(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3884094号
(P3884094)
(45)発行日　平成19年2月21日(2007.2.21)　(24)登録日　平成18年11月24日(2006.11.24)

(51)Int.Cl.　F I
C08G 59/68 (2006.01)　C08G 59/68

請求項の数 14　(全 59 頁)

(21)出願番号　特願平7-226744
(22)出願日　平成7年9月4日(1995.9.4)
(65)公開番号　特開平8-134188
(43)公開日　平成8年5月28日(1996.5.28)
審査請求日　平成14年7月26日(2002.7.26)
(31)優先権主張番号　特願平6-221326
(32)優先日　平成6年9月16日(1994.9.16)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000003078
株式会社東芝
東京都港区芝浦一丁目１番１号
(74)代理人　100058479
弁理士　鈴江　武彦
(72)発明者　早瀬　修二
神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝研究開発センター内
(72)発明者　村井　伸次
神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝研究開発センター内
(72)発明者　中野　義彦
神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝研究開発センター内

最終頁に続く

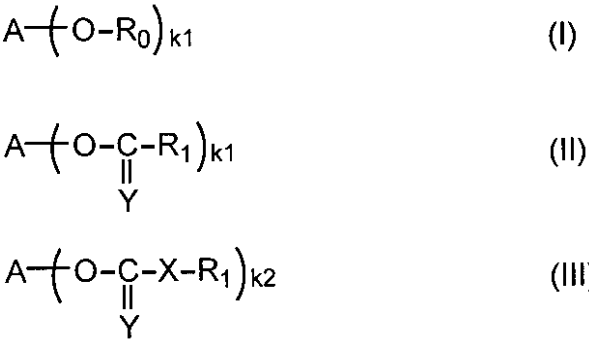
(54)【発明の名称】エポキシ樹脂用硬化触媒および該触媒を含有するエポキシ樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

下記一般式（Ｉ）、（II）および（III）で表わされる化合物からなる群より選択される少なくとも１種の化合物、並びに少なくとも１種のアルミニウム化合物を含有するエポキシ樹脂用硬化触媒。

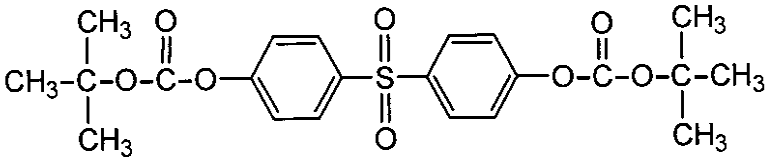
【化１】



（ここで、Ａは置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基、R_1は同一であっても異なっていてもよく、炭素数が１ないし２０の置換もしくは非置換炭化水素基、R_0は同一でも異なっていてもよく、置換メチル基、１－置換エチル基、１－分岐アルキル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキ

シル基、シクロヘキセニル基、４－メトキシシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、３－ブロモテトラヒドロピラニル基、４－メトキシテトラヒドロピラニル基、４－メトキシテトラヒドロチオピラニル基、Ｓ，Ｓ－ジオキシド基、２－１，３－ジオキソラニル基、２－１，３－ジチオキソラニル基、ベンゾ－２－１，３－ジオキソラニル基、またはベンゾ－２－１，３－ジチオキソラニル基であり、ＸはＯもしくはＮＨ、ＹはＯもしくはＳ、k_1は１ないし１０の整数、k_2は２ないし１０の整数である。ただし、下記化学式で表わされる化合物は、一般式（III）から除かれる。）

【化２】



【請求項２】

前記一般式（Ｉ）、（II）および（III）で表わされる化合物からなる群より選択される少なくとも１種の化合物が一般式：

Ｐｈ－Ｏ－Ｒ’

（ここで、Ｐｈは置換もしくは非置換フェニル基、Ｒ’は－Ｃ（Ｍｅ）Ｒ”Ｒ'”基またはピラニル基を表わし、Ｍｅはメチル基、Ｒ”およびＲ'”は同じであっても異なっていてもよく、炭素数が１ないし１２個の置換もしくは非置換炭化水素基を表わす）

で表わされる化合物である請求項１記載のエポキシ樹脂用硬化触媒。

【請求項３】

前記一般式（Ｉ）、（II）および（III）で表わされる化合物からなる群より選択される少なくとも１種の化合物が一般式（III）で表わされる化合物である請求項１記載のエポキシ樹脂用硬化触媒。

【請求項４】

アルミニウム化合物が有機アルミニウム化合物である請求項１記載のエポキシ樹脂用硬化触媒。

【請求項５】

前記一般式（II）または前記一般式（III）におけるＹは、Ｏであることを特徴とする請求項１乃至３のいずれか１項に記載のエポキシ樹脂用硬化触媒。

【請求項６】

前記一般式（III）におけるＡは、フェニル基、縮合芳香環基、単環式複素芳香環基、縮合複素芳香環着、および水素原子が１つもしくはそれ以上の置換基で置換されたそれらの基からなる群から選ばれることを特徴とする請求項５記載のエポキシ樹脂用硬化触媒。

【請求項７】

前記一般式(III)におけるＸは、ＮＨであることを特徴とする請求項５または６に記載のエポキシ樹脂用硬化触媒。

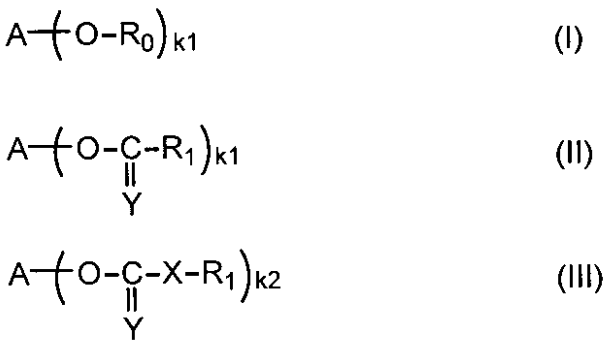
【請求項８】

前記一般式(III)におけるR_1は、置換メチル基、１－置換メチル基、１－分岐アルキル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、および環式酸解離性基からなる群から選ばれることを特徴とする請求項５ないし７のいずれか１項に記載のエポキシ樹脂用硬化触媒。

【請求項９】

エポキシ樹脂と、下記一般式（Ｉ）、（II）および（III）で表わされる化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物並びに少なくとも１種のアルミニウム化合物を含有する硬化触媒とを含むエポキシ樹脂組成物。

【化３】



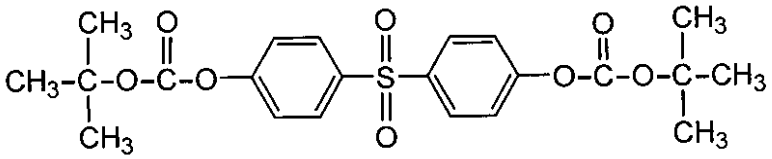
(I)

(II)

(III)

（ここで、Ａは置換もしくは非置換の芳香族または複素芳香族基、R_1は同一であっても異なっていてもよく、炭素数が１ないし２０の置換もしくは非置換炭化水素基、R_0は同一でも異なっていてもよく、置換メチル基、１－置換エチル基、１－分岐アルキル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、４－メトキシシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、３－ブロモテトラヒドロピラニル基、４－メトキシテトラヒドロピラニル基、４－メトキシテトラヒドロチオピラニル基、Ｓ，Ｓ－ジオキシド基、２－１，３－ジオキソラニル基、２－１，３－ジチオキソラニル基、ベンゾ－２－１，３－ジオキソラニル基、またはベンゾ－２－１，３－ジチオキソラニル基であり、ＸはＯもしくはＮＨ、ＹはＯもしくはＳ、k_1は１ないし１０の整数、k_2は２ないし１０の整数である。ただし、下記化学式で表わされる化合物は、一般式（III）から除かれる。）

【化４】



【請求項１０】

前記一般式（Ｉ）、（II）および（III）で表わされる化合物からなる群より選択される少なくとも１種の化合物が一般式：

Ｐｈ－Ｏ－Ｒ’

（ここで、Ｐｈは置換もしくは非置換フェニル基、Ｒ’は－Ｃ（Ｍｅ）Ｒ”Ｒ'”基またはピラニル基を表わし、Ｍｅはメチル基、Ｒ”およびＲ'”は同じであっても異なっていてもよく、炭素数が１ないし１２個の置換もしくは非置換炭化水素基を表わす）

で表わされる化合物である請求項９記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項１１】

前記一般式（Ｉ）、（II）および（III）で表わされる化合物からなる群より選択される少なくとも１種の化合物が一般式（III）で表わされる化合物である請求項９記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項１２】

アルミニウム化合物が有機アルミニウム化合物である請求項９記載のエポキシ樹脂組成物。

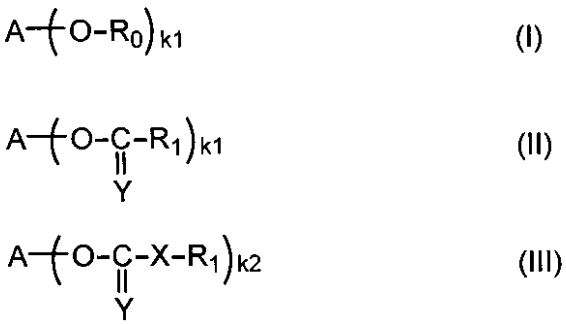
【請求項１３】

加熱もしくは光照射により酸を発生する酸発生剤をさらに含有する請求項９記載のエポキシ樹脂組成物。

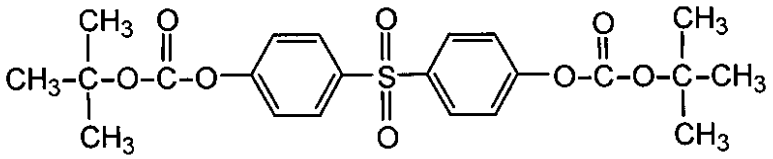
【請求項１４】

酸無水物、フェノール類および芳香族アミン化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種の硬化剤をさらに含有する請求項９記載のエポキシ樹脂組成物。

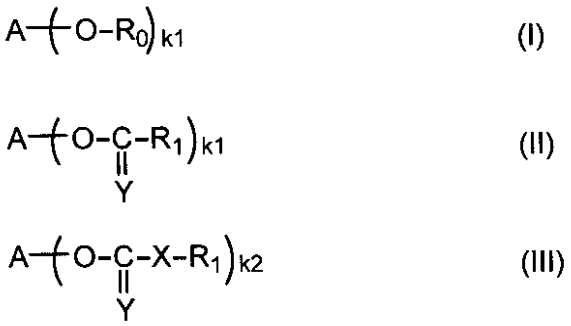
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
この発明は、エポキシ樹脂等の硬化に用いられる硬化触媒およびこの硬化触媒を含有するエポキシ樹脂組成物に関する。
【０００２】
【従来の技術】
エポキシ樹脂は、電気絶縁性、機械的強度など諸特性のバランスがとれた優れた硬化樹脂であり、電気絶縁材料をはじめとして多くの分野で使用されている。このエポキシ樹脂は加熱により硬化するが、エポキシ樹脂自体は硬化速度が遅いため、通常は硬化を加速するために種々の触媒が用いられている。このような硬化触媒としては、従来、ジシアンジアミド、BF_3 錯体、イミダゾール誘導体等が用いられている。
【０００３】
【発明が解決しようとする課題】
しかしながら、上記従来の触媒を用いた場合には、触媒をエポキシ樹脂と混合した直後から、たとえ室温であっても反応が徐々に進行する。すなわち、このようなエポキシ樹脂組成物は、単に保存しておくだけでも反応が進行し、硬化してしまう。そのため、エポキシ樹脂組成物の保存期間はある限られた期間に限定されてしまい、その期間内に使用してしまわなければならない。
【０００４】
また、従来の触媒による硬化反応はイオン反応によって起こるため、反応後のイオン性触媒が硬化樹脂中に残存し、樹脂の電気絶縁性を大きく低下させるという問題点がある。
【０００５】
したがって、この発明は、樹脂組成物、特にエポキシ樹脂組成物の硬化触媒であって、室温より高い所定の温度以上では速やかに反応して樹脂を硬化させるものの、室温程度では反応が進行せず、かつ硬化後の樹脂中にイオン性物質を残存させない硬化触媒を提供することを目的とする。すなわち、この発明による硬化触媒は、室温程度での樹脂組成物の保存安定性を高めて長期間の保存を可能とし、かつ樹脂の電気絶縁性を劣化させることがない。
【０００６】
また、この発明は、室温程度では硬化反応が進行せずに高い保存安定性を保持し、かつ室温より高い所定の温度以上では速やかに硬化し、さらに電気絶縁性および機械的強度の優れた硬化物を得ることが可能な、作業性に優れたエポキシ樹脂組成物を提供することをも目的とする。
【０００７】
【課題を解決するための手段】
この発明によるエポキシ樹脂用硬化触媒は、下記一般式（Ｉ）、（II）および（III）で表わされる化合物からなる群より選択される少なくとも１種の化合物、並びに少なくとも１種のアルミニウム化合物を含有することを特徴とする。
【０００８】
【化６】



【０００９】
（ここで、Ａは置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基、R_1は同一であっても異なっていてもよく、炭素数が１ないし２０の置換もしくは非置換炭化水素基、R_0は同一でも異なっていてもよく、置換メチル基、１－置換エチル基、１－分岐アルキル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、４－メトキシシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、３－ブロモテトラヒドロピラニル基、４－メトキシテトラヒドロピラニル基、４－メトキシテトラヒドロチオピラニル基、Ｓ，Ｓ－ジオキシド基、２－１，３－ジオキソラニル基、２－１，３－ジチオキソラニル基、ベンゾ－２－１，３－ジオキソラニル基、またはベンゾ－２－１，３－ジチオキソラニル基であり、ＸはＯもしくはＮＨ、ＹはＯもしくはＳ、k_1は１ないし１０の整数、k_2は２ないし１０の整数である。ただし、下記化学式で表わされる化合物は、一般式（III）から除かれる。）
【化７】



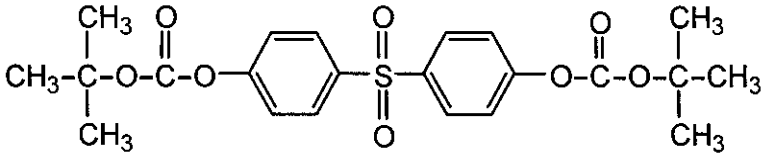
【００１０】
また、この発明によるエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂と、下記一般式（Ｉ）、（II）および（III）で表わされる化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物並びに少なくとも１種のアルミニウム化合物を含有する硬化触媒とを含むことを特徴とする。
【化８】



（ここで、Ａは置換もしくは非置換の芳香族または複素芳香族基、R_1は同一であっても異なっていてもよく、炭素数が１ないし２０の置換もしくは非置換炭化水素基、R_0は同一でも異なっていてもよく、置換メチル基、１－置換エチル基、１－分岐アルキル基、ア

ルコキシカルボニル基、アシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、４－メトキシシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、３－ブロモテトラヒドロピラニル基、４－メトキシテトラヒドロピラニル基、４－メトキシテトラヒドロチオピラニル基、Ｓ，Ｓ－ジオキシド基、２－１，３－ジオキソラニル基、２－１，３－ジチオキソラニル基、ベンゾ－２－１，３－ジオキソラニル基、またはベンゾ－２－１，３－ジチオキソラニル基であり、ＸはＯもしくはＮＨ、ＹはＯもしくはＳ、k_1は１ないし１０の整数、k_2は２ないし１０の整数である。ただし、下記化学式で表わされる化合物は、一般式（III）から除かれる。）

【化９】



【００１２】

【発明の実施の形態】

以下、この発明をより詳細に説明する。

【００１４】

この発明によるエポキシ樹脂用硬化触媒は、前記一般式（Ｉ）、（II）および（III）で表わされる化合物の少なくとも１種を含有する。

【００１５】

前記一般式（Ｉ）、（II）または（III ）において、R_1 基は炭素数が 1ないし20の置換もしくは非置換炭化水素基である。ここで、式中のR_1 、ＣＹR_1 またはＣＹＸR_1 が加熱または少量の酸により脱離してフェノール性水酸基を発生させる保護基に相当する。このような保護基としては、例えば、置換メチル基、1-置換エチル基、1-分岐アルキル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環式酸解離性基を挙げることができる。

【００１６】

より具体的には、前記置換メチル基として、例えば、メトキシメチル、メチルチオメチル、エトキシメチル、エチルチオメチル、メトキシエトキシメチル、ベンジルオキシメチル、ベンジルチオメチル、フェナシル、ブロモフェナシル、メトキシフェナシル、メチルチオフェナシル、α- メチルフェナシル、シクロプロピルメチル、ベンジル、ジフェニルメチル、トリフェニルメチル、ブロモベンジル、ニトロベンジル、メトキシベンジル、メチルチオベンジル、エトキシベンジル、エチルチオベンジル、ピペロニル、t-ブトキシカルボニル基を挙げることができる。

【００１７】

また、前記1-置換エチル基としては、例えば、1-メトキシエチル、1-メチルチオエチル、1,1-ジメトキシエチル、1-エトキシエチル、1-エチルチオエチル、1,1-ジエトキシエチル、1-フェノキシエチル、1-フェニルチオエチル、1,1-ジフェノキシエチル、1-ベンジルオキシエチル、1-ベンジルチオエチル、1-シクロプロピルエチル、1-フェニルエチル、1,1-ジフェニルエチル基を挙げることができる。

【００１８】

前記1-分岐アルキル基としては、例えば、イソプロピル、sec-ブチル、t-ブチル、1,1-ジメチルプロピル、1-メチルブチル、1,1-ジメチルブチル基を挙げることができる。

【００１９】

前記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、t-ブトキシカルボニル基を挙げることができる。

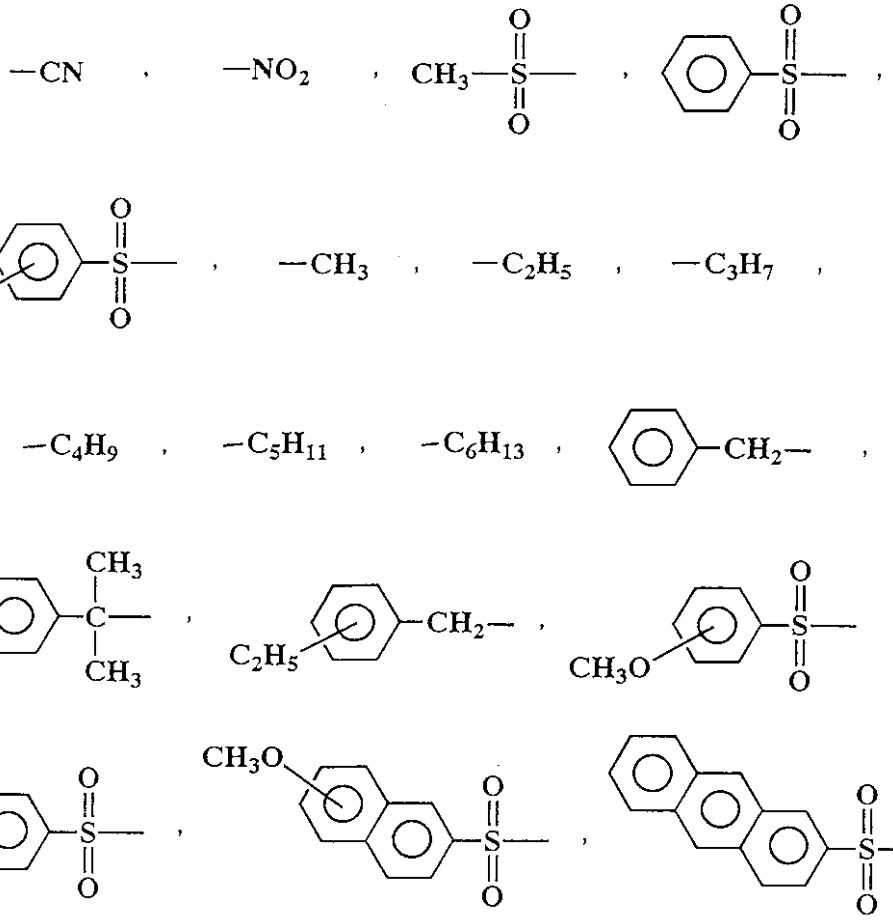
【００２０】
前記アシル基としては、例えば、アセチル、プロピオニル、ブチリル、ヘプタノイル、ヘキサノイル、バレリル、ピバロイル、イソバレリル、ラウリロイル、ミリストイル、パルミトイル、ステアロイル、オキサリル、マロニル、スクシニル、グルタリル、アジポイル、ピペロイル、スベロイル、アゼラオイル、セバコイル、アクリロイル、プロピオロイル、メタクリロイル、クロトノイル、オレオイル、マレオイル、フマロイル、メサコノイル、カンホロイル、ベンゾイル、フタロイル、イソフタロイル、テレフタロイル、ナフトイル、トルオイル、ヒドロアトロポイル、アトロポイル、シンナモイル、フロイル、テノイル、ニコチノイル、イソニコチノイル、p-トルエンスルホニル、メシル基を挙げることができる。

【００２１】
前記環式酸解離性基としては、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘキセニル、4-メトキシシクロヘキシル、テトラヒドロピラニル、テトラヒドロフラニル、テトラヒドロチオピラニル、テトラヒドロチオフラニル、3-ブロモテトラヒドロピラニル、4-メトキシテトラヒドロピラニル、4-メトキシテトラヒドロチオピラニル、S,S-ジオキシド、2-1,3-ジオキソラニル、2-1,3-ジチオキソラニル、ベンゾ-2-1,3- ジオキソラニル、ベンゾ-2-1,3- ジチオキソラニル基を挙げることができる。

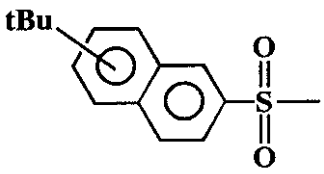
【００２２】
また、前記一般式（Ｉ）、（II）または（III ）において、Ａで表わされる置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基としては、例えば、フェニル基；ナフチル、アントラセニルおよびフェナントレニル基のような 2ないし 3個のベンゼン環が縮合してなる縮合芳香環基；フラニル、チオフェニル、ピロリル、ピロリニル、ピロリジニル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、チアゾリル、イソチアゾリル、イミダゾリル、イミダゾリニル、イミダゾリジニル、ピラゾリル、ピラゾリジニル、トリアゾリル、フラザニル、テトラゾリル、ピラニル、チイニル、ピリジニル、ピペリジニル、オキサジニル、モルホリニル、チアジニル、ピリダジニル、ピリミジニル、ピラジニル、ピペラジニルおよびトリアジニル基のような単環式複素芳香環基；ベンゾフラニル、イソベンゾフラニル、ベンゾチオフェニル、インドリル、インドリニル、イソインドリル、ベンゾオキサゾリル、ベンゾチアゾリル、インダゾリル、イミダゾリル、クロメニル、クロマニル、イソクロマニル、キノリル、イソキノリル、シンノリニル、フタラジニル、キナゾリニル、キノキサリニル、ジベンゾフラニル、カルバゾリル、キサンテニル、アクリジニル、フェナントリジニル、フェナントロリニル、フェナジニル、フェノキサジニル、チアントレニル、インドリジニル、キノリジニル、キヌクリジニル、ナフチリジニル、プリニルおよびプテリジニル基のような縮合複素芳香環基；および水素原子が 1つもしくはそれ以上の置換基で置換されたそれらの基を挙げることができる。

【００２３】
これらの置換された芳香族基または複素芳香族基の置換基としては、炭素数が 1以上の有機基を挙げることができ、複数存在する場合には、各々同一であっても異なっていてもよい。このような置換基の具体的な例としては、以下に示す有機基を挙げることができる。

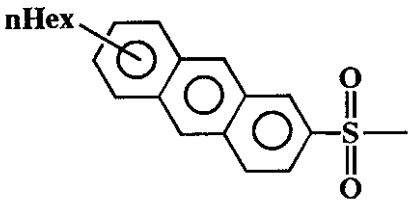
【００２４】
【化５】



【００２５】
【化６】

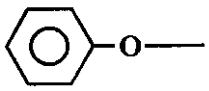


,

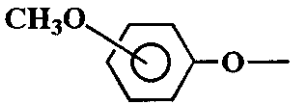


,

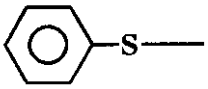
（Ｂｕはブチル基を表わす）　（Ｈｅｘはヘキシル基を表わす）



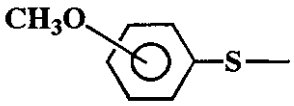
,



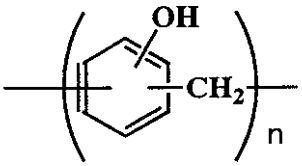
,



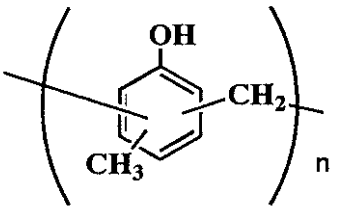
,



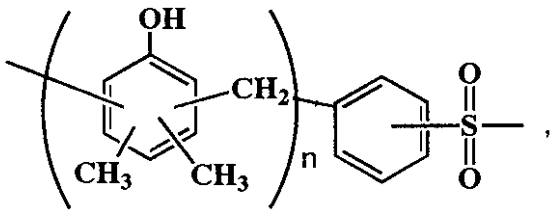
,



,

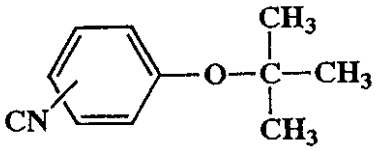


,

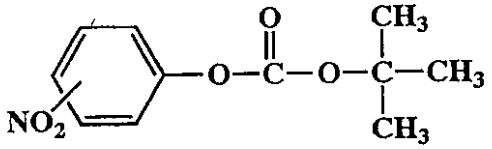


,

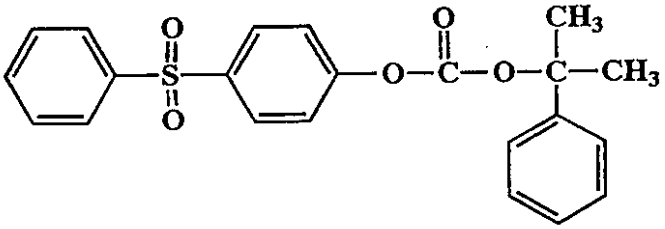
【００２６】
前記一般式（Ｉ）、（II）または（III ）で表わされる化合物のより具体的な例としては、以下に示す化合物を挙げることができる。
【００２７】
【化７】



,



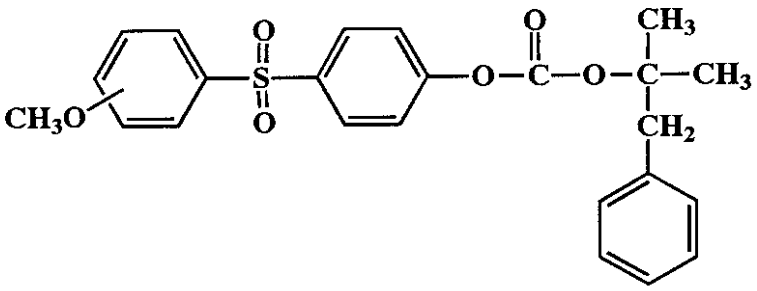
,



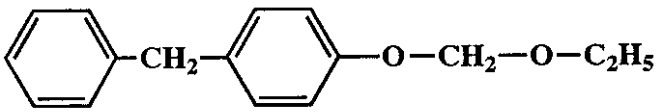
,

【００２８】

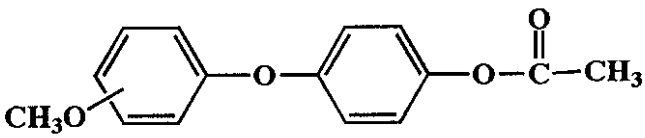
【化８】



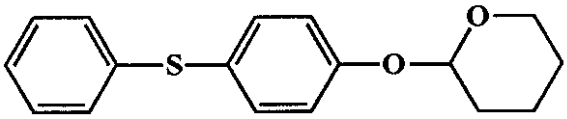
,



,

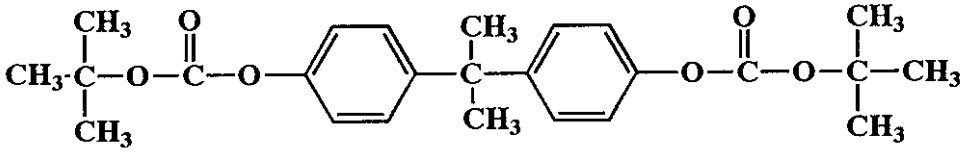


,

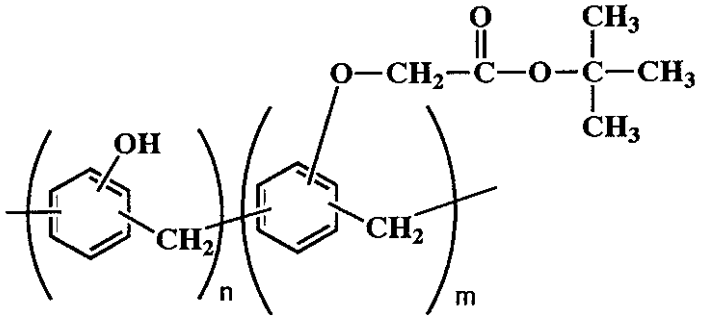


,

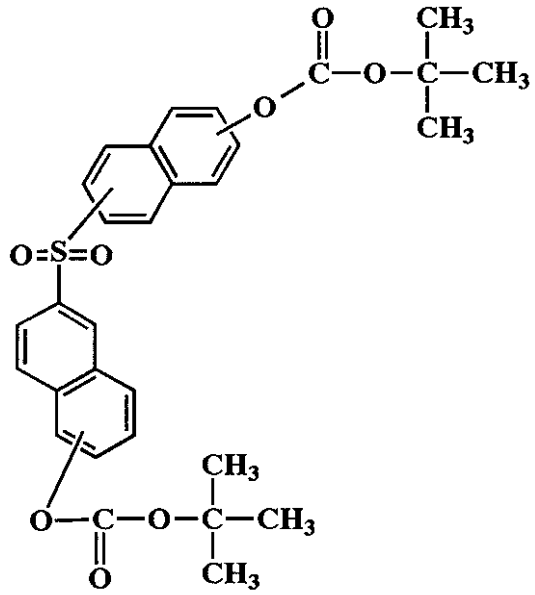
【００２９】
【化９】



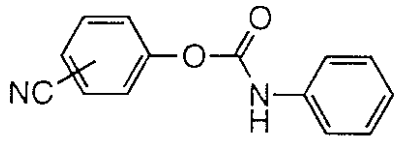
,

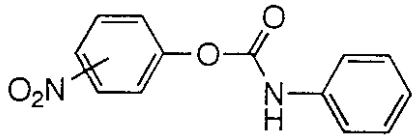


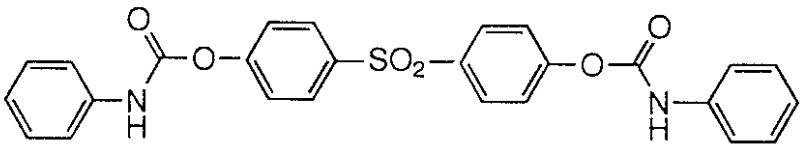
,

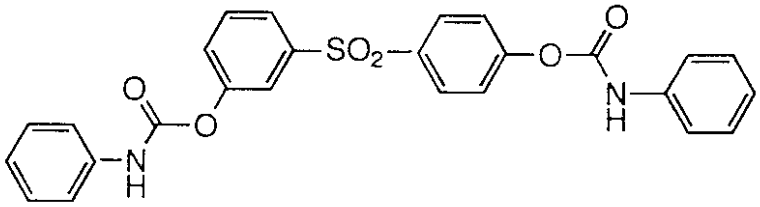


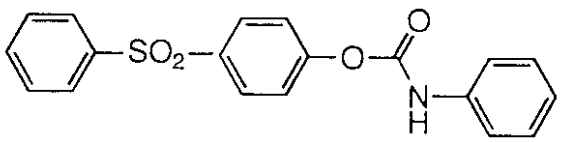
【００３０】
【化１０】



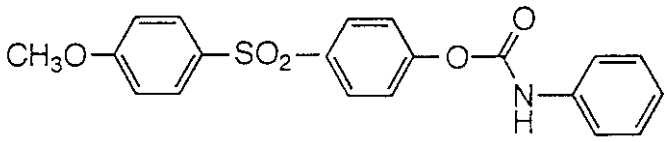


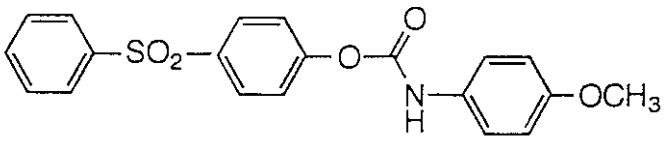


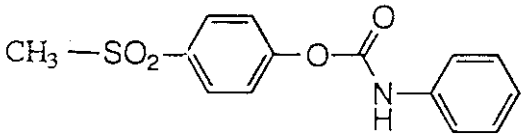


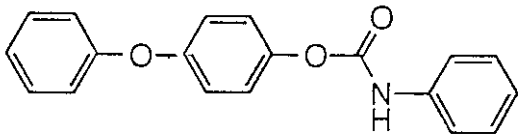


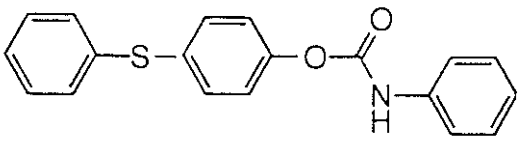
【００３１】
【化１１】



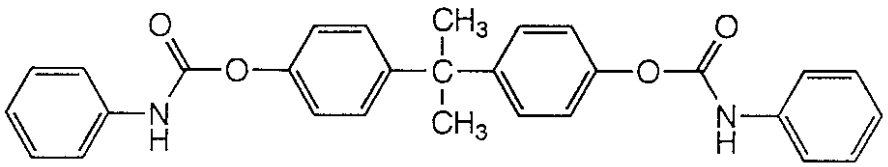


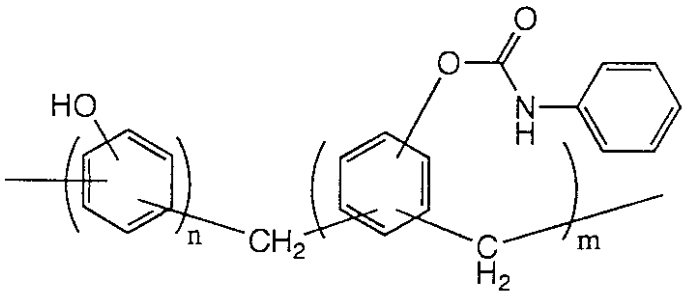


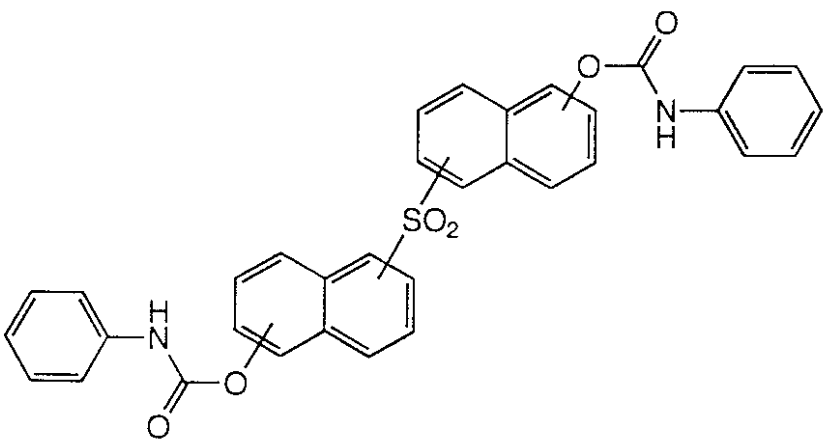




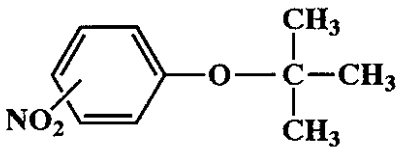
【００３２】
【化１２】



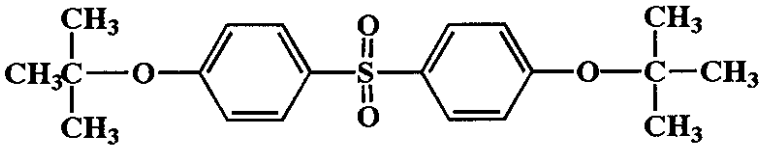




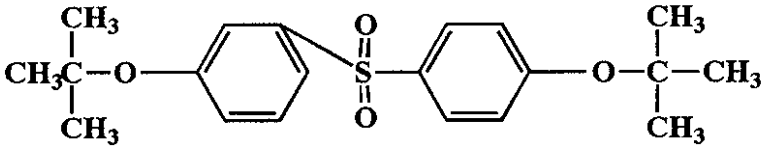
【００３３】
【化１３】



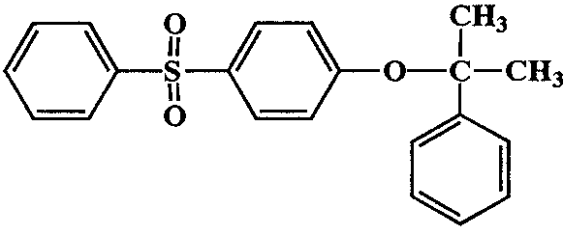
,



,

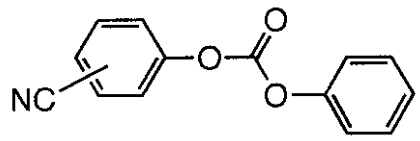


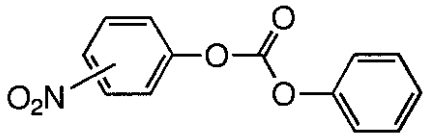
,

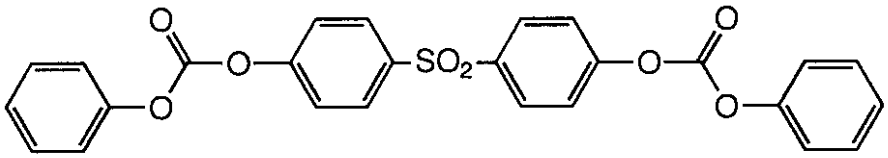


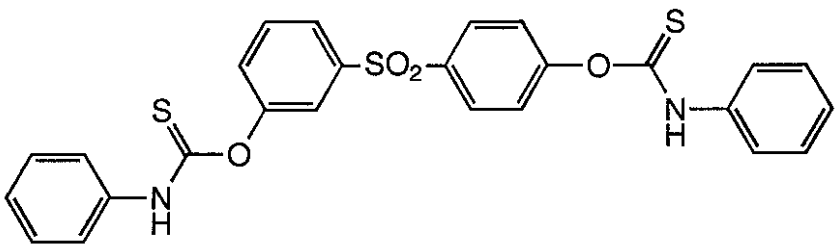
,

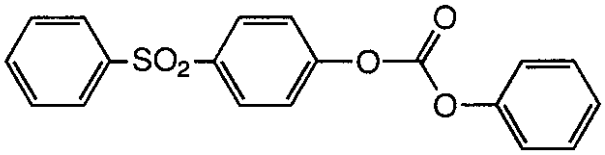
【００３４】
【化１４】



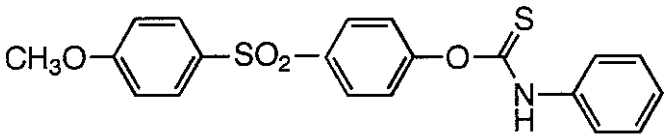


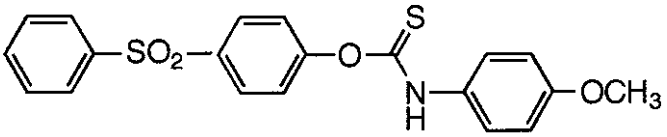


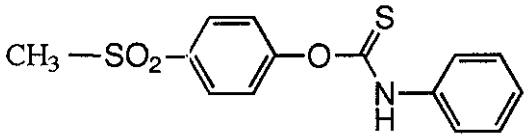


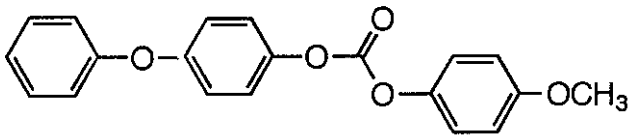


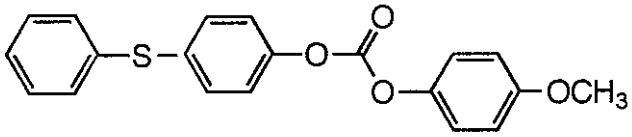
【００３５】
【化１５】



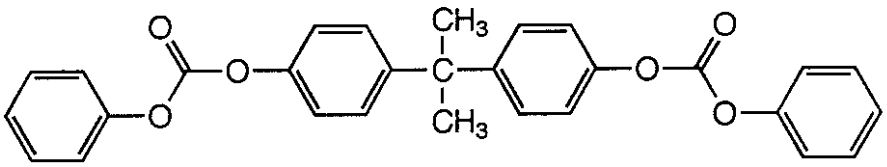


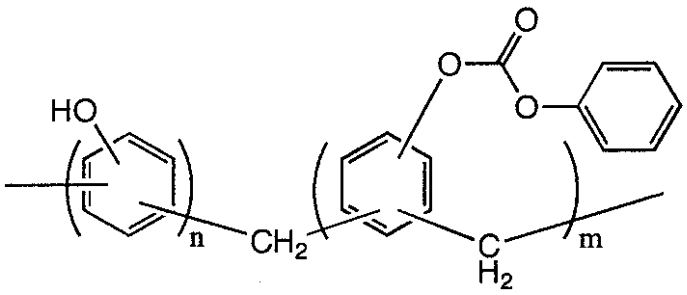


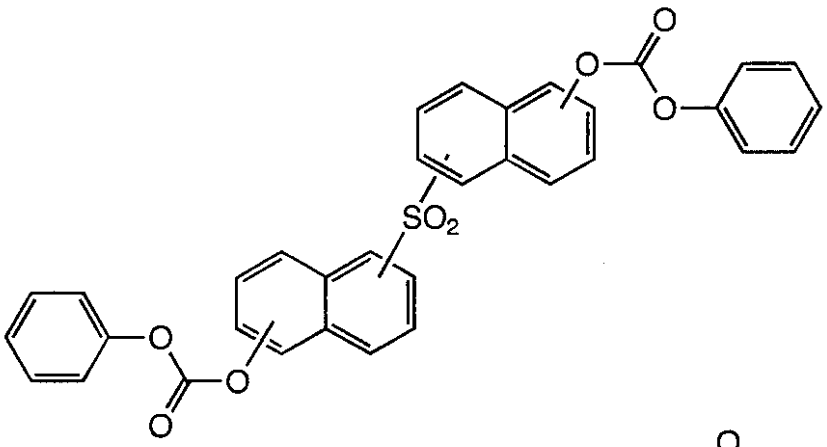


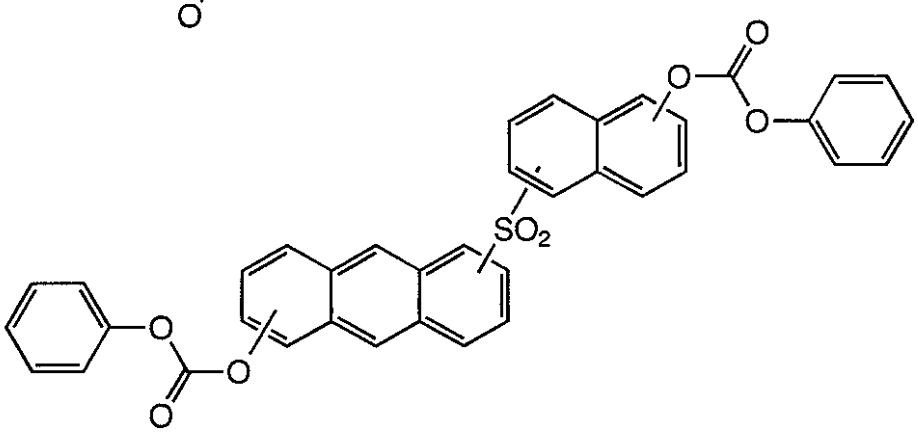


【００３６】
【化１６】









【００３７】

なお、前記一般式（Ｉ）で表わされる化合物のうち、下記構造を有する化合物は、特に熱分解性に優れ、この化合物を含有する硬化触媒は硬化反応を室温より高い所定の温度以上で速やかに進行させる上で有利である。

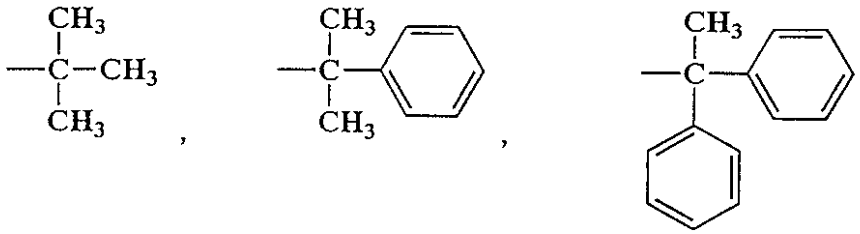
【００３８】

Ｐｈ－Ｏ－Ｒ´

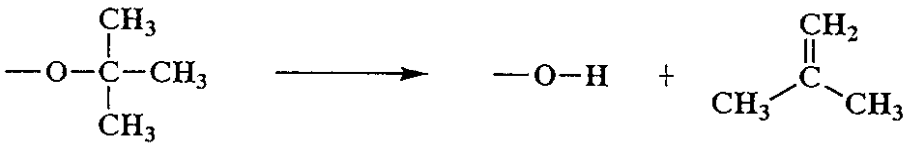
（ここで、Ｐｈは置換もしくは非置換のフェニル基、Ｒ´は－Ｃ（Ｍｅ）Ｒ''Ｒ''' 基またはピラニル基を表わし、ＭｅはメチＬ基、Ｒ''およびＲ''' は同じであっても異なっていてもよく、炭素数が 1ないし12個の置換もしくは非置換炭化水素基を表わす）

特に、Ｒ´が－Ｃ（Ｍｅ）Ｒ''Ｒ''' 基、例えば、

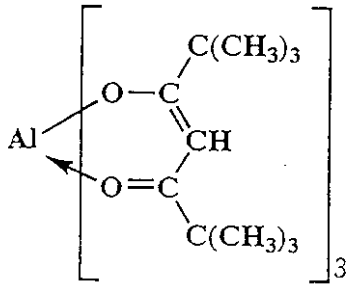
【化１７】

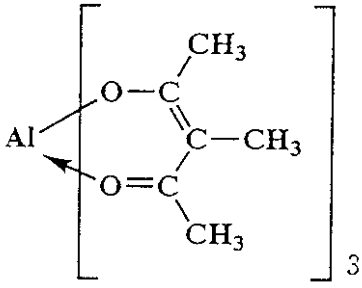


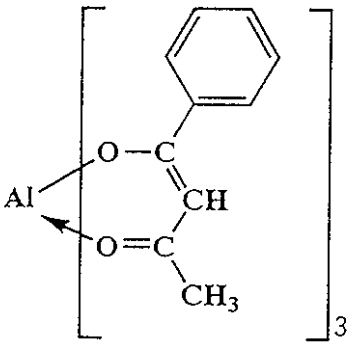
【００３９】
である場合には、下記反応式で表わされるように、メチル基のＨが脱離してイソブテン構造としてＲ´が脱離し易くなり、熱分解性が増大する。
【００４０】
【化１８】

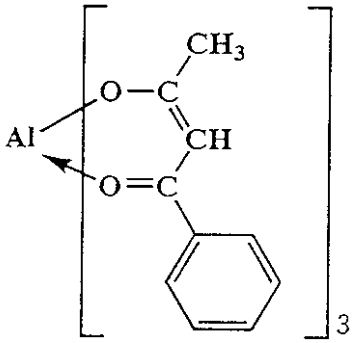


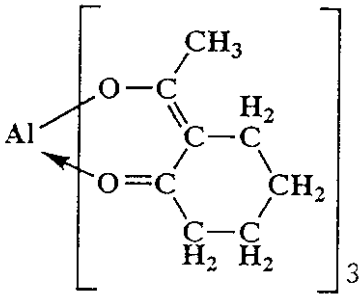
【００４１】
また、前記一般式（III ）で表わされる化合物を含有する硬化触媒は、特に低温の加熱で硬化反応を進行させることが可能である。さらに、前記一般式（III ）で表わされる化合物の中でもＸがＮＨでＹがＯであるもの、すなわち、－Ｏ－ＣＯ－ＮＨ－結合を有する化合物は、熱分解によりイソシアネートを発生し、これがエポキシ樹脂等と反応する。このため、ＸがＮＨでＹがＯである一般式（III ）で表わされる化合物は硬化後の樹脂中に脱離した保護基が単独で残留することがほとんどなく、この化合物を含有する硬化触媒では、特に耐熱性に優れた硬化物を得ることができる。一方、前記一般式（III ）で表わされる化合物のうち、Ｘ、Ｙが共にＯであるもの、すなわち、－Ｏ－ＣＯ－Ｏ－結合を有する化合物は、熱分解により炭酸ガスが発生し、これが硬化物を発泡させることから硬化物の低誘電率化が期待できる。
【００４２】
これらの一般式（Ｉ）、（II）または（III ）で表わされる化合物は、単独で、もしくは任意の複数種を組み合わせて用いることができる。
【００４３】
この発明による硬化触媒においては、アルミニウム化合物として特に有機アルミニウム化合物が用いられ、その具体的な例としては、例えば、トリスメトキシアルミニウム、トリスエトキシアルミニウム、トリスイソプロポキシアルミニウム、トリスフェノキシアルミニウム、トリスパラメチルフェノキシアルミニウム、イソプロポキシジエトキシアルミニウム、トリスブトキシアルミニウム、トリスアセトキシアルミニウム、トリスステアラトアルミニウム、トリスブチトアルミニウム、トリスプロピオナトアルミニウム、トリスイソプロピオナトアルミニウム、トリスアセチルアセトナトアルミニウム、トリストリフルオロアセチルアセトナトアルミニウム、トリスヘキサフルオロアセトルアセトナトアルミニウム、トリスエチルアセトアセタトアルミニウム、トリスサリチルアルデヒダトアルミニウム、トリスジエチルマロラトアルミニウム、トリスプロピルアセトアセタトアルミニウム、トリスブチルアセトアセタトアルミニウム、トリスジピバロイルメタナトアルミニウム、ジアセチルアセトナトジピバロイルメタナトアルミニウム、
【化１９】

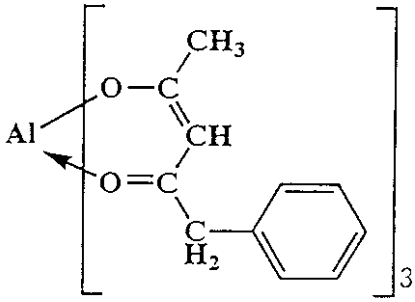

C(CH3)3
O
C
Al
CH
O
C
C(CH3)3
3
,


CH3
O
C
Al
C
CH3
O
C
CH3
3
,

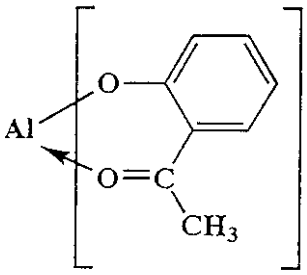
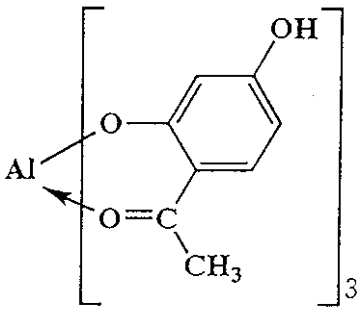

O
C
Al
CH
O
C
CH3
3
,

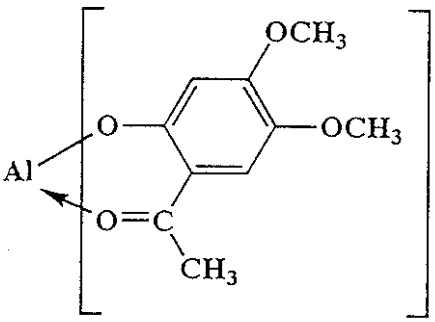
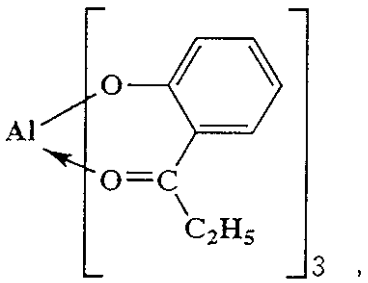

CH3
O
C
Al
CH
O
C
3
,


CH3
O
C
Al
H2
C
C
O
C
CH2
C
C
H2
H2
3
,


CH3
O
C
Al
CH
O
C
C
H2
3
,

【００４４】
【化２０】

【００４５】
を挙げることができる。
【００４６】
これらの中でも、経済性もしくは硬化時間に及ぼす影響を考慮すると、トリスアセチルアセトナトアルミニウム、トリスサリチルアルデヒダトアルミニウムおよびトリスエチルアセトアセタトアルミニウムが好ましく、とりわけトリスエチルアセトアセタトアルミニウムが好ましい。
【００４７】
これらのアルミニウム化合物は、単独で、もしくは任意の複数種を組み合わせて用いることができる。
【００４８】
ここで、アルミニウム化合物の好ましい配合割合は、前記一般式（Ｉ）、（II）または（III）で表わされる化合物 100重量部に対して10～ 200重量部である。この範囲を逸脱すると、硬化後の樹脂に残存するいずれかの成分の量が多くなって硬化物の機械的強度が低下する傾向にある。
【００４９】
次に、この発明によるエポキシ樹脂組成物について詳細に説明する。
【００５０】
この発明によるエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂と、前述の硬化触媒とを含む。この発明によるエポキシ樹脂組成物に用いられるエポキシ樹脂は特に限定されるものではなく、例えば、ノボラック化合物とエピクロルヒドリンとの反応生成物であるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡのそれぞれの水酸基のオルト位にアリル基を有するジアリルビスフェノール化合物とエピクロルヒドリンとの反応生成物であるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂などを用いることができる。これらの化合物の中では、硬化物の柔軟性を維持するためにビスフェノールＡを用いて得られたエポキシ樹脂が好ましい。さ

らには、分子量が 300～5000であり、エポキシ当量が 150～2500であるものが好ましい。

【００５１】

また、この発明によるエポキシ樹脂組成物に用いられるエポキシ樹脂として、脂環式エポキシ化合物を用いることもできる。脂環式エポキシ化合物は、環が直接エポキシ化された脂環式化合物であり、例えば、次に示す構造式で表わされるものを挙げることができる。

【００５２】

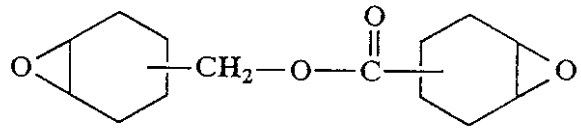
【化２１】

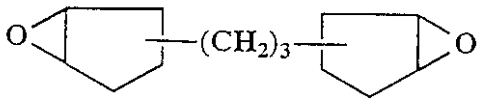


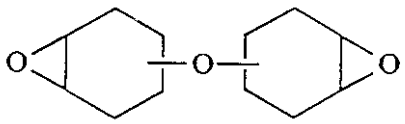
【００５３】

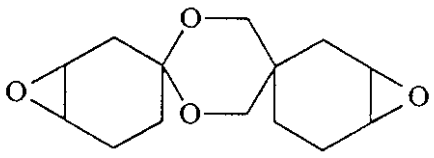
脂環式エポキシ化合物のより具体的な例としては、

【化２２】









【００５４】

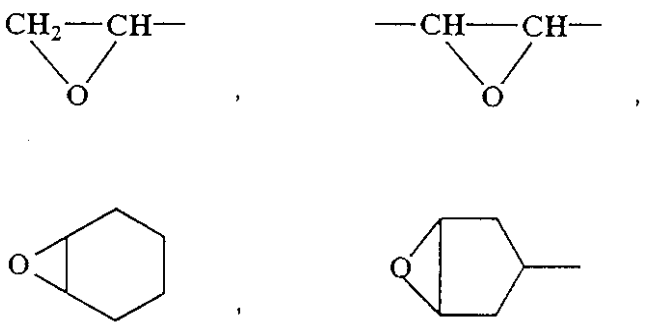
を挙げることができ、例えば、チッソノックス221 （商品名、チッソ社）などとして市販されている。脂環式エポキシ化合物のエポキシ当量に特に制限はないが、硬化速度増進の観点からはエポキシ当量は 200以下であることが好ましい。

【００５５】

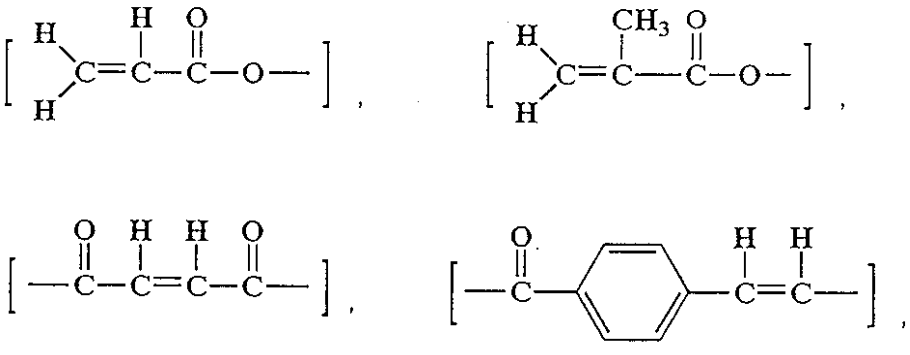
さらに、この発明によるエポキシ樹脂組成物に用いられるエポキシ樹脂として、分子内にエポキシ基と不飽和二重結合を有するエポキシ化合物を用いることもできる。このエポキシ化合物におけるエポキシ基としては、例えば、次式に示す基を挙げることができる。

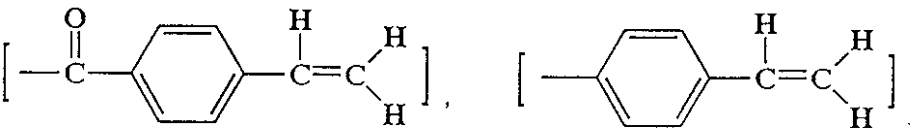
【００５６】

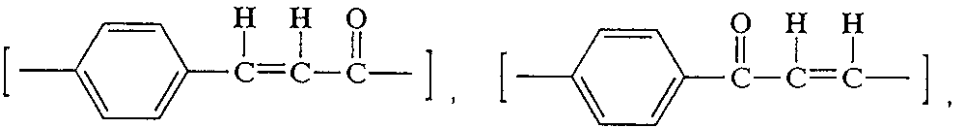
【化２３】



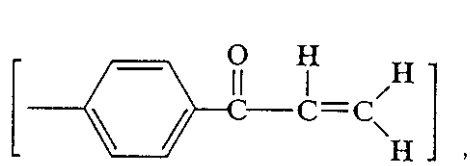
【００５７】
また、このエポキシ化合物における不飽和二重結合を有する基としては、例えば、次式で示される基を挙げることができる。
【００５８】
【化２４】

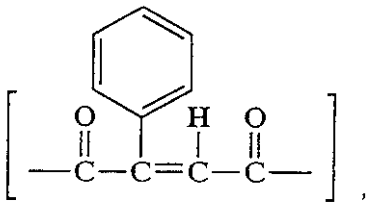


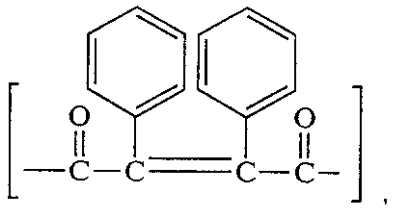


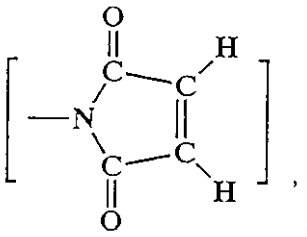


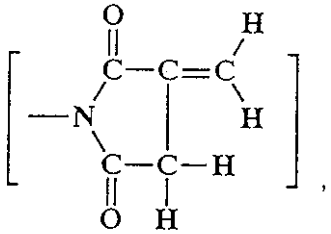
【００５９】
【化２５】

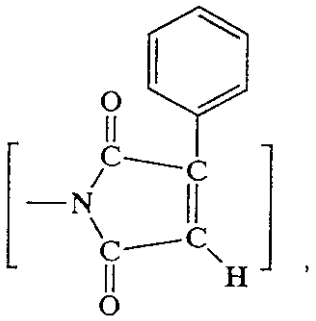


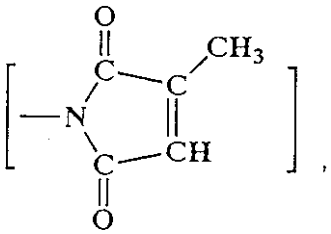


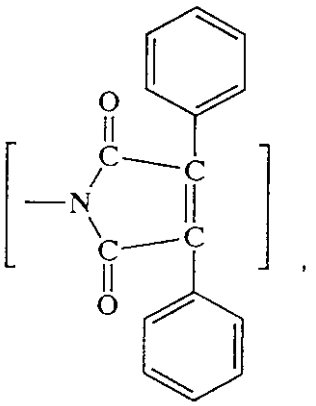












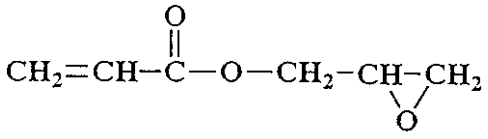
【００６０】

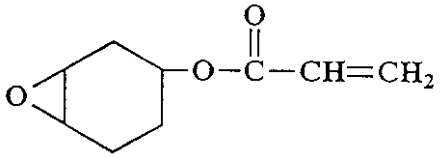
このエポキシ化合物の一分子中に存在する前記エポキシ基および不飽和二重結合の数は、それぞれ 1以上であれば幾つであってもよいが、 2～ 5個の範囲にあることが好ましい。また、エポキシ基および不飽和二重結合を有する基が複数存在する場合には、それらが必ずしも同一である必要はなく、２種以上が混在していてもよい。

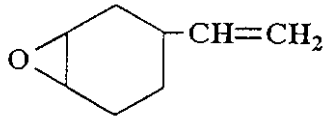
【００６１】

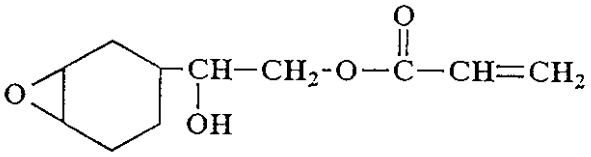
なお、前記エポキシ基および不飽和二重結合を有する基は、場合により、炭素原子に結合している水素原子が、例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子等のハロゲン原子または炭素数 1～12のアルキル基で置換されていてもよい。このようなアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、 tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、ドデシル基等を挙げることができる。

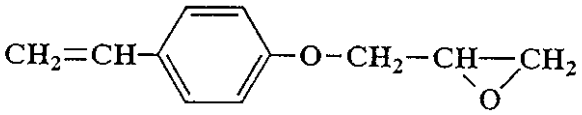
【００６２】
前記エポキシ基および不飽和二重結合を有するエポキシ化合物は、用途に応じて任意にその構造が選択される。所望の構造を有するエポキシ化合物は、例えば、不飽和カルボン酸と通常のエポキシ化合物とを、塩化コリン等の触媒の存在下、有機溶媒中で反応させることにより得ることができる。
【００６３】
ここで使用される不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、ケイ皮酸、マレイン酸およびこれらの誘導体を挙げることができる。また、エポキシ化合物としては、分子内に少なくとも１個のエポキシ基を有するものであればいかなるものでもよく、一官能性エポキシ化合物および多官能性エポキシ化合物のいずれであってもよい。
【００６４】
前記一官能性エポキシ化合物としては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド、フェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテルを挙げることができる。
【００６５】
また、前記多官能性エポキシ化合物は、一般にエポキシ樹脂として知られているものであれば特に限定されるものではなく、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；フェノールノボラック型エポキシ樹脂；脂環式エポキシ樹脂；トリグリシジルイソシアヌレート、ヒダントインエポキシ等の含複素環エポキシ樹脂；水添ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂；プロピレングリコール- ジグリシジルエーテル、ペンタエリスリトール- ポリグリシジルエーテル等の脂肪族系エポキシ樹脂；芳香族、脂肪族もしくは脂環式のカルボン酸とエピクロルヒドリンとの反応によって得られるグリシジルエステル型エポキシ樹脂；スピロ環含有エポキシ樹脂；o-アリル- フェノールノボラック化合物とエピクロルヒドリンとの反応生成物であるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；ビスフェノールＡのそれぞれの水酸基の0-位にアリル基を有するジアリルビスフェノール化合物とエピクロルヒドリンとの反応生成物であるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂を挙げることができる。
【００６６】
前記エポキシ基および不飽和二重結合を有するエポキシ化合物の具体例としては、例えば、以下に示す化合物を挙げることができる。
【００６７】
【化２６】

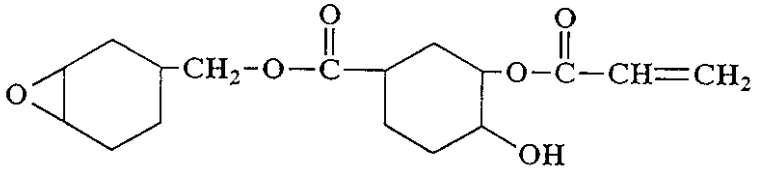


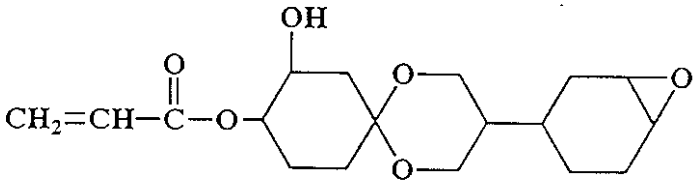


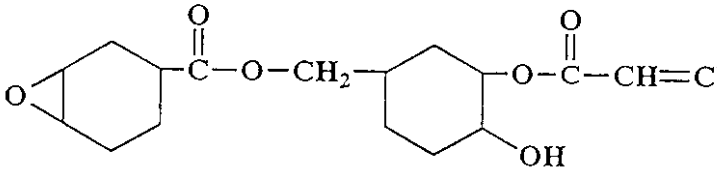




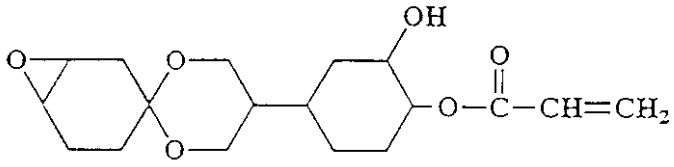


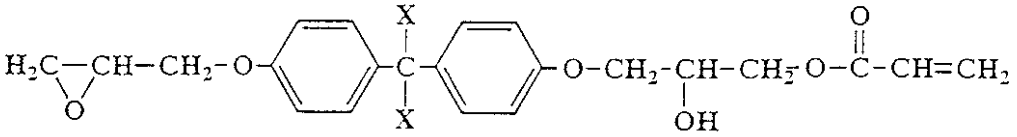




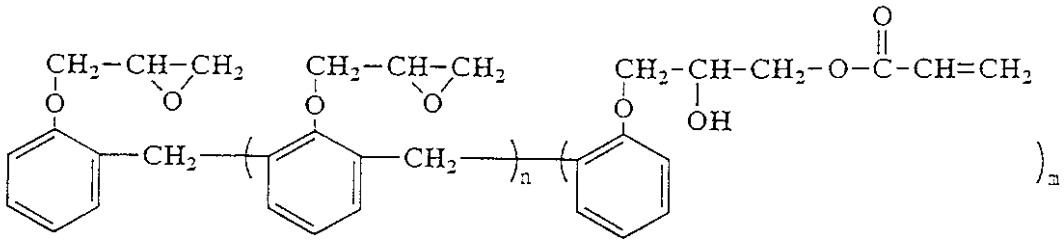


【００６８】
【化２７】

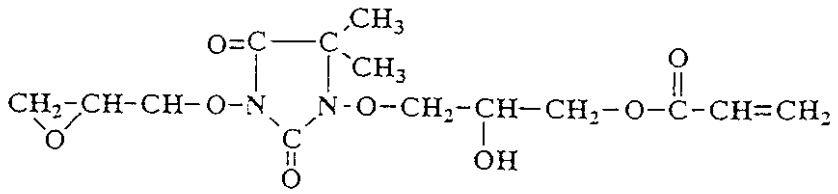




(X=CH_3)

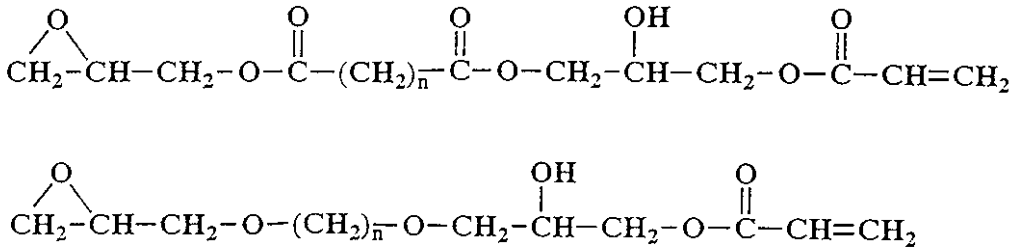


(nは０以上の整数、mは１以上の整数)

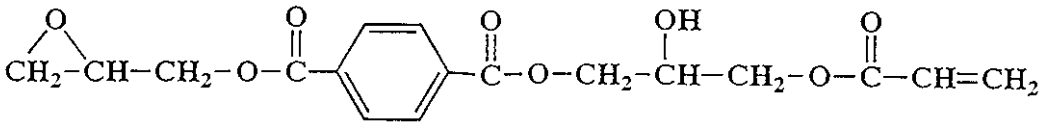


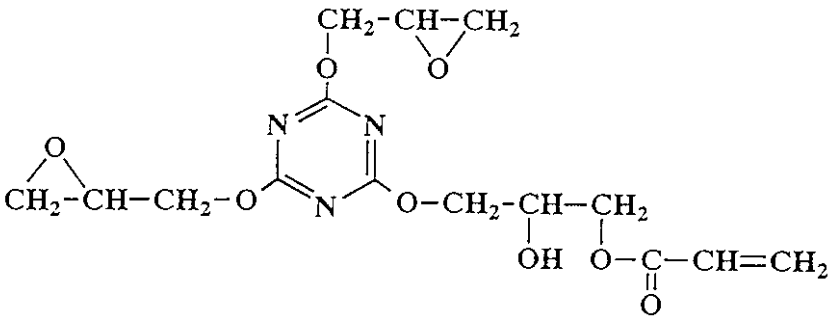
【００６９】

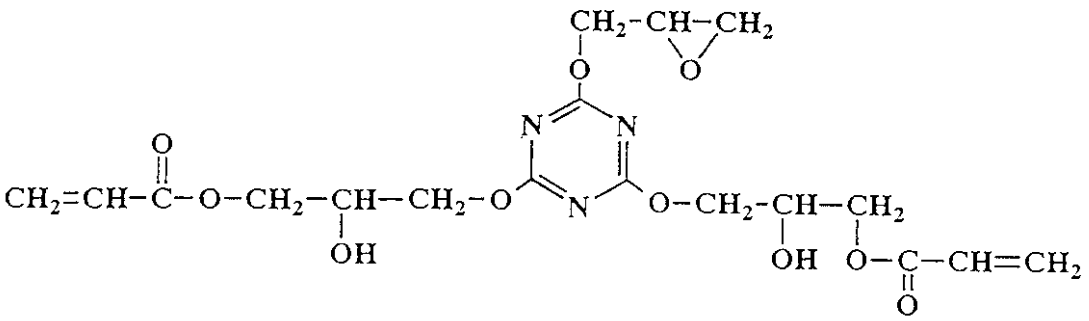
【化２８】



(nは２以上の整数)







【００７０】
並びに、上記式中のアクリル基：－ＣＯＯＣＨ＝ＣＨ$_2$ が、
メタクリル基：－ＣＯＯＣ（ＣＨ$_3$ ）＝ＣＨ$_2$ に変換されている化合物。

【００７１】
この発明によるエポキシ樹脂組成物において、前記一般式（Ｉ）、（II）または（III ）で表わされる化合物の配合量は、好ましくは、エポキシ樹脂に対して 0.1ないし50重量％である。配合量が50重量％を越えると、化合物の分解により生じるフェノールが硬化後の樹脂に残存し、樹脂硬化物の特性を低下させることがある。また、配合量が 0.1重量％未満である場合には、触媒として十分機能せず、硬化物の機械的強度が低下する傾向にある。

【００７２】
一方、アルミニウム化合物の配合量は、エポキシ樹脂に対して、好ましくは
0.1重量％ないし 5重量％である。配合割合が 0.1重量％未満である場合には硬化反応が

遅くなり、 5重量％を越えるとコストが上昇し、電気特性が劣化する傾向にある。

【００７３】

この発明によるエポキシ樹脂組成物においては、前記エポキシ樹脂と共に、酸無水物、フェノール類および芳香族アミン化合物を硬化剤として用いることもできる。

【００７４】

硬化剤として用いることができる酸無水物の具体例としては、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチル- テトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ナジック酸無水物、メチルナジック酸無水物、クロレンディック酸無水物、ドデシル無水コハク酸、メチル無水コハク酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、ピロメリット酸無水物、無水マレイン酸を挙げることができる。

【００７５】

これらの酸無水物の配合量は、その当量がエポキシ樹脂の当量の 0.1倍ないし 1.1倍に相当する量であることが好ましい。酸無水物の当量が 1.1倍を越えると、未反応の酸無水物が系中に取り残されて硬化物の特性を低下させる恐れがあり、 0.1倍未満である場合には、酸無水物を添加した効果が十分に発揮されない。

【００７６】

また、硬化剤として用いることができるフェノール類の具体例としては、例えば、フェノール樹脂、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ポリビニルフェノールを挙げることができる。

【００７７】

これらフェノール類の配合量は、その当量がエポキシ樹脂の当量の 0.1倍ないし 1.1倍に相当する量であることが好ましい。フェノール類の当量が 1.1倍を越えると、未反応のフェノール類が系中に取り残されて硬化物の特性を低下させる恐れがあり、 0.1倍未満である場合には、フェノール類を添加した効果が十分に発揮されない。

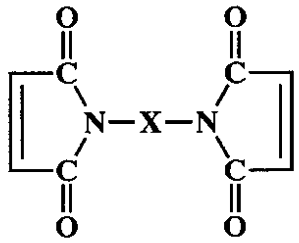
【００７８】

さらに、硬化剤として用いることができる芳香族アミン化合物としては、例えば、 4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、2,6-ジアミノピリジン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、 4,4'-ジアミノジフェニルメタン、 2,2'-ビス（4-アミノフェニル）プロパン、 4,4'-ジアミノジフェニルオキシド、 4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、ビス（4-アミノフェニル）メチルホスフィンオキシド、ビス（4-アミノフェニル）メチルアミン、1,5-ジアミノナフタレン、m-キシリレンジアミン、1,1-ビス（p-アミノフェニル）フラタン、p-キシリレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、 6,6'-ジアミノ-2,2'-ジピリジル、 4,4'-ジアミノベンゾフェノン、 4,4'-ジアミノアゾベンゼン、ビス（4-アミノフェニル）フェニルメタン、1,1-ビス（4-アミノフェニル）シクロヘキサン、1,1-ビス（4-アミノフェニル-3- メチルフェニル）シクロヘキサン、2,5-ビス（m-アミノフェニル）-1,3,4- オキサジアゾール、2,5-ビス（p-アミノフェニル）-1,3,4- オキサジアゾール、2,5-ビス（m-アミノフェニル）チアゾロ（4,5-d ）チアゾール、 5,5'-ジ（m-アミノフェニル）-2,2'-ビス（1,3,4-オキサジアゾリル）、 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、 4,4'-ビス（p-アミノフェニル）-2,2'-ジチアゾール、m-ビス（4-p-アミノフェニル-2- チアゾリル）ベンゼン、 4,4'-ジアミノベンズアニリド、 4,4'-ジアミノフェニルベンゾエート、 N,N'-ビス（4-アミノベンジル）-p- フェニレンジアミン、 4,4'-メチレンビス（2-クロロアニリン）、2,2-ビス［4-（4-アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、ビス［4-（4-アミノフェノキシ）フェニル］スルホン、1,4-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン、1,3-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン、1,3-ビス（3-アミノフェノキシ）ベンゼンを挙げることができる。

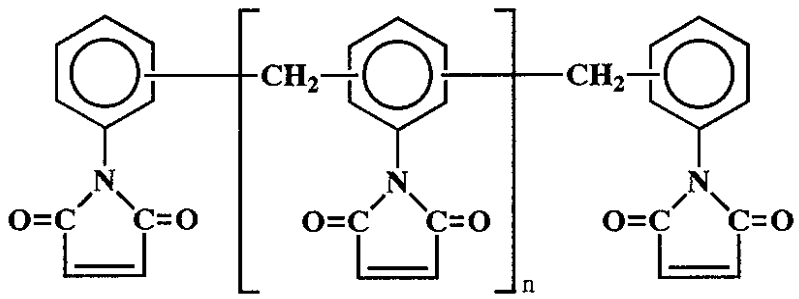
【００７９】

これらの芳香族アミン化合物の配合量は、その当量がエポキシ当量の 0.1倍ないし 1.1倍に相当する量であることが好ましい。アミン化合物の当量が 1.1倍を越えると、未反応のアミン化合物が系中に取り残されて硬化物の特性が低下する恐れがあり、 0.1倍未満である場合には、アミン化合物を添加した効果が十分に発揮されない。

【００８０】
この発明によるエポキシ樹脂組成物には、さらに、メタクリル樹脂、アクリル樹脂などの不飽和二重結合を有する化合物を目的に応じて任意に配合することができる。また、高温での機械的強度を増加させるために、マレイミド類を配合することもできる。このようなマレイミド類としては、下記一般式
【化２９】



【００８１】
（式中、Ｘはアルキレン基、シクロアルキレン基、単環式もしくは多環式のアリレーン基のような２価の炭化水素基、または－ＣＨ$_2$－、－ＣＯ－、－ＳＯ$_2$－もしくは－ＣＯＮＨ－のような２価の原子団によって結合された２価の炭化水素基である）
で表わされる N,N'-置換ビスマレイミド、または下記一般式
【化３０】



【００８２】
（式中、ｎは 1～ 5）
で表わされるポリ（フェニルメチレン）ポリマレイミドを挙げることができる。より具体的には、例えば、 N,N'-フェニレンビスマレイミド、 N,N'-ヘキサメチレンビスマレイミド、 N,N'-ジフェニルメタンビスマレイミド、 N,N'-オキシ- ジ-p- フェニレンビスマレイミド、N,N'-4,4'-ベンゾフェノンビスマレイミド、 N,N'-p-ジフェニルスルホンビスマレイミド、 N,N'-（ 3,3'-ジメチル）メチレン- ジ-p- フェニレンビスマレイミド、ポリ（フェニルメチレン）ポリマレイミド、2,2-ビス（4-フェノキシフェニル）プロパン-N,N'-ビスマレイミド、ビス（4-フェノキシフェニル）スルホン-N,N'-ビスマレイミド、1,4-ビス（4-フェノキシ）ベンゼン-N,N'-ビスマレイミド、1,3-ビス（4-フェノキシ）ベンゼン-N,N'-ビスマレイミド、1,3-ビス（3-フェノキシ）ベンゼン-N,N'-ビスマレイミドを挙げることができる。
【００８３】
マレイミド類は、エポキシ樹脂に対して 1～70重量％の範囲で配合することが好ましい。配合量が70重量％を越えると、硬化物が脆くなって硬化特性が劣化する傾向にあり、 1重量％未満ではマレイミドを配合した効果が十分発揮されない。
【００８４】
この発明によるエポキシ樹脂組成物には、目的に応じて無機充填剤を添加することもできる。用いることができる無機充填剤は、一般に樹脂と複合可能であるものであれば特に限定されず、例えば、溶融シリカ、結晶性シリカ、アルミナ、窒化ケイ素、窒化アルミニウ

ムを挙げることができる。

【００８５】

また、無機充填剤の配合割合は、樹脂組成物全体中40～90体積％の範囲にあることが好ましい。配合割合が40体積％未満では熱膨張率が大きくなって熱応力が高くなり、90体積％を越えると樹脂組成物の流動性が低下する傾向にある。

【００８６】

前述のように、この発明によるエポキシ樹脂組成物は、前記一般式（Ｉ）、（II）または（III ）で表わされる化合物およびアルミニウム化合物を含有する硬化触媒を含む。前記一般式（Ｉ）、（II）または（III ）で表わされる化合物では、その式から明らかなように、フェノール性水酸基が保護基により保護されている。エポキシ樹脂組成物が硬化する際には、まずこのフェノール性水酸基を保護している保護基が熱や酸により分解してフェノール性水酸基を生成し、次いで、生成したフェノール性水酸基とアルミニウム化合物とが相互作用することによりエポキシ基が重合するものと推定される。したがって、室温程度では保護基が分解せずフェノール性水酸基が保護されている状態なので触媒活性は発現せず、反応は全く進行しない。そして、熱、酸などにより一旦フェノール性水酸基が生成すると反応は速やかに進行する。このため、前記硬化触媒には潜在触媒性が生じる。

【００８７】

前記一般式（Ｉ）、（II）または（III ）で表わされる化合物の保護基を分解してフェノール性水酸基を生成するのは、通常、加熱のみで十分である。しかしながら、この発明によるエポキシ樹脂組成物においては、保護基の分解を補助する意味で、加熱もしくは光照射により酸成分を発生する少量の触媒を硬化樹脂の電気特性が低下しない程度に添加することができる。

【００８８】

酸発生剤としての光照射により酸を発生する化合物としては、例えば、オニウム塩、オルトキノンジアジドスルホン酸クロリド、スルホン酸エステル類、有機ハロゲン化物を用いることができる。

【００８９】

前記オニウム塩としては、例えば、$CF_3SO_3^-$、$p\text{-}CH_3PhSO_3^-$、$p\text{-}NO_2PhSO_3^-$（Ｐｈはフェニル）等を対アニオンとするジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、さらには、トリアリールスルホニウム塩、ジアリールスルホニウム塩を挙げることができる。このようなオニウム塩は、光の照射に対して良好な感度を有する酸発生剤として知られており、とりわけ、オニウム塩の対アニオンが、テトラフルオロホウ酸アニオン、ヘキサフルオロアンチモン酸アニオン、ヘキサフルオロヒ素酸アニオン、トリフルオロ酢酸アニオン、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン、トルエンスルホン酸アニオン等のルイス塩基であるオニウム塩が好ましい。具体的には、例えば、ジフェニルヨードニウム、 4,4'-ジ- ブチルフェニル、トリフェニルスルホニウム、t-ブチルトリフェニルスルホニウム等のトリフルオロ酢酸塩、トリフルオロメタンスルホン酸塩およびトルエンスルホン酸塩化合物、並びにこれらのオニウム塩のフェニル基に置換基を有する化合物を挙げることができる。

【００９０】

前記有機ハロゲン化物はハロゲン化水素酸を形成する化合物であり、このような化合物としては、例えば、米国特許第 3515552号、同第 3536489号および同第 3779778号、並びに西ドイツ特許公開公報第 2243621号に開示されるものを挙げることができる。

【００９１】

その他、光照射により酸を発生する化合物としては、特開昭 54-74728 号、同 55-24113 号、同 55-77742 号、同 60-3626号、同 60-138539号、同 56-17345 号および同 50-36209 号に開示される化合物を使用することもできる。

【００９２】

以上の光照射により酸を発生する化合物をより具体的に例示すると、ジ（パラターシャリーブチルベンゼン）ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ベンゾイ

ントシレート、オルトニトロベンジルパラトルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリ（ターシャリーブチルフェニル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ベンゼンジアゾニウムパラトルエンスルホネート、4-（ジ-n- プロピルアミン）- ベンゾニウムテトラフルオロボレート、4-p-トリル- メルカプト-2,5- ジエトキシ- ベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート、テトラフルオロボレート、ジフェニルアミン-4- ジアゾニウムサルフェート、4-メチル-6- トリクロロメチル-2- ピロン、4-（3,4,5-トリメトキシ- スチリル）-6- トリクロロメチル-2- ピロン、4-（4-メトキシ- スチリル）-6- （3,3,3-トリクロロ- プロペニル）-2- ピロン、2-トリクロロメチル- ベンズイミダゾール、2-トリブロモメチル- キノリン、2,4-ジメチル-1- トリブロモアセチル- ベンゼン、4-ジブロモアセチル- 安息香酸、1,4-ビス- ジブロモメチル- ベンゼン、トリス- ジブロモメチル-s- トリアジン、2-（6-メトキシ- ナフチル-2- イル）-4,6- ビス- トリクロロメチル-s- トリアジン、2-（ナフチル-1- イル）-4,6- ビス- トリクロロメチル-s- トリアジン、2-（ナフチル-2- イル）-4,6- ビス- トリクロロメチル-s- トリアジン、2-（4-エトキシエチル- ナフチル-1- イル）-4,6- ビス- トリクロロメチル-s- トリアジン、2-（ベンゾピラニ-3- イル）-4,6- ビス- トリクロロメチル-s- トリアジン、2-（4-メトキシ- アントラシ-1- イル）-4,6- ビス- トリクロロメチル-s- トリアジン、2-（フェナンチ-9- イル）-4,6- ビス- トリクロロメチル-s- トリアジン、o-ナフトキノンジアジド-4- スルホン酸クロリドを挙げることができる。

【００９３】

また、この発明によるエポキシ樹脂組成物においては、前記光照射により酸を発生する化合物の他に、熱により酸を発生するスルホニウム塩やヨードニウム塩を使用することもできる。これらスルホニウム塩やヨードニウム塩は、その有機基の一つがアルキル基、アラルキル基等により置換されているものが熱によって有効に分解し、酸を発生する。

【００９４】

これらの酸発生剤は、前記一般式（Ｉ）、（II）または（III ）で表わされる化合物に対して10重量％以下の量で使用することが好ましい。酸発生剤の量が10重量％を越えると、硬化樹脂の電気絶縁性が低下する傾向にある。

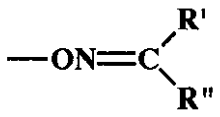
【００９５】

さらに、この発明によるエポキシ樹脂組成物においては、カルボン酸、クレゾールノボラック樹脂、フェノール樹脂、チオールなどの酸性物質を添加することにより、前記一般式（Ｉ）、（II）または（III ）で表わされる化合物をより低い温度で分解させることができる。また、ケイ素原子に直接結合する水酸基または加水分解性基を有する有機ケイ素化合物、あるいは光照射により酸性物質であるシラノールを発生することが可能なケイ素化合物も、前記一般式（Ｉ）、（II）または（III ）で表わされる化合物の分解温度を下げるために用いることができる。

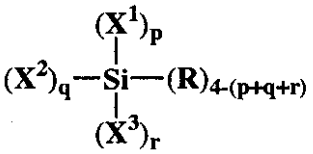
【００９６】

ここで、「加水分解性基」とは、ケイ素に直接結合する残基であって、水の存在下において一定温度以上で加水分解してシラノール性水酸基（≡Ｓｉ－ＯＨ）を生成する残基である。このような基としては、例えば、炭素原子数 1～ 5個のアルコキシル基；フェノキシ基、トリルオキシ基、パラメトキシフェノキシ基、パラニトロフェノキシ基、ベンジルオキシ基、パラクロルフェノキシ基等のアリールオキシ基；アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブタノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、フェニルアセトキシ基、ホルミルオキシ基等のアシロキシ基；ビニルオキシ基、アリルオキシ基等の炭素原子数 2～12個のアルケニルオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基等のアラルキルオキシ基；次式で表わされる基：

【化３１】



【００９７】
（式中、Ｒ′およびＲ″は同一であっても異なっていてもよく、炭素原子数 1～ 5個のアルキル基を表わす）
を挙げることができる。
【００９８】
したがって、前記「ケイ素原子に直接結合する水酸基または加水分解性基を有する有機ケイ素化合物」としては、以下に説明するオルガノシランおよびオルガノシロキサンを挙げることができる。
【００９９】
この発明によるエポキシ樹脂組成物に好適に用いることができるオルガノシランは、下記一般式（IV）で表わすことができる。
【０１００】
【化３２】

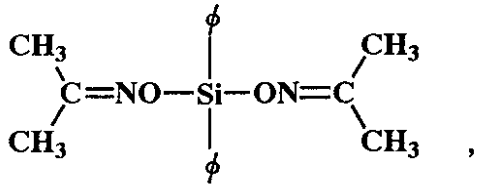


（ＩＶ）

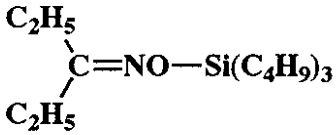
【０１０１】
（式中、Ｒは水酸基または前記加水分解性基を意味し、X^1 、X^2 およびX^3 は同一であっても異なっていてもよく、各々、炭素原子数 1～12個のアルキル基；フェニル基、トリル基、パラメトキシフェニル基、パラクロルフェニル基、パラニトロフェニル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、パラメトキシベンジル基、パラメチルベンジル基等のアラルキル基；ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基；またはアセチル基、ベンゾイル基、トリフルオロアセチル基等のアシル基を表わし、ｐ、ｑおよびｒは各々 0～ 3の整数であって、ｐ＋ｑ＋ｒは 3以下である）
前記オルガノシランのうち、この発明のエポキシ樹脂組成物においてより好ましいものの具体例としては、ジフェニルシランジオール、トリフェニルシラノール、ジフェニル（メチル）シラノール、フェニル（ビニル）シランジオール、トリ（パラメトキシフェニル）シラノール、トリアセチルシラノール、ジフェニル（エチル）シラノール、ジフェニル（プロピル）シラノール、トリ（パラニトロフェニル）シラノール、フェニルジビニルシラノール、2-ブテニルジフェニルシラノール、ジ（2-ペンテニル）フェニルシラノール、フェニルジプロピルシラノール、パラメチルベンジルジメチルシラノール、トリエチルシラノール、トリメチルシラノール、トリプロピルシラノール、トリブチルシラノール、トリイソブチルシラノールのようなシラノール類を挙げることができる。また、加水分解性基を有するオルガノシランの具体例としては、トリフェニル（メトキシ）シラン、ジフェニルジメトキシシラン、トリフェニル（エトキシ）シラン、ジフェニル（メチル）メトキシシラン、フェニル（ビニル）（メチル）（メトキシ）シラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリ（パラメトキシフェニル）メトキシシラン、トリアセチル（メトキシ）シラン、ジフェニル（エチル）（エトキシ）シラン、ジフェニル（プロピル）（エトキシ）シラン、ジフェニル（メチル）（アセトキシ）シラン、ジフェニルジプロピオニルオキシシラン、ジフェニル（メチル）（トリフェニルアセトキシ）シラン、トリ（パラニトロフェニル）（メトキシ）シラン、トリアセチル（メトキシ）シラン、フェニルジビニル（プロポキシ）シラン、2-ブテニルジフェニル（メトキシ）シラン、ジ（2-ペンテニル）（フェニル

）（エトキシ）シラン、フェニルジプロピル（メトキシ）シラン、トリ（パラメトキシフェニル）（エトキシ）シラン、パラメチルベンジルトリメトキシシシラン、トリフルオロアセチルトリメトキシシシラン、ジ（パラクロルフェニル）ジエトキシシシラン、トリエチル（メトキシ）シラン、トリメチル（メトキシ）シラン、トリプロピル（メトキシ）シラン、トリブチル（エトキシ）シラン、トリイソブチル（アセトキシ）シラン、

【化３３】



（φ＝フェニル）



【０１０２】

を挙げることができる。

【０１０３】

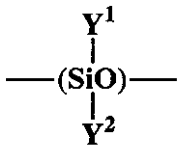
さらに、前記例の他に、水酸基と加水分解性基との両方を有するオルガノシランも勿論用いることができる。

【０１０４】

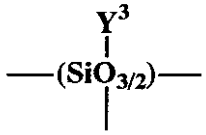
この発明によるエポキシ樹脂組成物に好適に用いることができるオルガノシロキサンは、下記式（Ｖ）で表わされる二官能性単位および／または下記式（VI）で表わされる三官能性単位からなる、分岐を有することもある直鎖状または環状のシロキサンであり、場合によっては下記式（VII ）で表わされる四官能性単位を含んでいてもよい。さらに、このオルガノシロキサンは、シロキサン鎖が末端を有する場合には、下記式（VIII）で表わされる一官能性単位によって封じられたものであり、特に、構成単位の少なくとも１つが水酸基または加水分解性基を少なくとも１つ含む。

【０１０５】

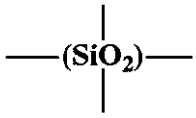
【化３４】



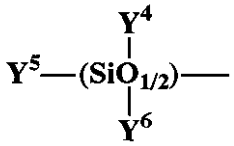
(V)



(VI)

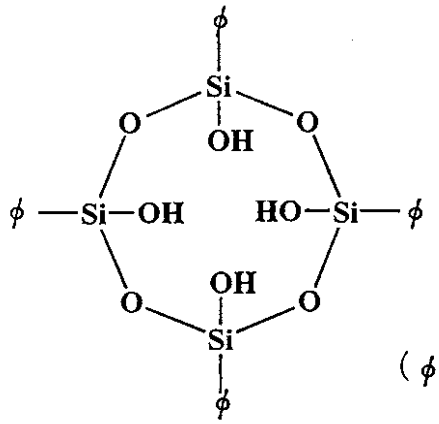


(VII)

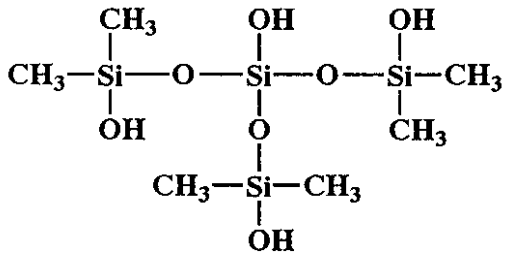


(VIII)

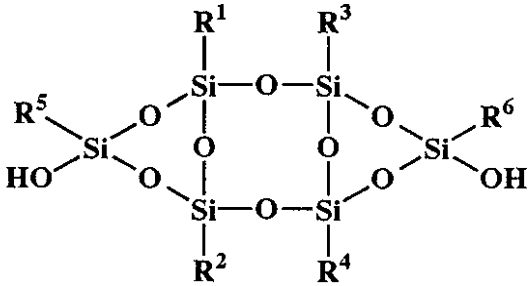
【０１０６】
（式中、Y^1 、Y^2 、Y^3 、Y^4 、Y^5 およびY^6 は同一であっても異なっていてもよく、各々、水酸基もしくは加水分解性基；炭素原子数 1～12個のアルキル基；フェニル基、トリル基、パラメトキシフェニル基、パラクロルフェニル基、パラシアノフェニル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、パラメトキシベンジル基、パラメチルベンジル基等のアラルキル基；ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基；アセチル基、ベンゾイル基、トリフルオロアセチル基等のアシル基を表わす）
前記オルガノシロキサンのうち、重合度が50以下で、水酸基および／または加水分解性基の当量が 1000 以下のものがより好ましく、さらには当量が50～ 500であるものが好ましい。
【０１０７】
このような好ましいオルガノシロキサンの具体例としては、水酸基を有するものとして、1,3-ジヒドロキシ-1,3- ジメチル-1,3- ジフェニルジシロキサン、1,5-ジヒドロキシ-1,3,5- トリメチル-1,3,5- トリフェニルトリシロキサン、1,7-ジヒドロキシ-1,3,5,7- テトラメチル-1,3,5,7- テトラフェニルテトラシロキサン、1,3-ジヒドロキシテトラフェニルジシロキサン、1,5-ジヒドロキシヘキサフェニルトリシロキサン、1,7-ジヒドロキシオクタフェニルテトラシロキサン、1,5-ジヒドロキシ-3,3- ジメチル-1,1,5,5- テトラフェニルトリシロキサン、1,3-ジヒドロキシテトラ（ジメチルフェニル）ジシロキサン、1,5-ジヒドロキシヘキサエチルトリシロキサン、1,7-ジヒドロキシオクタプロピルテトラシロキサン、1,3,5-トリヒドロキシ-3- エチル-1,1,5,5- テトラメチルトリシロキサン、1,5-ジヒドロキシ-1,1,5,5- テトラフェニル-3,3- ジp-トリルトリシロキサン、
【化３５】



（φ：フェニル）



【０１０８】
を挙げることができ、また、ＳＨ6018（トーレシリコーン（株）製：水酸基当量 400、分子量1600のメチルフェニルポリシロキサン）などの商品名で入手し得るシリコーン樹脂も用いることができる。
【０１０９】
一般に、次の一般式：
【化３６】



【０１１０】
で表わされるポリシロキサンも使用することができる。
【０１１１】
上記ケイ素原子に直接結合する水酸基または加水分解性基を有する有機ケイ素化合物は、エポキシ樹脂に対して 0.1～50重量％、好ましくは、 0.5～ 5重量％の範囲で配合される。配合量が 0.1重量％未満である場合には、前記一般式（Ｉ）、（II）または（III ）で表わされる化合物の分解温度を十分に下げることが困難になる。また、50重量％を越えて用いることも可能ではあるが、コスト高や触媒成分の分解生成物が問題となる場合があり、好ましくはない。
【０１１２】
この発明によるエポキシ樹脂組成物に用いることができる、前記光照射によってシラノー

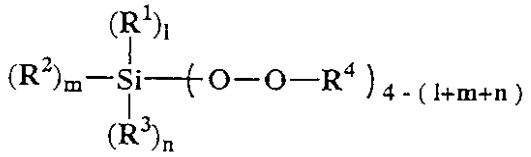
ルを生ずるケイ素化合物としては、ペルオキシシラノ基、o-ニトロベンジルオキシ基、α-ケトシリル基のいずれかを有するケイ素化合物が好ましい。

【０１１３】

上記ペルオキシシラノ基を有するケイ素化合物は、下記一般式で表わすことができる。

【０１１４】

【化３７】



【０１１５】

（式中、R^1、R^2、R^3およびR^4は同じであっても異なっていてもよく、各々、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～ 5のアルキル基、炭素数 1～ 5のアルコキシ基、アリール基またはアラルキル基を表わし、ｌ、ｍ、ｎは各々 0～ 3の整数であり、かつ 1≦ｌ＋ｍ＋ｎ≦ 3である）

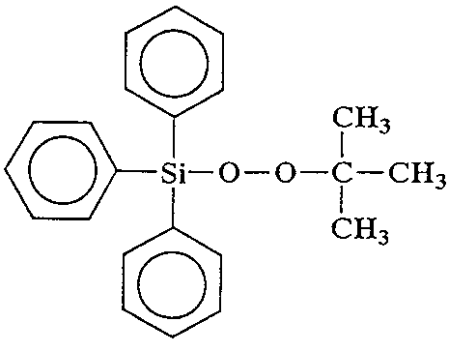
上記一般式において、ハロゲン原子としては、例えば、塩素および臭素原子を、炭素数 1～ 5のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、 tert-ブチル、n-ペンチル、イソペンチルおよびネオペンチル基を、炭素数 1～ 5のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、n-ブトキシ、sec-ブトキシ、
tert-ブトキシおよびn-ペンチルオキシ基を、アリール基としては、例えば、フェニル、ナフチルおよびアントラニル基を、アラルキル基としては、例えば、ベンジルおよびフェネチル基を、それぞれ挙げることができる。なお、これらの基は、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メトキシ基等の置換基を有していてもよい。

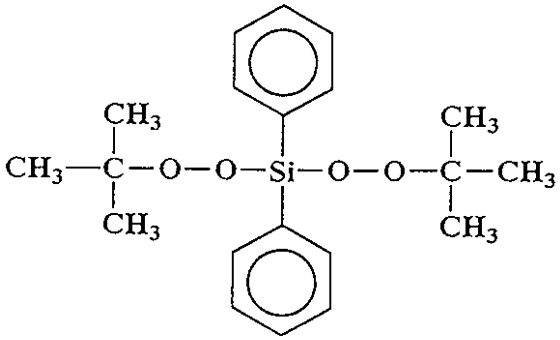
【０１１６】

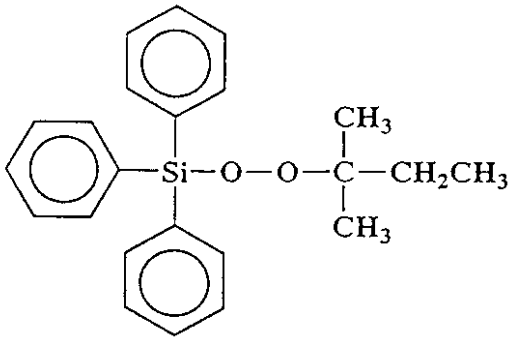
ペルオキシシラノ基を有するケイ素化合物の具体的な例としては、下記式で表わされる化合物を挙げることができる。

【０１１７】

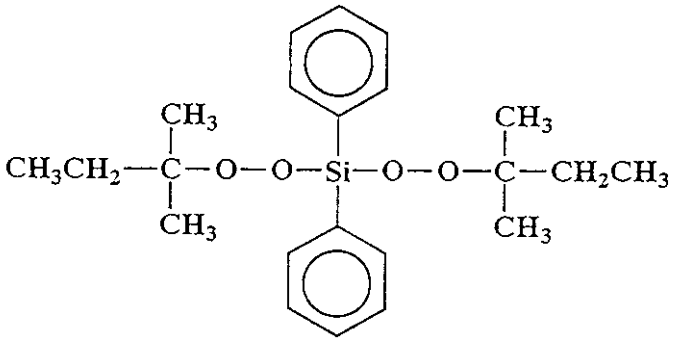
【化３８】

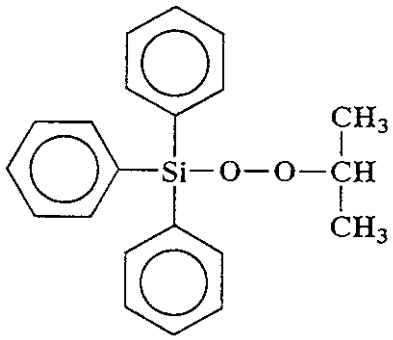


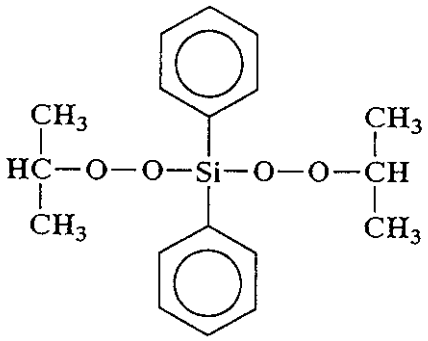


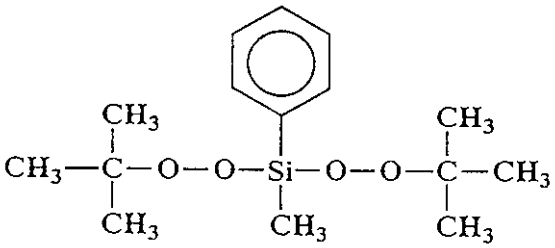


【０１１８】
【化３９】

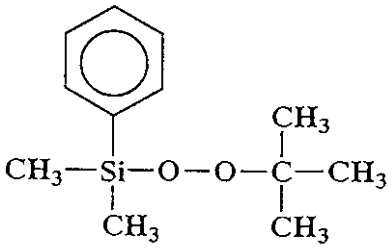


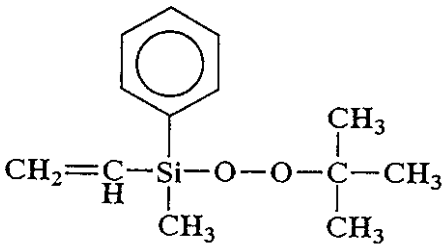


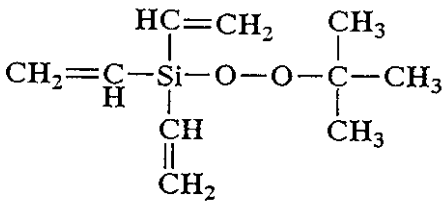


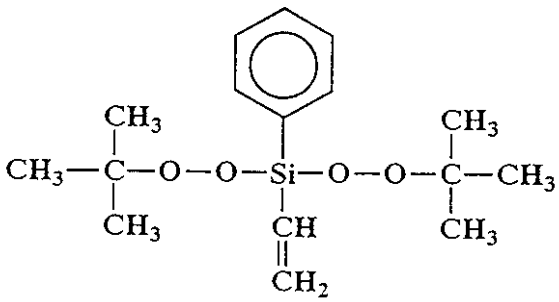


【０１１９】
【化４０】

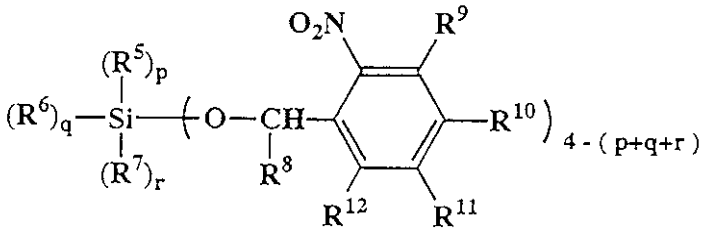








【０１２０】
前記o-ニトロベンジルオキシ基を有するケイ素化合物は、下記一般式で表わすことができる。
【０１２１】
【化４１】

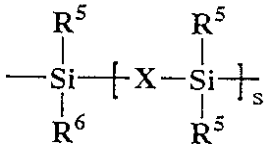


【０１２２】
（式中、R^5 、R^6 およびR^7 は同一であっても異なっていてもよく、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、ビニル基、アリル基、炭素数 1～10の非置換もしくは置換アルキル基、炭素数 1～10のアルコキシ基、非置換もしくは置換アリール基、アリールオキシ基また

はシロキシ基を表わし、R^8 は水素原子、炭素数 1～10の非置換もしくは置換アルキル基、フェニル基または置換フェニル基を表わし、R^9 、R^{10}、R^{11}およびR^{12}は同一であっても異なっていてもよく、それぞれ、水素原子、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基、メルカプト基、ハロゲン原子、アセチル基、アリル基、炭素数 1～ 5のアルキル基、炭素数 1～ 5のアルコキシ基、非置換もしくは置換アリール基またはアリールオキシ基を表わし、ｐ、ｑおよびｒはそれぞれ 0～ 3の整数であって、かつ 0≦ｐ＋ｑ＋ｒ≦ 3である）
上記一般式において、ハロゲン原子としては、例えば、塩素原子および臭素原子を、炭素数 1～10（または炭素数 1～ 5）の非置換もしくは置換アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、 tert-ブチル基、n-ペンチル基、クロロメチル基、クロロエチル基、フルオロメチル基およびシアノメチル基を、炭素数 1～10（または炭素数 1～ 5）のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基およびn-ブトキシ基を、非置換もしくは置換アリール基としては、例えば、フェニル基、p-メトキシフェニル基、p-クロロフェニル基およびp-トリフルオロメチルフェニル基を、アリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基を、それぞれ挙げることができる。 また、前記o-ニトロベンジルオキシ基を有するケイ素化合物は、o-ニトロベンジルオキシ基を末端基とし、主鎖が次式で表わされる基からなる化合物であってもよい。

【０１２３】

【化４２】



【０１２４】

（式中、ｓは 1以上の整数を表わし、R^5 およびR^6 は同一であっても異なっていてもよく、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、ビニル基、アリル基、炭素数 1～10の非置換もしくは置換アルキル基、炭素数 1～10のアルコキシ基、非置換もしくは置換アリール基、アリールオキシ基またはシロキシ基を表わし、Ｘは酸素原子、アルキレン基またはアリールジイル基を表わす）
前記o-ニトロベンジルオキシ基を有するケイ素化合物の具体的な例としては、トリメチル（o-ニトロベンジルオキシ）シラン、ジメチルフェニル（o-ニトロベンジルオキシ）シラン、ジフェニルメチル（o-ニトロベンジルオキシ）シラン、トリフェニル（o-ニトロベンジルオキシ）シラン、ビニルメチルフェニル（o-ニトロベンジルオキシ）シラン、t-ブチルメチルフェニル（o-ニトロベンジルオキシ）シラン、トリエチル（o-ニトロベンジルオキシ）シラン、トリ（2-クロロエチル）-o- ニトロベンジルオキシシラン、トリ（p-トリフルオロメチルフェニル-o- ニトロベンジルオキシ）シラン、トリメチル［α- （o-ニトロフェニル）-o- ニトロベンジルオキシ］シラン、ジメチルフェニル［α- （o-ニトロフェニル）-o- ニトロベンジルオキシ］シラン、メチルフェニルジ［α- （o-ニトロフェニル）-o- ニトロベンジルオキシ］シラン、トリフェニル（α- エチル-o- ニトロベンジルオキシ）シラン、トリメチル（3-メチル-2- ニトロベンジルオキシ）シラン、ジメチルフェニル（3,4,5-トリメトキシ-2- ニトロベンジルオキシ）シラン、トリフェニル（4,5,6-トリメトキシ-2- ニトロベンジルオキシ）シラン、ジフェニルメチル（5-メチル-4- メトキシ-2- ニトロベンジルオキシ）シラン、トリフェニル（4,5-ジメチル-2- ニトロベンジルオキシ）シラン、ビニルメチルフェニル（4,5-ジクロロ-2- ニトロベンジルオキシ）シラン、トリフェニル（2,6-ジニトロベンジルオキシ）シラン、ジフェニルメチル（2,4-ジニトロベンジルオキシ）シラン、トリフェニル（3-メトキシ-2- ニトロベンジルオキシ）シラン、ビニルメチルフェニル（3,4-ジメトキシ-2- ニトロベンジルオキシ）シラン、ジメチルジ（o-ニトロベンジルオキシ）シラン、メチルフェニルジ（o-ニトロベンジルオキシ）シラン、ビニルフェニルジ（o-ニトロベンジルオキシ）シラン、t-ブチルフェニルジ

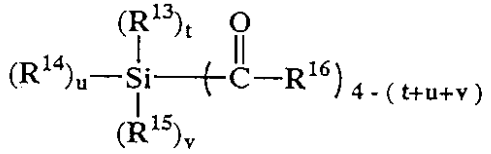
（o-ニトロベンジルオキシ）シラン、ジエチルジ（o-ニトロベンジルオキシ）シラン、2-クロロエチルフェニルジ（o-ニトロベンジルオキシ）シラン、ジフェニルジ（o-ニトロベンジルオキシ）シラン、ジフェニルジ（3-メトキシ-2- ニトロベンジルオキシ）シラン、ジフェニルジ（3,4-ジメトキシ-2- ニトロベンジルオキシ）シラン、ジフェニルジ（2,6-ジニトロベンジルオキシ）シラン、ジフェニルジ（2,4-ジニトロベンジルオキシ）シラン、メチルトリ（o-ニトロベンジルオキシ）シラン、フェニルトリ（o-ニトロベンジルオキシ）シラン、p-ビス（o-ニトロベンジルオキシジメチルシリル）ベンゼン 1,1,3,3- テトラフェニル-1,3- ジ（o-ニトロベンジルオキシ）ジシロキサン、1,1,3,3,5,5-ヘキサフェニル-1,5- ジ（o-ニトロベンジルオキシ）トリシロキサン、およびＳｉＣｌ含有シリコーン樹脂とo-ニトロベンジルアルコールとの反応により生成するケイ素化合物を挙げることができる。

【０１２５】

前記α- ケトシリル基を有するケイ素化合物は、下記一般式で表わすことができる。

【０１２６】

【化４３】



【０１２７】

（式中、R^{13}、R^{14}、R^{15}およびR^{16}は同一であっても異なっていてもよく、各々、水素原子、ビニル基、アリル基、炭素原子数 1～10のアルキル基、炭素原子数 1～10のアルコキシ基、アリール基またはアリールオキシ基を表わし、ｔ、ｕ、ｖはそれぞれ 0～ 3の整数であって、かつ $1 \leqq t+u+v \leqq 3$である）

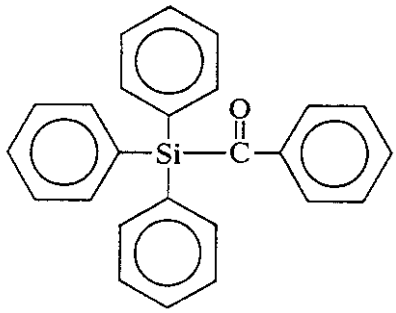
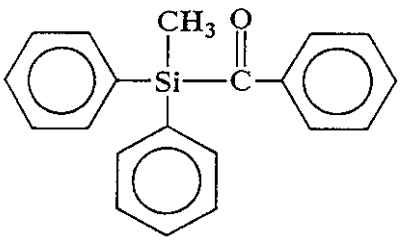
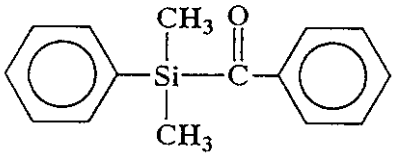
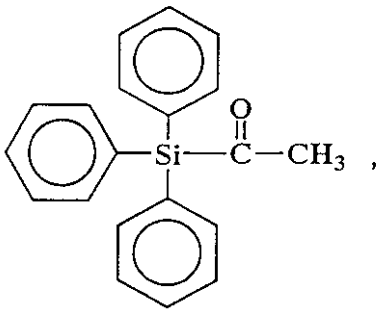
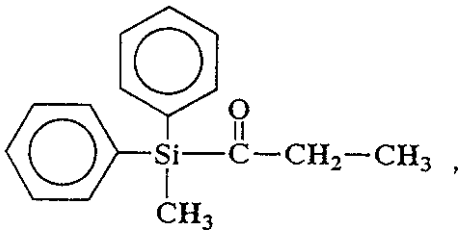
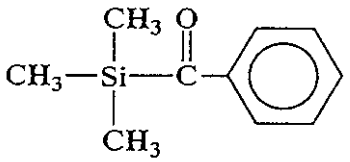
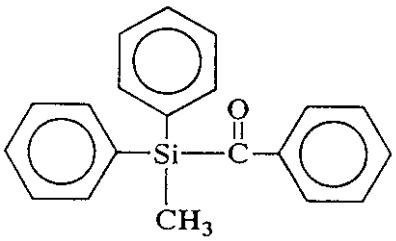
上記一般式において、炭素数 1～10のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、 tert-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基およびn-オクチル基を、炭素数 1～10のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、n-ブトキシ基、 tert-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-ヘプチルオキシ基およびn-オクチルオキシ基を、アリール基としては、例えば、フェニル基およびナフチル基を、アリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基およびナフチルオキシ基を、それぞれ挙げることができる。なお、これらの基は、場合によってはハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メトキシ基等の置換基を有していてもよい。

【０１２８】

前記α- ケトシリル基を有するケイ素化合物のより具体的な例としては、下記式で表わされる化合物を挙げることができる。

【０１２９】

【化４４】


,

,

,

,

,

,

,

【０１３０】
上述の光照射によってシラノールを発生するケイ素化合物は、組成物中に１種もしくは２種以上が混合して用いられ、その添加配合量は、組成物中のエポキシ樹脂に対して通常 0.1～20重量％、好ましくは 1～10重量％である。配合量が 0.1重量％未満である場合には、前記一般式（Ｉ）、（II）または（III ）で表わされる化合物の分解温度を十分に下げることが困難になる。また、20重量％を越えて用いることは可能ではあるが、コスト高や触媒成分の分解生成物が問題となる場合があり、好ましくはない。

【０１３１】
この発明によるエポキシ樹脂組成物においては、前記光照射により酸もしくはシラノール等の酸性物質を発生する化合物に加えて、光増感剤を用いてさらに硬化を促進することもできる。光増感剤は、前記化合物の光増感が可能なものであればいかなるものでもよく、使用する化合物の種類や光源等に応じて適宜選択される。具体的には、例えば、芳香族炭化水素およびその誘導体、ベンゾフェノンおよびその誘導体、o-ベンゾイル安息香酸エステルおよびその誘導体、アセトフェノンおよびその誘導体、ベンゾイン並びにベンゾインエーテルおよびその誘導体、キサントンおよびその誘導体、チオキサントンおよびその誘

導体、ジスルフィド化合物、キノン系化合物、ハロゲン化炭化水素含有化合物並びにアミン類を光増感剤として用いることができる。

【０１３２】

より具体的には、芳香族炭化水素およびその誘導体の例として、ベンゼン、ベンゼン-d_6、トルエン、p-キシレン、フルオロベンゼン、クロロベンゼン、ブロモベンゼン、ヨードベンゼン、ナフタレン、1-メチルナフタレン、2-メチルナフタレン、1-フルオロナフタレン、1-クロロナフタレン、2-クロロナフタレン、1-ブロモナフタレン、2-ブロモナフタレン、1-ヨードナフタレン、2-ヨードナフタレン、1-ナフトール、2-ナフトール、ビフェニル、フルオレン、p-テルフェニル、アセナフテン、p-クアテルフェニル、トリフェニレン、フェナントレン、アズレン、フルオランテン、クリセン、ピレン、1,2-ベンズピレン、アントラセン、1,2-ベンズアントラセン、 9,10-ジクロロアントラセン、 9,10-ジブロモアントラセン、 9,10-ジフェニルアントラセン、ペリレン、テトラセンおよびペンタセンを挙げることができる。

【０１３３】

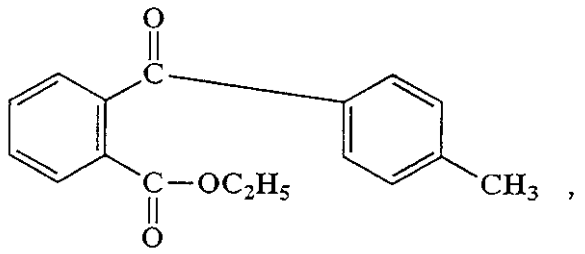
ベンゾフェノンおよびその誘導体の例としては、ベンゾフェノン、2,4-ジメチルベンゾフェノン、2,4-ジクロロベンゾフェノンおよび 4,4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノンを挙げることができる。

【０１３４】

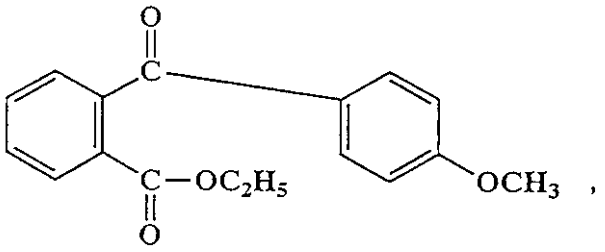
o-ベンゾイル安息香酸エステルおよびその誘導体の例としては、o-ベンゾイル安息香酸メチルエステル、o-ベンゾイル安息香酸エチルエステル、o-ベンゾイル安息香酸フェニルエステルおよび下記式で表わされる化合物を挙げることができる。

【０１３５】

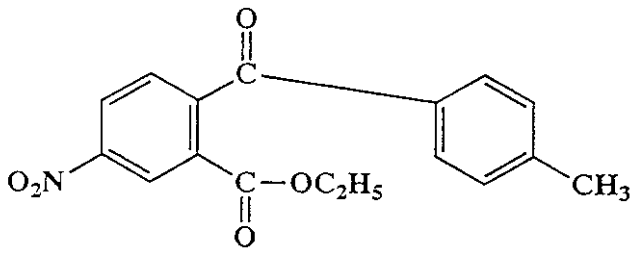
【化４５】



，



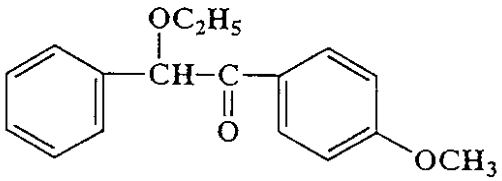
，



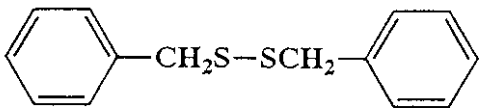
【０１３６】

アセトフェノンおよびその誘導体の例としては、アセトフェノン、4-メチルアセトフェノン、3-メチルアセトフェノンおよび3-メトキシアセトフェノンを挙げることができる。

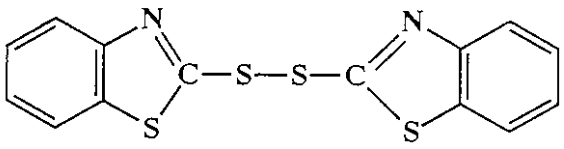
【０１３７】
ベンゾイン並びにベンゾインエーテルおよびその誘導体の例としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインn-ブチルエーテル、ベンゾイントリフェニルシリルエーテルおよび
【化４６】



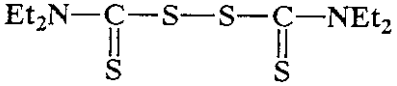
【０１３８】
を挙げることができる。
【０１３９】
キサントンおよびその誘導体の例としては、キサントン、2,4-ジメチルキサントンおよび2,4-ジクロロキサントンを挙げることができる。
【０１４０】
チオキサントンおよびその誘導体の例としては、チオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントンおよび2,4-ジクロロチオキサントンを挙げることができる。
【０１４１】
ジスルフィド化合物の例としては、下記式で表わされる化合物を挙げることができる。
【０１４２】
【化４７】



,

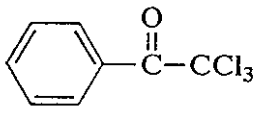
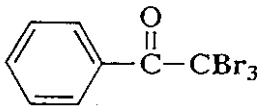
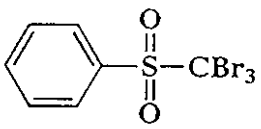
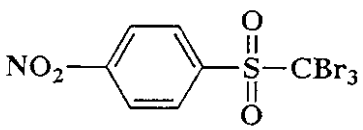
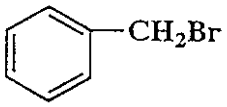
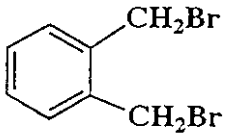
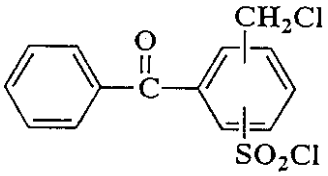
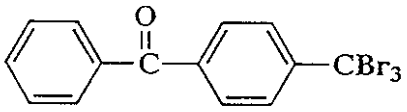
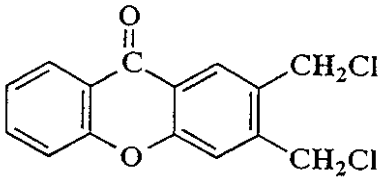
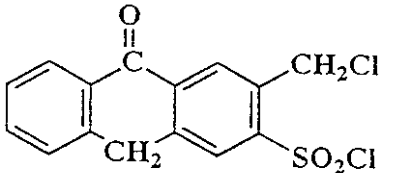


,



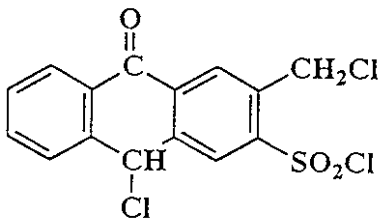
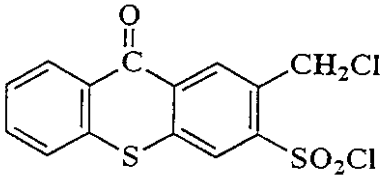
【０１４３】
（ここで、Ｅｔはエチル基を表わし、以下、同様に略記する）
キノン系化合物の例としては、ベンゾキノン、ナフトキノン、アントラキノン、 5,12-ナフタセンジオンおよび2,7-ピレンジオンを挙げることができる。
【０１４４】
ハロゲン化炭化水素含有化合物の例としては、四塩化炭素、ヘキサクロロエタン、四臭化炭素および下記式で表わされる化合物を挙げることができる。

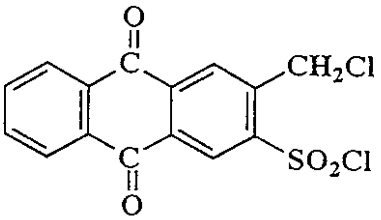
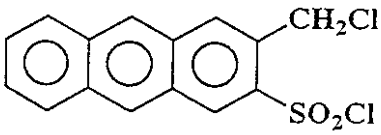
【０１４５】
【化４８】

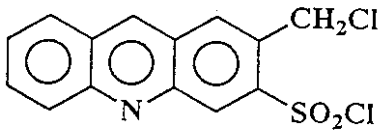
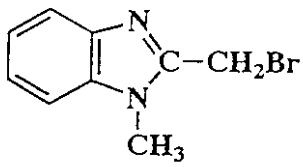

,

,

,

,

,

,

,

,

,

,

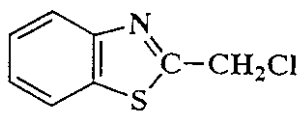
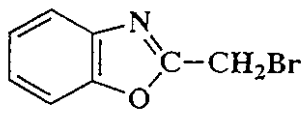
,

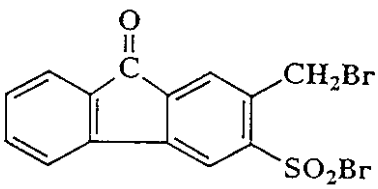
【０１４６】
【化４９】


,

,

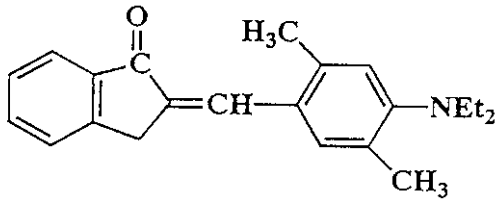

,

,


,

,

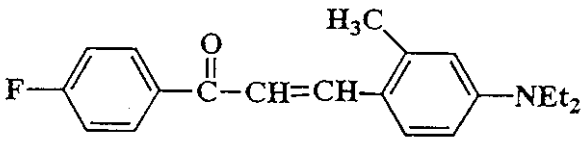

,

,



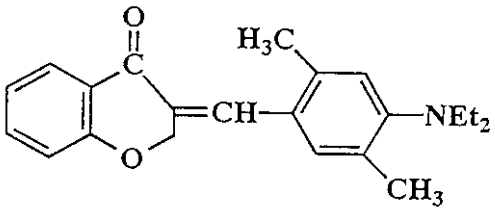
【０１４７】
アミン類の例としては、ジフェニルアミン、カルバゾール、トリフェニルアミンおよび下記式で表わされる化合物を挙げることができる。
【０１４８】
【化５０】



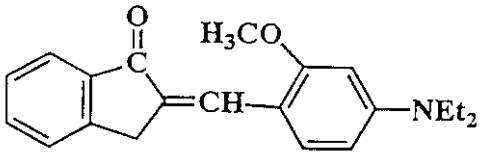
,



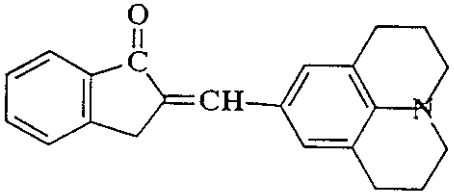
,



,



,

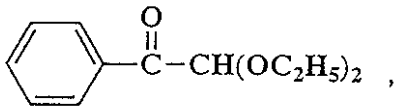
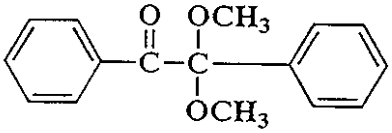
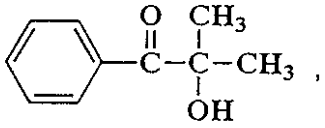
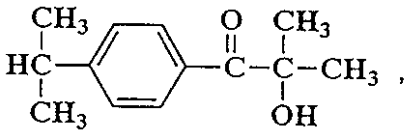
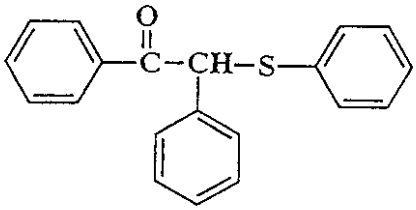
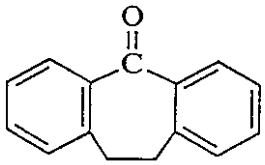
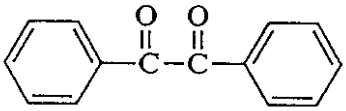


【０１４９】

さらに、上記以外の光増感剤の具体例として、プロピオフェノン、アントロン、ベンズアルデヒド、ブチロフェノン、2-ナフチルフェニルケトン、2-ナフトアルデヒド、2-アセトナフトン、1-ナフチルフェニルケトン、1-アセトナフトン、1-ナフトアルデヒド、フルオレノン、1-フェニル-1,2- プロパンジオン、ベンズニトリル、アセトン、ビアセチル、アクリジンオレンジ、アクリジン、ローダミンＢ、エオシン、フルオレセインおよび下記式で表わされる化合物を挙げることができる。

【０１５０】

【化５１】

【０１５１】
これらの光増感剤は、１種もしくは２種以上で使用することが可能であり、その配合量は、エポキシ樹脂に対して、通常 0.001～10重量％、好ましくは0.01～ 5重量％である。配合量が 0.001重量％未満である場合には、光増感剤を添加した効果が十分に発揮されず、10重量％を越えると硬化物の機械的強度が低下する傾向にある。

【０１５２】
この発明によるエポキシ樹脂組成物が、前記光照射により酸や酸性物質を発生する化合物あるいは光増感剤など、光の照射により硬化を促進する化合物を含有する場合には、樹脂組成物を硬化する際に光を照射する。この光の波長は含有される化合物や組成物の組成によって異なるが、通常 180～ 700ｎｍであり、とりわけ紫外線は有効である。

【０１５３】
また、光源としては、通常光硬化用に使用されているものであればいかなるものでもよく、例えば、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、カーボンアークランプ、メタルハロゲンランプ、キセノン－水銀ランプ、キセノンランプ、水素放電管、タングステンランプ、ハロゲンランプ、ナトリウム放電管、ネオン放電管、アルゴン放電管、Ｈｅ－Ｎｅレーザー、Ａｒイオンレーザー、N_2 レーザー、Ｃｄイオンレーザー、Ｈｅ－Ｃｄレーザーおよび色素レーザーを挙げることができる。硬化の際には、これらの光源からなる群より選ばれる１種もしくは２種以上が適宜使用される。

【０１５４】
この発明による硬化触媒は、通常 100ないし 250℃で活性化する。したがって、この硬化触媒を含有するこの発明によるエポキシ樹脂組成物の硬化は、上記温度範囲で数分から数時間かけて行なわれる。

【０１５５】
【実施例】
実施例 1～24

下記表１に示す組成を有するエポキシ樹脂組成物を、同じく表１に示す配合量で混合することにより調製した。なお、表中の配合量は重量部で示されており、後続の表においても同様である。得られた各組成物について、 200℃でのゲル化時間、室温での保存安定性、硬化後の機械的強度並びに硬化後の電気絶縁性を測定した。この際、室温での保存安定性としては組成物の粘度が 2倍になるまでの時間を、また、硬化後の機械的強度としては曲げ強度（室温）を、それぞれ測定した。さらに、体積抵抗率および曲げ強度の測定は、実施例 1～12では 200℃、 2時間硬化物を、実施例13～24では 200℃、20分硬化物をそれぞれ用いて行なった。結果を下記表２に示す。

【０１５６】

なお、以下略称で示される各成分の詳細は以下の通りである。

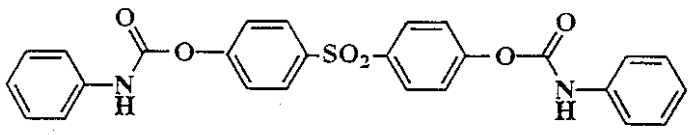
【０１５７】

【化５２】

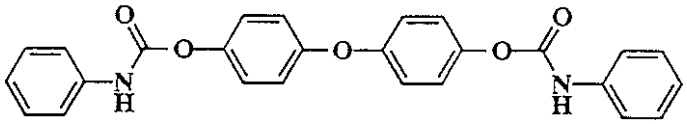
EP1　エピコート828　エピビスタイプエポキシ樹脂
商品名、シェル化学、エポキシ当量190～210

EP2　セロキサイド2021　脂環式エポキシ樹脂
商品名、ダイセル化学、エポキシ当量145

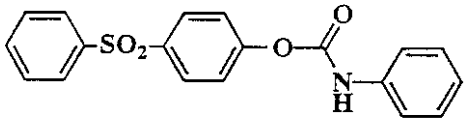
OH1



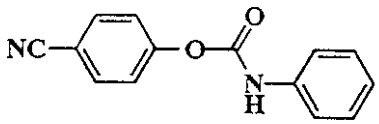
OH2



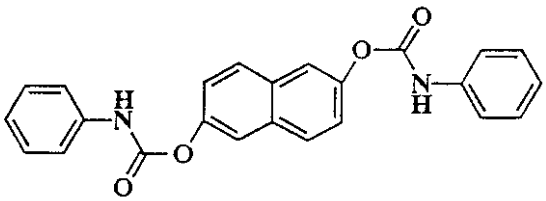
OH3



OH4



OH5



AI1　AIアセチルアセトン錯体

AI2　AIエチルアセトアセテート錯体

AI3　AIサリチルアルデヒド錯体

【０１５８】

【表１】

表 1

実施例	エポキシ樹脂		化合物 (I)、(II)又は (III)					AQ 錯体		
No.	EP1	EP2	OH1	OH2	OH3	OH4	OH5	A11	A12	A13
1	100		5					2		
2	100		5						2	
3	100		5							2
4	100			9				2		
5	100			9					2	
6	100			9						2
7	100				5			2		
8	100				5				2	
9	100				5					2
10	100					2		2		
11	100					2			2	
12	100					2				2
13		100	3					1		
14		100	3						1	
15		100	3							1
16		100		6				1		
17		100		6					1	
18		100		6						1
19		100			4			1		
20		100			4				1	
21		100			4					1
22		100				2		1		
23		100				2			1	
24		100					3			1

【０１５９】
【表２】

表 2

実施例 No.	200 ℃ ゲル化時間 (秒)	保存安定性 (時間)	体積抵抗率* Ω・cm (200℃)	曲げ強度* Kg／mm² (室温)
1	60	3か月以上	2×10^{13}	13
2	53	3か月以上	3×10^{13}	14
3	35	3か月以上	6×10^{13}	14
4	62	3か月以上	2×10^{12}	12
5	44	3か月以上	2×10^{12}	13
6	23	3か月以上	6×10^{12}	13
7	67	3か月以上	2×10^{13}	14
8	50	3か月以上	1×10^{13}	14
9	33	3か月以上	4×10^{13}	12
10	52	3か月以上	2×10^{13}	13
11	50	3か月以上	6×10^{13}	12
12	27	3か月以上	8×10^{13}	12
13	20	3か月以上	5×10^{13}	15
14	18	3か月以上	5×10^{13}	14
15	7	3か月以上	6×10^{13}	15
16	32	3か月以上	4×10^{13}	14
17	23	3か月以上	5×10^{13}	15
18	8	3か月以上	6×10^{13}	16
19	29	3か月以上	7×10^{13}	15
20	21	3か月以上	9×10^{13}	12
21	8	3か月以上	8×10^{13}	14
22	22	3か月以上	7×10^{13}	16
23	11	3か月以上	6×10^{13}	14
24	6	3か月以上	8×10^{13}	15

【０１６０】

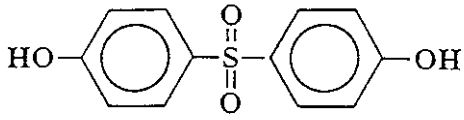
比較例 1～ 3

下記表３に示す組成を有するエポキシ樹脂組成物を、同じく表３に示す配合量で混合することにより調製した。すなわち、ここでは化合物（Ｉ）、（II）または（III ）としてフェノール性水酸基が保護基で保護されていないものを用いた。得られた各組成物について、実施例 1～24と同様の方法で 200℃でのゲル化時間と室温での保存安定性を測定した。結果を下記表４に示す。

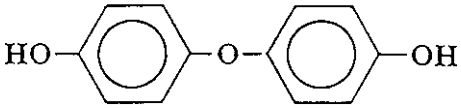
【０１６１】

【化５３】

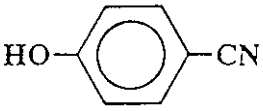
OH01



OH02



OH03



【０１６２】
【表３】

表　３

比較例	エポキシ樹脂	化合物(I), (II)又は(III)			AQ 錯体		
No.	EP1	OH01	OH02	OH03	A11	A12	A13
1	100	4			2		
2	100		7			2	
3	100			1.5			2

【０１６３】
【表４】

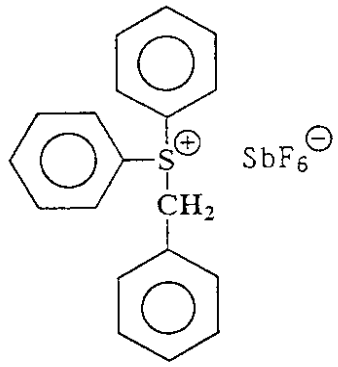
表　４

比較例 No.	200 ℃ゲル化時間 (秒)	保存安定性 (時間)
1	69	2 日
2	42	2 日
3	18	1 日

【０１６４】
表２および表４より明らかなように、この発明によるエポキシ樹脂組成物は、高温で速やかに硬化する硬化特性はそのままに、室温では従来のエポキシ樹脂組成物を遥かに凌ぐ高い保存安定性を有している。また、硬化後も良好な機械的強度および電気絶縁性を示す。
【０１６５】
実施例25
ＥＰ１　100ｇ、ＯＨ１　5ｇ、Ａｌ３　2ｇおよび酸発生剤として下記Ｓ１　0.1ｇを混合した後、 160℃で 2時間加熱し、得られた硬化物の電気絶縁性および曲げ強度を測定した。
【０１６６】
その結果、 200℃での体積抵抗率は $2.5\times10^{11}\Omega\cdot$ｃｍであり、曲げ強度は室温で14ｋｇ／ｍｍであった。

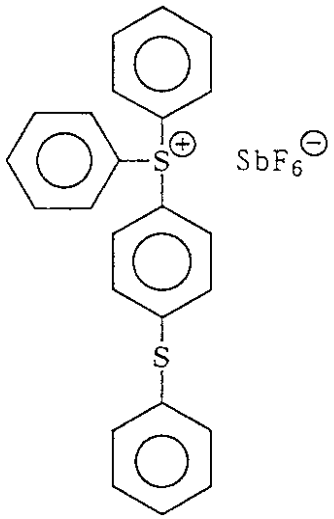
【０１６７】
【化５４】

S1



【０１６８】
比較例 4
ＥＰ1 100ｇおよびＳ1 0.1ｇを混合し、組成物を調製した。この組成物は、 160℃で 2時間加熱しても十分硬化しなかった。
【０１６９】
実施例26
ＥＰ1 100ｇ、ＯＨ1 5ｇ、Ａｌ3 2ｇおよび酸発生剤として下記Ｓ2 0.1ｇを混合し、高圧水銀ランプ（80W／ｃｍ）で30秒間光照射した後、 160℃で 2時間加熱して、得られた硬化物の電気絶縁性および曲げ強度を測定した。
【０１７０】
その結果、 200℃での体積抵抗率は 3×10^{11} Ω・ｃｍであり、曲げ強度は室温で14ｋｇ／ｍｍであった。
【０１７１】
【化５５】

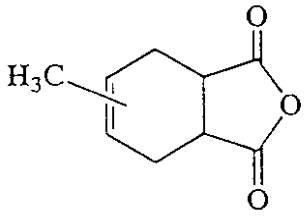
S2



【０１７２】
比較例 5
ＥＰ1 100ｇおよびＳ2 0.1ｇを混合して組成物を調製した。この組成物は、高圧水銀ランプ（80W／ｃｍ）で30秒間光照射した後、 160℃で 2時間加熱しても十分硬化しなかった。
【０１７３】

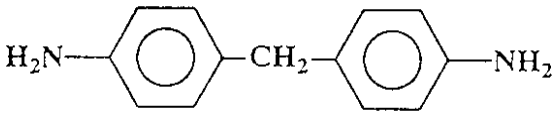
実施例27
ＥＰ１ 100ｇ、酸無水物硬化剤として下記ＡＡ１ 80ｇ、ＯＨ１ 5ｇおよびＡｌ３ 2ｇを混合した後、 200℃で 2時間加熱し、得られた硬化物の電気絶縁性および曲げ強度を測定した。
【０１７４】
その結果、 200℃での体積抵抗率は 9×10^{11}Ω・ｃｍであり、曲げ強度は室温で14ｋｇ／ｍｍであった。
【０１７５】
【化５６】

AA1



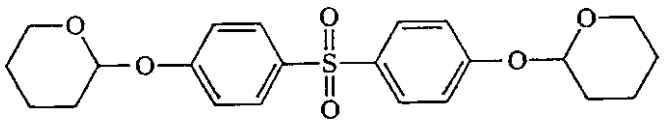
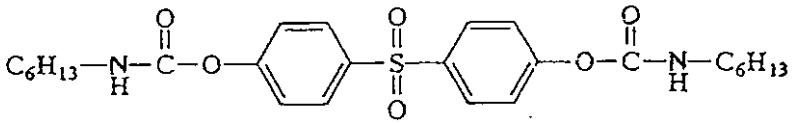
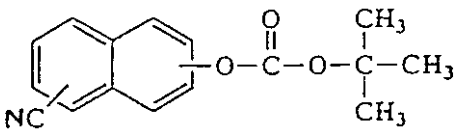
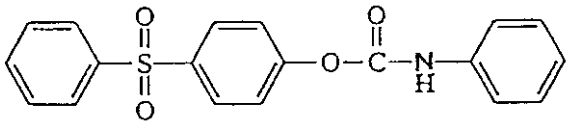
【０１７６】
実施例28
ＥＰ１ 100ｇ、ＯＨ１ 5ｇ、芳香族アミン硬化剤として下記ＤＡＭ 20ｇおよびＡｌ３ 2ｇを混合した後、 200℃で 2時間加熱し、得られた硬化物の電気絶縁性および曲げ強度を測定した。
【０１７７】
その結果、 200℃での体積抵抗率は 9×10^{11}Ω・ｃｍであり、曲げ強度は室温で14ｋｇ／ｍｍであった。
【０１７８】
【化５７】

DAM

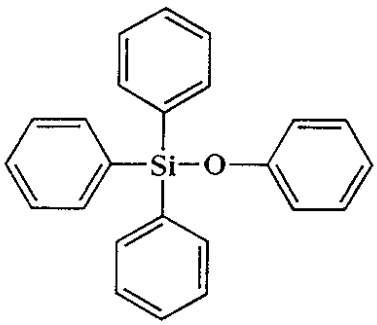


【０１７９】
実施例29
ＥＰ１ 100ｇ、ＯＨ１ 5ｇおよびＡｌ２ 2ｇを混合して組成物を調製した。この組成物の 200℃でのゲル化時間は40秒であった。また、室温で 3か月放置しても粘度の上昇はほとんど見られなかった。
【０１８０】
比較例 6
ＥＰ１ 100ｇ、ジフェニルジメトキシシラン 5ｇおよびＡｌ２ 2ｇを混合して組成物を調製した。この組成物の 200℃でのゲル化時間は20秒であったが、室温で放置することにより、 2か月で粘度が 2倍になった。
【０１８１】
実施例31～34
シェル石油化学社製エポキシ樹脂Ｅｐ828 100ｇ、トリス（エチルアセトアセタト）アルミニウム 1ｇ、および下記表５に各々示す化合物 3ｇを混合して溶解した。次いで、各々の溶液をＴｇ測定用の金型に流し込み、それぞれ 100℃で30分間、 140℃で 1時間および 160℃で 5時間の条件で硬化させて各々のガラス転移点（Ｔｇ）を測定した。
【０１８２】
【表５】

表　５

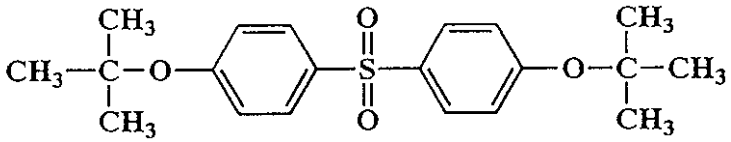
実施例	化合物（Ｉ）、（Ⅱ）又は（Ⅲ）
３１	
３２	
３３	
３４	

【０１８３】
その結果、得られた硬化物のＴｇは全て 125℃であった。
【０１８４】
次に、比較例として、表５に示される化合物の代わりに下記化合物を用いて同様に硬化物を作製し、Ｔｇを測定した。
【０１８５】
【化５８】



【０１８６】
その結果、Ｔｇは 105℃であった。
【０１８７】
以上の結果から明らかなように、この発明による硬化触媒を用いることにより、エポキシ樹脂組成物のＴｇを高めることが可能である。

【０１８８】
実施例35
シェル石油化学社製エポキシ樹脂Ｅｐ807 100ｇ、トリス（エチルアセトアセタト）アルミニウム 1ｇ、および下記構造を有する化合物 3ｇを混合して溶解し、厚さ 1ｍｍの金型に流し込んだ。これを、 100℃で30分間、 160℃で30分間および 180℃で 5時間の条件で硬化させ、硬化物のＴｇを測定した。
【０１８９】
【化５９】



【０１９０】
その結果、Ｔｇは 115℃であった。
【０１９１】
また、上記式で表わされる化合物の代わりに前記実施例31で用いた化合物を用い、他は同様にして硬化物のＴｇを測定した。その結果、Ｔｇは 115℃であった。 さらに、これらの組成物はいずれも、室温で 6か月保存しても粘度の上昇は見られなかった。
【０１９２】
実施例36
シェル石油化学社製エポキシ樹脂Ｅｐ828 80ｇ、ダイセル化学社製セロキサイド2021 20ｇ、トリス（エチルアセトアセタト）アルミニウム 1ｇ、および前記実施例32において用いた化合物（表５を参照） 3ｇを混合して溶解し、Ｔｇ測定用の金型に流し込んだ。これを 120℃で 5時間硬化させたところ、硬化樹脂板を得ることができた。これに対して、前記実施例32において用いた化合物の代わりに、実施例31において用いた化合物（表５を参照）をそれぞれ用いた他は同様にして得たエポキシ樹脂組成物は、同じ条件では十分に硬化し得なかった。なお、これら 3種類の組成物を 1か月間室温で保存したところ、いずれの組成物も粘度上昇は認められなかった。
【０１９３】
この結果から、一般式（III ）で表わされる化合物を含有する硬化触媒を含むエポキシ樹脂組成物が、より低温で硬化し得ることが明らかである。
【０１９６】
【発明の効果】
この発明によるエポキシ樹脂用硬化触媒は、室温程度の温度では触媒活性が現われず、熱、光等の刺激によりその活性を発現する。したがって、このエポキシ樹脂用硬化触媒は、樹脂組成物に配合することにより、樹脂組成物の室温より高い所定の温度以上での優れた硬化特性を維持すると共に、樹脂組成物に室温での高い保存安定性を付与する。すなわち、このエポキシ樹脂用硬化触媒を含有する樹脂組成物は、室温では反応が進行せずに長期に亘り安定であり、加熱や光照射により速やかに反応して硬化する。
【０１９７】
また、この発明によるエポキシ樹脂組成物は、上記硬化触媒を含有しており、室温程度では反応が進行せずに長期に亘る保存が可能な高い保存安定性を有しており、しかも室温より高い所定の温度以上の温度では反応が速やかに進行して硬化する。さらに、硬化後にイオン性物質が残存することなく、硬化物の電気絶縁性および機械的強度に優れている。

フロントページの続き

(72)発明者　御子神　▲ゆき▼公
神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝研究開発センター内

審査官　加賀　直人

(56)参考文献　特開昭６０－２０６８２２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08G 59/00-59/72