(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
2014 年 1 月 16 日(16.01.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/010446 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 59/50 (2006.01) *G02F 1/1339* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/067985

(22) 国際出願日: 2013 年 7 月 1 日(01.07.2013)

(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 2012-155976 2012 年 7 月 11 日(11.07.2012) JP

(71) 出願人: 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: 櫻庭 一郎 (SAKURABA, Ichiro); 〒2920834 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 Chiba (JP). 渡邉 自由 (WATANABE, Mizuyoshi); 〒2920834 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 Chiba (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 津国, 外 (TSUKUNI & ASSOCIATES et al.); 〒1000013 東京都千代田区霞が関３－７－１ 霞が関東急ビル 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, BN, 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, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

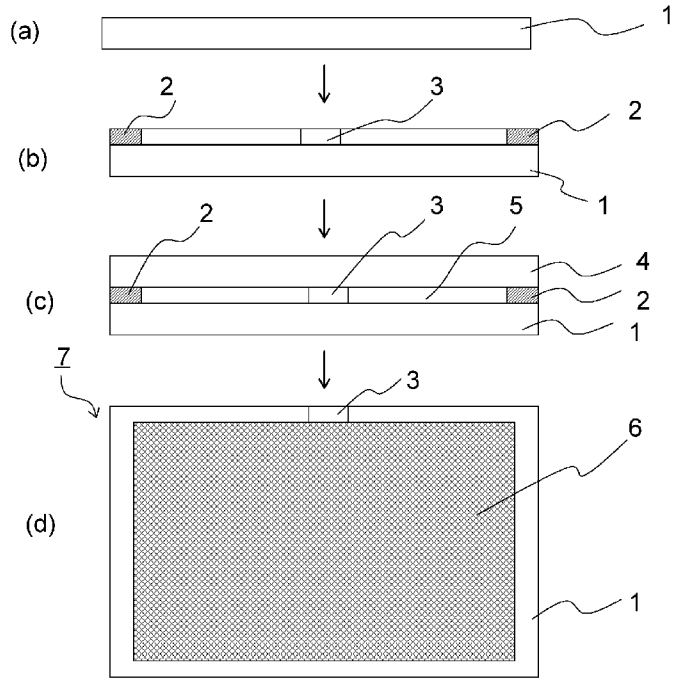
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) **Title**: CURING AGENT AND RESIN COMPOSITION USING SAME

(54) 発明の名称 : 硬化剤及びそれを用いた樹脂組成物

[図1]



(57) **Abstract**: The present invention provides: a curing agent for an epoxy resin and/or resin having at least one unsaturated bond in the molecule, the curing agent comprising a compound having at least one primary amino group in the molecule, and the compound being obtained by reacting an isocyanate compound and hydrazine or a polyvalent amine compound having two or more primary amino groups in the molecule; a resin composition and liquid crystal sealant composition using the same; a liquid crystal display panel; and a method for producing a liquid crystal display panel.

(57) 要約: 本発明は、イソシアナート化合物と、ヒドラジン又は分子内に２個以上の第１級アミノ基を有する多価アミン化合物との反応により得られる、分子内に少なくとも１個の第１級アミノ基を有する化合物を含む、エポキシ樹脂及び／又は分子内に少なくとも１個の不飽和結合を有する樹脂用の硬化剤、それを用いた樹脂組成物及び液晶シール剤組成物、液晶表示パネル、並びに液晶表示パネルの製造方法を提供する。

WO 2014/010446 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 硬化剤及びそれを用いた樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、エポキシ樹脂及び／又は分子内に少なくとも１個の不飽和結合を有する樹脂用の硬化剤に関し、特に、液晶ディスプレイ等の液晶表示素子に好適に使用可能な硬化剤、それを用いた樹脂組成物、液晶シール剤組成物、液晶表示パネル、並びにその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、液晶表示ディスプレイの表示部の拡大、狭額縁化に伴い、シール剤は細線化が進んでいる。また、シール剤の接着対象としてガラスのみならず、ＩＴＯ電極、ＳｉＮ膜等の無機材料、配向膜等の有機材料等も被着対象となり、被着体が多様化し、シール剤には、異種材料同士の接着が可能となる接着性の多様化が求められている。

[0003] このような異種材料同士を接着するシール剤として、例えばエポキシ（メタ）アクリレート等の硬化性樹脂、熱エポキシ硬化剤等の硬化剤を含有し、無機充填剤を含有しない液晶表示素子用シール剤が提案されている（特許文献１）。この液晶表示素子用シール剤に用いる熱エポキシ硬化剤としては、セバシン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド等のジヒドラジド化合物、その他市販品として、アミキュアＶＤＨ、アミキュアＵＤＨ（いずれも、味の素ファインテクノ社製）等が挙げられている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１０－８５７１２号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] シール剤の細線化及び接着性の多様化と相俟って、セルの切り出し時及び

液晶セル駆動用のＩＣの実装時の剥がれを抑制するために、シール剤には、更に接着強度の向上も求められている。

[0006] 本発明の課題は、シール剤の細線化及び接着性の多様化の要求を満たすとともに、接着強度を向上することができる潜在性硬化剤を見出し、エポキシ樹脂及び／又は分子内に少なくとも１個の不飽和結合を有する樹脂用の硬化剤、それを用いた樹脂組成物及び液晶シール剤組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

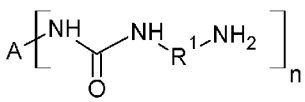
[0007] 本発明者らは、上記課題を解決すべく検討を重ねた結果、分子内にウレア構造を有し、少なくとも１個の第１級アミノ基を有する化合物を、エポキシ樹脂及び／又は分子内に少なくとも１個の不飽和結合を有する樹脂用の潜在性硬化剤とすることによって、液晶表示パネル等のシール剤の細線化及び接着性の多様化に適応し、かつ、接着強度を向上することができる、樹脂組成物及び液晶シール剤組成物が得られることを見出した。

[0008] すなわち、本発明は、［１］～［１４］のとおりである。

［１］イソシアナート化合物と、ヒドラジン又は分子内に２個以上の第１級アミノ基を有する多価アミン化合物との反応により得られる、分子内に少なくとも１個の第１級アミノ基を有する化合物を含む、エポキシ樹脂及び／又は分子内に少なくとも１個の不飽和結合を有する樹脂用の硬化剤に関する。

[0009] ［２］下記式（Ｉ）

[化1]



・・・（Ｉ）

〔式中

Ｒ[1]は、単結合であるか、あるいはＣ$_1$～Ｃ$_{12}$アルキレン、１つ若しくはそれ以上のＮＨ（イミノ基）若しくはＯ原子（酸素原子）で非連続的に中断されたＣ$_2$～Ｃ$_{12}$アルキレン（Ｎ原子（窒素原子）に結合するＨ原子（水素原子）は、アミノ基又はＣ$_1$～Ｃ$_{12}$のアルキルアミノ基で置換されていてもよい）

、C_3～C_{12}シクロアルキレン、C_1～C_{12}アルキレン－C_3～C_{12}シクロアルキレン、C_1～C_{12}アルキレン－C_3～C_{12}シクロアルキレン－C_1～C_{12}アルキレン、C_3～C_{12}シクロアルキレン－C_1～C_{12}アルキレン－C_3～C_{12}シクロアルキレン、C_6～C_{14}アリーレン、C_1～C_4アルキレン－C_6～C_{14}アリーレン、C_1～C_4アルキレン－C_6～C_{14}アリーレン－C_1～C_4アルキレン、又はC_6～C_{14}アリーレン－C_1～C_4アルキレン－C_6～C_{14}アリーレン（ここで、アルキレンは、直鎖又は分岐鎖であり、ハロゲンで置換されていてもよく、C_3～C_{12}シクロアルキレン又はC_6～C_{14}アリーレンは、非置換であるか、又はハロゲン若しくはC_1～C_4アルキルで置換されている）であり、

nは、１、２、３又は４であり、

nが２以上の場合は、R^1は、互いに独立して、上記と同義であり、

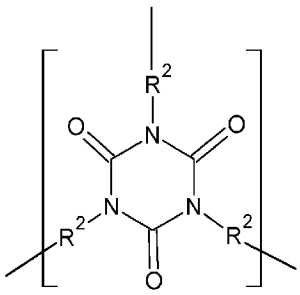
nが１の場合、Aは、C_1～C_{12}アルキル、１つ若しくはそれ以上のO原子（酸素原子）で非連続的に中断されたC_2～C_{12}アルキル、C_2～C_{12}アルキルオキシカルボニルアルキレン、C_3～C_{12}シクロアルキル、C_1～C_{12}アルキル－C_3～C_{12}シクロアルキレン、C_3～C_{12}シクロアルキル－C_1～C_{12}アルキレン－C_3～C_{12}シクロアルキレン、C_6～C_{14}アリール、C_1～C_4アルキル－C_6～C_{14}アリーレン、C_6～C_{14}アリール－C_1～C_4アルキレン－C_6～C_{14}アリーレン（ここで、アルキレンは、直鎖又は分岐鎖であり、ハロゲンで置換されていてもよく、C_3～C_{12}シクロアルキル、C_3～C_{12}シクロアルキレン、C_6～C_{14}アリール、又はC_6～C_{14}アリーレンは、非置換であるか、又はハロゲン若しくはC_1～C_4アルキルで置換されている）、又は（メタ）アクリロイルオキシアルキルであり、

nが２の場合、Aは、C_1～C_{12}アルキレン、１つ若しくはそれ以上のO原子（酸素原子）で非連続的に中断されたC_2～C_{12}アルキレン、C_1～C_{12}アルキレンオキシカルボニルアルキレン、C_3～C_{12}シクロアルキレン、C_1～C_{12}アルキレン－C_3～C_{12}シクロアルキレン、C_1～C_{12}アルキレン－C_3～C_{12}シクロアルキレン－C_1～C_{12}アルキレン、C_3～C_{12}シクロアルキレ

ンーＣ$_{1}$～Ｃ$_{12}$アルキレンーＣ$_{3}$～Ｃ$_{12}$シクロアルキレン、ジＣ$_{3}$～Ｃ$_{12}$シクロアルカンジイル、Ｃ$_{6}$～Ｃ$_{14}$アリーレン、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{4}$アルキレンーＣ$_{6}$～Ｃ$_{14}$アリーレンーＣ$_{1}$～Ｃ$_{4}$アルキレン、又はＣ$_{6}$～Ｃ$_{14}$アリーレンーＣ$_{1}$～Ｃ$_{4}$アルキレンーＣ$_{6}$～Ｃ$_{14}$アリーレン（ここで、アルキレンは、直鎖又は分岐鎖であり、ハロゲンで置換されていてもよく、Ｃ$_{3}$～Ｃ$_{12}$シクロアルキレン、Ｃ$_{6}$～Ｃ$_{14}$アリーレンは、非置換であるか、又はハロゲン若しくはＣ$_{1}$～Ｃ$_{4}$アルキルで置換されている）であり、

ｎが３の場合、Ａは、下記式（１）

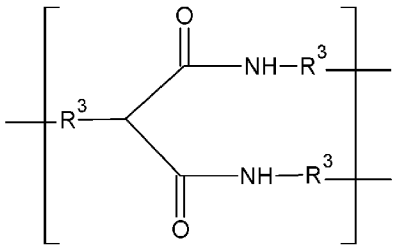
[化2]



・・・（１）

（式中、Ｒ^{2}は、同一又は異なり、直鎖又は分岐鎖のＣ$_{1}$～Ｃ$_{12}$アルキレンである）、下記式（２）

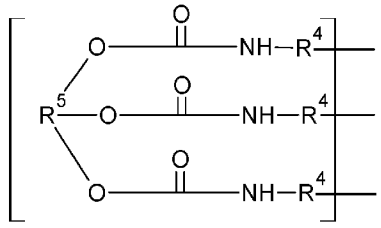
[化3]



・・・（２）

（式中、Ｒ^{3}は、同一又は異なり、直鎖又は分岐鎖のＣ$_{1}$～Ｃ$_{12}$アルキレンである）又は下記式（３）

[化4]

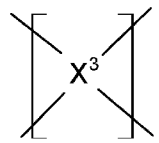


・・・（３）

（式中、R^4は、同一又は異なり、直鎖又は分岐鎖のC_1～C_{12}アルキレンであり、R^5は、ＣＨである）であり、

ｎが４の場合は、Ａは、下記式（４）

[化5]

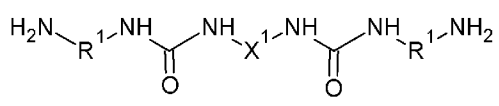


・・・（４）

｛式中、X^3は、Ｓｉであるか、又はC_3～C_{12}シクロアルキル－C_1～C_{12}アルキレン－C_3～C_{12}シクロアルキル、若しくはC_6～C_{14}アリール－C_1～C_4アルキレン－C_6～C_{14}アリール（ここで、アルキレンは、直鎖又は分岐鎖であり、１～６のハロゲンで置換されていてもよく、C_3～C_{12}シクロアルキル又はC_6～C_{14}アリールは、非置換であるか、又はハロゲン若しくはC_1～C_4アルキルで置換されている）から誘導される４価の残基である｝である〕で示される分子内に少なくとも１個の第１級アミノ基を有する化合物を含む、エポキシ樹脂及び／又は分子内に少なくとも１個の不飽和結合を有する樹脂用の硬化剤に関する。

[0010] ［３］分子内に少なくとも１個の第１級アミノ基を有する化合物が、下記式（Ｉａ）

[化6]



・・・（Ｉａ）

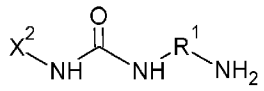
〔式中、

R^1は、互いに独立して、上記［２］と同義であり、

X^1は、C_1～C_{12}アルキレン、１つ若しくはそれ以上のＯ原子（酸素原子）で非連続的に中断されたC_2～C_{12}アルキレン、C_1～C_{12}アルキレンオキシカルボニルアルキレン、C_3～C_{12}シクロアルキレン、C_1～C_{12}アルキレン－C_3～C_{12}シクロアルキレン、C_1～C_{12}アルキレン－C_3～C_{12}シクロアルキレン－C_1～C_{12}アルキレン、C_3～C_{12}シクロアルキレン－C_1～C_{12}アルキレン－C_3～C_{12}シクロアルキレン、ジC_3～C_{12}シクロアルカンジイル、C_6～C_{14}アリーレン、C_1～C_4アルキレン－C_6～C_{14}アリーレン－C_1～C_4アルキレン、又はC_6～C_{14}アリーレン－C_1～C_4アルキレン－C_6～C_{14}アリーレン（ここで、アルキレンは、直鎖又は分岐鎖であり、ハロゲンで置換されていてもよく、C_3～C_{12}シクロアルキレン又はC_6～C_{14}アリーレンは、非置換であるか、又はハロゲン若しくはC_1～C_4アルキルで置換されている）である〕である、上記［２］記載の硬化剤に関する。

［0011］［４］分子内に少なくとも１個の第１級アミノ基を有する化合物が、下記式（ＩＩａ）

［化7］



・・・（ＩＩａ）

〔式中、

R^1は、上記［２］と同義であり、

X^2は、C_1～C_{12}アルキル、１つ若しくはそれ以上のＯ原子（酸素原子）で非連続的に中断されたC_2～C_{12}アルキル、C_1～C_{12}アルキルオキシカルボニルアルキレン、C_3～C_{12}シクロアルキル、C_1～C_{12}アルキル－C_3～C_{12}シクロアルキレン、C_3～C_{12}シクロアルキル－C_1～C_{12}アルキレン－C_3～C_{12}シクロアルキレン、C_6～C_{14}アリール、C_1～C_4アルキル－C_6～C_{14}アリーレン、C_6～C_{14}アリール－C_1～C_4アルキレン－C_6～C_{14}アリーレン（ここで、アルキレンは、直鎖又は分岐鎖であり、ハロゲンで置換されていてもよく、C_3～C_{12}シクロアルキル、C_3～C_{12}シクロアルキレン

、C_6～C_{14}アリール又はC_6～C_{14}アリーレンは、非置換であるか、又はハロゲン若しくはC_1～C_4アルキルで置換されている）、又は（メタ）アクリロイルオキシアルキルである〕である、上記［２］記載の硬化剤に関する。

[0012] ［５］前記分子内に少なくとも１個の第１級アミノ基を有する化合物を、イソシアネート化合物で処理して得られる化合物を更に含む上記［１］～［４］のいずれか１つに記載の硬化剤に関する。

[0013] ［６］前記分子内に少なくとも１個の第１級アミノ基を有する化合物を、イソシアネート化合物とエポキシ樹脂とで処理して得られる化合物を更に含む上記［１］～［４］のいずれか１つに記載の硬化剤に関する。

[0014] ［７］前記分子内に少なくとも１個の第１級アミノ基を有する化合物を、イソシアネート化合物とヒドロキシ基を有する化合物とで処理して得られる化合物を更に含む上記［１］～［４］のいずれか１つに記載の硬化剤に関する。

[0015] ［８］上記［１］～［７］のいずれか１つに記載の硬化剤（Ａ）と、エポキシ樹脂及び／又は少なくとも１個の不飽和結合を有する樹脂（Ｂ）とを含む、樹脂組成物に関する。

[0016] ［９］エポキシ樹脂が、エポキシ樹脂のエポキシ基１当量に対して、１０～９０当量％の（メタ）アクリル酸を反応させて得られた部分エステル化エポキシ樹脂である、上記［８］記載の樹脂組成物に関する。

[0017] ［１０］エポキシ樹脂のエポキシ基１当量に対して、硬化剤（Ａ）に含まれる第１級アミノ基の合計量が０．００１～１０当量である、上記［８］又は［９］記載の樹脂組成物に関する。

[0018] ［１１］エポキシ樹脂のエポキシ基１当量と分子内に少なくとも１個の不飽和結合を有する樹脂の不飽和結合１当量との合計に対して、硬化剤（Ａ）に含まれる第１級アミノ基の合計量が０．００１～１０当量である、上記［８］～［１０］のいずれか１つに記載の樹脂組成物に関する。

[0019] ［１２］上記［８］～［１１］のいずれか１つに記載の樹脂組成物を含有する、液晶シール剤組成物に関する。

[0020] ［１３］上記［１２］記載の液晶シール剤組成物を用いて得られる、液晶表示パネルに関する。

[0021] ［１４］液晶滴下工法において、上記［１２］記載の液晶シール剤組成物を用いて、光硬化を行った後、熱硬化を行う、液晶表示パネルの製造方法に関する。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、液晶表示パネル等のシール剤の細線化及び接着性の多様化に適応するとともに、セルの切り出し時及び液晶セル駆動用のＩＣの実装時等の剥がれを抑制できる接着強度を発現することができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]液晶シール剤組成物を用いて、液晶表示パネルを製造する一実施形態を示す説明図である。

[図2]液晶シール剤組成物の接着強度の試験方法を説明する説明図である。

発明を実施するための最良の形態

[0024] 本明細書において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。「C_a～C_b」との記載は、炭素数がａ～ｂの範囲であることを意味する。

[0025] [硬化剤]

本発明は、イソシアナート化合物と、ヒドラジン又は分子内に２個以上の第１級アミノ基を有する多価アミン化合物との反応により得られる、分子内に少なくとも１個の第１級アミノ基を有する化合物を含む、エポキシ樹脂及び／又は分子内に少なくとも１個の不飽和結合を有する樹脂用の硬化剤である。分子内に少なくとも１個の第１級アミノ基に加えてウレア構造を有する化合物を含む硬化剤を、エポキシ樹脂及び／又は分子内に少なくとも１個の不飽和結合を有する樹脂（例えば（メタ）アクリル樹脂等）の潜在性硬化剤として用いることによって、液晶表示パネル等のシール剤の細線化及び接着

性の多様化に適応するとともに、セルの切り出し時及び液晶セル駆動用のＩＣの実装時等の剥がれを抑制できる接着強度を発現することができる。

[0026] イソシアナート化合物と、ヒドラジン又は分子内に２個以上の第１級アミノ基を有する多価アミン化合物との反応により得られる化合物は、分子内にウレア構造及び少なくとも１個の第１級アミノ基を有するため、被着体との水素結合力が向上し、硬化剤として用いられていたヒドラジド化合物又はアミン化合物よりも接着強度が高くなると推測される。

[0027] 〔イソシアナート化合物〕

本発明に用いられるイソシアナート化合物は、少なくとも１個のイソシアナート基（－Ｎ＝Ｃ＝Ｏ）を有する化合物であり、特に限定されるものではないが、モノイソシアナート化合物、ジイソシアナート化合物、トリイソシアナート化合物、テトライソシアナート化合物等が挙げられる。

[0028] （モノイソシアナート化合物）

モノイソシアナート化合物としては、下記式（１ａ）で示される化合物が挙げられる。

[化8]

$$X^2—N=C=O \qquad \cdots (1a)$$

式（１ａ）において、X^2は、C_1～C_{12}アルキル、１つ若しくはそれ以上のＯ原子（酸素原子）で非連続的に中断されたC_2～C_{12}アルキル、C_1～C_{12}アルキルオキシカルボニルアルキレン、C_3～C_{12}シクロアルキル、C_1～C_{12}アルキル－C_3～C_{12}シクロアルキレン、C_3～C_{12}シクロアルキル－C_1～C_{12}アルキレン－C_3～C_{12}シクロアルキレン、C_6～C_{14}アリール、C_1～C_4アルキル－C_6～C_{14}アリーレン、C_6～C_{14}アリール－C_1～C_4アルキレン－C_6～C_{14}アリーレン（ここで、アルキレンは、直鎖又は分岐鎖であり、ハロゲンで置換されていてもよく、C_3～C_{12}シクロアルキル、C_3～C_{12}シクロアルキレン、C_6～C_{14}アリール、又はC_6～C_{14}アリーレンは、非置換であるか、又はハロゲン若しくはC_1～C_4アルキルで置換されている）、又は（メタ）アクリロイルオキシアルキルである。式（１ａ）におけるX^2

は、式（Ｉ）において、ｎが１の場合におけるＡと同義である。

[0029] 本明細書において、単独で又は他の用語との組み合わせにおいて、「C_1～C_{12}アルキル」は、直鎖又は分岐鎖のものであり、ハロゲンで置換されていてもよく、１つ若しくはそれ以上のＯ原子（酸素原子）で非連続的に中断されていてもよく、好ましくは直鎖のものである。アルキルの炭素数の範囲は、C_1～C_{12}であり、より好ましくはC_1～C_8、更に好ましくはC_1～C_6、特に好ましくはC_1～C_4の範囲が挙げられる。その具体例としては、例えば、メチル、エチル、ｎ－プロピル、ｎ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル、ｎ－ドデシル等の直鎖のもの、イソプロピル、イソブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｔ－ブチル、２－メチルブチル、イソオクチル、ｔ－オクチル、２－エチルヘキシル、ｔ－ノニル等の分岐鎖のものが挙げられる。ハロゲンとしては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。置換基としてのハロゲンは、好ましくはフッ素原子又は塩素原子であり、より好ましくはフッ素原子である。置換数は、１～１２個、好ましくは１～６個、より好ましくは１～４個、特に好ましくは１～３個である。

[0030] 本明細書において、単独で又は他の用語との組み合わせにおいて、「C_1～C_{12}アルキレン」は、直鎖又は分岐鎖のものであり、ハロゲンで置換されていてもよく、１つ若しくはそれ以上のＮＨ（イミノ基）若しくはＯ原子（酸素原子）で非連続的に中断されていてもよく（Ｎ原子（窒素原子）に結合するＨ原子（水素原子）は、アミノ基又はC_1～C_{12}のアルキルアミノ基で置換されていてもよい）、好ましくは直鎖のものである。アルキレンの炭素数の範囲は、C_1～C_{12}であり、より好ましくはC_1～C_8、更に好ましくはC_1～C_6、特に好ましくはC_1～C_4の範囲が挙げられる。その具体例としては、例えば、メチレン、エチレン、トリメチレン、プロピレン、テトラメチレン、１－メチルトリメチレン、２-メチルトリメチレン、３－メチルトリメチレン、ペンタメチレン、１－メチルテトラメチレン、４－メチルテトラメチレン、ヘキサメチレン、５－メチルペンタメチレン、ヘプタメチレン、オクタメ

チレン、ノナメチレン、デカメチレン、ウンデカメチレン、ドデカメチレン等が挙げられる。ハロゲンとしては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。置換基としてのハロゲンは、好ましくはフッ素原子又は塩素原子であり、より好ましくはフッ素原子である。置換数は、１～１２個、好ましくは１～６個、より好ましくは１～４個、特に好ましくは１～３個である。

[0031] 本明細書において、「C_1～C_{12}アルキルオキシカルボニルアルキレン」又は「C_1～C_{12}アルキレンオキシカルボニルアルキレン」のアルキルオキシ又はアルキレンオキシの炭素数の範囲は、C_1～C_{12}であり、より好ましくはC_1～C_8、更に好ましくはC_1～C_6、特に好ましくはC_1～C_4の範囲が挙げられる。その具体例としては、例えば、メトキシカルボニルメチレン、エトキシカルボニルメチレン、ｎ－プロポキシカルボニルメチレン、ｎ－ブトキシカルボニルメチレン、ｎ－ペンチルオキシカルボニルメチレン、ｎ－ヘキルオキシカルボニルメチレン、ｎ－ヘプチルオキシカルボニルメチレン、ｎ－オクチルオキシカルボニルメチレン、ｎ－ノニルオキシカルボニルメチレン、ｎ－デシルオキシカルボニルメチレン、ｎ－ウンデシルオキシカルボニルメチレン、ｎ－ドデシルオキシカルボニルメチレン等の直鎖のもの、イソプロポキシカルボニルメチレン、イソブトキシカルボニルメチレン、ｓｅｃ－ブトキシカルボニルメチレン、ｔ－ブトキシカルボニルメチレン、２－メチルブトキシカルボニルメチレン、イソオクチルオキシカルボニルメチレン、ｔ－オクチルオキシカルボニルメチレン、２－エチルヘキシルオキシカルボニルメチレン等の分岐鎖のものが挙げられる。

[0032] 本明細書において、単独で又は他の用語との組み合わせにおいて、「C_3～C_{12}シクロアルキル」の炭素数の範囲は、C_3～C_{12}であり、より好ましくはC_3～C_8、更に好ましくはC_3～C_6、特に好ましくはC_4～C_6の範囲が挙げられる。その具体例としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、シクロウンデシル及びシクロドデシルが挙げられる。C_3～C

$_{12}$シクロアルキルは、好ましくはシクロペンチル又はシクロヘキシルである。C_3～C_{12}シクロアルキルは、非置換であるか、又はハロゲン若しくはC_1～C_4アルキルで置換されていてもよく、ハロゲンとしては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。置換基としてのハロゲンは、好ましくはフッ素原子又は塩素原子であり、より好ましくは塩素原子である。置換基としてのC_1～C_4アルキルとしては、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｓｅｃ－ブチル及びｔ－ブチルが挙げられる。置換基としてのC_1～C_4アルキルは、好ましくはメチル、エチル又はｎ－プロピルであり、より好ましくはメチル又はエチルである。置換基を有する場合の置換数は、１～５個、好ましくは１～３個、より好ましくは１～２個、特に好ましくは１個である。

[0033] 本明細書において、単独で又は他の用語との組み合わせにおいて、「C_3～C_{12}シクロアルキレン」の炭素数の範囲は、C_3～C_{12}であり、より好ましくはC_3～C_8、更に好ましくはC_3～C_6、特に好ましくはC_4～C_6の範囲が挙げられる。その具体例としては、シクロプロピレン、シクロブチレン、シクロペンチレン、シクロヘキシレン、シクロヘプチレン、シクロオクチレン、シクロノニレン、シクロデシレン、シクロウンデシレン及びシクロドデシレンが挙げられる。C_3～C_{12}シクロアルキレンは、好ましくはシクロペンチレン又はシクロヘキシレンである。C_3～C_{12}シクロアルキレンは、非置換であるか、又はハロゲン若しくはC_1～C_4アルキルで置換されていてもよく、ハロゲンとしては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。置換基としてのハロゲンは、好ましくはフッ素原子又は塩素原子であり、より好ましくは塩素原子である。置換基としてのC_1～C_4アルキルとしては、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｓｅｃ－ブチル及びｔ－ブチルが挙げられる。置換基としてのC_1～C_4アルキルは、好ましくはメチル、エチル又はｎ－プロピルであり、より好ましくはメチル又はエチルである。置換基を有する場合の置換数は、１～４個、好ましくは１～３個、より好ましくは１～２個、特に好ましくは１個であ

る。

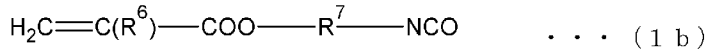
[0034] 本明細書において、単独で又は他の用語との組み合わせにおいて、「C_6～C_{14}アリール」は、少なくとも１個の芳香族環を有する１価の基である。その具体例としては、フェニル、ビフェニル、ナフチル、アントラニル、フェナントレン等が挙げられる。好ましくはフェニル、ビフェニル又はナフチルであり、より好ましくはフェニル又はナフチルである。C_6～C_{14}アリールは、非置換であるか、又はハロゲン若しくはC_1～C_4アルキルで置換されていてもよく、ハロゲンとしては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。置換基としてのハロゲンは、好ましくはフッ素原子又は塩素原子であり、より好ましくは塩素原子である。置換基としてのC_1～C_4アルキルとしては、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｓｅｃ－ブチル及びｔ－ブチルが挙げられる。置換基としてのC_1～C_4アルキルは、好ましくはメチル、エチル又はｎ－プロピルであり、より好ましくはメチル又はエチルである。置換基を有する場合の置換数は、１～５個、好ましくは１～３個、より好ましくは１～２個、特に好ましくは１個である。

[0035] 本明細書において、単独で又は他の用語との組み合わせにおいて、「C_6～C_{14}アリーレン」は、少なくとも１個の芳香族環を有する２価の基である。その具体例としては、フェニレン、ナフチレン、アントラニレン、フェナントラニレン等が挙げられる。好ましくはフェニレン、ナフチレンであり、より好ましくはフェニレン、ナフチレンである。C_6～C_{14}アリーレンは、非置換であるか、又はハロゲン若しくはC_1～C_4アルキルで置換されていてもよく、ハロゲンとしては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。置換基としてのハロゲンは、好ましくはフッ素原子、塩素原子又は臭素原子であり、より好ましくはフッ素原子又は塩素原子である。置換基としてのC_1～C_4アルキルとしては、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｓｅｃ－ブチル及びｔ－ブチルが挙げられる。置換基としてのC_1～C_4アルキルは、好ましくはメチル、エチル

又はｎ－プロピルであり、より好ましくはメチル又はエチルである。置換基を有する場合の置換数は、１～４個、好ましくは１～３個、より好ましくは１～２個、特に好ましくは１個である。

[0036] モノイソシアナート化合物としての(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアナートとしては、下記式（１ｂ）で示される化合物が挙げられる。

[化9]



・・・（１ｂ）

式（１ｂ）において、R^6は水素原子又はメチル基を示し、R^7はC_1～C_6アルキレンを示す。R^7のC_1～C_6アルキレンの炭素数の範囲は、好ましくはC_2～C_6、より好ましくはC_3～C_6である。

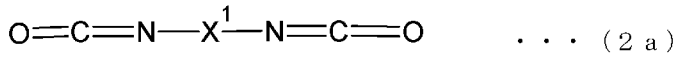
[0037] モノイソシアナート化合物として、具体的には、例えば、メチルイソシアナート、エチルイソシアナート、ｎ－ヘキシルイソシアナート、シクロヘキシルイソシアナート、２－エチルヘキシルイソシアナート、フェニルイソシアナート、ベンジルイソシアナート、プロピルイソシアナート、イソプロピルイソシアナート、ブチルイソシアナート、ヘプチルイソシアナート、ドデシルイソシアナート、オクタデシルイソシアナート、ｔ-ブチルイソシアナート、イソシアナト酢酸エチル、イソシアナト酢酸ブチル、（Ｓ）－（－）－２－イソシアナトプロピオン酸メチル、イソシアン酸１－ナフチル、イソシアン酸４－クロロフェニル、イソシアン酸４－フルオロフェニル、イソシアン酸フェネチル、イソシアン酸ｐ－トリル、イソシアン酸ｍ－トリル、イソシアン酸３，５－ジメチルフェニル等が挙げられる。

[0038] （メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアナートとして、具体的には、例えば、（メタ）アクリロイルオキシメチルイソシアナート、（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアナート、（メタ）アクリロイルオキシプロピルイソシアナート等が挙げられる。

[0039] （ジイソシアナート化合物）

ジイソシアナート化合物としては、下記式（２ａ）で示される化合物が挙げられる。

[化10]



・・・（２ａ）

式（２ａ）において、X^1は、C_1～C_{12}アルキレン、１つ若しくはそれ以上のＯ原子（酸素原子）で非連続的に中断されたC_2～C_{12}アルキレン、C_1～C_{12}アルキレンオキシカルボニルアルキレン、C_3～C_{12}シクロアルキレン、C_1～C_{12}アルキレン－C_3～C_{12}シクロアルキレン、C_1～C_{12}アルキレン－C_3～C_{12}シクロアルキレン－C_1～C_{12}アルキレン、C_3～C_{12}シクロアルキレン－C_1～C_{12}アルキレン－C_3～C_{12}シクロアルキレン、ジC_3～C_{12}シクロアルカンジイル、C_6～C_{14}アリーレン、C_1～C_4アルキレン－C_6～C_{14}アリーレン－C_1～C_4アルキレン、又はC_6～C_{14}アリーレン－C_1～C_4アルキレン－C_6～C_{14}アリーレン（ここで、アルキレンは、直鎖又は分岐鎖であり、ハロゲンで置換されていてもよく、C_3～C_{12}シクロアルキレン又はC_6～C_{14}アリーレンは、非置換であるか、又はハロゲン若しくはC_1～C_4アルキルで置換されている）である。式（２ａ）におけるX^1は、式（Ｉ）において、ｎが２の場合におけるＡと同義である。

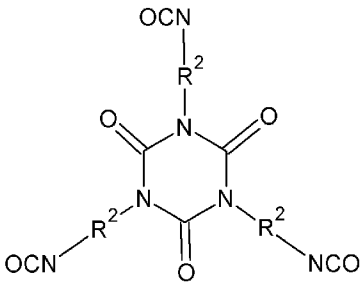
[0040] ジイソシアナート化合物として、具体的には、例えば、ジフェニルメタンジイソシアナート（ＭＤＩ）、トリレンジイソシアナート（ＴＤＩ）、キシレンジイソシアナート（ＸＤＩ）、水添キシレンジイソシアナート（水添ＸＤＩ）、イソホロンジイソシアナート（ＩＰＤＩ）、トリジンジイソシアナート（ＴＰＤＩ）、ヘキサメチレンジイソシアナート（ＨＤＩ）、ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート（ＨＭＤＩ）、２，４，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート（ＴＭＨＤＩ）、３，５，５－トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート（ＴＭＨＤＩ）、４，４’－ジイソシアナト－３，３’－ジメチルビフェニル、４，４’－ジイソシアナト－３，３’－ジメチルジフェニルメタン、２，２－ビス(４－イソシアナトフェニル)ヘキサフルオロプロパン、２，４－ジイソシアナトトルエン、１，３－ビス(２－イソシアナト－２－プロピル)ベンゼン、トリレン－２，６－ジイソシアナー

ト、１，４－フェニレンジイソシアナート、１，３－フェニレンジイソシアナート、１，５－ジイソシアナトナフタレン等が挙げられる。

[0041]（トリイソシアナート化合物）

トリイソシアナート化合物としては、３末端にイソシアナート基を有する、イソシアヌレート構造、ビウレット構造又はアダクト構造を有する化合物が挙げられる。イソシアヌレート構造を有するトリイソシアナート化合物としては、下記式（３ａ）で示されるイソシアヌレート構造を有する化合物が挙げられる。

[化11]

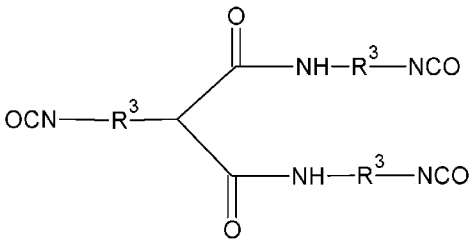


・・・（３ａ）

式中、R^2は、同一又は異なり、直鎖又は分岐鎖のC_1～C_{12}アルキレンである。

[0042] ビウレット構造を有するトリイソシアナート化合物としては、下記式（３ｂ）で示される化合物が挙げられる。

[化12]

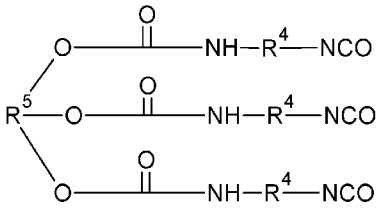


・・・（３ｂ）

式中、R^3は、同一又は異なり、直鎖又は分岐鎖のC_1～C_{12}アルキレンである。

[0043] アダクト構造を有するトリイソシアナート化合物としては、下記式（３ｃ）で示される化合物が挙げられる。

[化13]



・・・（３ｃ）

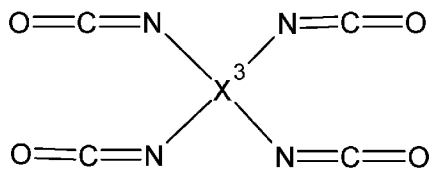
式中、R^4は、同一又は異なり、直鎖又は分岐鎖のC_1～C_{12}アルキレンであり、R^5は、ＣＨである。

[0044] トリイソシアナート化合物として、具体的には、例えば、トリ（イソシアナトメチル）イソシアヌレート、トリ（イソシアナトエチル）イソシアヌレート、トリ（イソシアナトプロピル）イソシアヌレート、トリ（イソシアナトブチル）イソシアヌレート、トリ（イソシアナトヘキシル）イソシアヌレート、Ｎ，Ｎ’－２－ｔｒｉｓ－イソシアナートメチルマロン酸アミド、Ｎ，Ｎ’－２－ｔｒｉｓ－イソシアナートヘキシルマロン酸アミド等が挙げられる。

[0045] （テトライソシアナート化合物）

テトライソシアナート化合物としては、下記式（４ａ）で示される化合物が挙げられる。

[化14]

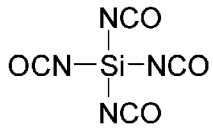


・・・（４ａ）

式中、X^3は、C_3～C_{12}シクロアルキル－C_1～C_{12}アルキレン－C_3～C_{12}シクロアルキル、又はC_6～C_{14}アリール－C_1～C_4アルキレン－C_6～C_{14}アリール（アルキレンは、直鎖又は分岐鎖であり、ハロゲンで置換されていてもよく、C_3～C_{12}シクロアルキル又はC_6～C_{14}アリールは、非置換であるか、又はハロゲン若しくはC_1～C_4アルキルで置換されていてもよい）から誘導される４価の基である。

[0046] また、テトライソシアナート化合物としては、下記式（４ｂ）で示されるテトライソシアナトシランが挙げられる。

[化15]



・・・（４ｂ）

[0047] テトライソシアナート化合物として、具体的には、例えば、４，４’－ジフェニルメタン－２，２’，５，５’－テトライソシアナート、テトライソシアナトシラン等が挙げられる。

[0048] 〔多価アミン化合物〕

多価アミン化合物は、少なくとも２個の第１級アミノ基を有する化合物であり、例えば、下記式（５ａ）で示される多価アミン化合物が挙げられる。

[化16]

$NH_2—L—NH_2$ ・・・（５ａ）

式中、Ｌは、C_1～C_{12}アルキレン、１つ若しくはそれ以上のＮＨ（イミノ基）若しくはＯ原子（酸素原子）で非連続的に中断されたC_2～C_{12}アルキレン（Ｎ原子（窒素原子）に結合するＨ原子（水素原子）は、アミノ基又はC_1～C_{12}アルキルアミノ基で置換されていてもよい）、C_3～C_{12}シクロアルキレン、C_1～C_{12}アルキレン－C_3～C_{12}シクロアルキレン、C_1～C_{12}アルキレン－C_3～C_{12}シクロアルキレン－C_1～C_{12}アルキレン、C_3～C_{12}シクロアルキレン－C_1～C_4アルキレン－C_3～C_{12}シクロアルキレン、C_6～C_{14}アリーレン、C_1～C_4アルキレン－C_6～C_{14}アリーレン、C_1～C_4アルキレン－C_6～C_{14}アリーレン－C_1～C_4アルキレン、又はC_6～C_{14}アリーレン－C_1～C_4アルキレン－C_6～C_{14}アリーレン（ここで、アルキレンは、直鎖又は分岐鎖であり、ハロゲンで置換されていてもよく、C_3～C_{12}シクロアルキレン又はC_6～C_{14}アリーレンは、非置換であるか、又はハロゲン若しくはC_1～C_4アルキルで置換されていてもよい。）である。式（５ａ）におけるＬは、式（Ｉ）、式（Ｉａ）及び式（ＩＩａ）におけるR^1と同義であ

る。

[0049] 多価アミン化合物としては、２個の第１級アミノ基を有するジアミン化合物、３個の第１級アミノ基を有するトリアミン化合物等が挙げられる。２個の第１級アミノ基を有するジアミン化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、脂肪族ジアミン、脂環族ジアミン、芳香族ジアミン等が挙げられる。また、上記式（５ａ）で示される化合物のうち、Ｌが単結合である化合物は、ヒドラジンである。

[0050] 脂肪族ジアミンのうち、C_1～C_{12}アルキレンを有する化合物として、具体的には、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、１，２－ジアミノプロパン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、プロパン－１，２－ジアミン、１，２－ジアミノ－２－メチルプロパン等が挙げられる。

[0051] 脂肪族ジアミンのうち、１つ若しくはそれ以上のＯ原子（酸素原子）で非連続的に中断された直鎖若しくは分岐鎖のC_2～C_{12}のアルキレンを有する化合物として、具体的には、例えば、２，２’－オキシビス（エチルアミン）、１，２－ビス（２－アミノエトキシ）エタン、１，１１－ジアミノ－３，６，９－トリオキサウンデカン、ビス（３－アミノプロピル）エーテル、１，４－ブタンジオールビス（３－アミノプロピル）エーテル、ジエチレングリコールビス（３－アミノプロピル）エーテル、エチレングリコールビス（３－アミノプロピル）エーテル等が挙げられる。

[0052] 脂肪族ジアミンのうち、１つ若しくはそれ以上のＮＨ（イミノ基）で非連続的に中断された直鎖若しくは分岐鎖のC_2～C_{12}のアルキレン（Ｎ原子（窒素原子）に結合するＨ原子（水素原子）は、アミノ基又はC_1～C_{12}のアルキルアミノ基で置換されていてもよい）を有する化合物として、具体的には、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、トリス（２－アミノエチル）アミン、Ｎ，Ｎ’－ビス（３－アミノプロピル）エチレンジアミン、ビス（ヘキ

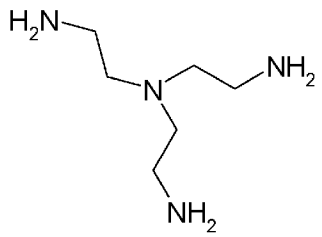
サメチレン）トリアミン、３，３’－ジアミノ－Ｎ－メチルジプロピルアミン、３，３’－ジアミノジプロピルアミン、ビス（３－アミノプロピル）メチルアミン等が挙げられる。

[0053] 脂環族ジアミンとして、具体的には、例えば、イソホロンジアミン、１，４－ジアミノシクロヘキサン、１，３－ジアミノシクロヘキサン、ｔｒａｎｓ－１，２－ジアミノシクロヘキサン、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、４，４’－メチレンビス（シクロヘキシルアミン）等が挙げられる。

[0054] 芳香族ジアミンとして、具体的には、例えば、ｐ－フェニレンジアミン、ｍ－フェニレンジアミン、ｐ－キシリレンジアミン、ｍ－キシリレンジアミン、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、１，５－ジアミノナフタレン、１，８－ジアミノナフタレン、２，６－ジアミノトルエン等が挙げられる。

[0055] ３個の第１級アミノ基を有するトリアミン化合物として、具体的には、例えば、トリス（４－アミノフェニル）アミン、トリス（３－アミノプロピル）アミン、下記式で示されるトリス（２－アミノエチル）アミン等が挙げられる。

[化17]



[0056] イソシアナート化合物と、ヒドラジン又は多価アミン化合物とは、イソシアナート化合物１モルに対して、ヒドラジン又は多価アミン化合物を好ましくは０．０１モル～５０モル、より好ましくは０．１モル～５０モル、更に好ましくは０．１モル～３０モル、特に好ましくは０．１モル～２０モルとなるように、有機溶媒中又はニート（無溶媒）で、好ましくは－１０℃～１２０℃、より好ましくー５℃～１００℃、更に好ましくは０℃～５０℃、特に好ましくは５～３０℃で制御しながら反応させることが好ましい。

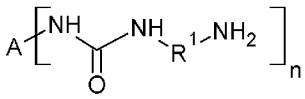
更に、硬化剤は、イソシアナート化合物と、ヒドラジン又は多価アミン化合物とを、イソシアナート化合物に含まれるイソシアナート基１モルに対して、ヒドラジン又は多価アミン化合物に含まれる第１級アミノ基の総数を好ましくは０．０１モル～５０モル、より好ましくは０．１モル～５０モル、更に好ましくは０．１モル～３０モル、特に好ましくは０．５モル～２０モルとなるように反応させて得られる化合物を含むこともまた好ましい。

[0057] 〔硬化剤〕

本発明は、下記式（Ｉ）で示される化合物を含むエポキシ樹脂及び／又は不飽和結合を少なくとも１つ含む樹脂用の硬化剤である。

[0058] 本発明の硬化剤は、下記式（Ｉ）

[化18]



・・・（Ｉ）

〔式中

R^1は、単結合であるか、あるいはC_1～C_{12}アルキレン、１つ若しくはそれ以上のＮＨ（イミノ基）若しくはＯ酸素原子（酸素原子）で非連続的に中断されたC_2～C_{12}アルキレン（Ｎ原子（窒素原子）に結合するＨ原子（水素原子）は、アミノ基又はC_1～C_{12}のアルキルアミノ基で置換されていてもよい）、C_3～C_{12}シクロアルキレン、C_1～C_{12}アルキレン－C_3～C_{12}シクロアルキレン、C_1～C_{12}アルキレン－C_3～C_{12}シクロアルキレン－C_1～C_{12}アルキレン、C_3～C_{12}シクロアルキレン－C_1～C_{12}アルキレン－C_3～C_{12}シクロアルキレン、C_6～C_{14}アリーレン、C_1～C_4アルキレン－C_6～C_{14}アリーレン、C_1～C_4アルキレン－C_6～C_{14}アリーレン－C_1～C_4アルキレン、又はC_6～C_{14}アリーレン－C_1～C_4アルキレン－C_6～C_{14}アリーレン（ここで、アルキレンは、直鎖又は分岐鎖であり、ハロゲンで置換されていてもよく、C_3～C_{12}シクロアルキレン又はC_6～C_{14}アリーレンは、非置換であるか、又はハロゲン若しくはC_1～C_4アルキルで置換されている）であり、

ｎは、１、２、３又は４であり、

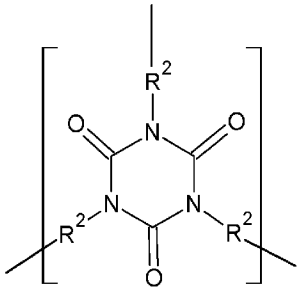
ｎが２以上の場合は、R^1は、互いに独立して、上記と同義である。

ｎが１の場合、Ａは、C_1～C_{12}アルキル、１つ若しくはそれ以上のＯ原子（酸素原子）で非連続的に中断されたC_2～C_{12}アルキル、C_2～C_{12}アルキルオキシカルボニルアルキレン、C_3～C_{12}シクロアルキル、C_1～C_{12}アルキル－C_3～C_{12}シクロアルキレン、C_3～C_{12}シクロアルキル－C_1～C_{12}アルキレン－C_3～C_{12}シクロアルキレン、C_6～C_{14}アリール、C_1～C_4アルキル－C_6～C_{14}アリーレン、C_6～C_{14}アリール－C_1～C_4アルキレン－C_6～C_{14}アリーレン（ここで、アルキレンは、直鎖又は分岐鎖であり、ハロゲンで置換されていてもよく、C_3～C_{12}シクロアルキル、C_3～C_{12}シクロアルキレン、C_6～C_{14}アリール又はC_6～C_{14}アリーレンは、非置換であるか、又はハロゲン若しくはC_1～C_4アルキルで置換されている）、又は（メタ）アクリロイルオキシアルキルであり、

ｎが２の場合、Ａは、C_1～C_{12}アルキレン、１つ若しくはそれ以上のＯ原子（酸素原子）で非連続的に中断されたC_2～C_{12}アルキレン、C_1～C_{12}アルキレンオキシカルボニルアルキレン、C_3～C_{12}シクロアルキレン、C_1～C_{12}アルキレン－C_3～C_{12}シクロアルキレン、C_1～C_{12}アルキレン－C_3～C_{12}シクロアルキレン－C_1～C_{12}アルキレン、C_3～C_{12}シクロアルキレン－C_1～C_{12}アルキレン－C_3～C_{12}シクロアルキレン、ジC_3～C_{12}シクロアルカンジイル、C_6～C_{14}アリーレン、C_1～C_4アルキレン－C_6～C_{14}アリーレン－C_1～C_4アルキレン、又はC_6～C_{14}アリーレン－C_1～C_4アルキレン－C_6～C_{14}アリーレン（ここで、アルキレンは、直鎖又は分岐鎖であり、ハロゲンで置換されていてもよく、C_3～C_{12}シクロアルキレン又はC_6～C_{14}アリーレンは、非置換であるか、又はハロゲン若しくはC_1～C_4アルキルで置換されている）であり、

ｎが３の場合、Ａは、下記式（１）

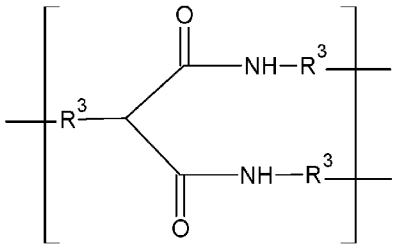
[化19]



・・・（１）

（式中、Ｒ^{2}は、同一又は異なり、直鎖又は分岐鎖のＣ$_{1}$～Ｃ$_{12}$アルキレンである）、下記式（２）

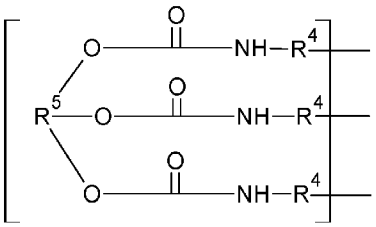
[化20]



・・・（２）

（式中、Ｒ^{3}は、同一又は異なり、直鎖又は分岐鎖のＣ$_{1}$～Ｃ$_{12}$アルキレンである）又は下記式（３）

[化21]

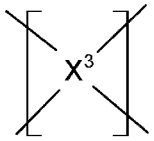


・・・（３）

（式中、Ｒ^{4}は、同一又は異なり、直鎖又は分岐鎖のＣ$_{1}$～Ｃ$_{12}$アルキレンであり、Ｒ^{5}は、ＣＨである）であり、

ｎが４の場合は、Ａは、下記式（４）

[化22]



・・・（４）

｛式中、X^3は、Ｓｉであるか、又はC_3～C_{12}シクロアルキル－C_1～C_{12}アルキレン－C_3～C_{12}シクロアルキル、若しくはC_6～C_{14}アリール－C_1～C_4アルキレン－C_6～C_{14}アリール（ここで、アルキレンは、直鎖又は分岐鎖であり、ハロゲンで置換されていてもよく、C_3～C_{12}シクロアルキル又はC_6～C_{14}アリールは、非置換であるか、又はハロゲン若しくはC_1～C_4アルキルで置換されている）から誘導される４価の残基である｝である〕で示される化合物を含む。

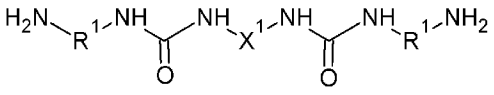
[0059] 上記式（Ｉ）の化合物は、上記の少なくとも１個のイソシアナート基（－Ｎ＝Ｃ＝Ｏ）を有する化合物、例えば、上記モノイソシアナート化合物、上記ジイソシアナート化合物、上記トリイソシアナート化合物及び上記テトライソシアナート化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種のイソシアナート化合物と、ヒドラジン又は多価アミン化合物とを反応させて得られたものであることが好ましい。上記式（Ｉ）で示される化合物は、上記イソシアナート化合物と、上記ヒドラジン又は多価アミン化合物とを、上記イソシアナート化合物１モルに対して、上記ヒドラジン又は多価アミン化合物を好ましくは０．０１モル～５０モル、より好ましくは０．１モル～５０モル、更に好ましくは０．１モル～３０モル、特に好ましくは０．１モル～２０モルとなるように、有機溶媒中又はニート（無溶媒）で、好ましくは－１０℃～１２０℃、より好ましくー５℃～１００℃、更に好ましくは０℃～５０℃、特に好ましくは５～３０℃で制御して反応させて得られたものであることが好ましい。

更に、上記式（Ｉ）で示される化合物は、イソシアナート化合物と、ヒドラジン又は多価アミン化合物とを、イソシアナート化合物に含まれるイソシアナート基１モルに対して、ヒドラジン又は多価アミン化合物に含まれる第１級アミノ基の総数を好ましくは０．０１モル～５０モル、より好ましくは０．１モル～５０モル、更に好ましくは０．１モル～３０モル、特に好ましくは０．５モル～２０モルとなるように反応させて得られるものであることもまた好ましい。

[0060] 本発明は、上記式（Ｉ）で示される化合物のうち、下記式（Ｉａ）で示される化合物を含む、エポキシ樹脂及び／又は不飽和結合を少なくとも１つ含む樹脂用の硬化剤であることが好ましい。

[0061] 本発明の硬化剤は、分子内に少なくとも１個の第１級アミノ基を有する化合物が、下記式（Ｉａ）

[化23]



・・・（Ｉａ）

〔式中、

R^1は、互いに独立して、単結合であるか、あるいはC_1～C_{12}アルキレン、１つ若しくはそれ以上のＮＨ（イミノ基）若しくはＯ原子（酸素原子）で非連続的に中断されたC_2～C_{12}アルキレン（Ｎ原子（窒素原子）に結合するＨ原子（水素原子）は、アミノ基又はC_1～C_{12}のアルキルアミノ基で置換されていてもよい）、C_3～C_{12}シクロアルキレン、C_1～C_{12}アルキレン－C_3～C_{12}シクロアルキレン、C_1～C_{12}アルキレン－C_3～C_{12}シクロアルキレン－C_1～C_{12}アルキレン、C_3～C_{12}シクロアルキレン－C_1～C_{12}アルキレン－C_3～C_{12}シクロアルキレン、C_6～C_{14}アリーレン、C_1～C_4アルキレン－C_6～C_{14}アリーレン、C_1～C_4アルキレン－C_6～C_{14}アリーレン－C_1～C_4アルキレン、又はC_6～C_{14}アリーレン－C_1～C_4アルキレン－C_6～C_{14}アリーレン（ここで、アルキレンは、直鎖又は分岐鎖であり、ハロゲンで置換されていてもよく、C_3～C_{12}シクロアルキレン又はC_6～C_{14}アリーレンは、非置換であるか、又はハロゲン若しくはC_1～C_4アルキルで置換されている）であり、

X^1は、C_1～C_{12}アルキレン、１つ若しくはそれ以上のＯ原子（酸素原子）で非連続的に中断されたC_2～C_{12}アルキレン、C_1～C_{12}アルキレンオキシカルボニルアルキレン、C_3～C_{12}シクロアルキレン、C_1～C_{12}アルキレン－C_3～C_{12}シクロアルキレン、C_1～C_{12}アルキレン－C_3～C_{12}シクロアルキレン－C_1～C_{12}アルキレン、C_3～C_{12}シクロアルキレン－C_1～C_1

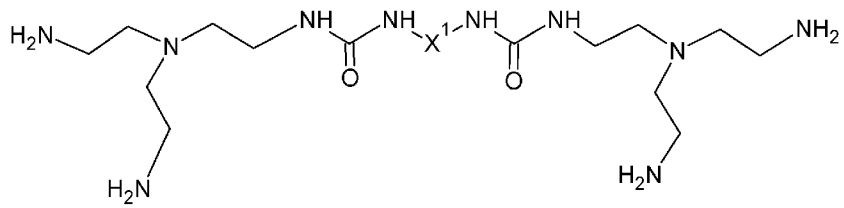
$_2$アルキレンーC$_3$～C$_{12}$シクロアルキレン、ジC$_3$～C$_{12}$シクロアルカンジイル、C$_6$～C$_{14}$アリーレン、C$_1$～C$_4$アルキレンーC$_6$～C$_{14}$アリーレンーC$_1$～C$_4$アルキレン、又はC$_6$～C$_{14}$アリーレンーC$_1$～C$_4$アルキレンーC$_6$～C$_{14}$アリーレン（ここで、アルキレンは、直鎖又は分岐鎖であり、ハロゲンで置換されていてもよく、C$_3$～C$_{12}$シクロアルキレン又はC$_6$～C$_{14}$アリーレンは、非置換であるか、又はハロゲン若しくはC$_1$～C$_4$アルキルで置換されている）である〕であることが好ましい。

式（Ｉａ）におけるX^1は、式（Ｉ）において、ｎが２の場合におけるＡと同義である。

[0062] 上記式（Ｉａ）で示される化合物は、上記ジイソシアナート化合物と、ヒドラジン又は多価アミン化合物とを反応させて得られたものであることが好ましい。ジイソシアナート化合物と、ヒドラジン又は多価アミン化合物とは、ジイソシアナート化合物１モルに対して、ヒドラジン又は多価アミン化合物を好ましくは０．０１モル～５０モル、より好ましくは０．１モル～５０モル、更に好ましくは０．１モル～３０モル、特に好ましくは０．１モル～２０モルとなるように、有機溶媒中又はニート（無溶媒）で、好ましくは－１０℃～１２０℃、より好ましくー５℃～１００℃、更に好ましくは０℃～５０℃、特に好ましくは５～３０℃で制御しながら反応させて得られたものであることが好ましい。

[0063] 上記ジイソシアナート化合物と、例えば、分子内に３個の第１級アミノ基を有する多価アミン化合物であるトリス（２－アミノエチル）アミンとの反応により得られる化合物として、下記式で示される化合物が挙げられる。

[化24]



上記式中、X^1は、式（Ｉａ）におけるX^1と同義である。

[0064] 上記式（Ｉａ）で示される化合物としては、例えば、

１，１’－［メチレンビス（シクロヘキサン－１，４－ジイル）］ビス［３－（１２－アミノドデシル）ウレア］（Ａ－１）、

１，１’－［メチレンビス（シクロヘキサン－１，４－ジイル）］ビス［３－（２－アミノエチル）ウレア］（Ａ－２）、

１，１’－［メチレンビス（シクロヘキサン－１，４－ジイル）］ビス［３－（６－アミノヘキシル）ウレア］（Ａ－３）、

１，１’－（ヘキサン－１，６－ジイル）ビス[３－（１２－アミノドデシル）ウレア］（Ａ－４）、

１，１’－（ヘキサン－１，６－ジイル）ビス[３－（２－アミノエチル）ウレア］（Ａ－５）、

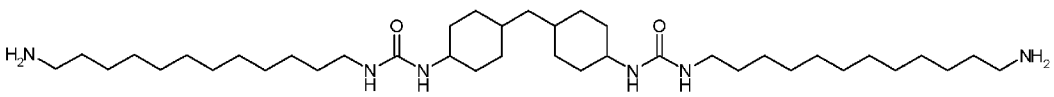
１，１’－（ヘキサン－１，６－ジイル）ビス[３－（６－アミノヘキシル）ウレア］（Ａ－６）、

Ｎ，Ｎ’－ヘキサメチレン［カルボニルビス（アザンジイル）－２－アミノエチル］－［カルボニルビス（アザンジイル）－６－アミノヘキシル］（Ａ－７）

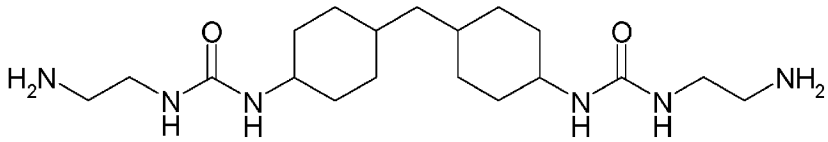
等が挙げられる。

[0065] 上記式（Ｉａ）で示される化合物としては、例えば、下記式で示される化合物が挙げられる。

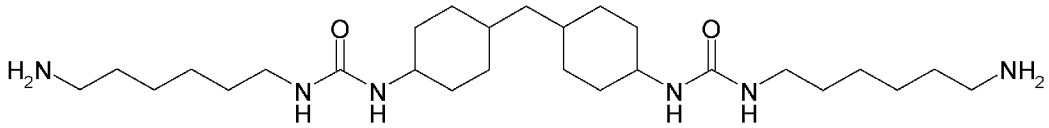
[化25]



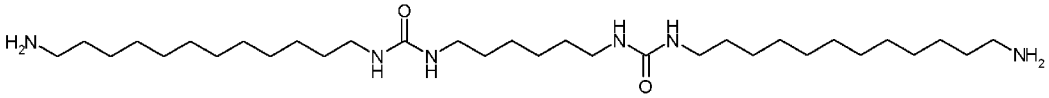
・・・（Ａ－１）



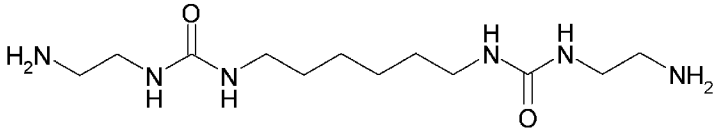
・・・（Ａ－２）



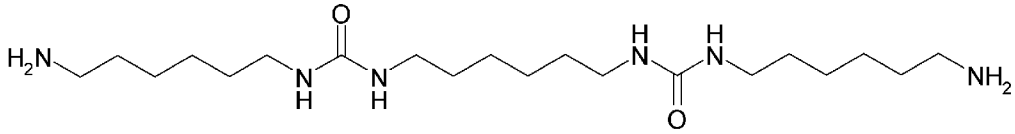
・・・（Ａ－３）



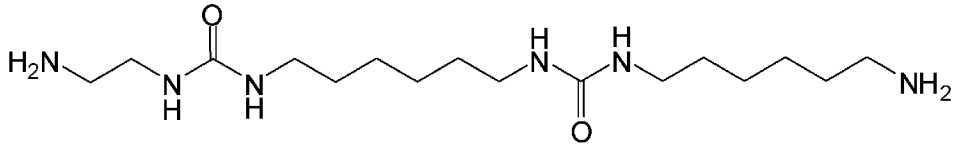
・・・（Ａ－４）



・・・（Ａ－５）



・・・（Ａ－６）

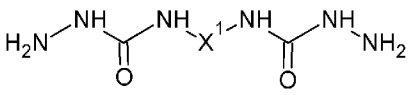


・・・（Ａ－７）

[0066] 本発明は、上記式（Ｉ）で示される化合物のうち、下記式（Ｉｂ）で示される化合物を含む、エポキシ樹脂及び／又は不飽和結合を少なくとも１つ含む樹脂用の硬化剤であることが好ましい。

[0067] 本発明の硬化剤は、分子内に少なくとも１個の第１級アミノ基を有する化合物が、下記式（Ｉｂ）

[化26]



・・・（Ｉｂ）

（式中、X^1は、上記と同義である。）で示されるジセミカルバジド化合物であることが好ましい。式（Ｉｂ）におけるX^1は、式（Ｉ）において、ｎが２の場合におけるＡと同義である。

[0068] 上記式（Ｉｂ）で示される化合物は、上記ジイソシアナート化合物と、ヒドラジンとを反応させて得られたものであることが好ましい。ジイソシアナート化合物と、ヒドラジンとは、ジイソシアナート化合物１モルに対して、ヒドラジンを好ましくは０．０１モル～５０モル、より好ましくは０．１モル～５０モル、更に好ましくは０．１モル～３０モル、特に好ましくは０．１モル～２０モルとなるように、有機溶媒中又はニート（無溶媒）で、好ましくは－１０℃～１２０℃、より好ましく－５℃～１００℃、更に好ましくは０℃～５０℃、特に好ましくは５～３０℃で制御しながら反応させて得られたものであることが好ましい。

[0069] 上記式（Ｉｂ）で示されるジセミカルバジド化合物としては、例えば、

４，４’－（メチレンジ－１，４－シクロヘキシレン）ビス（セミカルバジド）（Ｂ－１）、

４，４’－ヘキサメチレンビス（セミカルバジド）（Ｂ－２）、

４，４’－（２，２，４－トリメチルヘキサメチレン）ビス（セミカルバジド）（Ｂ－３）、

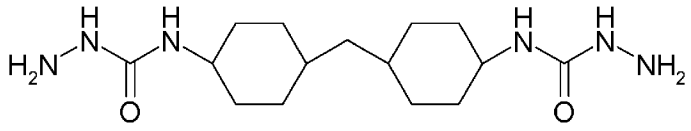
４，４’－（１，３－シクロヘキシレンビスメチレン）ビス（セミカルバジド）（Ｂ－４）、

４，４’－（１，３－フェニレンビスメチレン）ビス（セミカルバジド）（Ｂ－５）、

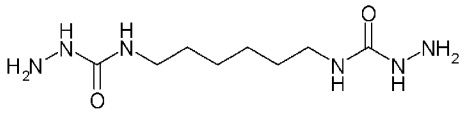
４，４’－イソホロンビス（セミカルバジド）（Ｂ－６）等が挙げられる。

[0070] 上記式（Ｉｂ）で示される化合物としては、例えば、下記式で示される化合物が挙げられる。

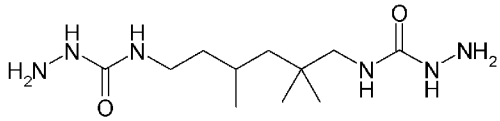
[化27]



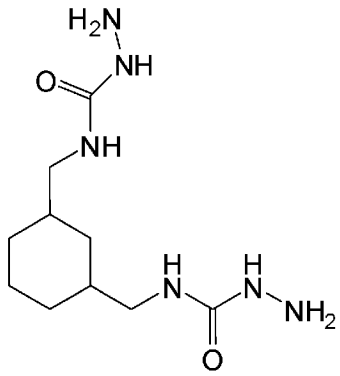
・・・（Ｂ－１）



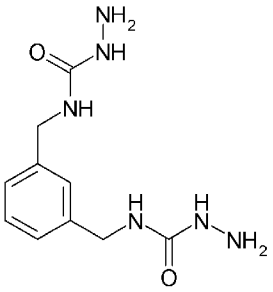
・・・（Ｂ－２）



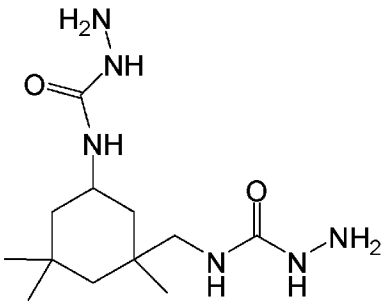
・・・（Ｂ－３）



・・・（Ｂ－４）



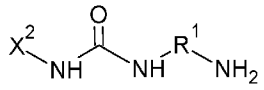
・・・（Ｂ－５）



・・・（Ｂ－６）

[0071] 本発明の硬化剤は、下記式（ＩＩａ）

[化28]



・・・（ＩＩａ）

〔式中、

Ｒ[1]は、単結合であるか、あるいはＣ[1]～Ｃ[12]アルキレン、１つ若しくはそれ以上のＮＨ（イミノ基）若しくはＯ原子（酸素原子）で非連続的に中断されたＣ[2]～Ｃ[12]アルキレン（Ｎ原子（窒素原子）に結合するＨ原子（水素原子）は、アミノ基又はＣ[1]～Ｃ[12]のアルキルアミノ基で置換されていてもよい）、Ｃ[3]～Ｃ[12]シクロアルキレン、Ｃ[1]～Ｃ[12]アルキレン－Ｃ[3]～Ｃ[12]シクロアルキレン、Ｃ[1]～Ｃ[12]アルキレン－Ｃ[3]～Ｃ[12]シクロアルキレン－Ｃ[1]～Ｃ[12]アルキレン、Ｃ[3]～Ｃ[12]シクロアルキレン－Ｃ[1]～Ｃ[12]アルキレン－Ｃ[3]～Ｃ[12]シクロアルキレン、Ｃ[6]～Ｃ[14]アリーレン、Ｃ[1]～Ｃ[4]アルキレン－Ｃ[6]～Ｃ[14]アリーレン、Ｃ[1]～Ｃ[4]アルキレン－Ｃ[6]～Ｃ[14]アリーレン－Ｃ[1]～Ｃ[4]アルキレン、又はＣ[6]～Ｃ[14]アリーレン－Ｃ[1]～Ｃ[4]アルキレン－Ｃ[6]～Ｃ[14]アリーレン（ここで、アルキレンは、直鎖又は分岐鎖であり、ハロゲンで置換されていてもよく、Ｃ[3]～Ｃ[12]シクロアルキレン又はＣ[6]～Ｃ[14]アリーレンは、非置換であるか、又はハロゲン若しくはＣ[1]～Ｃ[4]アルキルで置換されている。）であり、

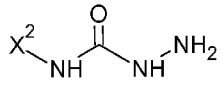
Ｘ[2]は、Ｃ[1]～Ｃ[12]アルキル、１つ若しくはそれ以上のＯ原子（酸素原子）で非連続的に中断されたＣ[2]～Ｃ[12]アルキル、Ｃ[1]～Ｃ[12]アルキルオキシカルボニルアルキレン、Ｃ[3]～Ｃ[12]シクロアルキル、Ｃ[1]～Ｃ[12]アルキル－Ｃ[3]～Ｃ[12]シクロアルキレン、Ｃ[3]～Ｃ[12]シクロアルキル－Ｃ[1]～Ｃ[12]アルキレン－Ｃ[3]～Ｃ[12]シクロアルキレン、Ｃ[6]～Ｃ[14]アリール、Ｃ[1]～Ｃ[4]アルキル－Ｃ[6]～Ｃ[14]アリーレン、Ｃ[6]～Ｃ[14]アリール－Ｃ[1]～Ｃ[4]アルキレン－Ｃ[6]～Ｃ[14]アリーレン（ここで、アルキレンは、直鎖又は分岐鎖であり、ハロゲンで置換されていてもよく、Ｃ[3]～Ｃ[12]シクロアルキル、Ｃ[3]～Ｃ[12]シクロアルキレン、Ｃ[6]～Ｃ[14]アリール又はＣ[6]～Ｃ[14]アリーレンは、非置換であるか、又はハロゲン若しくはＣ[1]～Ｃ[4]アルキルで置換されている。）、又は（メタ）アク

リロイルオキシアルキルである。〕で示される化合物を含むことが好ましい。式（ＩＩａ）におけるX^2は、式（Ｉ）において、ｎが１の場合におけるＡと同義である。

[0072] 上記式（ＩＩａ）で示される化合物は、上記モノイソシアナート化合物と、上記ヒドラジン又は多価アミン化合物とを反応させて得られたものであることが好ましい。上記モノイソシアナート化合物と、ヒドラジン又は多価アミン化合物とは、上記モノイソシアナート化合物のイソシアナート基１モルに対して、ジアミノ化合物のアミノ基を好ましくは０．１モル～５０モル、更に好ましくは０．１モル～３０モル、特に好ましくは０．１モル～２０モルとなるように、有機溶媒中又はニート（無溶媒）で、好ましくは－１０℃～１２０℃、より好ましくー５℃～１００℃、更に好ましくは０℃～５０℃、特に好ましくは５～３０℃で制御しながら反応させて得られたものであることが好ましい。

[0073] 式（ＩＩａ）中、R^1が単結合である場合は、セミカルバジド化合物である。セミカルバジド化合物は、下記式（ＩＩｂ）で示される化合物であることが好ましい。

[化29]



・・・（ＩＩｂ）

式中、X^2は、上記と同義である。式（ＩＩｂ）におけるX^2は、式（Ｉ）において、ｎが１の場合におけるＡと同義である。

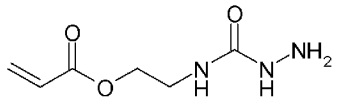
[0074] 上記式（ＩＩｂ）で示される化合物は、上記モノイソシアナート化合物と、ヒドラジンとを反応させて得られたものであることが好ましい。モノイソシアナート化合物と、ヒドラジンとは、モノイソシアナート化合物１モルに対して、ヒドラジンを好ましくは０．０１モル～５０モル、より好ましくは０．１モル～５０モル、更に好ましくは０．１モル～３０モル、特に好ましくは０．１モル～２０モルとなるように、有機溶媒中又はニート（無溶媒）で、好ましくは－１０℃～１２０℃、より好ましくー５℃～１００℃、更に

好ましくは０℃～５０℃、特に好ましくは５～３０℃で制御しながら反応させて得られたものであることが好ましい。

[0075] 上記式（ＩＩａ）で示される化合物としては、例えば、４－（エチルアクリレート）セミカルバジド（Ｂ－７）が挙げられる。

[0076] 上記式（ＩＩｂ）で示される化合物としては、例えば、下記式で示される化合物が挙げられる。

[化30]



・・・（Ｂ－７）

[0077] 本発明の硬化剤は、上記イソシアナート化合物と、ヒドラジン又は分子内に２個以上の第１級アミノ基を有する多価アミン化合物との反応により得られる、分子内に少なくとも１個の第１級アミノ基を有する化合物を、更にイソシアネート化合物で処理して得られる化合物を含む硬化剤であることもまた好ましい。

硬化剤が、分子内に少なくとも１個の第１級アミノ基を有する化合物を、イソシアネート化合物で処理して得られる化合物を含むことで、硬化剤とエポキシ樹脂及び／又は少なくとも１個の不飽和結合を有する樹脂とを含む樹脂組成物の液安定性が向上し、経時による粘度上昇を抑制することができる。

[0078] 分子内に少なくとも１個の第１級アミノ基を有する化合物の処理に用いられるイソシアナート化合物は、少なくとも１個のイソシアナート基を有する化合物であれば、特に制限されない。イソシアナート化合物としては、既述のイソシアナート化合物から選択される少なくとも１種を好ましく用いることができる。イソシアナート化合物は、１種単独でも２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0079] 分子内に少なくとも１個の第１級アミノ基を有する化合物を処理するイソシアネート化合物の使用量は特に制限されず、目的等に応じて適宜選択することができる。イソシアナート化合物の使用量は、分子内に少なくとも１個

の第１級アミノ基を有する化合物のアミノ基数を１モルとした場合に、イソシアナート化合物のイソシアナート基数が０．０１モル～１０モルとなる量であることが好ましく、０．０２モル～５モルとなる量であることがより好ましく、０．０５モル～２モルとなる量であることが更に好ましい。

[0080] 分子内に少なくとも１個の第１級アミノ基を有する化合物のイソシアネート化合物による処理は、有機溶媒中又はニート（無溶媒）で、好ましくは－１０℃～１２０℃、より好ましくは－５℃～１００℃、更に好ましくは１０℃～９０℃、特に好ましくは２０℃～８０℃で制御しながら行うことが好ましい。処理時間は例えば０．１～１００時間とすることができ、０．５～５０時間であることが好ましい。加熱混合する時間は、加熱混合する温度によって異なり、温度が高ければ時間は短くなり、温度が低ければ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。

[0081] 本発明の硬化剤は、上記イソシアナート化合物と、ヒドラジン又は分子内に２個以上の第１級アミノ基を有する多価アミン化合物との反応により得られる、分子内に少なくとも１個の第１級アミノ基を有する化合物を、更にイソシアネート化合物とエポキシ樹脂とで処理して得られる化合物を含む硬化剤であることもまた好ましい。

硬化剤が、分子内に少なくとも１個の第１級アミノ基を有する化合物を、イソシアネート化合物及びエポキシ樹脂で処理して得られる化合物を含むことで、硬化剤とエポキシ樹脂及び／又は少なくとも１個の不飽和結合を有する樹脂とを含む樹脂組成物の液安定性が向上し、経時による粘度上昇を抑制することができる。

[0082] 分子内に少なくとも１個の第１級アミノ基を有する化合物の処理に用いられるイソシアナート化合物は、少なくとも１個のイソシアナート基を有する化合物であれば、特に制限されない。イソシアナート化合物としては、既述のイソシアナート化合物から選択される少なくとも１種を好ましく用いることができる。イソシアナート化合物は、１種単独でも２種以上を組み合わせ

て用いてもよい。

[0083] 分子内に少なくとも１個の第１級アミノ基を有する化合物の処理に用いられるエポキシ樹脂は、少なくとも１個のエポキシ基を有する化合物であれば、特に制限されず、公知のエポキシ樹脂から適宜選択して用いることができる。エポキシ樹脂としては、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エポキシ樹脂、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、グリシジルエステル系エポキシ樹脂等を用いることが好ましい。エポキシ樹脂は、１種単独でも２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0084] 分子内に少なくとも１個の第１級アミノ基を有する化合物を処理するイソシアネート化合物の使用量は特に制限されず、目的等に応じて適宜選択することができる。イソシアナート化合物の使用量は、分子内に少なくとも１個の第１級アミノ基を有する化合物のアミノ基数を１モルとした場合に、イソシアナート化合物のイソシアナート基数が０．０１モル～１０モルとなる量であることが好ましく、０．０２モル～５モルとなる量であることがより好ましく、０．０５モル～２モルとなる量であることが更に好ましい。

[0085] 分子内に少なくとも１個の第１級アミノ基を有する化合物を処理するエポキシ樹脂の使用量は特に制限されず、目的等に応じて適宜選択することができる。エポキシ樹脂の使用量は、分子内に少なくとも１個の第１級アミノ基を有する化合物のアミノ基数を１モルとした場合に、エポキシ樹脂のエポキシ基数が０．００１モル～１０モルとなる量であることが好ましく、０．００５モル～１モルとなる量であることがより好ましく、０．０１モル～０．５モルとなる量であることが更に好ましい。

[0086] 分子内に少なくとも１個の第１級アミノ基を有する化合物のイソシアネート化合物及びエポキシ樹脂による処理は、有機溶媒中又はニート（無溶媒）

で、好ましくは－１０℃～１２０℃、より好ましくは－５℃～１００℃、更に好ましくは１０℃～９０℃、特に好ましくは２０℃～８０℃で制御しながら行うことが好ましい。処理時間は例えば０．１～１００時間とすることができ、０．５～５０時間であることが好ましい。加熱混合する時間は、加熱混合する温度によって異なり、温度が高ければ時間は短くなり、温度が低ければ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。

[0087] 本発明の硬化剤は、上記イソシアナート化合物と、ヒドラジン又は分子内に２個以上の第１級アミノ基を有する多価アミン化合物との反応により得られる、分子内に少なくとも１個の第１級アミノ基を有する化合物を、更にイソシアネート化合物とヒドロキシ基を有する化合物とで処理して得られる化合物を含む硬化剤であることもまた好ましい。

硬化剤が、分子内に少なくとも１個の第１級アミノ基を有する化合物を、イソシアネート化合物及びヒドロキシ基を有する化合物で処理して得られる化合物を含むことで、硬化剤とエポキシ樹脂及び／又は少なくとも１個の不飽和結合を有する樹脂とを含む樹脂組成物の液安定性が向上し、経時による粘度上昇を抑制することができる。

[0088] 分子内に少なくとも１個の第１級アミノ基を有する化合物の処理に用いられるイソシアナート化合物は、少なくとも１個のイソシアナート基を有する化合物であれば、特に制限されない。イソシアナート化合物としては、既述のイソシアナート化合物から選択される少なくとも１種を好ましく用いることができる。イソシアナート化合物は、１種単独でも２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0089] 分子内に少なくとも１個の第１級アミノ基を有する化合物の処理に用いられるヒドロキシ基を有する化合物は、特に制限されず、公知の化合物から適宜選択して用いることができる。ヒドロキシ基を有する化合物として具体的には、アルコール化合物、フェノール化合物、カルボン酸化合物等を挙げることができる。ヒドロキシ基を有する化合物は、単官能化合物であっても多

官能化合物であってもよい。

[0090] アルコール化合物のうち、モノアルコール化合物としては、例えば、メタノール、エタノール、１－プロパノール、イソプロパノール、１－ブタノール、２－ブタノール、イソブタノール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール、３－メチル－２－ブタノール、ｔｅｒｔ－アミルアルコール、２，４－ジメチル－３－ペンタノール、３－エチル－３－ペンタノール、３－メチル－３－ペンタノール、ペンタエリトリトール、３－ペンタノール、２－プロピン－１－オール、トリメチルシリルメタノール、アリルアルコール、２－ブロモエタノール、３－エチル－２－メチル－３－ペンタノール、２－ヨードエタノール、１－メトキシ－２－プロパノール、アセトンシアンヒドリン、（Ｒ）－（－）－１－メトキシ－２－プロパノール、３－ペンチン－１－オール、３－ブチン－２－オール、３－ブチン－２－オール、（Ｒ）－（＋）－３－ブチン－２－オール、（Ｓ）－（－）－３－ブチン－２－オール、（Ｒ）－（＋）－３－ブチン－２－オール、エチレンシアノヒドリン、３，３－ジメチル－１－ブタノール、２，２－ジフルオロエタノール、グリコール酸メチル、４－ヘプタノール、３－ヘキサノール、３－ヘキシン－１－オール、３－メチル－１－ブタノール、（Ｓ）－（－）－２－メチル－１－ブタノール、ＤＬ－２－メチル－１－ブタノール、２－メチル－３－ブチン－２－オール、４－メチル－４－ヘプタノール、２－メチル－２－ペンタノール、２－ペンタノール、（Ｓ）－（＋）－２－ペンタノール、（Ｒ）－（－）－２－ペンタノール、２，２，２－トリフルオロエタノール、２，２，２－トリクロロエタノール、２，２，２－トリブロモエタノール、３－トリメチルシリル－２－プロピン－１－オール、１－ブロモ－２－プロパノール、１－ブテン－３－オール、２－ブチン－１－オール、１－クロロ－２－プロパノール、シクロヘプタノール、シクロブタノール、１－クロロ－２－メチル－２－プロパノール、１，３－ジブロモ－２－プロパノール、１，３－ジクロロ－２－プロパノール、２，６－ジメチル－４－ヘプタノール、２，２－ジメチル－３－ヘキサノール、２，５－ジメチル－３－ヘキサノール、３，５－ジ

メチルー３ーヘキサノール、２ーエチルー１ーブタノール、１ーヘプタノール、２ーヘプタノール、３ーヘプタノール、１ーヘキサノール、２ーヘキサノール、ヒドロキシアセトン、３ーメトキシー１ーブタノール、２ーメチルー３ーブテンー２ーオール、４ーメチルー２ーペンタノール、１ーデカノール、１ーノナノール、１ーオクタノール、１ードデカノール、３，７ージメチルー１ーオクタノール、１ーテトラデカノール、１ーウンデカノール、１ーヘキサデカノール、１ーオクタデカノール、１ーペンタデカノール、２ーオクタノール、１ードコサノール、１ーエイコサノール、シクロヘキサンメタノール、シクロドデカノール、シクロヘキサンエタノール、２，５ージメチルシクロヘキサノール、２ーメチルシクロヘキサノール、１ーシクロヘキシルー１ーブタノール、２ーエチルシクロヘキサノール、４ー（２ーヒドロキシエチル）シクロヘキサノール、１ーシクロヘキシルー１ーペンタノール、９ーデセンー１ーオール、オレイルアルコール、４ーシクロヘキシルシクロヘキサノール、２ーシクロヘキシルシクロヘキサノール、デカヒドロー２ーナフトール、１ーデセンー３ーオール、１ーノネンー３ーオール、３，５ージメチルー１ーアダマンタンメタノール、８ージメチルアミノー１ーオクタノール、４ー（ヒドロキシメチル）シクロヘキサンカルボン酸、ｔｒａｎｓー４ー（ヒドロキシメチル）シクロヘキサンカルボン酸、４ー（トリフルオロメチル）シクロヘキサンメタノール、ボルネオール、２ー（ベンジルオキシ）エタノール等を挙げることができる。

また、２ーメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、デカエチレングリコールモノメチルエーテル、ドデカエチレングリコールモノメチルエーテル、３ーメトキシー１ープロパノール、１ーブトキシー２ープロパノール、ペンタエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、１，４ーブタンジオールモノメチルエーテル等のエーテル結合を有するモノアルコール化合物を挙げることもできる。

[0091] ジオール化合物としては、例えば、エチレングリコール、１，３ープロパ

ンジオール、１，４－ブタンジオール、２，３－ブタンジオール、２，３－ジメチル－２，３－ブタンジオール、２，２－ジメチル－１，３－プロパンジオール、２－メチル－１，３－プロパンジオール、（Ｓ，Ｓ）－（＋）－２，３－ブタンジオール、ピナコール、２，２－ジメチル－１，３－プロパンジオール、１，７－ヘプタンジオール、１，５－ペンタンジオール、（Ｓ）－（＋）－１，２－プロパンジオール、（Ｒ）－（－）－１，２－プロパンジオール、１，５－ペンタンジオール、（Ｓ）－（＋）－１，２－プロパンジオール、（Ｒ）－（－）－１，２－プロパンジオール、２－ブチン－１，４－ジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，８－オクタンジオール、１，９－ノナンジオール、１，１０－デカンジオール、１，１２－ドデカンジオール、１，２－デカンジオール、１，２－テトラデカンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノー、ネオペンチルグリコールモノル、３，９－ビス（１，１－ジメチル－２－ヒドロキシエチル）－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ［５．５］ウンデカン、１，３－ビス（２－ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、１，４－ビス（２－ヒドロキシエトキシ）－２－ブチン、ジエチレングリコール、トリプロピレングリコール、２，２－ビス（４－ヒドロキシシクロヘキシル）プロパン等を挙げることができる。

[0092] トリオール化合物としては、１，１，１－トリス（ヒドロキシメチル）エタン、グリセロール、１，２，８－オクタントリオール等を挙げることができる。

更に４官能以上のポリオール化合物としては、ジペンタエリトリトール、ジグリセロール、スパン２０等が挙げられる。

[0093] フェノール化合物のうち、単官能フェノール化合物としては、４－メトキシフェノール、３－クロロフェノール、４－クロロフェノール、ｐ－クレゾール、ｍ－クレゾール、ｏ－クレゾール、３，５－ジクロロフェノール、グアヤコール、４－ブロモフェノール、２，６－ジクロロフェノール、４－フルオロフェノール、４－ヨードフェノール、３－メトキシフェノール、３，５－ジメトキシフェノール、４－フェノキシフェノール、３－ブロモフェノ

ール、２－ブロモフェノール、２，４－ジクロロフェノール、３，４－ジクロロフェノール、２，６－ジメトキシフェノール、２，６－ジメチルフェノール、３，５－ジメチルフェノール、２－フルオロフェノール、３－フルオロフェノール、２－ヨードフェノール、３－ヨードフェノール、４－メトキシ－１－ナフトール、２，４，６－トリクロロフェノール、４－アミノフェノール、６－ブロモ－２－ナフトール、４－クロロ－１－ナフトール、２，３－ジクロロフェノール、２，５－ジクロロフェノール、２，４－ジメチルフェノール、３，４－ジメチルフェノール、２，６－ジフルオロフェノール、３，５－ジフルオロフェノール、２，６－ジブロモフェノール、３，５－ジブロモフェノール、２，４，６－トリメチルフェノール、４－アミノフェノール塩酸塩、４－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール、４－ｔｅｒｔ－ブトキシフェノール、４－ヒドロキシベンゾニトリル、２，４－ジブロモフェノール、２，３－ジメチルフェノール、２，４－ジフルオロフェノール、３，４－ジフルオロフェノール、３，４－ジメトキシフェノール、４－エチルフェノール、４－エトキシフェノール、４－ヒドロキシベンズアルデヒド、４－ヒドロキシベンゼンチオール、４－イソプロピルフェノール、４－（メチルチオ）フェノール、２，４，６－トリブロモフェノール、２，４，６－トリヨードフェノール、２，３，６－トリクロロフェノール、５－アミノ－２－ナフトール、６－アミノ－１－ナフトール、３－アミノフェノール、１－ブロモ－２－ナフトール、３－ブロモ－２－ナフトール、２，４－ジクロロ－１－ナフトール、１，６－ジブロモ－２－ナフトール、２，５－ジフルオロフェノール、２，３－ジフルオロフェノール、４－ヒドロキシベンゾトリフルオリド、３－ヒドロキシベンゼンチオール、ペンタクロロフェノール、４－プロピルフェノール、２，３，４，６－テトラクロロフェノール、２，４，５－トリクロロフェノール、２－アミノフェノール、５－アミノ－１－ナフトール、８－アミノ－２－ナフトール、４－ｔｅｒｔ－アミルフェノール、３－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール、４－ｓｅｃ－ブチルフェノール、３－シアノフェノール、３－エトキシフェノール、３－エチルフェノール、２－エ

トキシフェノール、３－ヒドロキシベンズアルデヒド、４－ベンジルフェノール、６－ヒドロキシ－２－ナフトニトリル、６－ヒドロキシ－２－ナフトアルデヒド、３－イソプロピルフェノール、２，３，５－トリメチルフェノール、２，３，６－トリメチルフェノール、４－（トリフルオロメトキシ）フェノール、４－アミノ－１－ナフトール塩酸塩、２－アミノフェノール塩酸塩　２－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール、４－ブチルフェノール、４－α－クミルフェノール、２－シアノフェノール、２，４－ジブロモ－１－ナフトール、３－（ジメチルアミノ）フェノール、２－エチルフェノール、４’－ヒドロキシアセトフェノン、４－ヘキシルフェノール、２－ヒドロキシベンゾトリフルオリド、２－ヒドロキシベンゼンチオール、２－イソプロピルフェノール、２－（メチルチオ）フェノール、４－アミルフェノール　サリチルアルデヒド、３－ヒドロキシベンゾトリフルオリド、２，３，５，６－テトラフルオロフェノール、２，３，４－トリフルオロフェノール、２－クロロフェノール等を挙げることができる。

[0094] ヒドロキシ基を２つ有するフェノール化合物としては、４，４’－ジヒドロキシジフェニルエーテル、５－メトキシレゾルシノール、２－メチルレゾルシノール、５－メチルレゾルシノール一水和物、５－メチルレゾルシノール（無水）、クロロヒドロキノン、４－クロロカテコール、２，２’－ジヒドロキシジフェニルエーテル、１，３－ビス（４－ヒドロキシフェノキシ）ベンゼン、５－ブロモレゾルシノール、４－クロロレゾルシノール、３－クロロカテコール、４，６－ジクロロレゾルシノール、２－ヨードレゾルシノール、メチルヒドロキノン、４－メチルカテコール、３－メトキシカテコール、メトキシヒドロキノン、４－ブロモレゾルシノール、１，４－ビス（３－ヒドロキシフェノキシ）ベンゼン、ブロモヒドロキノン、４－ブロモカテコール、２，６－ジメチルヒドロキノン、２，５－ジメチルレゾルシノール、２，３－ジメチルヒドロキノン、４－フルオロカテコール、４－フルオロレゾルシノール、３－メチルカテコール、テトラクロロヒドロキノン、４，４’－ジヒドロキシジフェニルメタン、３－ブロモカテコール、クレゾール

（異性体混合物）、ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルフィド、２，６－ジブロモ－１，５－ジヒドロキシナフタレン、３－フルオロカテコール、２，４，６－トリブロモレゾルシノール、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、４，４’－エチリデンビスフェノール、トリメチルヒドロキノン、１，２－ジヒドロキシナフタレン等の２官能フェノール化合物、４－ヒドロキシベンジルアルコール等の単官能フェノール化合物などを挙げることができる。

[0095] ３官能フェノール化合物としては、１，２，４－トリヒドロキシベンゼン、１，８，９－トリヒドロキシアントラセン、５－メチルピロガロール、４，４’，４’’－トリヒドロキシトリフェニルメタン等を挙げることができる。

４官能フェノール化合物としては、ロイコキニザリン等を挙げることができ、６官能フェノール化合物としては、ヘキサヒドロキシベンゼン、２，３，６，７，１０，１１－ヘキサヒドロキシトリフェニレン水和物等を挙げることができる。

[0096] カルボン酸化合物としては、メトキシ酢酸、グリオキシル酸、ヘプタン酸、デカン酸、ノナン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、４－メチル－ｎ－オクタン酸、ピメリン酸、ヘプタデカン酸、１６－ヒドロキシヘキサデカン酸、１５－ヒドロキシペンタデカン酸、パルミチン酸、ペンタデカン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、アラキジン酸、ヘンエイコサン酸、１２－ヒドロキシステアリン酸、２－ヘキシルデカン酸等のモノカルボン酸、アゼライン酸、スベリン酸、セバシン酸、（＋）－カンファー酸、ドデカン二酸等のジカルボン酸、１，３，５－ペンタントリカルボン酸等の３官能以上のポリカルボン酸などを挙げることができる。

[0097] ヒドロキシ基を有する化合物は、１種単独でも２種以上を組み合わせて用いてもよい。これらの中でも、アルコール化合物（好ましくはジオール化合物）及びフェノール化合物からなる群より選択される少なくとも１種を用いることが好ましい。

[0098] 分子内に少なくとも１個の第１級アミノ基を有する化合物を処理するイソシアネート化合物の使用量は特に制限されず、目的等に応じて適宜選択することができる。イソシアナート化合物の使用量は、分子内に少なくとも１個の第１級アミノ基を有する化合物のアミノ基数を１モルとした場合に、イソシアナート化合物のイソシアナート基数が０．０１モル～１０モルとなる量であることが好ましく、０．０２モル～５モルとなる量であることがより好ましく、０．０５モル～２モルとなる量であることが更に好ましい。

[0099] 分子内に少なくとも１個の第１級アミノ基を有する化合物を処理するヒドロキシ基を有する化合物の使用量は特に制限されず、目的等に応じて適宜選択することができる。ヒドロキシ基を有する化合物の使用量は、分子内に少なくとも１個の第１級アミノ基を有する化合物のアミノ基数を１モルとした場合に、ヒドロキシ基数が０．００１モル～１０モルとなる量であることが好ましく、０．００５モル～１モルとなる量であることがより好ましく、０．０１モル～０．５モルとなる量であることが更に好ましい。

[0100] 分子内に少なくとも１個の第１級アミノ基を有する化合物のイソシアネート化合物及びヒドロキシ基を有する化合物による処理は、有機溶媒中又はニート（無溶媒）で、好ましくは－１０℃～１２０℃、より好ましくは－５℃～１００℃、更に好ましくは１０℃～９０℃、特に好ましくは２０℃～８０℃で制御しながら行うことが好ましい。処理時間は例えば０．１～１００時間とすることができ、０．５～５０時間であることが好ましい。

[0101] [樹脂組成物]

本発明の樹脂組成物は、上記イソシアナート化合物と、ヒドラジン又は分子内に２個以上の第１級アミノ基を有する多価アミン化合物との反応により得られる、分子内に少なくとも１個の第１級アミノ基を有する化合物を含む硬化剤（Ａ）と、エポキシ樹脂及び／又は分子内に少なくとも１個の不飽和結合を有する樹脂（Ｂ）とを含む。硬化剤（Ａ）は、上記式（Ｉ）、（Ｉａ）、（Ｉｂ）、（ＩＩａ）及び（ＩＩｂ）からなる群より選択される少なくとも１種で示される化合物を含むことが好ましく、これらの化合物をイソシ

アナート化合物、イソシアナート化合物及びエポキシ樹脂、又はイソシアナート化合物及びヒドロキシ基を有する化合物で処理した化合物を含むこともまた好ましい。

[0102] 〔エポキシ樹脂〕

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。例えば、特開２０１２－７７２０２号公報に記載されているエポキシ樹脂と、（メタ）アクリル酸とを反応させて得られる、部分エステル化エポキシ樹脂を用いることが好ましい。具体的には、エポキシ樹脂のエポキシ基１当量に対して、（メタ）アクリル酸を、好ましくは１０～９０当量%、より好ましくは２０～８０当量%、更に好ましくは３０～７０当量%、特に好ましくは４０～６０当量%の（メタ）アクリル酸を反応させて得られた部分エステル化エポキシ樹脂を用いることが好ましい。エポキシ樹脂は、１種を単独で用いてもよく、複数種を併用してもよい。また、不飽和結合含有エポキシ樹脂であってもよい。

[0103] 部分エステル化エポキシ樹脂は、例えば、まず、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂とアクリル酸又はメタクリル酸を、常法に従って塩基性触媒の存在下で、エポキシ基２当量に対してカルボン酸基０．９～１．１当量となるように反応させ、この反応生成物に、質量比で約４倍のトルエンと、同量の純水を加え、６０～８０℃で１時間撹拌した後、静置して有機層と水層とに分離し、水層は除去する。この操作を３～５回繰り返し、最後に有機層を回収し残存するトルエンを真空蒸留により除去して水可溶イオン性物質を低減化

処理した部分エステル化エポキシ樹脂を精製する方法によって得ることができる。上述のビスフェノールＡ型エポキシ樹脂の具体例として、例えばエピコート８２８、８３４、１００１、１００４（三菱化学社製）、エピクロン８５０、８６０、４０５５（ＤＩＣ社製）等が挙げられる。これら原料樹脂としては、好ましくは水可溶イオン性物質の低減化処理（以下、高純度化処理という）を行なった樹脂、例えばエピクロン８５０Ｓ（ＤＩＣ社製）等が好適である。

[0104] 〔分子内に少なくとも１個の不飽和結合を有する樹脂〕

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んでいてもよい。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（メタ）アクリル酸誘導体を用いることが好ましい。

[0105] （メタ）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）アクリル酸イソブチル、（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等の（メタ）アクリル酸アリールエステル；（メタ）アクリル酸ベンジル等の（メタ）アクリル酸アラルキルエステル；（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。

[0106] 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を併用する場合には、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、樹脂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（メタ）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。

[0107] 樹脂組成物は、上記樹脂以外に必要に応じて、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。

[0108] また、樹脂組成物には、必要に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。

[0109] 上記硬化剤（Ａ）と、エポキシ樹脂及び／又は分子内に少なくとも１個の不飽和結合を有する樹脂（Ｂ）との配合量としては、エポキシ樹脂１当量に対して、硬化剤（Ａ）のセミカルバジド基又は第１級アミノ基の合計量が、好ましくは０．００１～１０当量、より好ましくは０．０１～８当量、更に好ましくは０．０５～５当量、特に好ましくは０．１～３当量である。エポキシ樹脂のエポキシ基１当量に対して、硬化剤（Ａ）のセミカルバジド基又は第１級アミノ基の合計量が０．１～３当量であると、樹脂組成物を、液晶表示パネル等のシール剤に含有させた場合に、シール剤に求められる細線化、多様な被着体に対する接着性の多様化等に適応することができ、更に、セルの切り出し時及び液晶セル駆動用のＩＣの実装時等の剥がれを抑制できる接着強度を発現することができる。

[0110] 上記硬化剤（Ａ）と、エポキシ樹脂及び／又は分子内に少なくとも１個の

不飽和結合を有する樹脂（Ｂ）との配合量として、エポキシ樹脂（Ｂ）を単独で含むか、エポキシ樹脂及び分子内に少なくとも１個の不飽和結合を有する樹脂（Ｂ）との両方を含む場合には、エポキシ樹脂のエポキシ基１当量に対して、硬化剤（Ａ）のセミカルバジド基又は第１級アミノ基の合計量が好ましくは０．０００５～１０当量、より好ましくは０．００５～８当量、更に好ましくは０．０２５～５当量、特に好ましくは０．０５～３当量である。

また、分子内に少なくとも１個の不飽和結合を有する樹脂（Ｂ）を単独で含む場合には、樹脂（Ｂ）の不飽和結合１当量に対して、硬化剤（Ａ）のセミカルバジド基又は第１級アミノ基の合計量が好ましくは０．０００５～１０当量、より好ましくは０．００５～８当量、更に好ましくは０．０２５～５当量、特に好ましくは０．０５～３当量である。樹脂（Ｂ）に対する、硬化剤（Ａ）の配合量が、上記範囲内であると、樹脂組成物を、液晶表示パネル等のシール剤に含有させた場合に、シール剤に求められる細線化、多様な被着体に対する接着性の多様化に適応することができ、更に、セルの切り出し時及び液晶セル駆動用のＩＣの実装時等の剥がれを抑制できる接着強度を発現することができる。

[0111] [液晶シール剤組成物]

本発明は、上記樹脂組成物を含む、液晶シール剤組成物である。液晶シール剤組成物は、上記硬化剤（Ａ）と、エポキシ樹脂及び／又は分子内に少なくとも１個の不飽和結合を有する樹脂（Ｂ）とを含む樹脂組成物と、光重合開始剤（Ｃ）と、その他必要に応じて無機充填剤（Ｄ）とを含むことが好ましい。

[0112] 〔光重合開始剤（Ｃ）〕

光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、２，２－ジエトキシアセトフェノン、ベンジル、ベンゾイルイソプロピルエーテル、ベンジルジメチルケタール、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、チオキサントン等が挙げられる。また、光重合開始剤として、市販されている光ラジカル重合開

始剤を使用してもよい。市販されている光ラジカル重合開始剤としては、例えば、イルガキュア９０７、イルガキュア８１９、イルガキュア６５１、イルガキュア３６９、ベンソインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ルシリンＴＰＯ（以上、いずれもＢＡＳＦジャパン社製）等が挙げられる。

[0113] 〔無機充填剤（Ｄ）〕

無機充填剤としては、特に限定されず、例えば、球状シリカ、球状アルミナ、球状酸化チタン、球状酸化アルミニウム、球状炭酸カルシウム等が挙げられる。なかでも、分散性に優れ、液晶滴下工法に適するシール剤の接着性、硬化物の耐湿性を向上させる効果に優れることから、球状シリカが好適である。

[0114] 液晶シール剤組成物の各成分の配合割合としては、樹脂組成物１００質量部に対して、（Ｃ）光重合開始剤が０．５～５質量部、好ましくは０．５～４質量部、より好ましくは０．８～３質量部であり、（Ｄ）無機充填剤が０～４０質量部、好ましくは２～３０質量部、より好ましくは３～２０質量部である。また、液晶シール剤組成物の全質量中に、（Ｃ）光重合開始剤は０．５～３質量％、（Ｄ）無機充填剤は０～４０質量％であることが好ましい。

[0115] 液晶シール剤組成物は、特に無機充填剤等の固形物の均一、完全なる分散に留意し、ペイントロール等を用いて充分に混練して製造することが好ましい。

[0116] 〔液晶表示パネル〕

本発明の液晶シール剤組成物は、細線化及び接着性の多様化の要求を満たすとともに、セルの切り出し時及び液晶セル駆動用のＩＣの実装時等の剥がれを抑制できる接着強度を発現することができ、液晶表示パネルの製造に好適に用いることができる。

すなわち、本発明の液晶表示パネルは、対向するガラス基板と、対向するガラス基板を接着する液晶シール剤組成物の硬化物と、対向するガラス基板

及び液晶シール剤組成物の硬化物で封止された液晶とを備える。

[0117] 〔液晶表示パネルの製造方法〕

液晶表示パネルは、本発明の液晶シール剤組成物を用いて、光硬化を行った後、熱硬化を行うことによって製造することができる。図１は、液晶表示パネルを製造する一実施形態を示す。具体的には、図１（ａ）の断面図に示すようにガラス基板１を用い、図１（ｂ）の断面図に示すように、一方のガラス基板１上に本発明の液晶シール剤組成物２を塗布した。次いで、図１（ｃ）の断面図に示すように、一方のガラス基板１上の液晶シール剤組成物２上に他方のガラス基板４を対向させて載置し、加圧下で紫外線等の光線を１，０００～３，０００ｍＪの量で照射して液晶シール剤組成物２を固化させて一対のガラス基板１、４を貼り合わせ、更にその後、無加圧のまま１００～１２０℃の温度で約１時間加熱して充分に硬化し、一対のガラス基板１、４及び硬化した液晶シール剤２で囲まれた液晶封入用セル５を形成する。このセル５の中に、次いで図１（ｄ）の平面図に示すように、真空中で液晶注入孔３より液晶６を注入した後、液晶注入孔３を封孔し、液晶表示パネル７を製造することができる。液晶シール組成物は、ラビン処理した配向膜付きＩＴＯガラス基板上に、ディスペンス塗布し、その後、基板に液晶を滴下し、上下基板を液晶滴下工法（ＯＤＦ工法）により貼り合わせ、紫外線（例えば、照度及び照射時間：１０００ｍＪの場合、１００ｍＷ／ｃｍ^2／３６５ｎｍ、５０ｍＪの場合、５０ｍＷ／ｃｍ^2／３６５ｎｍで１秒）を照射して硬化させ、その後例えば１２０℃の熱風オーブンで１時間熱硬化させてもよい。

実施例

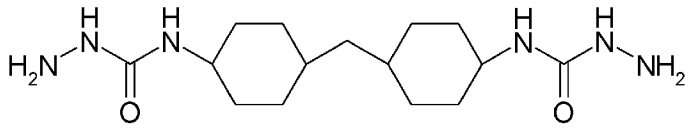
[0118] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

[0119] 〔硬化剤の合成〕

（実施例１）

（Ｂ－１） ４，４’－（メチレンジ－１，４－シクロヘキシレン）ビス（セミカルバジド）

[化31]



・・・（Ｂ－１）

[0120] エタノール７５ｇにジシクロヘキシルメタン－４，４’－ジイソシアナートを１３．０５ｇ溶解した溶解液Ａと、エタノール７５ｇにヒドラジン５ｇを溶解した溶解液Ｂを用意する。溶解液Ｂをフラスコに入れ、２５℃で制御し撹拌しているところに溶解液Ａを１．４ｇ／分のペースで滴下する。溶解液Ａの滴下終了後、反応液をフーリエ変換赤外分光光度計にて測定し、イソシアナート基由来の２２５０ｃｍ$^{-1}$付近のピークが無いことを確認して反応終了した。ジシクロヘキシルメタン－４，４’－ジイソシアナート１モルに対して、ヒドラジンが２モル（モル比で１：２）となるように反応させた。

反応終了後、ろ紙（桐山社製Ｎｏ．４）を使い桐山ロート（桐山社製）にてろ過し、脱液を行い、得られた濾取物を蒸留水５０ｍｌで洗浄し、更にろ過を行い、得られた濾取物を真空オーブンにて５０℃で乾燥させた。

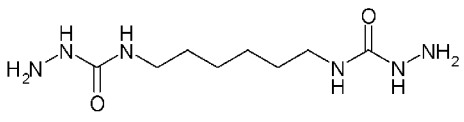
乾燥後、高圧粉砕機（商品名：ナノジェットマイザー、アイシンナノテクノロジーズ社製）で粉砕し、平均粒径（メジアン径）２．０μｍのカルバジド化合物を製造した。

なお、平均粒径（メジアン径）は、粒度分布計（ＬＡ－９５０Ｖ２：堀場製作所製）を用いて測定した。

[0121]（実施例２）

（Ｂ－２） ４，４’－ヘキサメチレンビス（セミカルバジド）

[化32]



・・・（Ｂ－２）

[0122] エタノール１５０ｇにヘキサメチレンジイソシアナートを１６．８ｇ溶解した溶解液Ａと、エタノール１５０ｇにヒドラジン１０ｇを溶解した溶解液

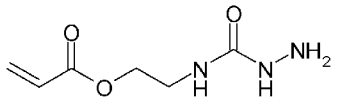
Ｂを用意した。溶解液Ｂを２５℃で制御し撹拌しているところに溶解液Ａを１．４ｇ／分のペースで滴下する。溶解液Ａの滴下終了後、反応液をフーリエ変換赤外分光光度計にて測定し、イソシアナート基由来の２２５０ｃｍ$^{-1}$付近のピークが無いことを確認し反応終了とした。ヘキサメチレンジイソシアナート１モルに対して、ヒドラジンが２モル（モル比で１：２）となるように反応させた。

反応終了後、ろ紙（桐山社製Ｎｏ．４）を使い桐山ロート（桐山社製）にてろ過し、脱液を行い、得られた濾取物をエタノール５０ｍｌで洗浄し、更にろ過を行い、得られた濾取物を真空オーブンにて５０℃で乾燥させた。乾燥後、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ズ社製）で粉砕し、平均粒径（メジアン径）２．１μｍのカルバジド化合物を製造した。

[0123] （実施例３）

（Ｂ－７） ４－（エチルアクリレート）セミカルバジド

[化33]



・・・（Ｂ－７）

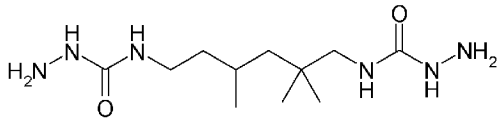
[0124] エタノール１５０ｇに２－イソシアナトエチルアクリラートを１４．１ｇ溶解した溶解液Ａと、エタノール１５０ｇにヒドラジン５ｇを溶解した溶解液Ｂを用意した。溶解液Ｂを２５℃で制御し撹拌しているところに溶解液Ａを１．４ｇ／分のペースで滴下した。溶解液Ａの滴下終了後、反応液をフーリエ変換赤外分光光度計にて測定し、イソシアナート基由来の２２５０ｃｍ$^{-1}$付近のピークが無いことを確認し反応終了とした。２－イソシアナトエチルアクリラート１モルに対して、ヒドラジンが１モル（モル比で１：１）となるように反応させた。

反応終了後、エバポレーターにて５０℃でエタノールをとばし、精製物をフーリエ変換赤外分光光度計にて測定し、エタノール由来の３３００ｃｍ$^{-1}$付近のピークが無いことを確認し、液体カルバジド化合物を製造した。

[0125] （実施例４）

（Ｂ－３） ４，４’－（２，２，４－トリメチルヘキサメチレン）ビス（セミカルバジド）

[化34]



・・・（Ｂ－３）

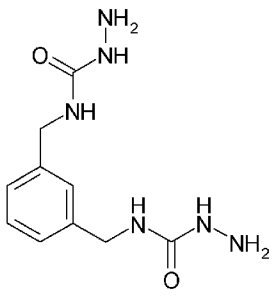
[0126] エタノール５０ｇにトリメチルヘキサンメチレンジイソシアナートを１０．５１ｇ溶解した溶解液Ａと、エタノール５０gにヒドラジン５．０１ｇを溶解した溶解液Ｂを用意した。溶解液Ｂを２５℃で制御し撹拌しているところに溶解液Ａを１．４ｇ／分のペースで滴下した。溶解液Ａの滴下終了後、反応液をフーリエ変換赤外分光光度計にて測定し、イソシアナート基由来の２２５０ｃｍ$^{-1}$付近のピークが無いことを確認し反応終了とした。トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート１モルに対して、ヒドラジンが２モル（モル比で１：２）となるように反応させた。

反応終了後、エバポレーターにて５０℃でエタノールをとばし、精製物をフーリエ変換赤外分光光度計にて測定し、エタノール由来の３３００ｃｍ$^{-1}$付近のピークが無いことを確認し、液体カルバジド化合物を製造した。

[0127] （実施例５）

（Ｂ－５） ４，４’－（１，３－フェニレンビスメチレン）ビス（セミカルバジド）

[化35]



・・・（Ｂ－５）

[0128] イソプロパノール１００ｇにｍ－キシリレンジイソシアナートを１８．８

２ｇ溶解した溶解液Ａと、イソプロパノール１００ｇにヒドラジン２５．３ｇを溶解した溶解液Ｂを用意する。三口フラスコで溶解液Ｂを３０℃で制御しながら撹拌しているところに溶解液Ａを１．４ｇ／分のペースで滴下する。溶解液Ａの滴下終了後、反応液をフーリエ変換赤外分光光度計にて測定し、イソシアナート基由来の２２５０ｃｍ$^{-1}$付近のピークが無い事を確認し反応終了とする。ｍ－キシリレンジイソシアナート１モルに対して、ヒドラジンが５モル（モル比で１：５）となるように反応させた。

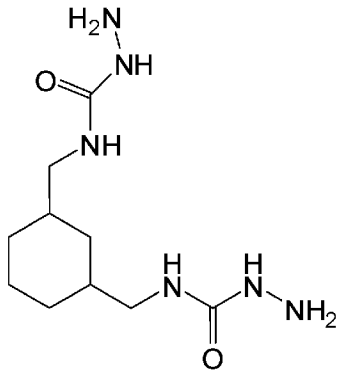
反応終了後、ろ紙（桐山社製Ｎｏ．４）を使い桐山ロート（桐山社製）にてろ過し、脱液を行い、得られた濾取物をイソプロピルアルコール５０ｍｌで洗浄し、更にろ過を行い、得られた濾取物を真空オーブンにて５０℃で乾燥させた。

乾燥後、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ズ社製）で粉砕し、平均粒径（メジアン径）２．２μｍのカルバジド化合物を製造した。

[0129]（実施例６）

（Ｂ－４）　４，４’－（１，３－シクロヘキシレンビスメチレン）ビス（セミカルバジド）

[化36]



・・・（Ｂ－４）

イソプロパノール１００ｇに１，３－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサンを１９．４２ｇ溶解した溶解液Ａと、イソプロパノール１００ｇにヒドラジン２５．３ｇを溶解した溶解液Ｂを用意する。三口フラスコで溶解液Ｂを３０℃で制御しながら撹拌しているところに溶解液Ａを１．４ｇ／分

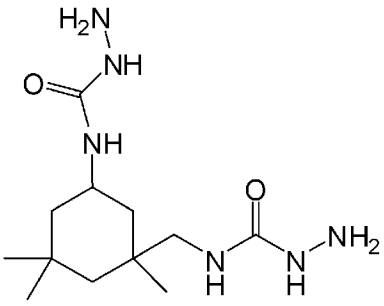
のペースで滴下する。溶解液Ａの滴下終了後、反応液をフーリエ変換赤外分光光度計にて測定し、イソシアナート基由来の２２５０ｃｍ$^{-1}$付近のピークが無い事を確認し反応終了とする。１，３ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン１モルに対して、ヒドラジン５モル（モル比で１：５）となるように反応させた。

反応終了後、ろ紙（桐山社製Ｎｏ．４）を使い桐山ロート（桐山社製）にてろ過し、脱液を行い、得られた濾取物をイソプロピルアルコール５０ｍｌで洗浄し、更にろ過を行い、得られた濾取物を真空オーブンにて５０℃で乾燥させた。

[0130] （実施例７）

（Ｂ－６） ４，４’－イソホロンビス（セミカルバジド）

[化37]



・・・（Ｂ－６）

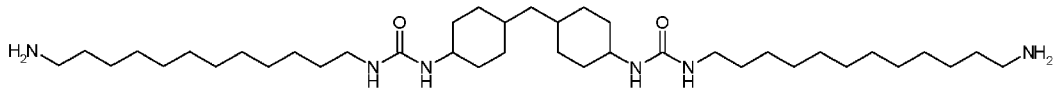
エタノール１００ｇにイソホロンジイソシアナートを２２．２２ｇ溶解した溶解液Ａと、エタノール１００ｇにヒドラジン２５．３ｇを溶解した溶解液Ｂを用意する。三口フラスコで溶解液Ｂを３０℃で制御しながら撹拌しているところに溶解液Ａを１．４ｇ／分のペースで滴下する。溶解液Ａの滴下終了後、反応液をフーリエ変換赤外分光光度計にて測定し、イソシアナート基由来の２２５０ｃｍ$^{-1}$付近のピークが無い事を確認し反応終了とする。イソホロンジイソシアナート１モルに対して、ヒドラジン５モル（モル比で１：５）となるように反応させた。

反応終了後、エバポレーターにて５０℃でエタノールをとばし、精製物をフーリエ変換赤外分光光度計にて測定し、エタノール由来の３３００ｃｍ$^{-1}$付近のピークが無いことを確認し、液体カルバジド化合物を製造した。

[0131] （実施例８）

（Ａ－１） １，１’－［メチレンビス（シクロヘキサン－４，１－ジイル）］ビス［３－（１２－アミノドデシル）ウレア］

[化38]



・・・（Ａ－１）

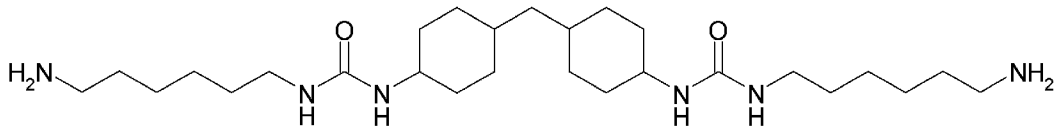
[0132] エタノール７９ｇにジシクロヘキシルメタン－４，４－ジイソシアナート１３．６ｇｇを溶解した溶解液Ａと、エタノール１００ｇに１，１２－ジアミノドデカン（ＴＣＩ社製）２０．７ｇを溶解した溶解液Ｂを用意した。三口フラスコで溶解液Ｂを３０℃で制御しながら撹拌しているところに溶解液Ａを１．４ｇ／分のペースで滴下した。滴下終了後、反応液をフーリエ変換赤外分光光度計にて測定し、イソシアナート基由来の２２５０ｃｍ$^{-1}$付近のピークが無い事を確認し反応終了とした。ジシクロヘキシルメタン－４，４－ジイソシアナート１モルに対して、１，１２－ジアミノドデカンが２モル（モル比で１：２）となるように反応させた。

反応液を撹拌している水５００ｇに注ぎ入れ結晶化を促し、１時間静置した後、ろ紙（桐山社製Ｎｏ．４）を使い桐山ロート（桐山社製）にてろ過し、得られた濾取物を真空オーブンにて５０℃で乾燥させた。乾燥後室温まで自然冷却し、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ズ社製）で粉砕し、平均粒径（メジアン径）２．５μｍのアミン化合物を製造した。

[0133] （実施例９）

（Ａ－３） １，１’－［メチレンビス（シクロヘキサン－４，１－ジイル）］ビス［３－（６－アミノヘキシル）ウレア］

[化39]



・・・（Ａ－３）

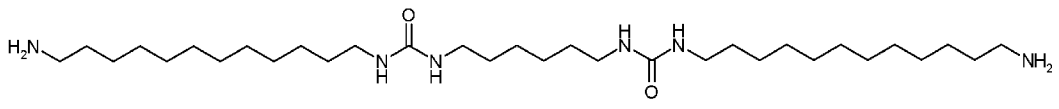
[0134] エタノール１００ｇに１，６－ジアミノヘキサン（ＴＣＩ社製）１２ｇを溶解した溶解液Ａとエタノール７９ｇにジシクロヘキシルメタン－４，４’－ジイソシアナート１３．６ｇを溶解した溶解液Ｂを用意した。三口フラスコで溶解液Ｂを３０℃で制御しながら撹拌しているところに溶解液Ａを１．４ｇ／分のペースで滴下した。滴下終了後、反応液をフーリエ変換赤外分光光度計にて測定し、イソシアナート基由来の２２５０ｃｍ$^{-1}$付近のピークが無い事を確認し反応終了とした。ジシクロヘキシルメタン－４，４－ジイソシアナート１モルに対して、１，６－ジアミノヘキサンが２モル（モル比で１：２）となるように反応させた。

その後ロータリーエバポレーターで減圧下溶剤を留去した。乾燥後室温まで自然冷却し、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ズ社製）で粉砕し、平均粒径（メジアン径）２．２μｍのアミン化合物を製造した。

[0135] （実施例１０）

（Ａ－４） １，１’－（ヘキサン－１，６－ジイル）ビス[３－（１２－アミノドデシル）ウレア]

[化40]



・・・（Ａ－４）

[0136] エタノール１５０ｇに１，１２－ジアミノドデカン（ＴＣＩ社製）４９．６５ｇを溶解した溶解液Ａとエタノール１１８ｇにヘキサメチレンジイソシアナート２０．５４ｇを溶解した溶解液Ｂを用意した。三口フラスコで溶解

液Ｂを３０℃で制御しながら撹拌しているところに溶解液Ａを１．４ｇ／分のペースで滴下した。滴下終了後、反応液をフーリエ変換赤外分光光度計にて測定し、イソシアナート基由来の２２５０ｃｍ$^{-1}$付近のピークが無い事を確認し反応終了とした。ヘキサメチレンジイソシアナート１モルに対して、１，１２－ジアミノドデカン２モル（モル比で１：２）となるように反応させた。

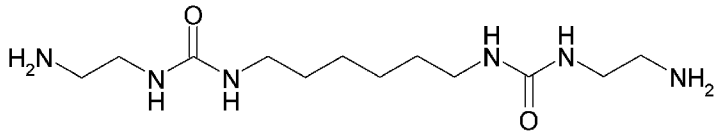
その後ロータリーエバポレーターで減圧下溶剤を留去した。乾燥後室温まで自然冷却し、高圧粉砕機（商品名：ナノジェットマイザー、アイシンナノテクノロジーズ社製）で粉砕し、平均粒径（メジアン径）２．１μｍのジアミンウレア化合物を製造した。

反応終了後、ろ紙（桐山社製Ｎｏ．４）を使い桐山ロート（桐山社製）にてろ過し、脱液を行い、得られた濾取物をエタノール１００ｍｌで洗浄し、更にろ過を行い、得られた濾取物を真空オーブンにて５０℃で乾燥させた。

[0137] （実施例１１）

（Ａ－５） １，１’－（ヘキサン－１，６－ジイル）ビス[３－（２－アミノエチル）ウレア]

[化41]



・・・（Ａ－５）

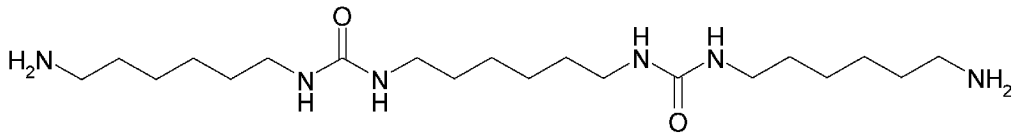
[0138] エタノール１１８ｇにヘキサメチレンジイソシアナート１７．１７ｇ溶解した溶解液Ａと、エタノール１５０ｇにエチレンジアミン６１．３６ｇを溶解した溶解液Ｂを用意した。三口フラスコで溶解液Ｂを２５℃で制御し撹拌しているところに溶解液Ａを１．４ｇ／分のペースで滴下した。溶解液Ａの滴下終了後、反応液をフーリエ変換赤外分光光度計にて測定し、イソシアナート基由来の２２５０ｃｍ$^{-1}$付近のピークが無い事を確認し反応終了した。ヘキサメチレンジイソシアナート１モルに対して、エチレンジアミン１０モル（モル比で１：１０）となるように反応させた。

反応終了後、ろ紙（桐山社製Ｎｏ．４）を使い桐山ロート（桐山社製）にてろ過し、脱液を行い、得られた濾取物をエタノール１００ｍｌで洗浄し、更にろ過を行い、得られた濾取物を真空オーブンにて５０℃で乾燥させた。乾燥後室温まで自然冷却し、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ズ社製）で粉砕し、平均粒径（メジアン径）２．２μｍのアミン化合物を製造した。

[0139] （実施例１２）

（Ａ－６） １，１’－（ヘキサン－１，６－ジイル）ビス[３－（６－アミノヘキシル）ウレア]

[化42]



・・・（Ａ－６）

[0140] エタノール１５０ｇにヘキサメチレンジイソシアナート１７．１７ｇ溶解した溶解液Ａと、エタノール１１８ｇに１，６－ジアミノヘキサン（ＴＣＩ社製）９４．９ｇを溶解した溶解液Ｂを用意した。三口フラスコで溶解液Ｂを２５℃で制御し撹拌しているところに溶解液Ａを１．４ｇ／分のペースで滴下した。溶解液Ａの滴下終了後、反応液をフーリエ変換赤外分光光度計にて測定し、イソシアナート基由来の２２５０ｃｍ$^{-1}$付近のピークが無い事を確認し反応終了した。ヘキサメチレンジイソシアナート１モルに対して、１，６－ジアミノヘキサンが１０モル（モル比で１：１０）となるように反応させた。

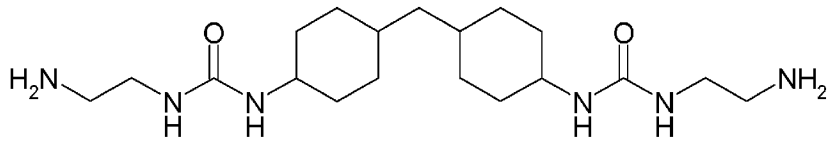
その後ロータリーエバポレーターで減圧下溶剤を留去した。乾燥後室温まで自然冷却し、高圧粉砕機（商品名：ナノジェットマイザー、アイシンナノテクノロジーズ社製）で粉砕し、平均粒径（メジアン径）２．３μｍのアミン化合物を製造した。

[0141] （実施例１３）

（Ａ－２） １，１’－[メチレンビス（シクロヘキサン－４，１－ジイル

）］ビス［３－（２－アミノエチル）ウレア］

［化43］



・・・（Ａ－２）

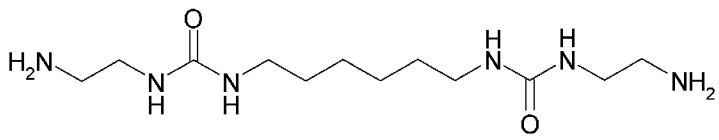
［0142］ エタノール１００ｇにジシクロヘキシルメタン４，４’－ジイソシアナート１３．５５ｇ溶解した溶解液Ａと、エタノール７９ｇにエチレンジアミン（ＴＣＩ社製）１５．５ｇを溶解した溶解液Ｂを用意した。三口フラスコで溶解液Ｂを２５℃で制御し撹拌しているところに溶解液Ａを１．４ｇ／分のペースで滴下した。溶解液Ａの滴下終了後、反応液をフーリエ変換赤外分光光度計にて測定し、イソシアナート基由来の２２５０ｃｍ$^{-1}$付近のピークが無い事を確認し反応終了した。ヘキサメチレンジイソシアナート１モルに対して、１，６－ジアミノヘキサン５モル（モル比で１：５）となるように反応させた。

反応終了後、ろ紙（桐山社製Ｎｏ．４）を使い桐山ロート（桐山社製）にてろ過し、脱液を行い、得られた濾取物をエタノール１００ｍｌで洗浄し、更にろ過を行い、得られた濾取物を真空オーブンにて５０℃で乾燥させた。乾燥後室温まで自然冷却し、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ズ社製）で粉砕し、平均粒径（メジアン径）２．２μｍのアミン化合物を製造した。

［0143］（合成例）

（Ａ－５’） １，１’－（ヘキサン－１，６－ジイル）ビス［３－（２－アミノエチル）ウレア］

［化44］



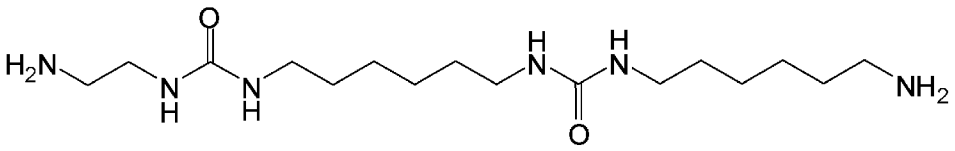
・・・（Ａ－５’）

[0144] エチレンジアミン６１．３６ｇ（１０２０ｍｍｏｌ）とトルエン１５０ｇを三口フラスコで撹拌し、ヘキサメチレンジイソシアナート１７．１７ｇ（１０２ｍｍｏｌ）のトルエン１１８．５ｇ（１５０ｍｌ）溶液を滴下した。反応時間は３０分、反応液は４０℃に制御した。滴下終了後、反応液を濾過し析出物をトルエンで洗浄後、水に投入。１時間撹拌後、濾過を行い、得られた濾液をエバポレーターで減圧下濃縮すると、析出物が確認された。反応させたヘキサメチレンジイソシアナートとエチレンジアミンとは、ヘキサメチレンジイソシアナート１モルに対して、エチレンジアミン１０モル（モル比で１：１０）であった。得られた析出物を、エタノール（ＥｔＯＨ）で洗浄し、減圧乾燥し得られた結晶を高圧粉砕機（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ズ社製）で粉砕し、平均粒径（メジアン径）２．１μｍのアミン化合物を製造した。

[0145] （実施例１４）

（Ａ－７） Ｎ，Ｎ’－ヘキサメチレン［カルボニルビス（アザンジイル）（２－アミノエチル）］－［カルボニルビス（アザンジイル）（６-アミノヘキシル）］

[化45]



・・・（Ａ－７）

イソプロパノール２４０ｇにヘキサメチレンジイソシアナート（ＴＣＩ社製）１８．３ｇ溶解した溶解液Ａと、イソプロパノール７２．６ｇに１，６－ヘキサンジアミン３３．４８ｇと、エチレンジアミン１８．３ｇを溶解した溶解液Ｂを用意した。三口フラスコで溶解液Ｂを２５℃で制御し撹拌しているところに溶解液Ａを１．４ｇ／分のペースで滴下した。溶解液Ａの滴下終了後、反応液をフーリエ変換赤外分光光度計にて測定し、イソシアナート基由来の２２５０ｃｍ$^{-1}$付近のピークが無い事を確認し反応終了した。ヘキサメチレンジイソシアナート１モルに対して、エチレンジアミン５モル、１

，６－ジアミノヘキサン５モル（モル比で１：５：５）となるように反応させた。

反応終了後、ろ紙（桐山社製Ｎｏ．４）を使い桐山ロート（桐山社製）にてろ過し、脱液を行い、得られた濾取物をイソプロパノール１００ｍｌで洗浄し、更にろ過を行い、得られた濾取物を真空オーブンにて５０℃で乾燥させた。乾燥後室温まで自然冷却し、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ズ社製）で粉砕し、平均粒径（メジアン径）２．２μｍのアミン化合物を製造した。

[0146] 〔エポキシ樹脂の製造〕

特開平５－２９５０８７号公報に記載の製造方法に従って、部分エステル化エポキシ樹脂を製造した。具体的には、以下のようにして、部分エステル化エポキシ樹脂（部分メタアクリル化エポキシ樹脂）を製造した。

（イ）高純度ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂：エピクロン－８５０Ｓ〔ＤＩＣ社製〕を１０００質量部、メタクリル酸:２５０質量部、トルエン:９００質量部、トリエチルアミン：２質量部、パラメトキシフェノール：２質量部を混合し、９０℃で８時間加熱撹拌し、部分付加反応物を得た。

（ロ）上記（イ）の生成物に、トルエン：４５００質量部を加えて希釈溶液とし、これに純水：４５００質量部を添加して室温で１時間撹拌した後静置し、水層を分離して除去する。この洗浄操作を３～５回、次に同量の１規定ＮａＯＨ溶液による洗浄を３～５回、更に同量の純水のみによる洗浄を３～５回繰り返し、最終の洗浄水について、イオン電導度測定器（堀場製作所社製：導電率計）を用いてそのイオン電導度を測定し、１０μＳ／ｃｍ以下であることを確認した。

（ハ）上記（ロ）の溶液を濾過して得た溶液を、減圧下７０℃で濃縮してトルエンを完全除去精製し、部分メタクリル化エポキシ樹脂を合成した。

また、前記合成例に準じ、メタクリル酸に替えてアクリル酸を用い、同様の方法により部分アクリル化エポキシ樹脂を合成した。

[0147] 〔液晶シール剤組成物の製造〕

上記部分メタアクリル化エポキシ樹脂１００質量部と、無機充填剤として球状シリカ（アドマファイン社製、ＳＯ－Ｃ１）１５質量部、有機フィラーとしてＦ－３５１（日本ゼオン社製）１５質量部、光ラジカル開始剤としてイルガキュア９０７（ＢＡＳＦジャパン社製）３質量部と、シランカップリング剤としてＫＢＭ－４０３（信越化学工業社製）２質量部、硬化剤として実施例１～５、８～１２、１４の硬化剤を、上記部分メタアクリル化エポキシ樹脂のエポキシ基１当量に対して１当量を配合し、スリーワンモーター（ＩＫＡ社製、商品名；ＲＷ２８ｂａｓｉｃ）で均一に分散し液晶シール剤樹脂組成物を得た。

比較例１として、市販のドデカン二酸ヒドラジド（ＤＤＨ、大塚化学社製）を用い、比較例２として、市販の１，３－ビス（ヒドラジノカルボノエチル）－５－イソプロピルヒダントイン（アミキュアＶＤＨ、味の素ファインテクノ社製）を用いたこと以外は、上記と同様にして、液晶シール剤組成物を製造した。

[0148] ［接着強度の測定方法］

図２は、実施例１～５、８～１２、１４及び比較例１～２の液晶シール剤組成物を用いて接着強度を測定する方法を説明する図である。図２に示すように、厚さ０．５ｍｍ、３．０ｃｍ角のＩＴＯガラス８（ガラス表面にＩＴＯ電極膜を有すると、厚さ０．５ｍｍ、２．３ｃｍ角のガラス９を用意した。ＩＴＯガラスの中央線上で両端から９ｍｍのところに接着面として直径１．５～２．０ｍｍ、且つ、厚さ６．０～１０．０μｍになるように液晶シール剤組成物２を塗布し、３．０ｃｍ角のＩＴＯガラス８と２．３ｃｍ角のガラス９の１辺を合わせて、両者を貼り合わせて試験片１０を作製した。貼り合わせた試験片１０にＵＶ３０００ｍＪ（商品名：ＵＢ－０３１－Ａ／ＢＭ－Ｅ１、アイグラフィックス社製）照射した後、１２０℃で６０分間加熱し、液晶シール剤組成物２を硬化させた。硬化後の試験片１０のＩＴＯガラス８の中央線の端から５ｍｍのポイントをオートグラフ（島津製作所社製；ＡＧＳ）にて押しぬき、接着強度を測定した。結果を表１に示す。

[0149] [配向膜付きガラス接着強度]

厚さ０．７ｍｍ、３．０ｃｍ角のラビング処理した配向膜（サンエバーＳＥ－７４９２、日産化学工業社製）ガラス８（ガラス表面に配向膜を有する）と、厚さ０．７ｍｍ、２．３ｃｍ角のガラス８と同様の処理をした配向膜ガラス９を用意した。図２に示すように、ガラスの中央線上で両端から９ｍｍのところに接着面として直径１．５ｍｍ～２．０ｍｍ、且つ、厚さ６．０μｍ～１０．０μｍになるように液晶シール剤組成物２を塗布し、３．０ｃｍ角の配向膜ガラス８と２．３ｃｍ角の配向膜ガラス９の１辺を合わせて、両者を貼り合わせて試験片１０を作製した。貼り合わせた試験片１０にＵＶ３０００ｍＪ（商品名：ＵＢ－０３１－Ａ／ＢＭ－Ｅ１、アイグラフィックス社製）照射した後、１２０℃で６０分間加熱し、液晶シール剤組成物２を硬化させた。硬化後の試験片１０のＩＴＯガラス８の中央線の端から５ｍｍのポイントをオートグラフ（島津製作所社製；ＡＧＳ）にて押しぬき、接着強度を測定した。

[0150] [配向性試験方法]

実施例１１（硬化剤：Ａ－５）及び比較例１（硬化剤：ＤＤＨ）を用いた液晶シール剤組成物を、シールディスペンサーを用いて断面積４０００μｍ^{2}で、ラビング処理した配向膜（サンエバーＳＥ－７４９２、日産化学工業社製）付きＩＴＯガラス基板上（６０ｍｍ×７０ｍｍ×０．７ｍｍｔ）にディスペンス塗布した。その後、基板上に液晶（ＴＮ液晶、ＭＬＣ－１１９００－０８０、メルク社製）を滴下し、上下基板を液晶滴下工法（ＯＤＦ工法）により貼り合わせ、紫外線（ＵＶ照射装置：ＵＶＸ－０１２２４Ｓ１、ウシオ電機社製、照度及び照射時間：５０ｍＪの場合、５０ｍＷ／ｃｍ^2／３６５ｎｍで１秒、２００ｍＪの場合は５０ｍＷ／ｃｍ^2／３６５ｎｍで４秒）を照射して硬化させ、その後１２０℃の熱風オーブンで１時間熱硬化を行い、配向性試験のためのテストセルを作製した。また、照度０ｍＪの場合は、貼り合わせ後に遮光マスクで、液晶及びシール剤には紫外線が照射されない状態として、１２０℃の熱風オーブンで１時間熱硬化を行い、配向性試験のため

のテストセルを作製した。

[0151] 得られたパネルについて、シール際の液晶の配向状態の確認を行った。確認は光学顕微鏡で行い、偏光板をクロスニコルの状態でテストセルを挟み透過で観察を行った。照度２００ｍＪ、５０ｍＪにおける、液晶のコーナー部及び直線部の配向状態を観察。液晶の配向性の評価基準はシール際の配向乱れの有無により判断した。シール際に配向乱れが５０μｍ以下の場合を「○」、それ以上の配向乱れがある場合を「×」とした。結果を表２に示す。

[0152] [表1]

	硬化剤	接着強度（N/mm）
比較例１	DDH	10.9
比較例２	VDH	7.1
実施例１	Ｂ－１	12.8
実施例２	Ｂ－２	16.2
実施例３	Ｂ－７	18.5
実施例４	Ｂ－３	17.2
実施例５	Ｂ－５	13.7
実施例８	Ａ－１	11.7
実施例９	Ａ－３	14.8
実施例１０	Ａ－４	12.3
実施例１１	Ａ－５	19.1
実施例１２	Ａ－６	14.8
実施例１４	Ａ－７	17.6

[0153] [表2]

	実施例 11	比較例 1
配向性（50mJ）	○	×
配向性（200mJ）	○	×

[0154] 表１に示すように、本発明の硬化剤（実施例１～５、８～１２、１４）を用いた液晶シール剤組成物は、ガラスとＩＴＯガラスのように異種材料同士を貼り合わせた場合であっても、比較例１、２の硬化剤を用いた場合よりも接着強度が大きくなった。また、実施例１１（硬化剤Ａ－５）の液晶シール剤組成物の配向膜の配向性は、照度５０ｍＪ、２００ｍＪともに、シール際の配向乱れが５０μｍ以下であり、良好な状態であったが、比較例１を用いた配向膜の配向性は、照度５０ｍＪ、２００ｍＪともに、シール際の配向乱

れが５０μｍを超えていた。この結果から、本発明の硬化剤、これを用いた樹脂組成物、液晶シール剤組成物は、液晶表示パネル等の接着に用いられるシール剤に要求される細線化及び接着性の多様化に適応しつつ、セルの切り出し時及び液晶セル駆動用のＩＣの実装時等の剥がれを抑制できる接着強度を発現することが確認できた。

[0155] （実施例１５）

エタノール１１８ｇにヘキサメチレンジイソシアナート１７．１７ｇ溶解した溶解液Ａと、エタノール１５０ｇにエチレンジアミン６１．３６ｇを溶解した溶解液Ｂを用意した。三口フラスコで溶解液Ｂを２５℃で制御し攪拌しているところに溶解液Ａを１．４ｇ／分のペースで滴下した。溶解液Ａの滴下終了後、反応液をフーリエ変換赤外分光光度計にて測定し、イソシアナート基由来の２２５０ｃｍ$^{-1}$付近のピークが無い事を確認し反応終了した。ヘキサメチレンジイソシアナート１モルに対して、エチレンジアミン１０モル（モル比で１：１０）となるように反応させた。

反応終了後、ろ紙（桐山社製Ｎｏ．４）を使い桐山ロート（桐山社製）にてろ過し、脱液を行い、得られた濾取物をエタノール１００ｍｌで洗浄し、更にろ過を行い、得られた濾取物を真空オーブンにて５０℃で乾燥させた。乾燥後室温まで自然冷却し、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ズ社製）で粉砕し、平均粒径（メジアン径）２．２μｍのアミン化合物（Ａ－５）を製造した。

[0156] 上記で得られたアミン化合物（Ａ－５）１０ｇと、ヘキサメチレンジイソシアネートの１．３６ｇとをメチルシクロヘキサン８０ｍｌ中に混合し、５０℃で２４時間恒温処理を行った。

その後、処理液をろ紙（桐山社製Ｎｏ．４）を使い桐山ロート（桐山社製）にてろ過し、脱液を行った。得られた濾取物をメチルシクロヘキサン１００ｍｌに混合し、前記と同様のろ過をする作業を、繰り返し計３回行った。最終的に濾取されたものを真空乾燥機（ＥＳＰＥＣ社製）にて５０℃、１Ｔｏｒｒで１２時間乾燥を行って、アミン化合物をイソシアナート化合物で処

理した化合物を含む硬化剤（Ｅ－１）を得た。

[0157] 上記で得られたアミン化合物（Ａ－５）１０ｇと、ヘキサメチレンジイソシアネートの１．３６ｇと、水添ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（ＹＸ８０３４、ＪＥＲ社製）の１．２５５ｇとをトルエン８０ｍｌ中に混合し、５０℃で２４時間恒温処理を行った。

その後、処理液をろ紙（桐山社製Ｎｏ．４）を使い桐山ロート（桐山社製）にてろ過し、脱液を行った。得られた濾取物をトルエン１００ｍｌに混合し、前記と同様のろ過をする作業を、繰り返し計３回行った。最終的に濾取されたものを真空乾燥機（ＥＳＰＥＣ社製）にて５０℃、１Ｔｏｒｒで１２時間乾燥を行って、アミン化合物をイソシアナート化合物とエポキシ樹脂で処理した化合物を含む硬化剤（Ｅ－２）を得た。

[0158] 〔液晶シール剤組成物の製造〕

上記で得られた部分メタアクリル化エポキシ樹脂１００質量部と、無機充填剤として球状シリカ（アドマファイン社製、ＳＯ－Ｃ１）１５質量部と、有機フィラーとしてＦ－３５１（日本ゼオン社製）１５質量部と、光ラジカル開始剤としてイルガキュア９０７（ＢＡＳＦジャパン社製）３質量部と、シランカップリング剤としてＫＢＭ－４０３（信越化学工業社製）２質量部、硬化剤としてＥ－１又はＥ－２を、上記部分メタアクリル化エポキシ樹脂１００質量部に対して１５質量部を配合し、スリーワンモーター（ＩＫＡ社製、商品名；ＲＷ２８ｂａｓｉｃ）で均一に分散し液晶シール剤樹脂組成物を得た。

[0159] ［評価］

（安定性試験）

液安定性

上記で得られた液晶シール剤組成物の初期の粘度を調製直後（２時間以内）に測定した。さらに２５℃、２週間後の粘度を測定し、初期の粘度を基準にして２週間後の粘度の変化率（％／２ｗｅｅｋｓ）を算出した。

[0160] なお、粘度は以下のようにして測定した。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、対象となる液晶シール剤組成物０．１５ｍｌをコーンロータ内にセットし、２．５ｒｐｍで２５℃での液晶シール剤組成物の粘度を測定した。測定レンジオーバーの場合は、測定不可とした。なお、測定レンジオーバーの基準は、１，２００，０００ｍＰａ・ｓである。

[0161] 加温液安定性

上記で得られた液晶シール剤組成物の初期の粘度を測定し、さらに４０℃、２２時間後の粘度を測定し、初期の粘度を基準にして加温２２時間後の粘度の変化率（％／２２ｈｒｓ）を算出した。

液安定性及び加温液安定性の結果を表３に示す。

[0162] [表3]

	液安定性 (%/2weeks)	加温液安定性 (%/22hrs)
E-1	11.0	6.3
E-2	15.0	8.2

[0163] 表３の結果から明らかなように、アミン化合物に任意のイソシアネートを付加した、イソシアネート付加アミン化合物は、液安定性、加温液安定性の変化率が小さく、特に加温液安定性の変化率が小さいことが、顕著であることが明らかである。

[0164] （硬化性試験）

上記で得られた液晶シール剤組成物（樹脂組成物）を、以下の表４に記載の２つの条件（１２０℃１時間のみ、及びＵＶ３０００ｍＪ／ｃｍ^{2}処理後１２０℃１時間）で硬化処理し、得られた硬化片をＦＴ－ＩＲにて測定し、硬化性の評価を行った。エポキシ硬化率の算出方法は、以下の式を用いた。また、メタクリル硬化率は、以下の式におけるエポキシ基のピークをメタクリル基のピークに置き換えて算出した。

[0165] [数1]

$$\text{硬化率}=100-100\times\frac{\text{「硬化片のエポキシ基のピーク」／「硬化片の基準ピーク」}}{\text{「樹脂組成物のエポキシ基のピーク」／「樹脂組成物の基準ピーク」}}$$

[0166] 基準ピーク；１５４０～１４８０ｃｍ$^{-1}$（ピークトップ１５１０ｃｍ$^{-1}$付近）

エポキシ基のピーク；９２５～８９５ｃｍ$^{-1}$（ピークトップ９１０ｃｍ$^{-1}$付近）

メタクリル基のピーク；１６５０～１６２５ｃｍ$^{-1}$（ピークトップ１６３５ｃｍ$^{-1}$付近）

[0167] [表4]

	120℃、1hr		UV 3000mJ/cm^{2}処理後 120℃、1hr
	メタクリル 硬化率(%)	エポキシ 硬化率(%)	エポキシ 硬化率(%)
E-1	-	92.0	51.0
E-2	-	90.0	50.0

[0168] 表４の結果より、イソシアネート処理しても顕著な硬化性の低下はみられなかった。つまり、イソシアネート処理しても、硬化性が低下せずに、液安定性を向上させることができる。

産業上の利用可能性

[0169] 本発明によれば、細線化及び異種材料の多様化による接着性の多様化の要求を満たしつつ、セルの切り出し時及び液晶セル駆動用のＩＣの実装時等の剥がれを十分に抑制できる接着強度を発現する硬化剤を得ることができ、本発明の硬化剤、それを用いた樹脂組成物及び液晶シール剤組成物は、例えば液晶表示パネル等の電子部品のシール剤又は封止剤として好適に使用することができ、産業上有用である。

[0170] 日本国特許出願２０１２－１５５９７６号の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書に参照により取り込まれる。

[0171] [符号の説明]

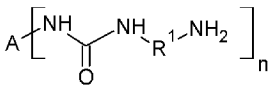
１　ガラス基板
２　液晶シール剤組成物
３　液晶注入孔
４　ガラス基板
５　液晶封入用セル
６　液晶
７　液晶表示パネル
８　ＩＴＯガラス
９　ガラス
１０　試験片

請求の範囲

［請求項1］ イソシアナート化合物と、ヒドラジン又は分子内に２個以上の第１級アミノ基を有する多価アミン化合物との反応により得られる、分子内に少なくとも１個の第１級アミノ基を有する化合物を含む、エポキシ樹脂及び／又は分子内に少なくとも１個の不飽和結合を有する樹脂用の硬化剤。

［請求項2］ 下記式（Ｉ）

［化46］



・・・（Ｉ）

〔式中

Ｒ[1]は、単結合であるか、あるいはＣ[1]～Ｃ[12]アルキレン、１つ若しくはそれ以上のＮＨ若しくはＯ原子で非連続的に中断されたＣ[2]～Ｃ[12]アルキレン（Ｎ原子に結合するＨ原子は、アミノ基又はＣ[1]～Ｃ[12]のアルキルアミノ基で置換されていてもよい）、Ｃ[3]～Ｃ[12]シクロアルキレン、Ｃ[1]～Ｃ[12]アルキレンーＣ[3]～Ｃ[12]シクロアルキレン、Ｃ[1]～Ｃ[12]アルキレンーＣ[3]～Ｃ[12]シクロアルキレンーＣ[1]～Ｃ[12]アルキレン、Ｃ[3]～Ｃ[12]シクロアルキレンーＣ[1]～Ｃ[12]アルキレンーＣ[3]～Ｃ[12]シクロアルキレン、Ｃ[6]～Ｃ[14]アリーレン、Ｃ[1]～Ｃ[4]アルキレンーＣ[6]～Ｃ[14]アリーレン、Ｃ[1]～Ｃ[4]アルキレンーＣ[6]～Ｃ[14]アリーレンーＣ[1]～Ｃ[4]アルキレン、又はＣ[6]～Ｃ[14]アリーレンーＣ[1]～Ｃ[4]アルキレンーＣ[6]～Ｃ[14]アリーレン（ここで、アルキレンは、直鎖又は分岐鎖であり、ハロゲンで置換されていてもよく、Ｃ[3]～Ｃ[12]シクロアルキレン又はＣ[6]～Ｃ[14]アリーレンは、非置換であるか、又はハロゲン若しくはＣ[1]～Ｃ[4]アルキルで置換されている）であり、

ｎは、１、２、３又は４であり、

ｎが２以上の場合は、Ｒ[1]は、互いに独立して、上記と同義であり

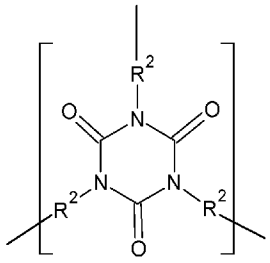
、

ｎが１の場合、Ａは、C_1～C_{12}アルキル、１つ若しくはそれ以上のＯ原子で非連続的に中断されたC_2～C_{12}アルキル、C_2～C_{12}アルキルオキシカルボニルアルキレン、C_3～C_{12}シクロアルキル、C_1～C_{12}アルキルーC_3～C_{12}シクロアルキレン、C_3～C_{12}シクロアルキルーC_1～C_{12}アルキレンーC_3～C_{12}シクロアルキレン、C_6～C_{14}アリール、C_1～C_4アルキルーC_6～C_{14}アリーレン、C_6～C_{14}アリールーC_1～C_4アルキレンーC_6～C_{14}アリーレン（ここで、アルキレンは、直鎖又は分岐鎖であり、ハロゲンで置換されていてもよく、C_3～C_{12}シクロアルキル、C_3～C_{12}シクロアルキレン、C_6～C_{14}アリール、又はC_6～C_{14}アリーレンは、非置換であるか、又はハロゲン若しくはC_1～C_4アルキルで置換されている）、又は（メタ）アクリロイルオキシアルキルであり、

ｎが２の場合、Ａは、C_1～C_{12}アルキレン、１つ若しくはそれ以上のＯ原子で非連続的に中断されたC_2～C_{12}アルキレン、C_1～C_{12}アルキレンオキシカルボニルアルキレン、C_3～C_{12}シクロアルキレン、C_1～C_{12}アルキレンーC_3～C_{12}シクロアルキレン、C_1～C_{12}アルキレンーC_3～C_{12}シクロアルキレンーC_1～C_{12}アルキレン、C_3～C_{12}シクロアルキレンーC_1～C_{12}アルキレンーC_3～C_{12}シクロアルキレン、ジC_3～C_{12}シクロアルカンジイル、C_6～C_{14}アリーレン、C_1～C_4アルキレンーC_6～C_{14}アリーレンーC_1～C_4アルキレン、又はC_6～C_{14}アリーレンーC_1～C_4アルキレンーC_6～C_{14}アリーレン（ここで、アルキレンは、直鎖又は分岐鎖であり、ハロゲンで置換されていてもよく、C_3～C_{12}シクロアルキレン、C_6～C_{14}アリーレンは、非置換であるか、又はハロゲン若しくは又はC_1～C_4アルキルで置換されている）であり、

ｎが３の場合、Ａは、下記式（１）

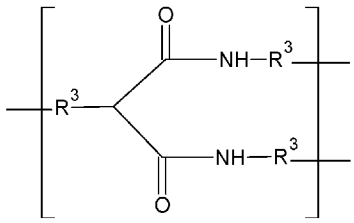
[化47]



・・・（１）

（式中、Ｒ^{2}は、同一又は異なり、直鎖又は分岐鎖のＣ$_{1}$～Ｃ$_{12}$アルキレンである）、下記式（２）

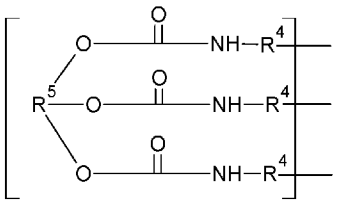
[化48]



・・・（２）

（式中、Ｒ^{3}は、同一又は異なり、直鎖又は分岐鎖のＣ$_{1}$～Ｃ$_{12}$アルキレンである）又は下記式（３）

[化49]

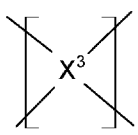


・・・（３）

（式中、Ｒ^{4}は、同一又は異なり、直鎖又は分岐鎖のＣ$_{1}$～Ｃ$_{12}$アルキレンであり、Ｒ^{5}は、ＣＨである）であり、

ｎが４の場合は、Ａは、下記式（４）

[化50]



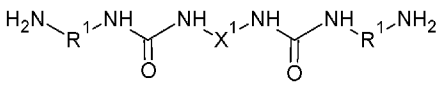
・・・（４）

{式中、Ｘ^{3}は、Ｓｉであるか、又はＣ$_{3}$～Ｃ$_{12}$シクロアルキルーＣ$_{1}$

～C_{12}アルキレン－C_3～C_{12}シクロアルキル、若しくはC_6～C_{14}アリール－C_1～C_4アルキレン－C_6～C_{14}アリール（ここで、アルキレンは、直鎖又は分岐鎖であり、１～６のハロゲンで置換されていてもよく、C_3～C_{12}シクロアルキル又はC_6～C_{14}アリールは、非置換であるか、又はハロゲン若しくはC_1～C_4アルキルで置換されている）から誘導される４価の残基である｝である〕で示される分子内に少なくとも１個の第１級アミノ基を有する化合物を含む、エポキシ樹脂及び／又は分子内に少なくとも１個の不飽和結合を有する樹脂用の硬化剤。

［請求項3］ 分子内に少なくとも１個の第１級アミノ基を有する化合物が、下記式（Ｉａ）

［化51］



・・・（Ｉａ）

〔式中、

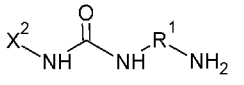
R^1は、互いに独立して、請求項２と同義であり、

X^1は、C_1～C_{12}アルキレン、１つ若しくはそれ以上のＯ原子で非連続的に中断されたC_2～C_{12}アルキレン、C_1～C_{12}アルキレンオキシカルボニルアルキレン、C_3～C_{12}シクロアルキレン、C_1～C_{12}アルキレン－C_3～C_{12}シクロアルキレン、C_1～C_{12}アルキレン－C_3～C_{12}シクロアルキレン－C_1～C_{12}アルキレン、C_3～C_{12}シクロアルキレン－C_1～C_{12}アルキレン－C_3～C_{12}シクロアルキレン、ジC_3～C_{12}シクロアルカンジイル、C_6～C_{14}アリーレン、C_1～C_4アルキレン－C_6～C_{14}アリーレン－C_1～C_4アルキレン、又はC_6～C_{14}アリーレン－C_1～C_4アルキレン－C_6～C_{14}アリーレン（ここで、アルキレンは、直鎖又は分岐鎖であり、ハロゲンで置換されていてもよく、C_3～C_{12}シクロアルキレン又はC_6～C_{14}アリーレンは、非置換であるか、又はハロゲン若しくはC_1～C_4アル

キルで置換されている）である〕である、請求項２記載の硬化剤。

［請求項4］ 分子内に少なくとも１個の第１級アミノ基を有する化合物が、下記式（ＩＩａ）

［化52］



・・・（ＩＩａ）

〔式中、

R^1は、請求項２と同義であり、

X^2は、C_1～C_{12}アルキル、１つ若しくはそれ以上のＯ原子で非連続的に中断されたC_2～C_{12}アルキル、C_1～C_{12}アルキルオキシカルボニルアルキレン、C_3～C_{12}シクロアルキル、C_1～C_{12}アルキル－C_3～C_{12}シクロアルキレン、C_3～C_{12}シクロアルキル－C_1～C_{12}アルキレン－C_3～C_{12}シクロアルキレン、C_6～C_{14}アリール、C_1～C_4アルキル－C_6～C_{14}アリーレン、C_6～C_{14}アリール－C_1～C_4アルキレン－C_6～C_{14}アリーレン（ここで、アルキレンは、直鎖又は分岐鎖であり、ハロゲンで置換されていてもよく、C_3～C_{12}シクロアルキル、C_3～C_{12}シクロアルキレン、C_6～C_{14}アリール又はC_6～C_{14}アリーレンは、非置換であるか、又はハロゲン若しくはC_1～C_4アルキルで置換されている）、又は（メタ）アクリロイルオキシアルキルである〕である、請求項２記載の硬化剤。

［請求項5］ 前記分子内に少なくとも１個の第１級アミノ基を有する化合物を、イソシアナート化合物で処理して得られる化合物を更に含む請求項１～４のいずれか１項記載の硬化剤。

［請求項6］ 前記分子内に少なくとも１個の第１級アミノ基を有する化合物を、イソシアネート化合物とエポキシ樹脂とで処理して得られる化合物を更に含む請求項１～４のいずれか１項記載の硬化剤。

［請求項7］ 前記分子内に少なくとも１個の第１級アミノ基を有する化合物を、イソシアネート化合物とヒドロキシ基を有する化合物とで処理して得

られる化合物を更に含む請求項１～４のいずれか１項記載の硬化剤。

[請求項8] 請求項１～７のいずれか１項記載の硬化剤（Ａ）と、エポキシ樹脂及び／又は少なくとも１個の不飽和結合を有する樹脂（Ｂ）とを含む、樹脂組成物。

[請求項9] エポキシ樹脂が、エポキシ樹脂のエポキシ基１当量に対して、１０～９０当量％の（メタ）アクリル酸を反応させて得られた部分エステル化エポキシ樹脂である、請求項８記載の樹脂組成物。

[請求項10] エポキシ樹脂のエポキシ基１当量に対して、硬化剤（Ａ）に含まれる第１級アミノ基の合計量が０．００１～１０当量である、請求項８又は９記載の樹脂組成物。

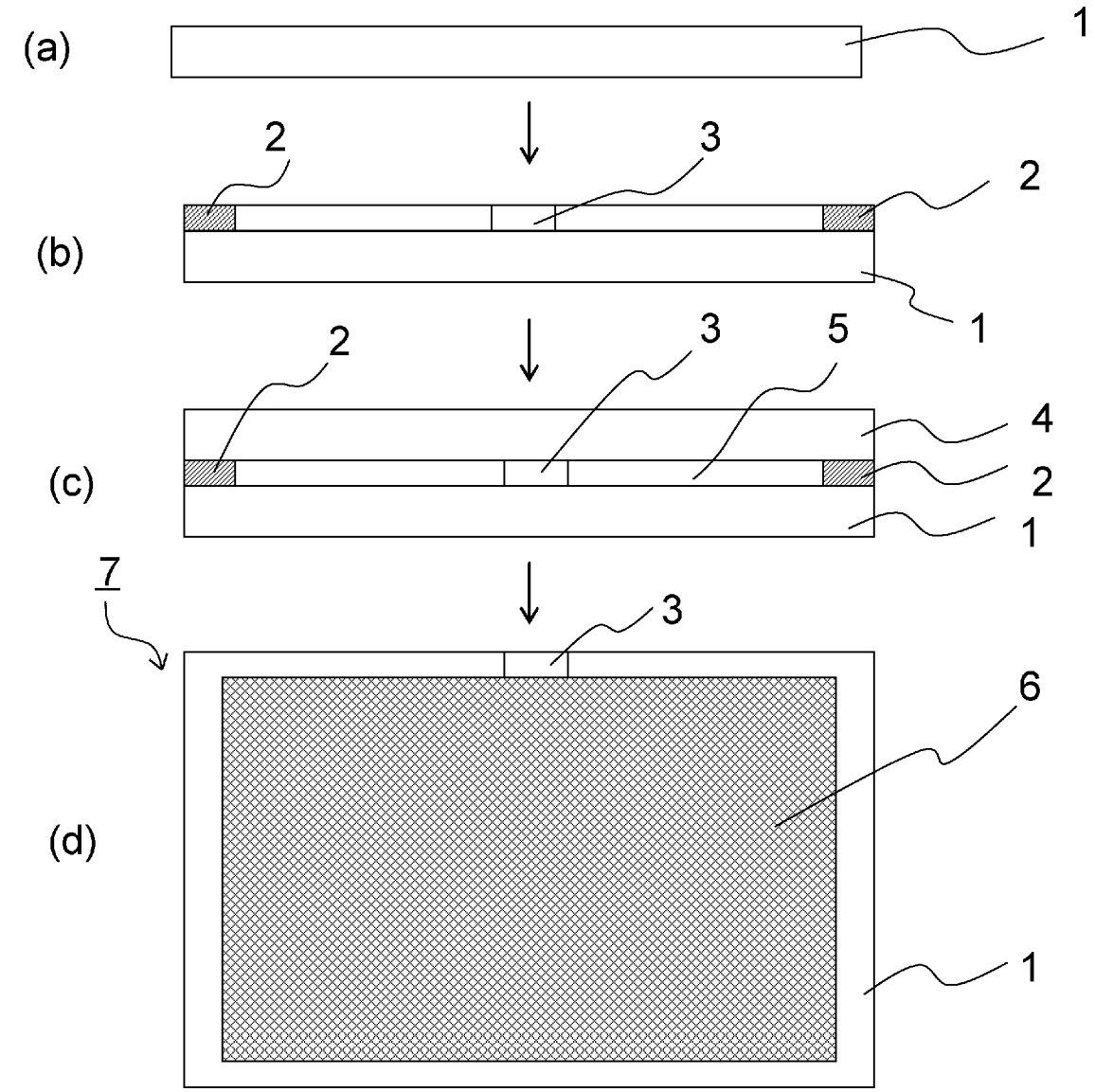
[請求項11] エポキシ樹脂のエポキシ基１当量と分子内に少なくとも１個の不飽和結合を有する樹脂の不飽和結合１当量との合計に対して、硬化剤（Ａ）に含まれる第１級アミノ基の合計量が０．００１～１０当量である、請求項８～１０のいずれか１項記載の樹脂組成物。

[請求項12] 請求項８～１１のいずれか１項記載の樹脂組成物を含有する、液晶シール剤組成物。

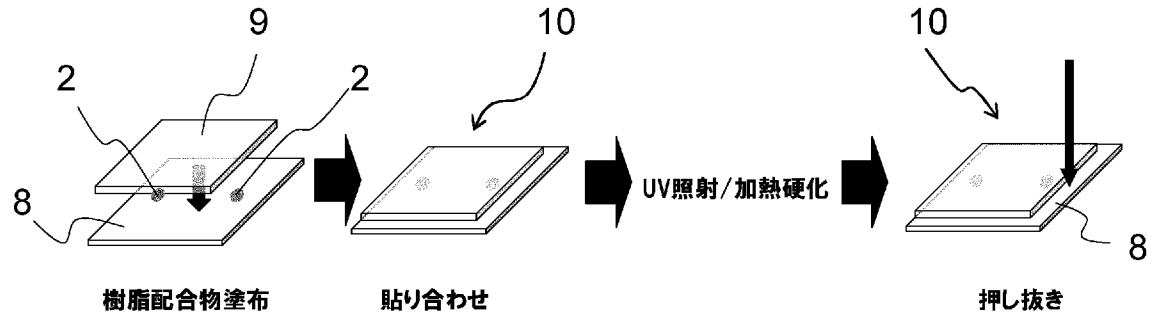
[請求項13] 請求項１２記載の液晶シール剤組成物を用いて得られる、液晶表示パネル。

[請求項14] 液晶滴下工法において、請求項１２記載の液晶シール剤組成物を用いて、光硬化を行った後、熱硬化を行う、液晶表示パネルの製造方法。

[図1]


(a)
1
(b)
2
3
2
1
(c)
2
3
5
4
2
1
7
(d)
3
6
1

[図2]


9
2
2
8
10
10
UV照射/加熱硬化
8
樹脂配合物塗布
貼り合わせ
押し抜き

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/067985

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G59/50(2006.01)i, *G02F1/1339*(2006.01)i

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)
C08G59/50, G02F1/1339

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2012/011220 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 26 January 2012 (26.01.2012), claims 1, 7, 9, 13, 14, 17; paragraphs [0025], [0029], [0042], [0043] & CN 103003742 A & TW 201204749 A	1-3,8-14 4-7
X A	JP 10-298158 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 10 November 1998 (10.11.1998), claims 1, 2; paragraphs [0048], [0052], [0053] (Family: none)	1-3 4-14

☒ 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	Date of mailing of the international search report
16 July, 2013 (16.07.13)	23 July, 2013 (23.07.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/067985

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 4-283214 A (Huels AG.), 08 October 1992 (08.10.1992), claims 1, 2; paragraphs [0012], [0013] to [0015] & US 5187253 A & EP 480139 A2 & DE 4031811 A1	1,2 3-14
X A	JP 2003-506505 A (Bayer AG.), 18 February 2003 (18.02.2003), claim 1; paragraphs [0015], [0031], [0043], [0047] & US 7001972 B1 & EP 1208128 B1 & DE 19935329 A1 & TW 265939 B & CN 1365369 A & MX PA02000910 A	1 2-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/067985

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.

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

The technical feature common to claims 1-14 is "a curing agent for epoxy resins and/or resins having at least one unsaturated bond in each molecule, which contains a compound having at least one primary amino group in each molecule, said compound being obtained by a reaction between an isocyanate compound and hydrazine or a polyvalent amine compound having two or more primary amino groups in each molecule", which is defined in claim 1. This technical feature, however, has been publicly known as set forth in documents 1-4 listed below, and thus is not considered as a "special technical feature".

Document 1: WO 2012/011220 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 26 January 2012 (26.01.2012), claims 1, 7, 9, 13, 14, 17; paragraphs [0025], [0029], [0042], [0043] & CN 103003742 A & TW 201204749 A

Document 2: JP 10-298158 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 10 November 1998 (10.11.1998), claims 1, 2; paragraphs [0048], [0052], [0053] (Family: none)

Document 3: JP 4-283214 A (Huels AG.), 08 October 1992 (08.10.1992), claims 1, 2; paragraphs [0012], [0013] to [0015] & US 5187253 A & EP 480139 A2 & DE 4031811 A1

Document 4: JP 2003-506505 A (Bayer AG.), 18 February 2003 (18.02.2003), claim 1; paragraphs [0015], [0031], [0043], [0047] & US 7001972 B1 & EP 1208128 B1 & DE 19935329 A1 & TW 265939 B & CN 1365369 A & MX PA02000910 A

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０６７９８５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G59/50(2006.01)i, G02F1/1339(2006.01)i

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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G59/50, G02F1/1339

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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）

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
X A	WO 2012/011220 A1（日本化薬株式会社）2012.01.26, [請求項1],[請求項7],[請求項9],[請求項13],[請求項14],[請求項17],段落[0025],[0029],[0042],[0043] & CN 103003742 A & TW 201204749 A	1-3,8-14 4-7
X A	JP 10-298158 A（旭化成工業株式会社）1998.11.10, 【請求項1】,【請求項2】,段落【0048】,【0052】,【0053】 (ファミリーなし)	1-3 4-14

☑　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 １６．０７．２０１３	国際調査報告の発送日 ２３．０７．２０１３
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 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）　４Ｊ　４７７０ 小森　勇 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

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
X	JP 4-283214 A（ヒユールス　アクチエンゲゼルシヤフト）	1,2
A	1992.10.08,	3-14
	【請求項1】,【請求項2】,段落【0012】,【0013】-【0015】	
	& US 5187253 A & EP 480139 A2 & DE 4031811 A1	
X	JP 2003-506505 A（バイエル　アクチェンゲゼルシャフト）	1
A	2003.02.18,	2-14
	【請求項1】,段落【0015】,【0031】,【0043】,【0047】	
	& US 7001972 B1 & EP 1208128 B1 & DE 19935329 A1 & TW 265939 B	
	& CN 1365369 A & MX PA02000910 A	

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０６７９８５

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（ＰＣＴ17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ＰＣＴ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の国際調査機関は認めた。
別紙参照。

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ので、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ので、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。

請求項１で特定する「イソシアナート化合物と、ヒドラジン又は分子内に２個以上の第１級アミノ基を有する多価アミン化合物との反応により得られる、分子内に少なくとも１個の第１級アミノ基を有する化合物を含む、エポキシ樹脂及び／又は分子内に少なくとも１個の不飽和結合を有する樹脂用の硬化剤。」が、請求項 1-14 に共通する技術的事項であるが、当該技術的事項は以下の文献 1-4 に記載されているとおり公知であるから、「特別な技術的特徴」ではない。

文献１：WO 2012/011220 A1（日本化薬株式会社）2012.01.26,
[請求項 1],[請求項 7],[請求項 9],[請求項 13],[請求項 14],[請求項 17],段落[0025],[0029],[0042],[0043]
& CN 103003742 A & TW 201204749 A

文献２：JP 10-298158 A（旭化成工業株式会社）1998.11.10,
【請求項 1】,【請求項 2】,段落【0048】,【0052】,【0053】
（ファミリーなし）

文献３：JP 4-283214 A（ヒユールス　アクチエンゲゼルシヤフト）1992.10.08,
【請求項 1】,【請求項 2】,段落【0012】,【0013】-【0015】
& US 5187253 A & EP 480139 A2 & DE 4031811 A1

文献４：JP 2003-506505 A（バイエル　アクチェンゲゼルシャフト）2003.02.18,
【請求項 1】,段落【0015】,【0031】,【0043】,【0047】
& US 7001972 B1 & EP 1208128 B1 & DE 19935329 A1 & TW 265939 B & CN 1365369 A & MX PA02000910 A