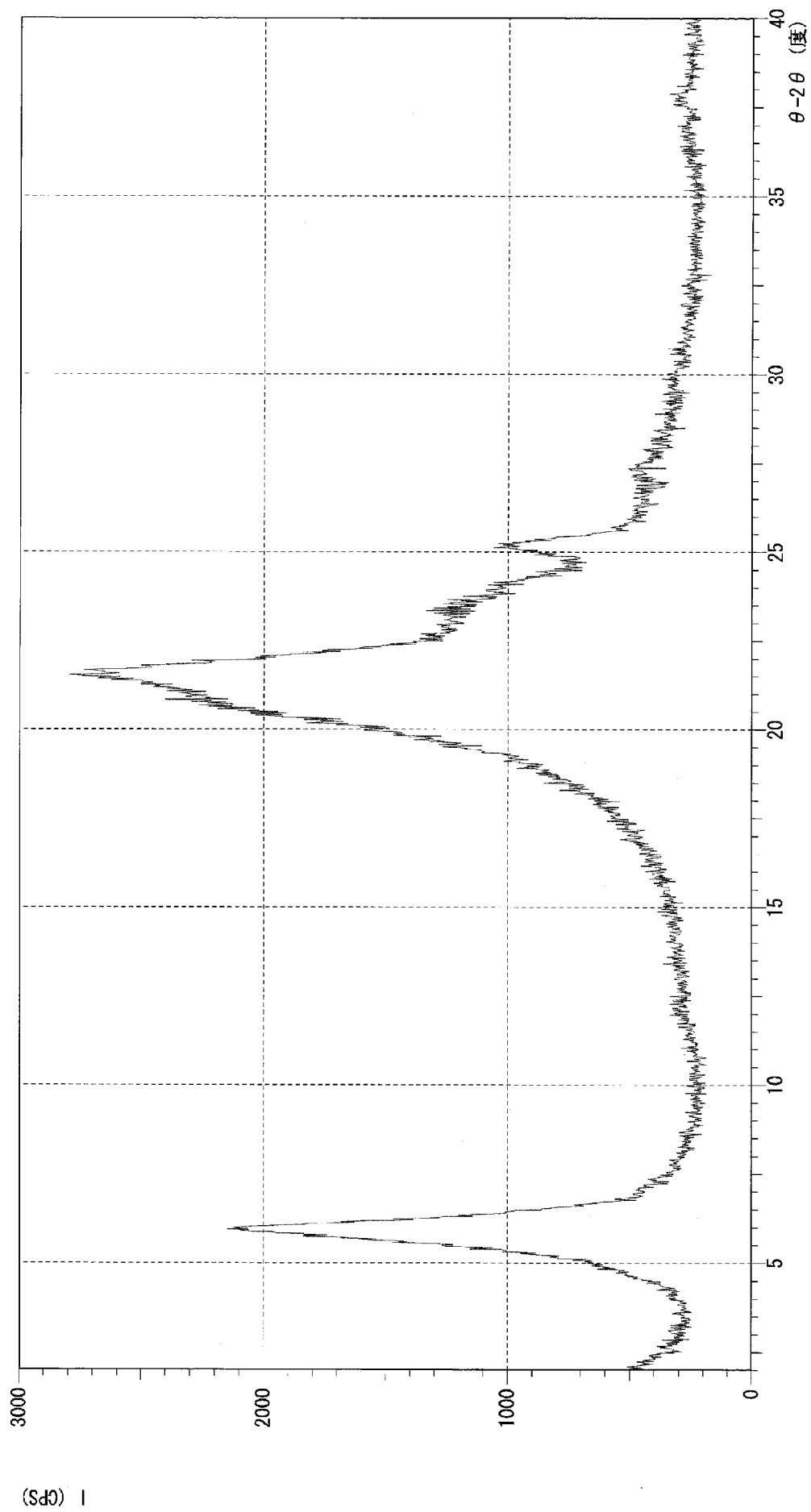
[請求項15] 分子内に少なくとも 1 個のヒドラジド基を有する結晶性ヒドラジド化合物と、この結晶性ヒドラジド化合物と錯形成可能な金属元素とを加熱し、混合物を得る工程と、混合物を恒温処理する工程と、恒温処理後に混合物を冷却して固化体を得る工程とを含むことを特徴とするヒドラジド化合物の製造方法。

[請求項16] 固化体を、平均粒子径が 0. 5 ～ 2 0. 0 μ m の粒子状に粉碎する工程を含む、請求項 1 5 に記載の製造方法。

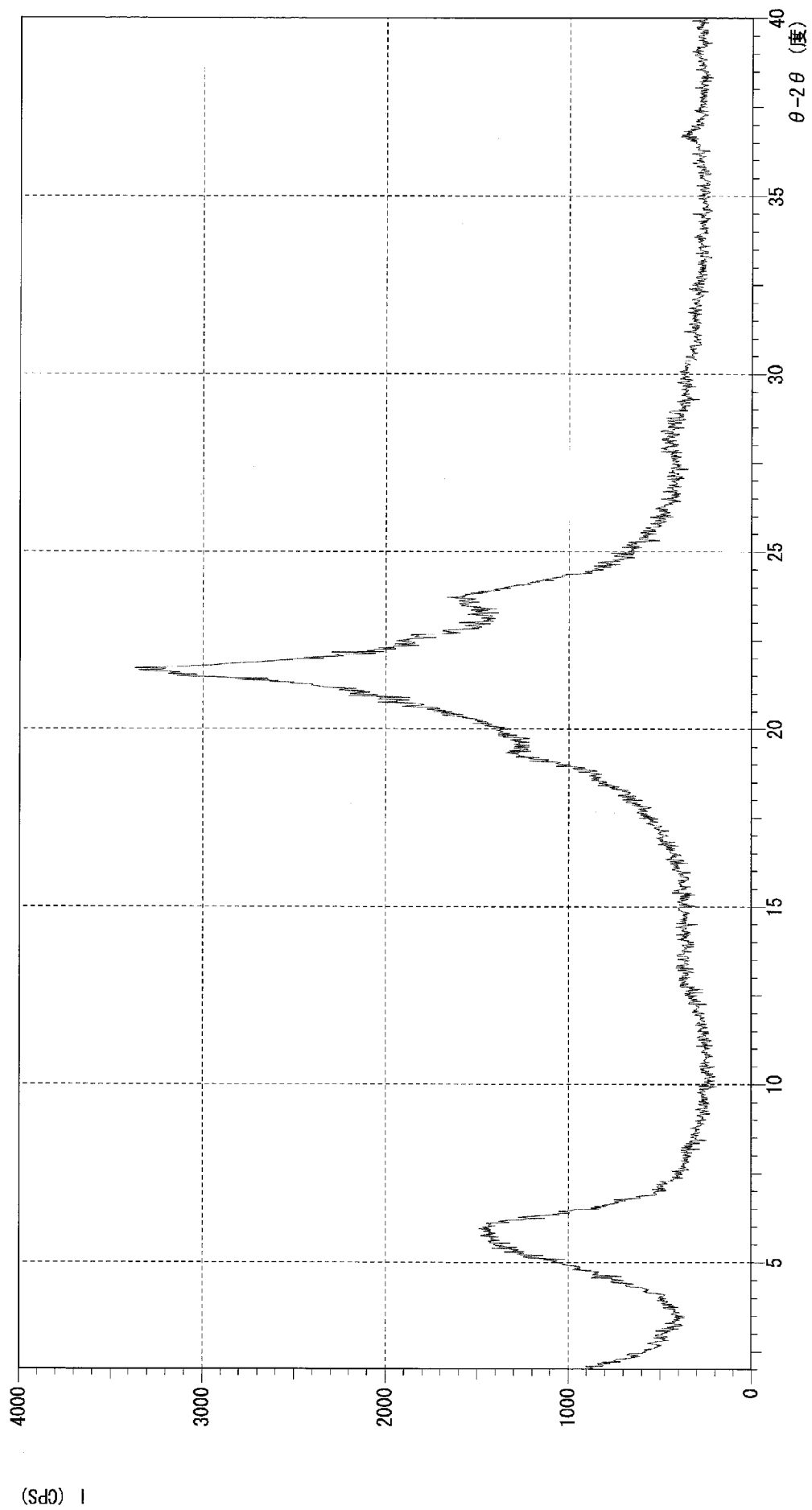
[図1]



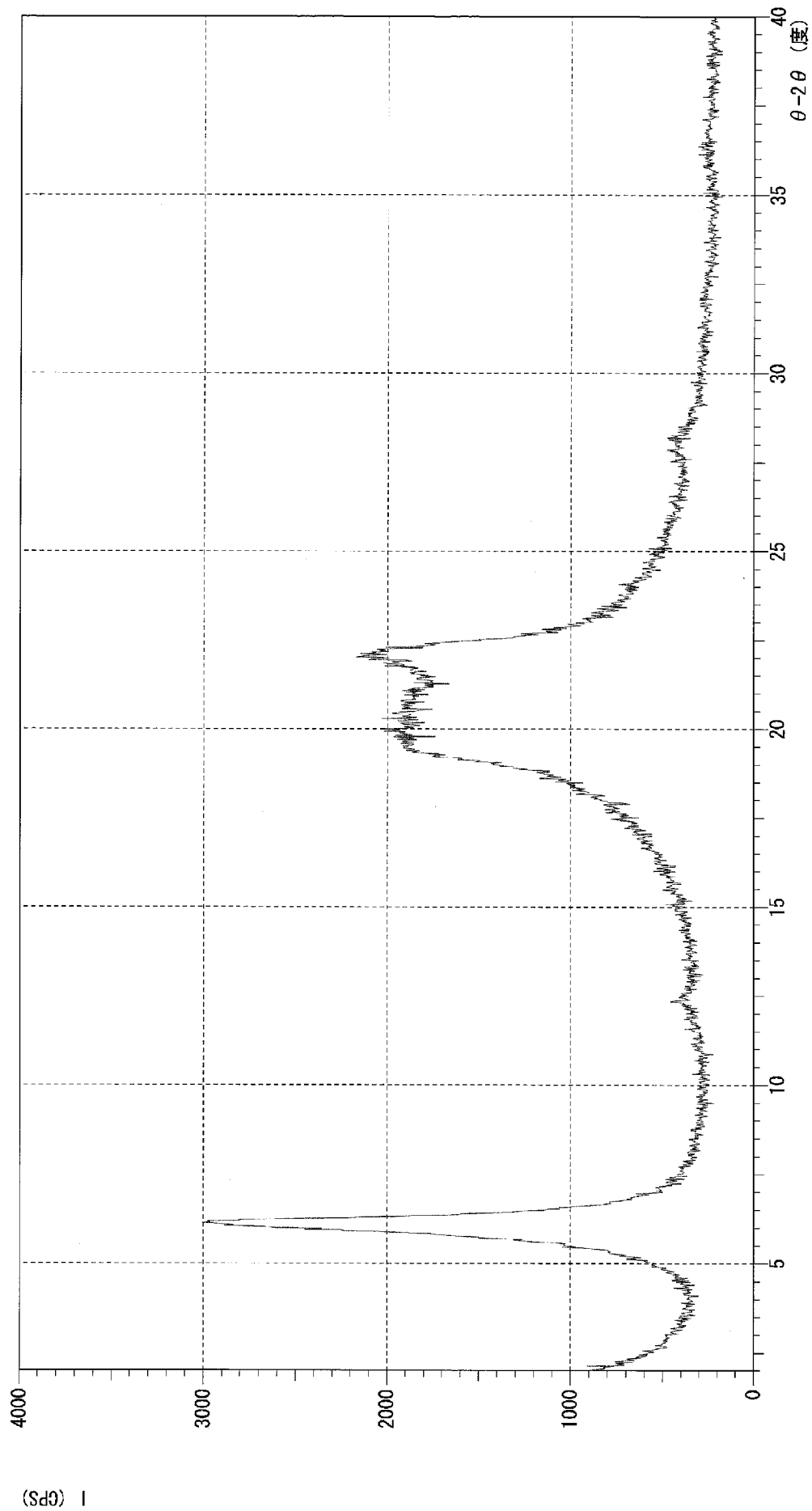
[図2]



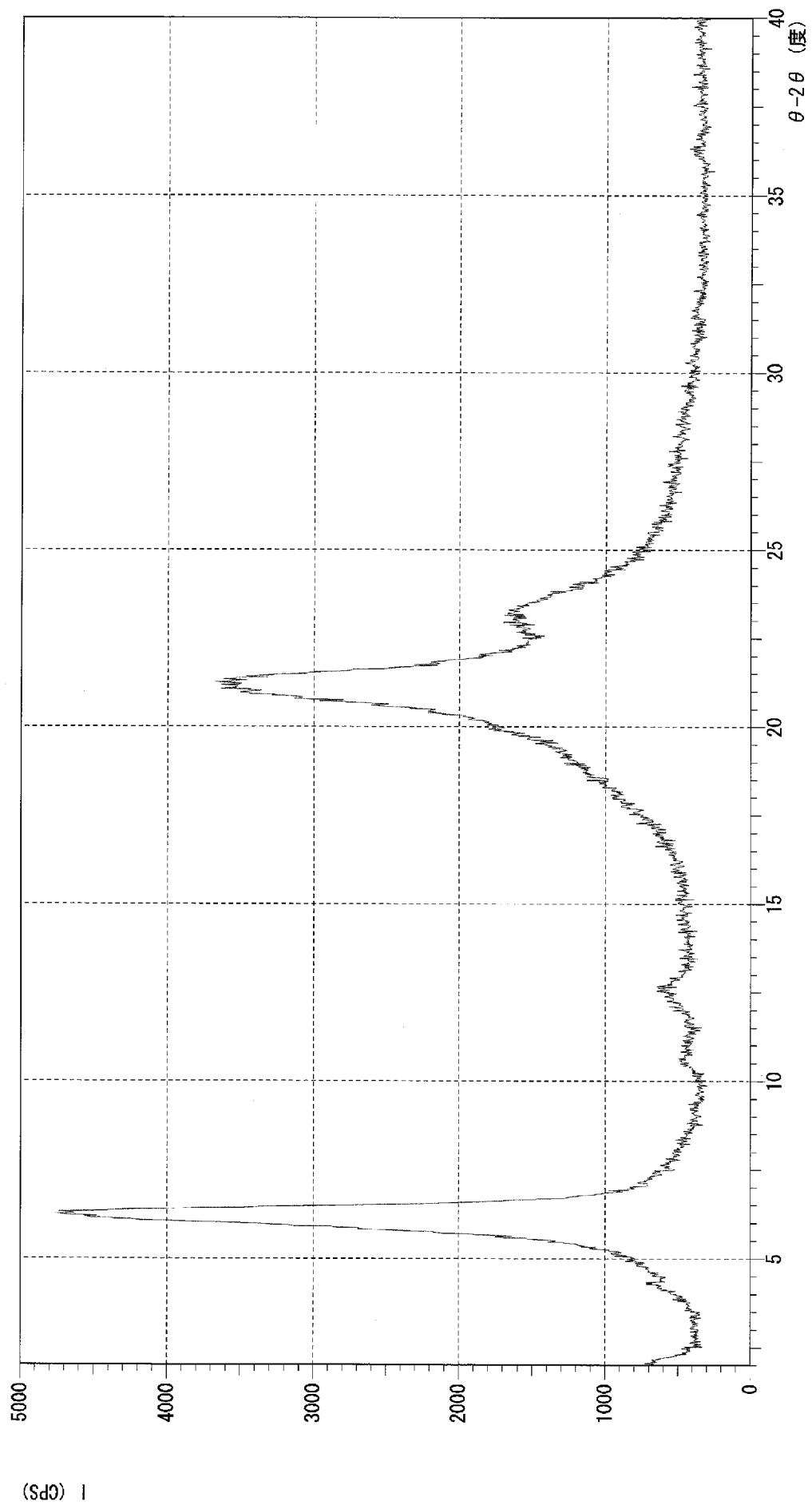
[図3]



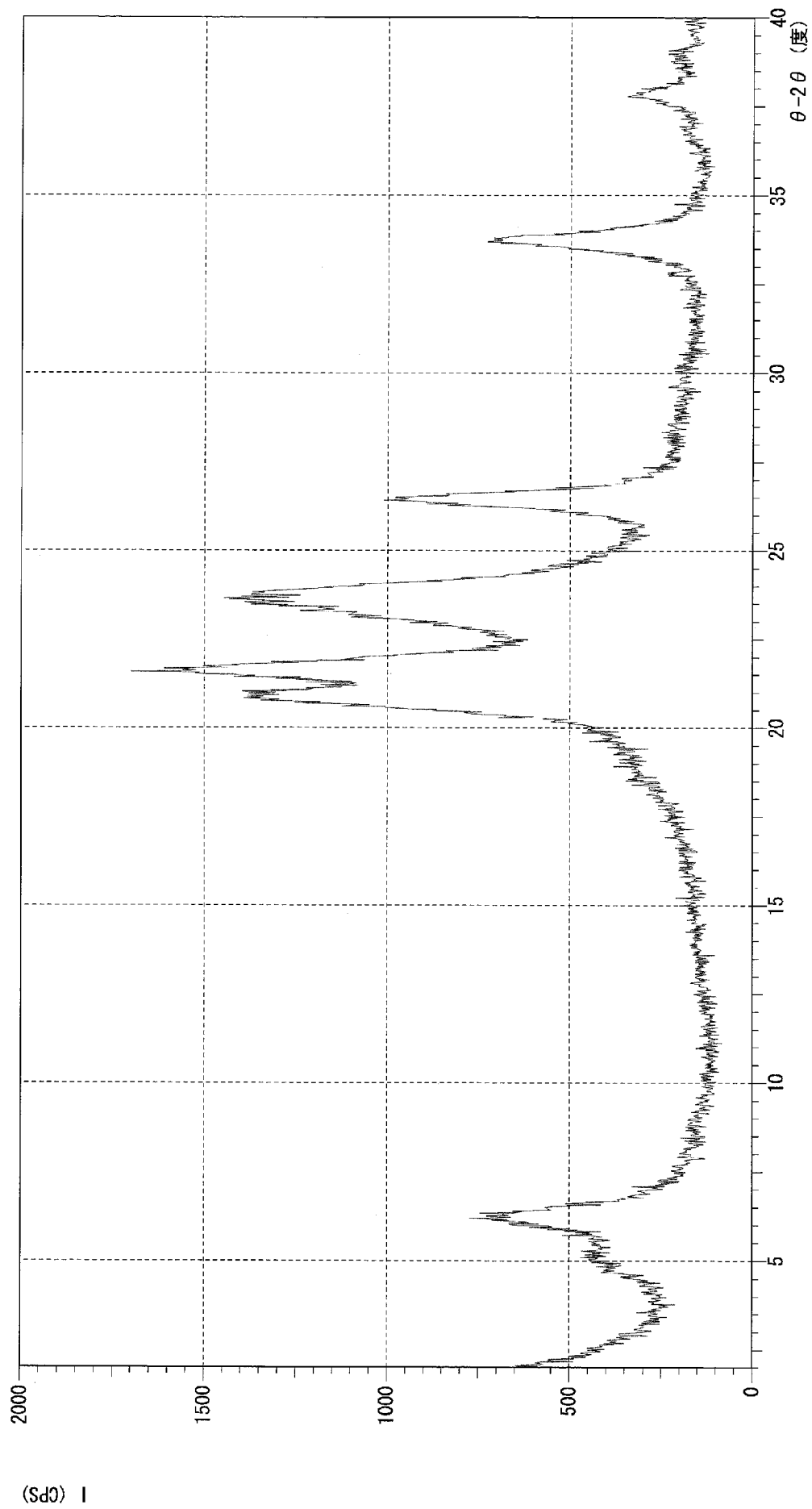
[図4]



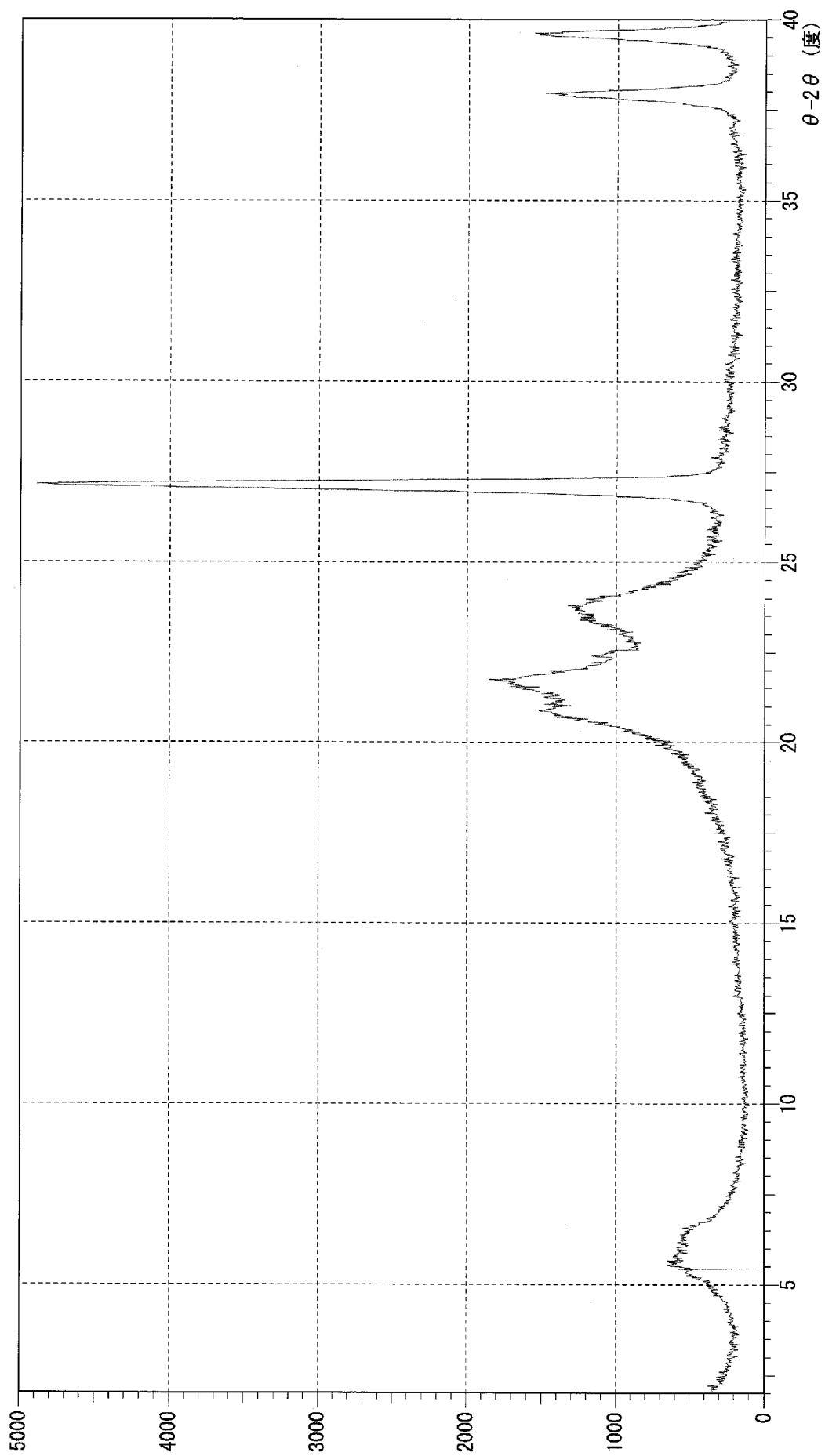
[図5]



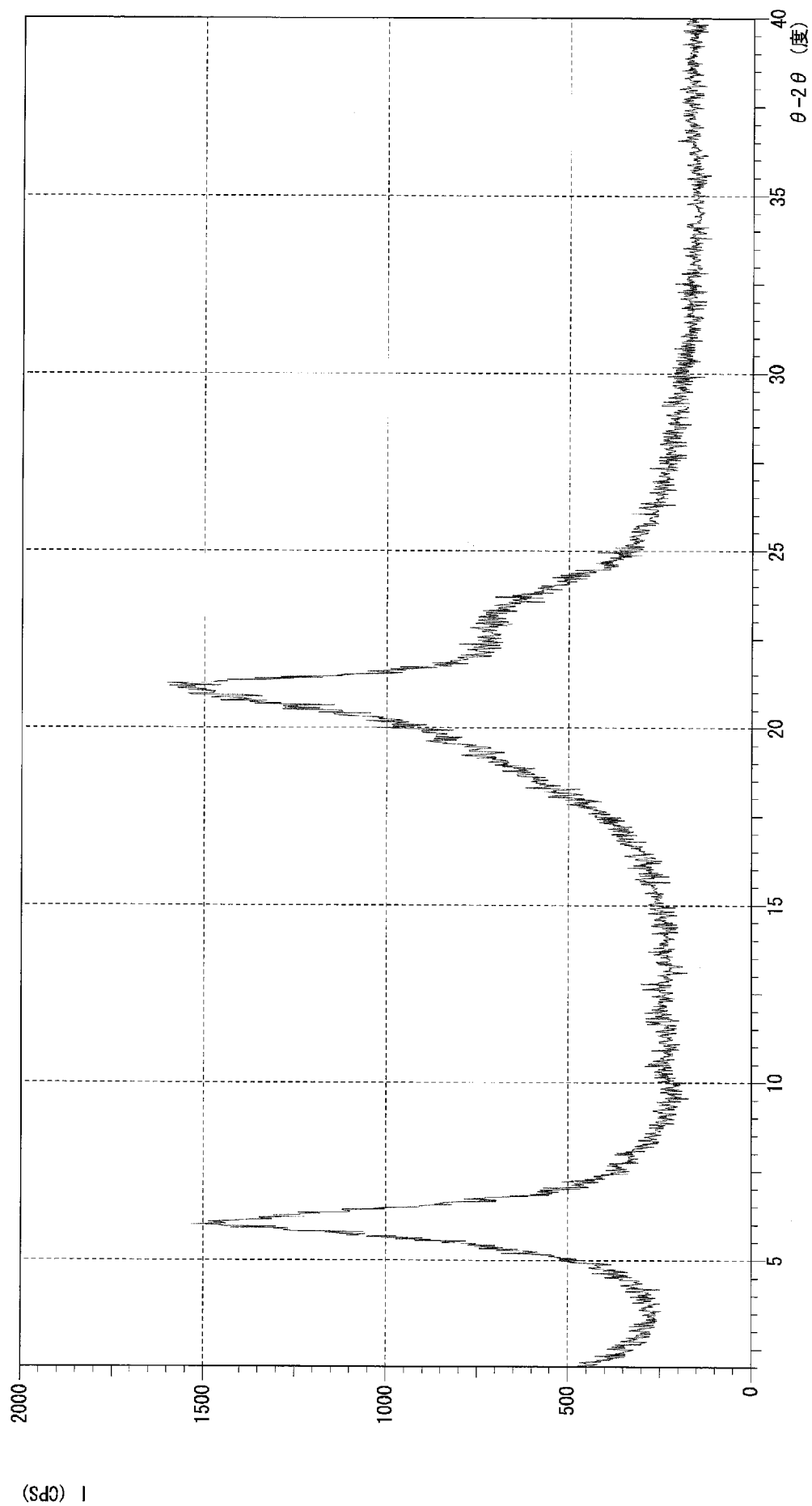
[図6]



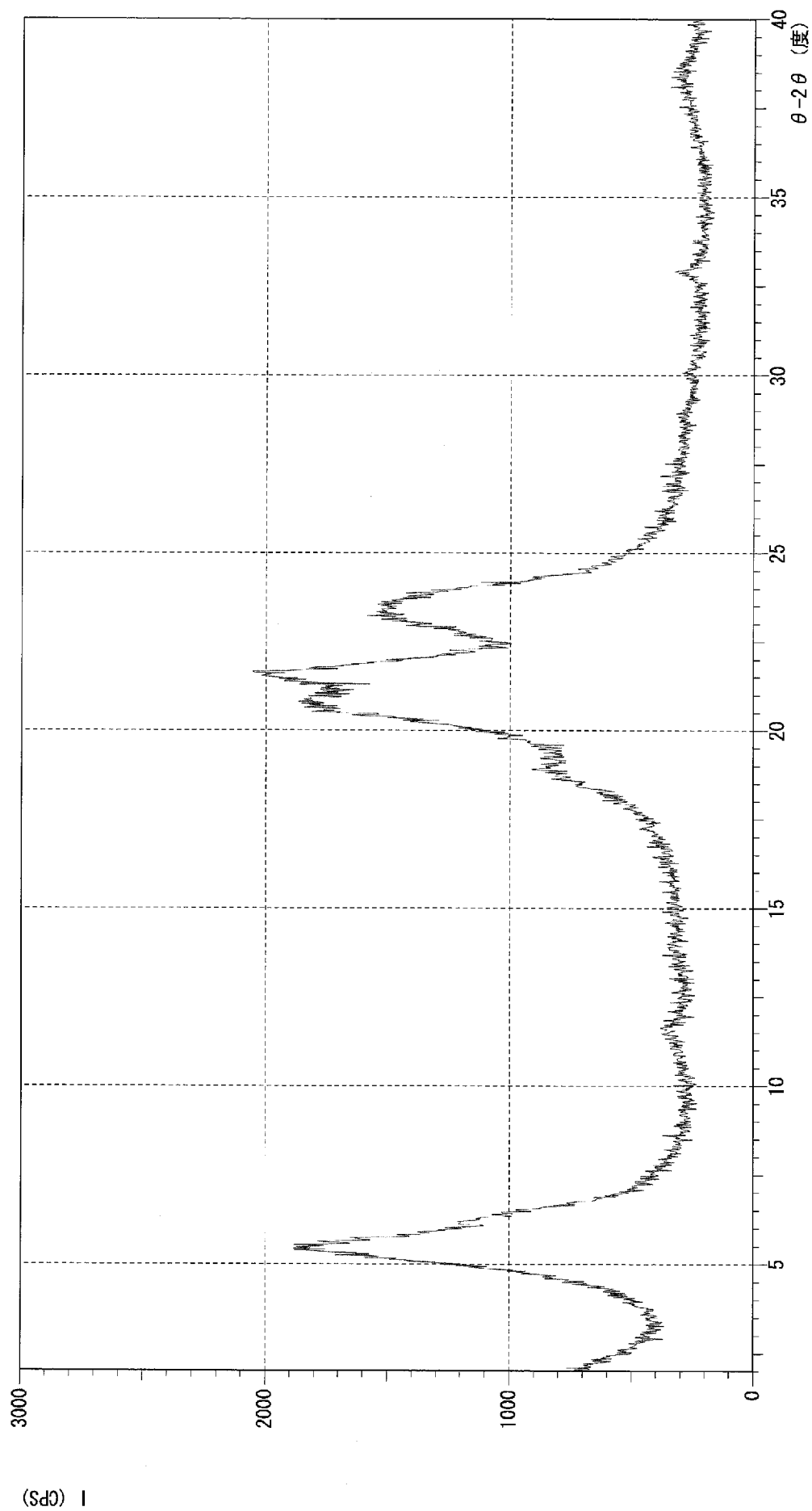
[図7]



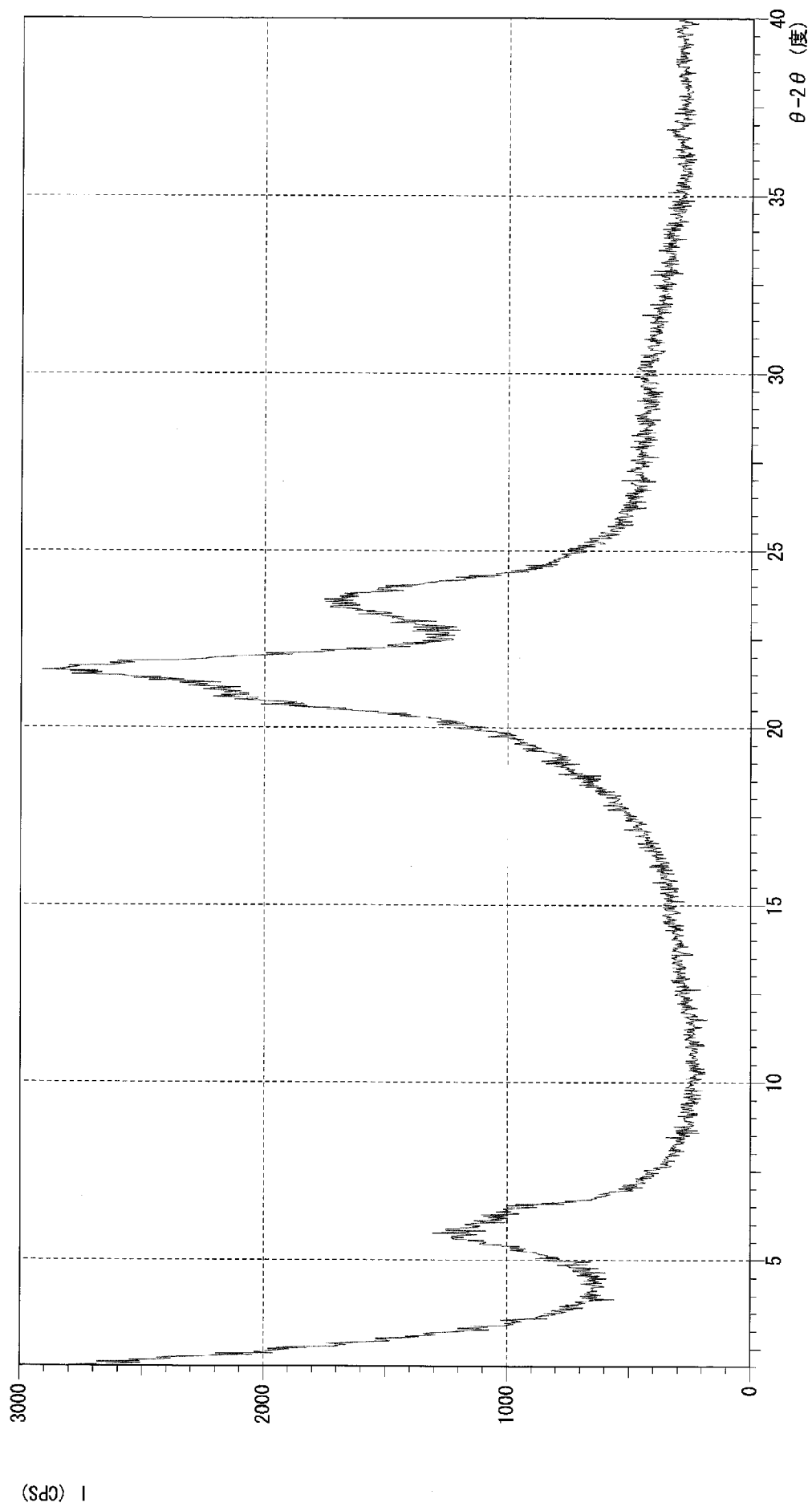
[図8]



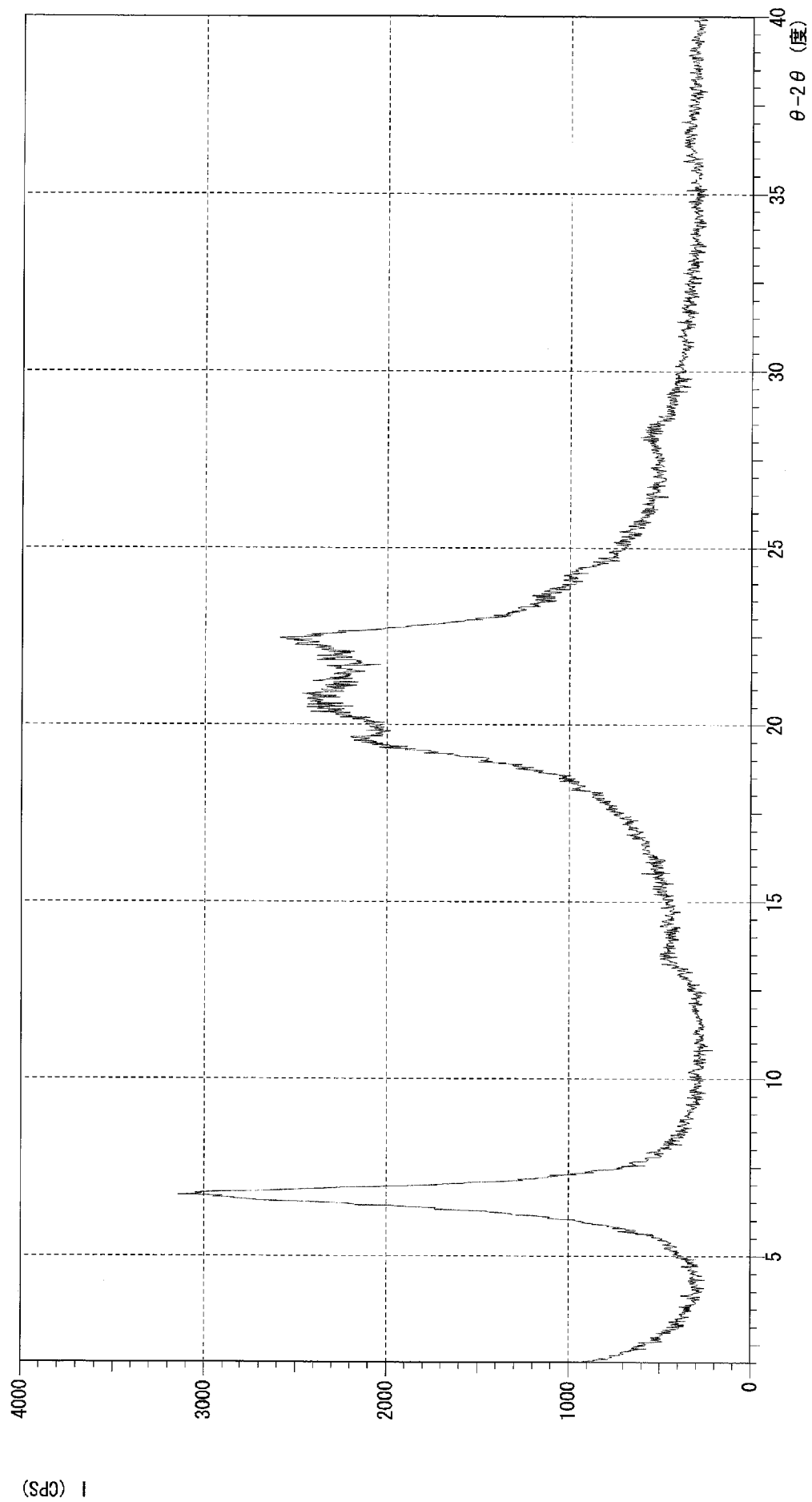
[図9]



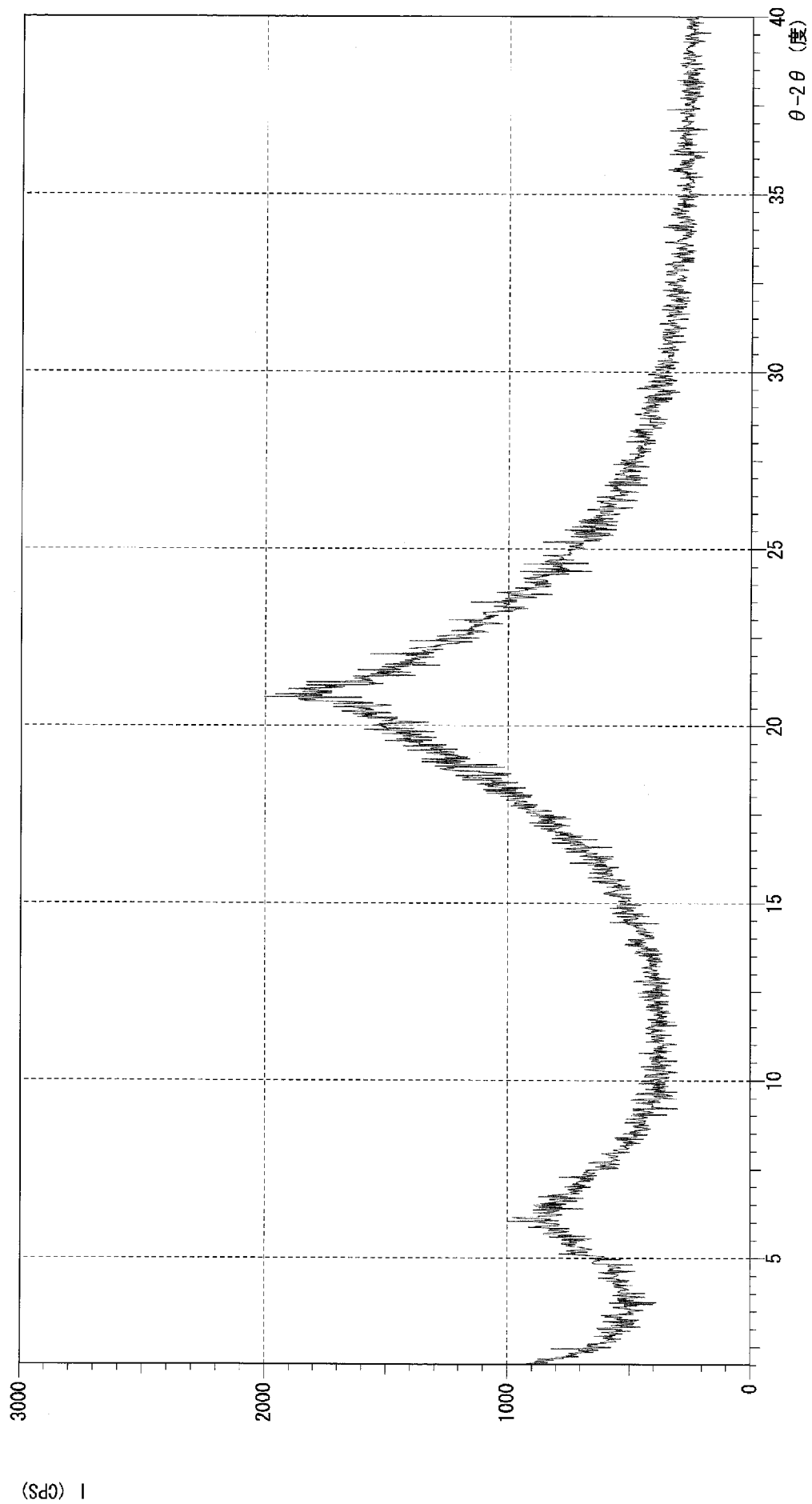
[図10]



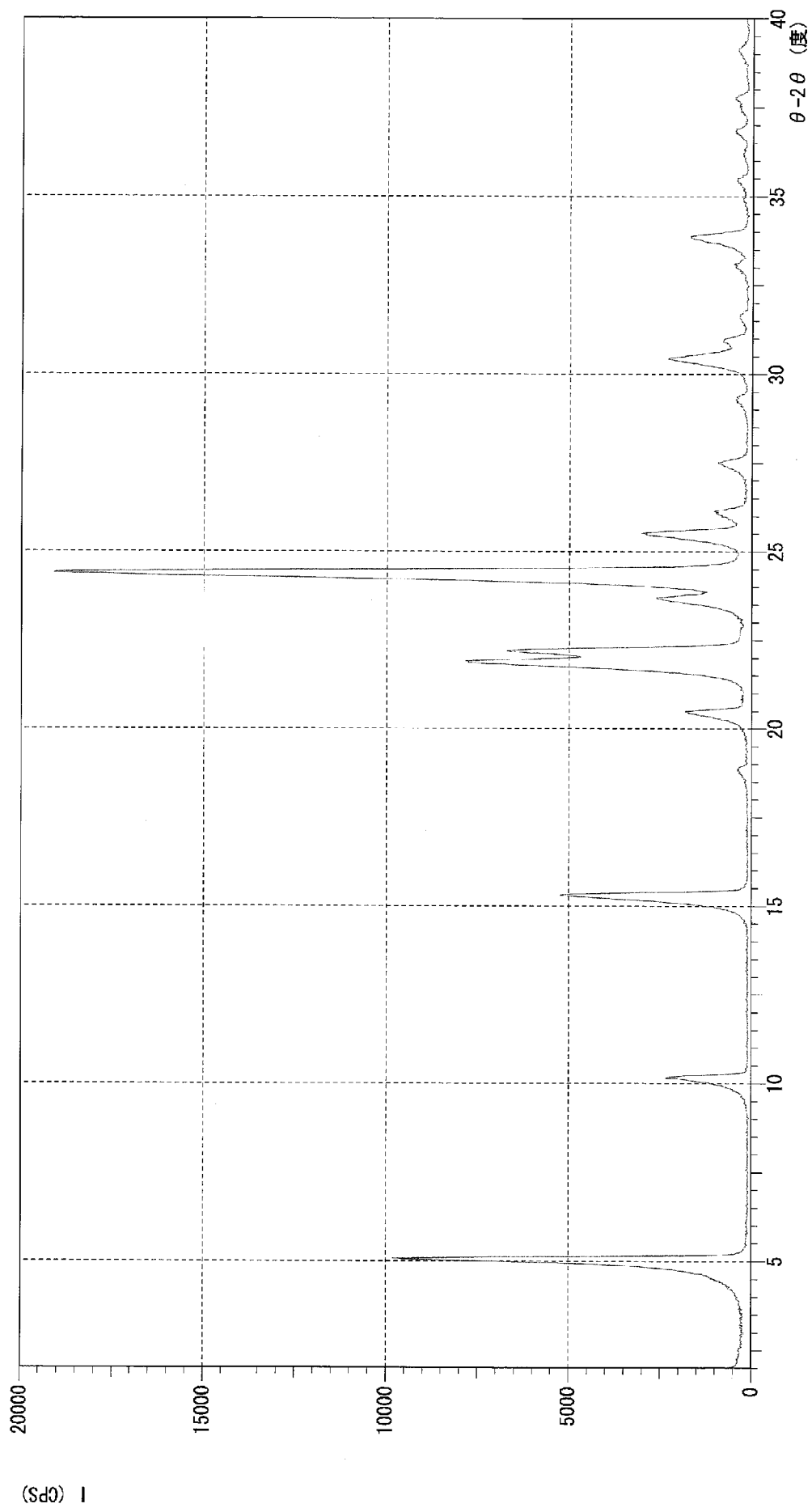
[図11]



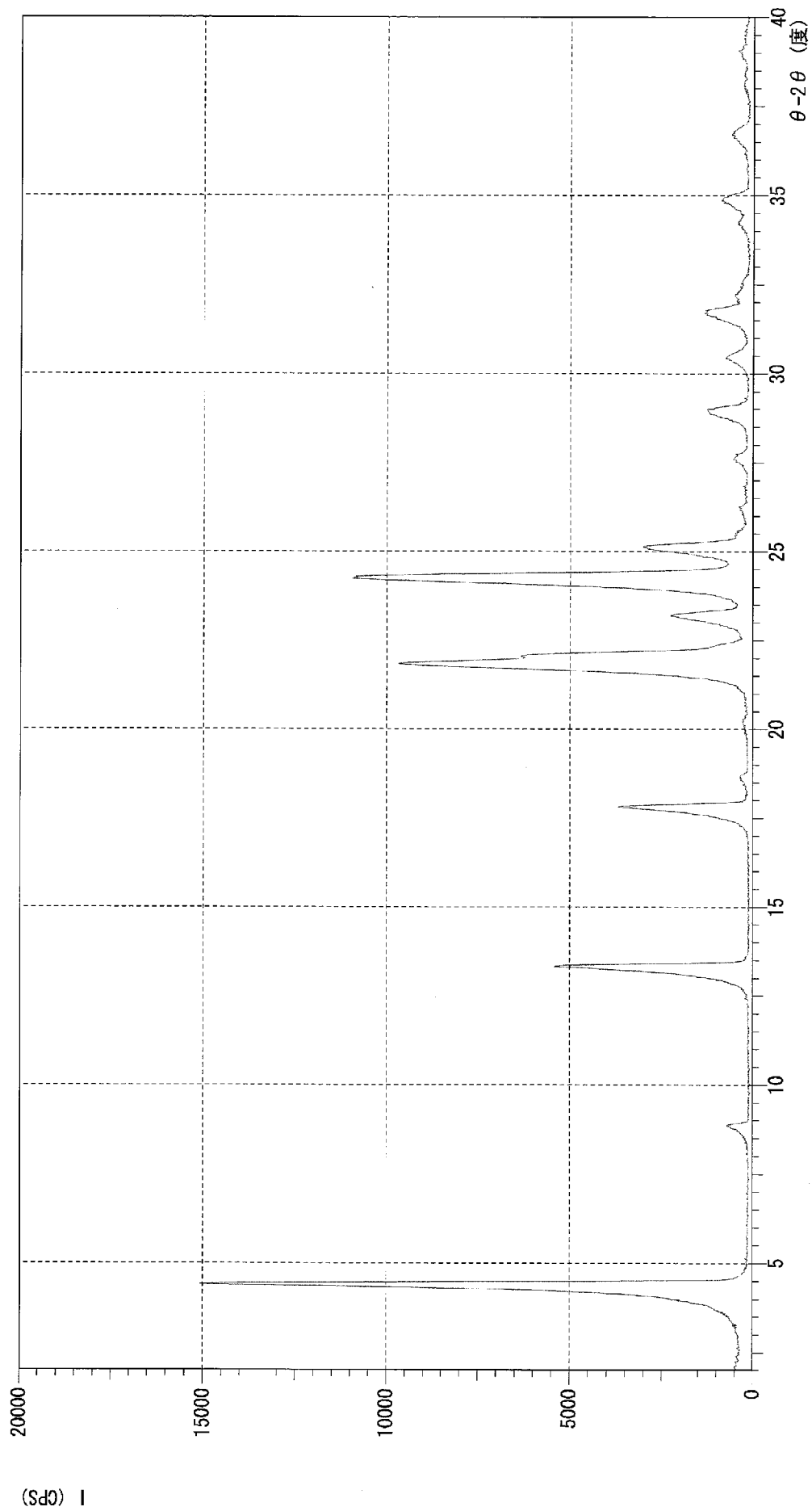
[図12]



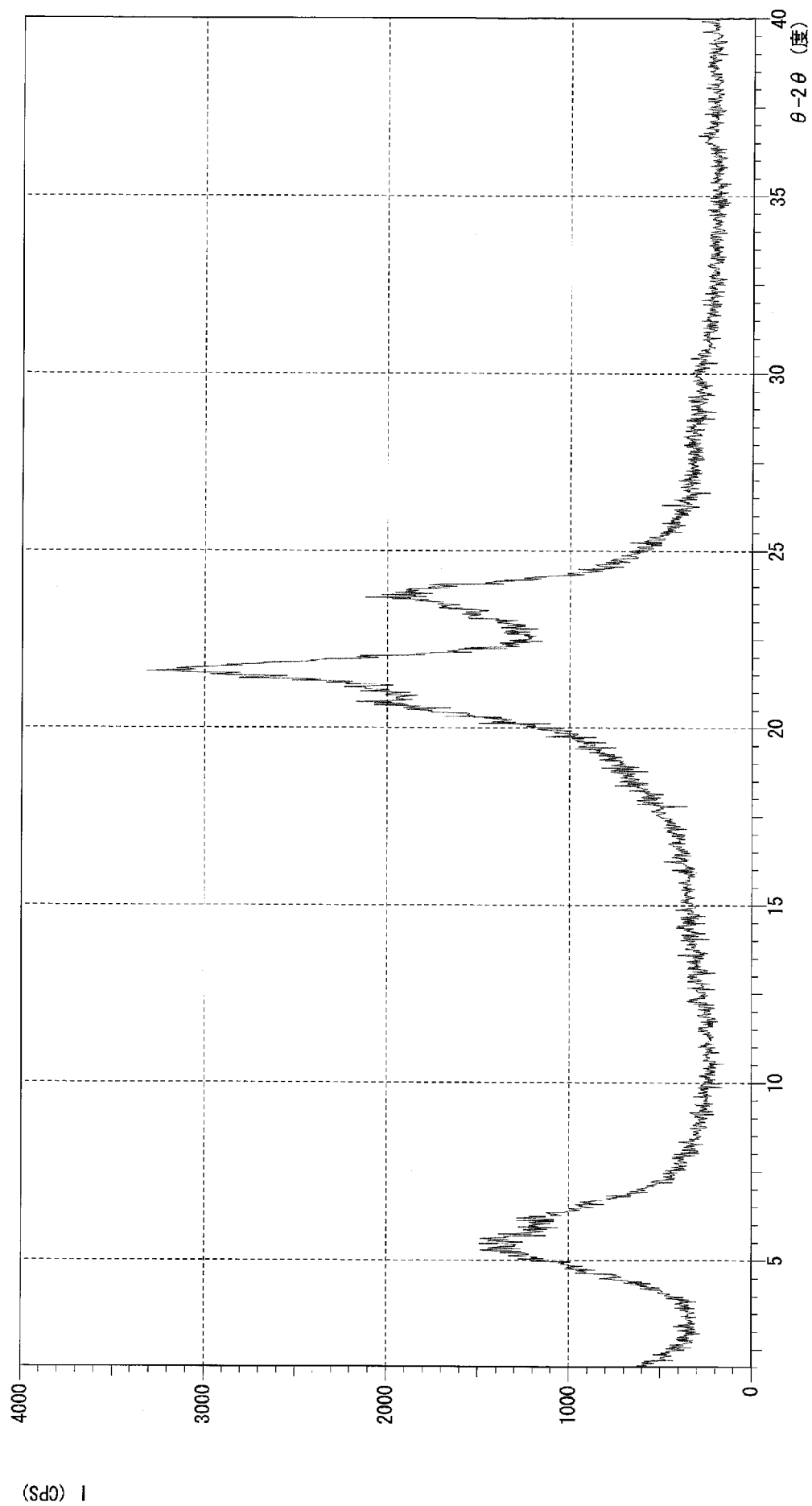
[図13]



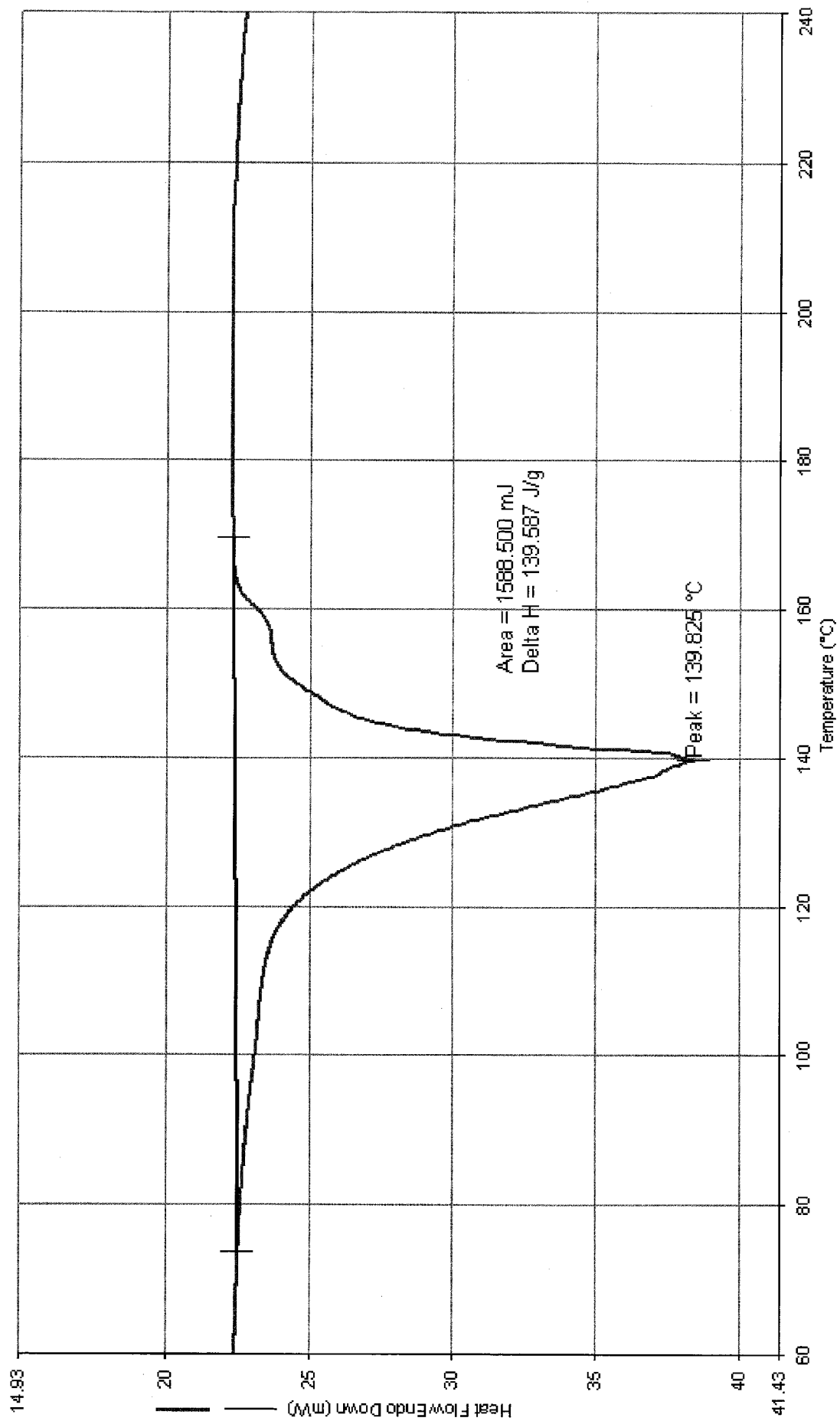
[図14]



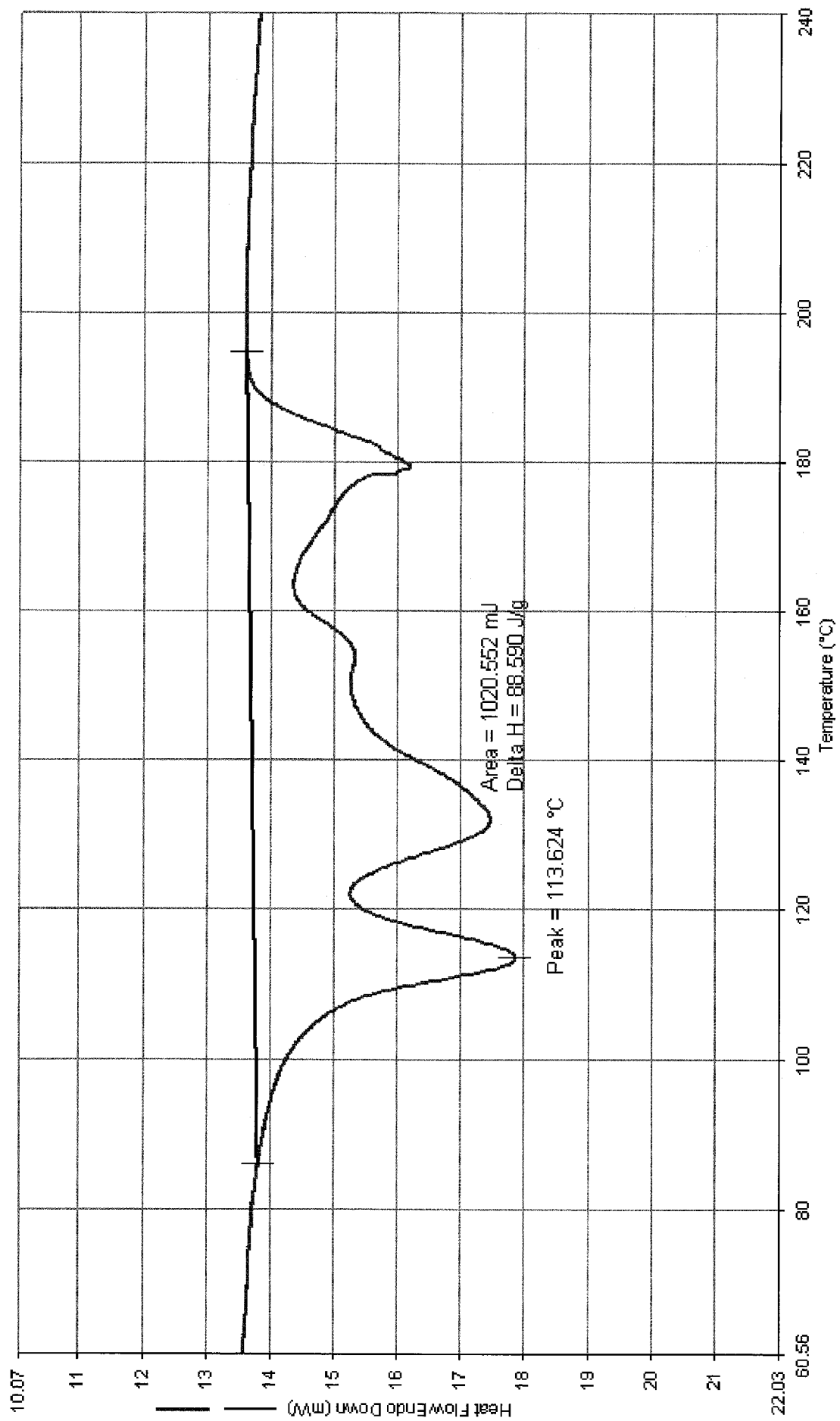
[図15]



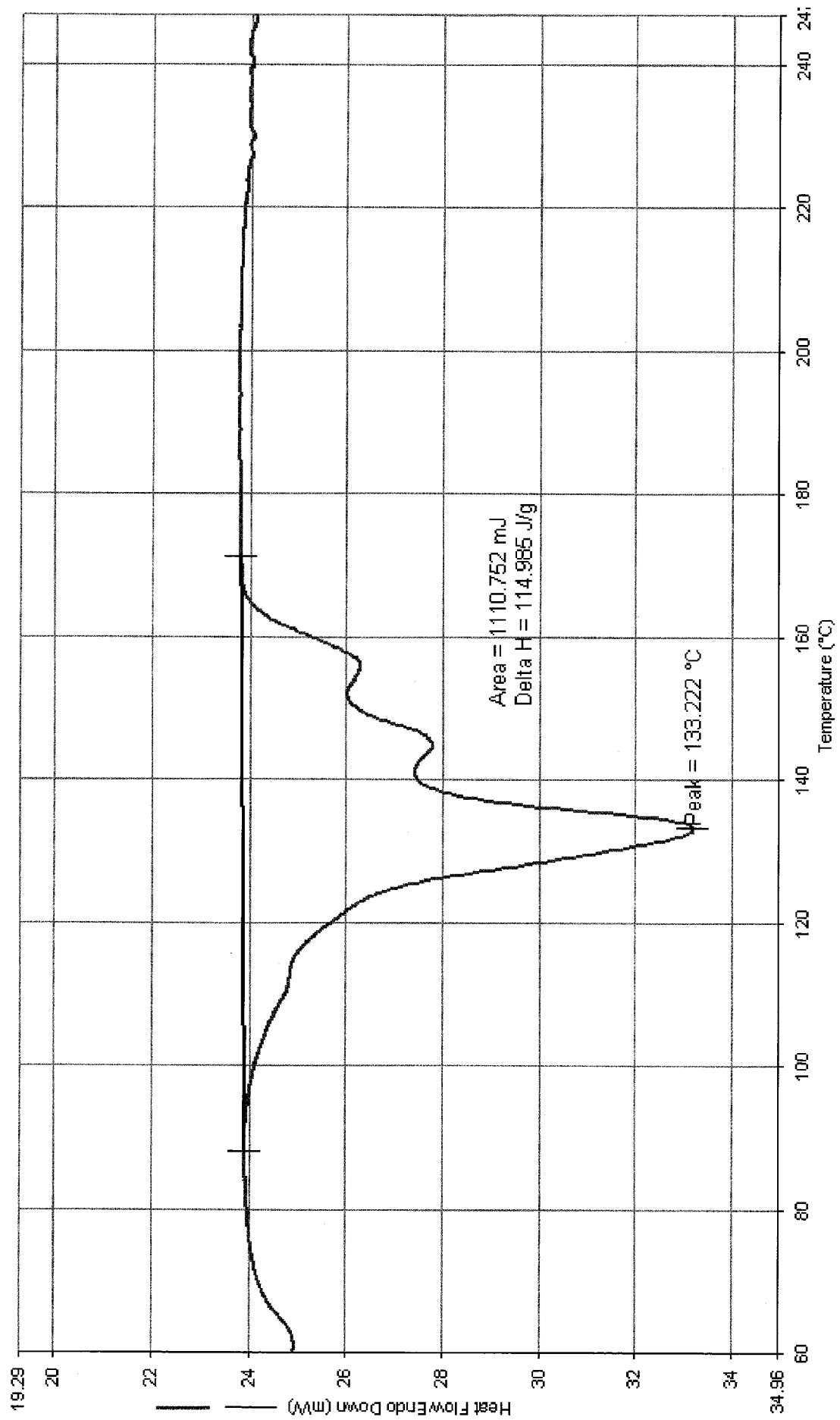
[図16]



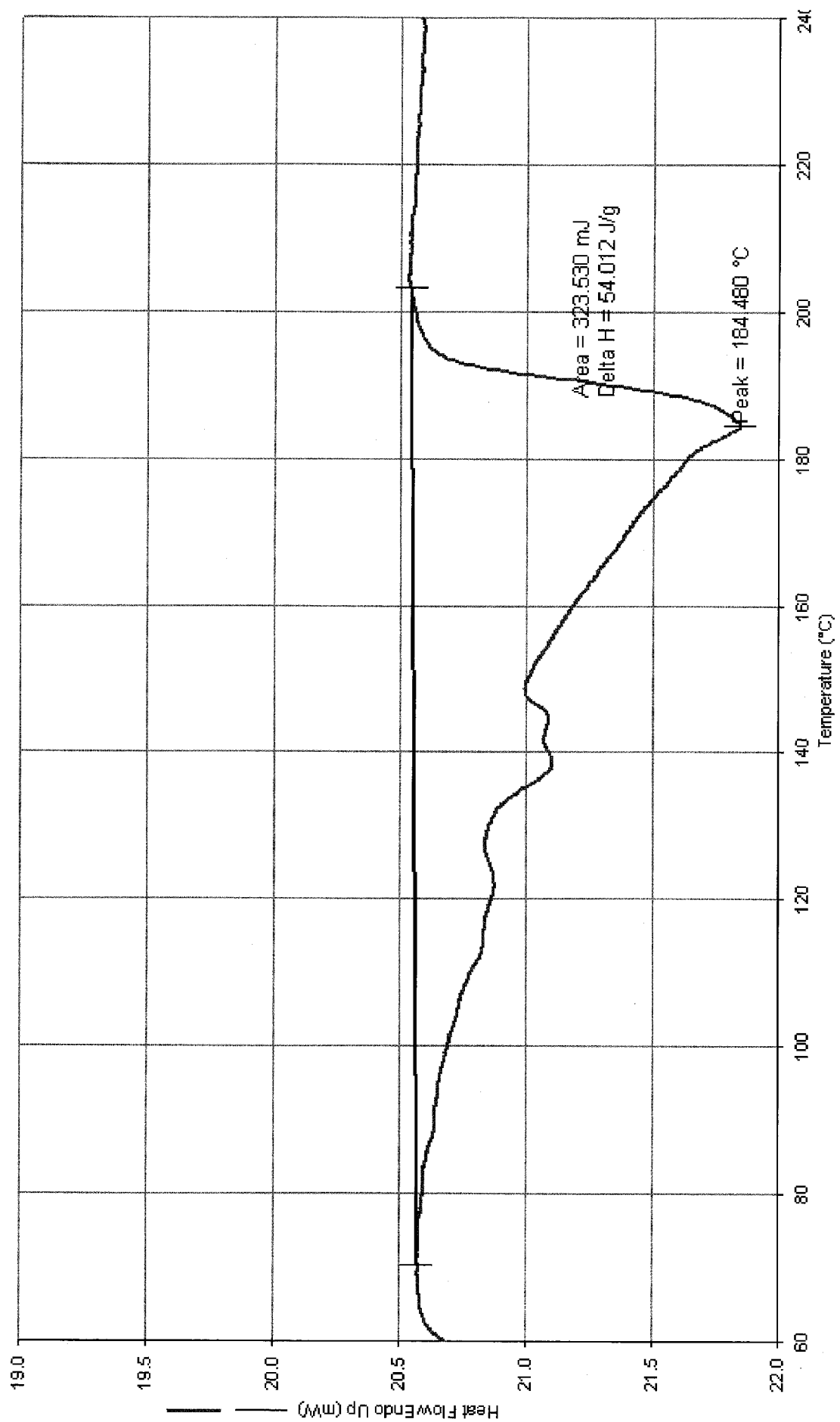
[図17]



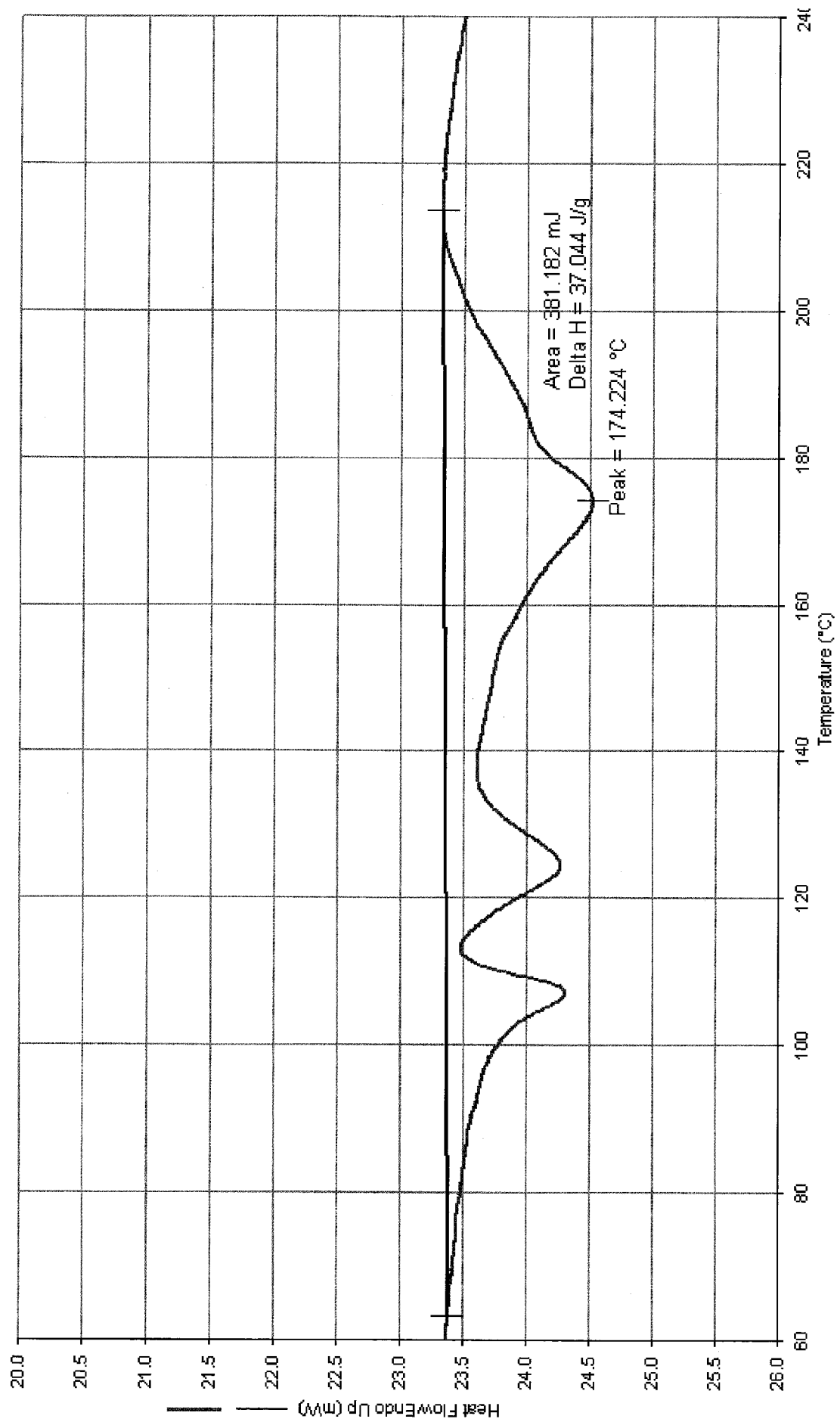
[図18]



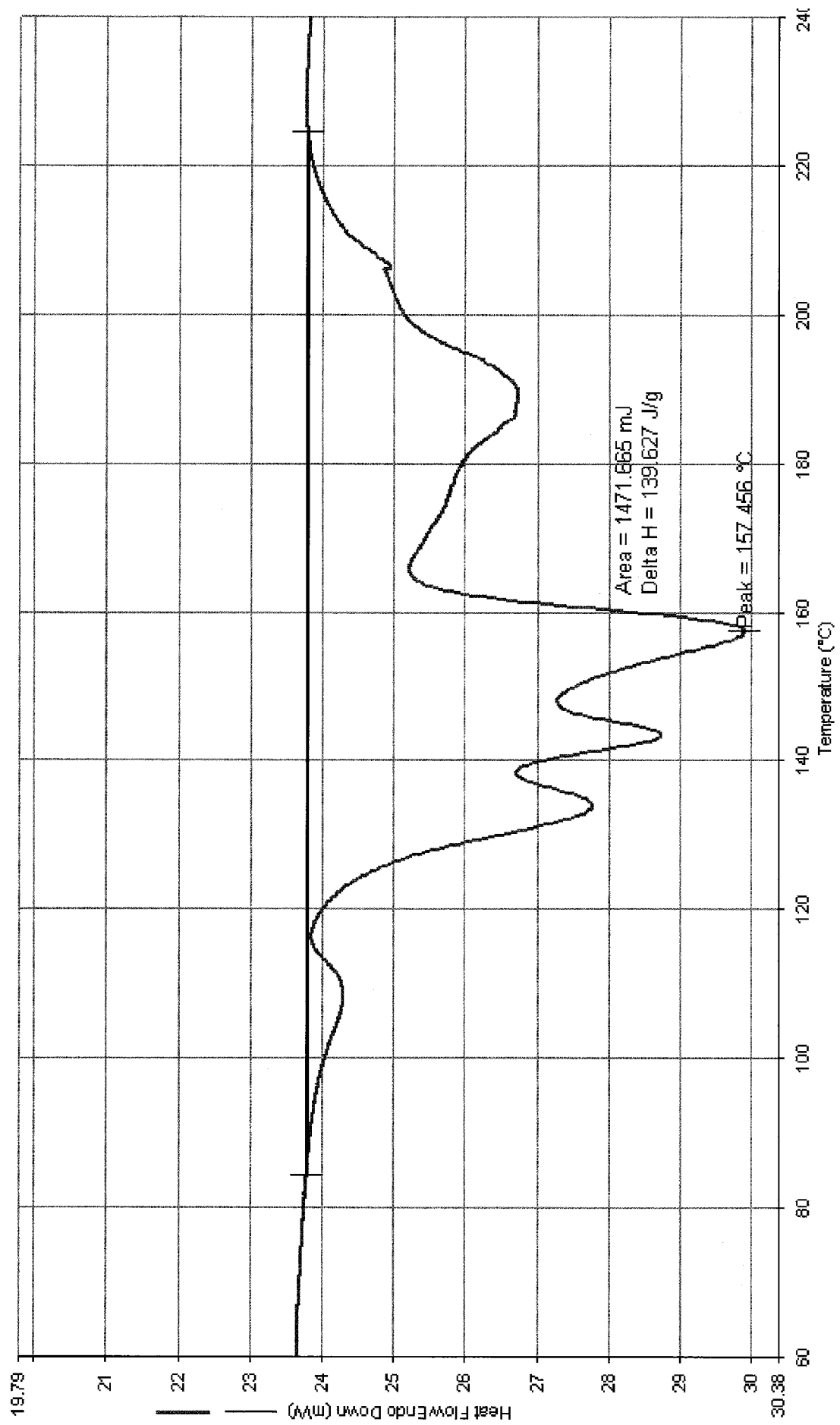
[図19]



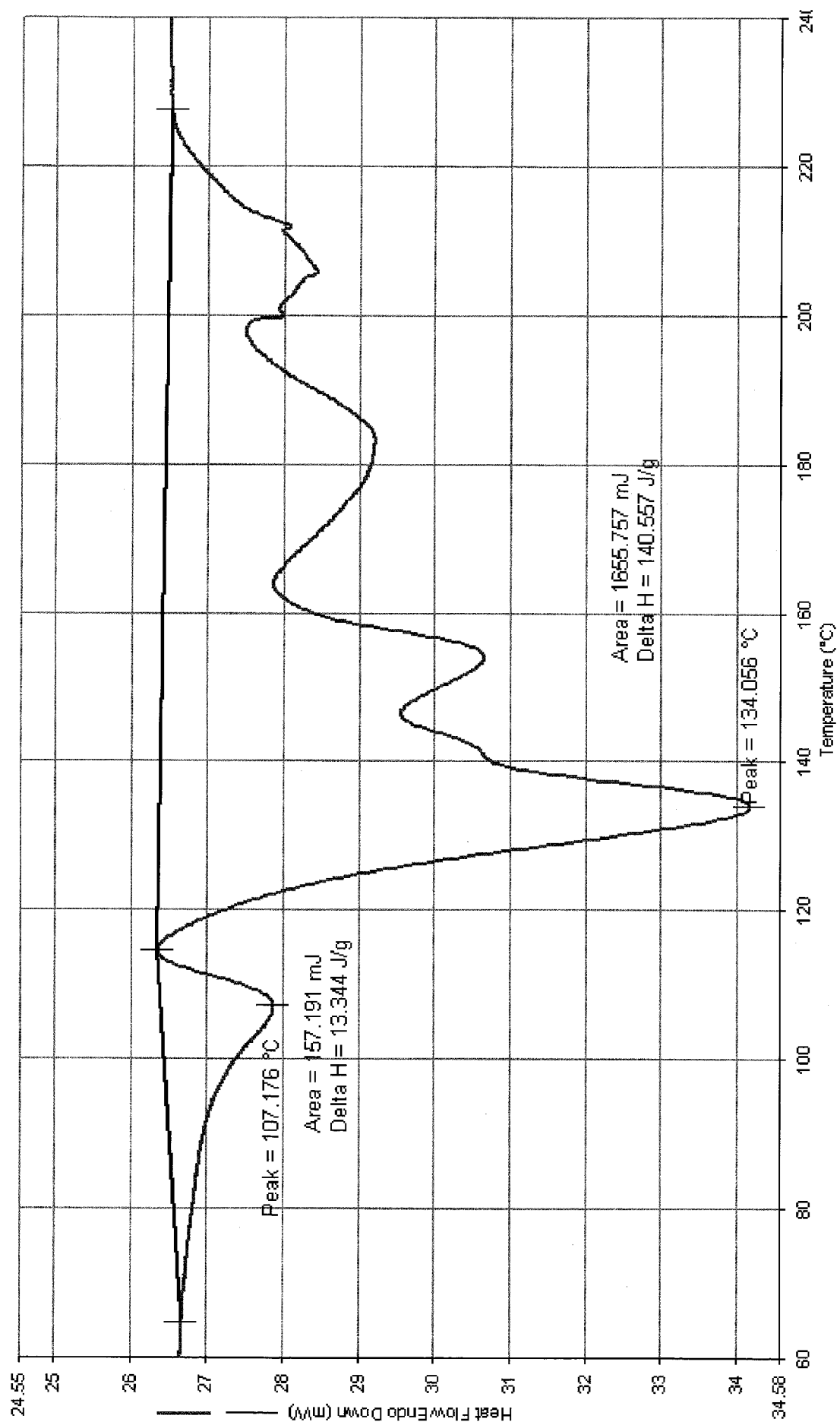
[図20]



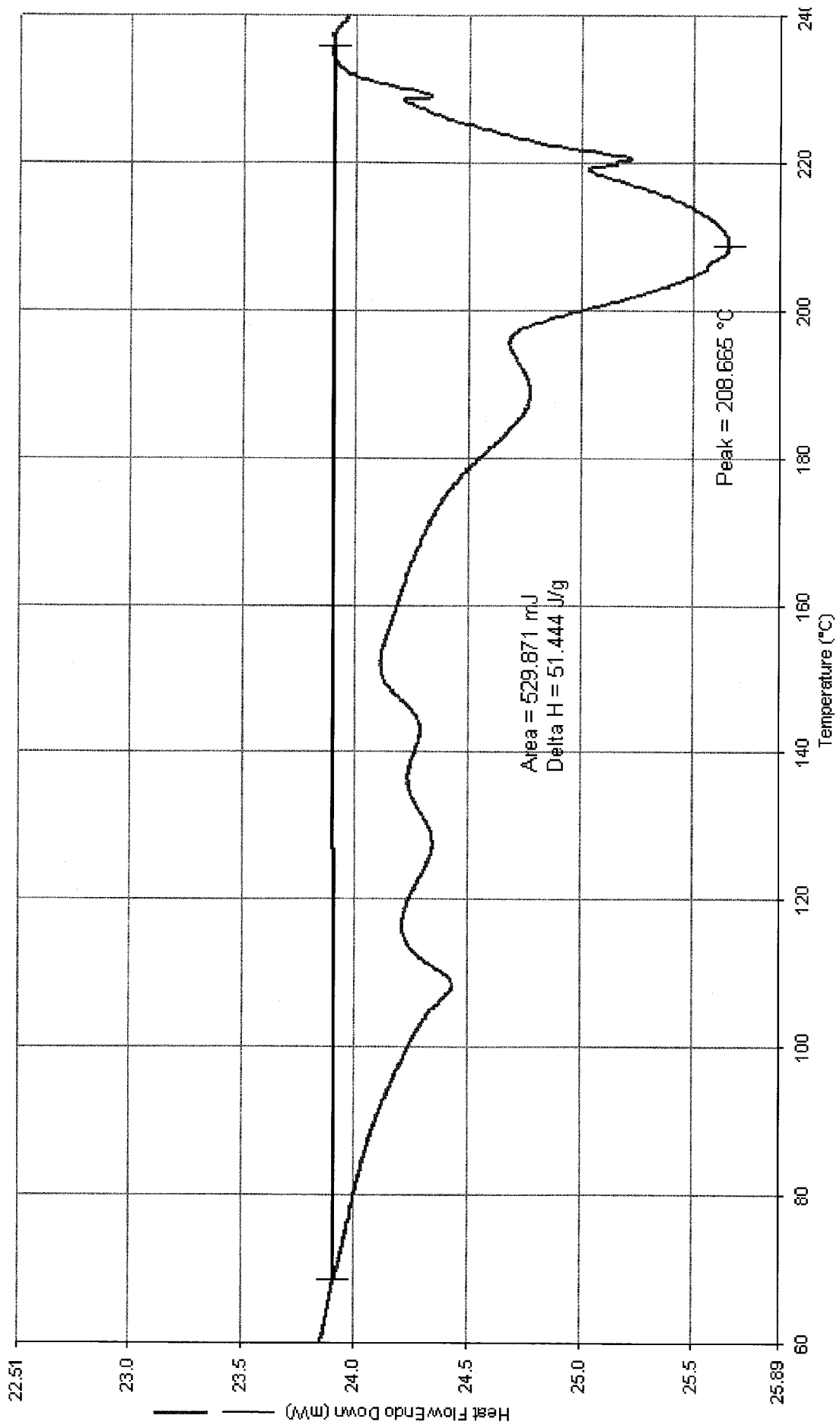
[図21]



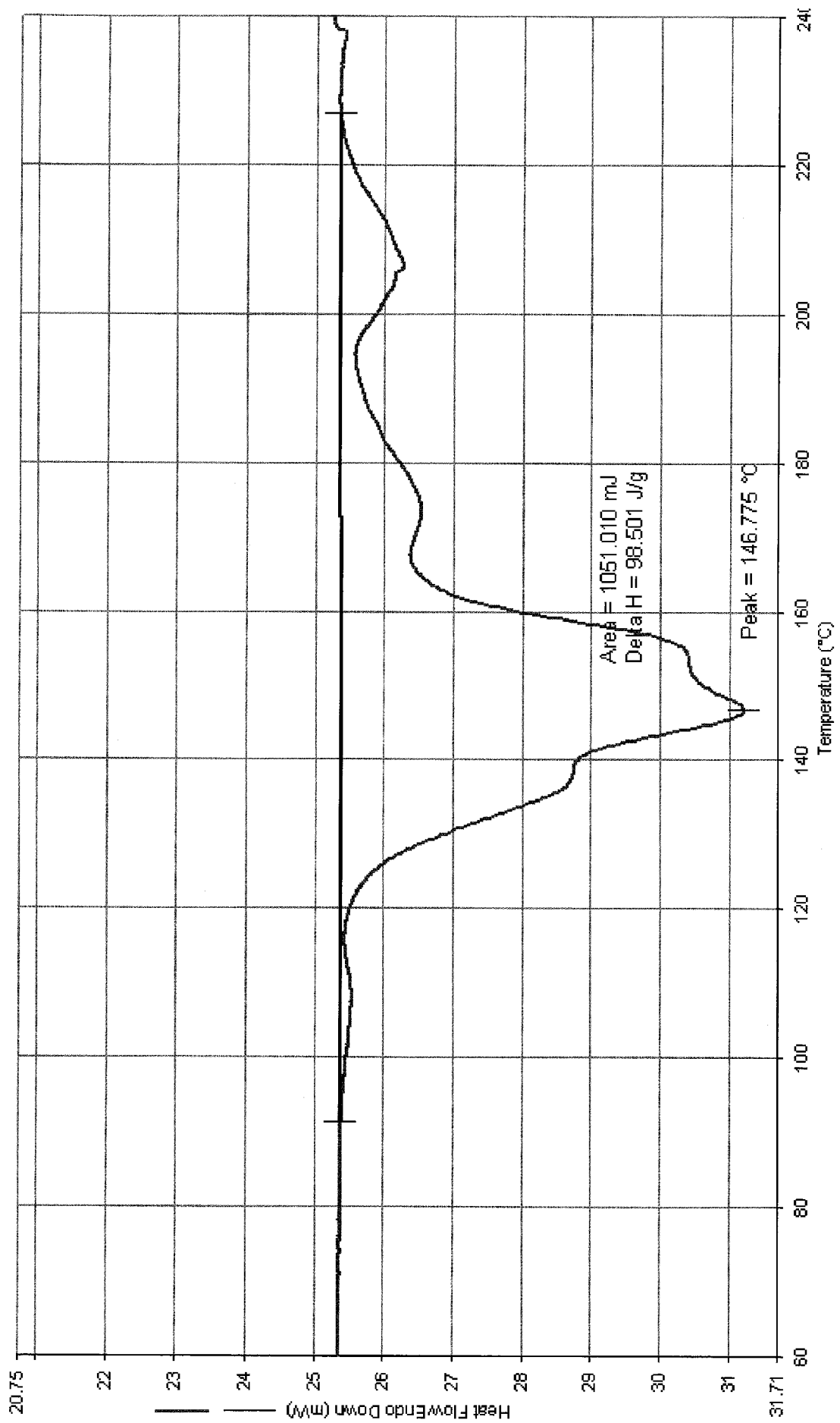
[図22]



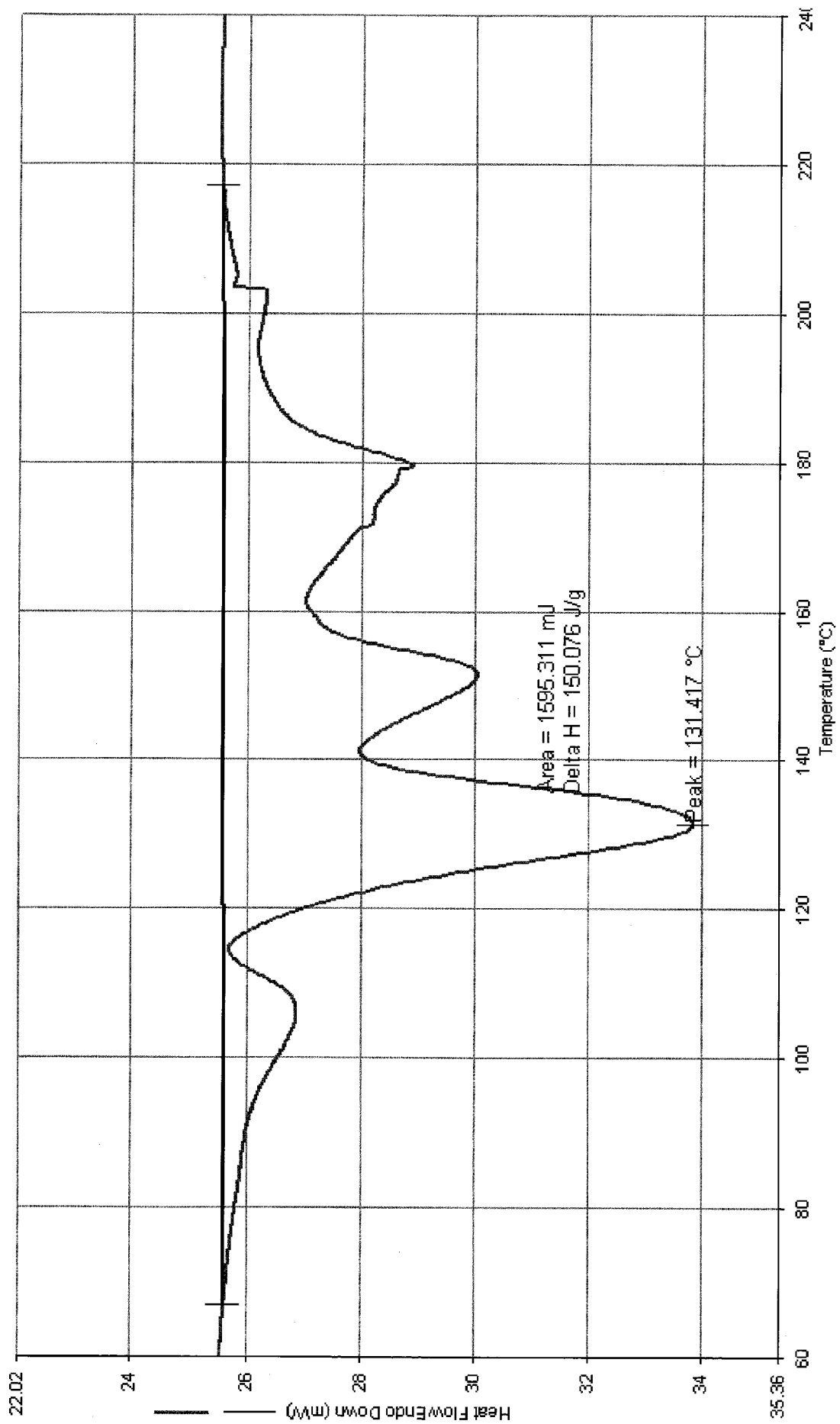
[図23]



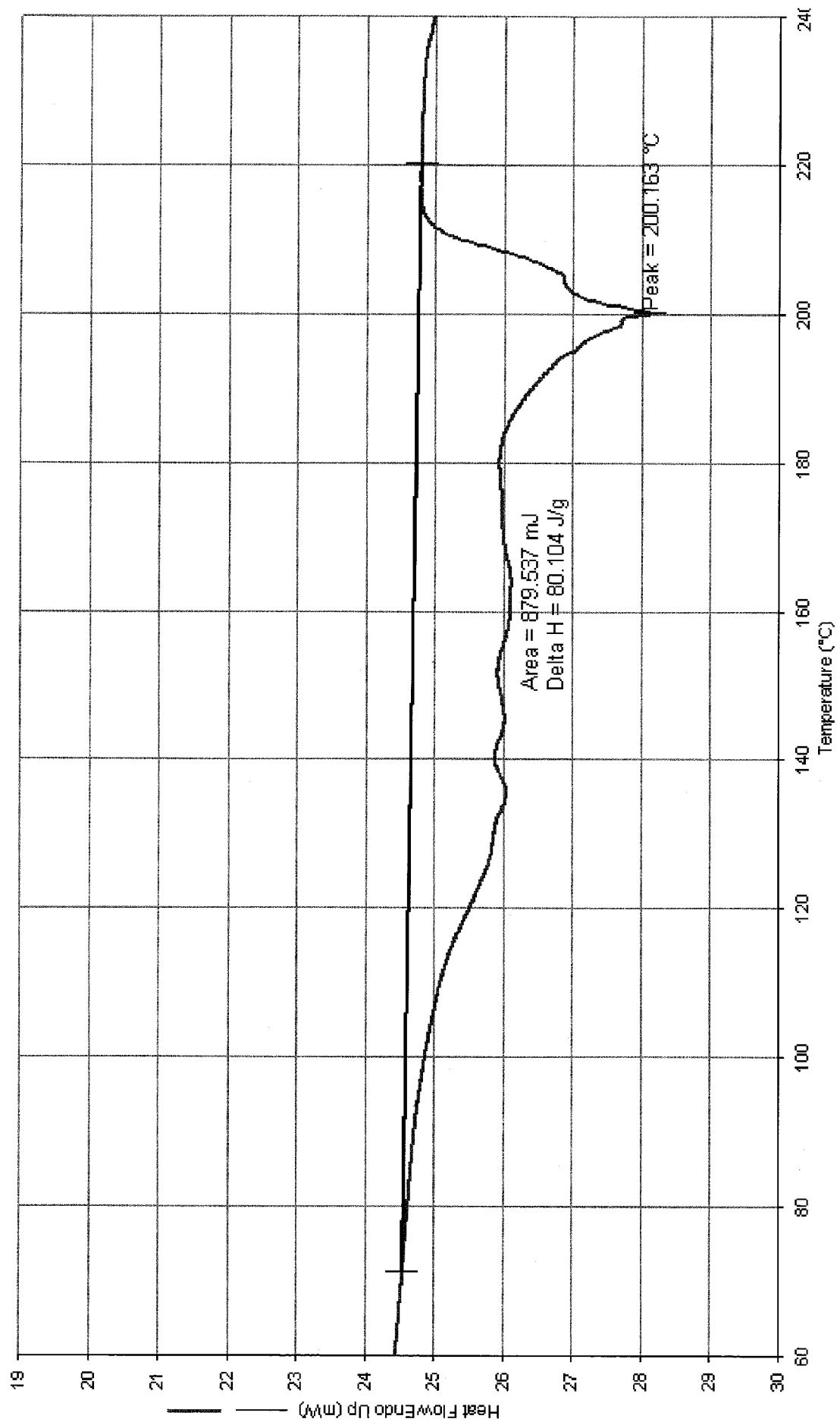
[図24]



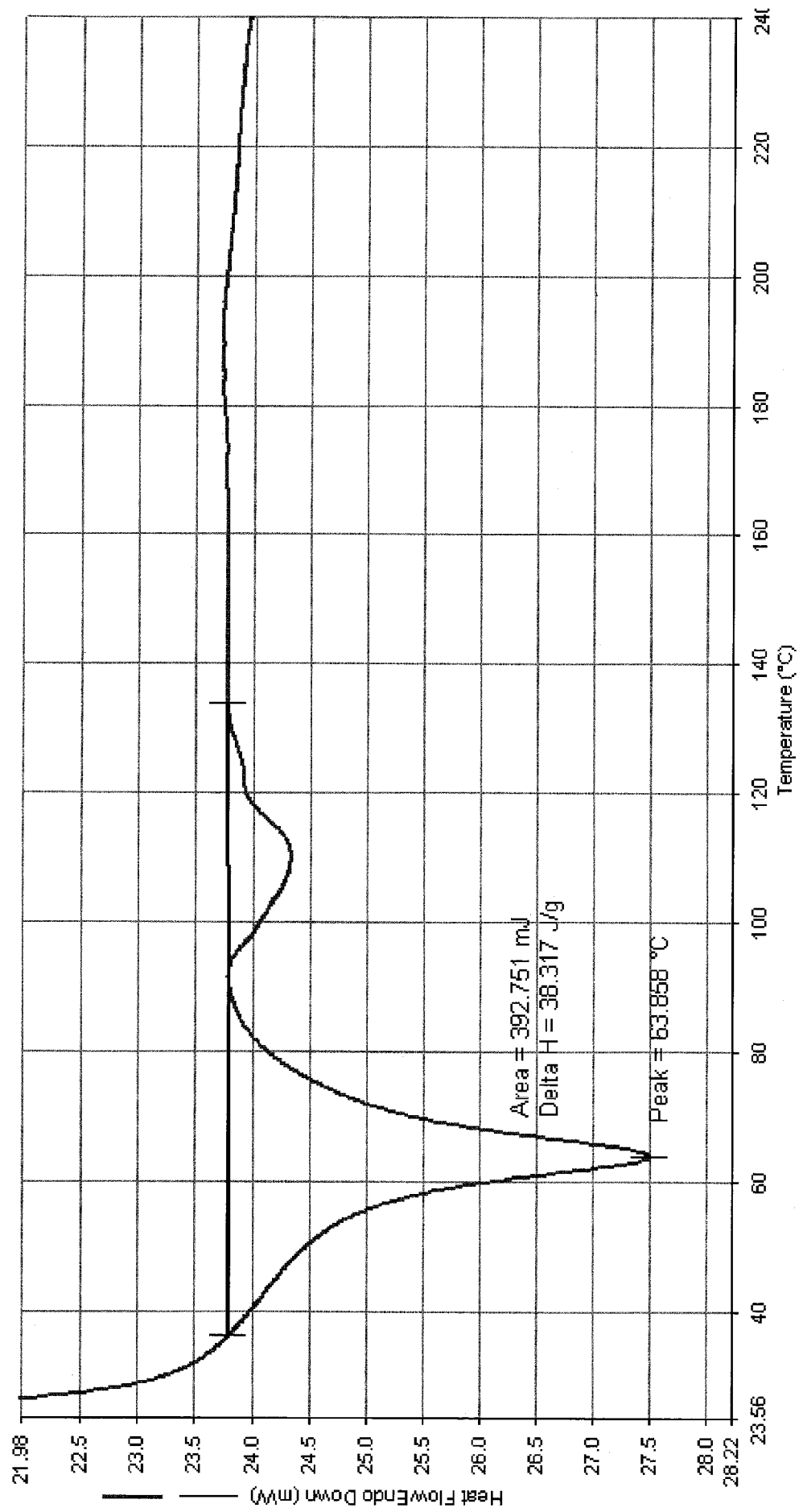
[図25]



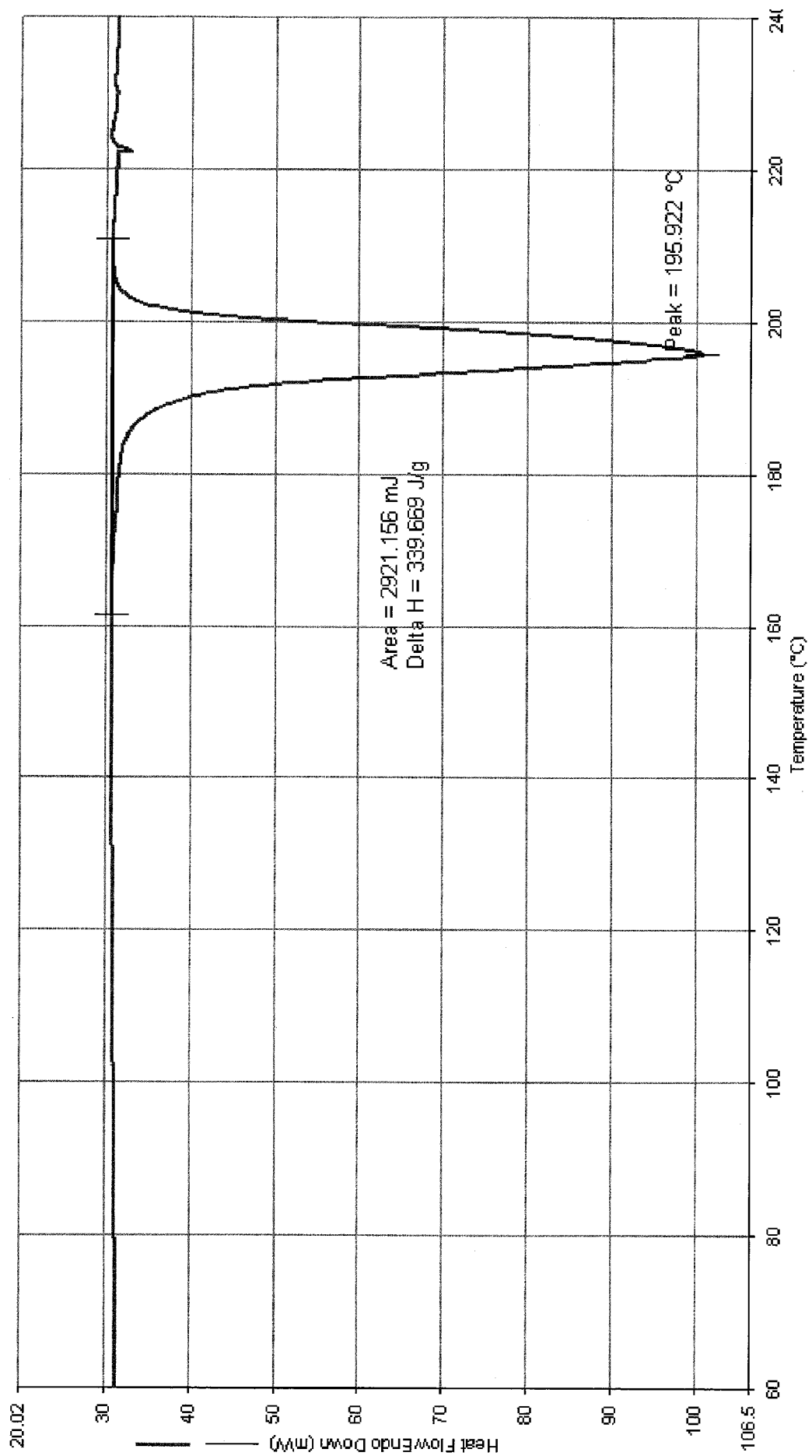
[図26]



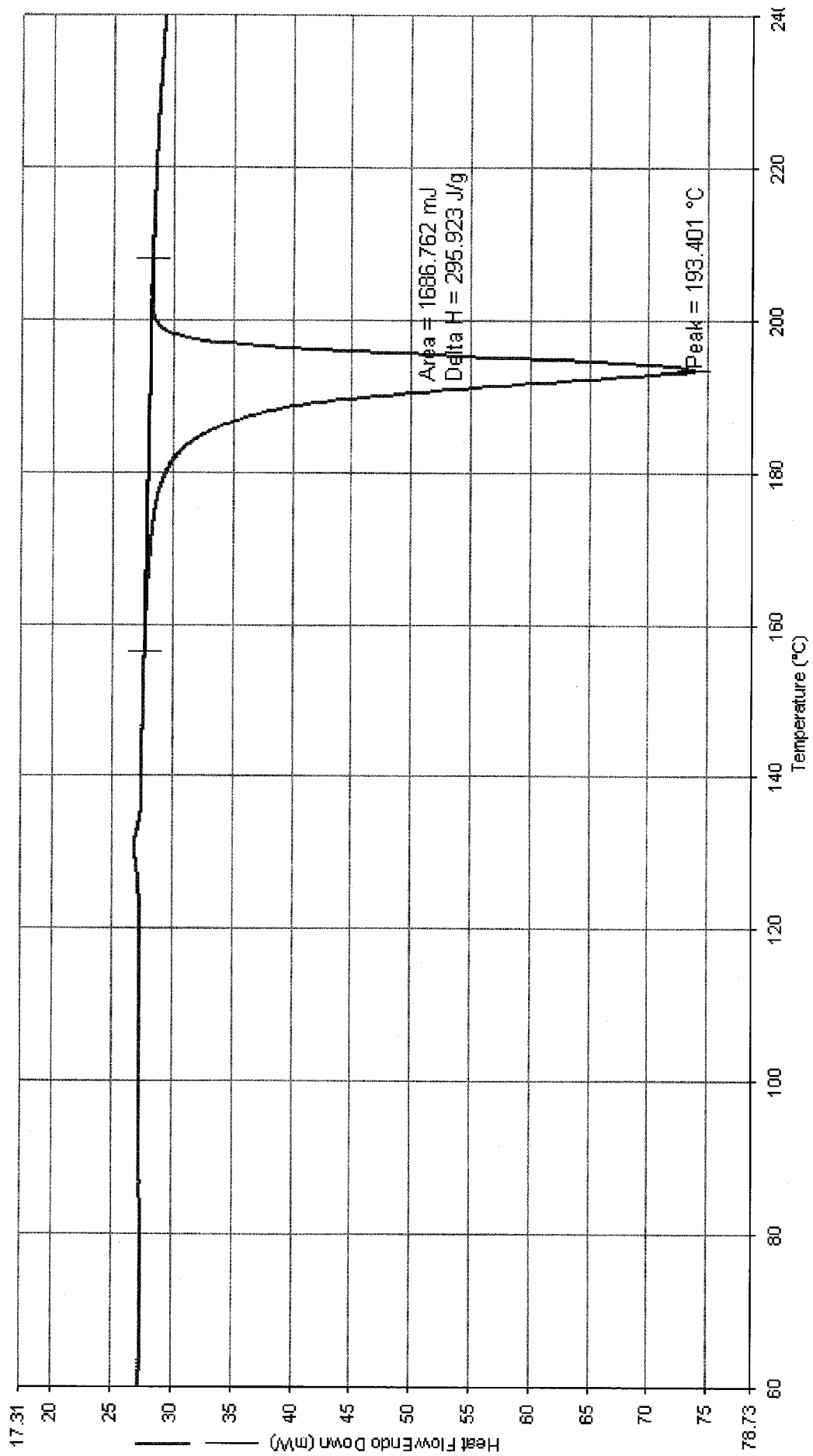
[図27]



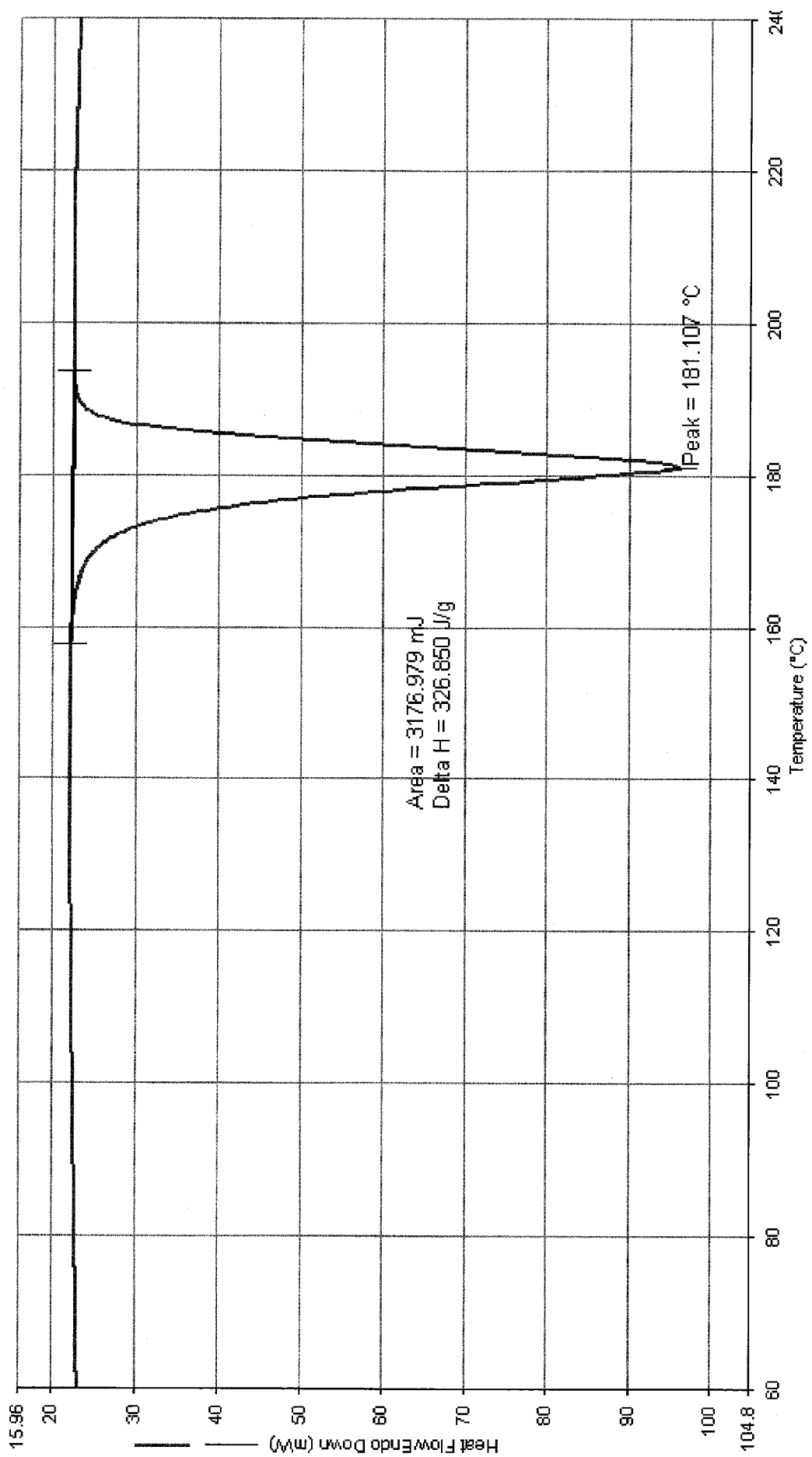
[図28]



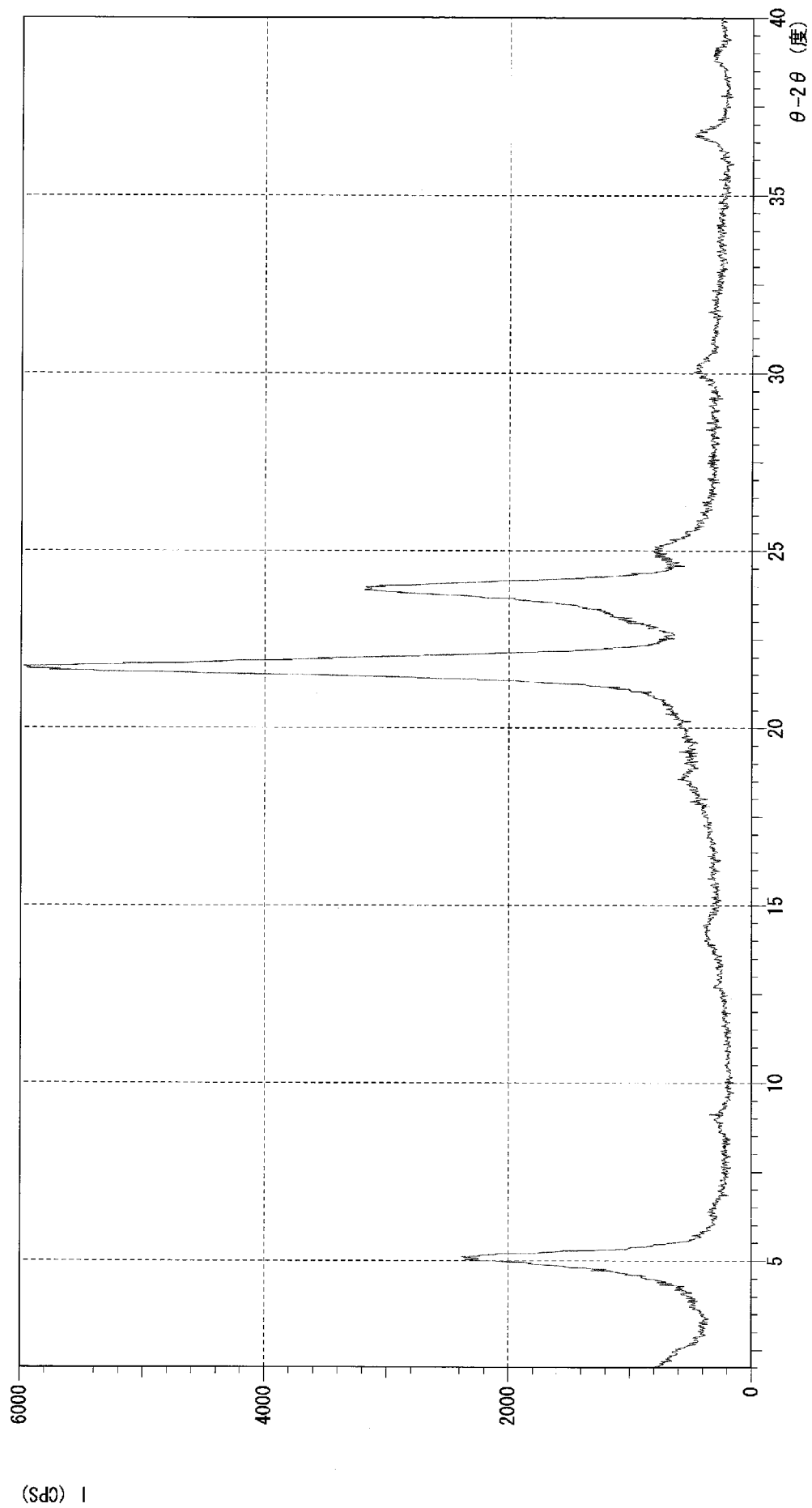
[図29]



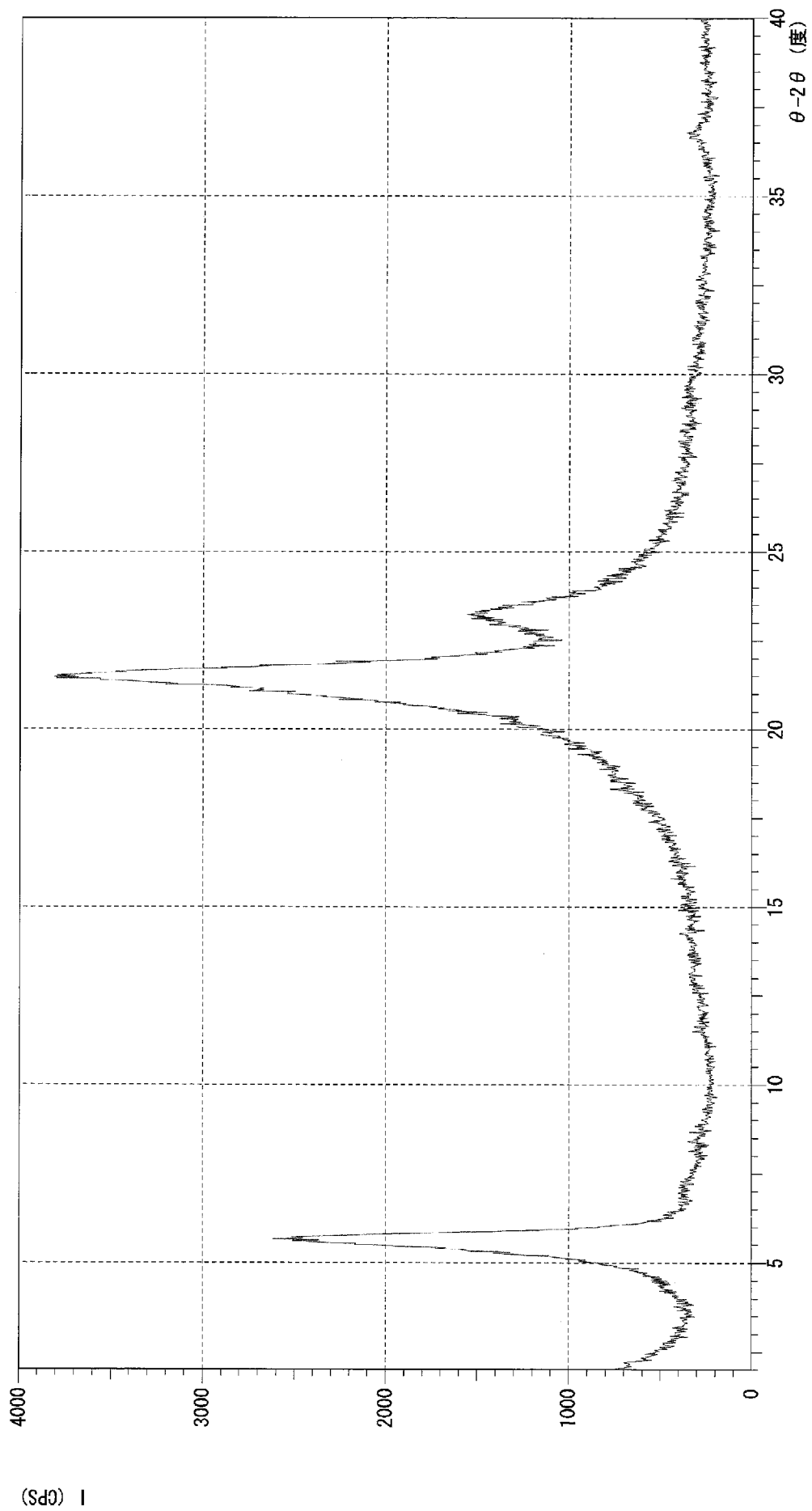
[図30]



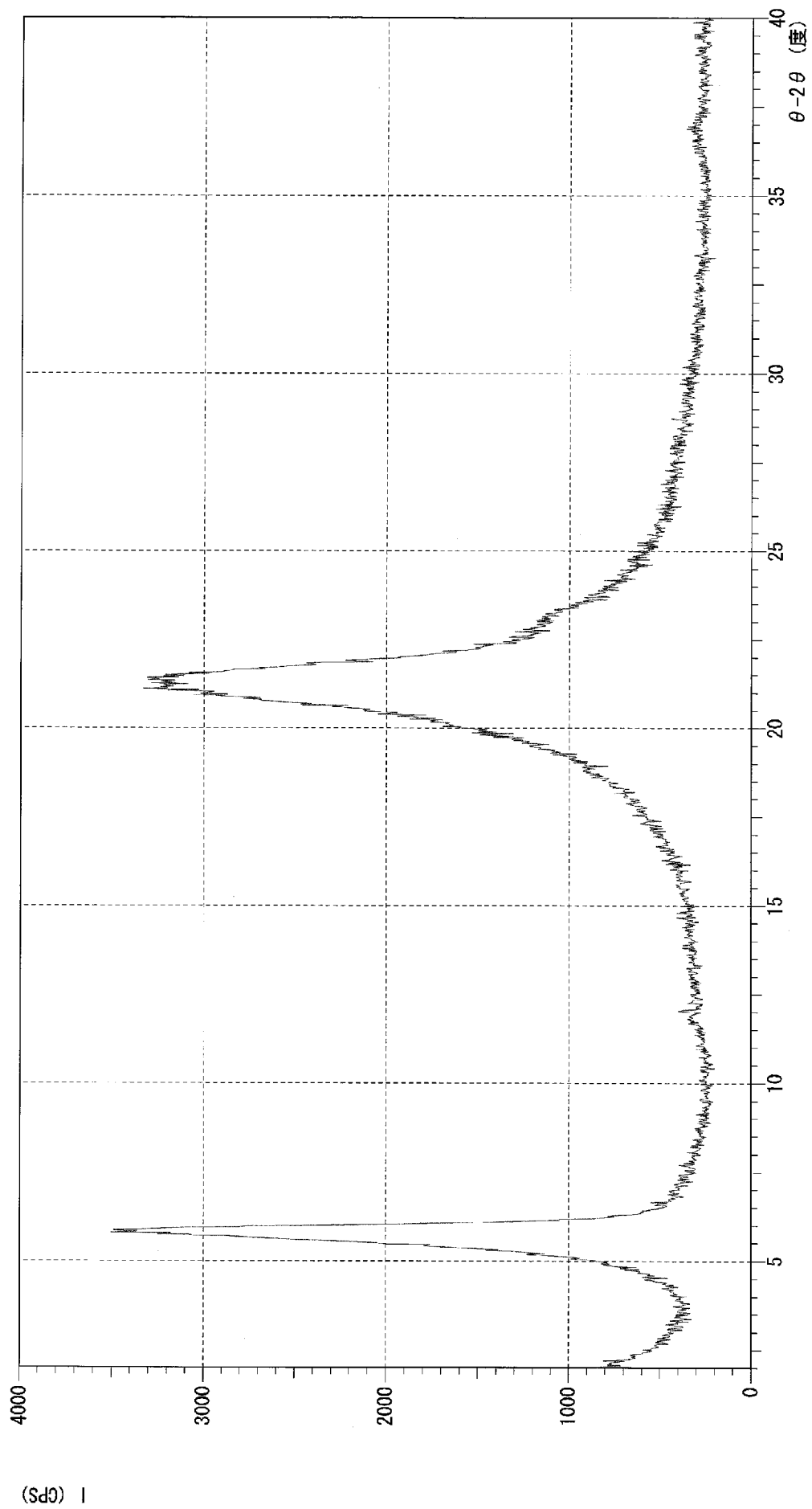
[図31]



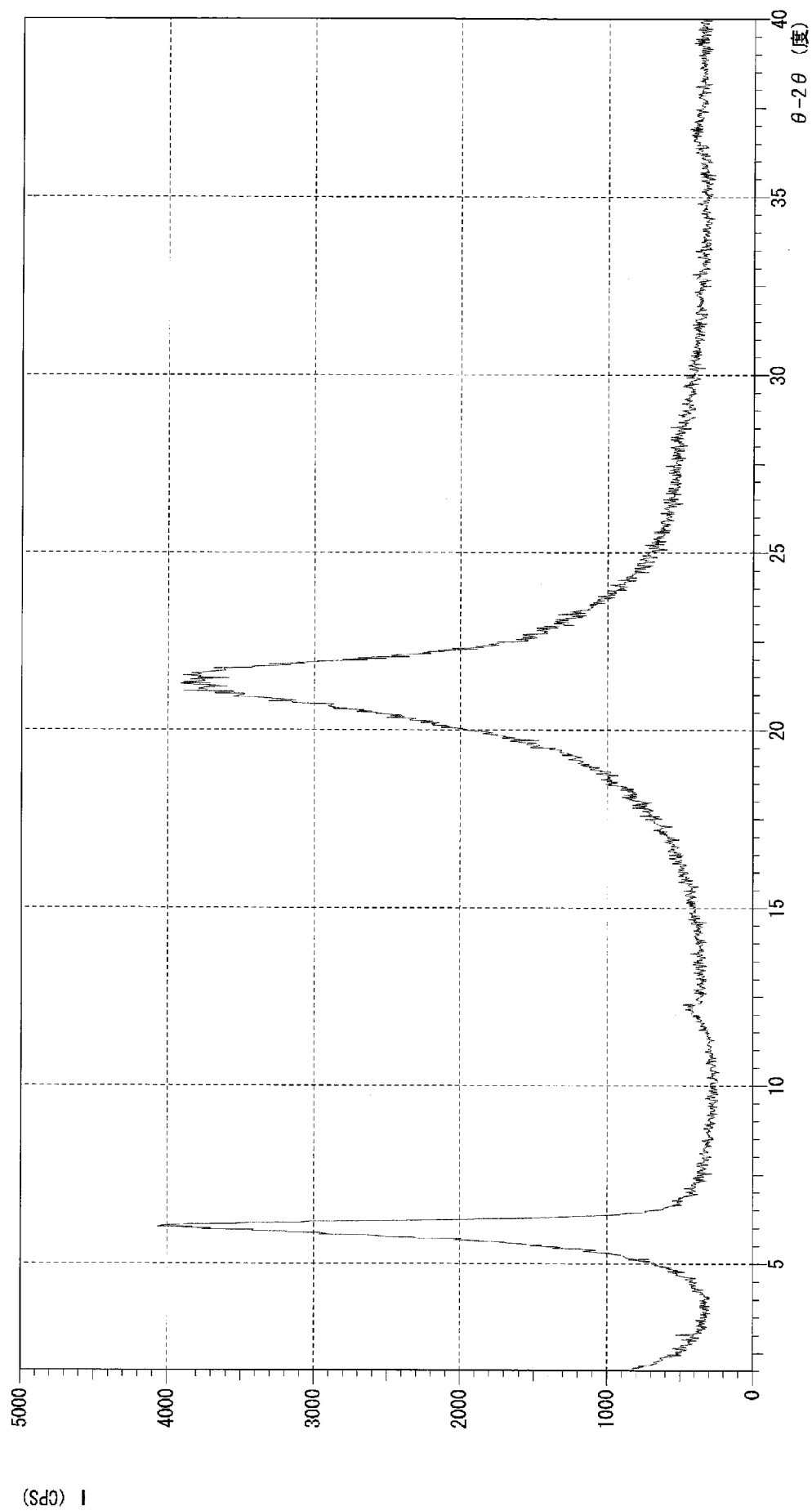
[図32]



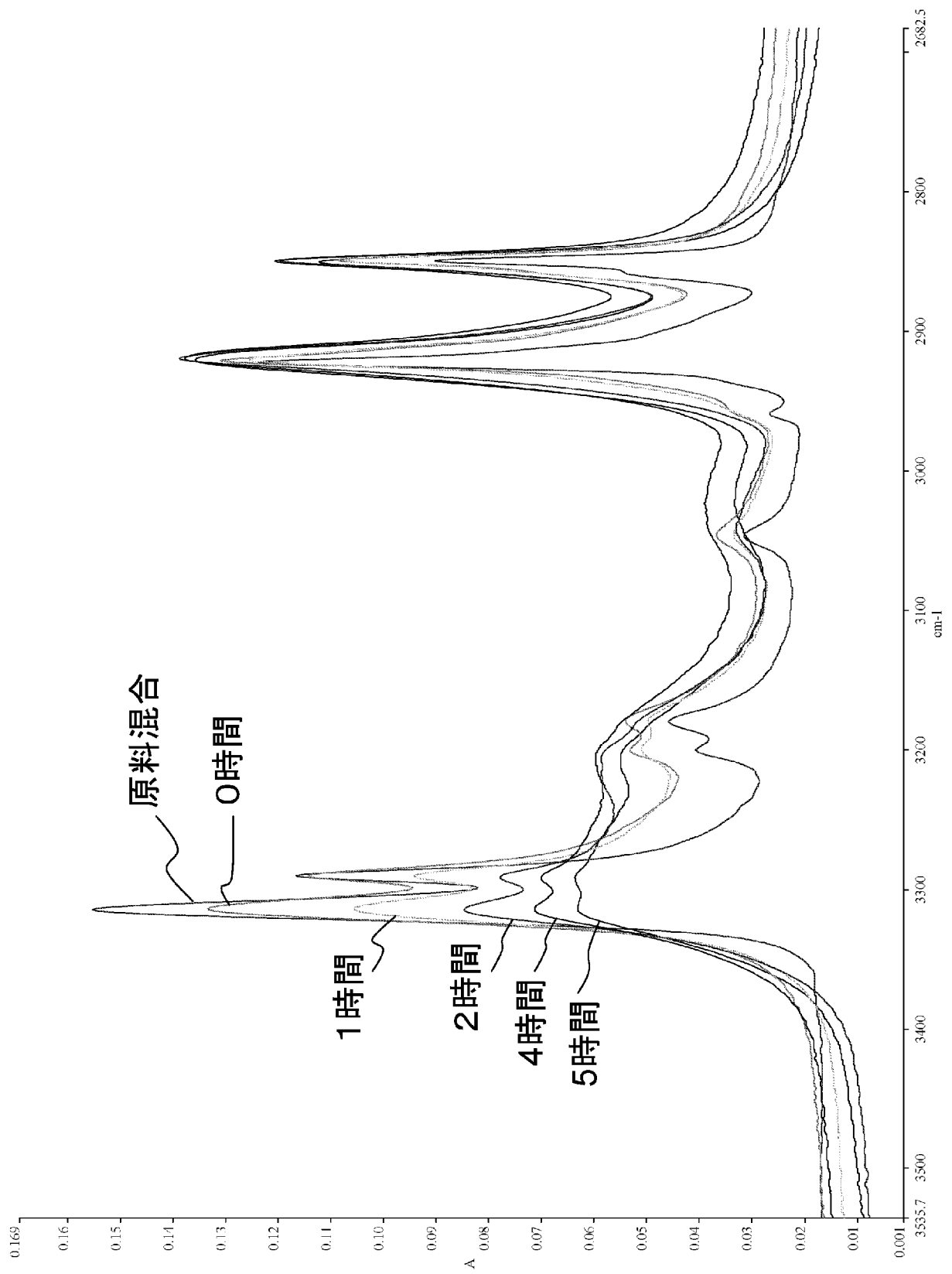
[図33]



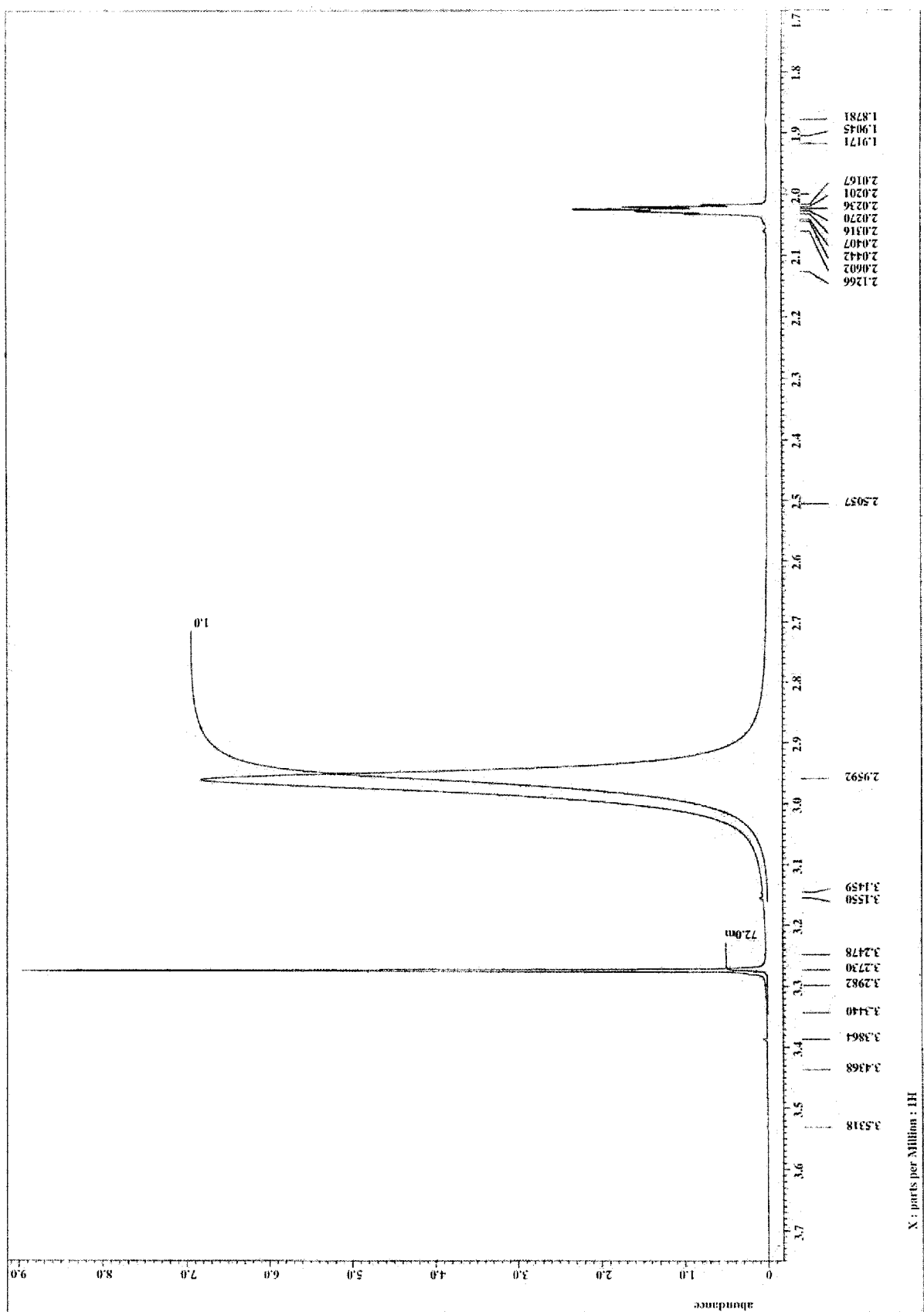
[図34]



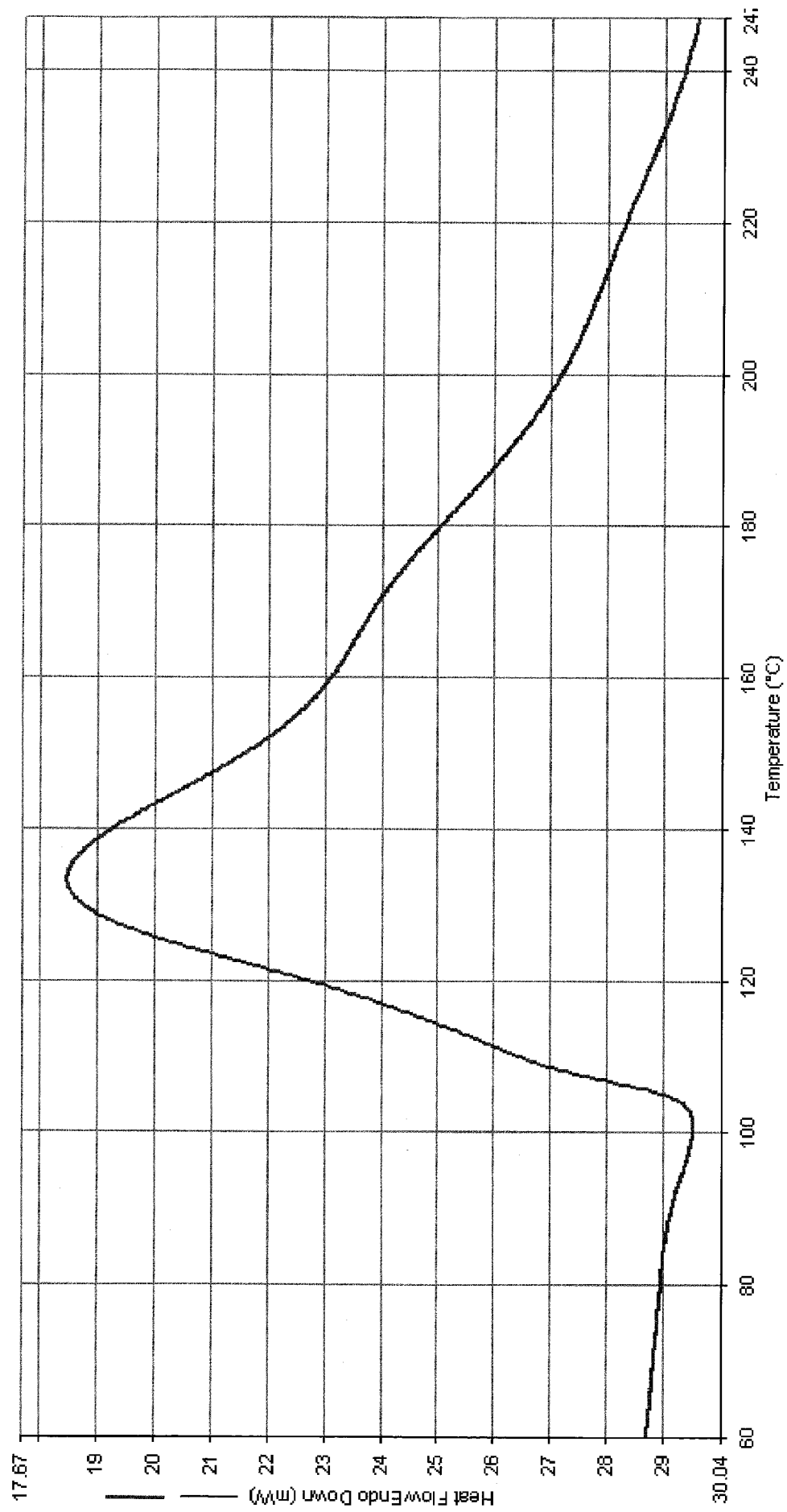
[図35]



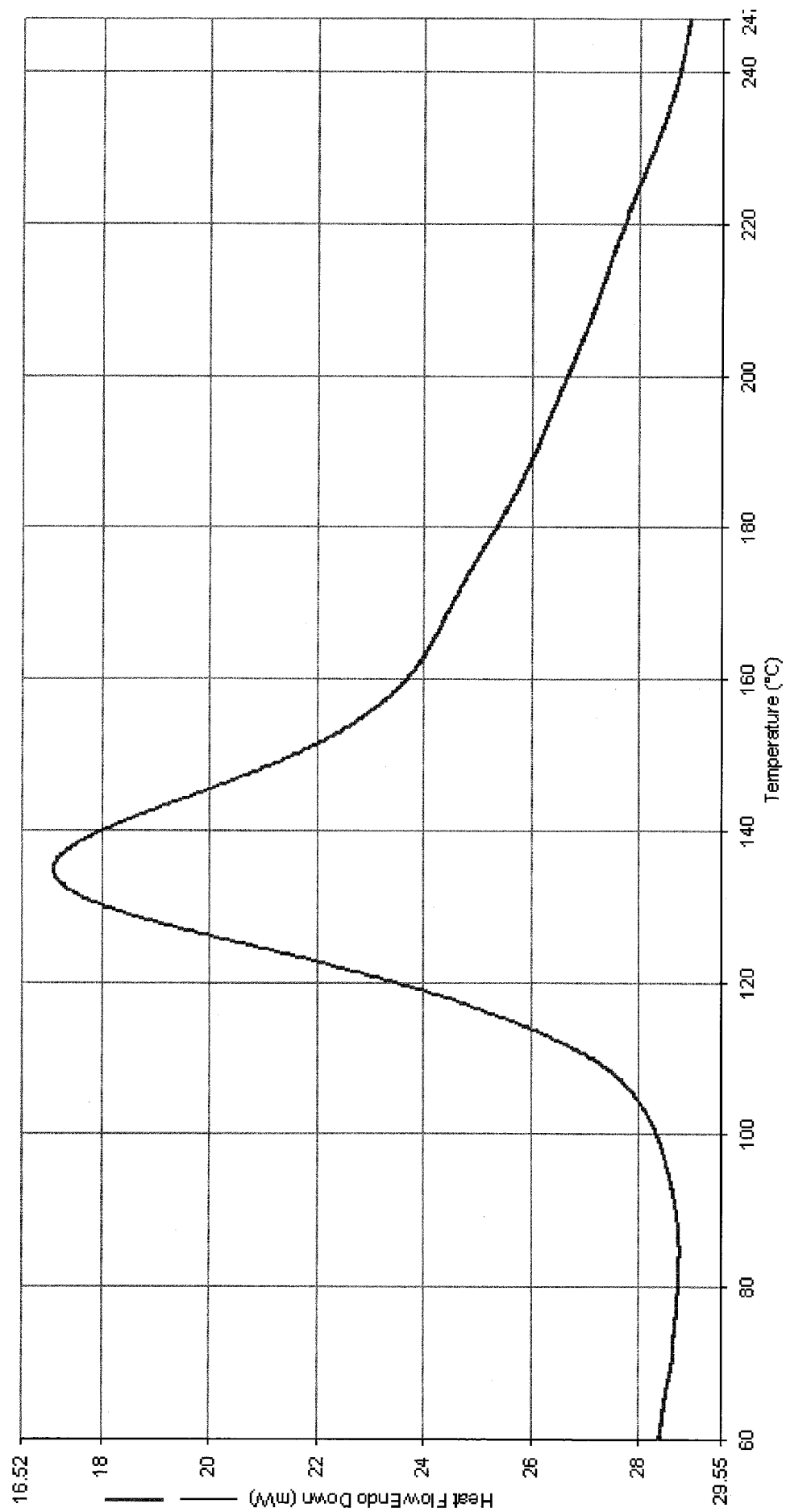
[図36]



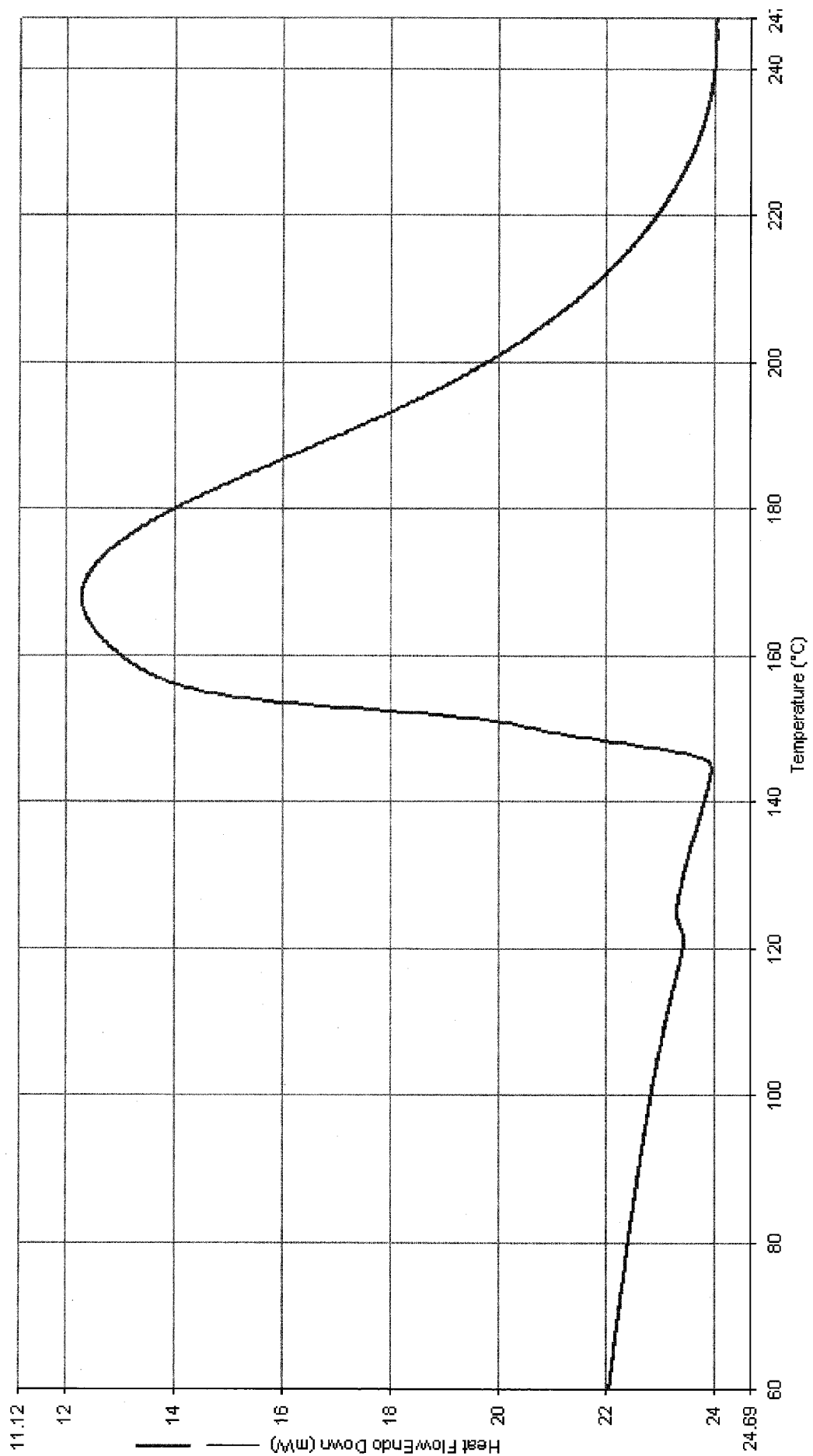
[図37]



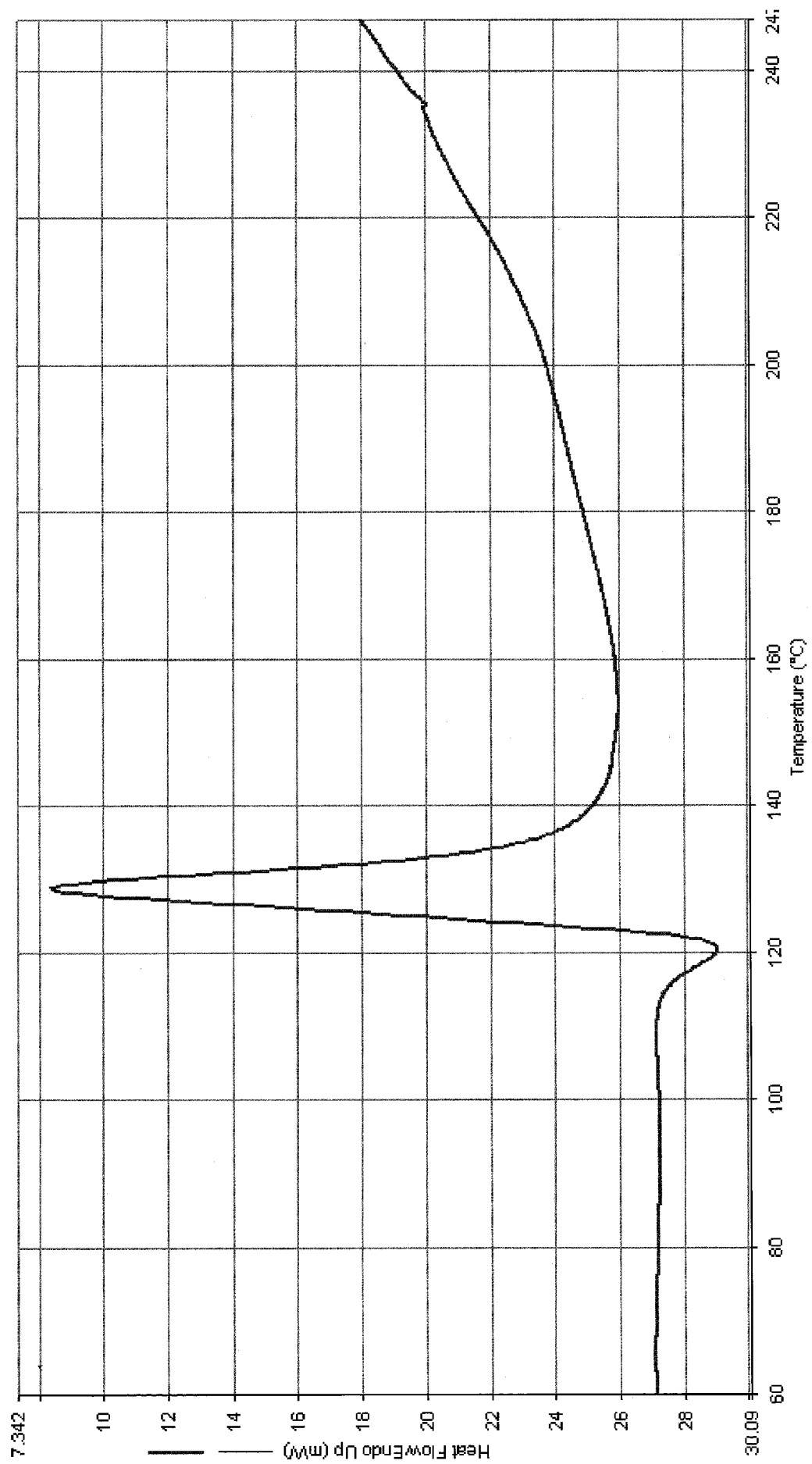
[図38]



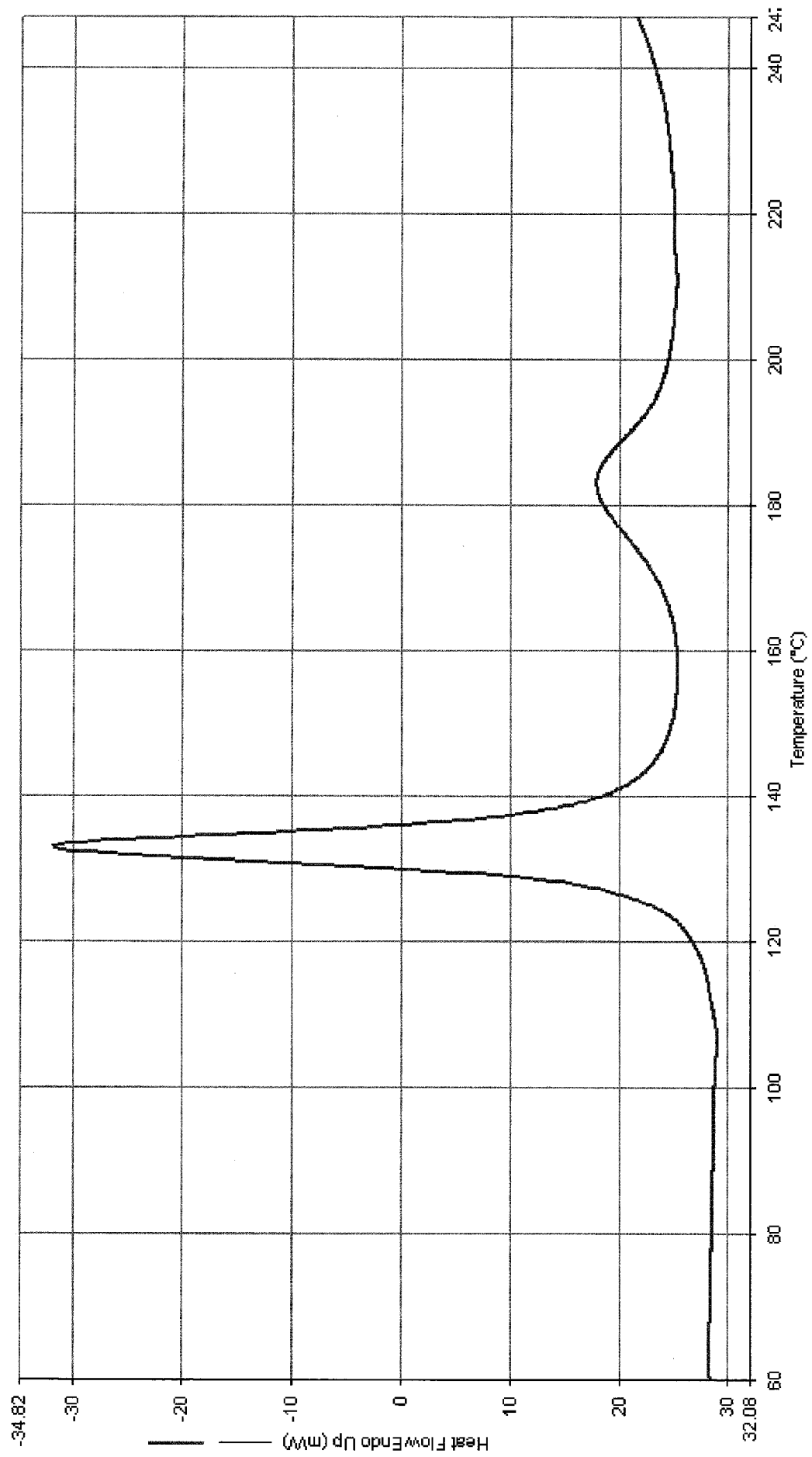
[図39]



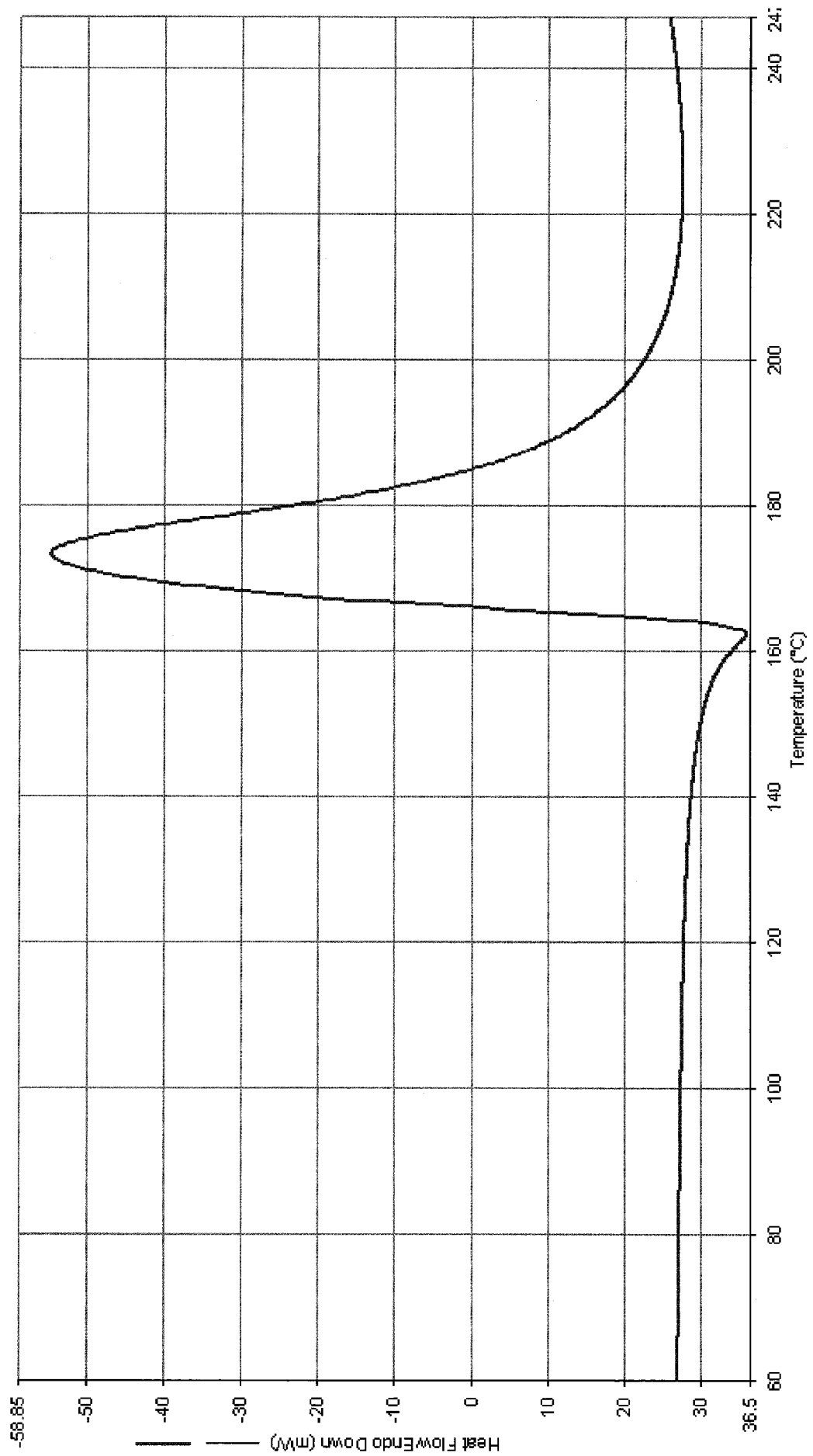
[図40]



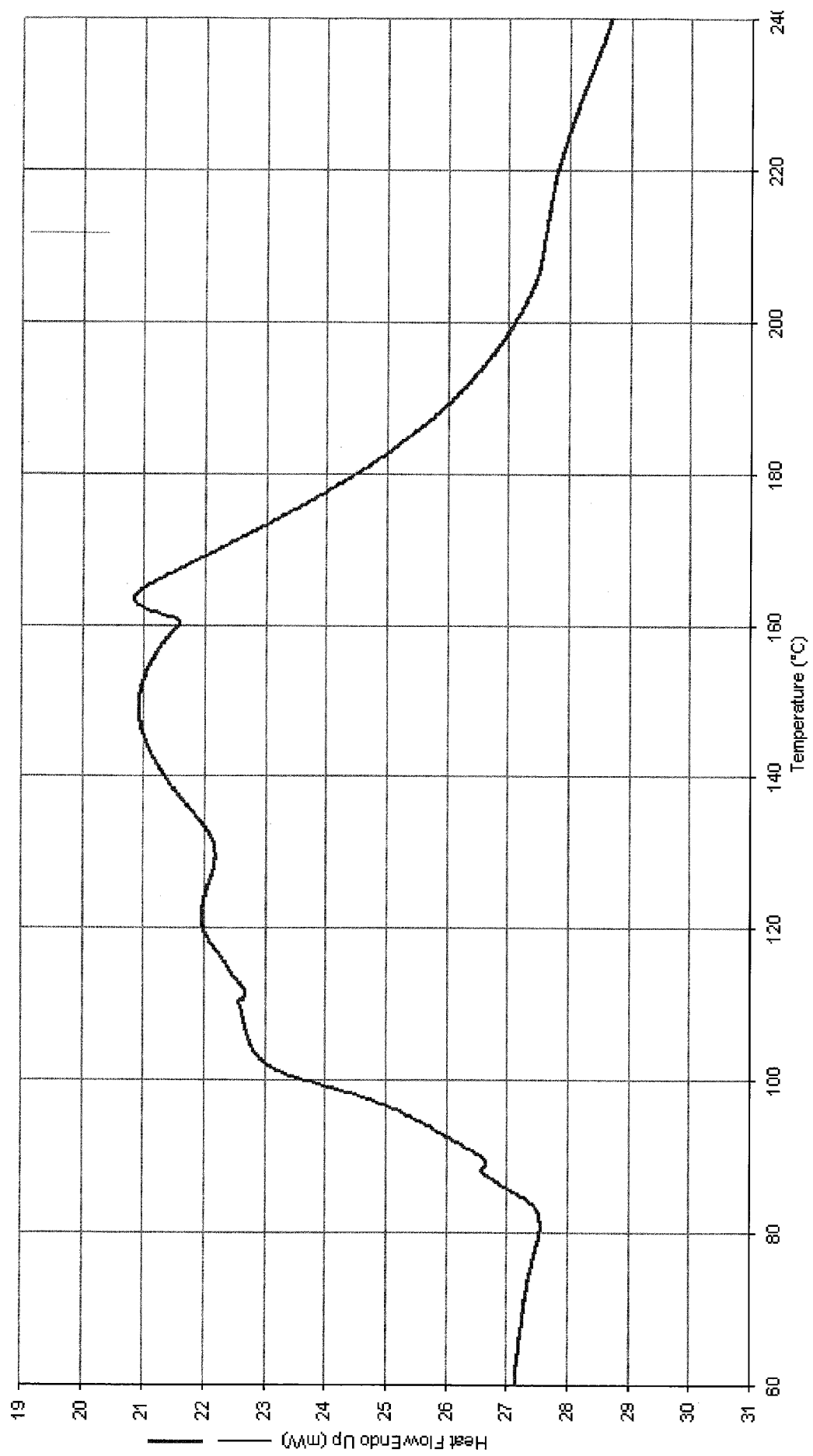
[図41]



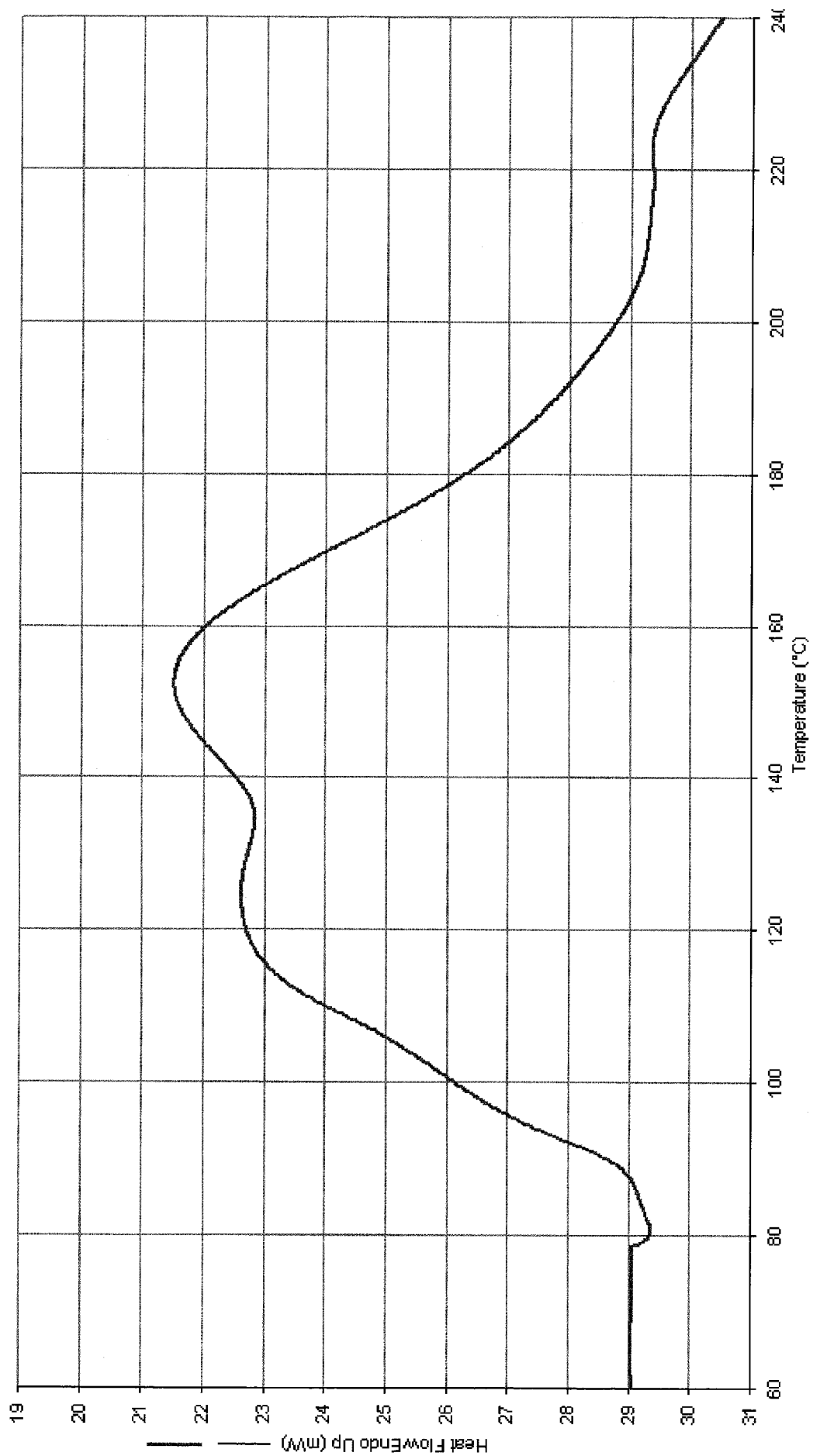
[図42]



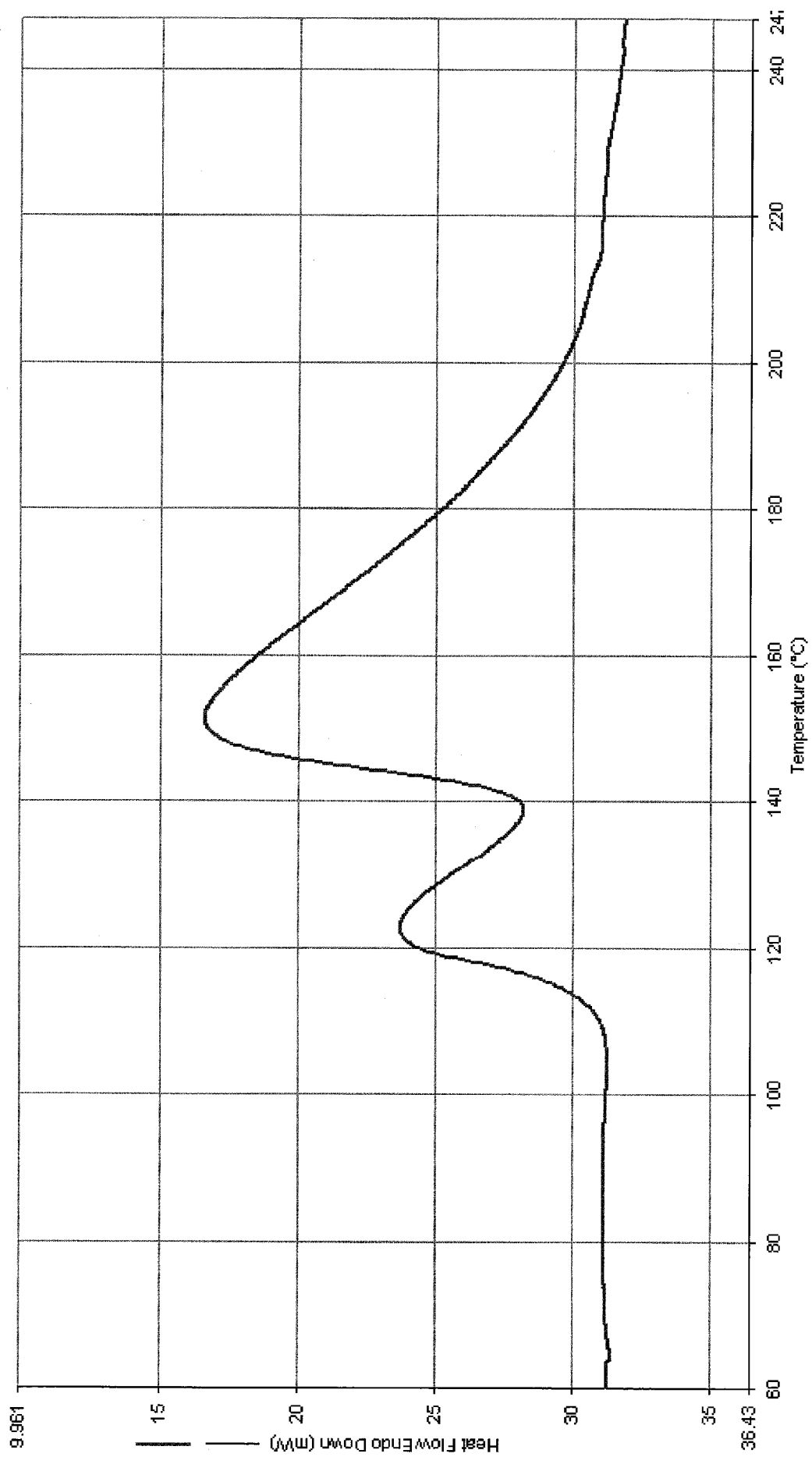
[図43]



[図44]



[図45]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/059034

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C243/28(2006.01)i, C08G59/54(2006.01)i, C08G73/00(2006.01)i,
G02F1/1339(2006.01)i, C07F7/28(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C243/28, C08G59/54, C08G73/00, G02F1/1339, C07F7/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-54328 A (Shinane Zeomic Co., Ltd.), 08 March 2007 (08.03.2007), (Family: none)	1-16
A	WO 2008/18337 A1 (Mitsubishi Chemical Corp.), 14 February 2008 (14.02.2008), & JP 2008-195915 A & US 2009/0252013 A & EP 2050794 A1 & CN 101356241 A	1-16
A	JP 2007-223289 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 06 September 2007 (06.09.2007), (Family: none)	1-16
A	JP 9-104687 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 22 April 1997 (22.04.1997), (Family: none)	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 June, 2010 (17.06.10)

Date of mailing of the international search report
29 June, 2010 (29.06.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/059034

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-152288 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 08 June 1999 (08.06.1999), (Family: none)	1-16
A	WO 98/29425 A1 (Otsuka Chemical Co., Ltd.), 09 July 1998 (09.07.1998), & US 6127564 A & EP 949267 A1 & EP 968986 A1 & AU 7890898 A & WO 1998/029362 A1 & WO 1998/029426 A1 & AU 7890798 A	1-16
A	JP 47-30154 A (Otsuka Kagaku Yakuhin Kabushiki Kaisha), 08 November 1972 (08.11.1972), (Family: none)	1-16
A	M. Arshad A. Beg et al., Nickel(II) Complexes of Adipyl Dihydrazide, Pak. J. Sci. Ind. Res., 1970, 12(4), p.339-341	1-16
A	M. Arshad A. Beg et al., Cobalt(II) Complexes of Adipyl Dihydrazide, Revue Roumaine de Chimie, 1970, 15(12), p.1857-1862	1-16
A	R. C. Aggarwal et al., Synthesis and Structural Studies of Simple and Mixed Acid Dihydrazide Complexes of Oxovanadium(IV), Transition Metal Chemistry, 1976, 1(4), p.161-166	1-16
A	Charles E. C. et al., Synthesis of Oligomeric Tin Polyamines and Polyhydrazides, J. Macromol. Sci., Chemistry, 1973, 7(6), p.1349-1357	1-16
A	JP 05-222296 A (Mitsubishi Yuka Badische Co., Ltd.), 31 August 1993 (31.08.1993), (Family: none)	1-16
A	JP 2007-297492 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 15 November 2007 (15.11.2007), (Family: none)	1-16
A	WO 2007/114184 A1 (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 11 October 2007 (11.10.2007), & KR 10-2008-0105173 A & CN 101416104 A	1-16
A	WO 2007/138870 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 06 December 2007 (06.12.2007), & KR 10-2009-0023354 A & CN 101454713 A	1-16
A	WO 2008/16122 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 07 February 2008 (07.02.2008), & KR 10-2009-0018172 A & CN 101501560 A	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/059034

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/059034

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

As disclosed in Documents D1-D11 shown below, a hydrazide compound complex comprising a hydrazide compound and a metal element is known to persons skilled in the art.

Thus, the hydrazide compound complex cannot be regarded as a special technical feature, and there is no technical relationship involving any special technical feature among the inventions according to claims 1-16.

Consequently, claims 1-16 of the present international application include many inventions having different special technical features.

(The international search report was prepared only on the parts stated below.)

D1: JP 2007-54328 A (Shinane Zeomic Co., Ltd.) 08 March 2007 (08.03.2007)

D2: WO 2008/18337 A1 (Mitsubishi Chemical Corp.) 14 February 2008 (14.02.2008)

D3: JP 2007-223289 A (Mitsubishi Chemical Corp.) 06 September 2007 (06.09.2007)

D4: JP 9-104687 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.) 22 April 1997 (22.04.1997)

D5: JP 11-152288 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.) 08 June 1999 (08.06.1999)

D6: WO 98/29425 A1 (Otsuka Chemical Co., Ltd.) 09 July 1998 (09.07.1998)

D7: JP 47-30154 A (Otsuka Chemical Co., Ltd.) 08 November 1972 (08.11.1972)

D8: Pak. J. Sci. Ind. Res., 1970, 12(4), p.339-341

D9: Revue Roumaine de Chimie, 1970, 15(12), p.1857-1862

D10: Transition Metal Chemistry, 1976, 1(4), p.161-166

D11: J. Macromol. Sci., Chemistry, 1973, 7(6), p.1349-1357

<Subject of search>

The inventions according to claims 1-16 relate to all of hydrazide compound complexes. However, it is only disclosed in the description that "(A) "a hydrazide compound complex comprising sebacic acid dihydrazide, dodecanedioic acid dihydrazide and a metal such as titanium oxide", (B) "a hydrazide compound complex comprising sebacic acid dihydrazide and aluminum oxide" and (C) "a hydrazide compound complex comprising sebacic acid dihydrazide, dodecanedioic acid dihydrazide, isophthalic acid dihydrazide and aluminum oxide" are useful as thermosetting agents (have excellent liquid stability, melting heat and melting points), and it is unclear as to what hydrazide compound complexes according to the present international application other than the above-mentioned several complexes are specifically useful as thermosetting agents.

Therefore, the inventions according to claims 1-16 are not disclosed in the description of the present international application in the meaning within PCT Article 5, and are not supported by the description in the meaning within PCT Article 6. Further, even though the common technical knowledge at the time of filing the present international application is taken into consideration, these inventions do not comply with the requirement of clarity prescribed in PCT Article 6.

As stated above, the inventions according to claims 1-16 are not disclosed satisfactorily. Such being the case, the international search report was prepared on the above-mentioned hydrazide compound complexes (A) to (C) and the processes for production thereof.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07C243/28(2006.01)i, C08G59/54(2006.01)i, C08G73/00(2006.01)i, G02F1/1339(2006.01)i, C07F7/28(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07C243/28, C08G59/54, C08G73/00, G02F1/1339, C07F7/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-54328 A (株式会社シナネンゼオミック) 2007.03.08, (ファミリーなし)	1 - 1 6
A	WO 2008/18337 A1 (三菱化学株式会社) 2008.02.14, & JP 2008-195915 A & US 2009/0252013 A & EP 2050794 A1 & CN 101356241 A	1 - 1 6
A	JP 2007-223289 A (三菱化学株式会社) 2007.09.06, (ファミリーなし)	1 - 1 6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 7 . 0 6 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 6 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安田 周史

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

4 V

3 4 4 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 9-104687 A (ダイセル化学工業株式会社) 1997. 04. 22, (ファミリーなし)	1 - 1 6
A	JP 11-152288 A (ダイセル化学工業株式会社) 1999. 06. 08, (ファミリーなし)	1 - 1 6
A	WO 98/29425 A1 (大塚化学株式会社) 1998. 07. 09, & US 6127564 A & EP 949267 A1 & EP 968986 A1 & AU 7890898 A & WO 1998/029362 A1 & WO 1998/029426 A1 & AU 7890798 A	1 - 1 6
A	JP 47-30154 A (大塚化学薬品株式会社) 1972. 11. 08, (ファミリーなし)	1 - 1 6
A	M. Arshad A. Beg et al., Nickel(II) Complexes of Adipyl Dihydrazide, Pak. J. Sci. Ind. Res., 1970, 12(4), p.339-341	1 - 1 6
A	M. Arshad A. Beg et al., Cobalt(II) Complexes of Adipyl Dihydrazide, Revue Roumaine de Chimie, 1970, 15(12), p.1857-1862	1 - 1 6
A	R. C. Aggarwal et al., Synthesis and Structural Studies of Simple and Mixed Acid Dihydrazide Complexes of Oxovanadium(IV), Transition Metal Chemistry, 1976, 1(4), p.161-166	1 - 1 6
A	Charles E. C. et al., Synthesis of Oligomeric Tin Polyamines and Polyhydrazides, J. Macromol. Sci., Chemistry, 1973, 7(6), p.1349-1357	1 - 1 6
A	JP 05-222296 A (三菱油化バーディッシュエ株式会社) 1993. 08. 31, (ファミリーなし)	1 - 1 6
A	JP 2007-297492 A (関西ペイント株式会社) 2007. 11. 15, (ファミリーなし)	1 - 1 6
A	WO 2007/114184 A1 (積水化学工業株式会社) 2007. 10. 11, & KR 10-2008-0105173 A & CN 101416104 A	1 - 1 6
A	WO 2007/138870 A1 (日本化薬株式会社) 2007. 12. 06, & KR 10-2009-0023354 A & CN 101454713 A	1 - 1 6
A	WO 2008/16122 A1 (三井化学株式会社) 2008. 02. 07, & KR 10-2009-0018172 A & CN 101501560 A	1 - 1 6

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

特別ページ参照。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

<第Ⅲ欄続き>

下記文献D 1－D 1 1に記載されているように、ヒドラジド化合物と金属元素とを含むヒドラジド化合物錯体は当業者に公知である。

そうすると、ヒドラジド化合物錯体を特別な技術的特徴ということはできず、請求項 1－1 6 の発明の間には特別な技術的特徴を含む技術的關係がない。

したがって、本国際出願の請求項 1－1 6 には、特別な技術的特徴の異なる多数の発明が記載されている。

(国際調査報告は、下記に示す部分についてのみ作成した。)

D 1 : JP 2007-54328 A (株式会社シナネンゼオミック) 2007. 03. 08

D 2 : WO 2008/18337 A1 (三菱化学株式会社) 2008. 02. 14

D 3 : JP 2007-223289 A (三菱化学株式会社) 2007. 09. 06

D 4 : JP 9-104687 A (ダイセル化学工業株式会社) 1997. 04. 22

D 5 : JP 11-152288 A (ダイセル化学工業株式会社) 1999. 06. 08

D 6 : WO 98/29425 A1 (大塚化学株式会社) 1998. 07. 09

D 7 : JP 47-30154 A (大塚化学薬品株式会社) 1972. 11. 08

D 8 : Pak. J. Sci. Ind. Res., 1970, 12(4), p. 339-341

D 9 : Revue Roumaine de Chimie, 1970, 15(12), p. 1857-1862

D 1 0 : Transition Metal Chemistry, 1976, 1(4), p. 161-166

D 1 1 : J. Macromol. Sci., Chemistry, 1973, 7(6), p. 1349-1357

<調査の対象について>

請求項 1－1 6 に係る発明は、あらゆるヒドラジド化合物錯体に関するものであるが、明細書には、(A)「セバシン酸ジヒドラジド、ドデカン二酸ジヒドラジド、酸化チタン等の金属を含むヒドラジド化合物錯体」、(B)「セバシン酸ジヒドラジド、酸化アルミを含むヒドラジド化合物錯体」、(C)「セバシン酸ジヒドラジド、ドデカン二酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、酸化アルミを含むヒドラジド化合物錯体」が熱硬化剤として有用である(液安定性、融解熱、融点が優れる)ことが開示されるにとどまり、本国際出願のヒドラジド化合物錯体として、上記数種の錯体以外に、具体的にどのような錯体が熱硬化剤として有用であるのかが明らかでない。

したがって、請求項 1－1 6 に係る発明について、本国際出願の明細書には、P C T 第 5 条の意味での開示を欠き、また、P C T 第 6 条の意味での明細書による裏付けを欠いている。さらに、出願時の技術常識を勘案しても、P C T 第 6 条における明確性の要件を欠いている。

そして、請求項 1－1 6 に係る発明は、上記の通り発明が十分に開示されたものではないため、国際調査報告は、上記 (A)～(C) のヒドラジド化合物錯体、それらの製造方法について作成した。