

## 明 細 書

発明の名称：

シアン酸エステル化合物及びその製造方法、樹脂組成物、並びに、硬化物  
技術分野

[0001] 本発明は、シアン酸エステル化合物及びその製造方法、前記シアン酸エステル化合物を含む樹脂組成物、並びに、該樹脂組成物の硬化物に関する。

### 背景技術

[0002] シアン酸エステル化合物は、硬化によってトリアジン環を生じ、その高い耐熱性及び優れた電気特性から、構造用複合材料、接着剤、電気用絶縁材料、電気電子部品等、種々の機能性高分子材料の原料として幅広く用いられている。しかしながら、近年これらの応用分野における要求性能の高度化に伴い、機能性高分子材料として求められる諸物性はますます厳しくなっている。かかる物性として、例えば、難燃性、耐熱性、低熱膨張率、低吸水性、低誘電率、低誘電正接、耐候性、耐薬品性、及び、高破壊靱性等が挙げられる。しかしながら、これまでのところ、これらの要求物性は必ずしも満足されてきたわけではない。

[0003] 例えば、半導体パッケージ材料の分野では、基板の薄葉化に伴い、半導体チップと基板材料との間で熱膨張係数のミスマッチから反りが生じるという問題点がある。これを解決する手段として、基板材料に用いられる機能性高分子材料自体に対して、低熱膨張及び高耐熱性を向上させることが求められている。また、プリント配線板の半田付けには、人体及び環境への配慮から、無鉛半田を用いることが促進されている。それに伴う高温でのリフロー工程に耐えうる点からも、機能性高分子材料自体に対して、低熱膨張及び高耐熱性を向上させることが求められている。

[0004] また、機能性高分子材料の難燃性を高める観点から、従来、その機能性高分子材料にハロゲン原子又はリン原子を含有させる場合がある。しかしながら、ハロゲン原子は、燃焼時に環境汚染の恐れのあるハロゲン系ガスを発生

させる可能性があり、且つ最終製品の絶縁性を低下させる。また、リン原子は、難燃性以外の要求物性（耐熱性、耐湿性及び低吸水性等）を低下させる場合が多い。そこで、機能性高分子材料にハロゲン原子及びリン原子を含有させることなく、難燃性を向上させることも求められている。

[0005] 更に、プリント配線板用途等の積層板を製造する場合、まず、機能性高分子材料の前駆体である硬化前のモノマーを、メチルエチルケトン等の溶剤に溶解させてワニス調製した後、これをガラス繊維に含浸させ、乾燥せしめることでプリプレグを作製する。そのため、上記モノマーに対して、溶剤溶解性を向上させることも求められている。

[0006] 半導体封止材料の分野では、電力損失の低減(省エネルギー)を狙い、半導体素子をケイ素(Si)から炭化ケイ素(SiC)等のワイドギャップ半導体へ置き換える検討が盛んに行われている。SiC半導体はSi半導体よりも化学的に安定である為、200℃を超える高温動作が可能となり、装置として小型化も期待されている。これに伴い、封止材料に使用される機能性高分子材料を含む組成物へは、耐熱性、低熱膨張、及び、長期に亘る高温での耐熱性（以下、長期耐熱性）等が求められている。

[0007] 低熱膨張及び耐熱性を備えた、シアン酸エステル化合物単体の硬化物が得られる例として、シアナトフェニル基同士を結合するメチレン基の水素を特定のアルキル基で置換した2官能シアナトフェニルタイプのシアン酸エステル化合物（1, 1-ビス（4-シアナトフェニル）イソブタン）を用いることが提案されている（特許文献1参照）。しかしながら、2官能シアナトフェニルタイプのシアン酸エステル化合物において、シアナトフェニル基同士を結合するメチレン基の水素をアルキル基で置換すると難燃性（高温下での難分解性）は低下してしまう。また、特許文献1には、難燃性及び長期耐熱性に関する記載は一切ない。

[0008] また、低熱膨張及び難燃性を備えた、シアン酸エステル化合物単体の硬化物が得られる例として、アラルキル構造のシアン酸エステル化合物（特許文献2参照）を用いることが提案されている。しかしながら、アラルキル構造

のシアン酸エステル化合物は、溶剤に溶けにくく、取扱いが困難である。

[0009] さらに、難燃性及び／又は耐熱性を備えた、シアン酸エステル化合物単体の硬化物が得られる例として、イソシアヌル酸骨格含有シアン酸エステル化合物（特許文献3参照）、トリアジン骨格含有シアン酸エステル化合物（特許文献4参照）、シアナトフェニル基同士を結合するメチレン基の水素をビスフェニル基で置換した2官能シアナトフェニルタイプのシアン酸エステル化合物（特許文献5参照）、フェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂のシアネート化物（特許文献6参照）を用いること、3官能シアナトフェニルタイプ（トリスフェノールアルカン型）のシアン酸エステル化合物と2官能シアナトフェニルタイプのシアン酸エステル化合物を組み合わせること（特許文献7参照）やビスフェノールA型シアン酸エステル化合物にイミド骨格含有シアン酸エステル化合物を組み合わせること（特許文献8参照）が提案されている。しかしながら、いずれの文献にも、熱膨張率、長期耐熱性及び／又は溶剤溶解性に関する記載は一切ない。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0010] 特許文献1：国際公開第2012／057144号パンフレット

特許文献2：特許第4407823号公報

特許文献3：特許第4654770号公報

特許文献4：特開2012－036114号公報

特許文献5：特許第5104312号公報

特許文献6：国際公開第2013／21869号パンフレット

特許文献7：特許第2613056号公報

特許文献8：特開2010－180147号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0011] 以上のとおり、これまでのところ、溶剤溶解性を有したシアン酸エステル

化合物を用いて、低熱膨張、難燃性及び耐熱性を高次元で備える実用的なシアン酸エステル化合物の硬化物は得られていない。

[0012] 本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであり、熱膨張率が低く、優れた難燃性及び耐熱性を有する硬化物を与えることができ、かつ、優れた溶剤溶解性を有する、新規なシアン酸エステル化合物及びその製造方法、前記シアン酸エステル化合物を含む樹脂組成物、該樹脂組成物の硬化物、前記樹脂組成物を含む、プリプレグ、金属箔張り積層板、樹脂シート、プリント配線板、封止用材料、繊維強化複合材料、及び接着剤を提供することを目的とする。

[0013] また、本発明は、吸水性が低く、吸湿耐熱性及び耐熱性に優れる硬化物を与えることができる樹脂組成物、該樹脂組成物の硬化物、前記樹脂組成物を含む、プリプレグ、金属箔張り積層板、樹脂シート、プリント配線板、封止用材料、繊維強化複合材料、及び接着剤を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

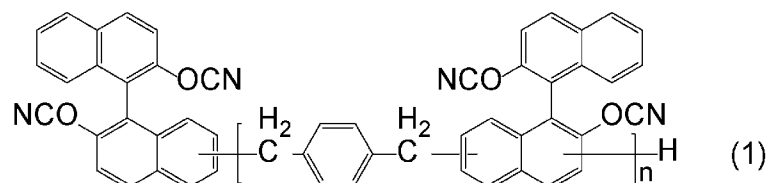
[0014] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した。その結果、ビナフトールアラルキル樹脂をシアネート化して得られるシアン酸エステル化合物、及び該シアン酸エステル化合物を含む樹脂組成物であれば、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0015] 即ち、本発明は以下の通りである。

[1]

下記一般式(1)で表される構造を有する、シアン酸エステル化合物。

[化1]



(式中、nは1以上の整数を表す。)

[2]

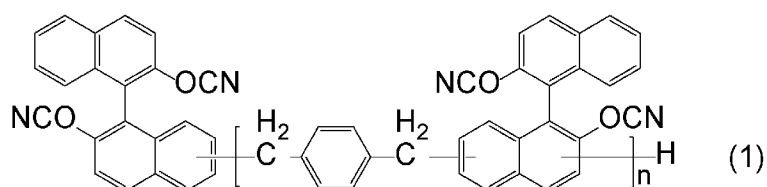
重量平均分子量Mwが、100～5000である、前項[1]に記載のシ

アン酸エステル化合物。

〔3〕

ビナフトールアラルキル樹脂をシアネート化して、下記一般式（1）で表される構造を有するシアン酸エステル化合物（A）を得るシアネート化工程を有する、シアン酸エステル化合物の製造方法。

〔化2〕



（式中、nは1以上の整数を表す。）

〔4〕

前記シアネート化工程前に、パラキシレングリコール及び／又は1,4-ビス（メトキシメチル）ベンゼンと、1,1'-ビ-2-ナフトールと、を酸性触媒の存在下に反応させて、前記ビナフトールアラルキル樹脂を得る工程をさらに有する、前項〔3〕に記載のシアン酸エステル化合物の製造方法。

〔5〕

前項〔1〕又は〔2〕に記載のシアン酸エステル化合物（A）を含む、樹脂組成物。

〔6〕

前記シアン酸エステル化合物以外のシアン酸エステル化合物（B）、マレイミド化合物（C）、フェノール樹脂（D）、エポキシ樹脂（E）、オキセタン樹脂（F）、ベンゾオキサジン化合物（G）、及び重合可能な不飽和基を有する化合物（H）からなる群より選択される1種以上をさらに含む、前項〔5〕に記載の樹脂組成物。

〔7〕

前記シアン酸エステル化合物（A）の含有量が、前記樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対して、1～90質量部である、前項〔5〕又は〔6〕

〕に記載の樹脂組成物。

〔 8 〕

充填材（ 1 ）をさらに含有する、前項〔 5 〕～〔 7 〕のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

〔 9 〕

前記エポキシ樹脂（ E ）が、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、多官能フェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂からなる群より選択される 1 種以上を含む、前項〔 6 〕～〔 8 〕のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

〔 1 0 〕

前記充填材（ 1 ）の含有量が、前記樹脂組成物中の樹脂固形分 1 0 0 質量部に対して、 5 0 ～ 1 6 0 0 質量部である、前項〔 8 〕～〔 9 〕のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

〔 1 1 〕

前項〔 5 〕～〔 1 0 〕のいずれか一項に記載の樹脂組成物を硬化させてなる、硬化物。

〔 1 2 〕

基材と、

該基材に含浸又は塗布された前項〔 5 〕～〔 1 0 〕のいずれか一項に記載の樹脂組成物と、を有する、プリプレグ。

〔 1 3 〕

少なくとも 1 枚以上積層された前項〔 1 2 〕に記載のプリプレグと、  
該プリプレグの片面又は両面に配された金属箔を有する、金属箔張り積層板。

〔 1 4 〕

支持体と、

該支持体の表面に配された前項〔 5 〕～〔 1 0 〕のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含む層を有する、樹脂シート。

〔 1 5 〕

前項〔 5 〕～〔 1 0 〕のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含む絶縁層と、  
該絶縁層の表面に配された導体層と、を有する、プリント配線板。

〔 1 6 〕

前項〔 5 〕～〔 1 0 〕のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含む、封止用材料。

〔 1 7 〕

前項〔 5 〕～〔 1 0 〕のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含む、繊維強化複合材料。

〔 1 8 〕

前項〔 5 〕～〔 1 0 〕のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含む、接着剤。

## 発明の効果

[0016] 本発明によれば、熱膨張率が低く、優れた難燃性及び耐熱性を有する硬化物を与えることができ、かつ、優れた溶剤溶解性を有する、新規なシアン酸エステル化合物及びその製造方法、前記シアン酸エステル化合物を含む樹脂組成物、該樹脂組成物の硬化物、前記樹脂組成物を含む、プリプレグ、金属箔張り積層板、樹脂シート、プリント配線板、封止用材料、繊維強化複合材料、及び接着剤を提供することができる。

[0017] また、本発明によれば、吸水性が低く、吸湿耐熱性及び耐熱性に優れる硬化物を与えることができる樹脂組成物、該樹脂組成物の硬化物、前記樹脂組成物を含む、プリプレグ、金属箔張り積層板、樹脂シート、プリント配線板、封止用材料、繊維強化複合材料、及び接着剤を提供することができる。

## 図面の簡単な説明

[0018] [図1]ビナフトールアラルキル樹脂のGPCチャートを示す。

[図2]実施例1で得られたシアン酸エステル化合物BXAPHCNのGPCチャートを示す。

〔図3〕ピナフトールアラルキル樹脂及び実施例1で得られたシアン酸エステル化合物BXAPHCNのFT-IRチャートを示す。

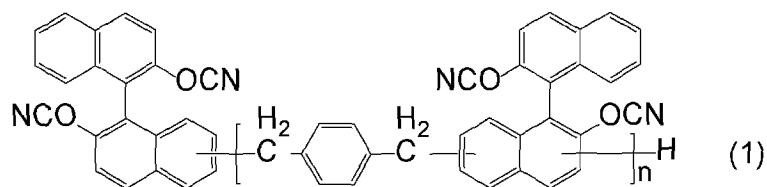
## 発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」という。）について詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。

[0020] [シアン酸エステル化合物]

本実施形態のシアン酸エステル化合物（以下、「シアン酸エステル化合物（A）」ともいう。）は、下記一般式（1）で表される構造を有する。

[173]



(式中、 $n$  は 1 以上の整数を表す。)

[0021] シアン酸エステル化合物（Ａ）の重量平均分子量 $M_w$ は、好ましくは１００～５０００であり、より好ましくは２００～４５００であり、さらに好ましくは２５０～４０００である。シアン酸エステル化合物（Ａ）の重量平均分子量 $M_w$ が上記範囲内であることにより、耐熱性がより向上する傾向にある。重量平均分子量 $M_w$ は、ＧＰＣにより測定することができる。

[0022] nは、1以上の整数であり、好ましくは1～50であり、より好ましくは1～25であり、さらに好ましくは1～15であり、よりさらに好ましくは2～10である。

[0023] [シアン酸エステル化合物 (A) の製造方法]

本実施形態のシアン酸エステル化合物（A）の製造方法は、例えば、ビナフトールアラルキル樹脂をシアネート化して、上記一般式（1）で表される構造を有するシアン酸エステル化合物（A）を得るシアネート化工程を有してもよく、必要に応じて、シアネート化工程前に、パラキシレングリコール及び／又は1，4-ビス（メトキシメチル）ベンゼンと、1，1'-ビ-2

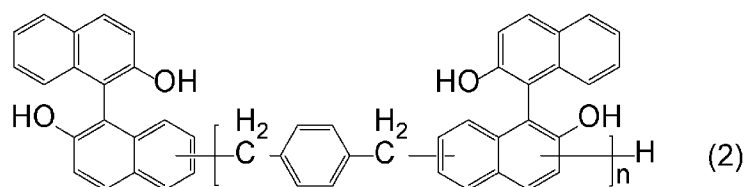
ーナフトールと、を酸性触媒の存在下に反応させて、ビナフトールアラルキル樹脂を得るビナフトールアラルキル樹脂合成工程等をさらに有していてもよい。以下、各工程について詳説する。

[0024] (ナフトールアラルキル樹脂合成工程)

ナフトールアラルキル樹脂合成工程は、パラキシレングリコール又は1,4-ビス(メトキシメチル)ベンゼンと、1,1'-ビ-2-ナフトールと、を酸性触媒の存在下に反応させて、ビナフトールアラルキル樹脂を得る工程である。当該反応は、特開2014-9336号公報等に記載の方法により行うことができる。

[0025] ビナフトールアラルキル樹脂としては、特に限定されないが、例えば、下記一般式(2)で表される化合物が挙げられる。得られるビナフトールアラルキル樹脂は、nが異なる化合物の混合物であってもよい。

[化4]



(式中、nは1以上の整数を表す。)

[0026] ビナフトールアラルキル樹脂の製造に用いられる酸性触媒としては、特に限定されないが、例えば、ノボラック樹脂製造用に通常使用される酸性触媒が挙げられる。具体的には、塩酸、硫酸、リン酸等の鉱酸類；シュウ酸、トルエンスルホン酸、酢酸等の有機酸類；タングステン酸等のヘテロポリ酸；活性白土、無機酸、塩化第二錫、塩化亜鉛、塩化第二鉄等、その他酸性を示す有機、無機酸塩類等が挙げられる。これらは1種類又は2種類以上を組み合わせ用いることができる。

[0027] 酸性触媒の使用量は、1,1'-ビ-2-ナフトール1モルに対し、通常0.005~2.0モルであり、好ましくは0.01~1.1モルである。酸性触媒量が0.005モル以上であることにより、反応の進行が促進され、より低温で反応を進行することができる傾向にある。また、酸性触媒量

が2.0モル以下であることにより、その後の中和・精製等の後処理における処理コストをより抑制できる傾向にある。

[0028] また必要に応じて、上記反応に不活性な溶媒を使用することもできる。該溶媒としては、特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール等のアルコール系溶媒；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；メチルイソブチルケトン、アセトン、シクロペンタノン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒等が挙げられる。これらは1種類又は2種類以上を組み合わせる用いることができる。溶媒を使用する場合、その使用量は、1, 1'-ビー2-ビナフトール100質量部に対し、通常5～500質量部であり、好ましくは10～400質量部である。

[0029] 上記反応における反応温度は、通常0～200℃であり、好ましくは40～150℃である。また、上記反応における反応時間は、通常1～200時間であり、好ましくは5～150時間である。このような反応条件とすることにより、反応の進行がより促進される傾向にある。

[0030] 上記反応において、1, 1'-ビー2-ビナフトールの使用量は、パラキシレングリコールを用いる場合には、パラキシレングリコール1モルに対して、通常1.2～20モル、好ましくは1.5～10モルである。1, 1'-ビー2-ビナフトールの使用量がパラキシレングリコール1モルに対して1.2モル以上であることにより、生成するビナフトールアラルキル樹脂の軟化点がより低くなる傾向にある。また、1, 1'-ビー2-ビナフトールの使用量がパラキシレングリコール1モルに対して、20モル以下であることにより、上記一般式(2)で表される化合物の生成量が多くなりなり、最終的に得られるシアン酸エステル化合物(A)の耐熱性がより向上する傾向にある。

[0031] また、上記反応において1, 4-ビス(メトキシメチル)ベンゼンを用いる場合には、1, 1'-ビー2-ビナフトールの使用量は、1, 4-ビス(メトキシメチル)ベンゼン1モルに対して、通常1.2～20モル、好ましくは1.5～10モルである。1, 1'-ビー2-ビナフトールの使用量が

1, 4-ビス(メトキシメチル)ベンゼン1モルに対して1.2モル以上であることにより、生成するビナフトールアラルキル樹脂の軟化点がより低くなる傾向にある。また、1, 1'-ビ-2-ビナフトールの使用量が1, 4-ビス(メトキシメチル)ベンゼン1モルに対して、20モル以下であることにより、上記一般式(2)で表される化合物の生成量が多くなりなり、最終的に得られるシアネートエステル化合物(A)の耐熱性がより向上する傾向にある。

[0032] 上記反応の具体的な方法としては、特に限定されないが、例えば、パラキシレングリコール及び／又は1, 4-ビス(メトキシメチル)ベンゼンと、1, 1'-ビ-2-ビナフトール(必要により溶媒)の混合物中に対して、酸性触媒を加えて加熱する方法；1, 1'-ビ-2-ビナフトールと酸性触媒(必要により溶媒)の混合物を加熱しているところに、パラキシレングリコール及び／又は1, 4-ビス(メトキシメチル)ベンゼンを徐々に添加する方法が挙げられる。上記反応は、攪拌しながら行ってもよく、空气中又は不活性雰囲気(窒素、ヘリウム、アルゴンなどの)中に行ってもよく、常圧又は加圧下で行ってもよい。なお、反応の進行は、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)、薄層クロマトグラフィー(TLC)等により確認(又は追跡)することができる。

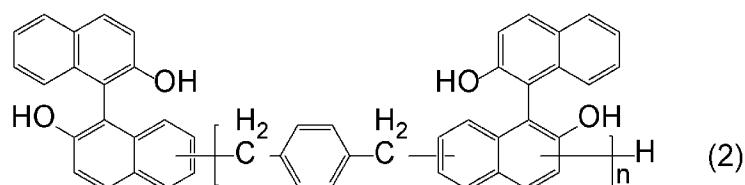
[0033] 反応終了後の反応混合物には、未反応のパラキシレングリコール及び／又は1, 4-ビス(メトキシメチル)ベンゼン、未反応の1, 1'-ビ-2-ビナフトール、酸性触媒、副反応生成物などが含まれている。そのため、慣用の方法、例えば、中和、水洗、濾過、濃縮、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらを組み合わせた分離手段によって分離精製して、ビナフトールアラルキル樹脂を単離してもよい。

[0034] (シアネート化工程)

シアネート化工程は、ビナフトールアラルキル樹脂をシアネート化して、上記一般式(1)で表される構造を有するシアネートエステル化合物(A)を得る工程である。具体的には、下記一般式(2)で表されるビナフトールア

ラルキル樹脂が有するヒドロキシ基をシアネート化して、上記一般式（１）で表される構造を有するシアン酸エステル化合物（Ａ）を得る工程である。なお、シアネート化工程に用いるビナフトールアラルキル樹脂は、 $n$ が異なる化合物の混合物であってもよい。

[化5]



（式中、 $n$ は１以上の整数を表す。）

[0035] シアネート化方法としては、特に制限されず、公知の方法を適用することができる。具体的には、ビナフトールアラルキル樹脂とハロゲン化シアンを、溶媒中で、塩基性化合物存在下で反応させる方法；溶媒中、塩基の存在下で、ハロゲン化シアンが常に塩基より過剰に存在するようにして、ビナフトールアラルキル樹脂とハロゲン化シアンを反応させる方法（米国特許３５５３２４４号）；塩基として３級アミンを用い、これをハロゲン化シアンよりも過剰に用いながら、溶媒の存在下、ビナフトールアラルキル樹脂に３級アミンを添加した後、ハロゲン化シアンを滴下する、或いは、ハロゲン化シアンと３級アミンを併注滴下する方法（特許３３１９０６１号公報）；連続プラグフロー方式で、ビナフトールアラルキル樹脂、トリアルキルアミン及びハロゲン化シアンを反応させる方法（特許３９０５５５９号公報）；ビナフトールアラルキル樹脂とハロゲン化シアンとを、*tert*-アミンの存在下、非水溶液中で反応させる際に副生する*tert*-アンモニウムハライドを、カチオン及びアニオン交換対で処理する方法（特許４０５５２１０号公報）；ビナフトールアラルキル樹脂に対して、水と分液可能な溶媒の存在下で、３級アミンとハロゲン化シアンとを同時に添加して反応させた後、水洗分液し、得られた溶液から２級若しくは３級アルコール類又は炭化水素の貧溶媒を用いて沈殿精製する方法（特許２９９１０５４号公報）；更には、ビナフトールアラルキル樹脂、ハロゲン化シアン、及び３級アミンを、水と有機

溶媒との二相系溶媒中、酸性条件下で反応させる方法（特許5026727号公報）；Ian Hamerton, “Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins,” Blackie Academic & Professionalに記載の方法に従い、ビナフトールアラルキル樹脂の水酸基をシアネート化する方法等が挙げられる。

[0036] 以下、ビナフトールアラルキル樹脂とハロゲン化シアンを、溶媒中で、塩基性化合物存在下で反応させる方法を例に説明する。この場合、反応基質であるビナフトールアラルキル樹脂を、ハロゲン化シアン溶液及び塩基性化合物溶液のいずれかに予め溶解させた後、ハロゲン化シアン溶液と塩基性化合物溶液とを接触させる。

[0037] ハロゲン化シアン溶液と塩基性化合物溶液を接触させる方法（接触方法）としては、攪拌混合させたハロゲン化シアン溶液に塩基性化合物溶液を注下していく方法（A）；攪拌混合させた塩基性化合物溶液にハロゲン化シアン溶液を注下していく方法（B）；ハロゲン化シアン溶液と塩基性化合物溶液を連続的に交互に又は同時に供給していく方法（C）等が挙げられる。方法（A）、方法（B）及び方法（C）の中でも副反応を抑制し、より高純度のシアン酸エステル化合物を高収率で得る観点から、方法（A）が好ましい。

[0038] また、ハロゲン化シアン溶液と塩基性化合物溶液の接触方法は、半回分形式又は連続流通形式のいずれであってもよい。特に方法（A）を用いた場合、ビナフトールアラルキル樹脂が有するヒドロキシ基を残存させずに反応を完結させることができ、かつ、より高純度のシアン酸エステル化合物を高収率で得ることができることから、塩基性化合物を分割して注下することが好ましい。分割回数は特に制限はないが、1～5回が好ましい。また、塩基性化合物の種類としては、1分割ごとに同一でも異なるものでもよい。

[0039] 本実施形態で用いるハロゲン化シアンとしては、特に限定されないが、例えば、塩化シアン及び臭化シアンが挙げられる。ハロゲン化シアンは、シアン化水素又は金属シアニドとハロゲンとを反応させる方法等の公知の製造方

法により得られたハロゲン化シアンを用いてもよいし、市販品を用いてもよい。また、シアン化水素又は金属シアニドとハロゲンとを反応させて得られたハロゲン化シアンを含有する反応液をそのまま用いることもできる。

[0040] 本実施形態のシアネート化工程において、ハロゲン化シアンの使用量は、ビナフトールアラルキル樹脂のヒドロキシ基 1 モルに対して、通常 0.5 ～ 5 モルであり、好ましくは 1.0 ～ 3.5 モルである。ハロゲン化シアンの使用量が上記範囲内であることにより、未反応のビナフトールアラルキル樹脂を減少させることができ、シアン酸エステル化合物の収率がより向上する傾向にある。

[0041] ハロゲン化シアン溶液に用いる溶媒としては、特に限定されないが、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノンなどのケトン系溶媒；*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、イソオクタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、ジメチルセルソルブ、ジグリム、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、テトラエチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル系溶媒；ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン、ブロモベンゼンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒；メタノール、エタノール、イソプロパノール、メチルソルソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコール系溶媒；*N*、*N*-ジメチルホルムアミド、*N*-メチルピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリドン、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン性極性溶媒；アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル系溶媒；ニトロメタン、ニトロベンゼンなどのニトロ系溶媒；酢酸エチル、安息香酸エチルなどのエステル系溶媒；水溶媒が挙げられる。これらは、反応基質に合わせて、1 種類を単独で又は 2 種類以上を組み合わせ用いることができる。

[0042] 本実施形態のシアネート化工程に用いられる塩基性化合物としては、有機塩基及び無機塩基のいずれでも用いることができ、それらのうち 1 種を単独

で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

[0043] 有機塩基としては、特に限定されないが、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリー $n$ -ブチルアミン、トリアミルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ジエチル- $n$ -ブチルアミン、メチルジ- $n$ -ブチルアミン、メチルエチル- $n$ -ブチルアミン、ドデシルジメチルアミン、トリベンジルアミン、トリエタノールアミン、 $N$ ， $N$ -ジメチルアニリン、 $N$ ， $N$ -ジエチルアニリン、ジフェニルメチルアミン、ピリジン、ジエチルシクロヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、1，4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、1，8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1，5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン等の3級アミンが挙げられる。これらの中でも、収率よく目的物を得る等の観点から、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリー $n$ -ブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミンが好ましく、トリエチルアミンがより好ましい。

[0044] 有機塩基の使用量は、ビナフトールアラルキル樹脂のヒドロキシ基1モルに対して、好ましくは0.1～8モルであり、より好ましくは1.0～3.5モルである。有機塩基の使用量が上記範囲内であることにより、未反応のビナフトールアラルキル樹脂を減少させることができ、シアン酸エステル化合物の収率がより向上する傾向にある。

[0045] 無機塩基としては、特に限定されないが、例えば、アルカリ金属の水酸化物が挙げられる。アルカリ金属の水酸化物としては、特に限定されないが、例えば、工業的に一般的に用いられる、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等が挙げられる。このなかでも、安価に入手できる点から、水酸化ナトリウムが特に好ましい。

[0046] 無機塩基の使用量は、ビナフトールアラルキル樹脂のヒドロキシ基1モルに対して、好ましくは1.0～5.0モルであり、より好ましくは1.0～3.5モルである。無機塩基の使用量が上記範囲内であることにより、未反応のビナフトールアラルキル樹脂を減少させることができ、シアン酸エステル化合物の収率がより向上する傾向にある。

- [0047] シアネート化工程の反応において、塩基性化合物は上述した通り、溶媒に溶解させた溶液として用いることができる。溶媒としては、有機溶媒又は水を用いることができる。
- [0048] ビナフトールアラルキル樹脂を塩基性化合物溶液に溶解させる場合、塩基性化合物溶液に用いる溶媒の使用量は、ビナフトールアラルキル樹脂 1 質量部に対して、好ましくは 0.1 ~ 100 質量部であり、より好ましくは 0.5 ~ 50 質量部である。また、ビナフトールアラルキル樹脂を塩基性化合物溶液に溶解させない場合、塩基性化合物溶液に用いる溶媒の使用量は、塩基性化合物 1 質量部に対して、好ましくは 0.1 ~ 100 質量部であり、より好ましくは 0.25 ~ 50 質量部である。
- [0049] 塩基性化合物を溶解させる有機溶媒は、該塩基性化合物が有機塩基の場合に好ましく用いられ、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、ジメチルセルソルブ、ジグリム、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、テトラエチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル系溶媒；ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン、ブロモベンゼンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒；メタノール、エタノール、イソプロパノール、メチルソルソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコール系溶媒；N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリドン、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン性極性溶媒；アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル系溶媒；ニトロメタン、ニトロベンゼンなどのニトロ系溶媒；酢酸エチル、安息香酸エチルなどのエステル系溶媒；シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素系溶媒が挙げられる。有機溶媒は、塩基性化合物、反応基質及び反応に用いられる溶媒に合わせて適宜選択することができる。これらは 1 種類を単独で又は 2 種類以上を組み合わせ用いることができる。

- [0050] 塩基性化合物を溶解させる水は、該塩基性化合物が無機塩基の場合に好ましく用いられ、特に限定されず、水道水であっても、蒸留水であっても、脱イオン水であってもよい。効率良く目的とするシアン酸エステル化合物を得る観点から、不純物の少ない蒸留水及び脱イオン水が好ましい。
- [0051] 塩基性化合物溶液に用いる溶媒が水の場合、界面活性剤として触媒量の有機塩基を用いることが、より十分な反応速度を確保する観点から好ましい。中でも副反応の少ない3級アミンが好ましい。3級アミンとしては、アルキルアミン、アリールアミン、シクロアルキルアミン何れであってもよく、具体的にはトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリーn-ブチルアミン、トリアミルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ジエチル-*n*-ブチルアミン、メチルジ-*n*-ブチルアミン、メチルエチル-*n*-ブチルアミン、ドデシルジメチルアミン、トリベンジルアミン、トリエタノールアミン、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチルアニリン、ジフェニルメチルアミン、ピリジン、ジエチルシクロヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン、及び、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノネンが挙げられる。これらの中でも、水への溶解度の観点、及び、より収率よく目的物が得られる観点から、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリーn-ブチルアミン、及び、ジイソプロピルエチルアミンがより好ましく、トリエチルアミンが特に好ましい。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。
- [0052] 本実施形態のシアネート化工程に用いられる溶媒の総量としては、ビナフトールアラルキル樹脂1質量部に対し、2. 5～100質量部であることがビナフトールアラルキル樹脂をより均一に溶解させ、シアン酸エステル化合物をより効率良く製造する観点から好ましい。
- [0053] 本実施形態のシアネート化工程において、反応液のpHは特に限定されないが、pHが7未満の状態を保持したまま反応させることが好ましい。pHを7未満に抑えることで、イミドカーボネート及びシアン酸エステル化合物

の重合物等の副生成物の生成が抑制されて、効率的にシアン酸エステル化合物を製造できる傾向にある。反応液のpHが7未満の状態を保持するには、酸を反応液に添加する方法が好ましい。シアネート化工程直前のハロゲン化シアン溶液に酸を添加しておくこと、及び、反応中に適宜反応液のpHをpH計で測定しながら反応系に酸を添加し、pH7未満の状態を保持するようにすることがより好ましい。

[0054] その際に用いる酸としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、燐酸等の無機酸；酢酸、乳酸、プロピオン酸等の有機酸が挙げられる。

[0055] 本実施形態のシアネート化工程における反応温度は、イミドカーボネート、シアン酸エステル化合物の重合物、及びジアルキルシアノアミド等の副生成物の生成、反応液の凝結、及び、ハロゲン化シアンとして塩化シアンを用いる場合は塩化シアンの揮発、を抑制する観点から、好ましくは $-20 \sim +5^{\circ}\text{C}$ であり、より好ましくは $-15 \sim 15^{\circ}\text{C}$ であり、さらに好ましくは $-10 \sim 10^{\circ}\text{C}$ である。

[0056] 本実施形態のシアネート化工程における反応圧力は常圧でも加圧でもよい。必要に応じて、反応系内に窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスを通気してもよい。

[0057] また、反応時間は特に限定されないが、上記方法（A）及び方法（B）の場合の注下時間及び上記方法（C）の場合の接触時間は、好ましくは1分～20時間であり、より好ましくは3分～10時間である。更にその後10分～10時間反応温度を保持しながら攪拌させることが好ましい。反応条件を上記のような範囲とすることで、目的とするシアン酸エステル化合物がより経済的に、かつより工業的に得られる傾向にある。

[0058] シアネート化工程における、反応の進行度は、液体クロマトグラフィー又はIRスペクトル法等で分析することができる。また、副生するジシアンやジアルキルシアノアミド等の揮発成分は、ガスクロマトグラフィーで分析することができる。

[0059] 反応終了後は、通常の後処理操作、及び所望により分離・精製操作を行う

ことにより、目的とするシアン酸エステル化合物を単離することができる。具体的には、反応液からシアン酸エステル化合物を含む有機溶媒相を分取し、水洗後、濃縮、沈殿化又は晶析、或いは、水洗後、溶媒置換すればよい。洗浄の際には、過剰のアミン類を除去するため、希薄塩酸などの酸性水溶液を用いる方法も採用できる。十分に洗浄された反応液から水分を除去するために、硫酸ナトリウムや硫酸マグネシウムなどを用いた一般的な方法により乾燥することができる。濃縮及び溶媒置換の際には、シアン酸エステル化合物の重合を抑えるため、減圧下、90℃以下の温度に加熱して有機溶媒を留去する。沈殿化又は晶析の際には、溶解度の低い溶媒を用いることができる。例えば、エーテル系の溶剤やヘキサン等の炭化水素系溶剤又はアルコール系溶剤を反応溶液に滴下、又は逆注下する方法を採用することができる。得られた粗生成物を洗浄するために、反応液の濃縮物や沈殿した結晶をエーテル系の溶剤やヘキサン等の炭化水素系溶剤、又はアルコール系の溶剤で洗浄する方法を採用することができる。反応溶液を濃縮して得られた結晶を再度溶解させた後、再結晶させることもできる。また、晶析は、反応液を単純に濃縮又は冷却することで行ってもよい。

[0060] 得られたシアン酸エステル化合物は、NMR等の公知の方法により同定することができる。シアン酸エステル化合物の純度は、液体クロマトグラフィー又はIRスペクトル法等で分析することができる。シアン酸エステル化合物中のジアルキルシアノアミド等の副生物や残存溶媒等の揮発成分は、ガスクロマトグラフィーで定量分析することができる。シアン酸エステル化合物中に残存するハロゲン化合物は、液体クロマトグラフ質量分析計で同定することができる。また、硝酸銀溶液を用いた電位差滴定又は燃焼法による分解後イオンクロマトグラフィーで定量分析することができる。シアン酸エステル化合物の重合反応性は、熱板法又はトルク計測法によるゲル化時間で評価することができる。

[0061] [樹脂組成物]

本実施形態の樹脂組成物は、上記シアン酸エステル化合物（A）を含み、

必要に応じて、シアン酸エステル化合物（Ａ）以外のシアン酸エステル化合物（Ｂ）、マレイミド化合物（Ｃ）、フェノール樹脂（Ｄ）、エポキシ樹脂（Ｅ）、オキセタン樹脂（Ｆ）、ベンゾオキサジン化合物（Ｇ）、及び／又は、重合可能な不飽和基を有する化合物（Ｈ）等を含んでもよい。また、本実施形態の樹脂組成物は、必要に応じて、重合触媒、充填材（Ｉ）、溶剤、及びその他の成分をさらに含んでもよい。以下、各成分について説明する。

[0062] （シアン酸エステル化合物（Ａ））

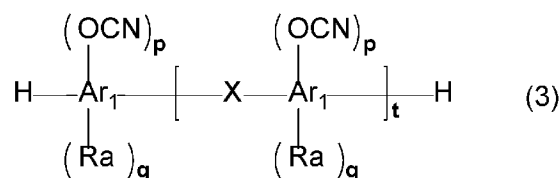
シアン酸エステル化合物（Ａ）を用いることにより、吸水性が低く、吸湿耐熱性及び耐熱性に優れる硬化物を与える樹脂組成物を得ることができる。

[0063] シアン酸エステル化合物（Ａ）の含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分１００質量部に対して、好ましくは１～９０質量部であり、より好ましくは１０～８０質量部であり、さらに好ましくは２０～７０質量部であり、よりさらに好ましくは２５～６５質量部である。シアン酸エステル化合物（Ａ）の含有量が上記範囲内であることにより、得られる硬化物の吸水性がより低く、吸湿耐熱性及び耐熱性がより向上する傾向にある。ここで、「樹脂組成物中の樹脂固形分」とは、特に断りのない限り、後述する溶剤及び充填材を除いた成分をいい、樹脂固形分１００質量部とは、樹脂組成物における溶剤及び充填材を除いた成分の合計が１００質量部であることをいうものとする。

[0064] （シアン酸エステル化合物（Ｂ））

シアン酸エステル化合物（Ｂ）としては、シアン酸エステル化合物（Ａ）以外の化合物であれば特に限定されず、少なくとも１個の水素原子がシアナト基で置換された芳香族基を分子内に有する化合物が好ましい。このようなシアン酸エステル化合物（Ｂ）としては、特に限定されないが、例えば、下記一般式（３）で表されるシアナト基置換芳香族化合物が挙げられる。

[化6]



(式中、 $A_{r1}$ は、各々独立に、置換基を有してもよいフェニレン基、置換基を有してもよいナフチレン基、又は置換基を有してもよいビフェニレン基を表し、 $R_a$ は、各々独立に、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数6～12のアリール基、置換基を有してもよい炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数1～6のアルキル基と炭素数6～12のアリール基とが結合した、置換基を有してもよいアラルキル基、又は炭素数1～6のアルキル基と炭素数6～12のアリール基とが結合した、置換基を有してもよいアルキルアリール基を表し、 $A_{r1}$ は及び $R_a$ における置換基は任意の位置を選択でき、 $p$ は $A_{r1}$ に結合するシアナト基の数を表し、各々独立に1～3の整数であり、 $q$ は $A_{r1}$ に結合する $R_a$ の数を表し、 $A_{r1}$ がフェニレン基のときは $4-p$ 、ナフチレン基のときは $6-p$ 、ビフェニレン基のときは $8-p$ であり、 $t$ は平均繰返し数を表し、0～50の整数であり、 $t$ が異なる化合物の混合物であってもよく、 $X$ は、各々独立に、単結合、炭素数1～50の2価の有機基（水素原子がヘテロ原子に置換されていてもよい）、窒素数1～10の2価の有機基（例えば $-N-R-N-$ （ここで $R$ は有機基を示す））、カルボニル基（ $-CO-$ ）、カルボキシ基（ $-C(=O)O-$ ）、カルボニルジオキサイド基（ $-OC(=O)O-$ ）、スルホニル基（ $-SO_2-$ ）、或いは、2価の硫黄原子又は2価の酸素原子のいずれかを示す。）

[0065] 一般式(3)の $A_{r1}$ におけるフェニレン基、ナフチレン基、又はビフェニレン基中の任意の水素原子は、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、フェノキシ基等のアルコキシ基；シアナト基等で置換されていてもよい。

[0066] 一般式(3)の $R_a$ における炭素数1～6のアルキル基は、直鎖若しくは分枝の鎖状構造、及び、環状構造（例えばシクロアルキル基等）の何れを有していてもよい。このようなアルキル基としては、特に限定されず、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、1-エチルプロピル基、

2, 2-ジメチルプロピル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。また、一般式(3)におけるアルキル基中の任意の水素原子は、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、フェノキシ基等のアルコキシ基；シアナト基等で置換されていてもよい。置換基を有する炭素数1～6のアルキル基としては、特に限定されないが、例えば、トリフルオロメチル基が挙げられる。

[0067] 一般式(3)のR<sub>a</sub>における炭素数6～12のアリール基としては、特に限定されないが、例えば、フェニル基、キシリル基、メシチル基、フェノキシフェニル基、エチルフェニル基、*o*-, *m*-又は*p*-フルオロフェニル基、ジクロロフェニル基、ジシアノフェニル基、トリフルオロフェニル基、メトキシフェニル基、*o*-, *m*-又は*p*-トリル基等が挙げられる。更にアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等が挙げられる。一般式(3)におけるアリール基中の任意の水素原子は、フッ素、塩素等のハロゲン原子；メトキシ基、フェノキシ基等のアルコキシ基；シアナト基；ヒドロキシ基等で置換されていてもよい。置換基を有する炭素数6～12のアリール基としては、特に限定されないが、例えば、フェノール性ヒドロキシ基を少なくとも1個有するアリール基が挙げられる。

[0068] 上記一般式(3)のR<sub>a</sub>における炭素数1～4のアルコキシ基は、鎖状構造、分岐状構造、又は環状構造を有していてもよい。このようなアルコキシ基としては、特に限定されず、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、及び*tert*-ブトキシ基等が挙げられる。上記一般式(3)におけるアルコキシ基中の任意の水素原子は、フッ素、塩素等のハロゲン原子；メトキシ基、フェノキシ基等のアルコキシ基；シアナト基等で置換されていてもよい。

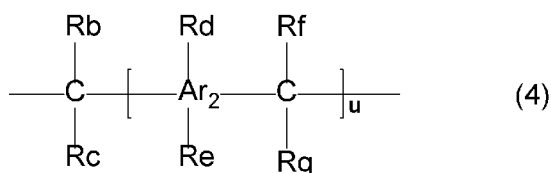
[0069] 一般式(3)のXにおける炭素数1～50の2価の有機基としては、特に限定されないが、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基などのアルキレン基；シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、

トリメチルシクロヘキシレン基などのシクロアルキレン基；ビフェニルイルメチレン基、ジメチルメチレンーフェニレンジメチルメチレン基、フルオレンジイル基、及びフタリドジイル基等の芳香環を有する２価の有機基が挙げられる。２価の有機基中の水素原子は、ヘテロ原子で置換されていてもよい。ヘテロ原子としては、特に限定されず、例えば、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子が挙げられる。また、炭素数１～５０の２価の有機基中の水素原子は、メトキシ基、フェノキシ基等のアルコキシ基、シアナト基等で置換されていてもよい。

[0070] 一般式（３）のXにおける窒素数１～１０の２価の有機基としては、特に限定されないが、例えば、 $-N-R-N-$ で表される基、イミノ基、ポリイミド基等が挙げられる。

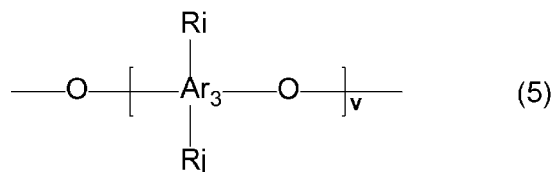
[0071] また、一般式（３）中のXとしては、下記一般式（４）で表される２価の有機基、又は、下記一般式（５）で表される２価の有機基、並びに、下記一般式（６a）、（６b）、（６c）、（６d）、（６e）、（６f）、（６g）、（６h）、（６i）、及び（６j）で表される２価の基からなる群より選ばれる２価の連結基であることが好ましい。

[化7]



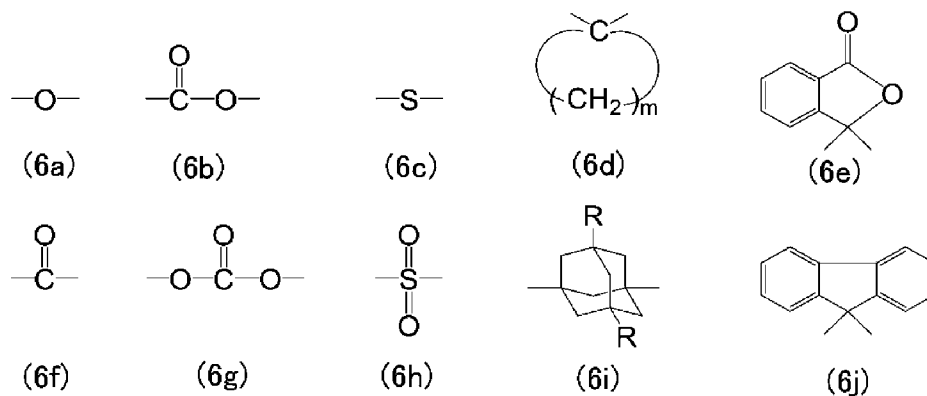
（式中、 $\text{Ar}_2$ は、各々独立に、置換基を有してもよいフェニレン基、置換基を有してもよいナフチレン基、又は置換基を有してもよいビフェニレン基を表し、 $\text{Rb}$ 、 $\text{Rc}$ 、 $\text{Rf}$ 、及び $\text{Rg}$ は、各々独立に、水素原子、置換基を有してもよい炭素数１～６のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数６～１２のアリール基を表し、 $\text{Rd}$ 及び $\text{Re}$ は、各々独立に、水素原子、置換基を有してもよい炭素数１～６のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数６～１２のアリール基、置換基を有してもよい炭素数１～４のアルコキシ基、又はヒドロキシ基のいずれかを示し、 $u$ は０～５の整数を示す。）

[化8]



(式中、 $\text{Ar}_3$ は、各々独立に、置換基を有してもよいフェニレン基、置換基を有してもよいナフチレン基、又は置換基を有してもよいビフェニレン基を表し、 $\text{Ri}$ 及び $\text{Rj}$ は、各々独立に、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数6～12のアリール基、ベンジル基、置換基を有してもよい炭素数1～4のアルコキシ基、ヒドロキシ基、トリフルオロメチル基、又はシアナト基が少なくとも1個置換されたアリール基のいずれかを表し、 $v$ は0～5の整数を示すが、 $v$ が異なる化合物の混合物であってもよい。)

[化9]



(式中、 $m$ は4～7の整数を示す。 $R$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基のいずれかを示す。)

[0072] 一般式(4)の $\text{Ar}_2$ 及び一般式(5)の $\text{Ar}_3$ としては、特に限定されないが、例えば、1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、4,4'-ビフェニレン基、2,4'-ビフェニレン基、2,2'-ビフェニレン基、2,3'-ビフェニレン基、3,3'-ビフェニレン基、3,4'-ビフェニレン基、2,6-ナフチレン基、1,5-ナフチレン基、1,6-ナフチレン基、1,8-ナフチレン基、1,3-ナフチレン基、1,4-ナフチレ

ン基、2，7-ナフチレン基等が挙げられる。

[0073] 一般式(4)のR<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>、R<sup>f</sup>、及びR<sup>g</sup>及び一般式(5)のR<sup>i</sup>及びR<sup>j</sup>におけるアルキル基及びアリール基としては一般式(3)におけるものと同様のものが例示できる。

[0074] 一般式(3)で表されるシアナト置換芳香族化合物の具体例としては、特に限定されないが、例えば、シアナトベンゼン、1-シアナト-2-、1-シアナト-3-、又は1-シアナト-4-メチルベンゼン、1-シアナト-2-、1-シアナト-3-、又は1-シアナト-4-メトキシベンゼン、1-シアナト-2，3-、1-シアナト-2，4-、1-シアナト-2，5-、1-シアナト-2，6-、1-シアナト-3，4-又は1-シアナト-3，5-ジメチルベンゼン、シアナトエチルベンゼン、シアナトブチルベンゼン、シアナトオクチルベンゼン、シアナトノニルベンゼン、2-(4-シアナトフェニル)-2-フェニルプロパン(4- $\alpha$ -クミルフェノールのシアネート)、1-シアナト-4-シクロヘキシルベンゼン、1-シアナト-4-ビニルベンゼン、1-シアナト-2-又は1-シアナト-3-クロロベンゼン、1-シアナト-2，6-ジクロロベンゼン、1-シアナト-2-メチル-3-クロロベンゼン、シアナトニトロベンゼン、1-シアナト-4-ニトロ-2-エチルベンゼン、1-シアナト-2-メトキシ-4-アリルベンゼン(オイゲノールのシアネート)、メチル(4-シアナトフェニル)スルフィド、1-シアナト-3-トリフルオロメチルベンゼン、4-シアナトビフェニル、1-シアナト-2-又は1-シアナト-4-アセチルベンゼン、4-シアナトベンズアルデヒド、4-シアナト安息香酸メチルエステル、4-シアナト安息香酸フェニルエステル、1-シアナト-4-アセトアミノベンゼン、4-シアナトベンゾフェノン、1-シアナト-2，6-ジ-*tert*-ブチルベンゼン、1，2-ジシアナトベンゼン、1，3-ジシアナトベンゼン、1，4-ジシアナトベンゼン、1，4-ジシアナト-2-*tert*-ブチルベンゼン、1，4-ジシアナト-2，4-ジメチルベンゼン、1，4-ジシアナト-2，3，4-トリメチルベンゼン、1，3-ジシアナト-

2, 4, 6-トリメチルベンゼン、1, 3-ジシアナト-5-メチルベンゼン、1-シアナト又は2-シアナトナフタレン、1-シアナト4-メトキシナフタレン、2-シアナト-6-メチルナフタレン、2-シアナト-7-メトキシナフタレン、2, 2'-ジシアナト-1, 1'-ビナフチル、1, 3-, 1, 4-, 1, 5-, 1, 6-, 1, 7-, 2, 3-, 2, 6-又は2, 7-ジシアナトシナフタレン、2, 2'-又は4, 4'-ジシアナトビフェニル、4, 4'-ジシアナトオクタフルオロビフェニル、2, 4'-又は4, 4'-ジシアナトジフェニルメタン、ビス(4-シアナト-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-シアナトフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-シアナト-3-メチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(2-シアナト-5-ビフェニルイル)プロパン、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-シアナト-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-シアナトフェニル)ブタン、1, 1-ビス(4-シアナトフェニル)イソブタン、1, 1-ビス(4-シアナトフェニル)ペンタン、1, 1-ビス(4-シアナトフェニル)-3-メチルブタン、1, 1-ビス(4-シアナトフェニル)-2-メチルブタン、1, 1-ビス(4-シアナトフェニル)-2, 2-ジメチルプロパン、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)ヘキサン、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)-3-メチルブタン、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)-4-メチルペンタン、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)-3, 3-ジメチルブタン、3, 3-ビス(4-シアナトフェニル)ヘキサン、3, 3-ビス(4-シアナトフェニル)ヘプタン、3, 3-ビス(4-シアナトフェニル)オクタン、3, 3-ビス(4-シアナトフェニル)-2-メチルペンタン、3, 3-ビス(4-シアナトフェニル)-2-メチルヘキサン、3, 3-ビス(4-シアナトフェニル)-2, 2-ジメチルペンタン、4, 4-ビス(4

ーシアナトフェニル)ー3ーメチルヘプタン、3, 3ービス(4ーシアナトフェニル)ー2ーメチルヘプタン、3, 3ービス(4ーシアナトフェニル)ー2, 2ージメチルヘキサン、3, 3ービス(4ーシアナトフェニル)ー2, 4ージメチルヘキサン、3, 3ービス(4ーシアナトフェニル)ー2, 2, 4ートリメチルペンタン、2, 2ービス(4ーシアナトフェニル)ー1, 1, 1, 3, 3, 3ーヘキサフルオロプロパン、ビス(4ーシアナトフェニル)フェニルメタン、1, 1ービス(4ーシアナトフェニル)ー1ーフェニルエタン、ビス(4ーシアナトフェニル)ビフェニルメタン、1, 1ービス(4ーシアナトフェニル)シクロペンタン、1, 1ービス(4ーシアナトフェニル)シクロヘキサン、2, 2ービス(4ーシアナトー3ーイソプロピルフェニル)プロパン、1, 1ービス(3ーシクロヘキシルー4ーシアナトフェニル)シクロヘキサン、ビス(4ーシアナトフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4ーシアナトフェニル)ー2, 2ージクロロエチレン、1, 3ービス[2ー(4ーシアナトフェニル)ー2ープロピル]ベンゼン、1, 4ービス[2ー(4ーシアナトフェニル)ー2ープロピル]ベンゼン、1, 1ービス(4ーシアナトフェニル)ー3, 3, 5ートリメチルシクロヘキサン、4ー[ビス(4ーシアナトフェニル)メチル]ビフェニル、4, 4ージシアナトベンゾフェノン、1, 3ービス(4ーシアナトフェニル)ー2ープロペー1ーオン、ビス(4ーシアナトフェニル)エーテル、ビス(4ーシアナトフェニル)スルフィド、ビス(4ーシアナトフェニル)スルホン、4ーシアナト安息香酸ー4ーシアナトフェニルエステル(4ーシアナトフェニルー4ーシアナトベンゾエート)、ビスー(4ーシアナトフェニル)カーボネート、1, 3ービス(4ーシアナトフェニル)アダマンタン、1, 3ービス(4ーシアナトフェニル)ー5, 7ージメチルアダマンタン、1, 3ービス(3ーメチルー4ーシアナトフェニル)ー5, 7ージメチルアダマンタン、3, 3ービス(4ーシアナトフェニル)イソベンゾフランー1(3H)ーオン(フェノールフタレインのシアネート)、3, 3ービス(4ーシアナトー3ーメチルフェニル)イソベンゾフランー1(3H)ーオン(オークレゾールフ

タレインのシアネート)、9, 9'-ビス(4-シアナトフェニル)フルオレン、9, 9'-ビス(4-シアナト-3-メチルフェニル)フルオレン、9, 9'-ビス(2-シアナト-5-ビフェニルイル)フルオレン、トリス(4-シアナトフェニル)メタン、1, 1, 1-トリス(4-シアナトフェニル)エタン、1, 1, 3-トリス(4-シアナトフェニル)プロパン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -トリス(4-シアナトフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼン、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-シアナトフェニル)エタン、テトラキス(4-シアナトフェニル)メタン、2, 4, 6-トリス(N-メチル-4-シアナトアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス(N-メチル-4-シアナトアニリノ)-6-(N-メチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、ビス(N-4-シアナト-2-メチルフェニル)-4, 4'-オキシジフタルイミド、ビス(N-3-シアナト-4-メチルフェニル)-4, 4'-オキシジフタルイミド、ビス(N-4-シアナトフェニル)-4, 4'-オキシジフタルイミド、ビス(N-4-シアナト-2-メチルフェニル)-4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタルイミド、トリス(3, 5-ジメチル-4-シアナトベンジル)イソシアヌレート、2-フェニル-3, 3-ビス(4-シアナトフェニル)フタルイミジン、2-(4-メチルフェニル)-3, 3-ビス(4-シアナトフェニル)フタルイミジン、2-フェニル-3, 3-ビス(4-シアナト-3-メチルフェニル)フタルイミジン、1-メチル-3, 3-ビス(4-シアナトフェニル)インドリン-2-オン、2-フェニル-3, 3-ビス(4-シアナトフェニル)インドリン-2-オン、フェノールノボラック型シアン酸エステル、クレゾールノボラック型シアン酸エステル、トリスフェノールノボラック型シアン酸エステル、フルオレンノボラック型シアン酸エステル、フェノールアラルキル型シアン酸エステル、クレゾールアラルキル型シアン酸エステル、ナフトールアラルキル型シアン酸エステル、ビフェニルアラルキル型シアン酸エステル、フェノール変性キシレンホルムアルデヒド型シアン酸エステル、変性ナフタレンホルムアルデヒド型シアン酸エステル、フェノール

変性ジシクロペンタジエン型シアン酸エステル、ポリナフチレンエーテル構造を有するフェノール型シアン酸エステル。これらの他のシアン酸エステル化合物は1種又は2種以上混合して用いることができる。

- [0075] 上記フェノールノボラック型シアン酸エステル及びクレゾールノボラック型シアン酸エステルとしては、公知の方法により、フェノール、アルキル置換フェノール又はハロゲン置換フェノールと、ホルマリンやパラホルムアルデヒドなどのホルムアルデヒド化合物を、酸性溶液中で反応させて得られた樹脂を、シアネート化したものが挙げられる。
- [0076] 上記トリスフェノールノボラック型シアン酸エステルとしては、ヒドロキシベンズアルデヒドとフェノールとを酸性触媒の存在下に反応させて得られた樹脂を、シアネート化したものが挙げられる。
- [0077] 上記フルオレンノボラック型シアン酸エステルとしては、フルオレノン化合物と9,9-ビス(ヒドロキシアリール)フルオレン類とを酸性触媒の存在下に反応させて得られた樹脂を、シアネート化したものが挙げられる。
- [0078] 上記フェノールアラルキル型シアン酸エステル、クレゾールアラルキル型シアン酸エステル、ナフトールアラルキル型シアン酸エステル、及びビフェニルアラルキル型シアン酸エステルとしては、公知の方法により、 $Ar_2-(CH_2Y)_2$ で表されるようなビスハロゲノメチル化合物とフェノール化合物とを酸性触媒若しくは無触媒で反応させて得られた樹脂、 $Ar_2-(CH_2OR)_2$ で表されるようなビス(アルコキシメチル)化合物や $Ar_2-(CH_2OH)_2$ で表されるようなビス(ヒドロキシメチル)化合物とフェノール化合物を酸性触媒の存在下に反応させて得られた樹脂、又は、芳香族アルデヒド化合物、アラルキル化合物、フェノール化合物とを重縮合させて得られた樹脂を、シアネート化したものが挙げられる。
- [0079] 上記フェノール変性キシレンホルムアルデヒド型シアン酸エステルとしては、公知の方法により、キシレンホルムアルデヒド樹脂とフェノール化合物を酸性触媒の存在下に反応させて得られた樹脂を、シアネート化したものが挙げられる。

[0080] 上記変性ナフタレンホルムアルデヒド型シアン酸エステルとしては、公知の方法により、ナフタレンホルムアルデヒド樹脂とヒドロキシ置換芳香族化合物を酸性触媒の存在下に反応させて得られた樹脂を、シアネート化したものが挙げられる。

[0081] 上記ポリナフチレンエーテル構造を有するフェノール型シアン酸エステルとしては、公知の方法により、フェノール性ヒドロキシ基を1分子中に2つ以上有する多価ヒドロキシナフタレン化合物を、塩基性触媒の存在下に脱水縮合させて得られた樹脂を、シアネート化したものが挙げられる。

[0082] 上記シアン酸エステル化合物（B）の含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対して、好ましくは10～99質量部であり、より好ましくは10～80質量部であり、さらに好ましくは20～70質量部であり、よりさらに好ましくは25～65質量部である。

[0083] （マレイミド化合物（C））

マレイミド化合物（C）としては、1分子中に1個以上のマレイミド基を有する化合物であれば、一般に公知のものを用いることができる。マレイミド化合物としては、特に限定されないが、例えば、*o*-フェニレンビスマレイミド、*m*-フェニレンビスマレイミド、*p*-フェニレンビスマレイミド、*o*-フェニレンビスシトラコニイミド、*m*-フェニレンビスシトラコニイミド、*p*-フェニレンビスシトラコニイミド、4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、ビス（3,5-ジメチル-4-マレイミドフェニル）メタン、ビス（3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル）メタン、ビス（3,5-ジエチル-4-マレイミドフェニル）メタン、2,2'-ビス〔4-（4-マレイミドフェノキシ）フェニル〕プロパン、4-メチル-1,3-フェニレンビスマレイミド、1,6'-ビスマレイミド-（2,2,4-トリメチル）ヘキサン、4,4'-ジフェニルエーテルビスマレイミド、4,4'-ジフェニルスルホンビスマレイミド、1,3-ビス（3-マレイミドフェノキシ）ベンゼン、1,3-ビス（4-マレイミドフェノキシ）ベンゼン、4,4'-ジフェニルメタンビスシトラコニイミド、2,2'-ビス〔

4-（4-シトラコンイミドフェノキシ）フェニル] プロパン、ビス（3, 5-ジメチル-4-シトラコンイミドフェニル）メタン、ビス（3-エチル-5-メチル-4-シトラコンイミドフェニル）メタン、ビス（3, 5-ジエチル-4-シトラコンイミドフェニル）メタン、4, 4-ジフェニルメタンビスマレイミド、3, 3-ジメチル-5, 5-ジエチル-4, 4-ジフェニルメタンビスマレイミド、1, 6-ビスマレイミド-（2, 2, 4-トリメチル）ヘキサン、2, 2-ビス[4-（4-シトラコンイミドフェノキシ）フェニル] プロパン、フェニルメタンマレイミド、ポリフェニルメタンマレイミド、及びこれらマレイミド化合物のプレポリマー、又は上述のマレイミド化合物とアミン化合物とのプレポリマー等が挙げられる。これらのマレイミド化合物は、1種又は2種以上混合して用いることができる。

[0084] マレイミド化合物（C）の含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対して、好ましくは10～99質量部であり、より好ましくは10～80質量部であり、さらに好ましくは20～70質量部であり、よりさらに好ましくは30～60質量部である。

[0085] （フェノール樹脂（D））

フェノール樹脂（D）としては、1分子中に2個以上のヒドロキシ基を有するフェノール樹脂が好ましく、一般に公知のものを用いることができる。フェノール樹脂としては、特に限定されないが、例えば、ビスフェノールA型フェノール樹脂、ビスフェノールE型フェノール樹脂、ビスフェノールF型フェノール樹脂、ビスフェノールS型フェノール樹脂、フェノールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック型フェノール樹脂、グリシジルエステル型フェノール樹脂、アラルキルノボラック型フェノール樹脂、ビフェニルアラルキル型フェノール樹脂、クレゾールノボラック型フェノール樹脂、多官能フェノール樹脂、ナフトール樹脂、ナフトールノボラック樹脂、多官能ナフトール樹脂、アントラセン型フェノール樹脂、ナフタレン骨格変性ノボラック型フェノール樹脂、フェノールアラルキル型フェノール樹脂、ナフトールアラルキル型フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂、

脂、ビフェニル型フェノール樹脂、脂環式フェノール樹脂、ポリオール型フェノール樹脂、リン含有フェノール樹脂、重合性不飽和炭化水素基含有フェノール樹脂、及び水酸基含有シリコン樹脂類が挙げられる。これらのフェノール樹脂は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0086] フェノール樹脂（D）の含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対して、好ましくは10～99質量部であり、より好ましくは10～80質量部であり、さらに好ましくは20～70質量部であり、よりさらに好ましくは30～60質量部である。

[0087] （エポキシ樹脂（E））

エポキシ樹脂（E）としては、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物であれば、一般に公知のものを用いることができる。エポキシ樹脂として、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E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、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、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、キシレンノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、3官能フェノール型エポキシ樹脂、4官能フェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格変性ノボラック型エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂、フェノールアラルキルノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキルノボラック型エポキシ樹脂、アラルキルノボラック型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ポリオール型エポキシ樹脂、リン含有エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ブタジエンなどの二重結合をエポキシ化した化合物、水酸基含

有シリコーン樹脂類とエピクロルヒドリンとの反応により得られる化合物、  
或いはこれらのハロゲン化合物が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は、1種  
又は2種以上混合して用いることができる。これらのエポキシ樹脂は、1種  
を単独で又は2種以上を適宜組み合わせ用いることができる。

[0088] これらのなかでも、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、多官能フェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂からなる群より選択される1種以上が好ましい。このようなエポキシ樹脂(E)を用いることにより、難燃性及び耐熱性がより向上する傾向にある。

[0089] エポキシ樹脂(E)の含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対して、好ましくは10～99質量部であり、より好ましくは10～80質量部であり、さらに好ましくは20～70質量部であり、よりさらに好ましくは25～65質量部である。エポキシ樹脂(E)の含有量が上記範囲内であることにより、得られる硬化物の吸水性がより低く、吸湿耐熱性及び耐熱性がより向上する傾向にある。

[0090] (オキセタン樹脂(F))

オキセタン樹脂(F)としては、一般に公知のものを用いることができる。オキセタン樹脂としては、特に限定されないが、例えば、オキセタン、2-メチルオキセタン、2,2-ジメチルオキセタン、3-メチルオキセタン、3,3-ジメチルオキセタン等のアルキルオキセタン、3-メチル-3-メトキシメチルオキセタン、3,3'-ジ(トリフルオロメチル)パーフルオキセタン、2-クロロメチルオキセタン、ビフェニル型オキセタン、及び3,3-ビス(クロロメチル)オキセタンの他、市販品として例えばOXT-101(東亜合成製商品名)及びOXT-121(東亜合成製商品名)が挙げられる。これらのオキセタン樹脂(F)は、1種又は2種以上混合して用いることができる。

[0091] オキセタン樹脂(F)の含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対して、好ましくは10～99質量部であり、より好ましくは10～8

0質量部であり、さらに好ましくは20～70質量部であり、よりさらに好ましくは30～60質量部である。

[0092] (ベンゾオキサジン化合物 (G))

ベンゾオキサジン化合物 (G) としては、1分子中に2個以上のジヒドロベンゾオキサジン環を有する化合物が好ましく、一般に公知のものを用いることができる。ベンゾオキサジン化合物としては、特に限定されないが、例えば、ビスフェノールA型ベンゾオキサジンであるBA-BXZ (小西化学製商品名) ビスフェノールF型ベンゾオキサジンであるBF-BXZ (小西化学製商品名)、ビスフェノールS型ベンゾオキサジンであるBS-BXZ (小西化学製商品名)、フェノールフタレイン型ベンゾオキサジンが挙げられる。これらのベンゾオキサジン化合物 (G) は、1種又は2種以上混合して用いることができる。

[0093] ベンゾオキサジン化合物 (G) の含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対して、好ましくは10～99質量部であり、より好ましくは10～80質量部であり、さらに好ましくは20～70質量部であり、よりさらに好ましくは30～60質量部である。

[0094] (重合可能な不飽和基を有する化合物 (H))

重合可能な不飽和基を有する化合物 (H) としては、一般に公知のものを用いることができる。重合可能な不飽和基を有する化合物としては、例えば、エチレン、プロピレン、スチレン、ジビニルベンゼン、ジビニルビフェニル等のビニル化合物；メチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート等の1価又は多価アルコールの (メタ) アクリレート類；ビスフェノールA型エポキシ (メタ) アクリレート、ビスフェノールF型エポキシ (メタ) アクリレート等のエポキシ (メタ) アクリ

レート類；ベンゾシクロブテン樹脂、等が挙げられる。これらの重合可能な不飽和基を有する化合物は、1種又は2種以上混合して用いることができる。尚、上記「(メタ)アクリレート」は、アクリレート及びそれに対応するメタクリレートを包含する概念である。

[0095] 重合可能な不飽和基を有する化合物(H)の含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対して、好ましくは10～99質量部であり、より好ましくは10～80質量部であり、さらに好ましくは20～70質量部であり、よりさらに好ましくは30～60質量部である。

[0096] (重合触媒)

本実施形態の樹脂組成物は、必要に応じて、シアン酸エステル化合物(A)、シアン酸エステル化合物(B)、マレイミド化合物(C)、フェノール樹脂(D)、エポキシ樹脂(E)、オキセタン樹脂(F)、ベンゾオキサジン化合物(G)、重合可能な不飽和基を有する化合物(H)の重合触媒として作用する化合物を含んでいてもよい。

[0097] 重合触媒としては、特に限定されないが、例えば、オクチル酸亜鉛、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸銅、アセチルアセトン鉄、オクチル酸ニッケル、オクチル酸マンガン等の金属塩；フェノール、キシレノール、クレゾール、レゾルシン、カテコール、オクチルフェノール、ノニルフェノール等のフェノール化合物；1-ブタノール、2-エチルヘキサノール等のアルコール類；2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール等のイミダゾール類及びこれらのイミダゾール類のカルボン酸もしくはその酸無水類の付加体等の誘導体；ジシアンジアミド、ベンジルジメチルアミン、4-メチル-N,N-ジメチルベンジルアミン等のアミン化合物；ホスフィン系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、ホスホニウム系化合物、ダイホスフィン系化合物等の

リン化合物；エポキシイミダゾールアダクト系化合物；ベンゾイルパーオキサイド、p-クロロベンゾイルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシカーボネート等の過酸化物；又はアゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等が挙げられる。これら重合触媒は市販のものを用いてもよく、市販品としては、例えば、アミキュアPN?23（味の素ファインテクノ社製商品名）、ノバキュアHX?3721（旭化成社製商品名）、フジキュアFX?1000（富士化成工業社製商品名）等が挙げられる。これらの重合触媒は、1種又は2種以上混合して用いることができる。

[0098] 重合触媒の含有量は、樹脂の硬化度や樹脂組成物の粘度等を考慮して適宜調整でき、特に限定されないが、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対して、好ましくは0.005～10質量部である。

[0099] （充填材（I））

本実施形態の樹脂組成物には、必要に応じて、充填材（I）を含んでいてもよい。

[0100] 無機系の充填材としては、特に限定されないが、例えば、タルク、焼成タルク、クレー、焼成クレー、未焼成クレー、カオリン、焼成カオリン、マイカ、Eガラス、Aガラス、NEガラス、Cガラス、Lガラス、Dガラス、Sガラス、MガラスG20、ガラス短繊維（EガラスやTガラス、Dガラス、Sガラス、Qガラスなどのガラス微粉末類を含む。）、中空ガラス、球状ガラス；シリカ、天然シリカ、熔融シリカ、合成シリカ、アモルファスシリカ、アエロジル、中空シリカ、ホワイトカーボン等のケイ酸塩；酸化チタン、アルミナ、ギブサイト、ベーマイト、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム等の酸化物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイト等の炭酸塩；水酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム加熱処理品（水酸化アルミニウムを加熱処理し、結晶水の一部を減じたもの）、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等の水酸化物；硫酸バリウム、硫酸カルシウム、亜硫酸カルシウム等の硫酸塩又は亜硫酸塩；ホウ酸亜鉛、メタホウ酸バ

リウム、ホウ酸アルミニウム、ホウ酸カルシウム、ホウ酸ナトリウム等のホウ酸塩；窒化アルミニウム、窒化ホウ素、凝集窒化ホウ素、窒化ケイ素、窒化炭素等の窒化物；炭化ケイ素等の炭化物；チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム等のチタン酸塩；酸化モリブデン、モリブデン酸亜鉛等のモリブデン化合物；錫酸亜鉛等が挙げられる。

[0101] 有機系の充填材としては、特に限定されないが、例えば、スチレン型、ブタジエン型、アクリル型などのゴムパウダー、コアシェル型のゴムパウダー、シリコーンゴムパウダー、シリコーン複合パウダー、シリコーンレジンパウダー等が挙げられる。

[0102] これらの充填材（１）は、１種を単独で又は２種以上を混合して用いることができる。これらは、その形状（球状あるいは破砕型）、又は大きさの異なるものを混合して充填量を増して使用することもできる。

[0103] 充填材（１）は、予め表面処理されたものであってよい。処理剤としては、特に限定されないが、例えば、官能基含有シラン類、環状オリゴシロキサン類、オルガノハロシラン類、及びアルキルシラザン類が挙げられる。官能基含有シラン類としては、特に限定されないが、例えば、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $N$ - $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシランなどのアミノシラン系化合物； $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシランなどのエポキシシラン系化合物； $\gamma$ -メタアクリロキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリ( $\beta$ -メトキシエトキシ)シランなどのビニルシラン系化合物； $N$ - $\beta$ -( $N$ -ビニルベンジルアミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン塩酸塩などのカチオニックシラン系化合物；フェニルシラン系化合物が挙げられる。これらのなかでも、オルガノハロシラン類及びアルキルシラザン類を用いて球状シリカの表面処理することは、シリカ表面を疎水化するのに好適であり、樹脂組成物中における球状シリカの分散性に優れる点において好ましい。処理剤は、１種を単独で又は２種以上を適宜組み合わせ用いることができる。

[0104] 充填材（１）の含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分１００質量部に対して、好ましくは５０～１６００質量部であり、より好ましくは５０～１２００質量部であり、さらに好ましくは５０～９００質量部であり、よりさらに好ましくは５０～５００質量部であり、さらにより好ましくは５０～３００質量部である。充填材（１）の含有量が上記範囲内であることにより、耐熱性、熱膨張率がより向上する傾向にある。

[0105] （溶剤）

本実施形態の樹脂組成物は、必要に応じて、溶媒を含んでいてもよい。この場合、本実施形態の樹脂組成物は、上述した各成分の少なくとも一部、好ましくは全部が有機溶剤に溶解あるいは相溶した態様（溶液あるいはワニス）として用いることができる。溶媒としては、上述した各成分の少なくとも一部、好ましくは全部を溶解あるいは相溶可能なものであれば特に限定されないが、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のセロソルブ系溶媒；乳酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、ヒドロキシイソ酪酸メチル等のエステル系溶媒；メタノール、エタノール、イソプロパノール、１－エトキシ－２－プロパノール等のアルコール系溶媒；ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等のアミド類；トルエン、キシレン、アニソール等の芳香族系炭化水素等が挙げられる。これらの溶媒は、１種を単独で又は２種以上を混合して用いることができる。

[0106] （その他の成分）

更に、本実施形態の樹脂組成物は、必要に応じて、他の熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、難燃性化合物、硬化触媒、硬化促進剤、着色顔料、消泡剤、表面調整剤、難燃剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光重合開始剤、蛍光増白剤、光増感剤、染料、顔料、増粘剤、滑剤、流動調整剤、分散剤、レベリング剤、光沢剤、重合禁止剤等の公知の添加剤を含有していてもよい。また、必

要に応じて、溶媒を含有していてもよい。これらは一般に使用されているものであれば、特に限定されるものではない。例えば、難燃性化合物としては、4,4-ジブロモビフェニル等の臭素化合物、リン酸エステル、リン酸メラミン、リン含有エポキシ樹脂、メラミンやベンゾグアナミンなどの窒素化合物、オキサジン環含有化合物、シリコン系化合物等が挙げられる。これら任意の添加剤は、1種又は2種以上混合して使用することができる。

[0107] 〔樹脂組成物の製造方法〕

本実施形態の樹脂組成物は、上述した各成分を、公知の手段により混合することにより製造することができる。混合方法としては、特に限定されないが、例えば、高速ミキサー、ナウターミキサー、リボン型ブレンダー、ニーダー、インテンシブミキサー、万能ミキサー、ディゾルバー、スタティックミキサー等を用いる方法が挙げられる。混合の際の、シアノ酸エステル化合物(A)、その他成分、溶媒の添加方法は、特に限定されない。

[0108] 本実施形態の樹脂組成物は、熱や光などによって硬化させることにより硬化物とすることができる。硬化物は、例えば、樹脂組成物を溶融又は溶媒に溶解させた後、型内に流し込み、通常の方法で硬化させることにより得ることができる。熱硬化の場合、硬化温度は、硬化をより進行させ、かつ硬化物の劣化をより抑制する観点から、120℃～300℃の範囲内が好ましい。

[0109] 〔用途〕

本実施形態の樹脂組成物は、該樹脂組成物の硬化物、前記樹脂組成物を含む、プリプレグ、金属箔張り積層板、樹脂シート、プリント配線板、封止用材料、繊維強化複合材料、及び接着剤として種々の用途に用いることができる。例えば、電気・電子材料、工作機械材料、航空材料等の各種用途において、電気絶縁材料、プリント配線板の絶縁層、半導体パッケージ用材料、封止材料、接着剤、積層材料、レジスト、ビルドアップ積層板材料等として、広く且つ有効に利用可能であり、とりわけ、近年の情報端末機器や通信機器などの高集積・高密度化対応のプリント配線板材料として有効に利用可能である。また、本発明の積層板及び金属箔張り積層板等は、低吸水性を有する

だけでなく、吸湿耐熱性や耐熱性にも優れた性能を有するので、その工業的な実用性は極めて高いものとなる。以下、これら各用途について説明する。

[0110] (硬化物)

本実施形態の硬化物は、上記樹脂組成物を硬化させてなるものである。硬化方法としては、特に限定されないが、例えば、加熱すること等が挙げられる。

[0111] (プリプレグ)

本実施形態のプリプレグは、基材と、該基材に含浸又は塗布された上記樹脂組成物と、を有するものである。プリプレグは、上記樹脂組成物を無機繊維基材及び／又は有機繊維基材に含浸又は塗布し、更に必要に応じて乾燥することにより、製造することができる。基材は、プリプレグに要求される性能、例えば、強度、吸水率及び熱膨張係数等に応じて、公知のものを適宜選択して用いることができる。このようなプリプレグは、構造材料として好適に用いることができる。

[0112] 基材を構成する無機繊維としては、特に限定されないが、例えば、Eガラス、Cガラス、Aガラス、Sガラス、Lガラス、Dガラス、Qガラス、UNガラス、NEガラス、Tガラス、及びHガラス、球状ガラス等のガラス繊維；クォーツ等のガラス以外の無機繊維が挙げられる。

[0113] 基材を構成する有機繊維としては、特に限定されないが、例えば、ポリアミド樹脂繊維、芳香族ポリアミド樹脂繊維及び全芳香族ポリアミド樹脂繊維等のポリアミド系樹脂繊維、ポリエステル樹脂繊維、芳香族ポリエステル樹脂繊維及び全芳香族ポリエステル樹脂繊維等のポリエステル系樹脂繊維、ポリイミド樹脂繊維、フッ素樹脂繊維等の合成繊維；クラフト紙、コットンリントー紙、リントーとクラフトパルプの混抄紙等を主成分とする紙等が挙げられる。

[0114] 基材の形状としては、特に限定されないが、例えば、織布、不織布、ローピング、チョップドストランドマット、サーフェシングマット等が挙げられる。基材は、1種を単独で又は2種以上を適宜組み合わせて用いることがで

きる。また、基材の厚みは、特に限定されないが、積層板用途であれば0.01～0.2mmの範囲が好ましく、特に超開繊処理や目詰め処理を施した織布が、寸法安定性の観点から好ましい。さらに、エポキシシラン処理、アミノシラン処理などのシランカップリング剤などで表面処理したガラス織布は吸湿耐熱性の観点から好ましい。また、液晶ポリエステル織布は、電気特性の面から好ましい。

[0115] プリプレグを製造する方法は、本実施形態の樹脂組成物と基材とを組み合わせさせてプリプレグを製造する一般に公知の方法であれば、特に限定されない。例えば、上記樹脂組成物を用いて樹脂ワニスを調製し、基材を樹脂ワニスに浸漬する方法；基材に樹脂ワニスを各種コーターにより塗布する方法；スプレーにより吹き付ける方法等を適用して、プリプレグを製造することができる。これらの中でも、基材を樹脂ワニスに浸漬する方法が好ましい。これにより、基材に対する樹脂組成物の含浸性を向上させることができる。なお、基材を樹脂ワニスに浸漬する場合、通常含浸塗布設備を使用することができる。例えば、樹脂組成物ワニスを無機繊維基材及び／又は有機繊維基材に含浸又は塗布させた後、120～220℃で2～15分程度乾燥させる方法によって、Bステージ化（半硬化）してプリプレグを製造する方法が適用できる。このとき、基材に対する樹脂組成物の付着量、すなわち半硬化後のプリプレグの総量に対する樹脂組成物量（充填材（C）を含む。）は、20～99質量％の範囲であることが好ましい。

[0116] （金属箔張り積層板）

本実施形態の金属箔張り積層板は、少なくとも1枚以上積層された上記プリプレグと、該プリプレグの片面又は両面に配された金属箔を有する。本実施形態の金属箔張り積層板は、プリント配線板として好適に使用することができる。このような金属箔張り積層板は、プリプレグを一枚あるいは複数枚重ね、その片面もしくは両面に銅やアルミニウムなどの金属箔を配置して、積層成形することにより作製することができる。ここで使用する金属箔は、プリント配線板材料に用いられているものであれば、特に限定されないが、

圧延銅箔や電解銅箔等の銅箔が好ましい。また、金属箔の厚みは、好ましくは $2 \sim 70 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $3 \sim 35 \mu\text{m}$ である。成形条件としては、通常のプリント配線板用積層板及び多層板の手法が適用できる。例えば、多段プレス機、多段真空プレス機、連続成形機、オートクレーブ成形機などを使用し、温度 $180 \sim 350^\circ\text{C}$ 、加熱時間 $100 \sim 300$ 分、面圧 $20 \sim 100 \text{ kg/cm}^2$ で積層成形することにより金属箔張り積層板を製造することができる。

[0117] また、上記のプリプレグと、別途作製した内層用の配線板とを組み合わせ、て積層成形することにより、多層板とすることもできる。多層板の製造方法としては、例えば、上述したプリプレグ1枚の両面に $35 \mu\text{m}$ の銅箔を配置し、上記条件にて積層形成した後、内層回路を形成し、この回路に黒化処理を実施して内層回路板を形成し、その後、この内層回路板と上記のプリプレグとを交互に1枚ずつ配置し、さらに最外層に銅箔を配置して、上記条件にて好ましくは真空下で積層成形することにより、多層板を作製することができる。

[0118] (プリント配線板)

本実施形態のプリント配線板は、上記樹脂組成物を含む絶縁層と、該絶縁層の表面に配された導体層と、を有する。以下、プリント配線板の製造方法の一例を示す。まず、上述した金属箔張り積層板を用意する。次に、金属箔張り積層板の表面にエッチング処理を施して内層回路の形成を行い、内層基板を作製する。この内層基板の内層回路表面に、必要に応じて接着強度を高めるための表面処理を行い、次いでその内層回路表面に上述したプリプレグを所要枚数重ね、さらにその外側に外層回路用の金属箔を積層し、加熱加圧して一体成形する。このようにして、内層回路と外層回路用の金属箔との間に、基材及び熱樹脂組成物の硬化物からなる絶縁層が形成された多層の積層板が製造される。次いで、この多層の積層板にスルーホールやバイアホール用の穴あけ加工を施した後、この穴の壁面に内層回路と外層回路用の金属箔とを導通させるめっき金属皮膜を形成し、さらに外層回路用の金属箔にエッ

チング処理を施して外層回路を形成することで、プリント配線板が製造される。

[0119] 上記方法で得られるプリント配線板は、絶縁層と、この絶縁層の表面に形成された導体層とを有し、絶縁層が上述した本実施形態の樹脂組成物を含む構成となる。すなわち、上述した本実施形態のプリプレグ（基材及びこれに含浸又は塗布された本実施形態の樹脂組成物）、上述した本実施形態の金属箔張り積層板の樹脂組成物の層（本発明の樹脂組成物からなる層）が、本実施形態の樹脂組成物を含む絶縁層から構成されることになる。

[0120] （樹脂シート）

本実施形態の樹脂シートは、支持体と、該支持体の表面に配された上記樹脂組成物を含む層を有する。樹脂シートは、ビルドアップ用フィルム又はドライフィルムソルダーレジストとして好適に用いることができる。このような樹脂シートは、樹脂組成物を溶剤に溶解させた溶液を支持体に塗布し乾燥することで得ることができる。

[0121] 支持体としては、特に限定されないが、例えば、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、エチレンテトラフルオロエチレン共重合体フィルム、並びにこれらのフィルムの表面に離型剤を塗布した離型フィルム、ポリイミドフィルム等の有機系のフィルム基材；銅箔、アルミ箔等の導体箔、ガラス板、SUS板、FRP等の板状の無機系のフィルム基材が挙げられる。

[0122] 塗布方法としては、例えば、上記樹脂組成物を溶剤に溶解させた溶液を、バーコーター、ダイコーター、ドクターブレード、ベーカーアプリーケーター等で支持体上に塗布する方法が挙げられる。また、乾燥後に、積層シートから支持体を剥離又はエッチングすることで、単層シート（樹脂シート）とすることもできる。なお、上記の本実施形態の樹脂組成物を溶剤に溶解させた溶液を、シート状のキャビティを有する金型内に供給し乾燥する等してシート状に成形することで、支持体を用いることなく単層シート（樹脂シート）を得ることもできる。

[0123] なお、単層又は積層シートの作製において、溶剤を除去する際の乾燥条件は、特に限定されないが、樹脂組成物中への溶剤の残存と、樹脂組成物の硬化の進行の観点から、20℃～200℃の温度で1～90分間が好ましい。また、単層又は積層シートにおいて、樹脂組成物は溶剤を乾燥しただけの未硬化の状態で使用することもできるし、必要に応じて半硬化（Bステージ化）の状態にして使用することもできる。単層又は積層シートの樹脂層の厚みは、本実施形態の樹脂組成物の溶液の濃度と塗布厚みにより調整することができ、特に限定されないが、一般的には塗布厚みが厚くなると乾燥時に溶剤が残り易くなることから、0.1～500μmが好ましい。

[0124] （封止用材料）

本実施形態の封止用材料は、上記樹脂組成物を含むものであり、その樹脂組成物を用いて製造することができる。封止用材料の製造方法は、一般に公知のものを適宜適用でき、特に限定されない。例えば、上記樹脂組成物と、封止用材料を製造する際に用いられることが知られている各種の添加剤又は溶媒等とを、公知のミキサーを用いて混合することで封止用材料を製造することができる。なお、混合の際の、樹脂組成物、各種添加剤及び溶媒の添加方法は、一般に公知のものを適宜適用でき、特に限定されない。

[0125] （繊維強化複合材料）

本実施形態の繊維強化複合材料は、上記樹脂組成物を含むものであり、その樹脂組成物及び強化繊維を用いて製造することができる。繊維強化複合材料に含まれる強化繊維としては、特に限定されないが、例えば、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、ポロン繊維、PBO繊維、高強力ポリエチレン繊維、アルミナ繊維、及び炭化ケイ素繊維などの繊維を用いることができる。強化繊維の形態や配列については、特に限定されず、織物、不織布、マット、ニット、組み紐、一方向ストランド、ロービング及びチョップド等から適宜選択できる。また、強化繊維の形態としてプリフォーム（強化繊維からなる織物基布を積層したもの、又はこれをステッチ糸により縫合一体化したもの、あるいは立体織物・編組物などの繊維構造物）を適用することもでき

る。

[0126] これら繊維強化複合材料の製造方法として、具体的には、リキッド・コンポジット・モールドイング法、レジン・フィルム・インフュージョン法、フィラメント・ワインディング法、ハンド・レイアップ法、及びプルトルージョン法が挙げられる。これらのなかでも、リキッド・コンポジット・モールドイング法の一つであるレジン・トランスファー・モールドイング法は、金属板、フォームコア及びハニカムコア等、プリフォーム以外の素材を成型型内に予めセットしておくことができることから、種々の用途に対応可能である。そのため、レジン・トランスファー・モールドイング法は、比較的、形状が複雑な複合材料を短時間で大量生産する場合に好ましく用いられる。

[0127] (接着剤)

本実施形態の接着剤は、上記樹脂組成物を含むものであり、その樹脂組成物を用いて製造することができる。接着剤の製造方法は、一般に公知のものを適宜適用でき、特に限定されない。例えば、上記樹脂組成物と、接着剤を製造する際に用いられることが知られている各種の添加剤又は溶媒等とを、公知のミキサーを用いて混合することで接着剤を製造することができる。なお、混合の際の、樹脂組成物、各種添加剤及び溶媒の添加方法は、一般に公知のものを適宜適用でき、特に限定されない。

[0128] 本実施形態の樹脂組成物は、優れた低熱膨張性、難燃性及び耐熱性を有するため、高機能性高分子材料として極めて有用であり、熱的、電氣的及び機械物性に優れた材料として、電気絶縁材料、封止用材料、接着剤、積層材料、レジスト、ビルドアップ積層板材料のほか、土木・建築、電気・電子、自動車、鉄道、船舶、航空機、スポーツ用品、美術・工芸などの分野における固定材、構造部材、補強剤、型どり材等に好ましく使用される。これらの中でも、低熱膨張性、耐燃性及び高度の機械強度が要求される、電気絶縁材料、半導体封止材料、電子部品の接着剤、航空機構造部材、衛星構造部材及び鉄道車両構造部材に好適である。

## 実施例

[0129] 以下、本実施形態を実施例及び比較例により更に詳細に説明する。但し、本発明は以下の実施例により特に限定されるものではない。

[0130] (水酸基含有芳香族化合物のOH基 (g/e q.) 当量の測定)

J I S - K 0 0 7 0 に準拠して、ピリジン-塩化アセチル法によりOH基当量 (g/e q.) を求めた。

[0131] (シアン酸エステル化合物の重量平均分子量M<sub>w</sub>の測定)

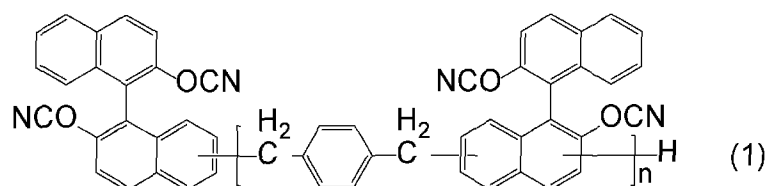
シアン酸エステル化合物 1 g を 1 0 0 g のテトラヒドロフラン (溶媒) に溶解させた溶液 1 0 μL を高速液体クロマトグラフィー (株式会社日立ハイテクノロジーズ社製高速液体クロマトグラフ L a c h r o m E l i t e) に注入し分析を実施した。カラムは東ソー株式会社製 T S K g e l G M H<sub>HR</sub>-M (長さ 3 0 c m × 内径 7 . 8 m m) 2 本、移動相はテトラヒドロフラン、流速は 1 m L / m i n . 、検出器は R I である。重量平均分子量 M<sub>w</sub> は、GPC 法によりポリスチレンを標準物質として求めた。

[0132] [実施例 1]

(ビナフトールアラルキル樹脂のシアン酸エステル化合物 (以下、B X A P H C N と略記する。) の合成)

下記式 (1) で表される B X A P H C N を後述のようにして合成した。

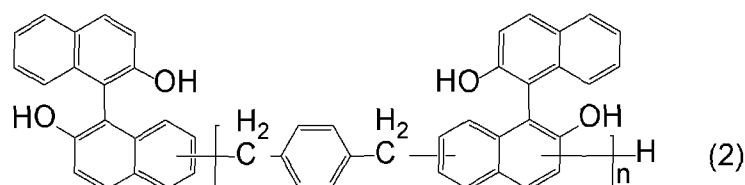
[化10]



[0133] (ビナフトールアラルキル樹脂 (以下、「B X A P H O H」と略記する。) の合成)

まず、下記式 (2) で表される B X A P H O H を合成した。

[化11]



[0134] 具体的には、ピナフトール 71.6 g、パラキシレングリコール 13.8 g、メチルイソブチルケトン 128 g、メタノール 15 g、パラトルエンスルホン酸・一水和物 3.4 g を仕込み、攪拌、溶解後、加熱して、メタノールと生成する水を除きながら、70℃ 1 時間、80℃ 1 時間、100℃ で、2 時間反応させた。その後、110～120℃ で還流状態とし、そのまま 3 時間反応を行った。反応終了後、反応液を 50℃ まで冷却し、水洗を繰り返し、水相が中性になったことを確認した。次いで、有機相を減圧下で濃縮し、BXAPHOH 89 g を得た。得られた BXAPHOH の OH 基当量は 161 g / eq. であった。

[0135] (BXAPHCN の合成)

次に、上記方法で得られた BXAPHOH 40 g (OH 基当量 161 g / eq.) (OH 基換算 0.25 mol) (重量平均分子量 Mw 770 : GPC チャートを図 1 に示す) 及びトリエチルアミン 25.1 g (0.25 mol) (ヒドロキシ基 1 モルに対して 1.0 モル) をジクロロメタン 220 g に溶解させ、これを溶液 1 とした。

[0136] 塩化シアン 24.4 g (0.40 mol) (ヒドロキシ基 1 モルに対して 1.6 モル)、ジクロロメタン 57.0 g、36% 塩酸 37.7 g (0.37 mol) (ヒドロキシ基 1 モルに対して 1.5 モル)、水 188.7 g を混合した。得られた混合液を、攪拌下、液温 -2 ～ -0.5℃ に保ちながら、溶液 1 を 15 分かけて注下した。溶液 1 注下終了後、同温度にて 30 分攪拌した後、トリエチルアミン 27.7 g (0.27 mol) (ヒドロキシ基 1 モルに対して 1.1 モル) をジクロロメタン 27.7 g に溶解させた溶液 (溶液 2) を 10 分かけて注下した。溶液 2 注下終了後、同温度にて 30 分攪拌して反応を完結させた。

[0137] その後反応液を静置して有機相と水相を分離した。得られた有機相を、0.1 N 塩酸 140 mL により洗浄した後、水 140 g で 4 回洗浄した。水洗 4 回目の廃水の電気伝導度は 20  $\mu$ S / cm であり、水による洗浄により、除けるイオン性化合物は十分に除けられたことを確認した。

[0138] 水洗後の有機相を減圧下で濃縮し、最終的に90℃で1時間濃縮乾固させて目的とするシアン酸エステル化合物BXAPHCN（黒色粘性物）を45.5g得た。得られたシアン酸エステル化合物BXAPHCNの質量平均分子量 $M_w$ は2970であった。GPCチャートを図2に示す。また、BXAPHCNのIRスペクトルは $2262\text{ cm}^{-1}$ （シアン酸エステル基）の吸収を示し、且つ、ヒドロキシ基の吸収は示さなかった。IRチャートを図3に示す。BXAPHCNは、メチルエチルエチルケトンに対し、25℃で50質量%以上溶解することが可能であった。

[0139] 〔実施例2〕

（樹脂組成物の調製及び硬化物の作製）

実施例1で得られたシアン酸エステル化合物BXAPHCN50質量部と、2,2-ビス（4-シアナートフェニル）プロパン（三菱ガス化学製商品名skydex）50質量部とを、セパラブルフラスコに投入し、真空ポンプで減圧下、150℃で加熱溶融、攪拌混合した。その後、JIS-K7238-2-2009に記載の型に流し込み、オーブンに入れ、180℃にて3時間、その後、250℃にて3時間加熱することにより硬化させ、1辺100mm、厚さ2mmの硬化物を得た。

[0140] 〔比較例1〕

実施例2において、BXAPHCNを50質量部用いる代わりに、2,2-ビス（4-シアナートフェニル）プロパン（三菱ガス化学製商品名skydex）を100質量部用いたこと以外は、実施例2と同様にして硬化物を得た。なお、2,2-ビス（4-シアナートフェニル）プロパンskydexは、メチルエチルケトンに対し、25℃で50質量%以上溶解することが可能であった。

[0141] 上記のようにして得られた各硬化物の特性を、以下の方法により評価した。評価結果を表1に示す。

[0142] 〔ガラス転移温度（ $T_g$ ）〕

JIS-K7244-3（JIS C6481）に準拠し、動的粘弾性測

定装置（ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン株式会社製 型番「A R 2 0 0 0」）を用い、開始温度 3 0℃、終了温度 4 0 0℃、昇温速度 3℃／分、測定周波数 1 H z の条件にて、硬化物の動的粘弾性を測定し、その際得られた損失弾性率（E''）の最大値をガラス転移温度とした。ガラス転移温度は耐熱性の指標である。

[0143] 〔熱膨張係数〕

J I S - K - 7 1 9 7 - 2 0 1 2 ( J I S C 6 4 8 1 ) に準拠し、熱機械的分析装置（エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製 商品名「T M A / S S 7 1 0 0」）を用い、硬化物の試験片 5 m m × 5 m m × 2 m m、開始温度 3 0℃、終了温度 3 3 0℃、昇温速度 1 0℃／分、加重 0. 0 5 N ( 4 9 m N ) において、膨張・圧縮モードでの熱機械分析を実施し、6 0 ~ 1 2 0℃における 1℃当たりの平均熱膨張量を測定した。

[0144] 〔質量減少率（％）〕

J I S - K 7 1 2 0 - 1 9 8 7 に準拠し、示差熱質量同時測定装置（株式会社リガク製 商品名「サーモプラスエボ T G 8 1 2 0」）を用い、試験片 3 m m × 3 m m × 2 m m、開始温度 4 0℃、終了温度 5 0 0℃、昇温速度 1 0℃／分、窒素雰囲気下において、質量を測定し、5 0 0℃における質量減少率を下式に基づき算出した。

$$\text{質量減少率（％）} = (D - E) / D \times 100$$

D は開始温度での質量を、E は 5 0 0℃での質量を表す。

[0145] ここで、本明細書における難燃性は、熱分解時の残渣量が多いこと、即ち、質量減少率が低いことと定義する。

[0146] [表1]

|        |                                  |       | 実施例 1 | 実施例 2 | 比較例 1 |
|--------|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 配合     | BXAPHCN                          | 質量部   | 100   | 50    | 0     |
|        | 2, 2-ビス<br>(4-シアナト<br>フェニル) プロパン |       | 0     | 50    | 100   |
| モノマー物性 | MEK 溶解度                          | 質量%   | >50   | >50   | >50   |
| 硬化物物性  | Tg                               | ℃     | -     | 310   | 300   |
|        | 熱膨張係数                            | ppm/℃ | -     | 55    | 59    |
|        | 質量減少率                            | %     | -     | 43    | 44    |

[0147] 表1からも明らかなように、本発明のビナフトールアラルキル樹脂のシアン酸エステル化合物は、優れた溶剤溶解性を有し、取扱性にも優れることが確認された。また、本発明のシアン酸エステル化合物を用いた樹脂組成物の硬化物は、従来品のシアン酸エステル化合物を用いたものに比して、熱膨張率が低く、優れた難燃性及び耐熱性を有することが確認された。

[0148] 〔実施例3〕

合成例1により得られたBXAPHCN50質量部、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂（NC-3000-FH、日本化薬（株）製）50質量部、溶融シリカ（SC2050MB、アドマテックス製）100質量部を混合してワニスを得た。このワニスをメチルエチルケトンで希釈し、厚さ0.1mmのEガラス織布に含浸塗工し、150℃で5分間加熱乾燥して、樹脂含有量50質量%のプリプレグを得た。

[0149] 得られたプリプレグを8枚重ねて12μm厚の電解銅箔（3EC-M3-VLP、三井金属鉱業（株）製）を上下に配置し、圧力30kgf/cm<sup>2</sup>、温度220℃で120分間の積層成型を行い、絶縁層厚さ0.8mmの金属箔張り積層板を得た。

[0150] 〔比較例2〕

実施例3において、BXAPHCNを50質量部用いる代わりに、ビスフェノールA型シアン酸エステル化合物（CA210、三菱ガス化学（株）製）を50質量部用いたこと以外は、実施例1と同様にして厚さ0.8mmの金属箔張り積層板を得た。

[0151] 〔比較例3〕

実施例3において、BXAPHCNを50質量部用いる代わりに、フェノールノボラック型シアン酸エステル化合物（Primaset PT-30、ロンザジャパン（株）製）を50質量部用いたこと以外は、実施例1と同様にして厚さ0.8mmの金属箔張り積層板を得た。

[0152] 上記のようにして得られた金属箔張り積層板の特性を、以下の方法により評価した。評価結果を表2に示す。

[0153] 〔ガラス転移温度（T<sub>g</sub>）〕

J I S C 6 4 8 1 に準拠して、動的粘弾性分析装置（ティー・エイ・インストルメント・ジャパン株式会社製 型番DMAQ400）を用い、DMA法によりガラス転移温度を測定した。

## [0154] 〔吸水率〕

30mm×30mmのサンプルを使用し、J I S C 6 4 8 に準拠して、プレッシャーコッカー試験機（平山製作所製、PC-3型）で121℃、2気圧で5時間処理した。処理前後の金属箔張り積層板の重量変化から吸水率を測定した。

## [0155] 〔吸湿耐熱性〕

50mm×50mmのサンプルの片面の半分以外の全銅箔をエッチング除去した試験片を、プレッシャーコッカー試験機（平山製作所製、PC-3型）で121℃、2気圧で5時間処理後、260℃のハンダ中に60秒浸漬した後の外観変化を目視で観察した。4枚の試験片にのうち、膨れが発生した試験片の枚数をカウントした（フクレ発生数／試験数）。

## [0156] [表2]

|         |       | 実施例1 | 比較例1 | 比較例2 |
|---------|-------|------|------|------|
| ガラス転移温度 | (°C)  | 288  | 262  | 280  |
| 吸水率(%)  | 5時間処理 | 0.33 | 0.38 | 0.52 |
| 吸湿耐熱性   | 5時間処理 | 0/4  | 3/4  | 1/4  |

[0157] 表2から明らかなように、本発明の樹脂組成物を用いることで、低吸水性を有するだけでなく、吸湿耐熱性、耐熱性にも優れるプリプレグ及びプリント配線板等を実現できることが確認された。

[0158] 本出願は、2014年12月18日に日本国特許庁へ出願された日本特許出願（特願2014-255801及び特願2014-255802）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

### 産業上の利用可能性

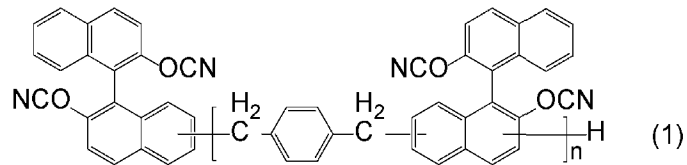
[0159] 本発明のシアン酸エステル化合物は、プリプレグ、金属箔張り積層板、樹脂シート、プリント配線板、封止用材料、繊維強化複合材料、及び接着剤等

の種々の用途に用いることのできる材料として、産業上の利用可能性を有する。

## 請求の範囲

【請求項1】 下記一般式（1）で表される構造を有する、シアン酸エステル化合物。

【化1】

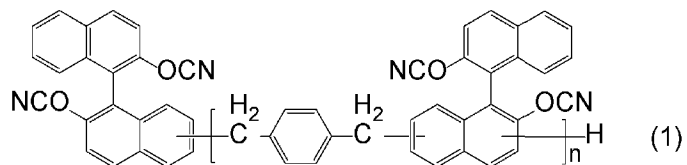


（式中、nは1以上の整数を表す。）

【請求項2】 重量平均分子量Mwが、100～5000である、請求項1に記載のシアン酸エステル化合物。

【請求項3】 ビナフトールアラルキル樹脂をシアネート化して、下記一般式（1）で表される構造を有するシアン酸エステル化合物（A）を得るシアネート化工程を有する、シアン酸エステル化合物の製造方法。

【化2】



（式中、nは1以上の整数を表す。）

【請求項4】 前記シアネート化工程前に、パラキシレングリコール及び／又は1,4-ビス（メトキシメチル）ベンゼンと、1,1'-ビ-2-ナフトールと、を酸性触媒の存在下に反応させて、前記ビナフトールアラルキル樹脂を得る工程をさらに有する、請求項3に記載のシアン酸エステル化合物の製造方法。

【請求項5】 請求項1又は2に記載のシアン酸エステル化合物（A）を含む、樹脂組成物。

【請求項6】 前記シアン酸エステル化合物以外のシアン酸エステル化合物（B）、マレイミド化合物（C）、フェノール樹脂（D）、エポキシ樹脂（E）、オキセタン樹脂（F）、ベンゾオキサジン化合物（G）、及び

重合可能な不飽和基を有する化合物（H）からなる群より選択される1種以上をさらに含む、請求項5に記載の樹脂組成物。

[請求項7] 前記シアン酸エステル化合物（A）の含有量が、前記樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対して、1～90質量部である、請求項5又は6に記載の樹脂組成物。

[請求項8] 充填材（I）をさらに含有する、請求項5～7のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[請求項9] 前記エポキシ樹脂（E）が、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、多官能フェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂からなる群より選択される1種以上を含む、請求項6～8のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[請求項10] 前記充填材（I）の含有量が、前記樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対して、50～1600質量部である、請求項8～9のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[請求項11] 請求項5～10のいずれか一項に記載の樹脂組成物を硬化させてなる、硬化物。

[請求項12] 基材と、  
該基材に含浸又は塗布された請求項5～10のいずれか一項に記載の樹脂組成物と、を有する、プリプレグ。

[請求項13] 少なくとも1枚以上積層された請求項12に記載のプリプレグと、  
該プリプレグの片面又は両面に配された金属箔を有する、金属箔張り積層板。

[請求項14] 支持体と、  
該支持体の表面に配された請求項5～10のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含む層を有する、樹脂シート。

[請求項15] 請求項5～10のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含む絶縁層と、  
該絶縁層の表面に配された導体層と、を有する、プリント配線板。

- [請求項16]       請求項5～10のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含む、封止用材料。
- [請求項17]       請求項5～10のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含む、繊維強化複合材料。
- [請求項18]       請求項5～10のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含む、接着剤。