

明 細 書

発明の名称：新規ヒドラジド化合物及びそれを用いた樹脂組成物 技術分野

[0001] 本発明は、新規ヒドラジド化合物に関する。より詳しくは、デカヒドロナフタレン（ビシクロ〔4．4．0〕デカン）骨格を有するヒドラジド化合物に関し、更にはこれを用いた主に接着剤用途の樹脂組成物、及び液晶シール剤を提案するものである。

背景技術

[0002] 旧来より、ヒドラジド化合物は、エポキシ樹脂硬化剤や、ホルムアルデヒド吸着剤、高分子架橋剤、高分子改質接着剤、スライムコントロール剤、ヒドラジドポリマー原料等の有用な材料として使用されてきた。特に、塗料、接着剤等の分野で幅広く使われているエポキシ樹脂やアクリル樹脂等の熱硬化性樹脂の潜在性硬化剤、ケトン基含有アクリルエマルジョンの架橋剤等に多く用いられている。これは、（１）高い反応性をもつために、低温硬化が可能である点、（２）貯蔵安定性に優れ、常温で１液保存が可能な点、（３）骨格によって硬化温度、硬化時間の調整が可能な点、（４）硬化物のガラス転移温度が高い点、等によることが理由として考えられる。また、ヒドラジド化合物は、エポキシ樹脂のみでなくアクリル樹脂ともマイケル付加反応によって反応するため、エポキシ樹脂、アクリル樹脂の混合樹脂組成物においても非常に良好な硬化剤である。

[0003] 上記理由から、ヒドラジド化合物は、接着剤用途の樹脂組成物に使用されることが多く、様々な骨格を有するヒドラジド化合物及びそれを用いた接着剤が提案されている（特許文献１～５）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：特開昭５８－９６０７４号公報

特許文献２：特開平６－８０６１９号公報

特許文献3：特開平 1 1－4 3 4 7 3 号公報

特許文献4：特開 2 0 0 2－3 7 1 0 6 9 号公報

特許文献5：特開 2 0 0 6－3 1 6 1 4 2 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本願発明は、上記状況に鑑みて、新規ヒドラジド化合物を提案するものである。すなわち、本発明は、デカヒドロナフタレン骨格（ビシクロ〔4．4．0〕デカン骨格）を有するヒドラジド化合物に関し、更にはこれを用いた主に接着剤用途の樹脂組成物を提案するものである。

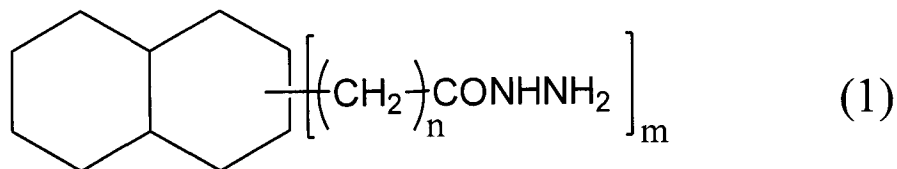
課題を解決するための手段

[0006] 本願発明は、ビシクロ骨格を有する本願記載のヒドラジド化合物が優れた硬化性、耐湿性を有することを本発明者らが発見したことに基づくものである。すなわち、本発明は、次の 1)～13) に関するものである。なお、本明細書中、「（メタ）アクリル」は「アクリル」及び「メタクリル」の一方又は両方を意味し、同様に「（メタ）アクリロイル」は「アクリロイル」及び「メタクリロイル」の一方又は両方を意味する。

[0007] 1)

下記式（1）で表されるヒドラジド化合物。

[化1]



（式中、nは0～6の整数を表し、mは1～4の整数を表す。）

2)

上記式（1）において、mが2～4の整数である上記1）に記載のヒドラジド化合物。

3)

上記式（１）において、 n が０である上記１）又は２）に記載のヒドラジド化合物。

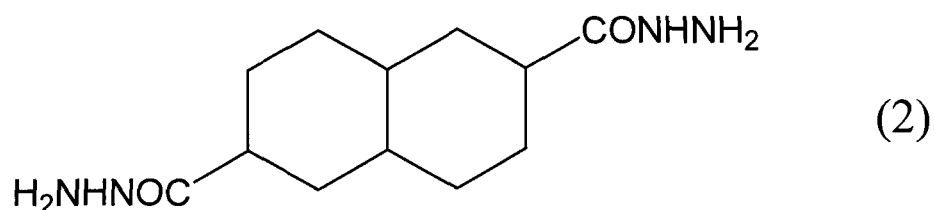
４）

上記式（１）において、 m が２である上記１）乃至３）のいずれか一項に記載のヒドラジド化合物。

５）

下記式（２）で表される上記１）乃至４）のいずれか一項に記載のヒドラジド化合物。

[化2]



６）

（ａ）上記１）乃至５）のいずれか一項に記載のヒドラジド化合物、及び
（ｂ）硬化性樹脂を含有する樹脂組成物。

７）

上記成分（ｂ）がエポキシ樹脂、（メタ）アクリル化エポキシ樹脂、及び部分（メタ）アクリル化エポキシ樹脂から選択される１種又は２種以上である上記６）に記載の樹脂組成物。

８）

更に、（ｃ）無機フィラーを含有する上記６）又は７）に記載の樹脂組成物。

９）

更に、（ｄ）シランカップリング剤を含有する上記６）乃至８）のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

１０）

上記６）乃至９）のいずれか一項に記載の樹脂組成物を用いた電子部品用

接着剤。

1 1)

上記 6) 乃至 9) のいずれか一項に記載の樹脂組成物を用いた液晶表示セル用接着剤。

1 2)

上記 6) 乃至 9) のいずれか一項に記載の樹脂組成物を用いた液晶シール剤。

1 3)

上記 1 1) に記載の液晶表示セル用接着剤又は上記 1 2) に記載の液晶シール剤を用いて接着された液晶表示セル。

発明の効果

[0008] 本発明の新規ヒドラジド化合物は、非常に硬化性に優れ、また、疎水性が高いため、接着剤用途として使用した場合に、耐湿信頼性の優れる硬化物を実現することができる。また、液晶滴下工法により製造した液晶表示素子において、直鎖アルキル骨格を含むヒドラジド（アジピン酸ジヒドラジド（ADH）やセバシン酸ジヒドラジド（SDH））等を用いたシール剤では硬化物近傍に光り抜けを生じることが多いが、本発明の新規ヒドラジド化合物においてはそのような現象は起こらず、極めて良好な表示特性を示す。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明を詳細に説明する。

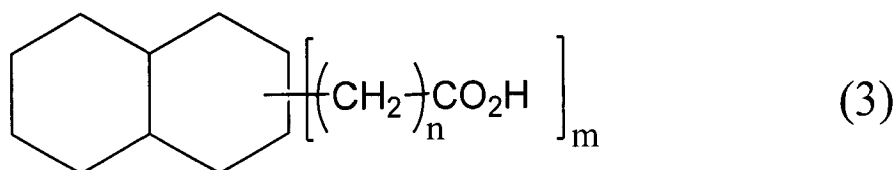
本発明の上記式（1）で表されるヒドラジド化合物は、対応するカルボン酸化合物にアルコールを反応させ、アルキルエステルに変換後、水和ヒドラジンを反応させること、あるいは対応するカルボン酸アルキルエステルに水和ヒドラジンを反応させることによって得ることができる。

具体的には、まず、対応するカルボン酸とアルコールとを硫酸等の酸触媒の存在下、50～100℃程度の温度で5～10時間、攪拌し、対応するカルボン酸化合物のアルキルエステルを得る。

[0010] 対応するカルボン酸化合物とは、本願発明のビスクロ骨格にカルボキシ基

が結合した化合物であり、具体的には、下記式（３）で表される化合物である。

[0011] [化3]



（式中、 n は0～6の整数を表し、 m は1～4の整数を表す。）

[0012] 使用するアルコールとしては、炭素数1～4の直鎖又は分岐脂肪族アルコールであれば特に限定されるものではないが、脱離のし易さ、すなわち次の工程での反応性を考えると、メタノールが最も好ましい。アルコールの使用量としては、カルボン酸化合物を1モルとした場合に10～100モルである場合が好ましく、更に好ましくは20～50モルの場合である。

[0013] 酸触媒としては、硫酸が特に好ましい。この酸触媒の使用量は、カルボン酸化合物を1モルとした場合に0.01～1モルである場合が好ましく、更に好ましくは0.05～0.5モルの場合である。

[0014] 反応温度は50～100℃であり、反応時間は、3～10時間程度であることが好ましい。反応は薄層クロマトグラフィー（TLC）等によって追跡することができる。目的のエステルを含む反応液は、そのまま次の反応である、水和ヒドラジンとの反応に用いてもよく、また、抽出、濃縮、晶析等の分離操作により、反応液から単離精製して、次の反応に用いてもよい。

[0015] 上記カルボン酸化合物のアルキルエステルを合成する工程に続いて、当該カルボン酸化合物のアルキルエステルに水和ヒドラジンを0～30℃で混合した後に、50～100℃で1～10時間反応させる。

[0016] この工程は、必ずしも溶剤を必要とはしないが、水や水溶性有機溶剤を用いて行うことが好ましい。水溶性有機溶剤としては、アルコールやN-メチルピロリドン等が挙げられるが、アルコールが好ましく、特に好ましくはイソプロパノールである。

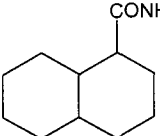
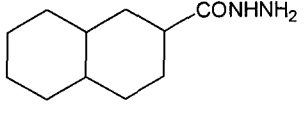
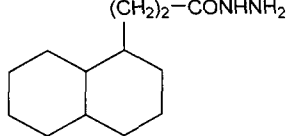
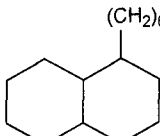
[0017] 本工程は、例えば上記有機溶剤に、上記カルボン酸化合物のアルキルエステルを溶解させ、0～30℃で、水和ヒドラジンを滴下することによって行う。滴下後、50～100℃に加熱して1～10時間反応させることによって、目的のヒドラジド化合物を得ることができる。

[0018] この工程で使用する水和ヒドラジンは、カルボン酸化合物のアルキルエステル1モルに対して1～20モルが好ましく、5～15モルが更に好ましい。

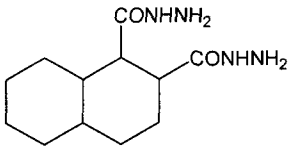
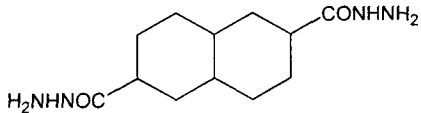
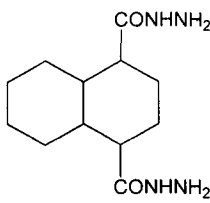
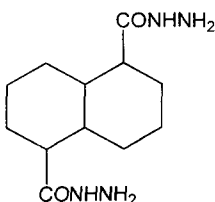
[0019] 反応の終点は、薄層クロマトグラフィー（TLC）等によって確認することができるが、有機溶剤としてイソプロパノールを用いた場合には、生成したヒドラジド化合物の溶解性の低さから、白色結晶として、析出してくる。したがって、濾別し、乾燥することによって、容易に本発明のヒドラジド化合物を得ることができる。

[0020] 本発明のヒドラジド化合物としては、表1～3に挙げるようなものを例示することができるが、式（1）の構造を充足する限り、特にこれらに限定されるものではない。

[0021] [表1]

化合物番号	構造式
1	
2	
3	
4	

[0022] [表2]

化合物番号	構造式
5	
6	
7	
8	

[0023]

[表3]

化合物番号	構造式
9	
10	
11	
12	
13	

[0024] 本発明のヒドラジド化合物を用いた樹脂組成物は、成分（b）硬化性樹脂を含有する。この硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、（メタ）アクリル化エポキシ樹脂、（メタ）アクリル酸エステルモノマー、（メタ）アクリル酸エステルのオリゴマー、部分（メタ）アクリル化エポキシ樹脂等を挙げることができる。また、接着剤用途の場合には、上記のうち、エポキシ樹脂、（メタ）アクリル化エポキシ樹脂、及び部分（メタ）アクリル化エポキシ樹脂から選択される1種又は2種以上からなる硬化性樹脂である場合が特に好ましい。例えば、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル化エポキ

シ樹脂との混合物、（メタ）アクリル化エポキシ樹脂、部分（メタ）アクリル化エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0025] 特に、液晶表示セル用接着剤として用いる場合であり、液晶と直接接触する部分で使用する場合には、液晶に対する汚染性、溶解性が低いものが好ましい。好適なエポキシ樹脂の例としては、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S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、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールFノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族鎖状エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂、イソシアヌレート型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン骨格を有するフェノールノボラック型エポキシ樹脂、その他、二官能フェノール類のジグリシジルエーテル化物、二官能アルコール類のジグリシジルエーテル化物、及びそれらのハロゲン化物、水素添加物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0026] （メタ）アクリロイル化エポキシ樹脂、部分（メタ）アクリロイル化エポキシ樹脂は、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸との周知の反応により得ることができる。例えば、エポキシ樹脂に所定の当量比の（メタ）アクリル酸、触媒（例えば、ベンジルジメチルアミン、トリエチルアミン、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、トリフェニルホスフィン、トリフェニルスチビン等）、及び重合防止剤（例えば、メトキノン、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、フェノチアジン、ジブチルヒドロキソトルエン等）を添加して、例えば80～110℃でエステル化反応を行うことにより得られる。

原料となるエポキシ樹脂としては、特に限定されるものではないが、2官能以上のエポキシ樹脂が好ましく、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S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

、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールFノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族鎖状エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂、イソシアヌレート型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン骨格を有するフェノールノボラック型エポキシ樹脂、その他、二官能フェノール類のジグリシジルエーテル化物、二官能アルコール類のジグリシジルエーテル化物、及びそれらのハロゲン化物、水素添加物等が挙げられる。これらのうち液晶汚染性の観点から、より好ましいものはビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂である。また、エポキシ基と（メタ）アクリロイル基との比率は限定されるものではなく、工程適合性及び液晶汚染性の観点から適切に選択される。

[0027] 本発明の樹脂組成物には、更に必要に応じて、（メタ）アクリル酸エステルのモノマー及び／又はオリゴマーを使用してもよい。そのようなモノマー、オリゴマーとしては、例えば、ジペンタエリスリトールと（メタ）アクリル酸との反応物、ジペンタエリスリトール・カプロラクトンと（メタ）アクリル酸との反応物等が挙げられるが、特に制限されるものではない。

[0028] 本発明の樹脂組成物は接着剤用途として好適である。この場合、成分（a）ヒドラジド化合物の含有量は、成分（b）硬化性樹脂100質量部に対し、1～20質量部であることが好ましく、更に好ましくは1～10質量部である。残部としては、無機フィラー、シランカップリング剤、光重合開始剤、熱ラジカル重合開始剤、熱硬化促進剤等である。

[0029] 本発明の樹脂組成物が含有してもよい無機フィラー（成分（c））としては、溶融シリカ、結晶シリカ、シリコンカーバイド、窒化珪素、窒化ホウ素、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、マイカ、タルク、クレー、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、珪酸リチウムアルミニウム、珪酸ジルコニウム、チタン酸バリウム、硝子繊維、炭素繊維、二硫化モリブデン、アスベスト等が挙げられ、好まし

くは溶融シリカ、結晶シリカ、窒化珪素、窒化ホウ素、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、マイカ、タルク、クレー、アルミナ、水酸化アルミニウム、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウムであり、更に好ましくは溶融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、タルクである。これら無機フィラーは2種以上を混合して用いてもよい。特に下記液晶表示セル用接着剤として用いる場合には、その平均粒径は、大き過ぎると狭ギャップの液晶表示セル製造時に上下ガラス基板の貼り合わせ時のギャップ形成がうまくできない等の不良要因となるため、 $3\mu\text{m}$ 以下が適当であり、好ましくは $2\mu\text{m}$ 以下である。粒径はレーザー回折・散乱式粒度分布測定器（乾式）（株式会社セイシン企業製；LMS-30）により測定できる。

[0030] 上記無機フィラーの樹脂組成物中の含有量は、本発明の樹脂組成物の全体を100質量部とした場合、通常1～60質量部であり、好ましくは5～50質量部である。無機フィラーの含有量が少な過ぎる場合、接着強度が低下し、また耐湿信頼性も劣るために、吸湿後の接着強度の低下も大きくなる場合がある。一方、無機フィラーの含有量が多過ぎる場合、液晶表示セル用接着剤として使用した場合には、セルのギャップ形成ができなくなってしまう場合がある。

[0031] 本発明の樹脂組成物が含有してもよいシランカップリング剤（成分（d））としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）3-アミノプロピルメチルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、N-（2-（ビニルベンジルアミノ）エチル）3-アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン

、３クロロプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。シランカップリング剤の樹脂組成物に占める含有量は、本発明の樹脂組成物の全体を１００質量部とした場合、０．０１～３質量部が好適である。

[0032] 本発明の樹脂組成物が含有してもよい光重合開始剤としては、紫外線や可視光等のエネルギー線の照射によって、ラジカルを生じ、連鎖重合反応を開始させる化合物であれば特に限定されないが、例えば、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、ジエチルチオキサントン、ベンゾフェノン、２－エチルアンスラキノン、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオフェノン、２－メチルー〔４－（メチルチオ）フェニル〕－２－モルフォリノー１－プロパン、２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド等を挙げることができる。また、下記液晶表示セル用接着剤として用いる場合であり、液晶と直接接触する部分で使用する場合には、液晶汚染性の観点から、分子内に（メタ）アクリロイル基を有するものを使用することが好ましく、例えば２－メタクリロイルオキシエチルイソシアネートと１－〔４－（２－ヒドロキシエトキシ）－フェニル〕－２－ヒドロキシ－２－メチルー１－プロパン－１－オンとの反応生成物が好適に用いられる。この化合物は国際公開第２００６／０２７９８２号記載の方法にて製造して得ることができる。この光重合開始剤の含有量は、本発明の樹脂組成物の全体を１００質量部とした場合、通常０．１～２０質量部であり、好ましくは１～１５質量部である。

[0033] 本発明の樹脂組成物が含有してもよい熱ラジカル重合開始剤としては、加熱によりラジカルを生じ、連鎖重合反応を開始させる化合物であれば特に限定されないが、有機過酸化物、アゾ化合物、ベンゾイン化合物、ベンゾインエーテル化合物、アセトフェノン化合物、ベンゾピナコール等が挙げられ、ベンゾピナコールが好適に用いられる。例えば、有機過酸化物としては、カヤメックＡ、カヤメックＭ、カヤメックＲ、カヤメックＬ、カヤメックＬＨ、カヤメックＳＰ－３０Ｃ、パードックスＣＨ－５０Ｌ、パードックスＢＣ－ＦＦ、カドックスＢ－４０ＥＳ、パードックス１４、トリゴノックス２２

ー70E、トリゴノックス23-C70、トリゴノックス121、トリゴノックス121-50E、トリゴノックス121-LS50E、トリゴノックス21-LS50E、トリゴノックス42、トリゴノックス42LS、カヤエステルP-70、カヤエステルTMP-O-70、カヤエステルCND-C70、カヤエステルO、カヤエステO-50E、カヤエステルAN、カヤブチルB、パードックス16、カヤカルボンBIC-75、カヤカルボンAIC-75（化薬アクゾ株式会社製）、パーメックN、パーメックH、パーメックS、パーメックF、パーメックD、パーメックG、パーヘキサH、パーヘキサHC、パーヘキサTMH、パーヘキサC、パーヘキサV、パーヘキサ22、パーヘキサMC、パーキュアーAH、パーキュアーAL、パーキュアーHB、パーブチルH、パーブチルC、パーブチルND、パーブチルL、パークミルH、パークミルD、パーロイルIB、パーロイルIPP、パーオクタND、（日油株式会社製）等が市販品として入手可能である。また、アゾ化合物としては、VA-044、V-070、VPE-0201、VSP-1001等（和光純薬工業株式会社製）等が市販品として入手可能である。該熱ラジカル重合開始剤の含有量としては、本発明の樹脂組成物の全体を100質量部とした場合、0.0001～10質量部であることが好ましく、更に好ましくは0.0005～7質量部であり、0.001～3質量部が特に好ましい。

[0034] 本発明の樹脂組成物には、更に必要に応じて、有機フィラー、並びに顔料、レベリング剤、消泡剤、溶剤等の添加剤を配合することができる。

[0035] 本発明の樹脂組成物を得る方法の一例としては、次に示す方法がある。まず、硬化性樹脂（成分（b））に対し光重合開始剤を加熱溶解し、室温まで冷却後、本願発明のヒドラジド化合物（成分（a））、無機フィラー（成分（c））、シランカップリング剤（成分（d））、熱ラジカル重合開始剤等を混合し、次いで公知の混合装置、例えば3本ロール、サンドミル、ボールミル等により均一に混合し、金属メッシュにて濾過することにより本発明の樹脂組成物を製造することができる。

- [0036] 本発明の樹脂組成物は電子部品用接着剤として非常に有用である。電子部品用接着剤としては、フレキシブルプリント配線板用接着剤、TAB用接着剤、半導体用接着剤、各種ディスプレイ用接着剤等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。
- [0037] また、本発明の樹脂組成物は、液晶表示セル用接着剤として、特に液晶シール剤として非常に有用である。本発明の樹脂組成物を液晶シール剤として用いた場合の、液晶表示セルについて、以下に例を示す。
- [0038] 本願発明の液晶表示セル用接着剤を用いて製造される液晶表示セルは、所定の電極を形成した一对の基板を所定の間隔に対向配置し、周囲を本発明の液晶シール剤でシールし、その間隙に液晶が封入されたものである。封入される液晶の種類は特に限定されない。ここで、基板とはガラス、石英、プラスチック、シリコン等からなる少なくとも一方に光透過性がある組み合わせの基板から構成される。その製法としては、本発明の液晶シール剤に、グラスファイバー等のスペーサー（間隙制御材）を添加後、該一对の基板の一方にディスペンサー、スクリーン印刷装置等を用いて該液晶シール剤を塗布した後、必要に応じて、80～120℃で仮硬化を行う。その後、該液晶シール剤の堰の内側に液晶を滴下し、真空中にてもう一方のガラス基板を重ね合わせ、ギャップ出しを行う。ギャップ形成後、紫外線照射機により液晶シール剤部に紫外線を照射させて光硬化させる。紫外線照射量は、好ましくは500～6000 mJ/cm²であり、より好ましくは1000～4000 mJ/cm²である。その後必要に応じて、90～130℃で1～2時間硬化することにより、本発明の液晶表示セルを得ることができる。このようにして得られた本発明の液晶表示セルは、液晶汚染による表示不良が無く、接着性、耐湿信頼性に優れたものである。スペーサーとしては、例えばグラスファイバー、シリカビーズ、ポリマービーズ等が挙げられる。その直径は、目的に応じ異なるが、通常2～8 μm、好ましくは4～7 μmである。その使用量は、本発明の液晶シール剤100質量部に対し、通常0.1～4質量部、好ましくは0.5～2質量部、更に好ましくは0.9～1.5質量部程度であ

る。

[0039] 本発明の新規ヒドラジド化合物は、接着剤用途の使用に非常に適するものである。すなわち、反応性が良好であるにもかかわらず、保存安定性も良好であり、更には疎水性が高いため、硬化物の耐湿信頼性にも顕著な効果を有する。また、本願発明のヒドラジド化合物を用いた樹脂組成物は、電子部品用接着剤、液晶表示セル用接着剤として非常に有用である。

実施例

[0040] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。なお、特別の記載のない限り、本文中「部」及び「％」とあるのは質量基準である。

[0041] [実施例 1]

2, 6-デカヒドロナフタレンジカルボン酸ジヒドラジド (3, 8-ビスクロ [4. 4. 0] デカンジカルボン酸ジヒドラジド) の合成 (表 2 中化合物番号 6)

(工程 1)

2, 6-デカヒドロナフタレンジカルボン酸 (3, 8-ビスクロ [4. 4. 0] デカンジカルボン酸 : 特開 2004-331645 号公報の実施例 1 に記載の方法で合成) 30.0 g をメタノール 127 g に溶解させ、硫酸 1.3 g を加えた。リフラックスで 8 時間攪拌した後、エバポレーターにてメタノールを除去した。得られた液体にトルエンを加え、更に 7% 炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて攪拌し、分液した。次いで、有機層に 7% 炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて攪拌し、分液した。この操作を、PH 試験紙を用いて、水層が中性になるまで繰り返した。続いて、有機層にイオン交換水を加えて攪拌し、分液した。この操作を 2 回繰り返した。エバポレーターにてトルエンを除去し、2, 6-デカヒドロナフタレンジカルボン酸ジメチルエステル (3, 8-ビスクロ [4. 4. 0] デカンジカルボン酸ジメチルエステル) 32 g を得た。なお、本化合物は、H-NDCM (三菱ガス化学株式会社製) として、市場から入手することも可能である。

[0042] (工程2)

工程1で合成した2,6-デカヒドロナフタレンジカルボン酸ジメチルエステル(3,8-ビスクロ[4,4,0]デカンジカルボン酸ジメチルエステル)20.0gをイソプロパノール74mLに溶解し、ヒドラジーン水和物44.4gを滴下ロートにて30分間かけて滴下した。その後80℃まで昇温し、3時間攪拌した。析出した結晶を濾取して乾燥させることにより、目的とする2,6-デカヒドロナフタレンジカルボン酸ジヒドラジド(3,8-ビスクロ[4,4,0]デカンジカルボン酸ジヒドラジド)8.8gを得た。¹H-NMRデータ: 8.9 (2H)、4.1 (4H)、2.0~2.1 (2H)、1.6~1.7 (4H)、1.4~1.5 (8H)、1.2 (2H))

[0043] [参考合成例1]

ビスフェノールA型エポキシ樹脂のエポキシアクリレートの合成

ビスフェノールA型エポキシ樹脂282.5g(製品名: YD-8125、新日鉄化学株式会社製)をトルエン266.8gに溶解し、これに重合禁止剤としてジブチルヒドロキシルトルエン0.8gを加え、60℃まで昇温した。その後、エポキシ基の100%当量のアクリル酸117.5gを加え、更に80℃まで昇温し、これに反応触媒であるトリメチルアンモニウムクロライド0.6gを添加して、98℃で約30時間攪拌し、反応液を得た。得られた反応液を水洗し、トルエンを留去することにより、目的とするビスフェノールA型のエポキシアクリレート395gを得た(KAYARADTMR-93100)。

[0044] (液晶シール剤の調製)

[実施例2]

下記表4に示す割合で硬化性樹脂成分(成分(b))を混合攪拌した後、光重合開始剤を加え、90℃で加熱溶解した。室温まで冷却し、無機フィラー(成分(c))、シランカップリング剤(成分(d))、実施例1で合成した硬化剤(成分(a))を添加し、攪拌した後、3本ロールミルにて分散

させ、金属メッシュ（635メッシュ）で濾過し、液晶シール剤を調製した。

[0045] [比較例 1]

硬化剤として、実施例 1 で合成した化合物に代えてアジピン酸ジヒトラジド（大塚化学株式会社製）0.65g を用いた以外は、実施例 2 と同様にし、液晶シール剤を調製した。

[0046] [比較例 2]

硬化剤として、実施例 1 で合成した化合物に代えてトリス（2-ヒトラジノカルボニルエチル）イソシアレート（日本フロンテック株式会社製）0.96g を用いた以外は、実施例 2 と同様にし、液晶シール剤を調製した。

[0047] 評価試験は下記の方法で実施した。

（接着強度測定）

調製した各液晶シール剤 100g にスパーサーとして 5 μ m のガラスフアイバー 1g を添加して混合撹拌した。この液晶シール剤を 50mm $\times$ 50mm のガラス基板上に塗布し、その液晶シール剤上に 1.5mm $\times$ 1.5mm のガラス片を貼り合わせ、UV 照射機により 3000mJ/cm² の紫外線を照射後、オーブンに投入して 120℃で 1 時間熱硬化させた。ガラス片のせん断接着強度をボンボンスター（SS-30WD：西進商事株式会社製）にて測定した。結果を表 4 に示す。

[0048] （耐湿接着強度測定）

上記の接着強度テストと同一の測定サンプルを作成した。その測定サンプルを 121℃、2 気圧、湿度 100% の条件で、プレッシャークッカー試験機（TPC-411：タバイエスベック株式会社製）に 12 時間投入したサンプルを上記ボンボンスターにて測定した。その結果を表 4 に示す。

[0049] （パネル表示特性試験）

調製した各液晶シール剤をシリンジに充填・脱泡した後、ディスプレイ（武蔵エレクトロニクス社製 ショットマスター 300）にてガラス基板（

配向膜：SE-6414：日産化学社製を塗布後ラビングしたもの）上に液晶シール剤を塗布し、適量の液晶をシール枠内に滴下した。その基板を真空張り合わせ装置に設置し、真空下でもう一方の基板を重ね合わせた後、120℃で1時間硬化した。得られた模擬パネルに通電し、偏光フィルム上で観察した。また、液晶と液晶シール剤とが接触している近傍に振動又は圧力を複数回加えた後、顕微鏡観察した。観察結果は以下のように判定した。

○：配向不良が確認されず、シール近傍の光り抜けが見られなかった。

×：配向不良が確認され、シール近傍の光り抜けが見られた。

その結果を表4に示す。

[0050] [表4]

			実施例2	比較例1	比較例2
成分(a)	①	2,6-テカヒドロナフタレンジカルボン酸ジヒドランド	0.95	0	0
	②	アジピン酸ジヒドランド	0	0.65	0
	③	トリス(2-ヒドランジナルホニルエチル)イソシアレート	0	0	0.96
	④	1,3,5-トリス(2-カルボキシエチル)イソシアレート	0	0	0.23
成分(b)	⑤	ビスフェノールA型エポキシアクリレート	16	16	16
	⑥	ビスフェノールA型エポキシ樹脂	1.5	1.5	1.5
成分(c)	⑦	タルク	1.5	1.5	1.5
	⑧	シリカ	1	1	1
成分(d)	⑨	3-グリシドキシプロピルトリメチシラン	0.1	0.1	0.1
	⑩	2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートと1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパノール-1-オンとの反応性生物	1	1	1
接着強度			67	62	65
耐湿接着性(保持率)			58(87%)	45(65%)	37(57%)
パネル表示特性			○	×	○

- ①実施例1により合成
 ②ADH(大塚化学株式会社製)
 ③HCIC(日本ファインケム株式会社製)
 ④CIC酸(四国化成株式会社製)
 ⑤R-93100(参考合成例1により合成)
 ⑥YD-8125(新日鉄化学株式会社製)
 ⑦D-600F(日本タルク株式会社製)
 ⑧アドマファインSEZ(株式会社アドマテックス製)
 ⑨サイラエース S-510(チッソ株式会社製)
 ⑩国際公開WO2006/027982に記載の方法で合成

[0051] 表4の結果より、本願発明のヒドラジド化合物は、良好な硬化性を有し、耐湿性にも優れ、また液晶シール剤用の硬化剤として使用した場合に、良好なパネル表示特性を示すことが確認された。

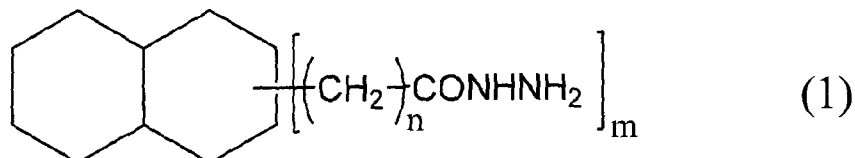
産業上の利用可能性

[0052] 本願発明の新規ヒドラジド化合物及びそれを用いた樹脂組成物は、電子部品用接着剤として、特には液晶シール剤として非常に有用である。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表されるヒドラジド化合物。

[化1]



（式中、nは0～6の整数を表し、mは1～4の整数を表す。）

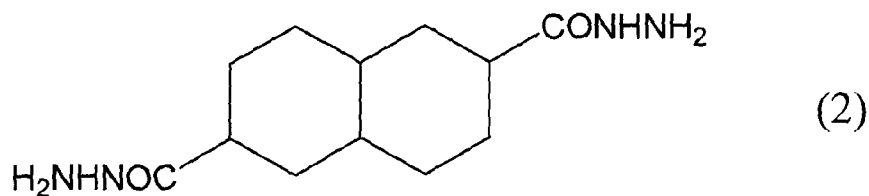
[請求項2] 前記式（１）において、mが2～4の整数である請求項1に記載のヒドラジド化合物。

[請求項3] 前記式（１）において、nが0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] 前記式（１）において、mが2である請求項1乃至3のいずれか一項に記載のヒドラジド化合物。

[請求項5] 下記式（２）で表される請求項1乃至4のいずれか一項に記載のヒドラジド化合物。

[化2]



[請求項6] （a）請求項1乃至5のいずれか一項に記載のヒドラジド化合物、及び（b）硬化性樹脂を含有する樹脂組成物。

[請求項7] 前記成分（b）がエポキシ樹脂、（メタ）アクリル化エポキシ樹脂、及び部分（メタ）アクリル化エポキシ樹脂から選択される1種又は2種以上である請求項6に記載の樹脂組成物。

[請求項8] 更に、（c）無機フィラーを含有する請求項6又は7に記載の樹脂組成物。

- [請求項9] 更に、（d）シランカップリング剤を含有する請求項6乃至8のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
- [請求項10] 請求項6乃至9のいずれか一項に記載の樹脂組成物を用いた電子部品用接着剤。
- [請求項11] 請求項6乃至9のいずれか一項に記載の樹脂組成物を用いた液晶表示セル用接着剤。
- [請求項12] 請求項6乃至9のいずれか一項に記載の樹脂組成物を用いた液晶シール剤。
- [請求項13] 請求項11に記載の液晶表示セル用接着剤又は請求項12に記載の液晶シール剤を用いて接着された液晶表示セル。