

明 細 書

発明の名称：

ハロゲン化シアン製造方法、シアン酸エステル化合物及びその製造方法、並びに樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ハロゲン化シアンの製造方法、シアン酸エステル化合物及びその製造方法、並びに樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来、シアン酸エステル化合物の製造方法として、ハロゲン化シアンとフェノール類を3級アミン存在下で反応させる方法やハロゲン化シアンとアルコール系又はフェノール系のアルカリ金属塩とを反応させる方法等が知られている。また、シアン酸エステル化合物を製造する際に用いるハロゲン化シアンとしては、シアン化水素及び／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用いることが知られている。

[0003] 水溶媒中でシアン化水素及び塩素を反応させ、又は塩酸水溶液中でシアン化ナトリウム及び塩素を反応させて塩化シアンを製造する際には、塩化シアンの安定性の観点から、塩化シアン含有溶液中に未反応シアン化水素（未反応シアン化ナトリウム）又は未反応塩素を残さないよう反応を完結させることが望ましいと提案されている（例えば、特許文献1、及び2参照）。しかしながら、反応を完結させるために、未反応シアン化水素（未反応シアン化ナトリウム）と未反応塩素のどちらも残さないよう、反応を制御するのは非常に難しい。

[0004] また、金属シアニド水溶液とハロゲン化炭化水素中の塩素とを反応させて塩化シアンを製造する際、金属シアニドのモル比を等量以下で使うことが提案されており、例えば金属シアニド：塩素のモル比が1：1、1.5～1：1（例えば、特許文献3、4、及び5参照）とすることが提案されている。

[0005] さらに、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ハロゲン化シアンを製造する際、シアン化水素又は金属シアニドとハロゲンの使用量（仕込組成）を規定はしても、反応終了時のハロゲン化シアン含有溶液の組成（生成したハロゲン化シアン、未反応ハロゲン、未反応シアニ化水素、未反応金属シアニド）を規定するものはなかった（例えば、特許文献1、2、3、及び4参照）。

[0006] 上記のようにして得られる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、プリント基板、電子部品の封止材料、成形材料、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、高破壊靱性等が挙げられる。しかしながら、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。

[0007] 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の熱膨張率の低下及び高耐熱性の向上が求められている。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の使用が進んでおり、それに伴う高温でのリフロー工程に耐えうる観点からも、機能性高分子材料の熱膨張率の低下及び高耐熱性の向上が求められている。

[0008] また、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可能性があるハロゲン原子や、難燃性以外の要求物性（耐熱性、耐湿性、低吸水性等）を低下させる可能性もあるリン原子を含まずに、機能性高分子材料の難燃性を向上させることも求められている。

- [0009] 低熱膨張及び耐熱性を備えた、硬化物が得られる単体のシアン酸エステル化合物として、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シル基で置換した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）が提案されている（例えば、特許文献6参照）。
- [0010] さらに、耐熱性及び難燃性を備えた、硬化物が得られる単体のシアン酸エステル化合物として、アラルキル構造のシアン酸エステル化合物（例えば、特許文献7参照）、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8参照）、トリアジン骨格含有シアン酸エステル化合物（例えば、特許文献9参照）、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（例えば、特許文献10参照）が提案されている。さらに、耐熱性及び難燃性を備えた、硬化物が得られるシアン酸エステル化合物の混合物として、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（例えば、特許文献11参照）が提案されている。
- [0011] 他方、従来から、シアン酸エステル化合物は、耐熱性に優れるプリント配線板用樹脂として使用されている。近年、電子機器や通信機、パーソナルコンピュータ等に広く用いられている半導体の高集積化・微細化はますます加速している。これに伴い、プリント配線板に用いられる半導体パッケージ用積層板には、耐熱性、低吸水性、吸湿耐熱性、及び難燃性等の特性が高い水準で要求されている。
- [0012] プリント配線板材料等に広く使用されているシアン酸エステル化合物としては、例えば、ビスフェノールA型シアン酸エステル化合物と、他の熱硬化性樹脂等を用いた樹脂組成物が挙げられる。ビスフェノールA型シアン酸エステル化合物は、電気特性、機械特性、及び耐薬品性等の優れた特性を有しているが、低吸水性、吸湿耐熱性、及び難燃性においては不十分な場合がある。そのため、さらなる特性の向上を目的として、構造が異なる種々のシア

ン酸エステル化合物の検討が行われている。

[0013] ビスフェノール A 型シアン酸エステル化合物と構造が異なる樹脂として、ノボラック型シアン酸エステル化合物がよく使用されている（特許文献 1 2 参照）。また、ノボラック型シアン酸エステル化合物とビスフェノール A 型シアン酸エステル化合物とのプレポリマー化が提案されている（特許文献 1 3 参照）。

[0014] さらに、難燃性を改善する方法としては、フッ素化シアン酸エステル化合物を用いたり、シアン酸エステル化合物とハロゲン系化合物を混合又はプレポリマー化したりすることで、ハロゲン系化合物を樹脂組成物に含有させることが提案されている（特許文献 1 4、1 5 参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0015] 特許文献1：特公昭62－51891号公報
特許文献2：特公昭63－373号公報
特許文献3：特公平2－34342号公報
特許文献4：特公平6－11741号公報
特許文献5：特公平6－55814号公報
特許文献6：国際公開第2012／057144号パンフレット
特許文献7：特許第4407823号公報
特許文献8：特許第4654770号公報
特許文献9：特開2012－036114号公報
特許文献10：特許第5104312号公報
特許文献11：特開2010－180147号公報
特許文献12：特開平11－124433号公報
特許文献13：特開2000－191776号公報
特許文献14：特許第3081996号公報
特許文献15：特開平6－271669号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0016] しかしながら、シアン化水素又は金属シアニドの使用量を、ハロゲン 1 モルに対して 1 モルを超えない使用量、すなわちシアン化水素又は金属シアニドに対してハロゲンを過剰に用いた場合、反応系中に未反応ハロゲンが残存しているため、得られたハロゲン化シアン含有溶液をそのまま用いてシアン酸エステル化合物を製造すると、洗浄操作等によってもシアン酸エステル化合物から除去し難い未反応ハロゲンによる反応副生成物が生じてしまう問題がある。
- [0017] 一方、シアン化水素又は金属シアニドの使用量がハロゲン 1 モルに対して 1 モルを大きく超える使用量、すなわちハロゲンに対してシアン化水素又は金属シアニドを大過剰に用いた場合、反応系中に未反応シアン化水素又は未反応金属シアニドが多量に残存しているため、得られたハロゲン化シアン含有溶液をそのまま用いてシアン酸エステル化合物を製造すると、未反応シアン化水素又は未反応金属シアニドと生成したハロゲン化シアンとの反応（ジシアンの副生）によってハロゲン化シアンが損失するため、シアン酸エステル化反応の効率が著しく低下（即ち塩基性化合物の使用量が著しく増加）するという問題がある。
- [0018] 本発明の一態様は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、シアン酸エステル化合物製造において副反応を抑制できるハロゲン化シアンの効率的な製造方法、及び高純度のシアン酸エステル化合物を高収率で得ることのできる製造方法を提供することを課題とする（以下、「第 1 の課題」という。）。
- [0019] 他方、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）は低下するという問題がある。また、特許文献 6 には、難燃性に関する記載は一切ない。その上、特許文献 7 ～ 11 の何れの場合も低熱膨張、耐熱性、難燃性のすべての性能を高次元で備える実用的なシアン酸エステル化合物単体の硬化物は得られていない。

[0020] 本発明の別態様は、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、且つ、高度な、難燃性、低吸水性、吸湿耐熱性、及び耐熱性を有する硬化物を得ることが可能な樹脂組成物等を提供することを課題とする（以下、「第2の課題」という。）。

[0021] さらに、ノボラック型シアン酸エステル化合物は硬化不足になりやすく、得られた硬化物の吸水率は大きく、吸湿耐熱性が低下するといった問題がある。また、ノボラック型シアン酸エステル化合物の問題点を解決するためにプレポリマー化した場合であっても、硬化性については向上しているものの、低吸水性や吸湿耐熱性の特性改善については未だ不十分であるため、さらなる低吸水性や吸湿耐熱性の向上が求められている。

[0022] さらに、ハロゲン系化合物を用いると、燃焼時にダイオキシン等の有害物質が発生する恐れがあるため、ハロゲン系化合物を含まずに難燃性を向上させることが求められている。

[0023] 本発明のまた別の態様は、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、且つ、高度な、難燃性、低吸水性、吸湿耐熱性、及び耐熱性を有する、硬化物、プリプレグ、積層板、封止用材料、繊維強化複合材料、接着剤、樹脂複合シート、及びプリント配線板を提供することを課題とする（以下、「第3の課題」という。）。

課題を解決するための手段

[0024] 本発明者らは、上記第1の課題を解決するために鋭意検討した。その結果、ハロゲン化シアンの製造方法において、シアン化水素及び／又は金属シアニドとハロゲン分子との反応におけるシアン化水素又は金属シアニドの使用量を所定の範囲とし、反応の終点を定めることにより、上記第1の課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。

[0025] また、本発明者らは、上記第2の課題を解決するために鋭意検討した。その結果、上記ハロゲン化シアンの製造方法により得られたハロゲン化シアンと、ヒドロキシ置換芳香族化合物と、を用いて製造された所定のシアン酸エステル化合物を用いることで、上記第2の課題を解決できることを見出し、

本発明に到達した。

[0026] さらに、本発明者らは、上記第3の課題を解決するために鋭意検討した。その結果、上記樹脂組成物を使用することにより、上記第3の課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。

[0027] すなわち、本発明は、以下のとおりである。

[1]

シアン化水素及び／又は金属シアニドを含有する水溶液に対し、ハロゲン分子を接触させることにより、前記シアン化水素及び／又は前記金属シアニドと前記ハロゲン分子とを反応液中で反応させてハロゲン化シアンを得るハロゲン化シアン製造工程を有し、

該ハロゲン化シアン製造工程において、前記シアン化水素又は前記金属シアニドの使用量が、前記ハロゲン分子1モルに対して1モルを超える使用量であり、かつ、未反応シアン化水素又は未反応金属シアニドの物質量を(A)モル、生成したハロゲン化シアンの物質量を(B)モルとしたときに、 $(A) : (A) + (B)$ が、 $0.00009 : 1 \sim 0.2 : 1$ の間にある状態で反応を終了させる、ハロゲン化シアンの製造方法。

[2]

前記ハロゲン化シアン製造工程において、前記反応液のpHが7未満である、前項[1]に記載のハロゲン化シアンの製造方法。

[3]

前記シアン化水素が、金属シアニドと酸との反応により予め得られたものである、前項[1]又は[2]に記載のハロゲン化シアンの製造方法。

[4]

前記ハロゲン化シアン製造工程において、反応温度が $-10 \sim 5^{\circ}\text{C}$ である、前項[1]～[3]のいずれか一項に記載のハロゲン化シアンの製造方法。

[5]

前記水溶液に含まれる、前記シアン化水素及び／又は前記金属シアニドの

合計含有量は、前記水溶液 100 質量%に対して、2～20 質量%である、前項〔1〕～〔4〕のいずれか一項に記載のハロゲン化シアンの製造方法。

〔6〕

前記ハロゲン化シアン製造工程の後に、得られた前記ハロゲン化シアンを有機溶媒によって抽出する抽出工程を有する、前項〔1〕～〔5〕のいずれか一項に記載のハロゲン化シアンの製造方法。

〔7〕

前項〔1〕～〔6〕のいずれか一項に記載のハロゲン化シアンの製造方法により得られたハロゲン化シアンと、ヒドロキシ置換芳香族化合物とを、反応液中、塩基性化合物存在下で反応させて、シアン酸エステル化合物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。

〔8〕

前記シアネート化工程において、前記ハロゲン化シアン及び前記ヒドロキシ置換芳香族化合物を含む溶液と、前記塩基性化合物を含む溶液と、を接触させる、前項〔7〕に記載のシアン酸エステル化合物の製造方法。

〔9〕

前記シアネート化工程において、前記ハロゲン化シアンを含む溶液と、前記塩基性化合物及び前記ヒドロキシ置換芳香族化合物を含む溶液と、を接触させる、前項〔7〕に記載のシアン酸エステル化合物の製造方法。

〔10〕

前記ハロゲン化シアンを含む溶液が、有機溶媒を含む、前項〔8〕又は〔9〕に記載のシアン酸エステル化合物の製造方法。

〔11〕

前記ハロゲン化シアンを含む溶液が、水及び有機溶媒の混合物を含む、前項〔8〕又は〔9〕に記載のシアン酸エステル化合物の製造方法。

〔12〕

前記塩基性化合物を含む溶液が、有機溶媒を含む、前項〔8〕～〔11〕のいずれか一項に記載のシアン酸エステル化合物の製造方法。

〔 1 3 〕

前記塩基性化合物を含む溶液が、水を含む、前項〔 8 〕～〔 1 1 〕のいずれか一項に記載のシアン酸エステル化合物の製造方法。

〔 1 4 〕

前記シアネート化工程において、前記反応液の pH が 7 未満である、前項〔 7 〕～〔 1 3 〕のいずれか一項に記載のシアン酸エステル化合物の製造方法。

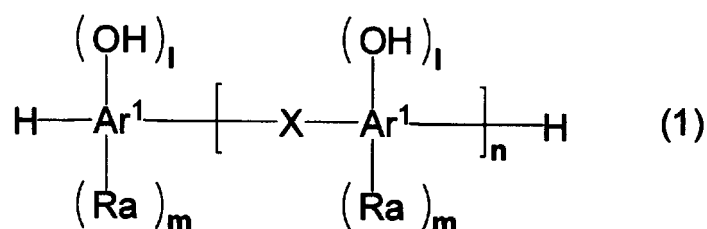
〔 1 5 〕

前記シアネート化工程における前記ハロゲン化シアンの使用量が、前記ヒドロキシ置換芳香族化合物のヒドロキシ基 1 モルに対して、0.5～5 モルである、前項〔 7 〕～〔 1 4 〕のいずれか一項に記載のシアン酸エステル化合物の製造方法。

〔 1 6 〕

前記ヒドロキシ置換芳香族化合物が、ポリナフチレンエーテル構造を有するフェノール樹脂、下記一般式（ 1 ）で表される化合物、ナフトールアラルキル樹脂、及びアダマンタン構造を有するフェノール樹脂からなる群より選ばれる少なくとも 1 つである、前項〔 7 〕～〔 1 5 〕のいずれか一項に記載のシアン酸エステル化合物の製造方法。

〔化1〕



（式（ 1 ）中、Ar¹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、Ra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

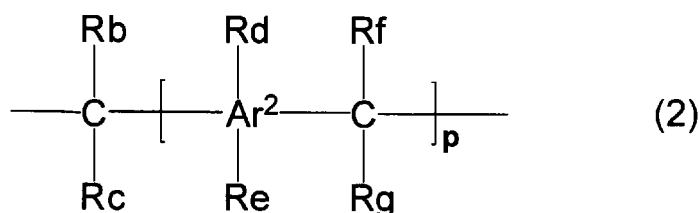
ル基と炭素数 6 ～ 12 のアリール基とが結合した、置換基を有してもよいアルキル基、又は炭素数 1 ～ 6 のアルキル基と炭素数 6 ～ 12 のアリール基とが結合した、置換基を有してもよいアルキルアリール基を表し、 l は Ar^1 に結合するヒドロキシ基の数を表し、1 ～ 3 の整数であり、 m は Ar^1 に結合する Ra の数を表し、 Ar^1 がフェニレン基のときは $4 - l$ の整数であり、ナフチレン基のときは $6 - l$ の整数であり、ビフェニレン基のときは $8 - l$ の整数であり、 n は平均繰り返し数を表し、0 ～ 50 の整数であり、 X は、各々独立に、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で置換されていてもよい）、窒素数 1 ～ 10 の 2 価の有機基、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 価の酸素原子である）

[17]

上記一般式 (1) 中の X が、

下記一般式 (2) :

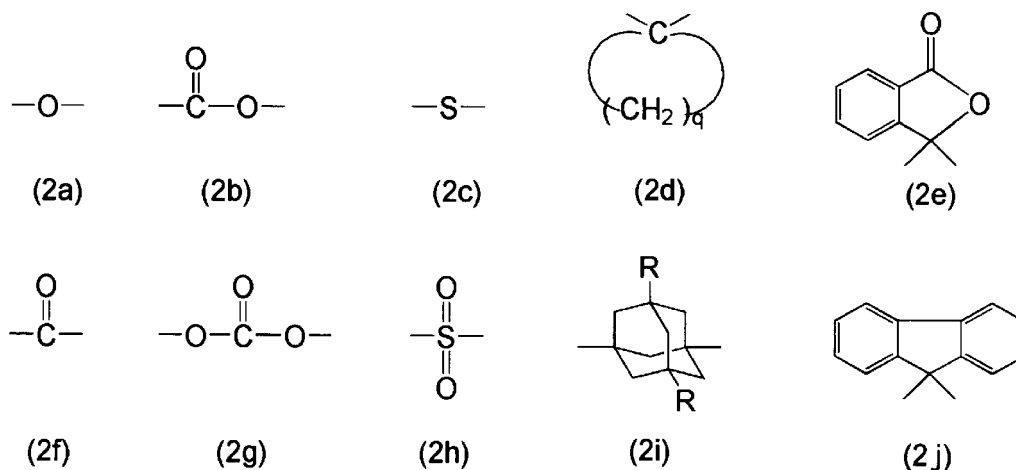
[化2]



(式 (2) 中、 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、 Rb 、 Rc 、 Rf 、及び 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、 Rd 、及び 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、又はヒドロキシ基を表し、 p は 0 ～ 5 の整数を示す。) で表される炭素

数 1 ～ 5 0 の 2 価の有機基、並びに、下記一般式 (2 a)、(2 b)、(2 c)、(2 d)、(2 e)、(2 f)、(2 g)、(2 h)、(2 i)、及び (2 j)

[化3]



(式 (2 d) 中、q は 4 ～ 7 の整数を表し、式 (2 i) 中、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 のアルキル基を表す。)

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、前項〔16〕に記載のシアン酸エステル化合物の製造方法。

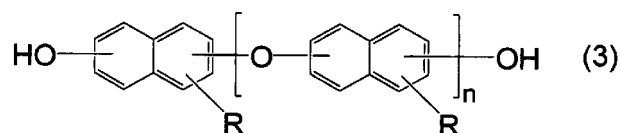
〔18〕

前記ポリナフチレンエーテル構造を有するフェノール樹脂が、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反応させて得られたものである、前項〔16〕又は〔17〕に記載のシアン酸エステル化合物の製造方法。

〔19〕

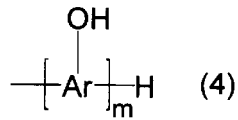
前記ポリナフチレンエーテル構造を有するフェノール樹脂が、下記一般式 (3) で表される化合物を含む、前項〔16〕～〔18〕のいずれか 1 項に記載のシアン酸エステル化合物の製造方法。

[化4]



(式(3)中、Rは、各々独立に、水素原子、アリール基及びアルキル基、又は下記一般式(4)であり、nは1～20の整数である。)

[化5]

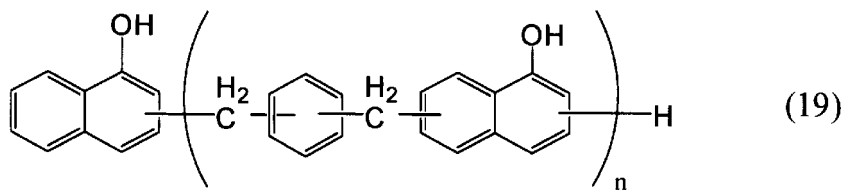


(式(4)中、Arは、各々独立に、アリール基であり、mは1又は2の整数である。)

[20]

前記ナフトールアラルキル樹脂が、下記式(19)で表される樹脂を含む、前項[16]～[19]のいずれか1項に記載のシアノ酸エステル化合物の製造方法。

[化6]

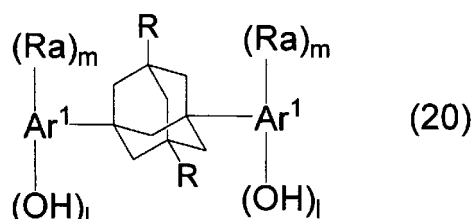


(式(19)中、nは1～50の整数である。)

[21]

前記アダマンタン構造を有するフェノール樹脂が、下記式(20)で表される樹脂を含む、前項[16]～[20]のいずれか1項に記載のシアノ酸エステル化合物の製造方法。

[化7]



(式(20)中、Ar¹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、lはA_r¹に結合するヒドロキシ基の数を表し、1～3の整数であり、m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5－lの整数であり、ナフチレン基のときは7－lの整数であり、ビフェニレン基のときは9－lの整数である。）

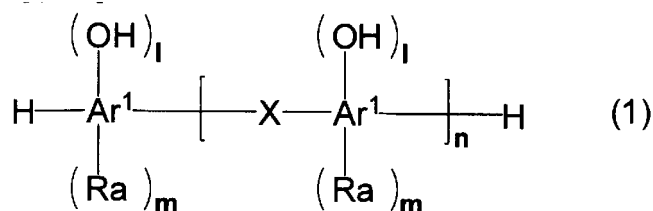
〔22〕

ヒドロキシ置換芳香族化合物を、前項〔1〕～〔6〕のいずれか1項に記載のハロゲン化シアンの製造方法により製造されたハロゲン化シアンを用いてシアネート化して得られる、シアン酸エステル化合物。

〔23〕

前記ヒドロキシ置換芳香族化合物が、ポリナフチレンエーテル構造を有するフェノール樹脂、下記一般式（1）で表される化合物、ナフトールアラルキル樹脂、及びアダマンタン構造を有するフェノール樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1つである、前項〔22〕に記載のシアン酸エステル化合物。

〔化8〕



（式（1）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

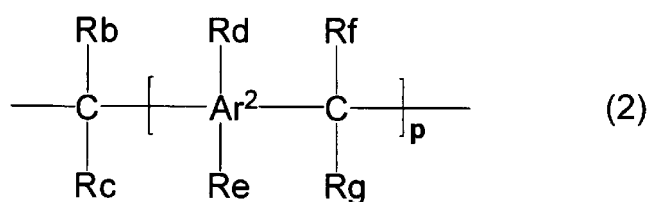
ン基を表し、 R_a は、各々独立に、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数6～12のアリール基、置換基を有してもよい炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数1～6のアルキル基と炭素数6～12のアリール基とが結合した、置換基を有してもよいアラキル基、又は炭素数1～6のアルキル基と炭素数6～12のアリール基とが結合した、置換基を有してもよいアルキルアリール基を表し、 l は Ar^1 に結合するヒドロキシ基の数を表し、1～3の整数であり、 m は Ar^1 に結合する R_a の数を表し、 Ar^1 がフェニレン基のときは4－ l の整数であり、ナフチレン基のときは6－ l の整数であり、ビフェニレン基のときは8－ l の整数であり、 n は平均繰り返し数を表し、0～50の整数であり、 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で置換されていてもよい）、窒素数1～10の2価の有機基、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価の酸素原子である）

[24]

前記一般式（1）中の X が、

下記一般式（2）：

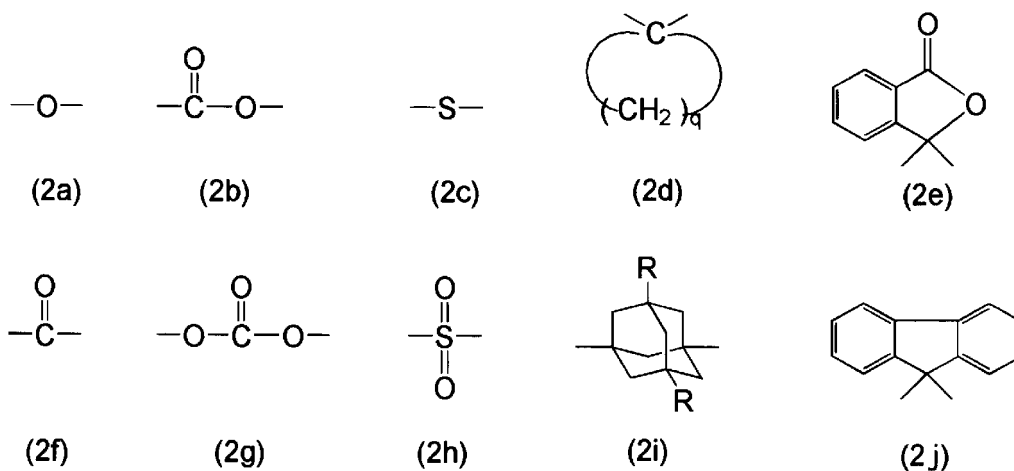
[化9]



（式（2）中、 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、 R_b 、 R_c 、 R_f 、及び R_g 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、 R_d 、及び R_e 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、又はヒドロキシ基を表し、 p は 0～5 の整数を示す。) で表される炭素数 1～50 の 2 価の有機基、並びに、下記一般式 (2a)、(2b)、(2c)、(2d)、(2e)、(2f)、(2g)、(2h)、(2i)、及び (2j)

[化10]



(式 (2d) 中、 q は 4～7 の整数を表し、式 (2i) 中、 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 のアルキル基を表す。

) 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、前項〔23〕に記載のシアン酸エステル化合物。

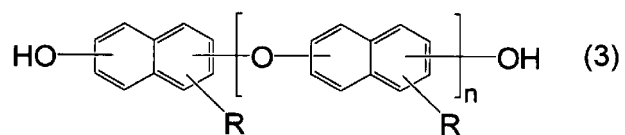
〔25〕

前記ポリナフチレンエーテル構造を有するフェノール樹脂が、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反応させて得られたものである、前項〔23〕又は〔24〕に記載のシアン酸エステル化合物。

〔26〕

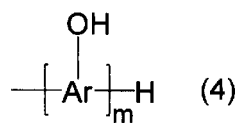
前記ポリナフチレンエーテル構造を有するフェノール樹脂が、下記一般式 (3) で表される化合物を含む、前項〔23〕～〔25〕のいずれか 1 項に記載のシアン酸エステル化合物。

[化11]



(式(3)中、Rは、各々独立に、水素原子、アリール基及びアルキル基、又は下記一般式(4)であり、nは1～20の整数である。)

[化12]

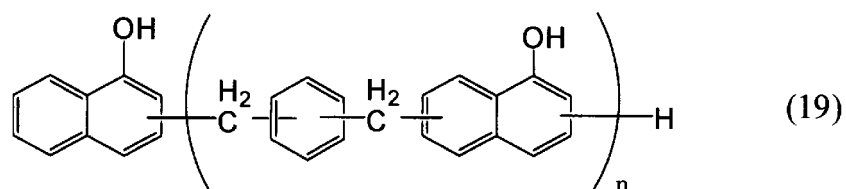


(式(4)中、Arは、各々独立に、アリール基であり、mは1又は2の整数である。)

[27]

前記ナフトールアルキル樹脂が、下記式(19)で表される樹脂を含む、前項[23]～[26]のいずれか1項に記載のシアノ酸エステル化合物。

[化13]

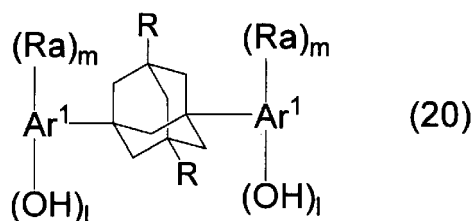


(式(19)中、nは1～50の整数である。)

[28]

前記アダマントタン構造を有するフェノール樹脂が、下記式(20)で表される樹脂を含む、前項[23]～[27]のいずれか1項に記載のシアノ酸エステル化合物。

[化14]



(式(20)中、 Ar^1 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 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のアルキル基を表し、 Ra 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、 l は Ar^1 に結合するヒドロキシ基の数を表し、1～3の整数であり、 m は Ar^1 に結合する Ra の数を表し、 Ar^1 がフェニレン基のときは5～1の整数であり、ナフチレン基のときは7～1の整数であり、ビフェニレン基のときは9～1の整数である。)

[29]

前項[22]～[28]のいずれか一項に記載のシアン酸エステル化合物を含む、樹脂組成物。

[30]

エポキシ樹脂、オキセタン樹脂、マレイミド化合物、フェノール樹脂、ベンゾオキサジン化合物、及び重合可能な不飽和基を有する化合物からなる群より選択される1種以上をさらに含む、前項[29]に記載の樹脂組成物。

[31]

無機充填材をさらに含有する、前項[29]又は[30]に記載の樹脂組成物。

〔 3 2 〕

前記エポキシ樹脂が、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一種以上を含む、前項〔 3 0 〕又は〔 3 1 〕に記載の樹脂組成物。

〔 3 3 〕

前記無機充填材の含有量が、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〔 3 1 〕又は〔 3 2 〕に記載の樹脂組成物。

〔 3 4 〕

前項〔 2 9 〕～〔 3 3 〕のいずれか一項に記載の樹脂組成物を硬化させる、硬化物。

〔 3 5 〕

基材と、該基材に含浸又は塗布された前項〔 2 9 〕～〔 3 3 〕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。

〔 3 6 〕

前項〔 3 5 〕に記載のプリプレグを少なくとも 1 枚以上含む層と、該層の片面又は両面に積層された金属箔と、を有する、積層板。

〔 3 7 〕

前項〔 2 9 〕～〔 3 3 〕のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含む、封止用材料。

〔 3 8 〕

前項〔 2 9 〕～〔 3 3 〕のいずれか一項に記載の樹脂組成物と、強化繊維と、を含む、繊維強化複合材料。

〔 3 9 〕

前項〔 2 9 〕～〔 3 3 〕のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含む、接着剤。

〔 4 0 〕

支持体と、該支持体の表面に配された樹脂層と、を含み、
前記樹脂層が、前項〔２９〕～〔３３〕のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含む、樹脂複合シート。

〔４１〕

絶縁層と、該絶縁層の表面に形成された導体層と、を含み、
前記絶縁層が、前項〔２９〕～〔３３〕のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含む、プリント配線板。

発明の効果

[0028] 本発明によれば、シアン酸エステル化合物製造において副反応を起こさないハロゲン化シアンの効率的な製造方法、及びこのハロゲン化シアンをを用いることにより、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製造方法を実現することができる。

[0029] また、本発明によれば、熱膨張率が低く、且つ、高度な、難燃性、低吸水性、吸湿耐熱性、及び耐熱性を有する硬化物が得られる新規なシアン酸エステル化合物、並びに該シアン酸エステル化合物を含む樹脂組成物等を実現することができる。

[0030] さらに、本発明によれば、熱膨張率が低く、且つ、高度な、難燃性、低吸水性、吸湿耐熱性、及び耐熱性を有する、硬化物、プリプレグ、積層板、封止用材料、繊維強化複合材料、接着剤、樹脂複合シート、及びプリント配線板、金属箔張り積層板等を実現することができる。また、本発明の好適な態様によれば、非ハロゲン系化合物のみからなる樹脂組成物（換言すれば、ハロゲン系化合物を含まない樹脂組成物、非ハロゲン系樹脂組成物）、プリプレグ、積層板、封止用材料、繊維強化複合材料、接着剤、樹脂複合シート、プリント配線板金属箔張り積層板等を実現することもでき、その工業的な実用性は極めて高いものである。

図面の簡単な説明

[0031] [図1]例１で得られたフェノール樹脂のGPCチャート。

[図2]例１で得られたシアン酸エステル化合物NECNのGPCチャート。

[図3]例1で得られたフェノール樹脂及びシアン酸エステル化合物NECNのFT-IRチャート。

[図4]例2で得られたナフトール変性メタキシレングリコール樹脂のGPCチャート。

[図5]例2で得られたナフトール変性メタキシレングリコール樹脂のシアン酸エステル化合物のGPCチャート。

[図6]例2で得られたナフトール変性メタキシレングリコール樹脂のシアン酸エステル化合物のIRチャート。

[図7]例3で得られた1,3-ビス(4-シアナトフェニル)-5,7-ジメチルアダマンタンのIRチャート。

発明を実施するための形態

[0032] 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。

[0033] [ハロゲン化シアンの製造方法]

本実施形態のハロゲン化シアンの製造方法は、シアン化水素及び／又は金属シアニドを含有する水溶液に対し、ハロゲン分子を接触させることにより、前記シアン化水素及び／又は前記金属シアニドと前記ハロゲン分子とを反応液中で反応させてハロゲン化シアンを得るハロゲン化シアン製造工程を有し、該ハロゲン化シアン製造工程において、前記シアン化水素又は前記金属シアニドの使用量が、前記ハロゲン分子1モルに対して1モルを超える使用量であり、かつ、未反応シアン化水素又は未反応金属シアニドの物質量を（A）モル、生成したハロゲン化シアンの物質量を（B）モルとしたときに、 $(A) : (A) + (B)$ が、 $0.00009 : 1 \sim 0.2 : 1$ の間にある状態で反応を終了させる。

[0034] 本実施形態のハロゲン化シアンの製造方法は、要するにシアン化水素及び／又は金属シアニドとハロゲン分子を反応させてハロゲン化シアンを製造する際に、シアン化水素及び／又は金属シアニドを過剰に用いる製造方法（ハ

ロゲン化シアン製造工程)である。そして、本実施形態のシアン酸エステル化合物の製造方法は、このハロゲン化シアン製造工程により得られたハロゲン化シアンを、ヒドロキシ置換芳香族化合物と反応させる製造方法(シアネート化工程)である。

[0035] [ハロゲン化シアン製造工程]

まず、シアン化水素及び／又は金属シアニドとハロゲン分子を反応させてハロゲン化シアンを製造する工程(ハロゲン化シアン製造工程)について述べる。ハロゲン化シアン製造工程は、シアン化水素及び／又は金属シアニドを含有する水溶液に対し、ハロゲン分子を接触させることにより、前記シアン化水素及び／又は前記金属シアニドと前記ハロゲン分子とを反応液中で反応させてハロゲン化シアンを得る工程である。

[0036] (シアン化水素)

本実施形態において、シアン化水素は、水溶液の状態を用いる。シアン化水素水溶液としては、特に限定されず市販品を用いることができる。また、シアン化水素は金属シアニドと酸との反応により予め得られたものを用いてもよい。このようなシアン化水素を用いることにより、ハロゲン化シアン製造工程における副反応をより防止でき、反応効率がより向上する傾向にある。

[0037] 金属シアニドと酸との反応は、例えば、酸溶液に対して、金属シアニド水溶液を滴下することにより行うことができ、特に限定されない。ここで用いる酸としては、塩酸、硝酸、硫酸、及び燐酸等の無機酸；酢酸、乳酸、及びプロピオン酸等の有機酸等が挙げられ、特に限定されない。このなかでも、無機酸が好ましく、塩酸がより好ましい。

[0038] (金属シアニド)

また、本実施形態において、金属シアニドは、水溶液の状態を用いる。金属シアニドは、一般に公知のものを使用でき、特に限定されない。その具体例としては、シアン化ナトリウム、シアン化カリウム等のアルカリ金属塩等が挙げられる。金属シアニド水溶液は、特に限定されず市販品を用いること

ができる。

[0039] ハロゲン化シアン製造工程において、水溶液に含まれるシアン化水素及び／又は金属シアニドの含有量は、該水溶液 100 質量部に対して、好ましくは 2～20 質量部であり、より好ましくは 2～12 質量部であり、さらに好ましくは 3～12 質量部である。水溶液に含まれるシアン化水素及び／又は金属シアニドの含有量が上記範囲内であることにより、ハロゲン化シアン製造工程における副反応をより防止でき、反応効率がより向上する傾向にある。

[0040] (ハロゲン分子)

また、本実施形態で用いるハロゲン分子としては、特に限定されず、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。ハロゲン分子は、気体又は液体の状態のものをそのまま用いても、ハロゲン分子を水又は有機溶媒に溶解させたハロゲン分子含有溶液の状態でもよい。例えば塩素を用いる場合は、気体塩素を反応液に吹き込むようにして用いることが好ましい。また、臭素を用いる場合は、液状臭素を水に溶解させた水溶液として、この水溶液を反応液に混合することが好ましい。

[0041] ハロゲン分子含有溶液に含まれる有機溶媒としては、特に限定されず、例えば、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、及びトリクロロエタン等の炭素数 1～2 個のハロゲン化炭化水素が挙げられる。ハロゲン化シアン製造工程において、ハロゲン分子含有溶液中のハロゲン分子の濃度は、特に限定されないが、好ましくは 1～30 質量％であり、より好ましくは 2～20 質量％であり、さらに好ましくは 5～10 質量％である。ハロゲン分子含有溶液中のハロゲン分子の含有量が上記範囲内であることにより、ハロゲン化シアン製造工程における副反応をより防止でき、反応効率がより向上する傾向にある。

[0042] (シアン化水素又は金属シアニドの使用量)

シアン化水素又は金属シアニドの使用量は、ハロゲン分子 1 モルに対して 1 モルより多く、好ましくは 1.0001 モル以上であり、より好ましくは

1. 0.01モル以上である。シアン化水素又は金属シアニドの使用量がハロゲン分子1モルに対して1モルを超えることによって、反応系中に未反応ハロゲンが残存することを抑制できる。そのため、得られたハロゲン化シアン含有溶液をそのまま用いてシアネート化工程においてシアン酸エステル化合物を製造しても、洗浄操作等でシアン酸エステル化合物から除去し難い未反応ハロゲンによる反応副生成物が生じることを抑制できる。未反応ハロゲンによる反応副生成物は、シアン酸エステル化合物を熱硬化等する際において、重合制御に不測の影響を及ぼし、得られる硬化物などの物性にも影響を及ぼす。すなわち、シアン化水素又は金属シアニドの使用量が上記範囲内であることにより、シアン酸エステル化合物を熱硬化して使用する際の重合制御が容易となり、かつ、最終製品の絶縁性等を損なうことを抑制することができる。

[0043] また、シアン化水素又は金属シアニドの使用量の上限は、特に限定されないが、ハロゲン分子1モルに対して2モル以下が好ましい。シアン化水素又は金属シアニドの使用量が2モル以下であることにより、後続するシアン酸エステル化合物の製造工程において、未反応シアン化水素又は未反応金属シアニドと生成したハロゲン化シアンとの反応（ジシアンの副生）によるハロゲン化シアンの減少を防ぐことができ、収率良くシアン酸エステル化合物を得ることができる傾向にある。

[0044] （接触操作）

シアン化水素及び／又は金属シアニドを含有する水溶液とハロゲン分子との接触操作としては、両者を物理的に接触させることができれば特に限定されず、例えば、シアン化水素及び／又は金属シアニドを含有する水溶液にハロゲン分子を吹き込む方法、シアン化水素及び／又は金属シアニドを含有する水溶液にハロゲン分子を含む溶液を滴下する方法、ハロゲン分子を含む溶液にシアン化水素及び／又は金属シアニドを含有する水溶液を滴下する方法等が挙げられる。また、これらの方法に加えて、反応液を攪拌してもよい。

[0045] シアン化水素及び／又は金属シアニドとハロゲン分子との反応における反

応温度は、特に限定されないが、生成したハロゲン化シアンの加水分解を抑える点及びハロゲン化シアンの塩化シアンの場合は蒸発損失を防ぐ観点から、好ましくは $-10 \sim 5^{\circ}\text{C}$ であり、より好ましくは $-7 \sim 5^{\circ}\text{C}$ であり、さらに好ましくは $-5 \sim 5^{\circ}\text{C}$ である。

[0046] シアン化水素及び／又は金属シアニドとハロゲン分子との反応における反応圧力は、常圧でも常圧より高圧でもよい。また、反応雰囲気としては、特に限定されず、例えば、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。

[0047] また、シアン化水素及び／又は金属シアニドを含有する水溶液とハロゲン分子との接触時間は、特に限定されないが、好ましくは10分～20時間であり、より好ましくは30分～15時間である。さらに、その後10分～10時間反応温度を保ちながら攪拌させることが好ましい。反応時間をこのような範囲とすることで、目的とするハロゲン化シアンの経済的に、かつ工業的により効率よく得られる傾向にある。ここで、「接触時間」とは、例えば、シアン化水素及び／又は金属シアニドを含有する水溶液にハロゲン分子を吹き込んでいる時間、シアン化水素及び／又は金属シアニドを含有する水溶液にハロゲン分子を含む溶液を滴下している時間、又はハロゲン分子を含む溶液にシアン化水素及び／又は金属シアニドを含有する水溶液を滴下している時間などをいう。

[0048] シアン化水素及び／又は金属シアニドとハロゲン分子との反応においては、反応液のpHは、特に限定されないが、好ましくは7未満であり、より好ましくは6以下であり、さらに好ましくは5以下である。反応液のpHを7未満の状態を保ったまま反応を行うことにより、 $(\text{CN})_n$ で表される重合体（パラシアノゲン）の生成が抑制されて、ハロゲン化シアンの製造効率がより向上する傾向にある。

[0049] 特に、金属シアニドとハロゲン分子を反応させる場合は、金属シアニドの加水分解により反応液のpHが塩基性にシフトしてしまう傾向があるため、適宜pH計で測定しながら反応系に酸を添加し、pH7未満の状態を保つよ

うにすることが好ましい。その際に用いる酸としては、特に限定されず、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。添加する酸の量は、特に限定されないが、塩酸によるハロゲン化シアンの加水分解と7未満のpHを保つことを考慮して、金属シアニドのシアノ基に対して、0.1～1.1当量が好ましい。

[0050] (反応終点)

本実施形態においては、未反応シアン化水素又は未反応金属シアニドの物質量を反応終点の基準とする。すなわち、シアン化水素及び／又は金属シアニドとハロゲン分子との反応は、未反応シアン化水素又は未反応金属シアニドの物質量を(A)モル、生成したハロゲン化シアンの物質量を(B)モルとしたときに、(A) : (A) + (B)が、0.00009 : 1～0.2 : 1となる状態、好ましくは0.00011 : 1～0.19650 : 1となる状態、さらに好ましくは0.00014 : 1～0.19100となる状態で終了させる。このような状態を反応終点とすることにより、後のシアン酸エステル化合物の製造方法において、未反応シアン化水素又は未反応金属シアニドと生成したハロゲン化シアンの反応（ジシアンの副生）によりハロゲン化シアンの減少することを防ぐことができる。また、塩基性化合物の使用量を増加させずに、収率良くシアン酸エステル化合物を得ることができる。

[0051] ここで、本実施形態における「反応終点」とは、シアン化水素及び／又は金属シアニドを含有する水溶液とハロゲン分子との接触操作、又は任意の操作としての接触完結後の攪拌操作が終了した後、反応系中を窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下にし、15分経過した段階をいう。具体的には、シアン化水素又は金属シアニドの使用量に応じた所定量のハロゲン分子を反応系中に供給した後、反応系の雰囲気を窒素又はアルゴンなどの不活性ガス雰囲気に置換した時点から15分経過した時点の意味する。

[0052] さらに、ハロゲン分子の転化率が99.9%以上となった状態で反応を終了させることが好ましい。

[0053] このようにして得られる反応生成物には、ハロゲン化シアンの、未反応シア

ン化水素、及び未反応金属シアニドが含まれ得る。これらの質量割合は、ガスクロマトグラフィーにより分析することができる。また、ハロゲン化シアン、未反応シアン化水素、及び未反応金属シアニドのモル数も、ガスクロマトグラフィーにより得られた質量に基づいて算出することができる。また、未反応ハロゲンの残存は、反応液の電位、又は、反応液をジクロロメタンで抽出した後の有機相の着色の有無（ハロゲン分子の転化率が99.9%以上だと無色となる。）で定性的に検知することができる。

[0054] シアン化水素及び／又は金属シアニドとハロゲン分子との反応により得られたハロゲン化シアン溶液は、シアネート化工程におけるハロゲン化シアンとヒドロキシ置換芳香族化合物との反応にそのまま使用することができる。また、シアネート化工程において、ハロゲン化シアンの溶解度が高い有機溶媒及び／又は水を添加してから用いても、さらにはハロゲン化シアンを有機溶媒によりハロゲン化シアン溶液から抽出してから（抽出工程）用いてもよい。このような処理を行うことにより、ハロゲン化シアン製造時にハロゲン化シアンと等量副生し、かつ、ハロゲン化シアンの加水分解を促進させるハロゲン化水素を希釈又は除去することができる。これにより、ハロゲン化シアンとハロゲン化水素との接触を極力避けることができ、ハロゲン化シアンの損失を防ぐことができる傾向にある。

[0055] ハロゲン化シアンを溶解及び抽出する有機溶媒としては、特に限定されず、例えば、水と非混和性で、ハロゲン化シアンを溶解するがハロゲン化水素は溶解しない性質を備えた有機溶媒が好ましい。このような有機溶媒としては、特に限定されないが、例えば、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、及びトリクロロエタン等の炭素数1～2個のハロゲン化炭化水素が挙げられる。このなかでも、ハロゲン化シアンの分配率及び相分離性又は混和性等の抽出操作上の諸条件、抽出に用いる有機溶媒の安定性の観点から、ジクロロメタンが好ましい。有機溶媒は1種単独又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0056] また、シアネート化工程において用いる水としては、特に限定されず、例

えば、水道水、蒸留水、及び脱イオン水が挙げられる。このなかでも、効率よく目的とするシアン酸エステル化合物を得る観点より、不純物の少ない蒸留水や脱イオン水が好ましい。

[0057] 抽出工程における抽出操作は、回分式でも連続式でもよい。回分式の場合、一回の抽出操作だけでは完全にハロゲン化シアンを抽出することは困難なため、多数回、通常は2～4回行うことが好ましい。抽出時の温度は、ハロゲン化シアンの加水分解を抑える観点から、5℃以下が好ましい。また、抽出に用いる有機溶媒の量は、反応生成溶液中のハロゲン化シアンを溶解する量以上であればよく、特に限定されないが、通常は得られたハロゲン化シアン溶液に対して0.3容量比以上であり、好ましくは0.5～3容量比である。

[0058] なお、前述の抽出工程で使用する有機溶媒を、ハロゲン化シアン製造工程におけるハロゲン分子を溶かす溶媒として用いてもよい。

[0059] [シアン酸エステル化合物の製造方法]

次に、シアン化水素及び／又は金属シアニドとハロゲン分子との反応（ハロゲン化シアン製造工程）により得られたハロゲン化シアンとヒドロキシ置換芳香族化合物の反応により、シアン酸エステル化合物を製造する方法（シアネート化工程）について述べる。

[0060] [シアネート化工程]

シアネート化工程は、上記ハロゲン化シアンの製造方法により得られたハロゲン化シアンと、ヒドロキシ置換芳香族化合物とを、反応液中、塩基性化合物存在下で反応させて、シアン酸エステル化合物を得る工程である。また、本実施形態のシアン酸エステル化合物の製造方法は、ハロゲン化シアンと、ヒドロキシ置換芳香族化合物を準備する工程を含んでもよい。

[0061] 具体的な操作としては、特に限定されず、例えば、ハロゲン化シアン及びヒドロキシ置換芳香族化合物を含む溶液と、塩基性化合物を含む溶液と、を接触させる方法、ハロゲン化シアンを含む溶液と、塩基性化合物及びヒドロキシ置換芳香族化合物を含む溶液と、を接触させる方法が挙げられる。この

ように、反応基質であるヒドロキシ置換芳香族化合物を、ハロゲン化シアンを含む溶液又は塩基性化合物を含む溶液のどちら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を接触させることにより、ヒドロキシ置換芳香族化合物を均一に溶解させ、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ことができる傾向にある。以下、ハロゲン化シアンを含む溶液を、「ハロゲン化シアン溶液」ともいい、該溶媒は、ヒドロキシ置換芳香族化合物を含んでもよい。また、塩基性化合物を含む溶液を、「塩基性化合物溶液」ともいい、該溶媒は、ヒドロキシ置換芳香族化合物を含んでもよい。

[0062] なお、塩基性化合物を含む溶液は、有機溶媒又は水を含むことが好ましい。塩基性化合物溶液が、有機溶媒を含むことにより、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ことができる傾向にある。また、塩基性化合物溶液が、水を含むことにより、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ことができる傾向にある。

[0063] 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操作としては、半回分形式又は連続流通形式のいずれでも行うことができる。接触操作は、特に限定されず、例えば、攪拌混合中のハロゲン化シアン溶液に塩基性化合物溶液を滴下する方法（a）、攪拌混合中の塩基性化合物溶液にハロゲン化シアン溶液を滴下する方法（b）、ハロゲン化シアン溶液の一部と塩基性化合物溶液の一部を、連続的又は断続的に、交互に又は同時に、反応容器に供給する方法（c）等が挙げられる。

[0064] 方法（a）～（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ことができる観点から、方法（a）が好ましい。また、攪拌混合中のハロゲン化シアン溶液にヒドロキシ置換芳香族化合物を含む塩基性化合物溶液を分割して滴下する方法がより好ましい。このような方法により、副反応を抑制して、ヒドロキシ置換芳香族化合物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傾向にある。なお、分割滴下回数は特に制

限はないが、2～5回が好ましい。また、分割ごとに、同一の塩基性化合物を用いても、異なる塩基性化合物を用いてもよい。

[0065] (ハロゲン化シアン)

シアネート化工程で用いるハロゲン化シアンは、上述したハロゲン化シアン製造工程により得られたハロゲン化シアンである。このようなハロゲン化シアンとしては、所定の溶液状態で用いることができ、特に限定されない。具体的には、ハロゲン化シアン製造工程により得られたそのままのハロゲン化シアン溶液 d、ハロゲン化シアン溶液 d に有機溶媒を添加したハロゲン化シアン溶液 e、ハロゲン化シアン溶液 d に有機溶媒及び水を添加したハロゲン化シアン溶液 f、ハロゲン化溶液 d から有機溶媒を用いてハロゲン化シアンを抽出したハロゲン化シアン溶液 g、ハロゲン化シアン溶液 g に有機溶媒のみを加えたハロゲン化シアン溶液 h、及びハロゲン化シアン溶液 g に有機溶媒と水又は水のみを加えたハロゲン化シアン溶液 i 等が挙げられる。

[0066] ハロゲン化シアン溶液 e、f、h、及び i は、有機溶媒、又は水及び有機溶媒の混合物を含むことが好ましい。ハロゲン化シアン溶液が有機溶媒を含むことにより、ハロゲン化シアン製造時にハロゲン化シアンと等量副生し、かつ、ハロゲン化シアンの加水分解を促進させるハロゲン化水素を希釈することができる。これにより、ハロゲン化シアンとハロゲン化水素との接触を極力避けることができ、ハロゲン化シアンの損失を防ぐことができる傾向にある。また、ハロゲン化シアン溶液が水及び有機溶媒の混合物を含むことにより、ハロゲン化シアン製造時にハロゲン化シアンと等量副生し、かつ、ハロゲン化シアンの加水分解を促進させるハロゲン化水素を希釈又は除去することができる。これにより、ハロゲン化シアンとハロゲン化水素との接触を極力避けることができ、ハロゲン化シアンの損失を防ぐことができる傾向にある。

[0067] ハロゲン化シアン溶液 h が含む有機溶媒としては、特に限定されず、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系溶媒；ジエチルエー

テル、ジメチルセルソルブ、ジブライム、チトラヒドロフラン、メチルチトラヒドロフラン、ジオキサソ、チ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、メチルセルソルブ、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、ジメチルア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ーテル系溶媒；シクロヘキサンの炭化水素系溶媒など何れも用いることができる。これら有機溶媒は、ヒドロキシ置換芳香族化合物の種類に合わせて、1種類単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

[0068] ハロゲン化シアン溶液 e、f 及び i が含む有機溶媒としては、水と非混和

性で、反応に不活性なものであれば一般的に公知のものをを用いることができる。特に限定されない。その具体例としては、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；n-ヘキサソ、シクロヘキサソ、イソオクタソ、シクロヘキサソ、シクロペンタソ、2-ブタソなどの脂肪族系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族系溶媒；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、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；ニトロベンゼン等のニトロ系溶媒；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、チトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒；酢酸エチル、安息香酸エチル等のエーテル系溶媒などが挙げられる。このなかでも、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、トリクロロエタンなどの炭素数1~2個ハロゲン化炭化水素系溶媒がより好ましい。これら有機溶媒は、ヒドロキシ置換芳香族化合

物の種類に合わせて、１種単独で又は２種類以上を組み合わせる用いることができる。

[0069] また、ハロゲン化シアン溶液 f 及び i が含む水としては、特に限定されないが、例えば、水道水、蒸留水、及び脱イオン水が挙げられる。このなかでも、効率よ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や脱イオン水を使用することが好ましい。

[0070] ハロゲン化シアン溶液 f 及び i が含む、有機溶媒に対する水の質量比は、特に限定されないが、好ましくは $1/100 \sim 100/1$ であり、より好ましくは $1/10 \sim 10/1$ であり、さらに好ましくは $1/5 \sim 5/1$ である。

[0071] また、ハロゲン化シアン溶液がヒドロキシ置換芳香族化合物を含む場合、溶媒の含有量は、特に限定されないが、ヒドロキシ置換芳香族化合物 1 質量部に対して、好ましくは 1.0 ～ 100 質量部であり、より好ましくは 2.0 ～ 50 質量部である。溶媒の含有量が上記範囲内であることにより、ヒドロキシ置換芳香族化合物を均一に溶解でき、シアン酸エステル化合物の製造効率がより向上する傾向にある。

[0072] シアネート化工程におけるハロゲン化シアンの使用量は、特に限定されないが、ヒドロキシ置換芳香族化合物のヒドロキシ基 1 モルに対して、好ましくは 0.5 ～ 5 モルとなる量であり、より好ましくは 0.7 ～ 4.5 モルとなる量であり、さらに好ましくは 1.0 ～ 3.5 モルとなる量である。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、未反応のヒドロキシ置換芳香族化合物を残存させずに、シアン酸エステル化合物の収率をより向上できる傾向にある。

[0073] (ヒドロキシ置換芳香族化合物)

本実施形態に用いるヒドロキシ置換芳香族化合物としては、フェノール性ヒドロキシ基を少なくとも 1 個有する芳香族化合物であれば特に限定されず、例えば、ポリナフチレンエーテル構造を有するフェノール樹脂、下記一般式 (1) で表される化合物等が挙げられる。ここで、下記一般式 (1) で表

される化合物としては、(1 a) ナフトールアラルキル樹脂、(1 b) アダマンタン構造を有するフェノール樹脂、(1 c) これら(1 a) 及び(1 b) 以外のもの(以下、「その他のヒドロキシ置換芳香族化合物」ともいう。) が挙げられる。以下、各ヒドロキシ置換芳香族化合物について説明する。

[0074] (ポリナフチレンエーテル構造を有するフェノール樹脂)

ポリナフチレンエーテル構造を有するフェノール樹脂としては、ナフタレン環がオキシ基を介して他のナフタレン環と結合したポリナフチレンエーテル構造と、ナフタレン環にフェノール性ヒドロキシ基と、を有するものであれば特に制限されない。1分子あたりのナフタレン環の総数は、特に限定されないが、好ましくは2～8である。ポリナフチレンエーテル構造を有することにより、シアン酸エステルにより得られる硬化物の燃焼時においてチャー(炭化残渣)の形成が促進され、優れた難燃性を発現すると共に、耐熱性も良好となる。

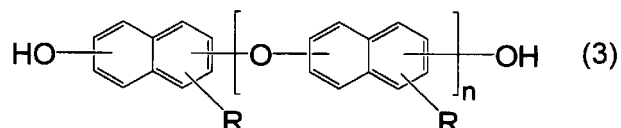
[0075] ここで、ナフタレン環1つあたりに結合するオキシ基の数は、特に限定されないが、好ましくは1～3個であり、ポリナフチレンエーテル構造を有するフェノール樹脂の流動性の観点から2個がより好ましい。このとき、ナフタレン環上のオキシ基の結合位置が、1, 3位、1, 6位、1, 7位、1, 8位、2, 3位、又は2, 7位であることが好ましい。このなかでも、製造が容易である観点から、ナフタレン環上のオキシ基の結合位置が、1, 6位、2, 7位であることがより好ましく、流動性と難燃性とのバランスに優れる観点から、2, 7位であることがさらに好ましい。また、ナフタレン環はオキシ基の他のナフタレン環上の置換基に関しては、難燃効果の観点から、当該置換基を有していないことが好ましい。

[0076] なお、ポリナフチレンエーテル構造を有するフェノール樹脂は、複数のナフタレン環が直接結合を形成した分子構造を有していてもよい。

[0077] ポリナフチレンエーテル構造を有するフェノール樹脂としては、特に限定されず、例えば、下記一般式(3)で表される化合物、及び特許4 2 5 9 5 3 6号公報に開示されている下記一般式(5)～(8)で示される化合物か

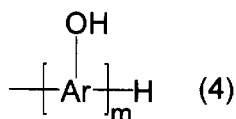
らなる群より選ばれる１つ以上が挙げられる。また、ポリナフチレンエーテル構造を有するフェノール樹脂は、実験室規模での合成品を使用することもでき、例えばＤＩＣ（株）のＥＸＢ－６０００等が挙げられる。

[0078] [化15]



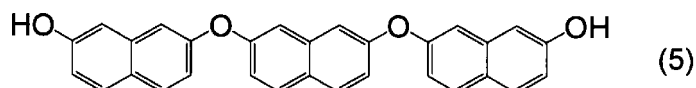
（式（３）中、Ｒは、各々独立に、水素原子、ベンジル基等のアリール基及びアルキル基、又は下記一般式（４）であり、 n は１～２０の整数であり、より好ましくは１～１０の整数である。）

[化16]

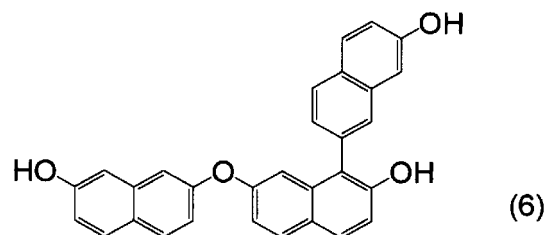


（式（４）中、Ａｒは、各々独立に、フェニレン基及びナフチレン基等のアリール基であり、 m は１又は２の整数である。）

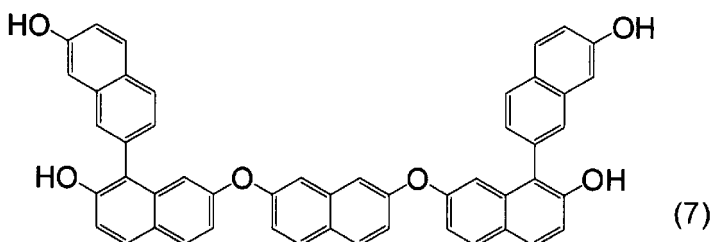
[0079] [化17]



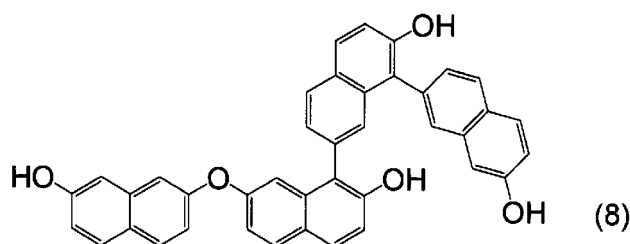
[化18]



[化19]



[化20]



[0080] ポリナフチレンエーテル構造を有するフェノール樹脂は、脱水縮合反応により得ることができる。脱水縮合反応は、シアネート化工工程前に、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反応させて、ヒドロキシ置換芳香族化合物を得る反応である。得られるヒドロキシ置換芳香族化合物としては、特に限定されないが、例えば、ナフタレン環が酸素原子（以下、「オキシ基」ともいう。）を介して他のナフタレン環と結合した構造（以下、「ポリナフチレンエーテル構造」ともいう。）を有するフェノール樹脂が挙げられる。

[0081] (多価ヒドロキシナフタレン化合物)

脱水縮合反応で用いる多価ヒドロキシナフタレン化合物としては、特に限定されないが、例えば、1, 3-ジヒドロキシナフタレン、1, 6-ジヒドロキシナフタレン、1, 7-ジヒドロキシナフタレン、1, 8-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレン等のジヒドロキシナフタレン；1, 2, 3-トリヒドロキシナフタレン等のトリヒドロキシナフタレン；及び、これら化合物の芳香環に炭素原子数1～4のアルキル基又はフェニル基を置換基として有する化合物等が挙げられる。このなかでも、1, 3-ジヒドロキシナフタレン、1, 6-ジヒドロキシナフタレン、1, 8-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレンが好ましい。このなかでも、得られるポリナフチレンエーテル構造を有するフェノール樹脂、又はそのシアネート化物であるシアン酸エステル化合物の溶融粘度を低くできる観点、難燃性の観点から、1, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレンがより好ましい。

さらに、上記利点に加えて、得られるシアン酸エステル化合物の流動性と難燃性とのバランスに優れる観点から、2, 7-ジヒドロキシナフタレンが特に好ましい。これらは、1種単独又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0082] (塩基性触媒)

脱水縮合反応で用いる塩基性触媒としては、特に限定されず、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩；トリフェニルホスフィン等のリン系化合物が挙げられる。これらの塩基性触媒は、1種単独で用いても又は2種以上を組み合わせで用いてもよい。

[0083] 塩基性触媒の使用量は、その種類や目標とする反応率などにより、適宜選択することができる。例えば、塩基性触媒としてアルカリ金属水酸化物を用いる場合、塩基性触媒の使用量は、特に限定されないが、多価ヒドロキシナフタレン化合物のフェノール性ヒドロキシ基1モルに対して、好ましくは0.01～0.5モルであり、より好ましくは0.01～0.1モルである。

[0084] 脱水縮合反応は、用いる多価ヒドロキシナフタレン化合物に応じて、無溶媒下又は溶媒存在下で行うことができる。無溶媒下で行うことにより、溶剤回収工程などが不必要となる。また、溶媒存在下で行うことにより、均一な反応溶液を形成しやすくなるため、反応が安定的に進行しやすくなる傾向にある。

[0085] 脱水縮合反応において用いる溶媒としては、特に限定されず、例えば、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、アミルアルコール等のアルコール類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール等のエチレングリコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリ

コールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル等のエチレングリコールやジエチレングリコールのモノ又はジエーテル；クロロベンゼン、ニトロベンゼン等が挙げられる。また、これらの溶媒は1種単独で用いても又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。このような溶媒を使用することにより、脱水縮合反応中における多価ヒドロキシナフタレン化合物の塩の析出が防止され、安定的にポリナフチレンエーテル構造を有するフェノール樹脂を得ることができる。

[0086] 脱水縮合反応の反応温度は、特に限定されないが、好ましくは100～300℃であり、より好ましくは150～250℃である。また、反応時間も、特に限定されないが、上記反応温度条件を1～10時間維持できる範囲であることが好ましい。また、脱水縮合反応において、反応を速やかに進行させ生産性をより向上させる観点から、脱水縮合反応に伴い反応中で生成する水を系外に分留管等を用いて留去することが好ましい。

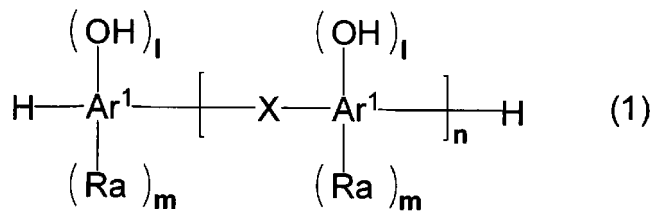
[0087] 脱水縮合反応終了後は、生成物をそのまま固形化してポリナフチレンエーテル構造を有するフェノール樹脂を取り出すか、或いは、生成物中の触媒を、中和処理、水洗処理又は分解することで除去し、抽出又は蒸留などの一般的な操作により、ポリナフチレンエーテル構造を有するフェノール樹脂を分離することができる。中和処理や水洗処理は常法に従って行えばよく、例えば塩酸、シュウ酸、酢酸、第一リン酸ソーダ、炭酸ガス等の酸性物質を用いることができる。

[0088] このようにして得られたポリナフチレンエーテル構造を有するフェノール樹脂は、そのまま各種用途に使用することができるが、必要に応じて、蒸留やカラム処理、アルカリ水溶液抽出等の分別操作を加え、未反応物である多価ヒドロキシナフタレン化合物の含有量を低減させてもよいし、各生成物を単一の成分に単離してもよい。

[0089] (下記一般式(1)で表される化合物)

次に、下記一般式（１）で表される化合物について説明する。

[化21]



（式（１）中、 Ar^1 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、 Ra 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、 l は Ar^1 に結合するヒドロキシ基の数を表し、１～３の整数であり、 m は Ar^1 に結合する Ra の数を表し、 Ar^1 がフェニレン基のときは４－１の整数であり、ナフチレン基のときは６－１の整数であり、ビフェニレン基のときは８－１の整数であり、 n は平均繰り返し数を表し、０～５０の整数であり、 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で置換されていてもよい）、窒素数１～１０の２価の有機基、カルボニル基（ $-\text{CO}-$ ）、カルボキシ基（ $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ ）、カルボニルジオキサイド基（ $-\text{OC}(=\text{O})\text{O}-$ ）、スルホニル基（ $-\text{SO}_2-$ ）、或いは、２価の硫黄原子又は２価の酸素原子である）

[0090] Ar^1 は、各々独立に、任意の位置の水素元素が Ra 基及びヒドロキシ基で置換された、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す。

[0091] Ra 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す。

[0092] R a における炭素数 1 ~ 6 のアルキル基は、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、及びトリフルオロメチル基等が挙げられる。アルキル基中の水素原子は、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；シアノ基；ヒドロキシ基等で置換されていてもよい。

[0093] R a における炭素数 6 ~ 12 のアリール基としては、特に限定されず、例えば、フェニル基、キシリル基、メシチル基、ナフチル基、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、及び o - , m - 又は p - トリル基等が挙げられる。アリール基中の水素原子は、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；シアノ基；ヒドロキシ基等で置換されていてもよい。

[0094] R a 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。アルコキシ基中の水素原子は、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；シアノ基；ヒドロキシ基等で置換されていてもよい。

[0095] 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

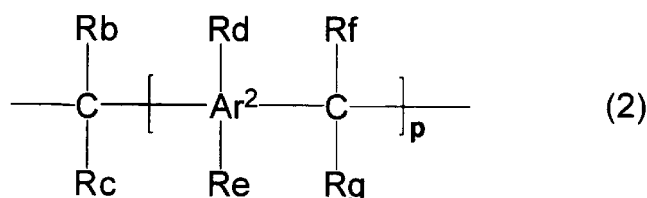
ヘテロ原子で置換されていてもよい)、窒素数 1 ~ 10 の 2 価の有機基、カルボニル基 (—C O—)、カルボキシ基 (—C (=O) O—)、カルボニルジオキサイド基 (—O C (=O) O—)、スルホニル基 (—S O₂—)、或いは、2 価の硫黄原子又は 2 価の酸素原子である。

[0096] X における炭素数 1 ~ 50 の 2 価の有機基としては、特に限定されず、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、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、ビフェニルイルメチレン基、ジメチルメチレン—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、塩素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、シアノ基等で置換されていてもよい。

[0097] X における窒素数 1 ~ 10 の 2 価の有機基としては、特に限定されず、例えば、—N—R—N—で表される基、イミノ基、及びポリイミド基等が挙げられる。

[0098] 上記一般式 (1) 中の X としては、下記一般式 (2) で表される炭素数 1 ~ 50 の 2 価の有機基又は下記一般式 (2 a)、(2 b)、(2 c)、(2 d)、(2 e)、(2 f)、(2 g)、(2 h)、(2 i)、及び (2 j) で表される構造からなる群より選ばれる 2 価の基であることが好ましい。

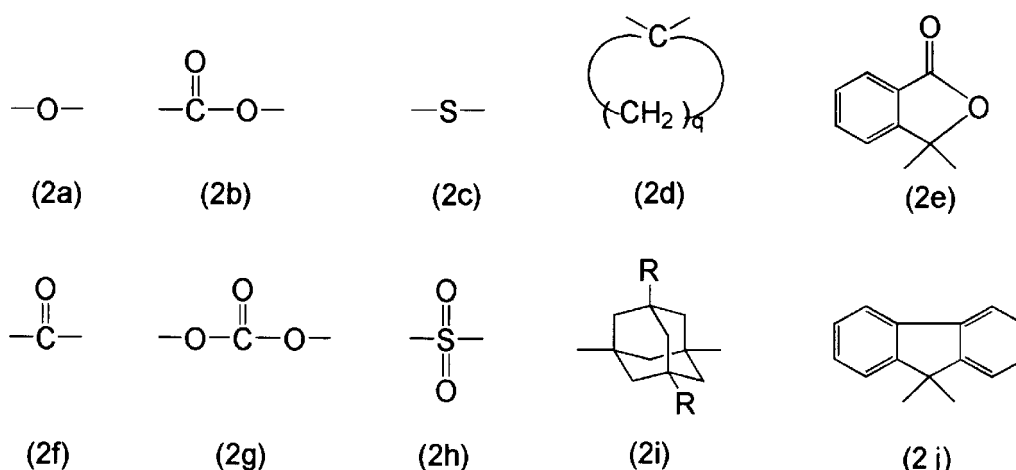
[化22]



(式 (2) 中、Ar²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 b、R c、R f、及びR g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、R d、及びR e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、又はヒドロキシ基を表し、p は 0～5 の整数を示す)

[化23]



(式 (2 d) 中、q は 4～7 の整数を表し、式 (2 i) 中、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 のアルキル基を表す。)

[0099] 上記一般式 (2) の A r² は、各々独立に、フェニレン基、ナフチレン基又はビフェニレン基を表す。A r² としては、特に限定されず、例えば、1, 4-フェニレン基、1, 3-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、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'-ビフェニレン基等が挙げられる。

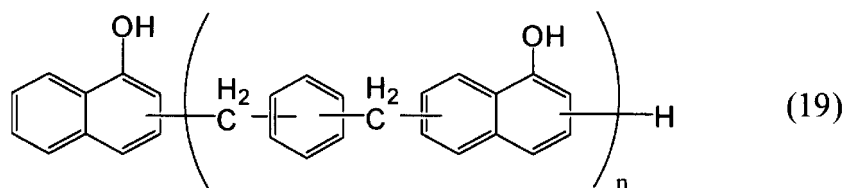
[0100] 上記一般式 (2) の R b、R c、R f、及びR g は、各々独立に、水素原子、置換基を有してもよい炭素数 1～6 のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数 6～12 のアリール基を表す。また、上記一般式 (2) の R d、及びR e は、各々独立に、水素原子、置換基を有してもよい炭素数 1～6 のア

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、又はヒドロキシ基を表す。R b、R c、R d、R e、R f、及びR gにおける炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数1～4のアルコキシ基としては、特に限定されず、例えば、上記一般式(1)のR aで例示したものと同様のものが挙げられる。なお、上記一般式(2)中のフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、及び炭素数1～4のアルコキシ基の水素原子は、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；シアノ基；ヒドロキシ基等で置換されていてもよい。

[0101] ((1 a) ナフトールアラルキル樹脂)

ナフトールアラルキル樹脂としては、ヒドロキシ基を有したナフタレン環と、ベンゼン環がアルキル基を介して結合した構造を有するものであれば特に限定されず、上記一般式(1)においてA r¹がナフチレン基であり、Xが上記一般式(2)で表され、A r²がフェニレン基であるものが挙げられる。具体的には、下記一般式(19)で表される化合物が好ましい。下記一般式(19)で表される化合物において、ベンゼン環に結合する2つのメチレン基はオルト位、メタ位、又はパラ位に結合することができる。このなかでも、ベンゼン環に結合する2つのメチレン基がベンゼン環のメタ位及び／又はパラ位に結合していることが好ましい。ナフトールアラルキル樹脂を用いることにより得られるシアン酸エステル硬化物は、熱膨張率が低く、高度な難燃性、低吸水性、及び吸湿耐熱性を有する硬化物となる傾向にある。

[化24]



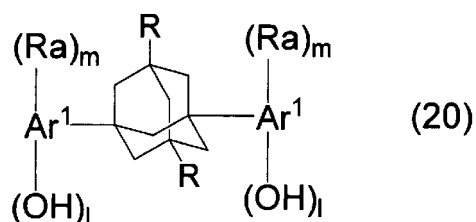
(式(19)中、nは1～50の整数であり、好ましくは1～10の整数である。)

[0102] ナフトールアラルキル樹脂は、特に限定されず、例えば、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ナフトール化合物とを酸性触媒もしくは無触媒で反応させたもの、 $Ar^2-(CH_2OR)_2$ 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）化合物とナフトール化合物とを酸性触媒の存在下に反応させて、得ることができる。ここで、Yは、ハロゲン原子である。また、Rは、アルキル基である。 Ar^2 は、式（2）で述べたものと同様である。

[0103] （（1b）アダマンタン構造を有するフェノール樹脂）

アダマンタン構造を有するフェノール樹脂としては、ヒドロキシ基を有した芳香環と、アダマンチル基が結合した構造を有するものであれば特に限定されず、例えば、上記一般式（1）において、Xが上記一般式（2i）で表される基であるものが挙げられる。具体的には下記一般式（20）で表される化合物が挙げられる。このような化合物により得られるシアン酸エステル硬化物は、熱膨張率が低く、難燃性及び耐熱性に優れる硬化物となる傾向にある。

[化25]



（式（20）中、 Ar^1 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は、式（2i）中のRと同様であり、Raは、式（1）中のRaと同様であり、lは Ar^1 に結合するヒドロキシ基の数を表し、1～3の整数であり、mは Ar^1 に結合するRaの数を表し、 Ar^1 がフェニレン基のときは5－lの整数であり、ナフチレン基のときは7－lの整数であり、ビフェニレン基のときは9－lの整数である。）

[0104] このような、アダマンタン構造を有するフェノール樹脂としては、特に限定されず、例えば、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アダマンタン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5, 7-ジメチルアダマンタン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5-メチルアダマンタン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5-エチルアダマンタン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5-プロピルアダマンタン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5-イソプロピルアダマンタン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5-tert-ブチルアダマンタン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5, 7-ジメチルアダマンタン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5-メチル-7-エチルアダマンタン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5-メチル-7-プロピルアダマンタン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5-エチル-7-プロピルアダマンタン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5, 7-ジプロピルアダマンタン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5-メチル-7-イソプロピルアダマンタン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5-エチル-7-イソプロピルアダマンタン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5-プロピル-7-イソプロピルアダマンタン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5, 7-ジイソプロピルアダマンタン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5-メチル-7-tert-ブチルアダマンタン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5-エチル-7-tert-ブチルアダマンタン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5-プロピル-7-tert-ブチルアダマンタン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5-イソプロピル-7-tert-ブチルアダマンタン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5, 7-ジtert-ブチルアダマンタン、1, 3-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-5-メチルアダマンタン、1, 3-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-5-エチルアダマンタン、1, 3-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-5-プロピルアダマンタン、1, 3-ビス(3-メチル-4-ヒ

ドロキシフェニル) - 5 - イソプロピルアダマンタン、1, 3 - ビス (3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 5 - t - ブチルアダマンタン、1, 3 - ビス (3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 5, 7 - ジメチルアダマンタン、1, 3 - ビス (3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 5 - メチル - 7 - エチルアダマンタン、1, 3 - ビス (3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 5, 7 - ジエチルアダマンタン、1, 3 - ビス (3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 5 - メチル - 7 - プロピルアダマンタン、1, 3 - ビス (3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 5 - エチル - 7 - プロピルアダマンタン、1, 3 - ビス (3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 5, 7 - ジプロピルアダマンタン、1, 3 - ビス (3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 5 - メチル - 7 - イソプロピルアダマンタン、1, 3 - ビス (3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 5 - エチル - 7 - イソプロピルアダマンタン、1, 3 - ビス (3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 5 - プロピル - 7 - イソプロピルアダマンタン、1, 3 - ビス (3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 5, 7 - ジイソプロピルアダマンタン、1, 3 - ビス (3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 5 - メチル - 7 - t - ブチルアダマンタン、1, 3 - ビス (3 - メチル - 4 - シヒドロキシフェニル) - 5 - エチル - 7 - t - ブチルアダマンタン、1, 3 - ビス (3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 5 - プロピル - 7 - t - ブチルアダマンタン、1, 3 - ビス (3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 5 - イソプロピル - 7 - t - ブチルアダマンタン、1, 3 - ビス (3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 5, 7 - ジ - t - ブチルアダマンタン、1, 3 - ビス (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 5 - メチルアダマンタン、1, 3 - ビス (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 5 - エチルアダマンタン、1, 3 - ビス (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 5 - プロピルアダマンタン、1, 3 - ビス (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 5 - イソプロピルアダマンタン、1, 3 - ビス (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 5 - t - ブチルアダマンタン

、 1, 3-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) -5, 7-ジメチルアダマンタン、 1, 3-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) -5-メチル-7-エチルアダマンタン、 1, 3-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) -5, 7-ジエチルアダマンタン、 1, 3-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) -5-メチル-7-プロピルアダマンタン、 1, 3-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) -5-エチル-7-プロピルアダマンタン、 1, 3-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) -5, 7-ジプロピルアダマンタン、 1, 3-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) -5-メチル-7-イソプロピルアダマンタン、 1, 3-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) -5-エチル-7-イソプロピルアダマンタン、 1, 3-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) -5-プロピル-7-イソプロピルアダマンタン、 1, 3-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) -5, 7-ジイソプロピルアダマンタン、 1, 3-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) -5-メチル-7-tert-ブチルアダマンタン、 1, 3-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) -5-エチル-7-tert-ブチルアダマンタン、 1, 3-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) -5-プロピル-7-tert-ブチルアダマンタン、 1, 3-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) -5-イソプロピル-7-tert-ブチルアダマンタン、 1, 3-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) -5, 7-ジtert-ブチルアダマンタン、 1, 3-ビス (3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル) -5-メチルアダマンタン、 1, 3-ビス (3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル) -5-エチルアダマンタン、 1, 3-ビス (3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル) -5-プロピルアダマンタン、 1, 3-ビス (3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル) -5-イソプロピルアダマンタン、 1, 3-ビス (3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル) -5-tert-ブチルアダマンタン、 1, 3-ビス (3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル) -5,

7-ジメチルアダマンタン、1, 3-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)-5-メチル-7-エチルアダマンタン、1, 3-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)-5, 7-ジエチルアダマンタン、1, 3-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)-5-メチル-7-プロピルアダマンタン、1, 3-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)-5-エチル-7-プロピルアダマンタン、1, 3-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)-5, 7-ジプロピルアダマンタン、1, 3-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)-5-メチル-7-イソプロピルアダマンタン、1, 3-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)-5-エチル-7-イソプロピルアダマンタン、1, 3-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)-5-プロピル-7-イソプロピルアダマンタン、1, 3-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)-5, 7-ジイソプロピルアダマンタン、1, 3-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)-5-メチル-7-t-ブチルアダマンタン、1, 3-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)-5-エチル-7-t-ブチルアダマンタン、1, 3-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)-5-プロピル-7-t-ブチルアダマンタン、1, 3-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)-5-イソプロピル-7-t-ブチルアダマンタン、1, 3-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)-5, 7-ジ-t-ブチルアダマンタン、1, 3-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)-5-メチルアダマンタン、1, 3-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)-5-エチルアダマンタン、1, 3-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)-5-プロピルアダマンタン、1, 3-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)-5-イソプロピルアダマンタン、1, 3-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)-5-t-ブチルアダマンタン、1, 3-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)-5, 7-ジメチルアダマンタン、1, 3-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)

ー5ーメチルー7ーエチルアダマンタン、1, 3ービス(3ーシクロヘキシルー4ーヒドロキシフェニル)ー5, 7ージエチルアダマンタン、1, 3ービス(3ーシクロヘキシルー4ーヒドロキシフェニル)ー5ーメチルー7ープロピルアダマンタン、1, 3ービス(3ーシクロヘキシルー4ーヒドロキシフェニル)ー5ーエチルー7ープロピルアダマンタン、1, 3ービス(3ーシクロヘキシルー4ーヒドロキシフェニル)ー5, 7ージプロピルアダマンタン、1, 3ービス(3ーシクロヘキシルー4ーヒドロキシフェニル)ー5ーメチルー7ーイソプロピルアダマンタン、1, 3ービス(3ーシクロヘキシルー4ーヒドロキシフェニル)ー5ーエチルー7ーイソプロピルアダマンタン、1, 3ービス(3ーシクロヘキシルー4ーヒドロキシフェニル)ー5ープロピルー7ーイソプロピルアダマンタン、1, 3ービス(3ーシクロヘキシルー4ーヒドロキシフェニル)ー5, 7ージイソプロピルアダマンタン、1, 3ービス(3ーシクロヘキシルー4ーヒドロキシフェニル)ー5ーメチルー7ーtーブチルアダマンタン、1, 3ービス(3ーシクロヘキシルー4ーヒドロキシフェニル)ー5ーエチルー7ーtーブチルアダマンタン、1, 3ービス(3ーシクロヘキシルー4ーヒドロキシフェニル)ー5ープロピルー7ーtーブチルアダマンタン、1, 3ービス(3ーシクロヘキシルー4ーヒドロキシフェニル)ー5ーイソプロピルー7ーtーブチルアダマンタン、1, 3ービス(3ーシクロヘキシルー4ーヒドロキシフェニル)ー5, 7ージtーブチルアダマンタン、1, 3ービス(4ーメチルー2ーヒドロキシフェニル)ー5ーメチルアダマンタン、1, 3ービス(4ーメチルー2ーヒドロキシフェニル)ー5ーエチルアダマンタン、1, 3ービス(4ーメチルー2ーヒドロキシフェニル)ー5ープロピルアダマンタン、1, 3ービス(4ーメチルー2ーヒドロキシフェニル)ー5ーイソプロピルアダマンタン、1, 3ービス(4ーメチルー2ーヒドロキシフェニル)ー5ーtーブチルアダマンタン、1, 3ービス(4ーメチルー2ーヒドロキシフェニル)ー5, 7ージメチルアダマンタン、1, 3ービス(4ーメチルー2ーヒドロキシフェニル)ー5ーメチルー7ーエチルアダマンタン、1, 3ービス(4ー

メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5, 7-ジエチルアダマンタン、1, 3-ビス(4-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-メチル-7-プロピルアダマンタン、1, 3-ビス(4-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-エチル-7-プロピルアダマンタン、1, 3-ビス(4-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5, 7-ジプロピルアダマンタン、1, 3-ビス(4-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-メチル-7-イソプロピルアダマンタン、1, 3-ビス(4-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-エチル-7-イソプロピルアダマンタン、1, 3-ビス(4-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-プロピル-7-イソプロピルアダマンタン、1, 3-ビス(4-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5, 7-ジイソプロピルアダマンタン、1, 3-ビス(4-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-メチル-7-t-ブチルアダマンタン、1, 3-ビス(4-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-エチル-7-t-ブチルアダマンタン、1, 3-ビス(4-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-プロピル-7-t-ブチルアダマンタン、1, 3-ビス(4-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-イソプロピル-7-t-ブチルアダマンタン、1, 3-ビス(4-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5, 7-ジ-t-ブチルアダマンタン、1, 3-ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)-アダマンタン、が挙げられる。

[0105] ((1c) その他のヒドロキシ置換芳香族化合物)

上記一般式(1)で表される化合物のうち、上記ナフトールアラルキル樹脂及び上記アダマンタン構造を有するフェノール樹脂以外のその他のヒドロキシ置換芳香族化合物としては、特に限定されず、例えば、フェノール、o-, m-又はp-クレゾール、o-, m-又はp-メトキシフェノール、2, 3-, 2, 4-, 2, 5-, 2, 6-, 3, 4-又は3, 5-キシレノール、エチルフェノール、ブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、4- α -クミルフェノール、4-シクロヘキシルフェノール、4-ビニルフェノール、2-又は3-クロロフェノール、2, 6-ジクロロフ

エノール、2-メチル-3-クロロフェノール、ニトロフェノール、4-ニトロ-2-エチルフェノール、2-メトキシ-4-アリルフェノール、4-メチルメルカプトフェノール、3-トリフルオロメチルフェノール、4-ヒドロキシビフェニル、o-又はp-アセチルフェノール、4-ヒドロキシベンズアルデヒド、4-ヒドロキシ安息香酸メチルエステル、4-ヒドロキシ安息香酸フェニルエステル、4-アセトアミノフェノール、4-ヒドロキシベンゾフェノン、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、2-tert-ブチルヒドロキノン、2,4-ジメチルヒドロキノン、テトラメチルヒドロキノン、2,4,6-トリメチルレゾルシノール、3,5-ジヒドロキシトルエン、1-又は2-ナフトール、4-メトキシ-1-ナフトール、6-メチル-2-ナフトール、7-メトキシ-2-ナフトール、2,2'-ジヒドロキシ-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-ジヒドロキシナフタレン、2,2'-又は4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジヒドロキシオクタフルオロビフェニル、2,4'-又は4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(2-ヒドロキシ-5-ビフェニルイル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)イソブタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチルブタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルブタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2,2-ジメチルプロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2

ービス (4-ヒドロキシフェニル) ペンタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ヘキサン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -3-メチルブタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -4-メチルペンタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -3-メチルペンタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -3, 3-ジメチルブタン、3, 3-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ヘキサン、3, 3-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ヘプタン、3, 3-ビス (4-ヒドロキシフェニル) オクタン、3, 3-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -2-メチルペンタン、3, 3-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -2-メチルヘキサン、3, 3-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -2, 2-ジメチルペンタン、4, 4-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -3-メチルヘプタン、3, 3-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -2-メチルヘプタン、3, 3-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -2, 2-ジメチルヘキサン、3, 3-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -2, 4-ジメチルヘキサン、3, 3-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -2, 2, 4-トリメチルペンタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) フェニルメタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルエタン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) ビフェニルメタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロペンタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル) プロパン、1, 1-ビス (3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) ジフェニルメタン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) -2, 2-ジクロロエチレン、1, 3-ビス [2-(4-ヒドロキシフェニル) -2-プロピル] ベンゼン、1, 4-ビス [2-(4-ヒドロキシフェニル) -2-プロピル] ベンゼン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、4-[ビス (4-ヒドロキシフェニル) メチル] ビフェニル、4, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、1, 3-

ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロペン-1-オン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、4-ヒドロキシ安息香酸-4-ヒドロキシフェニルエステル(4-ヒドロキシフェニル-4-ヒドロキシベンゾエート)、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)カーボネート、フェノールフタレイン、o-クレゾールフタレイン、9, 9'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9'-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、9, 9'-ビス(2-ヒドロキシ-5-ビフェニルイル)フルオレン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 3-トリス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、 α , α , α' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-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-ヒドロキシフェニル)エタン、4, 4', 4'', 4'''-メタンテトライルテトラキスフェノール、2, 4, 6-トリス(N-メチル-4-ヒドロキシアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス(N-メチル-4-ヒドロキシアニリノ)-6-(N-メチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、ビス(N-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-4, 4'-オキシジフタルイミド、ビス(N-3-ヒドロキシ-4-メチルフェニル)-4, 4'-オキシジフタルイミド、ビス(N-4-ヒドロキシフェニル)-4, 4'-オキシジフタルイミド、ビス(N-4-ヒドロキシ-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-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、2-フェニル-3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン、2-(4-メチルフェニル)-3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン、2-フェニル-3, 3-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フタルイミジン、1-メチル-3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)インドリン-2-オン、2-フェニル-3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)インドリン-2-オン、フェノールノボラック樹脂

、クレゾールノボラック樹脂、フェノールアラルキル樹脂、クレゾールアラルキル樹脂、ビフェニルアラルキル樹脂、フェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂、及びフェノール変性ジシクロペンタジエン樹脂などが挙げられる。

[0106] なお、フェノールノボラック樹脂及びクレゾールノボラック樹脂としては、特に限定されず、例えば、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とを、酸性溶液中で反応させたものが挙げられる。

[0107] フェノールアラルキル樹脂、クレゾールアラルキル樹脂、及びビフェニルアラルキル樹脂としては、特に限定されず、例えば、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もしくは無触媒で反応させたもの、 $Ar^2 - (CH_2OR)_2$ 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とを酸性触媒の存在下に反応させたものが挙げられる。ここで、Yは、ハロゲン原子である。また、Rは、アルキル基である。 Ar^2 は、式（2）で述べたものと同様である。

[0108] フェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂としては、特に限定されず、例えば、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とを酸性触媒の存在下に反応させたものが挙げられる。

[0109] （塩基性化合物）

本実施形態のシアン酸エステル化合物の製造方法に用いられる塩基性化合物としては、有機塩基、無機塩基、いずれでも使用可能であり、特に限定されない。なお、塩基性化合物は、固体状態で用いても、溶液状態で用いてもよい。

[0110] 有機塩基としては、特に限定されず、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、ジエチルー *n*-ブチルアミン、メチルジ-*n*-ブチルアミン、メチルエチルー *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級アミンが好ましい。このなかでも、目的物の収率の観点から、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より好ましく、トリエチルアミンがさらに好ましい。

[0111] シアネート化工程における有機塩基の使用量は、特に限定されないが、有機溶媒のみを含むハロゲン化シアン溶液 g、又は h を用いる場合、ヒドロキシ置換芳香族化合物のヒドロキシ基 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 1.0～5.0 モルであり、さらに好ましくは 1.0～3.0 モルである。

また、シアネート化工程において、水のみ又は水と有機溶媒を含むハロゲン化シアン溶液 d、e、f 又は i を用いる場合、有機塩基の使用量は、特に限定されないが、ヒドロキシ置換芳香族化合物のヒドロキシ基 1 モルに対して、好ましくは 1.0～10 モルであり、より好ましくは 1.0～3.5 モルであり、さらに好ましくは 1.5～3.0 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、未反応のヒドロキシ置換芳香族化合物を残存させずに、シアン酸エステル化合物の収率をより向上できる傾向にある。

[0112] シアネート化工程における、無機塩基としては、特に限定されず、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、水酸化リチウム等のアルカリ金属の水酸化物が好ましい。このなかでも、安価に入手できる観点から、水酸化ナトリウムが特に好ましい。

[0113] シアネート化工程における無機塩基の使用量は、特に限定されないが、ヒドロキシ置換芳香族化合物のヒドロキシ基 1 モルに対して、好ましくは 1.

0 ~ 8 . 0 モルであり、より好ましくは 1 . 0 ~ 5 . 0 モルであり、さらに好ましくは 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、未反応のヒドロキシ置換芳香族化合物を残存させずに、シアニド化合物の収率をより向上できる傾向にある。

[0114] シアネート化工程において、塩基性化合物は、水又は有機溶媒に溶解させた溶液として用いることができる。特に、塩基性化合物が有機塩基の場合には有機溶媒を用いることが好ましく、塩基性化合物が無機塩基の場合には水を用いることが好ましい。

[0115] 塩基性化合物溶液中の溶媒の含有量は、特に限定されないが、塩基性化合物溶液がヒドロキシ置換芳香族化合物を含む場合、ヒドロキシ置換芳香族化合物 1 質量部に対して、好ましくは 0 . 1 0 ~ 1 0 0 質量部であり、より好ましくは 0 . 1 0 ~ 8 0 質量部であり、さらに好ましくは 0 . 5 0 ~ 5 0 質量部である。

[0116] また、塩基性化合物溶液がヒドロキシ置換芳香族化合物を含まない場合、塩基性化合物溶液中の溶媒の含有量は、特に限定されないが、塩基性化合物 1 質量部に対して、好ましくは 0 . 1 0 ~ 1 0 0 質量部であり、より好ましくは 2 . 5 ~ 5 0 質量部である。

[0117] 塩基性化合物溶液に含まれる有機溶媒としては、特に限定されず、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、メチルセルソルブ、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炭化水素系溶媒などが挙げられる。これら有機溶媒は、塩基性化合物の種類、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、1種単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。

[0118] なお、ハロゲン化シアン溶液 e、f 及び i を用いる場合、塩基性化合物溶液に用いる有機溶媒は、水と非混和性で、反応に不活性なものを好ましい。このような有機溶媒としては、特に限定されず、例えば、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；n-ヘキサン、シクロヘキサン、イソオクタン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ブタノンなどの脂肪族系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族系溶媒；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；ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；ニトロベンゼン等のニトロ系溶媒；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒；酢酸エチル、安息香酸エチル等のエステル系溶媒などが挙げられる。このなかでも、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、トリクロロエタンなどの炭素数1～2個ハロゲン化炭化水素系溶媒がより好ましい。水と非混和性の有機溶媒を用いることによって、シアネート化工程の終点において、有機溶媒及び水混合系である反応液からシアン酸エステル化合物を含む有機溶媒層のみを分取することができ、シアン酸エステル化合物の分離がより容易となる。

[0119] 塩基性化合物溶液に含まれる水としては、特に限定されず、例えば、水道水、蒸留水、及び脱イオン水が挙げられる。このなかでも、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や脱イオン水が好ましい。

[0120] 塩基性化合物溶液に用いる溶媒が水の場合、塩基性化合物溶液は、界面活

性剤として触媒量の有機塩基を含むことが好ましい。界面活性剤を含むこと

により、所定の反応速度を確保できる傾向にある。このような界面活性剤として、副反応の少ない、アルキルアミン、アリールアミン、シクロアルキルアミン等の3級アミンが好ましいが、特に限定されない。このような3級アミンの具体例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*

-ブチルアミン、トリ-*n*-ペンチルアミン、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*-ジメチルアニン、*N*、*N*-ジエチルアニン、ジ-*n*-ヘキシルアミン、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-ジブタジエン [2. 2. 2] オクタ-1，8-ジブタジエン [5. 4. 0] -7-ウンデセン、及び1，5-ジブタジエン [4. 3. 0] -5-ノネンなどが挙げられる。このなかでも、水への溶解度が高く、目的物を収率よく得る観点から、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、ジ-*n*-ペンチルアミンが

より好ましく、トリエチルアミンがさらに好ましい。

[0121] シアネート化工工程に用いられる溶媒の総量としては、特に限定されないが、ヒドロキシ置換芳香族化合物1質量部に対し、好ましくは1. 0～2. 00質量部であり、より好ましくは1. 5～1. 50質量部であり、さらに好ましくは2. 5～1. 00質量部である。シアネート化工工程に用いられる溶媒の総量が上記範囲内であることにより、ヒドロキシ置換芳香族化合物を均一に溶解させ、シアネート化工工程における反応液のpHは、特に限定されないが、好ましくは7未満であり、より好ましくは6. 5以下であり、さらに好ましくは6以下である。反応液のpHが7未満の状態を保ったまま反応を行うことにより、イミドカーボネートやシアネート化合物の重合物等の副生成物の生成が抑制されて、シアネート化合物の製造効率がより向上する傾向にある。反応液のpHを7未満に保つには酸を添加する方法が好ましい。具

[0122] シアネート化工工程における反応液のpHは、特に限定されないが、好ましくは7未満であり、より好ましくは6. 5以下であり、さらに好ましくは6以下である。反応液のpHが7未満の状態を保ったまま反応を行うことにより、イミドカーボネートやシアネート化合物の重合物等の副生成物の生成が抑制されて、シアネート化合物の製造効率がより向上する傾向にある。反応液のpHを7未満に保つには酸を添加する方法が好ましい。具

体的には、シアネート化工程直前のハロゲン化シアン溶液に酸を加えておく方法、反応中適宜 pH 計で測定しながら反応系に酸を添加し、pH 7 未満の状態を保つようにする方法が挙げられる。その際に用いる酸としては、特に限定されず、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸等の無機酸、酢酸、乳酸、プロピオン酸等の有機酸が挙げられる。

[0123] シアネート化工程における反応温度は、特に限定されないが、イミドカーボネート、シアン酸エステル化合物の重合体、及びジアルキルシアノアミド等の副生物の生成、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 $-20 \sim +50^{\circ}\text{C}$ 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。

[0124] シアネート化工程における反応圧力は、特に限定されないが、常圧でも常圧より高圧でもよい。また、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。

[0125] また、反応時間は特に限定されないが、接触操作が方法 (a) 及び方法 (b) の場合の滴下時間及び方法 (c) の場合の接触時間として、好ましくは1分 $\sim$ 20時間であり、より好ましくは3分 $\sim$ 10時間である。さらに、その後10分 $\sim$ 10時間反応温度を保ちながら攪拌することが好ましい。反応時間が上記範囲内であることにより、目的とするシアン酸エステル化合物が経済的に、かつ工業的により効率よく得られる傾向にある。

[0126] 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。反応終了後は、通常の後処理操作、並びに、所望により分離操作及び／又は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層を分取し、有機溶媒層を水洗後、濃縮し、シアン酸エステル化合物を沈殿化又は晶析化させることができる。或いは、有機溶媒

層を水洗後、有機溶媒層中の溶媒をシアン酸エステル化合物が不溶又は難溶である溶媒に置換することによりシアン酸エステル化合物を沈殿化又は晶析化させることができる。洗浄の際には、過剰のアミン類を除去するため、薄い塩酸などの酸性水溶液を用いてもよい。また、十分に洗浄された有機溶媒層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る一般的な方法により乾燥操作をすることができる。

[0127] また、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ことが好ましい。さらに、沈殿化又は晶析化の際には、シアン酸エステル化合物の溶解度の低い溶媒をシアン酸エステル化合物を含む溶液中に滴下するか、又はシアン酸エステル化合物を含む溶液をシアン酸エステル化合物の溶解度の低い溶媒中に滴下することができる。シアン酸エステル化合物の溶解度の低い溶媒としては、特に限定されず、例えば、エーテル系の溶剤；ヘキサン等の炭化水素系溶剤；又はアルコール系溶剤が挙げられる。

[0128] 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又は晶析した結晶をシアン酸エステル化合物の溶解度の低い溶媒で洗浄してもよい。また、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、晶析する場合は、反応液を単純に濃縮又は冷却してもよい。

[0129] 得られた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、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。

[0130] なお、ヒドロキシ置換芳香族化合物のシアネート化方法それ自体は、従来広く知られており、本実施形態のシアネート化方法においては、これらを適宜参照して行うことができる。具体的には、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、ヒドロキシ置換芳香族化合物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、ヒドロキシ置換芳香族化合物に溶媒の存在下、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級アミンを併せて滴下する方法（特許3319061号公報）、連続プラグフロー方式で、ヒドロキシ置換芳香族化合物、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）、ヒドロキシ置換芳香族化合物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体で処理する方法（特許4055210号公報）、ヒドロキシ置換芳香族化合物を、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級又は3級アルコール類もしく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）、更には、ヒドロキシ置換芳香族化合物、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で、酸性条件下で反応させる方法（特許5026727号公報）等を適用することもできる。

[0131] [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は、ヒドロキシ置換芳香族化合物を、上記ハロゲン化シアンの製造方法により製造されたハロゲン化シアンを用いてシアネート化して得られるものである。このように、上記ハロゲン化シアンの製造方法により得られたハロゲン化シアンと所定のヒドロキシ置換芳香族化合物とを用いて製造されたシアン酸エステル化合物を用いることにより、熱膨張率が低く、且つ、高度な、難燃性、低吸水性、吸湿耐熱性、及び耐熱性を有する硬化物を得ることができる。

[0132] ヒドロキシ置換芳香族化合物としては、特に限定されず、例えば、上記において列記したものをを用いることができる。これらのヒドロキシ置換芳香族化合物を用いて得られるシアン酸エステル化合物としては、例えば、ポリナフチレンエーテル構造を有するシアン酸エステル化合物、下記一般式（９）で表されるシアン酸エステル化合物等が挙げられる。ここで、下記一般式（９）で表されるシアン酸エステル化合物としては、（９ a）ナフトールアラールキル型シアン酸エステル化合物、（９ b）アダマンタン型シアン酸エステル化合物、（９ c）これら（９ a）及び（９ b）以外のシアン酸エステル化合物（以下、「その他のシアン酸エステル化合物」ともいう。）が挙げられる。以下、各シアン酸エステル化合物について説明をする。

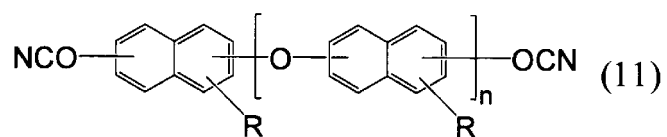
[0133] （ポリナフチレンエーテル構造を有するシアン酸エステル化合物）

まず、ポリナフチレンエーテル構造を有するシアン酸エステル化合物について説明する。このような構造を有するシアン酸エステル化合物を用いた硬化物は、難燃性、低吸水性、吸湿耐熱性、耐熱性、低熱膨張、低誘電、低誘電正接等により優れる傾向にある。

[0134] ポリナフチレンエーテル型シアン酸エステル化合物は、シアナト基を有し、ナフタレン環同士が酸素結合を介して結合する構造を有するものであれば特に限定されず、例えば、下記一般式（１１）で表されるシアン酸エステル化合物が挙げられる。下記一般式（１１）で表されるシアン酸エステル化合物は、下記一般式（１３）、（１４）、（１５）、及び（１６）で表されるシアン酸エステル化合物からなる群より選ばれる１つ以上を含むことが好ましい。このような構造を有するナフチレンエーテル型シアン酸エステル化合物は、分子構造中にナフタレン環が酸素原子を介して他のナフタレン環と結合したナフチレンエーテル構造を有することから、硬化物の燃焼時においてチャーの形成が促進され、優れた難燃性を発現すると共に、耐熱性も良好となる。

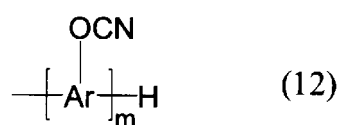
[0135]

[化26]



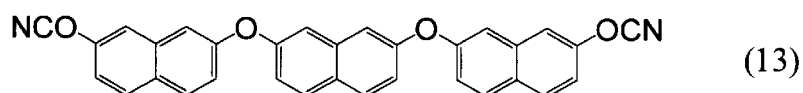
(式(11)中、 n は1～20の整数であり、1～10の整数がより好ましい。 R は、各々独立に、水素原子、ベンジル基、アルキル基、下記一般式(12)である。)

[化27]

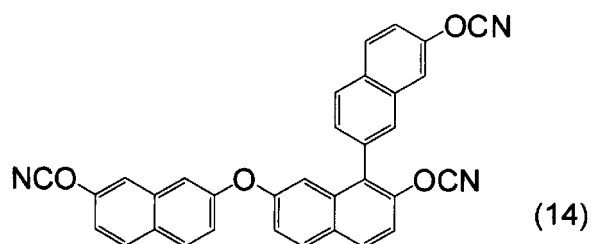


(式(12)中、 $A r$ は、各々独立に、フェニレン基、ナフチレン基であり、 m は1又は2の整数である。)

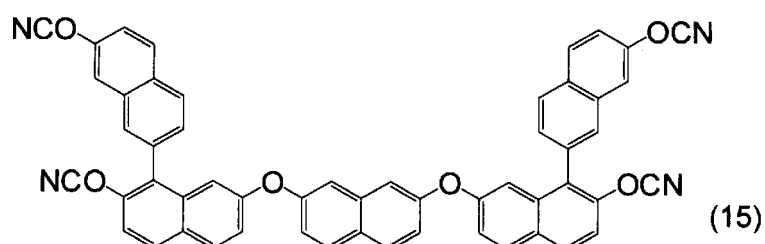
[0136] [化28]



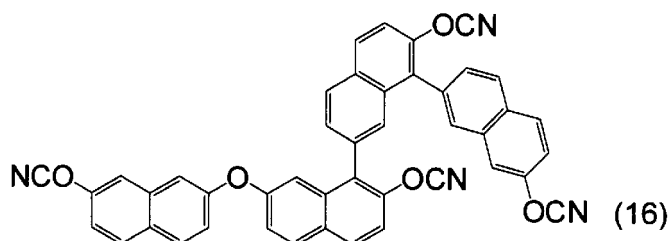
[化29]



[化30]



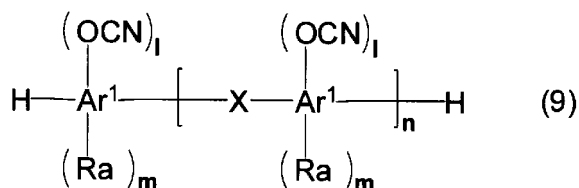
[化31]



[0137] (一般式(9)で表される化合物)

次に、下記一般式(9)で表される化合物について説明する。このような構造を有するシアン酸エステル化合物を用いた硬化物は、難燃性、低吸水性、吸湿耐熱性、耐熱性、低熱膨張、低誘電、低誘電正接等により優れる傾向にある。

[化32]



(式(9)中、 Ar^1 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、 Ra 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、 l は Ar^1 に結合するシアナト基の数を表し、1～3の整数であり、 m は Ar^1 に結合する Ra の数を表し、 Ar^1 がフェニレン基のときは4－ l 、ナフチレン基のときは6－ l 、ビフェニレン基のときは8－ l であり、 n は平均繰返し数を表し、0～50の整数であり、 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 (—N—R—N— など)、カルボニル基 (—C=O—)、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 (—SO₂—)、2 価の硫黄原子又は 2 価の酸素原子のいずれかを表す。)

[0138] 上記一般式 (9) 中、Ar¹ は、各々独立に、任意の位置の水素元素が R_a 基及びヒドロキシ基又はシアナト基で置換された、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す。

[0139] 上記一般式 (9) 中、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、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す。

[0140] 上記一般式 (9) の R_a における炭素数 1 ～ 6 のアルキル基は、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、及びトリフルオロメチル基等が挙げられる。また、上記一般式 (9) におけるアルキル基中の水素原子は、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、シアノ基等で置換されていてもよい。

[0141] 上記一般式 (9) の R_a における炭素数 6 ～ 12 のアリール基としては、特に限定されず、例えば、フェニル基、キシリル基、メシチル基、ナフチル基、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

エニル基、メトキシフェニル基、及び *o* - , *m* - 又は *p* - トリル基等が挙げられる。また、上記一般式 (9) におけるアリール基中の水素原子は、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；シアノ基；ヒドロキシ基等で置換されていてもよい。

[0142] 上記一般式 (9) の R^a 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 (9) におけるアルコキシ基中の水素原子は、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；シアノ基等で置換されていてもよい。

[0143] 上記一般式 (9) の 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で置換されていてもよい)、窒素数 1 ~ 10 の 2 価の有機基、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 価の酸素原子である。

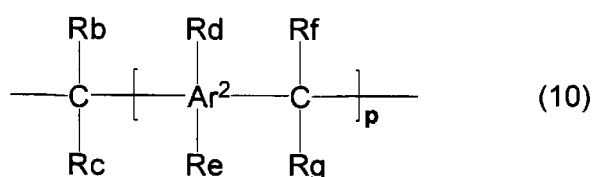
[0144] 上記一般式 (9) の X における炭素数 1 ~ 50 の 2 価の有機基としては、特に限定されず、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、トリメチルシクロヘキシレン基、ビフェニルイルメチレン基、ジメチルメチレン - フェニレン - ジメチルメチレン基、フルオレンジイル基、及びフタリドジイル基等が挙げられる。2 価の有機基中の水素原子は、ヘテロ原子で置換されていてもよい。ヘテロ原子としては、特に限定されず、例えば、フッ素、塩素等のハロゲン原子が挙げられる。また、炭素数 1 ~ 50 の 2 価の有機基中の水素原子は、メトキシ基、フェノキシ基等のアルコキシ基、シアノ基等で置換されていてもよい。

[0145] 上記一般式 (9) の X における窒素数 1 ~ 10 の 2 価の有機基としては、特に限定されず、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。

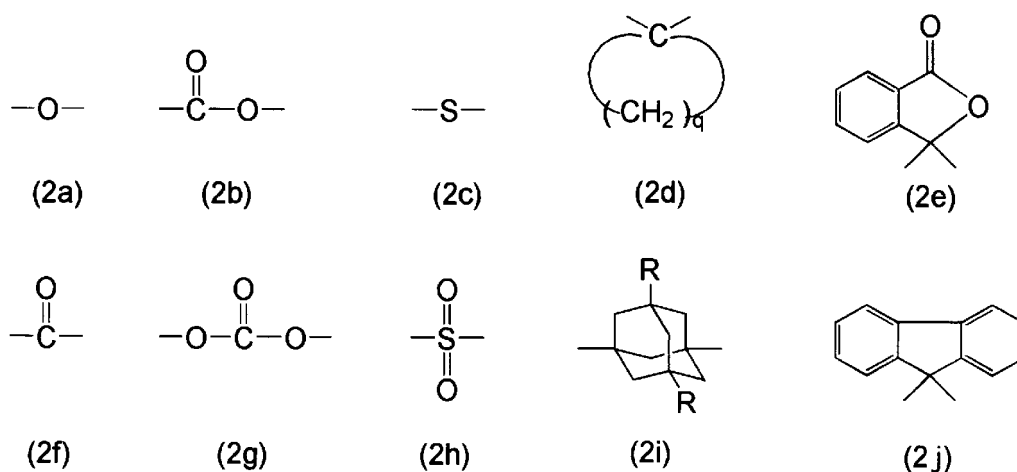
[0146] また、上記一般式(9)中のXとしては、下記一般式(10)で表される炭素数1～50の2価の有機基、並びに、下記一般式(2a)、(2b)、(2c)、(2d)、(2e)、(2f)、(2g)、(2h)、(2i)、及び(2j)で表される2価の基からなる群より選ばれる2価の連結基であることが好ましい。

[化33]



(式(10)中、 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、Rb、Rc、Rf、及び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のアリール基を表す。Rd、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、又はヒドロキシ基を表し、pは0～5の整数を示す。)

[化34]



(式(2d)中、zは4～7の整数を表し、式(2i)中、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 のアルキル基を表す。

)

[0147] 上記一般式 (10) の $A r^2$ は、各々独立に、フェニレン基、ナフチレン基又はビフェニレン基を表す。 $A r^2$ としては、特に限定されず、例えば、1, 4-フェニレン基、1, 3-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、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'-ビフェニレン基等が挙げられる。

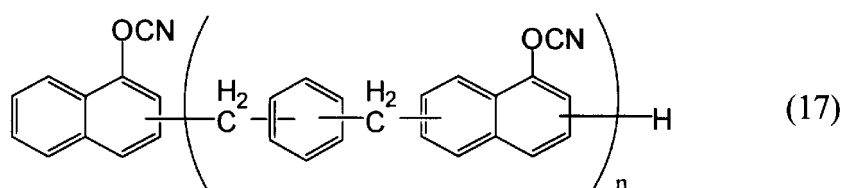
[0148] 上記一般式 (10) の $R b$ 、 $R c$ 、 $R f$ 、及び $R g$ は、各々独立に、水素原子、置換基を有してもよい炭素数 1～6 のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数 6～12 のアリール基を表す。また、上記一般式 (10) の $R d$ 、及び $R e$ は、各々独立に、水素原子、置換基を有してもよい炭素数 1～6 のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数 6～12 のアリール基、置換基を有してもよい炭素数 1～4 のアルコキシ基、又はヒドロキシ基を表す。 $R b$ 、 $R c$ 、 $R d$ 、 $R e$ 、 $R f$ 、及び $R g$ における炭素数 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 のアルコキシ基としては、特に限定されず、例えば、上記一般式 (9) の $R a$ で記載したものと同様のものが挙げられる。

[0149] ((9a) ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物)

次に、ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物について説明する。ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物としては、シアナト基を有したナフタレン環と、ベンゼン環がアルキル基を介して結合した構造を有するものであれば特に限定されず、例えば、上記一般式 (9) において $A r^1$ がナフチレン基であり、 X が上記一般式 (2) で表され、 $A r^2$ がフェニレン基であるものが挙げられる。具体的には下記一般式 (17) で表されるシアン酸エステル化合物が好ましい。下記一般式 (17) で表されるシアン酸エ

ステル化合物において、ベンゼン環に結合する2つのメチレン基はオルト位、メタ位、又はパラ位に結合することができる。このなかでも、ベンゼン環に結合する2つのメチレン基がベンゼン環のメタ位、パラ位に結合していることが好ましい。このようなナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物により得られる硬化物は、熱膨張率が低く、燃焼性、低吸水性、及び吸湿耐熱性に優れる傾向にある。

[化35]

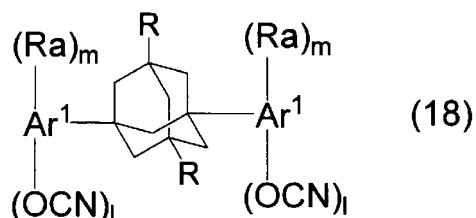


(式(17)中、 n は1～50の整数であり、好ましくは1～10の整数である。)

[0150] ((9b) アダマンタン型シアン酸エステル化合物)

アダマンタン型シアン酸エステル化合物としては、シアナト基を有した芳香環と、アダマンチル基が結合した構造を有するものであれば特に限定されず、例えば、上記一般式(9)において X が上記一般式(2i)で表される基であるものが挙げられる。具体的には下記一般式(18)で表されるシアン酸エステル化合物が挙げられる。このようなアダマンタン型シアン酸エステル化合物により得られる硬化物は、熱膨張率が低く、難燃性及び耐熱性に優れる傾向にある。

[化36]



(式(18)中、 Ar^1 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 は、式(2i)中の R と同様であり、 Ra は、式(9)中

のR aと同様であり、lはA r¹に結合するヒドロキシ基の数を表し、1～3の整数であり、m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5－lの整数であり、ナフチレン基のときは7－lの整数であり、ビフェニレン基のときは9－lの整数である。)

[0151] このようなアダマンタン型シアン酸エステル化合物としては、特に限定されず、例えば、1, 3-ビス(4-シアナトフェニル)アダマンタン、1, 3-ビス(4-シアナトフェニル)-5, 7-ジメチルアダマンタン、1, 3-ビス(4-シアナトフェニル)-5-メチルアダマンタン、1, 3-ビス(4-シアナトフェニル)-5-エチルアダマンタン、1, 3-ビス(4-シアナトフェニル)-5-プロピルアダマンタン、1, 3-ビス(4-シアナトフェニル)-5-イソプロピルアダマンタン、1, 3-ビス(4-シアナトフェニル)-5-tert-ブチルアダマンタン、1, 3-ビス(4-シアナトフェニル)-5, 7-ジメチルアダマンタン、1, 3-ビス(4-シアナトフェニル)-5-メチル-7-エチルアダマンタン、1, 3-ビス(4-シアナトフェニル)-5-メチル-7-プロピルアダマンタン、1, 3-ビス(4-シアナトフェニル)-5-エチル-7-プロピルアダマンタン、1, 3-ビス(4-シアナトフェニル)-5, 7-ジプロピルアダマンタン、1, 3-ビス(4-シアナトフェニル)-5-メチル-7-イソプロピルアダマンタン、1, 3-ビス(4-シアナトフェニル)-5-エチル-7-イソプロピルアダマンタン、1, 3-ビス(4-シアナトフェニル)-5-プロピル-7-イソプロピルアダマンタン、1, 3-ビス(4-シアナトフェニル)-5, 7-ジイソプロピルアダマンタン、1, 3-ビス(4-シアナトフェニル)-5-メチル-7-tert-ブチルアダマンタン、1, 3-ビス(4-シアナトフェニル)-5-エチル-7-tert-ブチルアダマンタン、1, 3-ビス(4-シアナトフェニル)-5-プロピル-7-tert-ブチルアダマンタン、1, 3-ビス(4-シアナトフェニル)-5-イソプロピル-7-tert-ブチルアダマンタン、1, 3-ビス(4-シアナトフェニル)-5, 7-ジtert-ブチルアダマンタン、1, 3-ビス(3-メチル-4-シアナ

トフェニル) - 5 - メチルアダマンタン、1, 3 - ビス (3 - メチル - 4 - シアナトフェニル) - 5 - エチルアダマンタン、1, 3 - ビス (3 - メチル - 4 - シアナトフェニル) - 5 - プロピルアダマンタン、1, 3 - ビス (3 - メチル - 4 - シアナトフェニル) - 5 - イソプロピルアダマンタン、1, 3 - ビス (3 - メチル - 4 - シアナトフェニル) - 5 - t - ブチルアダマンタン、1, 3 - ビス (3 - メチル - 4 - シアナトフェニル) - 5, 7 - ジメチルアダマンタン、1, 3 - ビス (3 - メチル - 4 - シアナトフェニル) - 5 - メチル - 7 - エチルアダマンタン、1, 3 - ビス (3 - メチル - 4 - シアナトフェニル) - 5, 7 - ジエチルアダマンタン、1, 3 - ビス (3 - メチル - 4 - シアナトフェニル) - 5 - メチル - 7 - プロピルアダマンタン、1, 3 - ビス (3 - メチル - 4 - シアナトフェニル) - 5 - エチル - 7 - プロピルアダマンタン、1, 3 - ビス (3 - メチル - 4 - シアナトフェニル) - 5, 7 - ジプロピルアダマンタン、1, 3 - ビス (3 - メチル - 4 - シアナトフェニル) - 5 - メチル - 7 - イソプロピルアダマンタン、1, 3 - ビス (3 - メチル - 4 - シアナトフェニル) - 5 - エチル - 7 - イソプロピルアダマンタン、1, 3 - ビス (3 - メチル - 4 - シアナトフェニル) - 5 - プロピル - 7 - イソプロピルアダマンタン、1, 3 - ビス (3 - メチル - 4 - シアナトフェニル) - 5, 7 - ジイソプロピルアダマンタン、1, 3 - ビス (3 - メチル - 4 - シアナトフェニル) - 5 - メチル - 7 - t - ブチルアダマンタン、1, 3 - ビス (3 - メチル - 4 - シアナトフェニル) - 5 - エチル - 7 - t - ブチルアダマンタン、1, 3 - ビス (3 - メチル - 4 - シアナトフェニル) - 5 - プロピル - 7 - t - ブチルアダマンタン、1, 3 - ビス (3 - メチル - 4 - シアナトフェニル) - 5 - イソプロピル - 7 - t - ブチルアダマンタン、1, 3 - ビス (3 - メチル - 4 - シアナトフェニル) - 5, 7 - ジ - t - ブチルアダマンタン、1, 3 - ビス (3, 5 - ジメチル - 4 - シアナトフェニル) - 5 - メチルアダマンタン、1, 3 - ビス (3, 5 - ジメチル - 4 - シアナトフェニル) - 5 - エチルアダマンタン、1, 3 - ビス (3, 5 - ジメチル - 4 - シアナトフェニル) - 5 - プロピルアダマン

タン、1, 3-ビス (3, 5-ジメチル-4-シアナトフェニル) -5-イソプロピルアダマンタン、1, 3-ビス (3, 5-ジメチル-4-シアナトフェニル) -5-t-ブチルアダマンタン、1, 3-ビス (3, 5-ジメチル-4-シアナトフェニル) -5, 7-ジメチルアダマンタン、1, 3-ビス (3, 5-ジメチル-4-シアナトフェニル) -5-メチル-7-エチルアダマンタン、1, 3-ビス (3, 5-ジメチル-4-シアナトフェニル) -5, 7-ジエチルアダマンタン、1, 3-ビス (3, 5-ジメチル-4-シアナトフェニル) -5-メチル-7-プロピルアダマンタン、1, 3-ビス (3, 5-ジメチル-4-シアナトフェニル) -5-エチル-7-プロピルアダマンタン、1, 3-ビス (3, 5-ジメチル-4-シアナトフェニル) -5, 7-ジプロピルアダマンタン、1, 3-ビス (3, 5-ジメチル-4-シアナトフェニル) -5-メチル-7-イソプロピルアダマンタン、1, 3-ビス (3, 5-ジメチル-4-シアナトフェニル) -5-エチル-7-イソプロピルアダマンタン、1, 3-ビス (3, 5-ジメチル-4-シアナトフェニル) -5-プロピル-7-イソプロピルアダマンタン、1, 3-ビス (3, 5-ジメチル-4-シアナトフェニル) -5, 7-ジイソプロピルアダマンタン、1, 3-ビス (3, 5-ジメチル-4-シアナトフェニル) -5-メチル-7-t-ブチルアダマンタン、1, 3-ビス (3, 5-ジメチル-4-シアナトフェニル) -5-エチル-7-t-ブチルアダマンタン、1, 3-ビス (3, 5-ジメチル-4-シアナトフェニル) -5-プロピル-7-t-ブチルアダマンタン、1, 3-ビス (3, 5-ジメチル-4-シアナトフェニル) -5-イソプロピル-7-t-ブチルアダマンタン、1, 3-ビス (3, 5-ジメチル-4-シアナトフェニル) -5, 7-ジ-t-ブチルアダマンタン、1, 3-ビス (3-フェニル-4-シアナトフェニル) -5-メチルアダマンタン、1, 3-ビス (3-フェニル-4-シアナトフェニル) -5-エチルアダマンタン、1, 3-ビス (3-フェニル-4-シアナトフェニル) -5-プロピルアダマンタン、1, 3-ビス (3-フェニル-4-シアナトフェニル) -5-イソプロピルアダマンタン、1,

3-ビス(3-フェニル-4-シアナトフェニル)-5-t-ブチルアダマンタン、1, 3-ビス(3-フェニル-4-シアナトフェニル)-5, 7-ジメチルアダマンタン、1, 3-ビス(3-フェニル-4-シアナトフェニル)-5-メチル-7-エチルアダマンタン、1, 3-ビス(3-フェニル-4-シアナトフェニル)-5, 7-ジエチルアダマンタン、1, 3-ビス(3-フェニル-4-シアナトフェニル)-5-メチル-7-プロピルアダマンタン、1, 3-ビス(3-フェニル-4-シアナトフェニル)-5-エチル-7-プロピルアダマンタン、1, 3-ビス(3-フェニル-4-シアナトフェニル)-5, 7-ジプロピルアダマンタン、1, 3-ビス(3-フェニル-4-シアナトフェニル)-5-メチル-7-イソプロピルアダマンタン、1, 3-ビス(3-フェニル-4-シアナトフェニル)-5-エチル-7-イソプロピルアダマンタン、1, 3-ビス(3-フェニル-4-シアナトフェニル)-5-プロピル-7-イソプロピルアダマンタン、1, 3-ビス(3-フェニル-4-シアナトフェニル)-5, 7-ジイソプロピルアダマンタン、1, 3-ビス(3-フェニル-4-シアナトフェニル)-5-メチル-7-t-ブチルアダマンタン、1, 3-ビス(3-フェニル-4-シアナトフェニル)-5-エチル-7-t-ブチルアダマンタン、1, 3-ビス(3-フェニル-4-シアナトフェニル)-5-プロピル-7-t-ブチルアダマンタン、1, 3-ビス(3-フェニル-4-シアナトフェニル)-5-イソプロピル-7-t-ブチルアダマンタン、1, 3-ビス(3-フェニル-4-シアナトフェニル)-5, 7-ジ-t-ブチルアダマンタン、1, 3-ビス(3-シクロヘキシル-4-シアナトフェニル)-5-メチルアダマンタン、1, 3-ビス(3-シクロヘキシル-4-シアナトフェニル)-5-エチルアダマンタン、1, 3-ビス(3-シクロヘキシル-4-シアナトフェニル)-5-プロピルアダマンタン、1, 3-ビス(3-シクロヘキシル-4-シアナトフェニル)-5-イソプロピルアダマンタン、1, 3-ビス(3-シクロヘキシル-4-シアナトフェニル)-5-t-ブチルアダマンタン、1, 3-ビス(3-シクロヘキシル-4-シアナトフェニル)

) - 5, 7-ジメチルアダマンタン、1, 3-ビス (3-シクロヘキシル-4-シアナトフェニル) - 5-メチル-7-エチルアダマンタン、1, 3-ビス (3-シクロヘキシル-4-シアナトフェニル) - 5, 7-ジエチルアダマンタン、1, 3-ビス (3-シクロヘキシル-4-シアナトフェニル) - 5-メチル-7-プロピルアダマンタン、1, 3-ビス (3-シクロヘキシル-4-シアナトフェニル) - 5-エチル-7-プロピルアダマンタン、1, 3-ビス (3-シクロヘキシル-4-シアナトフェニル) - 5, 7-ジプロピルアダマンタン、1, 3-ビス (3-シクロヘキシル-4-シアナトフェニル) - 5-メチル-7-イソプロピルアダマンタン、1, 3-ビス (3-シクロヘキシル-4-シアナトフェニル) - 5-エチル-7-イソプロピルアダマンタン、1, 3-ビス (3-シクロヘキシル-4-シアナトフェニル) - 5-プロピル-7-イソプロピルアダマンタン、1, 3-ビス (3-シクロヘキシル-4-シアナトフェニル) - 5, 7-ジイソプロピルアダマンタン、1, 3-ビス (3-シクロヘキシル-4-シアナトフェニル) - 5-メチル-7-t-ブチルアダマンタン、1, 3-ビス (3-シクロヘキシル-4-シアナトフェニル) - 5-エチル-7-t-ブチルアダマンタン、1, 3-ビス (3-シクロヘキシル-4-シアナトフェニル) - 5-プロピル-7-t-ブチルアダマンタン、1, 3-ビス (3-シクロヘキシル-4-シアナトフェニル) - 5-イソプロピル-7-t-ブチルアダマンタン、1, 3-ビス (3-シクロヘキシル-4-シアナトフェニル) - 5, 7-ジ-t-ブチルアダマンタン、1, 3-ビス (4-メチル-2-シアナトフェニル) - 5-メチルアダマンタン、1, 3-ビス (4-メチル-2-シアナトフェニル) - 5-エチルアダマンタン、1, 3-ビス (4-メチル-2-シアナトフェニル) - 5-プロピルアダマンタン、1, 3-ビス (4-メチル-2-シアナトフェニル) - 5-イソプロピルアダマンタン、1, 3-ビス (4-メチル-2-シアナトフェニル) - 5-t-ブチルアダマンタン、1, 3-ビス (4-メチル-2-シアナトフェニル) - 5, 7-ジメチルアダマンタン、1, 3-ビス (4-メチル-2-シアナトフェニル) - 5-

メチル-7-エチルアダマンタン、1, 3-ビス(4-メチル-2-シアナトフェニル)-5, 7-ジエチルアダマンタン、1, 3-ビス(4-メチル-2-シアナトフェニル)-5-メチル-7-プロピルアダマンタン、1, 3-ビス(4-メチル-2-シアナトフェニル)-5-エチル-7-プロピルアダマンタン、1, 3-ビス(4-メチル-2-シアナトフェニル)-5, 7-ジプロピルアダマンタン、1, 3-ビス(4-メチル-2-シアナトフェニル)-5-メチル-7-イソプロピルアダマンタン、1, 3-ビス(4-メチル-2-シアナトフェニル)-5-エチル-7-イソプロピルアダマンタン、1, 3-ビス(4-メチル-2-シアナトフェニル)-5-プロピル-7-イソプロピルアダマンタン、1, 3-ビス(4-メチル-2-シアナトフェニル)-5, 7-ジイソプロピルアダマンタン、1, 3-ビス(4-メチル-2-シアナトフェニル)-5-メチル-7-t-ブチルアダマンタン、1, 3-ビス(4-メチル-2-シアナトフェニル)-5-エチル-7-t-ブチルアダマンタン、1, 3-ビス(4-メチル-2-シアナトフェニル)-5-プロピル-7-t-ブチルアダマンタン、1, 3-ビス(4-メチル-2-シアナトフェニル)-5-イソプロピル-7-t-ブチルアダマンタン、1, 3-ビス(4-メチル-2-シアナトフェニル)-5, 7-ジ-t-ブチルアダマンタン、1, 3-ビス(2, 4-ジシアナトフェニル)-アダマンタン、が挙げられる。

[0152] ((9c) その他のシアン酸エステル化合物)

上記一般式(9)で表される化合物のうち、上記ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物及び上記アダマンタン型シアン酸エステル化合物以外のその他のシアン酸エステル化合物としては、特に限定されず、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 - α - 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 - t e r t - 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 - t e r t - 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 , 5 , 6 - テトラメチルベンゼン、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-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-シアナトフェニル)-3-メチルヘプタン、3, 3-ビス(4-シアナトフェニル)-2-メチルヘプタン、3, 3-ビス(4-シアナトフェニル)-2, 2-ジメチルヘキサン、3, 3-ビス(4-シアナトフェニル)-2, 4-ジメチルヘキサン、3, 3-ビス(4-シアナトフェニル)-2, 2, 4-トリメチルペンタン、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-シアナトフェニル)フェニルメタン、1, 1-ビス(4-シアナトフェニル)-1-フェニルエタン、ビス(4-シアナトフェニル)ビフェニルメタン、1, 1-ビス(4-シアナトフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(4-シアナトフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス

ス (4-シアナト-3-イソプロピルフェニル) プロパン、1, 1-ビス (3-シクロヘキシル-4-シアナトフェニル) シクロヘキサン、ビス (4-シアナトフェニル) ジフェニルメタン、ビス (4-シアナトフェニル) -2, 2-ジクロロエチレン、1, 3-ビス [2- (4-シアナトフェニル) -2-プロピル] ベンゼン、1, 4-ビス [2- (4-シアナトフェニル) -2-プロピル] ベンゼン、1, 1-ビス (4-シアナトフェニル) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、4- [ビス (4-シアナトフェニル) メチル] ビフェニル、4, 4-ジシアナトベンゾフェノン、1, 3-ビス (4-シアナトフェニル) -2-プロペン-1-オン、ビス (4-シアナトフェニル) エーテル、ビス (4-シアナトフェニル) スルフィド、ビス (4-シアナトフェニル) スルホン、4-シアナト安息香酸-4-シアナトフェニル エステル (4-シアナトフェニル-4-シアナトベンゾエート)、ビス- (4-シアナトフェニル) カーボネート、3, 3-ビス (4-シアナトフェニル) イソベンゾフラン-1 (3H) -オン (フェノールフタレインのシアネート)、3, 3-ビス (4-シアナト-3-メチルフェニル) イソベンゾフラン-1 (3H) -オン (o-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、 α , α , α' -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、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、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、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等が挙げられるが、特に制限されるものではない。これら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。

[0153] [樹脂組成物]

本実施形態の樹脂組成物は、上述したハロゲン化シアン製造工程及びシアネート化工程を経て得られた所定のシアン酸エステル化合物を必須成分として含む。また、本実施形態の樹脂組成物は、必要に応じて、上記2つの工程を経ずに得られたシアン酸エステル化合物（以下、「他のシアン酸エステル化合物」という。）、エポキシ樹脂、オキセタン樹脂、マレイミド化合物、フェノール樹脂、ベンゾオキサジン化合物、重合可能な不飽和基を有する化合物、及び無機充填材からなる群より選択される1種以上をさらに含んでもよい。本実施形態の樹脂組成物は、上記構成を有することにより、難燃性、低吸水性、吸湿耐熱性、耐熱性、低熱膨張、低誘電、低誘電正接等に優れる硬化物を得ることができる。

[0154] (シアン酸エステル化合物)

シアン酸エステル化合物は、上述したハロゲン化シアン製造工程及びシアネート化工程を経て得られたシアン酸エステル化合物を含有するものであれば限定されない。シアン酸エステル化合物は、1種単独で用いても又は2種以上を併用してもよい。

[0155] シアン酸エステル化合物の含有量は、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1～100質量部であり、より好ましくは3～90質量部であり、さらに好ましくは5～80質量部である。シアン酸エステル化合物の含有量が上記範囲内であることにより、耐熱性、低誘電、低誘電正接等により優れる傾向にある。

[0156] 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、樹脂組成物における、溶剤及び無機充填材を除いた成分をいう。また、「樹脂固形分100質量部」とは、樹脂組成物における溶剤及び無機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。

[0157] (エポキシ樹脂)

本実施形態の樹脂組成物は、エポキシ樹脂を含むことにより、接着性、吸湿耐熱性、可撓性等により優れる傾向にある。エポキシ樹脂としては、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、その種類は特に限定されない。その具体例としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノール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、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、ナフタレン骨格変性ノボラック型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、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、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、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、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物等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0158] このなかでも、エポキシ樹脂が、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一種以上であることが好ましい。このようなエポキシ樹脂を含むことにより、得られる硬化物の難燃性及び耐熱性がより向上する傾向にある。

[0159] エポキシ樹脂の含有量は、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0～99質量部であり、より好ましくは1～90質量部であり、さらに好ましくは3～80質量部である。エポキシ樹脂の含有量が上記範囲内であることにより、接着性や可撓性等により優れる傾向にある。

[0160] (無機充填材)

本実施形態の樹脂組成物が無機充填材を含むことにより、難燃性、低熱膨張、高熱伝導性、靱性等により優れる傾向にある。無機充填材としては、一般に公知のものを使用でき、その種類は特に限定されない。その具体的としては、カオリン、焼成カオリン、タルク、焼成タルク、焼成クレイ、未焼成クレイ、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、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、球状ガラス等のケイ酸塩；ホワイトカーボン(湿式シリカ)、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、中空シリカ等のシリカ類；酸化チタン、アルミナ、ペーマイト、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；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；錫酸亜鉛等の錫酸塩；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；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、シリコーン複合パウダー、シリコーンレジンパウダー、シリコーンゴムパウダー等のゴム系充填材が挙げられる。これらの無機充填材は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0161] ここで無機充填材を使用するにあたり、シランカップリング剤や湿潤分散剤を併用することが好ましい。

[0162] シランカップリング剤としては、一般に無機物の表面処理に使用されているものを好適に用いることができ、その種類は特に限定されない。その具体例としては、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノシラン系、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのエポキシシラン系、 γ -メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリ(β -メトキシエトキシ)シランなどのビニルシラン系、N- β -(N-ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩などのカチオニックシラン系、フェニルシラン系などが挙げられる。シランカップリング剤は

、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。

[0163] また、湿潤分散剤としては、一般に塗料用に使用されているものを好適に用いることができ、その種類は特に限定されない。好ましくは、共重合体ベースの湿潤分散剤が使用され、その具体例としては、ビックケミー・ジャパン（株）製の *Disperbyk-110*、*111*、*161*、*180*、*BYK-W996*、*BYK-W9010*、*BYK-W903*、*BYK-W940* などが挙げられる。湿潤分散剤は、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。

[0164] 無機充填材の含有量は、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 0～1600 質量部であり、より好ましくは 50～1600 質量部であり、さらに好ましくは 75～1500 質量部であり、よりさらに好ましくは 100～1400 質量部である。無機充填材の含有量が上記範囲内であることにより、難燃性、低熱膨張、靱性等により優れる傾向にある。

[0165] （オキセタン樹脂）

本実施形態の樹脂組成物は、オキセタン樹脂を含むことにより、接着性や可撓性等により優れる傾向にある。オキセタン樹脂としては、一般に公知のものを使用でき、その種類は特に限定されない。その具体例としては、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－メチルー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、３，３－ビス（クロロメチル）オキセタン、ビフェニル型オキセタン、*OXT-101*（東亜合成製商品名）、*OXT-121*（東亜合成製商品名）等が挙げられる。これらのオキセタン樹脂は、１種又は２種以上を組み合わせる用いることができる。

[0166] オキセタン樹脂の含有量は、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 0～99 質量部であり、より好まし

くは 1～90 質量部であり、さらに好ましくは 3～80 質量部である。オキセタン樹脂の含有量が上記範囲内であることにより、密着性や可撓性等により優れる傾向にある。

[0167] (アレイミド化合物)

本実施形態の樹脂組成物がアレイミド化合物を含むことにより、耐熱性、

吸湿耐熱性、靱性等により優れる傾向にある。アレイミド化合物としては、

1 分子中に 1 個以上のア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使用でき、その種類は特に限定されない。その具体例としては、4，

4-ジフェニルメタンビスアレイミド、フェニルメタンビスアレイミド、m-フ

エニルビスアレイミド、2，2-ビス(4-アレイミドフェノキシ

(-フェニル)プロパン、3，3-ジメチル-5，5-ジエチル-4，4-

ジフェニルメタンビスアレイミド、4-メチル-1，3-フェニルビスア

レイミド、1，6-ビスアレイミド-(2，2，4-トリメチル)ヘキサソ

、4，4-ジフェニルエーテルビスアレイミド、4，4-ジフェニルソ

オンビスアレイミド、1，3-ビス(3-アレイミドフェノキシ)ベンゼン

、1，3-ビス(4-アレイミドフェノキシ)ベンゼン、ポリフェニルメタ

ンアレイミド、及びこれらアレイミド化合物のアレイミド、もしくはアレイ

ミド化合物とアミン化合物のアレイミドポリマー等が挙げられるが、特に制限さ

れるものではない。これらのアレイミド化合物は 1 種又は 2 種以上混合して

用いることができる。

[0168] アレイミド化合物の含有量は、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 0～99 質量部であり、より好ま

しくは 1～90 質量部であり、さらに好ましくは 3～80 質量部である。ア

レイミド化合物の含有量が上記範囲内であることにより、耐熱性等により優

れる傾向にある。

[0169] (フェノール樹脂)

本実施形態の樹脂組成物がフェノール樹脂を含むことにより、接着性や可

撓性等により優れる傾向にある。フェノール樹脂としては、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であれば、一般に公知のものを使用でき、その種類は特に限定されない。その具体例としては、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、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、水酸基含有シリコン樹脂類等が挙げられるが、特に制限されるものではない。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。

[0170] フェノール樹脂の含有量は、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0～99質量部であり、より好ましくは1～90質量部であり、さらに好ましくは3～80質量部である。フェノール樹脂の含有量が上記範囲内であることにより、接着性や可撓性等により優れる傾向にある。

[0171] (ベンゾオキサジン化合物)

本実施形態の樹脂組成物は、ベンゾオキサジン化合物を含むことにより、難燃性、耐熱性、低吸水性、低誘電等により優れる傾向にある。ベンゾオキサジン化合物としては、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であれば、一般に公知のものをを用いることができ、その種類は特に限定されない。その具体例としては、ビスフェノールA型ベンゾオキサジン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

ジブB S-B X Z (小西化学製商品名) 等が挙げられる。これらのベンゾオキサジン化合物は、1種又は2種以上混合して用いることができる。

[0172] ベンゾオキサジン化合物の含有量は、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0～99質量部であり、より好ましくは1～90質量部であり、さらに好ましくは3～80質量部である。ベンゾオキサジン化合物の含有量が上記範囲内であることにより、耐熱性等により優れる傾向にある。

[0173] (重合可能な不飽和基を有する化合物)

本実施形態の樹脂組成物が重合可能な不飽和基を有する化合物を含むことにより、耐熱性や靱性等により優れる傾向にある。重合可能な不飽和基を有する化合物としては、一般に公知のものを使用でき、その種類は特に限定されない。その具体例としては、エチレン、プロピレン、スチレン、ジビニルベンゼン、ジビニルピプエ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、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ペンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールチトラ（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；ペンゾシクロブテン樹脂；（ビス）スライミド樹脂等が挙げられる。これらの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。

[0174] 重合可能な不飽和基を有する化合物の含有量は、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0～99質量部であり、より好ましくは1～90質量部であり、さらに好ましくは3～80質量部である。重合可能な不飽和基を有する化合物の含有量が上記範囲内であることにより、耐熱性や靱性等により優れる傾向にある。

[0175] (重合触媒及び硬化促進剤)

本実施形態における樹脂組成物には、上記した化合物ないし樹脂に加えて、更に、シアン酸エステル、エポキシ樹脂、オキセタン樹脂、重合可能な不飽和基を有する化合物の重合を触媒する重合触媒、及び／又は硬化速度を適宜調節するための硬化促進剤を配合することができる。重合触媒及び／又は硬化促進剤としては、一般に公知のものを使用でき、その種類は特に限定されない。その具体例としては、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等の金属塩；オクチル酸ニッケル、オクチル酸マンガン等の有機金属塩類；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誘導体；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；及び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。これら触媒は市販のものを使用してもよく、例えば、アミキュアPN?23（味の素ファインテクノ社製、ノバキュアHX?3721（旭化成社製）、フジキュアFX?1000（富士化成工業社製）等が挙げられる。これらの重合触媒及び／又は硬化促進剤は、1種又は2種以

上混合して用いることができる。

[0176] なお、重合触媒及び硬化促進剤の含有量は、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、通常は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、好ましくは0.005～10質量部である。

[0177] (その他の添加剤)

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、熱可塑性樹脂及びそのオリゴマー、エラストマー類などの種々の高分子化合物、硬化触媒、硬化促進剤、着色顔料、消泡剤、表面調整剤、難燃剤、溶媒、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、消泡剤、分散剤、レベリング剤、光沢剤、重合禁止剤、シランカップリング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。

[0178] 難燃剤としては、一般に公知のものを使用でき、その種類は特に限定されない。その具体例としては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、シリコーン系化合物等が挙げられる。

[0179] なお、本実施形態に係る樹脂組成物は、必要に応じて、有機溶剤を使用することができる。この場合、本実施形態の樹脂組成物は、上述した各種樹脂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状態（溶液あるいはワニス）として用いることができる。

[0180] 溶媒としては、上述した各種樹脂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、一般に公知のものを使用でき、特に限定されない。その具体例としては、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；乳酸エチル、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；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などの極性溶剤類；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；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種又は2種以上混合して用いることができる。

[0181] 本実施形態の樹脂組成物は、上述したシアン酸エステル化合物、並びに必要に応じて、その他の成分を、溶媒とともに、公知のミキサー、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て混合することにより得ることができる。混合の際の、シアン酸エステル化合物、各種添加剤、溶媒の添加方法は、特に限定されるものではない。

[0182] 本実施形態の樹脂組成物は、高度な低熱膨張性、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。このなかでも、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。

[0183] [硬化物]

本実施形態の硬化物は、本実施形態の樹脂組成物を硬化させてなるものである。硬化物の製造方法としては、特に限定されないが、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、熱や光などを用いて通常の条件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、特に限定されないが、硬化が効率的に進み、かつ得られる硬化物の劣

化を防止する観点から、120℃から300℃の範囲内が好ましい。光硬化の場合、光の波長領域は、特に限定されないが、光重合開始剤等により効率的に硬化が進む100nmから500nmの範囲で硬化させることが好ましい。

[0184] [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本実施形態の樹脂組成物と、を有する。プリプレグは、プリント配線板の絶縁層、半導体パッケージ用材料として用いることができる。

[0185] (基材)

基材としては、プリプレグに要求される性能、例えば、強度、吸水率、熱膨張係数等に応じて、一般的に公知のものを適宜選択して用いることができ、特に限定されない。その具体例としては、ガラス繊維基材、合成繊維基材、有機繊維基材、及び無機繊維基材が挙げられる。ガラス繊維基材を構成するガラス繊維としては、例えば、Aガラス、Cガラス、Dガラス、Eガラス、Hガラス、Lガラス、NEガラス、Qガラス、Sガラス、Tガラス、UNガラス、及び球状ガラスが挙げられる。合成繊維基材を構成する合成繊維としては、例えば、ポリアミド樹脂繊維、芳香族ポリアミド樹脂繊維、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、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；フッ素樹脂繊維等が挙げられる。有機繊維基材としては、例えば、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基材が挙げられる。無機繊維基材を構成する無機繊維としては、例えば、クォーツなどのガラス以外の無機繊維が挙げられる。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、ロービング、チョップドストランドマット、サーフェンシングマットなどが挙げられる。基材は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ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適である。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。

[0186] プリプレグを製造する方法としては、一般に公知の方法を適宜適用でき、特に限定されない。例えば、前述した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、各種コーターにより樹脂ワニスを基材に塗布する方法、スプレーにより樹脂ワニスを基材に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。このなかでも、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、通常の含浸塗布設備を使用することができる。例えば、含浸塗布設備を使用して、樹脂ワニスを無機及び／又は有機繊維基材に含浸させて120～220℃で2～15分程度乾燥し、Bステージ化してプリプレグを製造する方法等が適用できる。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（無機充填材を含む。）は、20～99質量%の範囲であることが好ましい。

[0187] [積層板]

本実施形態の積層板は、プリプレグを少なくとも1枚以上含む層と、該層の片面又は両面に積層された金属箔と、を有する。積層板の製造方法としては、一般に公知の方法を適宜適用でき、特に限定されない。例えば、上記のプリプレグと金属箔とを積層し、加熱加圧成形することで積層板を得ることができる。このとき、加熱する温度は、特に限定されないが、65～300℃が好ましく、120～270℃がより好ましい。また、加圧する圧力は、特に限定されないが、2～5MPaが好ましく、2.5～4MPaがより好ましい。積層板は、金属張積層板及び多層板として使用することもできる。

[0188] [金属張積層板]

本実施形態の金属張積層板は、上述したプリプレグを少なくとも1枚以上

重ね、その片面もしくは両面に金属箔を配して積層成形したものである。具体的には、前述の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、特に限定されないが、 $2 \sim 70 \mu\text{m}$ が好ましく、 $3 \sim 35 \mu\text{m}$ がより好ましい。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本実施形態の金属張積層板を製造することができる。

[0189] [多層板]

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。

[0190] [封止用材料]

本実施形態の封止用材料は、樹脂組成物を含む。封止用材料の製造方法としては、一般に公知の方法を適宜適用でき、特に限定されない。例えば、上記した樹脂組成物と、封止材料用途で一般的に用いられる各種公知の添加剤或いは溶媒等を、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、シアン酸エステル化合物、各種添加剤、溶媒の添加方法は、一般に公知の方法を適宜適用でき、特に限定されな

い。

[0191] 〔繊維強化複合材料〕

本実施形態の繊維強化複合材料は、樹脂組成物と、強化繊維とを含む。強化繊維としては、一般的に公知のものを用いることができ、特に限定されない。その具体例としては、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、ボロン繊維、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が挙げられる。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、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、あるいは立体織物や編組物などの繊維構造物）を適用することもできる。

[0192] これら繊維強化複合材料の製造方法としては、一般に公知の方法を適宜適用でき、特に限定されない。その具体例としては、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、プルトルージョン法等が挙げられる。このなかでも、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、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ため、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。

[0193] 〔接着剤〕

本実施形態の接着剤は、本実施形態の樹脂組成物を含む。接着剤の製造方法としては、一般に公知の方法を適宜適用でき、特に限定されない。例えば、上記した樹脂組成物と、接着剤用途で一般的に用いられる各種公知の添加剤或いは溶媒等を、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、シアノ酸エステル化合物、各種添加剤、溶媒の添加方法は、一般に公知の方法を適宜適用でき、特に限定されない。

。

[0194] [樹脂複合シート]

樹脂複合シートは、支持体と、該支持体の表面に配された樹脂層と、を含み、樹脂層が、本実施形態の樹脂組成物を含む。他方、本実施形態の樹脂複合シートは、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支持体に塗布し乾燥することで得ることができる。ここで用いる支持体としては、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等の板状のものが挙げられるが、特に限定されるものではない。塗布方法としては、例えば、本実施形態の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、ベーカーアプリア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。

[0195] なお、本実施形態の単層あるい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、低温であると樹脂組成物中に溶剤が残り易く、高温であると樹脂組成物の硬化が進行することから、20℃～200℃の温度で1～90分間が好ましい。また、単層あるい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。

[0196] [フィルム]

フィルムは、樹脂組成物をシート状に成形してなる。このフィルムは、例えば、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用いることができる。フィルムの製造方法としては、特に限定されないが、例えば、基材として剥離可能なプラスチックフィルムを用いて本実施形態の樹脂組成物を溶剤に溶解させた溶液をプラスチックフィルムに塗布し乾燥する方法が挙げられる。ここで、溶剤は20℃～150℃の温度で1～90分間加熱することで乾燥することができる。また、フィルムは、樹脂組成物から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。

[0197] [プリント配線板]

プリント配線板は、絶縁層と、該絶縁層の表面に形成された導体層と、を含み、絶縁層が、本実施形態の樹脂組成物を含む。すなわち、上述したプリプレグ（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）、上述した金属張積層板の樹脂組成物の層（本実施形態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。

[0198] そして、本実施形態の金属張積層板は、プリント配線板として好適に使用することができる。プリント配線板は、常法にしたがって製造することができる。その製造方法は特に限定されない。以下、プリント配線板の製造方法の一例を示す。まず、上述した銅張積層板等の金属張積層板を用意する。次に、金属張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

ッティ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。

実施例

[0199] 以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。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。

[0200] (ハロゲン化シアン製造工程の終点における、未反応ハロゲンの確認)

予め調製した、5℃に冷却した水／ジクロロメタン溶液（15 g／10 g）に、ハロゲン化シアン製造終点における反応液40 gを添加して、ハロゲン化シアンをジクロロメタン相に抽出する操作を行った。ジクロロメタン相及び水相の着色の有無をそれぞれ確認し、ジクロロメタン相が着色した場合は未反応ハロゲンがあると判断した。

[0201] (ハロゲン化シアン製造工程の終点における、生成したハロゲン化シアン及び未反応シアン化水素の定量)

予め調製した、5℃に冷却した水／ジクロロメタン溶液（15 g／10 g）に、ハロゲン化シアン製造終点における反応液40 gを添加し、ハロゲン化シアンをジクロロメタン相に抽出する操作を行った。得られたジクロロメタン相1 μLを、ガスクロマトグラフィー（Agilent Technologies社製6890）に注入し分析を実施した。また、得られた水相7.5 gと、予め調製した、5℃に冷却した50質量%N，N-ジメチルホルムアミド水溶液7.5 gと、1，4-ジオキサン0.15 gと、を混合して得られた水溶液1 μLを、ガスクロマトグラフィー（Agilent Technologies社製6890）に注入し分析を実施した。水相の分析においては、検出器としてFID、カラムとしてAgilent Technologies社製 DB-1（長さ30 m×内径0.32 mm×膜厚1 μm）を用いた。また、ジクロロメタン相の分析においては、検出器としてTCD、カラムとしてAgilent Technologies社製 DB-WAX（長さ30 m×内径0.25 mm×膜厚0.25 μm）を用いた。ジクロロメタン相中のハロゲン化シアン、未反応シアン化水素及びジクロロメタ

ンの各々の濃度（質量％）は、空気を除く全揮発成分ピークの面積１００％に対する面積％を算出し、この面積％を質量％とした。また、水相中のハロゲン化シアン、未反応シアン化水素及びジクロロメタンは、１，４－ジオキサンを内部標準に用いた内部標準法にて定量した。ジクロロメタン相及び水相の、ハロゲン化シアン、未反応シアン化水素及びジクロロメタンの定量値、並びに、ジクロロメタンのバランスから、ハロゲン化シアン製造終点における反応液中の未反応シアン化水素の物質質量（Ａ）モル及び生成したハロゲン化シアンの物質質量（Ｂ）モルを求め、（Ａ）：（Ａ）＋（Ｂ）の比を算出した。

[0202] （シアネート化工程における、反応進行度の追跡）

シアネート化工程における反応液（有機溶媒側）１ｇを５０ｇのテトラヒドロフラン（溶媒）に溶解させた溶液２μＬ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ＬａｃｈｒｏｍＥｌｉｔｅ）に注入し分析を実施した。カラムとしては東ソー株式会社製ＴＳＫｇｅｌ ＯＤＳ－１２０Ｔ（長さ２５ｃｍ×内径４．６ｍｍ）を用い、移動相としてはアセトニトリル／水（８０／２０ 体積比）用い、流速は１ｍＬ／ｍｉｎ．とし、検出波長は２７４ｎｍとした。反応進行度は、以下のように定義した。

[0203] 下記一般式（２１）で表される１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）イソブタン、下記一般式（２２）で表されるビス（４－ヒドロキシフェニル）ビフェニルメタン、下記一般式（２３）で表される２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパンをヒドロキシ置換芳香族化合物として用いた場合における、ジシアン酸エステル化合物（目的物）の面積値をＣ、モノシアン酸エステル化合物（反応中間体）の面積値をＤ、ヒドロキシ置換芳香族化合物（原料）の面積値をＥとして、下記式により反応進行度を求めた。

$$\text{反応進行度（％）} = C / (C + D + E) \times 100$$

[0204] また、下記一般式（２４）で表されるトリス（４－ヒドロキシフェニル）メタンをヒドロキシ置換芳香族化合物として用いた場合における、トリスシ

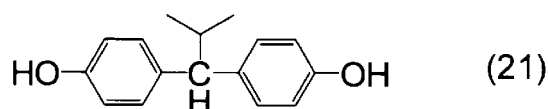
アン酸エステル化合物（目的物）の面積値をF、ジシアン酸エステル化合物（反応中間体）の面積値をG、モノシアン酸エステル化合物（反応中間体）の面積値をH、ヒドロキシ置換芳香族化合物（原料）の面積値をIとして、下記式により反応進行度を求めた。

$$\text{反応進行度 (\%)} = F / (F + G + H + I) \times 100$$

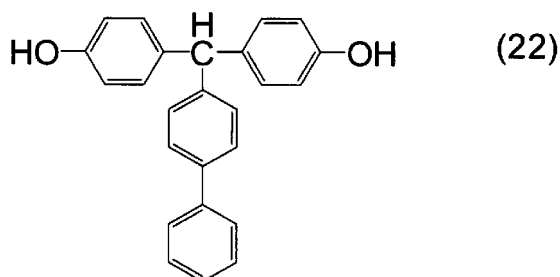
[0205] 更に、下記一般式（25）で表される1-ナフトールアラルキル樹脂（新日鉄住金化学株式会社製、製品名SN4シリーズ）をヒドロキシ置換芳香族化合物として用いた場合における、 $n = 1$ 成分のジシアン酸エステル化合物（目的物）の面積値をJ、 $n = 1$ 成分のモノシアン酸エステル化合物（反応中間体）の面積値をK、 $n = 1$ 成分のヒドロキシ置換芳香族化合物（原料）の面積値をLとして、下記式により反応進行度を求めた。

$$\text{反応進行度 (\%)} = J / (J + K + L) \times 100$$

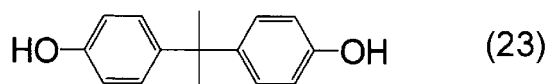
[化37]



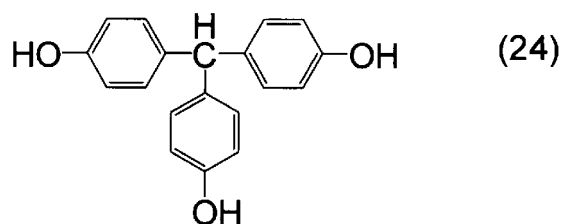
[化38]



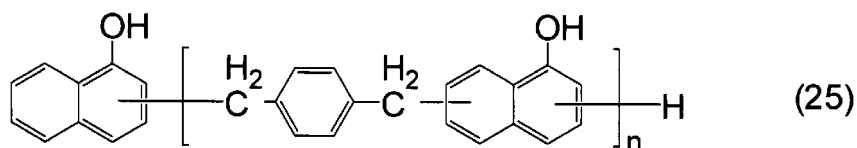
[化39]



[化40]



[化41]



(式(25)中、 n は1～50の整数を表す)

[0206] (シアネート化工程における、副生物ジシアン分析)

シアネート化工程における反応液(有機溶媒側) 1 μL をガスクロマトグラフィー(Agilent Technologies社製6850)に注入し分析を実施した。検出器としてTCD、カラムとしてAgilent Technologies社製 DB-WAX(長さ30m×内径0.25mm×膜厚0.25 μm)を用いた。副生したジシアン(及びジアルキルシアノアミド)の揮発成分中の濃度(質量%)は、空気を除く全揮発成分ピークの面積を100%に対する面積%を算出し、この面積%を揮発成分中の質量%とした。

[0207] (シアネート化工程で得られた、シアン酸エステル化合物中における加水分解性ハロゲンの定量分析)

シアン酸エステル化合物1gを、1,4-ジオキサン30mL(溶媒)に溶解させ、得られた溶液に5mol/Lの水酸化カリウム/水-メタノール溶液を加えた。該溶液を還流状態で1時間(バス温150℃)加熱させた後に脱離するハロゲンイオン量(M)を、硝酸銀溶液を用いた電位差滴定で測定した。滴定にはメトローム社製電位差自動滴定装置タイランド809型を、電極には銀電極を用いた。また、別途、シアン酸エステル化合物1gを2-ブタノン150mL(溶媒)に溶解させた。この溶液中のハロゲンイオン

量 (N) を、硝酸銀溶液を用いた電位差滴定で測定した。前記、(M) から (N) を差し引いた値を加水分解性ハロゲンと定義し評価した。

[0208] (シアネート化工程で得られた、シアン酸エステル化合物中における全ハロゲンの定量分析)

シアン酸エステル化合物 5 mg を、アルゴン／酸素ガスを通気しながら、1000℃で燃焼・分解させ、発生したハロゲン含有ガスを吸収液（リン酸（リン原子濃度：1 mg/L）及び過酸化水素（60 mg/L）含有水溶液）で捕集し、この吸収液 100 μL をイオンクロマトグラフ（ダイオネクス社製 Dionex ICS-1500）に注入し分析を実施した。予めイオンクロマト標準液を用いて検量線を作成し、絶対検量法によりハロゲンを定量した。この定量値を全ハロゲンと定義し評価した。シアン酸エステル化合物の燃焼及び分解には、ダイヤインスツルメンツ社製 AQF-100+GA100 を用いた。また、イオンクロマトグラフのカラムとしてはダイオネクス社製 IonPac AG12A と AS12A、移動相としては 2.7 mM 炭酸ナトリウム + 0.3 mM 炭酸水素ナトリウムを用い、流速は 1.5 mL/min. とし、検出器としては電気伝導度を検出する装置を用いた。

[0209] (シアネート化工程で得られた、シアン酸エステル化合物のゲル化時間測定 1)

シアン酸エステル化合物を、ゲル化試験器（日新科学株式会社製型番 R-1-4-704）を用いて、170℃にて、ゲル化するまでの時間を測定した。

[0210] (シアネート化工程で得られた、シアン酸エステル化合物のゲル化時間測定 2)

シアン酸エステル化合物 50 質量部、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂（日本化薬製 NC3000FH）50 質量部及びオクチル酸亜鉛（日本化学産業株式会社製、商標ニッカオクチック亜鉛、金属含有量 18%）0.05 質量部を攪拌混合して得た組成物について、ゲル化試験器（日新科学株式会社製型番 R-1-4-704）を用いて、170℃にて、ゲル化するまで

の時間を測定した。

[0211] (実施例1)

3. 8質量%シアン化水素水溶液1464g(シアン化水素56.3g(2.08mol)及び水1407.3g)へ、液温0~5℃を保ちながら、攪拌下、塩素145.5g(2.05mol)(フジオックス株式会社製)を7時間かけて吹き込んだ。シアン化水素の使用量は、塩素分子1モルに対して、1.0153モルとした。反応液のpHは7未満であった。別途、予め調製し、5℃に冷却した水/ジクロロメタン溶液(15g/10g)に、反応終点における溶液40gを添加し、抽出操作を行った。その結果、ジクロロメタン相及び水相ともに無色であり、未反応塩素分子が存在しないことを確認した(塩素の転化率は99.9%以上であった。)。

また、この反応終点における溶液の(A) : (A) + (B)の比は0.02100 : 1であった。

液温0~5℃を保ったまま、反応終了後の溶液にジクロロメタン249gを添加し、これを溶液1とした。これらの結果を表1に示す。

[0212] (実施例2)

1-ナフトールアラルキル樹脂(新日鉄住金化学株式会社製)300g(OH基換算1.28mol)及びトリエチルアミン194.6g(1.92mol)(ヒドロキシ基置換芳香族化合物のヒドロキシ基1モルに対して1.5モルとなる量)をジクロロメタン1800gに溶解させ、これを溶液2とした。

前記溶液1(塩化シアンがヒドロキシ基置換芳香族化合物のヒドロキシ基1モルに対して1.5モルとなる量)(ハロゲン化シアン溶液e)を、攪拌下、液温-2~-0.5℃を保ちながら、溶液2を30分かけて滴下した。溶液2滴下後の反応進行度は80.6%、ジシアン濃度は0.071質量%であった。溶液2滴下終了後、同温度にて反応液を30分攪拌した後、トリエチルアミン65g(0.64mol)(ヒドロキシ基置換芳香族化合物のヒドロキシ基1モルに対して0.5モルとなる量)をジクロロメタン65g

に溶解させた溶液（溶液 3）を 10 分かけて滴下した。溶液 3 滴下後の反応進行度は 99.5%、ジシアン濃度は 0.075 質量%であった。溶液 3 滴下終了後、同温度にて反応液を 30 分攪拌した。なお、反応中の反応液の pH を pH メーター（I Q Scientific Instruments 社製、製品名 I Q 150）で測定したところ 0.1 以下であった。使用した塩基性触媒量に対するシアン酸エステル製造反応進行度を表 2 に、使用した塩基性化合物量に対する副生成物ジシアンの濃度を表 3 に示す。

その後反応液を静置してジクロロメタン相と水相を分離した。得られたジクロロメタン相を水 1300 g で 5 回洗浄した。水洗 5 回目の廃水の電気伝導度は $5 \mu\text{S}/\text{cm}$ 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。

水洗後のジクロロメタン相を減圧下で濃縮し、2-ブタノン溶液への溶媒置換を 5 回行い、目的とするシアン酸エステル化合物 50 質量%の 2-ブタノン溶液 663 g を得た。得られたシアン酸エステル化合物中の、加水分解性塩素は 23 ppm、全塩素は 141 ppm、ゲル化時間 1 は 68 分、ゲル化時間 2 は 12.9 分であった。これらの結果を表 4 に示す。また、表 5 にシアネート化工程の条件を示し、表 6 にハロゲン化シアンの使用方法の内容を示す。

[0213]（実施例 3）

98 質量%シアン化ナトリウム 32.3 g (0.65 mol) を水 128 g に溶解させ、これを溶液 4 とした。36 質量%塩酸水溶液 91.2 g (塩酸 0.9 mol) (シアン化ナトリウムに対して 1.39 モル) 及び水 317.7 g を、攪拌下、液温 $-3 \sim -1^\circ\text{C}$ に保ちながら、溶液 4 を 36 分かけて滴下した。溶液 4 滴下終了後、液温 $-2 \sim -1^\circ\text{C}$ を保ちながら、塩素 45.4 g (0.64 mol) (フジオックス株式会社製) を 3 時間かけて吹き込んだ。シアン化ナトリウムの使用量は、塩素分子 1 モルに対して、1.0088 モルとした。なお、反応液の pH は 7 未満であった。別途、予め調製し、 5°C に冷却した水/ジクロロメタン溶液 (15 g / 10 g) に、反応終

点における溶液40gを添加し、抽出操作を行った結果、ジクロロメタン相及び水相は無色であり、未反応塩素分子が存在しなくなったことを確認した（塩素の転化率は99.9%以上であった。）。

また、この反応終点における溶液の(A) : (A) + (B) の比は0.02174 : 1であった。

液温0~5℃を保ったまま、本反応液にジクロロメタン91.8g及び水10gを添加した。これを溶液5とした。これらの結果を表1に示す。

[0214] (実施例4)

1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)イソブタン(和光純薬工業株式会社製)48.5g(OH基換算0.40mol)及びトリエチルアミン72.9g(0.72mol)(ヒドロキシ基置換芳香族化合物のヒドロキシ基1モルに対して1.8モルとなる量)をジクロロメタン118.6gに溶解させ、これを溶液6とした。前記溶液5(塩化シアンはヒドロキシ基置換芳香族化合物のヒドロキシ基1モルに対して1.6モルとなる量)(ハロゲン化シアン溶液f)を、攪拌下、液温-7~-1℃に保ちながら、溶液6を29分かけて滴下した。溶液6滴下後の反応進行度は37.1%であった。溶液6滴下終了後、同温度にて反応液を30分攪拌した後、トリエチルアミン28.4g(0.28mol)(ヒドロキシ基置換芳香族化合物のヒドロキシ基1モルに対して0.7モルとなる量)をジクロロメタン28.4gに溶解させた溶液(溶液7)を9分かけて滴下した。溶液7滴下後の反応進行度は95.3%であった。溶液7滴下終了後、同温度にて反応液を30分攪拌した後、トリエチルアミン8.1g(0.08mol)(ヒドロキシ基置換芳香族化合物のヒドロキシ基1モルに対して0.2モルとなる量)をジクロロメタン8.1gに溶解させた溶液(溶液8)を2.6分かけて滴下した。溶液8滴下後の反応進行度は99.6%であった。溶液8滴下終了後、同温度にて反応液を30分攪拌した。なお、反応中の反応液のpHは-0.2以下であった。使用した塩基性触媒量に対するシアン酸エステル製造反応進行度を表2に示す。

その後反応液を静置してジクロロメタン相と水相を分離した。得られたジクロロメタン相を、 0.1 mol/L 塩酸水 201 g で1回、その後、水 201 g で5回洗浄した。水洗5回目の廃水の電気伝導度は $8 \mu\text{S/cm}$ 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。水洗後のジクロロメタン相を減圧下で濃縮し、最終的に 90°C で1時間濃縮乾固させて目的とする1, 1-ビス(4-シアナトフェニル)イソブタンを 58.2 g 得た。得られたシアン酸エステル化合物中の、加水分解性塩素は 40 ppm であった。これらの結果を表4に示す。また、表5にシアネート化工程の条件を示し、表6にハロゲン化シアンの使用方法の内容を示す。

[0215] (実施例5)

98質量%シアン化ナトリウム 34.0 g (0.68 mol) を水 98.0 g に溶解させ、これを溶液9とした。36質量%塩酸水溶液 71.0 g (塩酸 0.70 mol) (シアン化ナトリウムに対して 1.03 mol) 及び水 294.1 g を、攪拌下、液温 $0\sim 5^\circ\text{C}$ に保ちながら、溶液9を20分かけて滴下し、これを溶液10とした。29質量%臭素水溶液 (臭素 107.6 g (0.67 mol) (和光純薬工業株式会社製) 及び水 263.5 g) を、攪拌下、液温 $0\sim 5^\circ\text{C}$ を保ちながら、溶液10を3.2時間かけて滴下した。シアン化ナトリウムの使用量は、臭素分子に対して、 1.0091 mol とした。なお、反応液のpHは7未満であった。別途、予め調製し、 5°C に冷却した水/ジクロロメタン溶液 ($15 \text{ g}/10 \text{ g}$) に、反応終点における溶液 40 g を添加し、抽出操作を行った結果、ジクロロメタン相及び水相は無色であり、未反応臭素分子が存在しなくなったことを確認した (臭素の転化率は 99.9% 以上であった。)。

また、この反応終点における溶液の (A) : (A) + (B) の比は $0.00645 : 1$ であった。

液温 $0\sim 5^\circ\text{C}$ を保ったまま、本反応液にクロロホルム 149.3 g を添加し、攪拌混合後、静置して有機相と水相を物理的に分離し、23質量%臭化

シアンのクロロホルム溶液を得た（溶液 1 1）。これらの結果を表 1 に示す。

[0216]（実施例 6）

1-ナフトールアラルキル樹脂（新日鉄住金化学株式会社製）40 g（OH 基換算 0.19 mol）及びトリエチルアミン 20.6 g（0.20 mol）（ヒドロキシ基置換芳香族化合物のヒドロキシ基 1 モルに対して 1.1 モルとなる量）をクロロホルム 240 g に溶解させ、これを溶液 1 2 とした。前記溶液 1 1（臭化シアンはヒドロキシ基置換芳香族化合物のヒドロキシ基 1 モルに対して 2.0 モルとなる量）（ハロゲン化シアン溶液 g）170.6 g を、攪拌下、液温 $-7 \sim -3^{\circ}\text{C}$ に保ちながら、溶液 1 2 を 40 分かけて滴下した。溶液 1 2 滴下終了後、同温度にて反応液を 30 分攪拌した後、トリエチルアミン 15.0 g（0.15 mol）（ヒドロキシ基置換芳香族化合物のヒドロキシ基 1 モルに対して 0.8 モルとなる量）をクロロホルム 30 g に溶解させた溶液（溶液 1 3）を 30 分かけて滴下した。溶液 1 3 滴下後の反応進行度は 98.7% であった。使用した塩基性化合物量に対するシアン酸エステル製造反応進行度を表 2 に示す。

この反応液をろ過した後、得られたろ液を 0.1 mol/L 塩酸水 500 g で 1 回、その後、水 500 g で 4 回洗浄した。水洗 4 回目の廃水の電気伝導度は $30 \mu\text{S}/\text{cm}$ 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。水洗後の有機相を減圧下で濃縮し、最終的に 90°C 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を 44 g 得た。得られたシアン酸エステル化合物中の、加水分解性臭素は 25 ppm であった。これらの結果を表 4 に示す。また、表 5 にシアネート化工工程の条件を示し、表 6 にハロゲン化シアンの使用方法の内容を示す。

[0217]（実施例 7）

98 質量%シアン化ナトリウム 14.1 g（0.28 mol）を水 40.8 g に溶解させ、これを溶液 1 4 とした。36 質量%塩酸水溶液 29.5 g（塩酸 0.29 mol）（シアン化ナトリウムに対して 1.03 モル）及び

水 122.4 g を、攪拌下、液温 0～5℃ に保ちながら、溶液 14 を 10 分かけて滴下し、これを溶液 15 とした。29 質量% 臭素水溶液（臭素 44.8 g（0.28 mol）（和光純薬工業株式会社製）及び水 109.6 g）を、攪拌下、液温 0～5℃ を保ちながら、溶液 15 を 1.3 時間かけて滴下した。シアン化ナトリウムの使用量は、臭素分子に対して、1.0091 モルとした。なお、反応液の pH は 7 未満であった。別途、予め調製し、5℃ に冷却した水／ジクロロメタン溶液（15 g／10 g）に、反応終点における溶液 40 g を添加し、抽出操作を行った結果、ジクロロメタン相及び水相は無色であり、未反応臭素分子が存在しなくなったことを確認した（臭素の転化率は 99.9% 以上であった。）。また、この反応終点における溶液の（A）：（A）＋（B）の比は 0.00645：1 であった。液温 0～5℃ を保ったまま、本反応液にクロロホルム 62.1 g を添加し、攪拌混合後、静置して有機相と水相を物理的に分離し、23 質量% 臭化シアンのクロロホルム溶液を得た（溶液 16）。これらの結果を表 1 に示す。

[0218]（実施例 8）

前記溶液 16（臭化シアンはヒドロキシ基置換芳香族化合物のヒドロキシ基 1 モルに対して 1.5 モルとなる量）71.0 g に、テトラヒドロフラン 50 g 及びトリス（4-ヒドロキシフェニル）メタン（本州化学株式会社製）10 g（OH 基換算 0.10 mol）を加え溶解させ、これを溶液 17 とした（ハロゲン化シアン溶液 h）。溶液 17 を、攪拌下、液温 -7～-1℃ に保ちながら、トリエチルアミン 14.6 g（0.14 mol）（ヒドロキシ基置換芳香族化合物のヒドロキシ基 1 モルに対して 1.4 モルとなる量）をクロロホルム 42 g に溶解させた溶液（溶液 18）を 30 分かけて滴下した。溶液 18 滴下後の反応進行度は 98.5% であった。

この反応液をろ過した後、得られたろ液を 0.1 mol/L 塩酸水 100 g で 1 回、その後、水 100 g で 4 回洗浄した。水洗 4 回目の廃水の電気伝導度は 30 μ 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。これに硫酸ナトリウムを添加して水分

を吸着除去後、50℃、減圧下で濃縮し、黄色の粗結晶を得た。得られた粗結晶についてヘキサンとアセトンの混合溶媒により再結晶を行った。ろ過及びヘキサン洗浄を施した後、減圧乾燥を行い、目的とするトリス（4-シアナトフェニル）メタンを12.5g得た。得られたシアン酸エステル化合物中の、加水分解性臭素は30ppmであった。これらの結果を表4に示す。また、表5にシアネート化工程の条件を示し、表6にハロゲン化シアンの使用方法の内容を示す。

[0219]（実施例9）

5. 2質量%シアン化水素水溶液3587.5g（シアン化水素187.5g（6.94mol）及び水3400g）へ、液温-5～0℃を保ちながら、攪拌下、塩素476.4g（6.72mol）（フジオックス株式会社製）を6時間かけて吹き込んだ。シアン化水素の使用量は、塩素分子に対して、1.0336モルとした。なお、反応液のpHは7未満であった。別途、予め調製し、5℃に冷却した水／ジクロロメタン溶液（15g／10g）に、反応終点における溶液40gを添加し、抽出操作を行った結果、ジクロロメタン相及び水相は無色であり、未反応塩素分子が存在しなくなったことを確認した（塩素の転化率は99.9%以上であった。）。また、この反応終点における溶液の（A）：（A）+（B）の比は0.00641：1であった。液温-5～0℃を保ったまま、本反応液にジクロロメタン992.7g及び水1580.2gを添加し、攪拌混合後、静置してジクロロメタン相と水相を物理的に分離し、23.3%塩化シアンのジクロロメタン溶液を得た（溶液19）。分液後の（A）：（A）+（B）の比は0.00456：1であった。これらの結果を表1に示す。

[0220]（実施例10）

ビス（4-ヒドロキシフェニル）ビフェニルメタン50g（OH基換算0.28mol）、水酸化ナトリウム12.5g（0.31mol）（ヒドロキシ基置換芳香族化合物のヒドロキシ基1モルに対して1.1モルとなる量）及びトリエチルアミン5.0g（0.05mol）（ヒドロキシ基置換芳

香族化合物のヒドロキシ基 1 モルに対して 0.17 モルとなる量) を水 550 g に溶解させ、これを溶液 20 とした。前記溶液 19 (塩化シアンはヒドロキシ基置換芳香族化合物のヒドロキシ基 1 モルに対して 1.7 モルとなる量) (ハロゲン化シアン溶液 g) 127.4 g を、攪拌下、液温 $-5 \sim 0^{\circ}\text{C}$ に保ちながら、溶液 20 を 2 時間かけて滴下した。溶液 20 滴下終了後、同温度にて反応液を 30 分攪拌した後、水酸化ナトリウム 4.6 g (0.12 mol) (ヒドロキシ基置換芳香族化合物のヒドロキシ基 1 モルに対して 0.4 モルとなる量) を水 200 g に溶解させた溶液 (溶液 21) を 1 時間かけて滴下した。溶液 21 滴下後の反応進行度は 94.9% であった。溶液 21 滴下終了後、同温度にて反応液を 30 分攪拌した。使用した塩基性化合物量に対するシアン酸エステル製造反応進行度を表 2 に示す。

その後反応液を静置してジクロロメタン相と水相を分離した。得られたジクロロメタン相を水 1000 g で 4 回洗浄した。水洗 4 回目の廃水の電気伝導度は $20 \mu\text{S}/\text{cm}$ 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。水洗後のジクロロメタン相を減圧下で濃縮し、最終的に 80°C で 2 時間濃縮乾固させて目的とするビス (4-シアナトフェニル) ビフェニルメタンを 53 g 得た。得られたシアン酸エステル化合物中の、加水分解性塩素は 35 ppm であった。これらの結果を表 4 に示す。また、表 5 にシアネート化工程の条件を示し、表 6 にハロゲン化シアンの使用方法の内容を示す。

[0221] (実施例 11)

11.2 質量%シアン化水素水溶液 3660 g (シアン化水素 410 g (15.2 mol) 及び水 3250 g) へ、液温 $-5 \sim -4.5^{\circ}\text{C}$ を保ちながら、攪拌下、塩素 1000 g (14.1 mol) (フジオックス株式会社製) を 4.7 時間かけて吹き込んだ。シアン化水素の使用量は、塩素分子に対して、1.0768 モルとした。なお、反応液の pH は 7 未満であった。別途、予め調製し、 5°C に冷却した水/ジクロロメタン溶液 (15 g/10 g) に、反応終点における溶液 40 g を添加し、抽出操作を行った結果、ジクロ

ロメタン相及び水相は無色であり、未反応塩素分子が存在しなくなったことを確認した（塩素の転化率は99.9%以上であった。）。また、この反応終点における溶液の(A) : (A) + (B)の比は0.00884 : 1であった。液温-5~0℃を保ったまま、本反応液にジクロロメタン4000gを添加し、攪拌混合後、静置してジクロロメタン相と水相を物理的に分離し、23.3%塩化シアンのジクロロメタン溶液を得た（溶液22）。分液後の(A) : (A) + (B)の比は0.00658 : 1であった。これらの結果を表1に示す。

[0222]（実施例12）

2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（和光純薬工業株式会社製）2850g（OH基換算25.0mol）、水酸化ナトリウム1119g（28.0mol）（ヒドロキシ基置換芳香族化合物のヒドロキシ基1molに対して1.12molとなる量）及びトリエチルアミン75g（0.74mol）（ヒドロキシ基置換芳香族化合物のヒドロキシ基1molに対して0.03molとなる量）を水34kgに溶解させ、これを溶液23とした。前記溶液22（塩化シアンはヒドロキシ基置換芳香族化合物のヒドロキシ基1molに対して1.43molとなる量）（ハロゲン化シアン溶液g）を液温0~2℃を保ったまま400g/hで連続的に供給したところへ、溶液23を液温0~5℃を保ったまま1636g/hで連続的に供給した。溶液22及び溶液23供給後の反応進行度は98.5%であった。使用した塩基性化合物量に対するシアン酸エステル製造反応進行度を表2に示す。

得られた反応液を、液温30~32℃の水600g/hによって向流抽出を行った。水洗後のジクロロメタン相を減圧下で濃縮し、最終的に95℃で濃縮乾固させて目的とする2,2-ビス（4-シアナトフェニル）プロパンを3422g得た。得られたシアン酸エステル化合物中の全塩素は52ppmであった。これらの結果を表4に示す。また、表5にシアネート化工程の条件を示し、表6にハロゲン化シアンの使用方法の内容を示す。

[0223]（比較例1）

4.0 質量%シアン化水素水溶液 1381 g (シアン化水素 55.5 g (2.06 mol) 及び水 1326 g) 及び塩素 153.9 g (2.17 mol) (フジオックス株式会社製) を用いた (シアン化水素の使用量は、塩素分子に対して、0.9478 モルである) こと以外は、実施例 1 と同様にして塩化シアンを合成した。別途、予め調製し、5℃に冷却した水 / ジクロロメタン溶液 (15 g / 10 g) に、反応終点における溶液 40 g を添加し、抽出操作を行った結果、水相が無色、ジクロロメタン相が黄色であり、未反応塩素分子が存在していることを確認した (塩素の転化率は 99.9% 未満)。また、この反応終点における溶液中に未反応のシアン化水素は検出されなかった。液温 0 ~ 5℃を保ったまま、本反応液にジクロロメタン 245.9 g を添加し、これを溶液 24 とした。これらの結果を表 1 に示す。

[0224] (比較例 2)

1 - ナフトールアラルキル樹脂 (新日鉄住金化学株式会社製) 300 g (OH 基換算 1.28 mol) 及びトリエチルアミン 194.6 g (1.92 mol) (ヒドロキシ基置換芳香族化合物のヒドロキシ基 1 モルに対して 1.5 モル) をジクロロメタン 1800 g に溶解させ、これを溶液 25 とした。前記溶液 24 (塩化シアンはヒドロキシ基置換芳香族化合物のヒドロキシ基 1 モルに対して 1.5 モルとなる量) (ハロゲン化シアン溶液 e) を、攪拌下、液温 -4 ~ -1℃に保ちながら、溶液 25 を 30 分かけて滴下した。溶液 25 滴下後の反応進行度は 83.9% であった。溶液 25 滴下終了後、同温度にて反応液を 30 分攪拌した後、トリエチルアミン 52 g (0.51 mol) (ヒドロキシ基置換芳香族化合物のヒドロキシ基 1 モルに対して 0.4 モルとなる量) をジクロロメタン 52 g に溶解させた溶液 (溶液 26) を 8 分かけて滴下した。溶液 26 滴下後の反応進行度は 97.7% であった。溶液 26 滴下終了後、同温度にて反応液を 30 分攪拌した後、トリエチルアミン 26 g (0.26 mol) (ヒドロキシ基置換芳香族化合物のヒドロキシ基 1 モルに対して 0.2 モルとなる量) をジクロロメタン 26 g に溶解させた溶液 (溶液 27) を 4 分かけて滴下した。溶液 27 滴下後の反応進行

度は 98.8%であった。溶液 27 滴下終了後、同温度にて反応液を 30 分撹拌した。反応中の反応液の pH は 0.1 以下であった。使用した塩基性化合物量に対するシアン酸エステル製造反応進行度を表 2 に示す。

その後反応液を静置してジクロロメタン相と水相を分離した。得られたジクロロメタン相を水 2000 g で 5 回洗浄した。水洗 5 回目の廃水の電気伝導度は $19 \mu\text{S} / \text{cm}$ 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。水洗後のジクロロメタン相を減圧下で濃縮し、2-ブタノン溶液への溶媒置換を 5 回行い、目的とするシアン酸エステル化合物 50 質量%の 2-ブタノン溶液 1150 g を得た。得られたシアン酸エステル化合物中の、加水分解性塩素は 2160 ppm 、全塩素は 4500 ppm 、ゲル化時間 1 は 27 分、ゲル化時間 2 は 9.5 分であった。これらの結果を表 4 に示す。また、表 5 にシアネート化工程の条件を示し、表 6 にハロゲン化シアンの使用方法の内容を示す。

[0225] (比較例 3)

11.0 質量%シアン化水素水溶液 3650 g (シアン化水素 400 g (4.8 mol)) 及び水 3250 g) 及び塩素 1100 g (15.5 mol) (フジオックス株式会社製) を用いた (シアン化水素の使用量は、塩素分子に対して、 0.9550 mol である) こと以外は、実施例 11 と同様にして、塩化シアン合成及び後処理工程を行った。なお、塩化シアン合成反応終点における溶液 40 g を、予め調製し、 5°C に冷却した水 / ジクロロメタン溶液 ($15 \text{ g} / 10 \text{ g}$) に添加し、抽出操作を行った結果、水相が無色、ジクロロメタン相が黄色であり、未反応塩素分子が存在していることを確認した (塩素の転化率は 99.9% 未満)。この反応終点における溶液中に未反応のシアン化水素は検出されなかった。この反応溶液を溶液 28 とした。これらの結果を表 1 に示す。

[0226] (比較例 4)

比較例 3 で得た溶液 28 を用いたこと以外は、実施例 12 と同様にして、シアン酸エステル合成を行った。溶液 22 及び溶液 23 供給後の反応進行度

は 97.9%であった。使用した塩基性化合物量に対するシアン酸エステル製造反応進行度を表 2 に示す。

得られたシアン酸エステル化合物中の全塩素は 793 ppm であった。これらの結果を表 4 に示す。また、表 5 にシアネート化工程の条件を示し、表 6 にハロゲン化シアンの使用方法の内容を示す。

[0227] (実施例 13)

5.4 質量%シアン化水素水溶液 3436.1 g (シアン化水素 186.1 g (6.89 mol) 及び水 3250 g) へ、液温 $-5 \sim 0^{\circ}\text{C}$ を保ちながら、攪拌下、塩素 464.0 g (6.54 mol) (フジオックス株式会社製) を 6 時間かけて吹き込んだ。シアン化水素の使用量は、塩素分子に対して、1.0533 モルとした。なお、反応液の pH は 7 未満であった。別途、予め調製し、 5°C に冷却した水/ジクロロメタン溶液 (15 g / 10 g) に、反応終点における溶液 40 g を添加し、抽出操作を行った結果、ジクロロメタン相及び水相は無色であり、未反応塩素分子が存在しなくなったことを確認した (塩素の転化率は 99.9% 以上であった。)。また、この反応終点における溶液の (A) : (A) + (B) の比は 0.01891 : 1 であった。液温 $-5 \sim 0^{\circ}\text{C}$ を保ったまま、本反応液にジクロロメタン 983.8 g 及び水 1580 g を添加し、これを溶液 29 とした。これらの結果を表 1 に示す。

[0228] (実施例 14)

1-ナフトールアラルキル樹脂 (新日鉄住金化学株式会社製) 1050 g (OH 基換算 4.52 mol) 及びトリエチルアミン 686 g (6.78 mol) (ヒドロキシ基置換芳香族化合物のヒドロキシ基 1 モルに対して 1.5 モルとなる量) をジクロロメタン 5775 g に溶解させ、これを溶液 30 とした。前記溶液 29 (塩化シアンはヒドロキシ基置換芳香族化合物のヒドロキシ基 1 モルに対して 1.37 モルとなる量) (ハロゲン化シアン溶液 f) を、攪拌下、液温 $-4 \sim -2^{\circ}\text{C}$ に保ちながら、溶液 30 を 1.8 時間かけて滴下した。溶液 30 滴下後の反応進行度は 85.6%、ジシアン濃度は

0.069質量%であった。溶液30滴下終了後、同温度にて反応液を30分攪拌した後、トリエチルアミン247g (2.44mol) (ヒドロキシ基置換芳香族化合物のヒドロキシ基1モルに対して0.54モルとなる量) をジクロロメタン247gに溶解させた溶液(溶液31)を38分かけて滴下した。溶液31滴下後の反応進行度は98.7%、ジシアン濃度は0.087質量%であった。溶液31滴下終了後、同温度にて反応液を30分攪拌した。反応中の反応液のpHは0.63以下であった。使用した塩基性化合物量に対するシアン酸エステル製造反応進行度を表2に、使用した塩基性化合物量に対する副生成物ジシアンの濃度を表3に示す。

その後反応液を静置してジクロロメタン相と水相を分離した。得られたジクロロメタン相を水3000kgで6回洗浄した。水洗6回目の廃水の電気伝導度は $25\mu\text{S}/\text{cm}$ 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。水洗後のジクロロメタン相を減圧下で濃縮し、2-ブタノン溶液への溶媒置換を5回行い、目的とするシアン酸エステル化合物50質量%の2-ブタノン溶液2323gを得た。得られたシアン酸エステル化合物中の、加水分解性塩素は21ppmであった。これらの結果を表4に示す。また、表5にシアネート化工程の条件を示し、表6にハロゲン化シアンの使用方法の内容を示す。

[0229] (実施例15)

5.5質量%シアン化水素水溶液3608.4g (シアン化水素197.4g (7.31mol) 及び水3411g) へ、液温 $-5\sim 0^{\circ}\text{C}$ を保ちながら、攪拌下、塩素507.2g (7.15mol) (フジオックス株式会社製) を6時間かけて吹き込んだ。シアン化水素の使用量は、塩素分子に対して、1.0221モルとした。別途、予め調製し、 5°C に冷却した水/ジクロロメタン溶液(15g/10g)に、反応終点における溶液40gを添加し、抽出操作を行った結果、ジクロロメタン相及び水相は無色であり、未反応塩素分子が存在しなくなったことを確認した(塩素の転化率は99.9%以上であった。)。また、この反応終点における溶液の(A) : (A) + (

B) の比は 0.04509 : 1 であった。液温 $-5 \sim 0^{\circ}\text{C}$ を保ったまま、本反応液にジクロロメタン 1029.5 g 及び水 1580.1 g を添加し、これを溶液 32 とした。これらの結果を表 1 に示す。

[0230] (実施例 16)

1-ナフトールアラルキル樹脂 (新日鉄住金化学株式会社製) 1050 g (OH 基換算 4.55 mol) 及びトリエチルアミン 690.8 g (6.83 mol) (ヒドロキシ基置換芳香族化合物のヒドロキシ基 1 モルに対して 1.5 モルとなる量) をジクロロメタン 5775 g に溶解させ、これを溶液 33 とした。前記溶液 32 (塩化シアンはヒドロキシ基置換芳香族化合物のヒドロキシ基 1 モルに対して 1.51 モルとなる量) (ハロゲン化シアン溶液 f) を、攪拌下、液温 $-4 \sim -2^{\circ}\text{C}$ に保ちながら、溶液 33 を 1.8 時間かけて滴下した。溶液 33 滴下後の反応進行度は 86.9%、ジシアン濃度は 0.174 質量% であった。溶液 33 滴下終了後、同温度にて反応液を 30 分攪拌した後、トリエチルアミン 276.3 g (2.73 mol) (ヒドロキシ基置換芳香族化合物のヒドロキシ基 1 モルに対して 0.6 モルとなる量) をジクロロメタン 276.3 g に溶解させた溶液 (溶液 34) を 42 分かけて滴下した。溶液 34 滴下後の反応進行度は 98.5%、ジシアン濃度は 0.217 質量% であった。溶液 34 滴下終了後、同温度にて反応液を 30 分攪拌した。反応中の反応液の pH は 0.55 以下であった。使用した塩基性化合物量に対するシアン酸エステル製造反応進行度を表 2 に、使用した塩基性化合物量に対する副生成物ジシアンの濃度を表 3 に示す。

その後反応液を静置してジクロロメタン相と水相を分離した得られたジクロロメタン相を水 3000 g で 6 回洗浄した。水洗 6 回目の廃水の電気伝導度は $26 \mu\text{S}/\text{cm}$ 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。水洗後のジクロロメタン相を減圧下で濃縮し、2-ブタノン溶液への溶媒置換を 5 回行い、目的とするシアン酸エステル化合物 50 質量% の 2-ブタノン溶液 2325 g を得た。得られたシアン酸エステル化合物中の、加水分解性塩素は 25 ppm であった。これらの

結果を表4に示す。また、表5にシアネート化工程の条件を示し、表6にハロゲン化シアンの使用方法の内容を示す。

[0231] (実施例17)

1-ナフトールアラルキル樹脂(新日鉄住金化学株式会社製)40g(OH基換算0.17mol)及びトリエチルアミン26.4g(0.26mol)(ヒドロキシ基置換芳香族化合物のヒドロキシ基1モルに対して1.5モルとなる量)をジクロロメタン240gに溶解させ、これを溶液35とした。実施例9で得られた溶液19(塩化シアンはヒドロキシ基置換芳香族化合物のヒドロキシ基1モルに対して1.5モルとなる量)68.8gに、36質量%塩酸水溶液26.4g及び水163.7gを加え、これを溶液36とした(ハロゲン化シアン溶液i)。溶液36を、攪拌下、液温-7~-2℃に保ちながら、溶液35を14分かけて滴下した。溶液35滴下後の反応進行度は87.2%、ジシアン濃度は0.014質量%であった。溶液35滴下終了後、同温度にて反応液を30分攪拌した後、トリエチルアミン5.3g(0.052mol)(ヒドロキシ基置換芳香族化合物のヒドロキシ基1モルに対して0.3モルとなる量)をジクロロメタン5.3gに溶解させた溶液(溶液36)を10秒かけて滴下した。溶液36滴下後の反応進行度は99.2%、ジシアン濃度は0.015質量%であった。使用した塩基性化合物量に対するシアン酸エステル製造反応進行度を表2に、使用した塩基性化合物量に対する副生成物ジシアンの濃度を表3に示す。また、表5にシアネート化工程の条件を示し、表6にハロゲン化シアンの使用方法の内容を示す。

[0232] (実施例18)

5.2質量%シアン化水素水溶液3586.4gシアン化水素184.9g(6.85mol)及び水3401.5gへ、液温-5~0℃を保ちながら、攪拌下、塩素473.7g(6.68mol)(フジオックス株式会社製)を6時間かけて吹き込んだ。シアン化水素の使用量は、塩素分子に対して、1.0251モルとした。なお、反応液のpHは7未満であった。別

途、予め調製し、5℃に冷却した水／ジクロロメタン溶液（15 g／10 g）に、反応終点における溶液40 gを添加し、抽出操作を行った結果、ジクロロメタン相及び水相は無色であり、未反応塩素分子が存在しなくなったことを確認した（塩素の転化率は99.9%以上であった。）。また、この反応終点における溶液の（A）：（A）＋（B）の比は0.00335：1であった。液温0～5℃を保ったまま、本反応液にジクロロメタン998 g及び水1580.1 gを添加し、攪拌混合後、静置してジクロロメタン相と水相を物理的に分離し、23.3%塩化シアンのジクロロメタン溶液を得、これを溶液37とした。これらの結果を表1に示す。

[0233]（実施例19）

前記溶液37（塩化シアンはヒドロキシ基置換芳香族化合物のヒドロキシ基1モルに対して1.5モルとなる量）68.8 gに、36質量%塩酸水溶液26.4 g、水147.5 g及び1.5%シアン化水素水16.7 gを加え、これを溶液38とした（この段階で（A）：（A）＋（B）の比は0.003351：1である）（ハロゲン化シアン溶液i）。溶液38を、攪拌下、液温－7～－1℃に保ちながら、実施例17で得られた溶液35を15分かけて滴下した。溶液35滴下後の反応進行度は79.9%、ジシアン濃度は0.124質量%であった。溶液35滴下終了後、同温度にて反応液を30分攪拌した後、トリエチルアミン7 g（0.07 mol）（ヒドロキシ基置換芳香族化合物のヒドロキシ基1モルに対して0.4モルとなる量）をジクロロメタン7 gに溶解させた溶液（溶液39）を20秒かけて滴下した。溶液39滴下後の反応進行度は99.1%、ジシアン濃度は0.144質量%であった。使用した塩基性化合物量に対するシアン酸エステル製造反応進行度を表2に、使用した塩基性化合物量に対する副生成物ジシアンの濃度を表3に示す。また、表5にシアネート化工程の条件を示し、表6にハロゲン化シアンの使用方法の内容を示す。

[0234]（実施例20）

1-ナフトールアラルキル樹脂（新日鉄住金化学株式会社製）40 g（0

、 1.7 mol ）及びトリエチルアミン 26.1 g (0.26 mol) (ヒドロキシ基置換芳香族化合物のヒドロキシ基 1 mol に対して 1.5 mol となる量)をジクロロメタン 240 g に溶解させ、これを溶液40とした。実施例18で得られた溶液37 (塩化シアンはヒドロキシ基置換芳香族化合物のヒドロキシ基 1 mol に対して 1.5 mol となる量) 67.9 g に、 $36\text{ 質量}\%$ 塩酸水溶液 26.1 g 、水 139.5 g 及び $1.43\text{ 質量}\%$ シアン化水素水 22.5 g を加え、これを溶液41とした (この段階で(A) : (A) + (B)の比は $0.04440 : 1$ である) (ハロゲン化シアン溶液i)。溶液41を、攪拌下、液温 $-7\sim-2^{\circ}\text{C}$ に保ちながら、溶液40を 14.5 分かけて滴下した。溶液40滴下後の反応進行度は 77.5% 、ジシアン濃度は $0.170\text{ 質量}\%$ であった。溶液40滴下終了後、同温度にて反応液を 30 分攪拌した後、トリエチルアミン 8.7 g (0.086 mol) (ヒドロキシ基置換芳香族化合物のヒドロキシ基 1 mol に対して 0.5 mol となる量)をジクロロメタン 8.7 g に溶解させた溶液 (溶液42)を 3.7 分かけて滴下した。溶液42滴下後の反応進行度は 97.4% 、ジシアン濃度は $0.196\text{ 質量}\%$ であった。溶液42滴下終了後、同温度にて反応液を 30 分攪拌した後、トリエチルアミン 2.6 g (0.026 mol) (ヒドロキシ基置換芳香族化合物のヒドロキシ基 1 mol に対して 0.15 mol となる量)をジクロロメタン 2.6 g に溶解させた溶液 (溶液43)を 1.7 分かけて滴下した。溶液43滴下後の反応進行度は 98.7% 、ジシアン濃度は $0.198\text{ 質量}\%$ であった。使用した塩基性化合物量に対するシアン酸エステル製造反応進行度を表2に、使用した塩基性化合物量に対する副生成物ジシアンの濃度を表3に示す。また、表5にシアネート化工程の条件を示し、表6にハロゲン化シアンの使用方法の内容を示す。

[0235] (実施例21)

実施例18で得られた溶液37 (塩化シアンはヒドロキシ基置換芳香族化合物のヒドロキシ基 1 mol に対して 1.5 mol となる量) 67.9 g に、 $36\text{ 質量}\%$ 塩酸水溶液 26.2 g 、水 104.8 g 及び $1.43\text{ 質量}\%$ シアン

化水素水 58.2 g を加え、これを溶液 44 とした（この段階で (A) : (A) + (B) の比は 0.10700 : 1 である）（ハロゲン化シアン溶液 i）。溶液 44 を、攪拌下、液温 $-8 \sim -3^{\circ}\text{C}$ に保ちながら、実施例 20 で得られた溶液 40 を 15 分かけて滴下した。溶液 40 滴下後の反応進行度は 71.6%、ジシアン濃度は 0.384 質量%であった。溶液 40 滴下終了後、同温度にて反応液を 30 分攪拌した後、トリエチルアミン 8.7 g (0.086 mol)（ヒドロキシ基置換芳香族化合物のヒドロキシ基 1 モルに対して 0.5 モルとなる量）をジクロロメタン 8.7 g に溶解させた溶液（溶液 45）を 4 分かけて滴下した。溶液 45 滴下後の反応進行度は 87.7%、ジシアン濃度は 0.452 質量%であった。溶液 45 滴下終了後、同温度にて反応液を 30 分攪拌した後、トリエチルアミン 8.7 g (0.086 mol)（ヒドロキシ基置換芳香族化合物のヒドロキシ基 1 モルに対して 0.5 モルとなる量）をジクロロメタン 8.7 g に溶解させた溶液（溶液 46）を 3.8 分かけて滴下した。溶液 46 滴下後の反応進行度は 97.3%、ジシアン濃度は 0.482 質量%であった。溶液 46 滴下終了後、同温度にて反応液を 30 分攪拌した後、トリエチルアミン 2.6 g (0.026 mol)（ヒドロキシ基置換芳香族化合物のヒドロキシ基 1 モルに対して 0.15 モルとなる量）をジクロロメタン 2.6 g に溶解させた溶液（溶液 47）を 1.6 分かけて滴下した。溶液 47 滴下後の反応進行度は 97.7%、ジシアン濃度は 0.467 質量%であった。使用した塩基性化合物量に対するシアン酸エステル製造反応進行度を表 2 に、使用した塩基性化合物量に対する副生成物ジシアンの濃度を表 3 に示す。また、表 5 にシアネート化工程の条件を示し、表 6 にハロゲン化シアンの使用方法の内容を示す。

[0236]（実施例 22）

実施例 18 で得られた溶液 37（塩化シアンはヒドロキシ基置換芳香族化合物のヒドロキシ基 1 モルに対して 1.5 モルとなる量）67.9 g に、36 質量%塩酸水溶液 26.1 g、水 54.1 g 及び 1.43%シアン化水素水 109.2 g を加え、これを溶液 48 とした（この段階で (A) : (A)

+ (B) の比は 0.18378 : 1 である) (ハロゲン化シアン溶液 i)。
溶液 48 を、攪拌下、液温 $-7 \sim -2^{\circ}\text{C}$ に保ちながら、実施例 20 で得られた溶液 40 を 14.5 分かけて滴下した。溶液 40 滴下後の反応進行度は 71.2%、ジシアン濃度は 0.390 質量%であった。溶液 40 滴下終了後、同温度にて反応液を 30 分攪拌した後、トリエチルアミン 8.7 g (0.086 mol) (ヒドロキシ基置換芳香族化合物のヒドロキシ基 1 モルに対して 0.5 モルとなる量) をジクロロメタン 8.7 g に溶解させた溶液 (溶液 49) を 4 分かけて滴下した。溶液 49 滴下後の反応進行度は 87.0%、ジシアン濃度は 0.458 質量%であった。溶液 49 滴下終了後、同温度にて反応液を 30 分攪拌した後、トリエチルアミン 8.7 g (0.086 mol) (ヒドロキシ基置換芳香族化合物のヒドロキシ基 1 モルに対して 0.5 モルとなる量) をジクロロメタン 8.7 g に溶解させた溶液 (溶液 50) を 3.8 分かけて滴下した。溶液 50 滴下後の反応進行度は 97.0%、ジシアン濃度は 0.492 質量%であった。溶液 50 滴下終了後、同温度にて反応液を 30 分攪拌した後、トリエチルアミン 3.5 g (0.034 mol) (ヒドロキシ基置換芳香族化合物のヒドロキシ基 1 モルに対して 0.2 モルとなる量) をジクロロメタン 3.5 g に溶解させた溶液 (溶液 51) を 2 分かけて滴下した。溶液 51 滴下後の反応進行度は 98.5%、ジシアン濃度は 0.497 質量%であった。使用した塩基性化合物量に対するシアン酸エステル製造反応進行度を表 2 に、使用した塩基性化合物量に対する副生成物ジシアンの濃度を表 3 に示す。また、表 5 にシアネート化工工程の条件を示し、表 6 にハロゲン化シアンの使用方法の内容を示す。

[0237] (比較例 5)

実施例 18 で得られた溶液 37 (塩化シアンはヒドロキシ基置換芳香族化合物のヒドロキシ基 1 モルに対して 1.5 モルとなる量) 68.8 g に、36 質量%塩酸水溶液 26.4 g 及び 1.5 質量%シアン化水素水 166.8 g を加え、これを溶液 52 とした (この段階で (A) : (A) + (B) の比は 0.26217 : 1 である) (ハロゲン化シアン溶液 i)。溶液 52 を、

攪拌下、液温 $-7\sim-0^{\circ}\text{C}$ に保ちながら、実施例17で得られた溶液35を14分かけて滴下した。溶液35滴下後の反応進行度は51.3%、ジシアン濃度は0.905質量%であった。溶液35滴下終了後、同温度にて反応液を30分攪拌した後、トリエチルアミン8.8g(0.087mol)(ヒドロキシ基置換芳香族化合物のヒドロキシ基1モルに対して0.5モルとなる量)をジクロロメタン8.8gに溶解させた溶液(溶液53)を35秒かけて滴下した。溶液53滴下後の反応進行度は65.2%、ジシアン濃度は1.070質量%であった。溶液53滴下終了後、同温度にて反応液を30分攪拌した後、トリエチルアミン8.8g(0.087mol)(ヒドロキシ基置換芳香族化合物のヒドロキシ基1モルに対して0.5モルとなる量)をジクロロメタン8.8gに溶解させた溶液(溶液54)を30秒かけて滴下した。溶液54滴下後の反応進行度は77.9%、ジシアン濃度は1.243質量%であった。溶液54滴下終了後、同温度にて反応液を30分攪拌した後、トリエチルアミン17.6g(0.176mol)(ヒドロキシ基置換芳香族化合物のヒドロキシ基1モルに対して1.0モルとなる量)をジクロロメタン17.6gに溶解させた溶液(溶液55)を30秒かけて滴下した。溶液55滴下後の反応進行度は99.1%、ジシアン濃度は1.579質量%であった。使用した塩基性化合物量に対するシアン酸エステル製造反応進行度を表2に、使用した塩基性化合物量に対する副生成物ジシアンの濃度を表3に示す。また、表5にシアネート化工程の条件を示し、表6にハロゲン化シアンの使用方法の内容を示す。

[0238]

[表1]

	ハロゲン化シアン製造工程				
	仕込み時	終点		後処理	
	シアン化水素又は シアン化ナトリウム (対ハロゲン分子)	(A) : (A) + (B)		色	添加物
	モル比	モル比		※1	
実施例 1	1. 0 1 5 3	0. 0 2 1 0 0 : 1		無色	ジクロロメタン ー
実施例 3	1. 0 0 8 8	0. 0 2 1 7 4 : 1		無色	ジクロロメタン 水
実施例 5	1. 0 0 9 1	0. 0 0 6 4 5 : 1		無色	クロロホルム ー
実施例 7	1. 0 0 9 1	0. 0 0 6 4 5 : 1		無色	クロロホルム ー
実施例 9	1. 0 3 3 6	0. 0 0 6 4 1 : 1		無色	ジクロロメタン 水
実施例 11	1. 0 7 6 8	0. 0 0 8 8 4 : 1		無色	ジクロロメタン ー
比較例 1	0. 9 4 7 8	未反応シアン化水素存在せず		黄色	ジクロロメタン ー
比較例 3	0. 9 4 7 8	未反応シアン化水素存在せず		黄色	ジクロロメタン ー
実施例 13	1. 0 5 3 3	0. 0 1 8 9 1 : 1		無色	ジクロロメタン 水
実施例 15	1. 0 2 2 1	0. 0 4 5 0 9 : 1		無色	ジクロロメタン 水
実施例 18	1. 0 2 5 1	0. 0 0 3 3 5 : 1		無色	ジクロロメタン 水

※1 : 予め調製し、5℃に冷却した水／ジクロロメタン溶液（15 g／10 g）に、反応終点の溶液40 gを添加し、抽出操作を行った後の、ジクロロメタン相の色。

[0239] シアネート化工程における、反応進行度（単位：％）

[表2]

ヒドロキシ基 置換芳香族化 合物中のヒド ロキシ基 1 モ ルに対する塩 基性化合物の 使用量	1. 1 5 モル比	1. 5 モル比	1. 6 7 モル比	1. 8 モル比	1. 9 モル比	2. 0 モル比	2. 0 4 モル比	2. 1 モル比	2. 1 5 モル比	2. 5 モル比	2. 6 5 モル比	2. 7 モル比	3. 5 モル比
実施例 2	—	8 0. 6	—	—	—	9 9. 5	—	—	—	—	—	—	—
実施例 4	—	—	—	3 7. 1	—	—	—	—	—	9 5. 3	—	9 9. 6	—
実施例 6	—	—	—	—	9 8. 7	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例 1 0	—	—	9 4. 9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例 1 2	9 8. 5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例 2	—	8 3. 9	—	—	9 7. 7	—	—	9 8. 8	—	—	—	—	—
比較例 4	9 7. 9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例 1 4	—	8 5. 6	—	—	—	—	9 8. 7	—	—	—	—	—	—
実施例 1 6	—	8 6. 9	—	—	—	—	—	9 8. 5	—	—	—	—	—
実施例 1 7	—	8 7. 2	—	9 9. 2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例 1 9	—	7 9. 9	—	—	9 9. 1	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例 2 0	—	7 7. 5	—	—	—	9 7. 4	—	—	9 8. 7	—	—	—	—
実施例 2 1	—	7 1. 6	—	—	—	8 7. 7	—	—	—	9 7. 3	9 7. 7	—	—
実施例 2 2	—	7 1. 2	—	—	—	8 7. 0	—	—	—	9 7. 0	—	9 8. 5	—
比較例 5	—	5 1. 3	—	—	—	6 5. 2	—	—	—	7 7. 9	—	—	9 9. 1

[0240] シアネート化工程における、ジシアン濃度（単位：質量％）

[表3]

[illegible]

[0241] [表4]

	得られたシアン酸エステル化合物の分析結果			
	加水分解性 ハロゲン	全ハロ ゲン	ゲル化 時間 1	ゲル化 時間 2
	p p m	p p m	分	分
実施例 2	2 3	1 4 1	6 8	1 2 . 9
実施例 4	4 0	—	—	—
実施例 6	2 5	—	—	—
実施例 8	3 0	—	—	—
実施例 1 0	3 5	—	—	—
実施例 1 2	—	5 2	—	—
実施例 1 4	2 1	—	—	—
実施例 1 6	2 5	—	—	—
比較例 2	2 1 5 6	4 5 0 0	2 7	9 . 5
比較例 4	—	7 9 3	—	—

[0242]

[表5]

シアネート化工工程				
直前				
	ハロゲン化シアン溶液側	(A) : (A) + (B)	ハロゲン化シアン使用方法	
	添加物	モル比	※ 2	
実施例 2	—	0. 0 2 1 0 0 : 1	e	
実施例 4	—	0. 0 2 1 7 4 : 1	f	
実施例 6	—	0. 0 0 6 4 5 : 1	g	
実施例 8	テトラヒドロフラン	トリス (4-ヒドロキシフェニル) メタン	h	
実施例 1 0	—	0. 0 0 4 5 6 : 1	g	
実施例 1 2	—	0. 0 0 6 5 8 : 1	g	
比較例 2	—	—	e	
比較例 4	—	—	g	
実施例 1 4	—	0. 0 1 8 9 1 : 1	f	
実施例 1 6	—	0. 0 4 5 0 9 : 1	f	
実施例 1 7	塩酸水	0. 0 0 4 5 5 : 1	i	
実施例 1 9	塩酸水	0. 0 3 3 5 1 : 1	i	
実施例 2 0	塩酸水	0. 0 4 4 4 0 : 1	i	
実施例 2 1	塩酸水	0. 1 0 7 0 0 : 1	i	
実施例 2 2	塩酸水	0. 1 8 3 7 8 : 1	i	
比較例 5	塩酸水	0. 2 6 2 1 7 : 1	i	

[0243] [表6]

※2	ハロゲン化シアン使用方法	溶媒
d	第一工程の反応後の溶液であるハロゲン化シアン水溶液	水系
e	dに有機溶媒を添加したもの	有機溶媒／水 2相系
f	dに有機溶媒及び水を添加したもの	有機溶媒／水 2相系
g	dから有機溶媒でハロゲン化シアンを抽出したハロゲン化シアン有機溶媒溶液	有機溶媒系
h	gに有機溶媒を添加したもの	有機溶媒系
i	gに有機溶媒＋水又は水を加えたもの	有機溶媒／水 2相系

[0244] 比較例 1 及び 3 は、ハロゲン化シアン製造工程において、シアン化水素使用量が塩素分子 1 モルに対して 1 モルを超えない使用量で反応を行っているため、未反応塩素が残存し、さらにそのようなハロゲン化シアンを用いて製造したシアン酸エステル化合物（比較例 2 及び 4）には、水洗等を行っても除去され難いハロゲン化合物が残存し、熱硬化時の重合反応を加速させることが明らかとなった。

[0245] 比較例 5 は、シアネート化工程の直前において、(A) : (A) + (B) が、0.00009 : 1 ~ 0.2 : 1 の間でない状態で、シアン酸エステル化合物の製造を行っているため、未反応シアン化水素とハロゲン化シアンとの反応（ジシアンの副生）によってハロゲン化シアンが損失し、シアン酸エステル化反応の効率が著しく低下（即ち塩基性化合物の使用量が著しく増加）することが明らかとなった。

[0246] （シアン酸エステル化合物の重量平均分子量 M_w の測定）

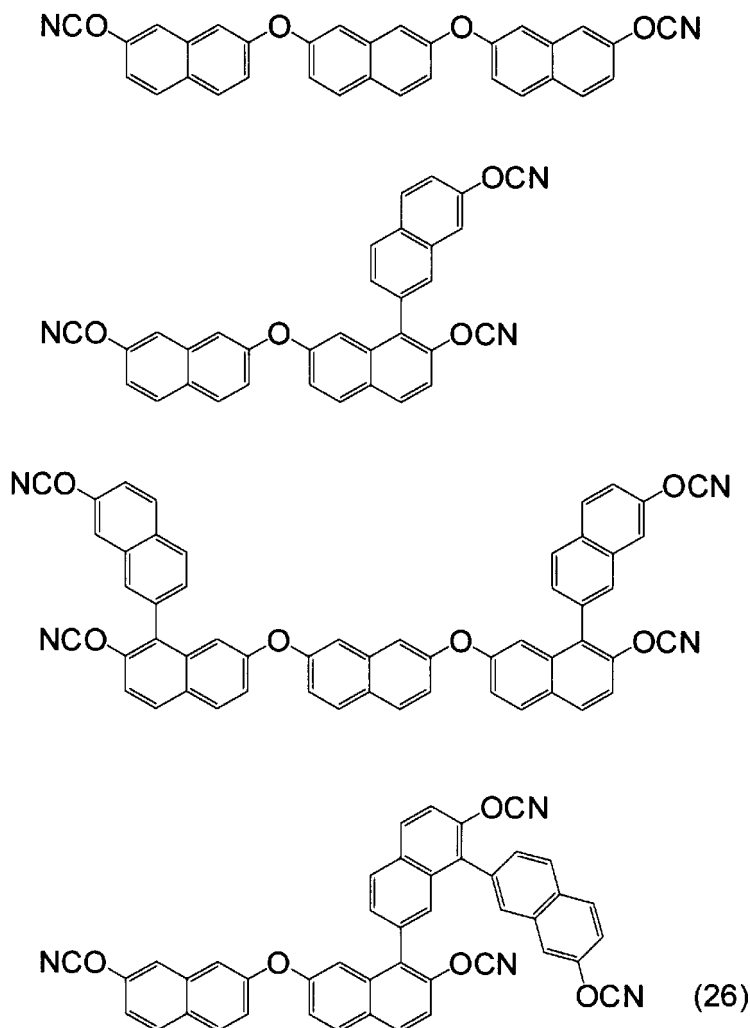
シアン酸エステル化合物 1 g を 100 g のテトラヒドロフラン（溶媒）に溶解させた溶液 10 μ L を高速液体クロマトグラフィー（株式会社日立ハイテクノロジーズ社製高速液体クロマトグラフ *Lachrom Elite*）に注入し分析を実施した。カラムは東ソー株式会社製 *TSK gel GMH_{HR}-M*（長さ 30 cm × 内径 7.8 mm）2 本、移動相はテトラヒドロフラン、流速は 1 mL / min.、検出器は RI である。重量平均分子量 M_w は、GPC 法によりポリスチレンを標準物質として求めた。

[0247] （例 1）

代表組成として下記一般式（26）で表されるポリナフチレンエーテル構造を有するフェノール樹脂のシアン酸エステル化合物（以下、「NECN」ともいう。）の合成

[0248]

[化42]



[0249] <ポリナフチレンエーテル構造を有するフェノール樹脂の合成>

特許4259536号公報の実施例5に記載の製法に基づき、2,7-ジヒドロキシナフタレンからポリナフチレンエーテル構造を有するフェノール樹脂（褐色固体）を得た。得られたフェノール樹脂のOH価は361mg KOH/g（OH基当量は155g/eq.）であった。また、重量平均分子量Mwは370であった。GPCチャートを図1に示す。

[0250] <ハロゲン化シアンの合成>

5. 2質量%シアン化水素水溶液2791.9g（シアン化水素143.9g（5.33mol）及び水2648g）へ、液温-5~0℃を保ちながら、攪拌下、塩素368.7g（5.20mol）（フジオックス株式会社

製)を4.6時間かけて吹き込んだ。シアン化水素の使用量は、塩素分子に対して、1.0251モルとした。別途、予め調製し、5℃に冷却した水／ジクロロメタン溶液(15g/10g)に、反応終点における溶液40gを添加し、抽出操作を行った。その結果、ジクロロメタン相及び水相ともに無色であり、未反応塩素分子が存在しないことを確認した(塩素の転化率は99.9%以上であった)。また、この反応終点における溶液の(A):(A)+(B)の比は0.00335:1であった。液温0~5℃を保ったまま、反応終了後の溶液にジクロロメタン753g及び水1191.6gを添加し、これを溶液56とした。

[0251] <NECNの合成>

上記方法で得られたポリナフチレンエーテル構造を有するフェノール樹脂380g(OH基換算2.45mol)及びトリエチルアミン372.1g(3.68mol)(フェノール樹脂の有するヒドロキシ基1モルに対して1.5モルとなる量)をジクロロメタン2280gに溶解させ、これを溶液57とした。

前記溶液56(塩化シアンはフェノール樹脂の有するヒドロキシ基1モルに対して2.1モルとなる量)(ハロゲン化シアン溶液e)を、攪拌下、液温-2~-0.5℃に保ちながら、溶液57を50分かけて滴下した。溶液57滴下終了後、同温度にて反応液を30分攪拌した後、トリエチルアミン297.7g(2.94mol)(フェノール樹脂の有するヒドロキシ基1モルに対して1.2モルとなる量)をジクロロメタン298gに溶解させた溶液(溶液58)を30分かけて滴下した。溶液58滴下終了後、同温度にて反応液を30分攪拌して反応を完結させた。

その後反応液を静置してジクロロメタン相と水相を分離した。得られたジクロロメタン相を水2000gで6回洗浄した。水洗5回目の廃水の電気伝導度は20μS/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。

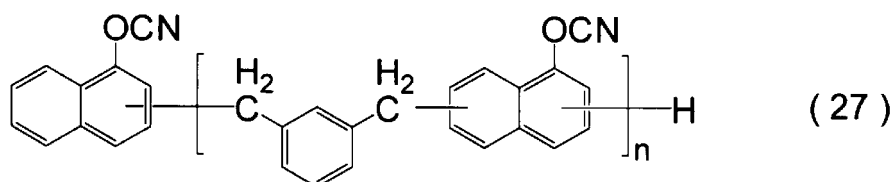
水洗後のジクロロメタン相を減圧下で濃縮し、最終的に90℃で1時間濃

縮乾固させて目的とするシアン酸エステル化合物NECN（褐色粘性物）を390g得た。得られたシアン酸エステル化合物NECNの重量平均分子量Mwは320であった。GPCチャートを図2に示す。また、NECNのIRスペクトルは 2263 cm^{-1} （シアン酸エステル基）の吸収を示し、か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。

[0252] （例2）

下記一般式（27）で表されるナフトール変性メタキシレングリコール樹脂のシアン酸エステル化合物（以下、「SNCN-MX」ともいう。）の合成

[0253] [化43]



（式中、 n は1～50の整数を表す）

[0254] <ナフトール変性メタキシレングリコール樹脂の合成>

リービッヒ冷却管、温度計及び攪拌翼を備えた内容積2Lの四つ口フラスコに、窒素気流下で、メタキシレングリコール420.0g（3.04mol）、1-ナフトール876.5g（6.08mol）を仕込み、90℃で加熱溶解させた後、攪拌しながらパラトルエンスルホン酸260mg（1.51mmol）を加え、170℃まで昇温しながら3時間反応させた。この反応生成物を、中和水洗してから、未反応原料を減圧下に除去することで、ナフトール変性メタキシレングリコール樹脂945gを得た。得られた樹脂のOH基当量は220g/eq.であった。また、質量平均分子量Mwは820であった。GPCチャートを図4に示す。

[0255] <ハロゲン化シアンの合成>

5.2質量%シアン化水素水溶液2839.6g（シアン化水素146.4g（5.42mol）及び水2693.2g）へ、液温-5～0℃を保ちながら、攪拌下、塩素375.0g（5.29mol）（フジオックス株式

会社製)を4.7時間かけて吹き込んだ。シアン化水素の使用量は、塩素分子に対して、1.0251モルとした。別途、予め調製し、5℃に冷却した水/ジクロロメタン溶液(15g/10g)に、反応終点における溶液40gを添加し、抽出操作を行った。その結果、ジクロロメタン相及び水相ともに無色であり、未反応塩素分子が存在しないことを確認した(塩素の転化率は99.9%以上であった)。また、この反応終点における溶液の(A) : (A) + (B)の比は0.00335 : 1であった。液温0~5℃を保ったまま、本反応液にジクロロメタン765g及び水1211.9gを添加し、これを溶液59とした。

[0256] <SNCN-MXの合成>

上記方法で得られたナフトール変性メタキシレングリコール樹脂720g(OH基換算3.27mol)及びトリエチルアミン496.8g(4.91mol)(ナフトール変性メタキシレングリコール樹脂の有するヒドロキシ基1モルに対して1.5モル)をジクロロメタン3960gに溶解させ、これを溶液60とした。

前記溶液59(塩化シアンはナフトール変性メタキシレングリコール樹脂の有するヒドロキシ基1モルに対して1.6モルとなる量)(表6におけるハロゲン化シアン溶液e)を、攪拌下、液温-2~-0.5℃に保ちながら、溶液60を75分かけて滴下した。溶液60滴下終了後、同温度にて反応液を30分攪拌した後、トリエチルアミン132.47g(1.31mol)(ナフトール変性メタキシレングリコール樹脂の有するヒドロキシ基1モルに対して0.4モルとなる量)をジクロロメタン132.5gに溶解させた溶液(溶液61)を30分かけて滴下した。溶液61滴下終了後、同温度にて反応液を30分攪拌して反応を完結させた。

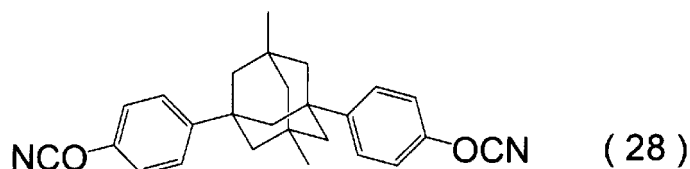
その後反応液を静置してジクロロメタン相と水相を分離した。得られたジクロロメタン相を水2000gで5回洗浄した。水洗5回目の廃水の電気伝導度は20μS/cmであり、水による洗浄により、除けるイオン性化合物は十分に除けられたことを確認した。

水洗後のジクロロメタン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ノ酸エステル化合物 SNCN-MX（橙色粘性物）を 777 g 得た。得られたシアノ酸エステル化合物 SNCN-MX の質量平均分子量 Mw は 1040 であった。GPC チャートを図 5 に示す。また、SNCN-MX の IR スペクトルは 2250 cm^{-1} （シアノ酸エステル基）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 6 に示す。

[0257]（例 3）

1, 3-ビス（4-シアナトフェニル）-5, 7-ジメチルアダマンタン（式（28）（以下、「AMTCN」ともいう。）の合成

[0258] [化44]



[0259] <1, 3-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-5, 7-ジメチルアダマンタン（以下、「AMTOH」ともいう。）の合成>

窒素気流下で、5, 7-ジメチルアダマンタン-1, 3-ジオール 166.0 g (0.85 mol)、フェノール 644.4 g (6.85 mol) を仕込み、80℃で加熱溶融させた後、攪拌しながらメタンスルホン酸 81.5 g (0.85 mol) を加え、100℃へ昇温後 4 時間反応させた。その後、水 600 mL とメタノール 300 mL を添加し、氷浴で 4℃まで冷却し、同温度にて 1 時間攪拌した。析出物をろ別した後、得られた結晶を 70℃温水 500 mL による洗浄を 4 回繰り返した。洗浄後の結晶を酢酸エチル 1100 mL + トルエン 500 mL に溶解させ、0.5 質量% NaOH 水溶液 500 mL による洗浄を 3 回繰り返した後、水相 pH が中性になるまで水 500 mL による洗浄を繰り返した。水洗後のジクロロメタン相を減圧下で濃縮乾固させ固体を得た。得られた固体を酢酸エチル 1000 mL に 70℃で溶解させた。そこへ、室温のヘプタン 2000 mL を加え、10 分攪拌するこ

とで析出物を得た。析出物をろ別した後、ヘプタン600 mLによる洗浄を2回行い、最終的に90℃で14時間乾燥させることで、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5, 7-ジメチルアダマンタン(白色固体)を183.5 g得た。

[0260] <ハロゲン化シアンの合成>

5. 2質量%シアン化水素水溶液2909.8 g(シアン化水素150.0 g(5.56 mol)及び水2759.8 g)へ、液温-5~0℃を保ちながら、攪拌下、塩素384.3 g(5.42 mol)(フジオックス株式会社製)を4.8時間かけて吹き込んだ。シアン化水素の使用量は、塩素分子に対して、1.0251モルとした。別途、予め調製し、5℃に冷却した水/ジクロロメタン溶液(15 g/10 g)に、反応終点における溶液40 gを添加し、抽出操作を行った。その結果、ジクロロメタン相及び水相ともに無色であり、未反応塩素分子が存在しないことを確認した(塩素の転化率は99.9%以上であった)。また、この反応終点における溶液の(A) : (A) + (B)の比は0.00335 : 1であった。液温0~5℃を保ったまま、本反応液にジクロロメタン784 g及び水1241.9 gを添加し、これを溶液62とした。

[0261] <AMTCNの合成>

上記方法で得られた1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5, 7-ジメチルアダマンタン550 g(OH基換算3.16 mol)及びトリエチルアミン319.3 g(3.16 mol)(AMTOHの有するヒドロキシ基1モルに対して1.0モル)をジクロロメタン3300 gに溶解させ、これを溶液63とした。

前記溶液62(塩化シアンはAMTOHの有するヒドロキシ基1モルに対して1.7モルである)(ハロゲン化シアン溶液e)を、攪拌下、液温-2~-0.5℃に保ちながら、溶液63を82分かけて滴下した。溶液63滴下終了後、同温度にて反応液を30分攪拌した後、トリエチルアミン319.3 g(3.16 mol)(AMTOHの有するヒドロキシ基1モルに対し

て1.0モル)をジクロロメタン319.3gに溶解させた溶液(溶液64)を42分かけて滴下した。溶液64滴下終了後、同温度にて反応液を30分攪拌して反応を完結させた。

その後反応液を静置してジクロロメタン相と水相を分離した。得られたジクロロメタン相を0.1N塩酸2000gにより洗浄した後、水2000gで5回洗浄した。水洗5回目の廃水の電気伝導度は $20\mu\text{S}/\text{cm}$ 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。

水洗後のジクロロメタン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AMTCN(白色結晶)を436g得た。得られたシアン酸エステル化合物AMTCNのIRスペクトルは 2250cm^{-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7に示す。

[0262] (例4)

＜樹脂組成物の調製及び硬化物の作製＞

例1で得られたシアン酸エステル化合物NECN100質量部をナス型フラスコに投入し、150℃で加熱溶融させ、真空ポンプで脱気した後、アルミニウム板、銅箔、フッ素コートステンレスで作製した型に流し込み、オーブンに入れ、150℃にて樹脂を均一にした。その後、220℃にて90分、 $20\text{kg}/\text{cm}^2$ での真空プレスにより硬化させ、1辺100mm、厚さ1.5mmの硬化物を得た。

[0263] (例5)

例4において、NECNを100質量部用いる代わりに、SNCN-MXを100質量部用い、更にオクチル酸亜鉛(日本化学産業株式会社製、商標ニッカオクチック亜鉛、金属含有量18%)を0.1質量部加えたこと以外は、例4と同様にして硬化物を得た。

[0264] (例6)

例4において、NECNを100質量部用いる代わりに、SNCN-MX

を100質量部用い、更にオクチル酸亜鉛（日本化学産業株式会社製、商標ニッカオクチック亜鉛、金属含有量18%）を0.1質量部加え、220℃にて90分、20kg/cm²での真空プレス後に220℃にて6時間加熱したこと以外は、例4と同様にして硬化物を得た。

[0265] (例7)

例5において、SNCN-MXを100質量部用いる代わりに、AMTCNを100質量部用いたこと以外は、例5と同様にして硬化物を得た。

[0266] (例8)

例6において、SNCN-MXを100質量部用いる代わりに、AMTCNを100質量部用いたこと以外は、例6と同様にして硬化物を得た。

[0267] (例9)

例4において、NECNを100質量部用いる代わりに、2,2-ビス(4-シアナトフェニル)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、例4と同様にして硬化物を得た。

[0268] (例10)

例4において、NECNを100質量部用いる代わりに、2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン（三菱ガス化学製商品名skydex）を100質量部用い、220℃にて90分、20kg/cm²での真空プレス後に220℃にて6時間加熱したこと以外は、例4と同様にして硬化物を得た。

[0269] (例11)

例4において、NECNを100質量部用いる代わりに、2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン（三菱ガス化学製商品名skydex）を100質量部用い、更にオクチル酸亜鉛（日本化学産業株式会社製、商標ニッカオクチック亜鉛、金属含有量18%）を0.05質量部加えたこと以外は、例4と同様にして硬化物を得た。

[0270] (例12)

例4において、NECNを100質量部用いる代わりに、2,2-ビス(

4-シアナトフェニル)プロパン(三菱ガス化学製商品名skylex)を100質量部用い、更にオクチル酸亜鉛(日本化学産業株式会社製、商標ニッカオクチック亜鉛、金属含有量18%)を0.05質量部加え、220℃にて90分、20kg/cm²での真空プレス後に220℃にて6時間加熱したこと以外は、例4と同様にして硬化物を得た。

[0271] <硬化物の評価>

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。

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 Q800)を用い、開始温度30℃、終了温度400℃、昇温速度10℃/分、測定周波数10Hzにおいて動的粘弾性を測定し、その際得られた損失弾性率(E'')をガラス転移温度とした。

熱膨張係数: JIS-K-7197-2012(JIS C6481)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 TMA/SS6100)を用い、試験片5mm×5mm×1.5mm、開始温度30℃、終了温度330℃、昇温速度10℃/分、加重0.05N(49mN)において、膨張・圧縮モードでの熱機械分析を実施し、60~120℃における1℃当たりの平均熱膨張量を測定した。

重量減少率(%): JIS-K7120-1987に準拠し、示差熱重量同時測定装置(エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製 TG/DTA6200)を用い、試験片3mm×3mm×1.5mm、開始温度30℃、終了温度550℃、昇温速度10℃/分、窒素雰囲気下において、重量を測定し、500℃における重量減少率を下式に基づき算出した。

$$\text{重量減少率(\%)} = (I - J) / I \times 100$$

Iは開始温度での重量を、Jは500℃での重量を表す。

ここで、本発明における難燃性とは、熱分解時の残渣量が多いこと、即ち、重量減少率が低いことと定義する。

評価結果を表 7 に示す。

[0272] 表 7 から明らかなように、本発明のポリナフチレンエーテル構造を有するフェノール樹脂のシアネート化物を用いた樹脂組成物の硬化物は、比較的に熱膨張率が低く、優れた難燃性及び耐熱性を有することが確認された。

[0273]

[表7]

			例 4	例 5	例 6	例 7	例 8	例 9	例 10	例 11	例 12
配合	NECN	質量部	100	0	0	0	0	0	0	0	0
	SNCN-MX		0	100	100	0	0	0	0	0	0
	AMTCN		0	0	0	100	100	0	0	0	0
	2, 2-ビス (4-シアナト フェニル) プロパン		0	0	0	0	0	100	100	100	100
	オクチル酸亜鉛		0	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0	0.05	0.05
硬化 条件	真空プレス	220℃ 90分	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	加熱	220℃ 6時間	なし	なし	あり	なし	あり	なし	あり	なし	あり
硬化物 物性	Tg	℃	374	280	283	323	>400	196	307	298	311
	熱膨張係数	ppm/℃	49	42	39	51	49	59	53	56	50
	重量減少率	%	23	25	25	10	13	41	41	40	41

[0274] (例 1 3)

例 1 により得られた N E C N 5 0 質量部、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂 (N C - 3 0 0 0 - F H、日本化薬 (株) 製) 5 0 質量部、溶融シリカ (S C 2 0 5 0 M B、アドマテックス製) 1 0 0 質量部、オクチル酸亜鉛 (日本化学産業 (株) 製) 0. 0 4 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. 1 m m の E ガラス織布に含浸塗工し、1 5 0 °C で 5 分間加熱乾燥して、樹脂含有量 5 0 質量% のプリプレグを得た。

[0275] 得られたプリプレグを 8 枚重ねて 1 2 μ m 厚の電解銅箔 (J T C - L P Z、J X 日鉱日石金属 (株) 製) を上下に配置し、圧力 3 0 k g f / c m 2、温度 2 2 0 °C で 1 2 0 分間の積層成型を行い、絶縁層厚さ 0. 8 m m の金属箔張り積層板を得た。得られた金属箔張り積層板を用いて、ガラス転移温度 (T g)、吸水率、吸湿耐熱性、難燃性の評価を行った。結果を表 8 に示す。

[0276] (測定方法及び評価方法)

1) ガラス転移温度 (T g) : J I S C 6 4 8 1 に準拠して動的粘弾性分析装置 (T A インスツルメント製) で D M A 法によりガラス転移温度を測定した。

2) 吸水率 : 3 0 m m × 3 0 m m のサンプルを使用し、J I S C 6 4 8 に準拠して、プレッシャークッカー試験機 (平山製作所製、P C - 3 型) で 1 2 1 °C、2 気圧で 1、3、5 時間処理後の吸水率を測定した。

3) 吸湿耐熱性 : 5 0 m m × 5 0 m m 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、プレッシャークッカー試験機 (平山製作所製、P C - 3 型) で 1 2 1 °C、2 気圧で 3、4 時間処理後、2 6 0 °C のハンダ中に 6 0 秒浸漬した後の外観変化を目視で観察した。(フクレ発生数 / 試験数)

4) 難燃性 : 1 3 m m × 1 3 0 m m のサンプルの銅箔をエッチングによりすべて除去して試験片を得た。この試験片を用い、U L 9 4 垂直試験法に準じ

て耐燃性試験を実施した（ $n = 5$ ）。

[0277] （例 1 4）

例 1 3 において、NECN 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（CA 210、三菱瓦斯化学（株）製）を 50 質量部、オクチル酸亜鉛を 0.03 質量部用いたこと以外は、例 1 3 と同様にして厚さ 0.8 mm の金属箔張り積層板を得た。得られた金属箔張り積層板の評価結果を表 8 に示す。

[0278] （例 1 5）

例 1 3 において、NECN 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、含浸塗工時に 165℃ で 4 分間加熱乾燥したこと以外は、例 1 3 と同様にして厚さ 0.8 mm の金属箔張り積層板を得た。得られた金属箔張り積層板の評価結果を表 8 に示す。

[0279] [表 8]

		例 1 3	例 1 4	例 1 5
ガラス転移温度 (°C)		265	262	294
吸水率 (%)	1 時間処理後	0.17	0.21	0.28
	3 時間処理後	0.28	0.35	0.44
	5 時間処理後	0.33	0.38	0.52
吸湿耐熱性	3 時間処理後	0 / 4	2 / 4	1 / 4
	4 時間処理後	0 / 4	1 / 4	1 / 4
難燃性		V-0	V-1	V-1

[0280] 表 8 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、優れた難燃性を有するだけでなく、低吸水性、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。

[0281] 本出願は、2012 年 10 月 26 日に日本国特許庁へ出願された日本特許出願（特願 2012-236302）、2013 年 01 月 08 日に日本国特許庁へ出願された日本特許出願（特願 2013-001002）、2013

年０３月０４日に日本国特許庁へ出願された日本特許出願（特願２０１３－０４１４９１）、及び２０１３年０３月２２日に日本国特許庁へ出願された日本特許出願（特願２０１３－０５９９９２）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

[0282] 以上説明した通り、本発明の樹脂組成物は、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、例えば、電気絶縁材料、半導体プラスチックパッケージ、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殊に有効に利用可能である。また、本発明の積層板及び金属張積層板等は、高い難燃性を有するのみならず、低吸水性、吸湿耐熱性及び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。

請求の範囲

[請求項1] シアン化水素及び／又は金属シアニドを含有する水溶液に対し、ハ

ロゲン分子を接触させることにより、前記シアン化水素及び／又は前記金属シアニドと前記ハロゲン分子とを反応液中で反応させてハロゲン化シアンを得るハロゲン化シアン製造工程を有し、

該ハロゲン化シアン製造工程において、前記シアン化水素又は前記金属シアニドの使用量が、前記ハロゲン分子1モルに対して1モルを超え、未反応シアン化水素又は未反応金属シアニドの物質量を(A)モル、生成したハロゲン化シアンの物質量を(B)モルとしたときに、(A) : (A) + (B) が、0.00009 : 1～0.2 : 1の間にある状態で反応を終了させる、ハロゲン化シアンの製造方法。

[請求項2] 前記ハロゲン化シアン製造工程において、前記反応液のpHが7未満である、請求項1に記載のハロゲン化シアンの製造方法。

[請求項3] 前記シアン化水素が、金属シアニドと酸との反応により予め得られたものである、請求項1又は2に記載のハロゲン化シアンの製造方法。

[請求項4] 前記ハロゲン化シアン製造工程において、反応温度が-10～5℃である、請求項1～3のいずれか一項に記載のハロゲン化シアンの製造方法。

[請求項5] 前記水溶液に含まれる、前記シアン化水素及び／又は前記金属シアニドの合計含有量は、前記水溶液100質量%に対して、2～20質量%である、請求項1～4のいずれか一項に記載のハロゲン化シアンの製造方法。

[請求項6] 前記ハロゲン化シアン製造工程の後に、得られた前記ハロゲン化シアンを有機溶媒によって抽出する抽出工程を有する、請求項1～5のいずれか一項に記載のハロゲン化シアンの製造方法。

[請求項7] 請求項1～6のいずれか一項に記載のハロゲン化シアンの製造方法

により得られたハロゲン化シアンと、ヒドロキシ置換芳香族化合物とを、反応液中、塩基性化合物存在下で反応させて、シアン酸エステル化合物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。

[請求項8] 前記シアネート化工程において、前記ハロゲン化シアン及び前記ヒドロキシ置換芳香族化合物を含む溶液と、前記塩基性化合物を含む溶液と、を接触させる、請求項7に記載のシアン酸エステル化合物の製造方法。

[請求項9] 前記シアネート化工程において、前記ハロゲン化シアンを含む溶液と、前記塩基性化合物及び前記ヒドロキシ置換芳香族化合物を含む溶液と、を接触させる、請求項7に記載のシアン酸エステル化合物の製造方法。

[請求項10] 前記ハロゲン化シアンを含む溶液が、有機溶媒を含む、請求項8又は9に記載のシアン酸エステル化合物の製造方法。

[請求項11] 前記ハロゲン化シアンを含む溶液が、水及び有機溶媒の混合物を含む、請求項8又は9に記載のシアン酸エステル化合物の製造方法。

[請求項12] 前記塩基性化合物を含む溶液が、有機溶媒を含む、請求項8～11のいずれか一項に記載のシアン酸エステル化合物の製造方法。

[請求項13] 前記塩基性化合物を含む溶液が、水を含む、請求項8～11のいずれか一項に記載のシアン酸エステル化合物の製造方法。

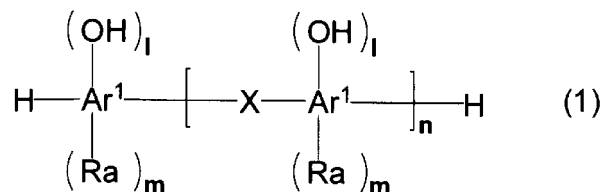
[請求項14] 前記シアネート化工程において、前記反応液のpHが7未満である、請求項7～13のいずれか一項に記載のシアン酸エステル化合物の製造方法。

[請求項15] 前記シアネート化工程における前記ハロゲン化シアンの使用量が、前記ヒドロキシ置換芳香族化合物のヒドロキシ基1モルに対して、0.5～5モルである、請求項7～14のいずれか一項に記載のシアン酸エステル化合物の製造方法。

[請求項16] 前記ヒドロキシ置換芳香族化合物が、ポリナフチレンエーテル構造

を有するフェノール樹脂、下記一般式（１）で表される化合物、ナフトールアラルキル樹脂、及びアダマンタン構造を有するフェノール樹脂からなる群より選ばれる少なくとも１つである、請求項７～１５のいずれか一項に記載のシアン酸エステル化合物の製造方法。

[化１]

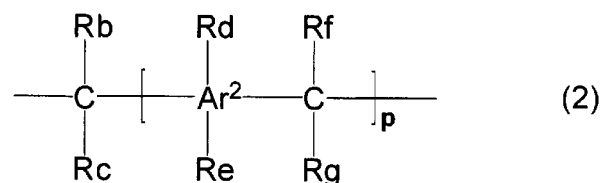


（式（１）中、 Ar^1 は、各々独立に、置換基を有してもよいフェニレン基、置換基を有してもよいナフチレン基、又は置換基を有してもよいビフェニレン基を表し、 Ra は、各々独立に、水素原子、置換基を有してもよい炭素数１～６のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数６～１２のアリール基、置換基を有してもよい炭素数１～４のアルコキシ基、炭素数１～６のアルキル基と炭素数６～１２のアリール基とが結合した、置換基を有してもよいアラルキル基、又は炭素数１～６のアルキル基と炭素数６～１２のアリール基とが結合した、置換基を有してもよいアルキルアリール基を表し、 l は Ar^1 に結合するヒドロキシ基の数を表し、１～３の整数であり、 m は Ar^1 に結合する Ra の数を表し、 Ar^1 がフェニレン基のときは４－ l の整数であり、ナフチレン基のときは６－ l の整数であり、ビフェニレン基のときは８－ l の整数であり、 n は平均繰返し数を表し、０～５０の整数であり、 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で置換されていてもよい）、窒素数１～１０の２価の有機基、カルボニル基（ $-\text{CO}-$ ）、カルボキシ基（ $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ ）、カルボニルジオキサイド基（ $-\text{OC}(=\text{O})\text{O}-$ ）、スルホニル基（ $-\text{SO}_2-$ ）、或いは、２価の硫黄原子又は２価の酸素原子である）

[請求項１７] 上記一般式（１）中の X が、

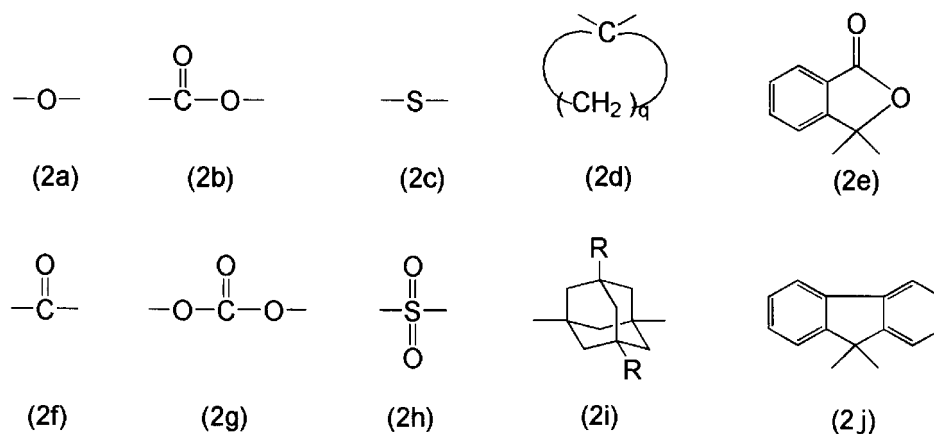
下記一般式（２）：

[化2]



（式（２）中、 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、 Rb 、 Rc 、 Rf 、及び 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、 Rd 、及び 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、又はヒドロキシ基を表し、 p は０～５の整数を示す。）で表される炭素数１～５０の２価の有機基、並びに、下記一般式（２ａ）、（２ｂ）、（２ｃ）、（２ｄ）、（２ｅ）、（２ｆ）、（２ｇ）、（２ｈ）、（２ｉ）、及び（２ｊ）

[化3]



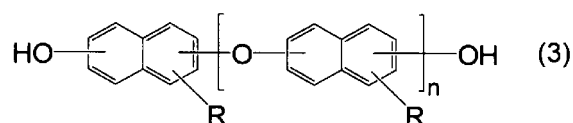
（式（２ｄ）中、 q は４～７の整数を表し、式（２ｉ）中、 R は、各々独立に、水素原子又は置換基を有してもよい炭素数１～６のアルキ

ル基を表す。) 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、請求項 16 に記載のシアン酸エステル化合物の製造方法。

[請求項18] 前記ポリナフチレンエーテル構造を有するフェノール樹脂が、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反応させて得られたものである、請求項 16 又は 17 に記載のシアン酸エステル化合物の製造方法。

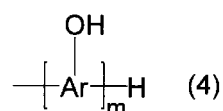
[請求項19] 前記ポリナフチレンエーテル構造を有するフェノール樹脂が、下記一般式 (3) で表される化合物を含む、請求項 16 ～ 18 のいずれか 1 項に記載のシアン酸エステル化合物の製造方法。

[化4]



(式 (3) 中、R は、各々独立に、水素原子、アリール基及びアルキル基、又は下記一般式 (4) であり、n は 1 ～ 20 の整数である。)

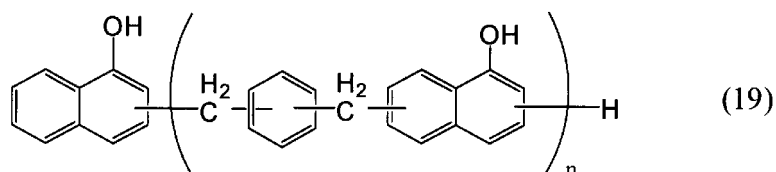
[化5]



(式 (4) 中、Ar は、各々独立に、アリール基であり、m は 1 又は 2 の整数である。)

[請求項20] 前記ナフトールアラルキル樹脂が、下記式 (19) で表される樹脂を含む、請求項 16 ～ 19 のいずれか 1 項に記載のシアン酸エステル化合物の製造方法。

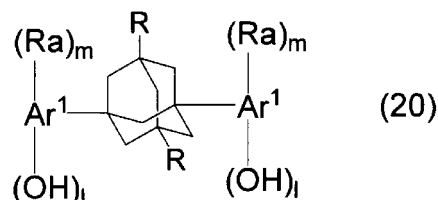
[化6]

(式(19)中、 n は1～50の整数である。)

[請求項21]

前記アダマantan構造を有するフェノール樹脂が、下記式(20)で表される樹脂を含む、請求項16～20のいずれか1項に記載のシアン酸エステル化合物の製造方法。

[化7]



(式(20)中、 Ar^1 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 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のアルキル基を表し、 Ra 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、 l は Ar^1 に結合するヒドロキシ基の数を表し、1～3の整数であり、 m は Ar^1 に結合する Ra の数を表し、 Ar^1 がフェニレン基のときは5－ l の整数であり、ナフチレン基のときは7－ l の整数であり、ビフェニレン基のときは9－ l の整数である。)

[請求項22]

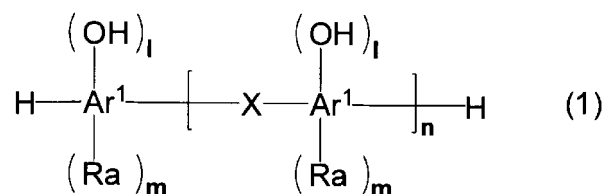
ヒドロキシ置換芳香族化合物を、請求項1～6のいずれか1項に記

載のハロゲン化シアンの製造方法により製造されたハロゲン化シアンを用いてシアネート化して得られる、シアン酸エステル化合物。

[請求項23]

前記ヒドロキシ置換芳香族化合物が、ポリナフチレンエーテル構造を有するフェノール樹脂、下記一般式(1)で表される化合物、ナフトールアラルキル樹脂、及びアダマンタン構造を有するフェノール樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1つである、請求項22に記載のシアン酸エステル化合物。

[化8]



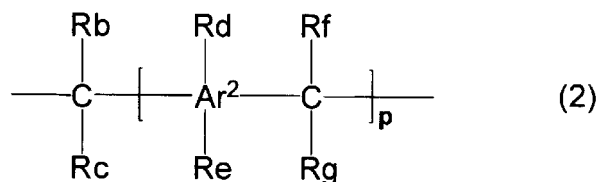
(式(1)中、 Ar^1 は、各々独立に、置換基を有してもよいフェニレン基、置換基を有してもよいナフチレン基、又は置換基を有してもよいビフェニレン基を表し、 Ra は、各々独立に、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数6～12のアリール基、置換基を有してもよい炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数1～6のアルキル基と炭素数6～12のアリール基とが結合した、置換基を有してもよいアラルキル基、又は炭素数1～6のアルキル基と炭素数6～12のアリール基とが結合した、置換基を有してもよいアルキルアリール基を表し、 l は Ar^1 に結合するヒドロキシ基の数を表し、1～3の整数であり、 m は Ar^1 に結合する Ra の数を表し、 Ar^1 がフェニレン基のときは4～1の整数であり、ナフチレン基のときは6～1の整数であり、ビフェニレン基のときは8～1の整数であり、 n は平均繰返し数を表し、0～50の整数であり、 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で置換されていてもよい)、窒素数1～10の2価の有機基、カルボニル基($-\text{CO}-$)、カルボキシ基($-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$)、カルボニルジオキサイド基($-\text{OC}(=\text{O})\text{O}-$)

、スルホニル基（ $-\text{SO}_2-$ ）、或いは、2 価の硫黄原子又は 2 価の酸素原子である）

[請求項24] 前記一般式（1）中の X が、

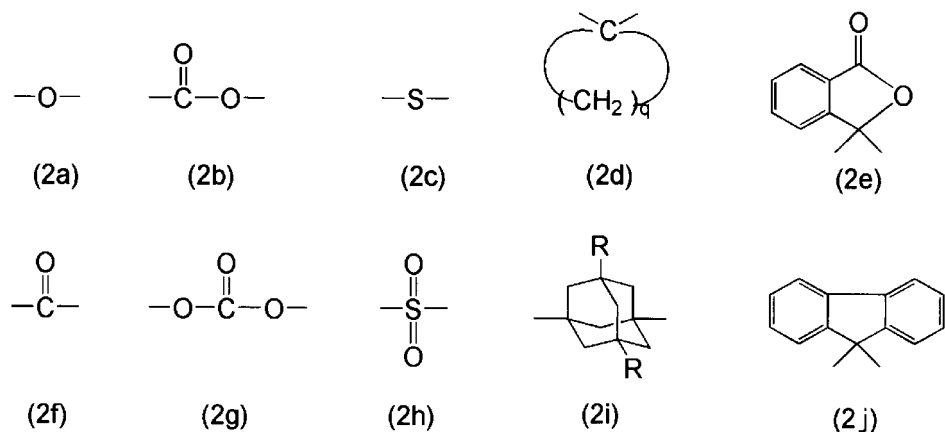
下記一般式（2）：

[化9]



（式（2）中、 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、 Rb 、 Rc 、 Rf 、及び 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、 Rd 、及び 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、又はヒドロキシ基を表し、 p は 0～5 の整数を示す。）で表される炭素数 1～50 の 2 価の有機基、並びに、下記一般式（2a）、（2b）、（2c）、（2d）、（2e）、（2f）、（2g）、（2h）、（2i）、及び（2j）

[化10]

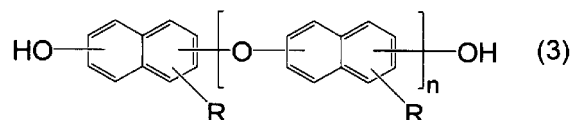


(式(2d)中、qは4～7の整数を表し、式(2i)中、Rは、各々独立に、水素原子又は置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基を表す。)で表される2価の基からなる群より選ばれる2価の連結基である、請求項23に記載のシアン酸エステル化合物。

[請求項25] 前記ポリナフチレンエーテル構造を有するフェノール樹脂が、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反応させて得られたものである、請求項23又は24に記載のシアン酸エステル化合物。

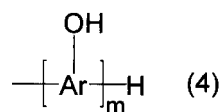
[請求項26] 前記ポリナフチレンエーテル構造を有するフェノール樹脂が、下記一般式(3)で表される化合物を含む、請求項23～25のいずれか1項に記載のシアン酸エステル化合物。

[化11]



(式(3)中、Rは、各々独立に、水素原子、アリール基及びアルキル基、又は下記一般式(4)であり、nは1～20の整数である。)

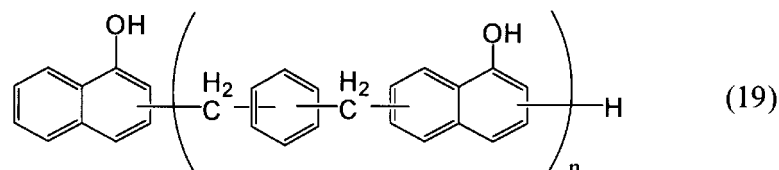
[化12]



(式(4)中、Arは、各々独立に、アリール基であり、mは1又は2の整数である。)

[請求項27] 前記ナフトールアラルキル樹脂が、下記式(19)で表される樹脂を含む、請求項23～26のいずれか1項に記載のシアン酸エステル化合物。

[化13]

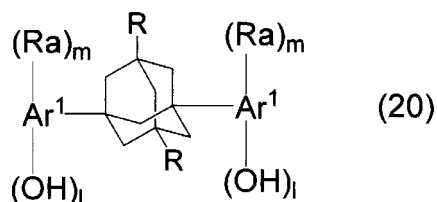


(式(19)中、 n は1～50の整数である。)

[請求項28]

前記アダマantan構造を有するフェノール樹脂が、下記式(20)で表される樹脂を含む、請求項23～27のいずれか1項に記載のシアン酸エステル化合物。

[化14]



(式(20)中、 Ar^1 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 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のアルキル基を表し、 Ra 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、 l は Ar^1 に結合するヒドロキシ基の数を表し、1～3の整数であり、 m は Ar^1 に結合する Ra の数を表し、 Ar^1 がフェニレン基のときは5－1の整数であり、ナフチレン基のときは7－1の整数であり、ビフェニレン基のときは9－1の整数である。)

[請求項29]

請求項22～28のいずれか一項に記載のシアン酸エステル化合物

を含む、樹脂組成物。

[請求項30] エポキシ樹脂、オキセタン樹脂、マレイミド化合物、フェノール樹脂、ベンゾオキサジン化合物、及び重合可能な不飽和基を有する化合物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29に記載の樹脂組成物。

[請求項31] 無機充填材をさらに含有する、請求項29又は30に記載の樹脂組成物。

[請求項32] 前記エポキシ樹脂が、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一種以上を含む、請求項30又は31に記載の樹脂組成物。

[請求項33] 前記無機充填材の含有量が、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31又は32に記載の樹脂組成物。

[請求項34] 請求項29～33のいずれか一項に記載の樹脂組成物を硬化させる、硬化物。

[請求項35] 基材と、該基材に含浸又は塗布された請求項29～33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36] 請求項35に記載のプリプレグを少なくとも1枚以上含む層と、該層の片面又は両面に積層された金属箔と、を有する、積層板。

[請求項37] 請求項29～33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38] 請求項29～33のいずれか一項に記載の樹脂組成物と、強化繊維と、を含む、繊維強化複合材料。

[請求項39] 請求項29～33のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含む、接着剤。

[請求項40] 支持体と、該支持体の表面に配された樹脂層と、を含み、前記樹脂層が、請求項29～33のいずれか一項に記載の樹脂組成

物を含む、樹脂複合シート。

- [請求項41] 絶縁層と、該絶縁層の表面に形成された導体層と、を含み、
前記絶縁層が、請求項29～33のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含む、プリント配線板。