

明 細 書

発明の名称：

シアン酸エステル化合物、該化合物を含む硬化性樹脂組成物及びその硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、シアン酸エステル化合物、該化合物を含む硬化性樹脂組成物及びその硬化物、並びに、硬化性樹脂組成物を含む構造材料用プリプレグ、封止用材料、繊維強化複合材料及び接着剤に関する。

背景技術

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

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

[0004] また、機能性高分子材料の難燃性を高める観点から、従来、その機能性高

分子材料にハロゲン原子又はリン原子を含有させる場合がある。しかしながら、ハロゲン原子は、燃焼時に環境汚染の恐れのあるハロゲン系ガスを発生させる可能性があり、且つ最終製品の絶縁性を低下させる。また、リン原子は、難燃性以外の要求物性（耐熱性、耐湿性及び低吸水性等）を低下させる場合が多い。そこで、機能性高分子材料にハロゲン原子及びリン原子を含有させることなく、難燃性を向上させることも求められている。

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

[0006] 低熱膨張及び耐熱性を備えた、シアン酸エステル化合物単体の硬化物が得られる例として、シアナトフェニル基同士を結合するメチレン基の水素を特定のアルキル基で置換した2官能シアナトフェニルタイプのシアン酸エステル化合物（1, 1-ビス（4-シアナトフェニル）イソブタン）を用いることが提案されている（特許文献1参照）。また、低熱膨張及び難燃性を備えた、シアン酸エステル化合物単体の硬化物が得られる例として、アラルキル構造のシアン酸エステル化合物（特許文献2参照）を用いることが提案されている。さらに、難燃性及び耐熱性を備えた、シアン酸エステル化合物単体の硬化物が得られる例として、イソシアヌル酸骨格含有シアン酸エステル化合物（特許文献3参照）、トリアジン骨格含有シアン酸エステル化合物（特許文献4参照）、シアナトフェニル基同士を結合するメチレン基の水素をビフェニル基で置換した2官能シアナトフェニルタイプのシアン酸エステル化合物（特許文献5参照）を用いること、並びに、ビスフェノールA型シアン酸エステル化合物にイミド骨格含有シアン酸エステル化合物を組み合わせること（特許文献6参照）が提案されている。

[0007] また、近年、電子機器や通信機、パーソナルコンピューター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求められる諸特性はますます厳しいものとなっている。求められる特性として、例えば、低吸水性、吸湿耐熱性、難燃性、低誘電率、低誘電正接、低熱膨張率、耐熱性及び耐薬品性等の特性が挙げられる。しかしながら、これまでのところ、これらの要求特性は必ずしも満足されてきたわけではない。

[0008] 従来、耐熱性や電気特性に優れるプリント配線板用樹脂として、シアン酸エステル化合物が知られている。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含む樹脂組成物が、プリント配線板材料等に広く用いられている。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に優れた特性を有している。ところが、このシアン酸エステル化合物は、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。そこで、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。

[0009] 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用いられている（特許文献7参照）。しかしながら、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。そこで、これらの問題を改善する方法として、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8参照）。

[0010] また、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9及び10参照）。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：国際公開第2012/057144号

特許文献2：特許第4407823号公報

特許文献3：特許第4 6 5 4 7 7 0号公報

特許文献4：特開2 0 1 2－0 3 6 1 1 4号公報

特許文献5：特許第5 1 0 4 3 1 2号公報

特許文献6：特開2 0 1 0－1 8 0 1 4 7号公報

特許文献7：特開平1 1－1 2 4 4 3 3号公報

特許文献8：特開2 0 0 0－1 9 1 7 7 6号公報

特許文献9：特許第3 0 8 1 9 9 6号公報

特許文献10：特開平6－2 7 1 6 6 9号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] しかしながら、本発明者らが上記従来の技術を検討したところ、特許文献1に開示された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原子をアルキル基で置換すると難燃性（高温下での難分解性）が低下してしまうことが分かった。この特許文献1には、難燃性に関する記載は一切ない。また、特許文献2に開示されたアラルキル構造のシアン酸エステル化合物は、溶剤に溶けにくく、取扱いが困難であることが分かった。さらに、特許文献3～6のいずれも、熱膨張率及び／又は溶剤溶解性に関しては、一切記載や示唆が認められない。

[0013] 結局、これまでのところ、溶剤溶解性を有したシアン酸エステル化合物を単体で用いても、低熱膨張、難燃性及び耐熱性を高次元で備える硬化物は得られていない。

[0014] また、特許文献8で提案されたプレポリマー化によって、硬化性については向上しているものの、低吸水性及び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。さらに、特許文献9及び10で提案されたように、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。

[0015] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、優れた溶剤溶解性を有し、且つ、熱膨張率が低く、優れた難燃性及び耐熱性を有する硬化物が得られる、新規なシアン酸エステル化合物とその硬化物、そのようなシアン酸エステル化合物を含む硬化性樹脂組成物とその硬化物、並びに、当該硬化性樹脂組成物を含む各種用途への材料を提供することを目的とする。

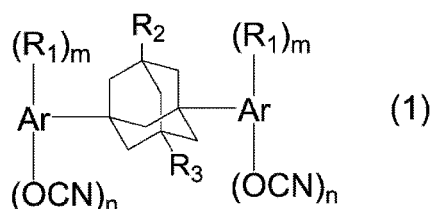
また、本発明は、低吸水性を有するだけでなく、吸湿耐熱性にも優れるプリント配線板を実現し得るプリント配線板用硬化性樹脂組成物、これを用いたプリプレグ及び積層シート、並びに該プリプレグを用いた金属箔張り積層板及びプリント配線板を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0016] 本発明者らは、アダマンタン環骨格を有する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が優れた溶剤溶解性を有し取扱性に優れること、及び、そのようなシアン酸エステル化合物を用いた硬化性樹脂組成物は、熱膨張率が低く、且つ優れた難燃性及び耐熱性を有する硬化物等を実現し得ることを見出し、本発明に到達した。また、本発明者らは、そのようなシアン酸エステル化合物を含有する硬化性樹脂組成物を用いることにより、低吸水性を有し、優れた吸湿耐熱性をも有するプリント配線板を実現し得ることを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明は以下のとおりである。

[0017] [１] 下記式（１）で表されるシアン酸エステル化合物。

[化１]



（式中、A rは芳香環を示し、R₁は各々独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を示す。nは各々独立に１～３の整数であり、m+nは前記芳香環と水素原子とからなる１価の芳香族基における水素原子の総数と同一である。R₂は、水素原子（ただし、A rがベンゼン環、nがいずれも１、R₁が

水素原子、かつ m がいずれも 4 であって、シアナト基がアダマンチル基に対して 4 位に結合する場合を除く。) 又は炭素数 1～4 のアルキル基を示す。

R_3 は水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基を示す。)

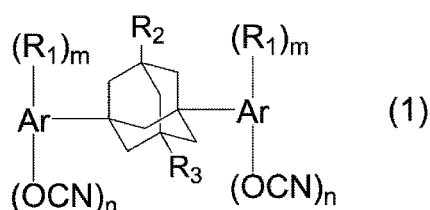
[2] 前記式 (1) において、 Ar がベンゼン環を示し、 n が 1 であり、かつ、 R_2 がメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基又は t -ブチル基を示す、[1] に記載のシアン酸エステル化合物。

[3] Ar がベンゼン環を示し、かつ、 n が 2 又は 3 である、[1] に記載のシアン酸エステル化合物。

[4] Ar がベンゼン環以外の芳香環を示す、請求項 1 に記載のシアン酸エステル化合物。

[5] 下記一般式 (1) で表されるシアン酸エステル化合物を含む、硬化性樹脂組成物。

[化2]



(式中、 Ar は芳香環を示し、 R_1 は各々独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を示す。 n は 1～3 の整数であり、 $m+n$ は Ar に結合した 1 価の原子及び基の総数を示す整数である。 R_2 は、水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基を示す。 R_3 は水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基を示す。)

[6] 前記式 (1) で表されるシアン酸エステル化合物以外のシアン酸エステル化合物、エポキシ樹脂、オキセタン樹脂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 種以上を更に含む、[5] に記載の硬化性樹脂組成物。

[7] 前記式 (1) で表されるシアン酸エステル化合物において、 Ar がベンゼン環を示し、 n が 1 であり、かつ、 R_2 がメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基又は t -ブチル基を示す、[5] 又は [6] に記載の硬

化性樹脂組成物。

〔８〕前記式（１）で表されるシアン酸エステル化合物において、 A_r がベンゼン環を示し、かつ、 n が２又は３である、〔５〕又は〔６〕に記載の硬化性樹脂組成物。

〔９〕前記式（１）で表されるシアン酸エステル化合物において、 A_r がベンゼン環以外の芳香環を示す、〔５〕又は〔６〕に記載の硬化性樹脂組成物。

〔１０〕〔５〕～〔９〕のいずれか一つに記載の硬化性樹脂組成物を硬化させてなる、硬化物。

〔１１〕基材と、その基材に含浸又は塗布した〔５〕～〔９〕のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物と、を含む、構造材料用プリプレグ。

〔１２〕〔５〕～〔９〕のいずれか一つに記載の硬化性樹脂組成物を含む、封止用材料。

〔１３〕〔５〕～〔９〕のいずれか一つに記載の硬化性樹脂組成物を含む、繊維強化複合材料。

〔１４〕〔５〕～〔９〕のいずれか一つに記載の硬化性樹脂組成物を含む、接着剤。

〔１５〕プリント配線板用である、〔５〕～〔９〕のいずれか一つに記載の硬化性樹脂組成物。

〔１６〕エポキシ樹脂を更に含む、〔１５〕に記載の硬化性樹脂組成物。

〔１７〕前記式（１）で表されるシアン酸エステル化合物の含有量が、前記硬化性樹脂組成物中の樹脂固形分１００質量部に対して、１～９０質量部である、〔１６〕に記載の硬化性樹脂組成物。

〔１８〕無機充填材を更に含む、〔１６〕又は〔１７〕に記載の硬化性樹脂組成物。

〔１９〕前記無機充填材の含有量が、前記硬化性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、〔１８〕に記載の硬化性樹脂組成物。

〔20〕マレイミド化合物、フェノール樹脂及び前記式（1）で表されるシアン酸エステル化合物以外のシアン酸エステル化合物からなる群より選択される1種以上を更に含む、〔16〕～〔19〕のいずれか一つに記載の硬化性樹脂組成物。

〔21〕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及びナフタレン型エポキシ樹脂からなる群より選択される1種以上である、〔16〕～〔20〕のいずれか一つに記載の硬化性樹脂組成物。

〔22〕基材と、その基材に含浸又は塗布した〔15〕～〔21〕のいずれか一つに記載の硬化性樹脂組成物と、を含む、プリプレグ。

〔23〕1枚以上の〔22〕に記載のプリプレグと、前記プリプレグの片面又は両面に配置した金属箔と、を含む金属箔張り積層板。

〔24〕支持体と、その支持体の表面に〔15〕～〔21〕のいずれか一つに記載の硬化性樹脂組成物を塗工及び乾燥させてなる樹脂層と、を含む積層シート。

〔25〕絶縁層と、前記絶縁層の表面に形成された導体層とを含むプリント配線板であって、前記絶縁層が、〔15〕～〔21〕のいずれか一つに記載の硬化性樹脂組成物を含むプリント配線板。

発明の効果

〔0018〕 本発明によると、優れた溶剤溶解性を有し、且つ、熱膨張率が低く、優れた難燃性及び耐熱性を有する硬化物が得られる、新規なシアン酸エステル化合物とその硬化物、そのようなシアン酸エステル化合物を含む硬化性樹脂組成物とその硬化物、並びに、当該硬化性樹脂組成物を含む各種用途への材料を提供することができる。また、本発明によると、低吸水性を有するだけでなく、吸湿耐熱性にも優れるプリント配線板を実現し得るプリント配線板用硬化性樹脂組成物、これを用いたプリプレグ及び積層シート、並びに該プリプレグを用いた金属箔張り積層板及びプリント配線板を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]実施例1で得られたビスフェノール化合物AMTOHの¹H-NMRスペクトルである。

[図2]実施例1で得られたシアン酸エステル化合物AMTCNの¹H-NMRスペクトルである。

[図3]実施例1で得られたシアン酸エステル化合物AMTCNのFT-IRチャートである。

[図4]実施例2で得られたビスフェノール化合物AMTcOHの¹H-NMRスペクトルである。

[図5]実施例2で得られたシアン酸エステル化合物AMTcCNの¹H-NMRスペクトルである。

[図6]実施例2で得られたシアン酸エステル化合物AMTcCNのFT-IRチャートである。

[図7]実施例3で得られたビスフェノール化合物uAMTOHの¹H-NMRスペクトルである。

[図8]実施例3で得られたシアン酸エステル化合物uAMTCNの¹H-NMRスペクトルである。

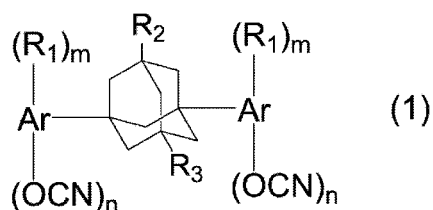
[図9]実施例3で得られたシアン酸エステル化合物uAMTCNのFT-IRチャートである。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明を実施するための形態（以下、単に「本実施形態」という。）について詳細に説明する。なお、以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明は本実施形態のみに限定されない。

[0021] 本実施形態のシアン酸エステル化合物は、下記式（1）で表されるものである。

[化3]



ここで、式（１）中、 A_r は芳香環を示し、 R_1 は各々独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を示す。 n は各々独立に１～３の整数であり、 $m+n$ は上記芳香環と水素原子とからなる１価の芳香族基における水素原子の総数と同一である。 R_2 は、水素原子（ただし、 A_r がベンゼン環、 n がいずれも１、 R_1 が水素原子、かつ m がいずれも４であって、シアナト基がアダマンチル基に対して４位に結合する場合を除く。）又は炭素数１～４のアルキル基を示す。 R_3 は水素原子又は炭素数１～４のアルキル基を示す。

[0022] また、本実施形態の硬化性樹脂組成物は、上記式（１）で表されるシアン酸エステル化合物を含むものである。ここで、式（１）中、 A_r は芳香環を示し、 R_1 は各々独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を示す。 n は各々独立に１～３の整数であり、 $m+n$ は上記芳香環と水素原子とからなる１価の芳香族基における水素原子の総数と同一である。 R_2 は、水素原子又は炭素数１～４のアルキル基を示す。 R_3 は水素原子又は炭素数１～４のアルキル基を示す。

[0023] また、本実施形態の別の態様においては、上記硬化性樹脂組成物を硬化させてなる硬化物、上記硬化性樹脂組成物を含む構造材料用プリプレグ、封止用材料、繊維強化複合材料及び接着剤も提供される。

[0024] ＜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上記式（１）で表される。式（１）において、 A_r は芳香環を示し、 R_1 は各々独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を示す。 n は各々独立に１～３の整数であり、 $m+n$ は上記芳香環と水素原子とからなる１価の芳香族基における水素原子の総数と同一である。 R_2 は、水素原子（ただし、 A_r がベンゼン環、 n がいずれも１、 R

R_1 が水素原子、かつ m がいずれも4であって、シアナト基がアダマンチル基に対して4位に結合する場合を除く。)又は炭素数1~4のアルキル基を示す。 R_3 は水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を示す。

[0025] A_r としては芳香環であれば、単環、縮合環及び環集合のいずれであってもよく特に限定されないが、好ましくはベンゼン環、ナフタレン環、及び2つのベンゼン環が単結合したものからなる群より選択されるものである。

[0026] また、 R_1 は各々独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。アルキル基としては、好ましくは炭素数1~8の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、より好ましくは炭素数1~8の直鎖状又は分枝状のアルキル基、さらに好ましくは炭素数1~4の直鎖状又は分枝状のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基及び t -ブチル基が例示されるが、これらに特に限定されない。更に、 R_1 のアリール基としては、フェニル基、 p -トリル基、ナフチル基及びアントリル基が例示されるが、これらに特に限定されない。これらの中でも、 R_1 は各々独立に、水素原子又は炭素数1~4の直鎖状アルキル基であることが好ましい。さらに、 n は好ましくは各々独立に1~2であり、より好ましくはいずれも1である。

[0027] R_2 は、 A_r がベンゼン環、 n がいずれも1、 R_1 が水素原子、かつ m がいずれも4であって、シアナト基がアダマンチル基に対して4位に結合する場合、炭素数1~4のアルキル基を示し、それ以外の場合は、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を示す。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基及び t -ブチル基が挙げられるが、特に限定されない。これらの中でも、 A_r がベンゼン環であるときは、メチル基又はエチル基であると好ましく、 A_r がベンゼン環以外の芳香環である場合は、水素原子、メチル基又はエチル基であることが好ましい。

[0028] R_3 は水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表し、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基及び t -ブチル基が挙げられるが、特に限定されない。これらの中でも、水素原子、メチル基、エチル基であることが好ましい。

[0029] 本実施形態のシアン酸エステル化合物は、上記式（１）において、A_rがベンゼン環を示し、nが１であり、かつ、R₂がメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基又はｔ－ブチル基を示すシアン酸エステル化合物、A_rがベンゼン環を示し、かつ、nが２又は３であるシアン酸エステル化合物、及び、A_rがベンゼン環以外の芳香環を示すシアン酸エステル化合物であってもよい。

[0030] 本実施形態のシアン酸エステル化合物の具体例としては、例えば、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－ｔ－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）－５，７－ジ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－ｔ－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－ｔ－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－ｔ－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－ｔ－ブチルアダマンタン、１，３－ビス（４－シアナトフェニル）－５，７

ー ジー 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) 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) 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) 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 -

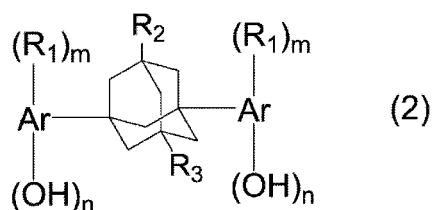
メチルアダマンタン、1, 3-ビス(3-フェニル-4-シアナトフェニル)
)-5-エチルアダマンタン、1, 3-ビス(3-フェニル-4-シアナト
フェニル)-5-プロピルアダマンタン、1, 3-ビス(3-フェニル-4
-シアナトフェニル)-5-イソプロピルアダマンタン、1, 3-ビス(3
-フェニル-4-シアナトフェニル)-5-t-ブチルアダマンタン、1,
3-ビス(3-フェニル-4-シアナトフェニル)-5, 7-ジメチルアダ
マンタン、1, 3-ビス(3-フェニル-4-シアナトフェニル)-5-メ
チル-7-エチルアダマンタン、1, 3-ビス(3-フェニル-4-シアナ
トフェニル)-5, 7-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

[0031] 本実施形態のシアン酸エステル化合物を得る方法は特に限定されないが、例えば下記式(2)で表されるフェノール化合物が有するヒドロキシ基をシアネート化することで得られる。

[化4]



ここで、式（２）中、 $A r$ は芳香環を示し、 R_1 は各々独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を示す。 n は各々独立に１～３の整数であり、 $m+n$ は上記芳香環と水素原子とからなる１価の芳香族基における水素原子の総数と同一である。 R_2 は、水素原子（ただし、 $A r$ がベンゼン環、 n がいずれも１、 R_1 が水素原子、かつ m がいずれも４であって、ヒドロキシ基がアダマンチル基に対して４位に結合する場合を除く。）又は炭素数１～４のアルキル基を示す。 R_3 は水素原子又は炭素数１～４のアルキル基を示す。

[0032] 上記式（２）で表されるフェノール化合物は、例えば、米国特許第３５９４４２７号明細書、特許第４１５２５０１号公報及び特許第４１１５２６９号公報等に記載の方法で得ることができる。具体的には、ジブロモジメチルアダマンタンとフェノールを反応させる方法、アダマンタンジオールとフェノールを酸触媒下で反応させる方法、アダマンタンジオールと置換フェノールを酸触媒下で反応させる方法等が挙げられる。

[0033] 上記式（２）で表されるフェノール化合物が有するヒドロキシ基をシアネート化する方法は、特に制限されるものではなく、公知の方法を適用することができる。具体的には、フェノール化合物とハロゲン化シアンを、溶媒中、塩基性化合物存在下で反応させる方法、溶媒中、塩基の存在下で、ハロゲン化シアンが常に塩基より過剰に存在するようにして、フェノール化合物とハロゲン化シアンを反応させる方法（米国特許第３５５３２４４号明細書を参照。）や、塩基として３級アミンを用い、これをハロゲン化シアンよりも過剰に用いながら、溶媒の存在下、フェノール化合物に３級アミンを添加した後、ハロゲン化シアンを滴下する、あるいは、ハロゲン化シアンと３級アミンを併注滴下する方法（特許３３１９０６１号公報を参照。）、連続プラ

グフロー方式で、フェノール化合物、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号公報を参照。）、フェノール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対で処理する方法（特許第4055210号公報を参照）、フェノール化合物に対して、水と分液可能な溶媒の存在下で、3級アミンとハロゲン化シアンとを同時に添加して反応させた後、水洗分液し、得られた溶液から2級若しくは3級アルコール類又は炭化水素の貧溶媒を用いて沈殿精製する方法（特許第2991054号公報を参照）、更には、フェノール化合物、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、酸性条件下で反応させる方法（特許第5026727号公報を参照）等により、本実施形態のシアン酸エステル化合物を得ることができる。

[0034] 上記した、上記式(2)で表されるフェノール化合物とハロゲン化シアンを、溶媒中で、塩基性化合物存在下で反応させる方法を用いる場合、反応基質であるフェノール化合物を、ハロゲン化シアン溶液及び塩基性化合物溶液のいずれかに予め溶解させた後、ハロゲン化シアン溶液と塩基性化合物溶液とを接触させる。

[0035] 該ハロゲン化シアン溶液と塩基性化合物溶液を接触させる方法（接触方法）としては、（A）攪拌混合させたハロゲン化シアン溶液に塩基性化合物溶液を注下していく方法、（B）攪拌混合させた塩基性化合物溶液にハロゲン化シアン溶液を注下していく方法、（C）ハロゲン化シアン溶液と塩基性化合物溶液を連続的に交互に又は同時に供給していく方法が挙げられる。上記（A）、（B）及び（C）の方法の中でも、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ため、（A）の方法が好ましい。

[0036] また、上記ハロゲン化シアン溶液と塩基性化合物溶液の接触方法は、半回分形式又は連続流通形式のいずれであってもよい。

[0037] 特に（A）の方法を用いた場合、フェノール化合物が有するヒドロキシ基

を残存させずに反応を完結させることができ、かつ、より高純度のシアン酸エステル化合物を高収率で得ることができることから、塩基性化合物を分割して注下するのが好ましい。分割回数は特に制限はないが、1～5回が好ましい。また、塩基性化合物の種類としては、1分割ごとに同一でも異なるものでもよい。

[0038] ハロゲン化シアンとしては、塩化シアン及び臭化シアンが挙げられる。ハロゲン化シアンは、シアン化水素又は金属シアニドとハロゲンとを反応させる方法等の公知の製造方法により得られたハロゲン化シアンを用いてもよいし、市販品を用いてもよい。また、シアン化水素又は、金属シアニドとハロゲンとを反応させて得られたハロゲン化シアンを含有する反応液をそのまま用いることもできる。

[0039] ハロゲン化シアンのフェノール化合物に対する使用量は、フェノール化合物のヒドロキシ基1モルに対して0.5～5モル、好ましくは1.0～3.5モルである。その理由は、未反応のフェノール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高めるためである。

[0040] ハロゲン化シアン溶液に用いる溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン及びシクロペンタノンなどのケトン系溶媒、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン及びイソオクタンなどの脂肪族系溶媒、ベンゼン、トルエン及び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、ジオキサン及び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、クロロベンゼン及びブロモベンゼンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノール、メチルソルソルブ及び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-イミダゾリドン及びジメチルスルホキシドなどの非プロトン性極性溶媒、アセトニトリル及びベンゾニトリルなどのニト

リル系溶媒、ニトロメタン及びニトロベンゼンなどのニトロ系溶媒、酢酸エチル及び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、並びに水溶媒が挙げられる。これらは、反応基質に合わせて、1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせる用いることができる。

[0041] 塩基性化合物としては、有機及び無機塩基のいずれでも用いることができ、それらのうち1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いられる。

[0042] 有機塩基としては、特に、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリー n-ブチルアミン、トリアミルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ジエチル- n-ブチルアミン、メチルジ- n-ブチルアミン、メチルエチル- n-ブチルアミン、ドデシルジメチルアミン、トリベンジルアミン、トリエタノールアミン、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチルアニリン、ジフェニルメチルアミン、ピリジン、ジエチルシクロヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、1, 4-ジアザビシクロ [2. 2. 2] オクタン、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン及び1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] -5-ノネン等の3級アミンが好ましい。これらの中でも、収率よく目的物が得られることなどから、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリー n-ブチルアミン及びジイソプロピルエチルアミンがより好ましく、トリエチルアミンが特に好ましい。

[0043] 有機塩基の使用量は、フェノール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、より好ましくは1. 0~3. 5モルである。その理由は、未反応のフェノール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高めるためである。

[0044] 無機塩基としては、アルカリ金属の水酸化物が好ましい。アルカリ金属の水酸化物としては、特に限定されないが工業的に一般的に用いられる水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び水酸化リチウムが挙げられる。安価に入手できる点から、水酸化ナトリウムが特に好ましい。

[0045] 無機塩基の使用量は、フェノール化合物のヒドロキシ基1モルに対して、好ましくは1. 0~5. 0モル、より好ましくは1. 0~3. 5モルである

。その理由は、未反応のフェノール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高めるためである。

[0046] 本実施形態のシアン酸エステル化合物を得る反応において、塩基性化合物は上述したとおり、溶媒に溶解させた溶液として用いることができる。溶媒としては、有機溶媒又は水を用いることができる。

[0047] 塩基性化合物溶液に用いる溶媒の使用量は、フェノール化合物を塩基性化合物溶液に溶解させる場合、フェノール化合物 1 質量部に対して、好ましくは 0.1 ~ 100 質量部、より好ましくは 0.5 ~ 50 質量部である。また、フェノール化合物の少なくとも一部を塩基性化合物溶液に溶解させない場合、溶媒の使用量は、塩基性化合物 1 質量部に対して、好ましくは 0.1 ~ 100 質量部、より好ましくは 0.25 ~ 50 質量部である。

[0048] 塩基性化合物を溶解させる有機溶媒は、該塩基性化合物が有機塩基の場合に好ましく用いられ、例えば、アセトン、メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒、ベンゼン、トルエン及び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、ジオキサン及びテトラエ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、クロロベンゼン及びブロモベンゼンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノール、メチルソルソルブ及び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-イミダゾリドン及びジメチルスルホキシドなどの非プロトン性極性溶媒、アセトニトリル及びベンゾニトリルなどのニトリル系溶媒、ニトロメタン及びニトロベンゼンなどのニトロ系溶媒、酢酸エチル及び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が挙げられる。有機溶媒は、塩基性化合物、反応基質及び反応に用いられる溶媒に合わせて適宜選択することができる。これらの有機溶媒は、1 種類又は 2 種類以上を組み合わせ用いること

ができる。

[0049] 塩基性化合物を溶解させる水は、該塩基性化合物が無機塩基の場合に好ましく用いられ、特に制約されず、水道水であっても、蒸留水であっても、脱イオン水であってもよい。効率良く目的とするシアン酸エステル化合物を得る観点から、不純物の少ない蒸留水及び脱イオン水が好ましい。

[0050] 塩基性化合物溶液に用いる溶媒が水の場合、界面活性剤として触媒量の有機塩基を用いることが、より十分な反応速度を確保する観点から好ましい。中でも副反応の少ない3級アミンが好ましい。3級アミンとしては、アルキルアミン、アリールアミン及びシクロアルキルアミンのいずれであってもよく、具体的には、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリーn-ブチルアミン、トリアミルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ジエチルーn-ブチルアミン、メチルジー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-ウンデセン及び1，5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネンが挙げられる。これらの中でも、水への溶解度の観点、及びより収率よく目的物が得られる観点から、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリーn-ブチルアミン及びジイソプロピルエチルアミンがより好ましく、トリエチルアミンが特に好ましい。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

[0051] 本実施形態のシアン酸エステル化合物を得るシアネート化工程に用いられる溶媒の総量は、フェノール化合物1質量部に対し、2.5～100質量部であることが、フェノール化合物をより均一に溶解させ、シアン酸エステル化合物をより効率良く製造する観点から好ましい。

[0052] 本実施形態のシアン酸エステル化合物を得るシアネート化工程において、反応液のpHは特に限定されないが、pHが7未満の状態を保持したまま反

応させることが好ましい。pHを7未満に抑えることで、イミドカーボネート及びシアン酸エステル化合物の重合物等の副生成物の生成がより抑制されて、更に効率的にシアン酸エステル化合物を製造できる。反応液のpHが7未満の状態を保持するには、酸を反応液中に添加する方法が好ましい。より好ましくは、シアネート化工工程直前のハロゲン化シアン溶液に酸を添加しておくこと、及び、反応中に適宜反応液のpHをpH計で測定しながら反応系に酸を添加し、pH7未満の状態を保持するようにすることが好ましい。その際に用いる酸としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸及び燐酸等の無機酸、並びに、酢酸、乳酸及びプロピオン酸等の有機酸が挙げられる。

[0053] 本実施形態のシアン酸エステルを得るシアネート化工工程における反応温度は、イミドカーボネート、シアン酸エステル化合物の重合物、及びジアルキルシアノアミド等の副生物の生成、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 $-20 \sim +50^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $-15 \sim 15^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは $-10 \sim 10^{\circ}\text{C}$ である。

[0054] 本実施形態のシアン酸エステルを得るシアネート化工工程における反応圧力は、常圧でも加圧（すなわち、常圧よりも高い圧力）でもよい。必要に応じて、反応系内に、窒素、ヘリウム及びアルゴンなどの不活性ガスを通気してもよい。

[0055] また、反応時間は特に限定されないが、上記接触方法が（A）及び（B）の場合の注下時間及び（C）の場合の接触時間は、1分～20時間が好ましく、3分～10時間がより好ましい。更にその後、10分～10時間反応温度を保持しながら攪拌させることが好ましい。

[0056] 反応条件を上記のような範囲とすることで、目的とするシアン酸エステル化合物が、より経済的に、かつより工業的に得られる。

[0057] 上記シアネート化工工程における、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。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。

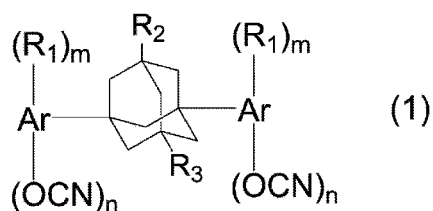
[0058] 反応終了後は、通常の後処理操作、及び、所望により分離・精製操作を行うことにより、目的とするシアン酸エステル化合物を単離することができる。具体的には、反応液からシアン酸エステル化合物を含む有機溶媒相を分取し、水洗後、濃縮、沈殿化又は晶析、あるいは、水洗後、溶媒置換すればよい。洗浄の際には、過剰のアミン類を除去するため、希薄塩酸などの酸性水溶液を用いる方法も採用できる。十分に洗浄された反応液から水分を除去するために、硫酸ナトリウムや硫酸マグネシウムなどを用いた一般的な方法により乾燥することができる。濃縮及び溶媒置換の際には、シアン酸エステル化合物の重合を抑えるため、減圧下、90℃以下の温度に加熱して有機溶媒を留去する。沈殿化又は晶析の際には、溶解度の低い溶媒を用いることができる。例えば、エーテル系の溶剤やヘキサン等の炭化水素系溶剤又はアルコール系溶剤を反応溶液に滴下又は逆注下する方法を採用することができる。得られた粗生成物を洗浄するために、反応液の濃縮物や沈殿した結晶をエーテル系の溶剤やヘキサン等の炭化水素系溶剤、又はアルコール系の溶剤で洗浄する方法を採用することができる。反応溶液を濃縮して得られた結晶を再度溶解させた後、再結晶させることもできる。また、晶析は、反応液を単純に濃縮又は冷却することで行ってもよい。

[0059] 得られたシアン酸エステル化合物は、NMR等の公知の方法により同定することができる。シアン酸エステル化合物の純度は、液体クロマトグラフィー又はIRスペクトル法等で分析することができる。シアン酸エステル化合物中のジアルキルシアノアミド等の副生物や残存溶媒等の揮発成分は、ガスクロマトグラフィーで定量分析することができる。シアン酸エステル化合物中に残存するハロゲン化合物は、液体クロマトグラフ質量分析計で同定することができる。また、硝酸銀溶液を用いた電位差滴定又は燃焼法による分解後イオンクロマトグラフィーで定量分析することができる。シアン酸エステル化合物の重合反応性は、熱板法又はトルク計測法によるゲル化時間で評価することができる。

[0060] <硬化性樹脂組成物>

本実施形態の硬化性樹脂組成物は、上記本実施形態のシアン酸エステル化合物を含むものであり、下記式（１）で表されるシアン酸エステル化合物を含むものであってもよい。

[化5]



ここで、式（１）中、Arは芳香環を示し、R₁は各々独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を示す。nは各々独立に１～３の整数であり、m+nは上記芳香環と水素原子とからなる１価の芳香族基における水素原子の総数と同一である。R₂は、水素原子又は炭素数１～４のアルキル基を示す。R₃は水素原子又は炭素数１～４のアルキル基を示す。

[0061] 本実施形態の硬化性樹脂組成物に含まれるシアン酸エステル化合物は、上記式（１）において、Arがベンゼン環を示し、nが１であり、かつ、R₂がメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基又はｔ－ブチル基を示すシアン酸エステル化合物、Arがベンゼン環を示し、かつ、nが２又は３であるシアン酸エステル化合物、及び、Arがベンゼン環以外の芳香環を示すシアン酸エステル化合物であつてもよい。

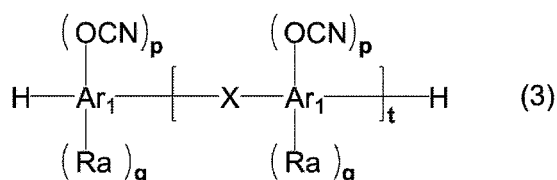
[0062] 本実施形態の硬化性樹脂組成物に含まれるシアン酸エステル化合物について、上記式（１）中のAr、R₁、n、m及びR₃は、本実施形態のシアン酸エステル化合物におけるものと同義である。また、R₂におけるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基及びｔ－ブチル基が挙げられるが、特に限定されない。これらの中でも、Arがベンゼン環であるときは、メチル基又はエチル基であると好ましく、Arがベンゼン環以外の芳香環である場合は、水素原子、メチル基又はエチル基であることが好ましい。さらに、本実施形態の硬化性樹脂組成物に含まれるシア

ン酸エステル化合物の具体例は、本実施形態のシアン酸エステル化合物として上記で例示したもの、及び、1, 3-ビス(4-シアナトフェニル)アダマンタンが挙げられる。

[0063] この硬化性樹脂組成物は、所期の特性が損なわれない範囲において、上記シアン酸エステル化合物以外のシアン酸エステル化合物（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、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種以上を含有していてもよい。これらの中では、本発明の作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、シアン酸エステル化合物、エポキシ樹脂、オキセタン樹脂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種以上が好ましい。

[0064] 他のシアン酸エステル化合物としては、シアナト基が少なくとも1個置換された芳香族部分を分子内に有する化合物であれば特に限定されない。例えば下記式(3)で表されるものが挙げられる。

[化6]



ここで、式(3)中、 Ar_1 はベンゼン環、ナフタレン環又は2つのベンゼン環が単結合したものを示し、複数ある場合は互いに同一であっても異なってもよい。 Ra は各々独立に水素原子、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のアリール基とが混合された基を示す。 Ra における芳香環は置換基を有していてもよく、 Ar_1 及び Ra における置換基は任意の位置を選択できる。 p は各々独立に1～3の整数である。 q は、 Ar_1 がベンゼン環の時は $4-p$ 、ナフタレン環の時は $6-p$ 、2つのベンゼン環が単結合したものの時は $8-p$ である。 t は0～50の整数を示すが、他の

シアン酸エステル化合物は、 t が異なる化合物の混合物であってもよい。 X は、単結合、炭素数 1 ～ 20 の 2 価の有機基（水素原子がヘテロ原子に置換されていてもよい。）、窒素数 1 ～ 10 の 2 価の有機基（例えば $-N-R-N-$ （ここで R は有機基を示す。））、カルボニル基（ $-CO-$ ）、カルボキシ基（ $-C(=O)O-$ ）、カルボニルジオキサイド基（ $-OC(=O)O-$ ）、スルホニル基（ $-SO_2-$ ）、2 価の硫黄原子又は酸素原子のいずれかを示す。

[0065] 式 (3) の R_a におけるアルキル基は、直鎖若しくは分枝の鎖状構造、及び環状構造（例えばシクロアルキル基等）のいずれを有していてもよい。

[0066] また、式 (3) におけるアルキル基、及び、 R_a におけるアリール基中の水素原子は、フッ素、塩素原子等のハロゲン原子、メトキシ基、フェノキシ基等のアルコキシ基、シアノ基等で置換されていてもよい。

[0067] アルキル基の具体例としては、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が挙げられる。

[0068] アリール基の具体例としては、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 -トリル基が挙げられる。更にアルコキシ基としては、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 $tert$ -ブトキシ基が挙げられる。

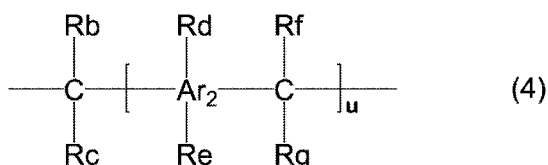
[0069] 式 (3) の X における炭素数 1 ～ 20 の 2 価の有機基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基及びプロピレン基などのアルキレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシル基及びトリメチルシクロヘキシル基などのシクロアルキレン基、ビフェニルイルメチレン基、ジメチル

メチレンーフェニレンージメチルメチレン基、フルオレンジイル基、及びフタリドジイル基等の芳香環を有する２価の有機基が挙げられる。該２価の有機基中の水素原子は、フッ素原子及び塩素原子等のハロゲン原子、メトキシ基及びフェノキシ基等のアルコキシ基、又はシアノ基等で置換されていてもよい。

[0070] 式（３）のXにおける窒素数１～１０の２価の有機基としては、イミノ基、及びポリイミド基が挙げられる。

[0071] また、式（３）中のXとしては、下記式（４）で表される２価の基も挙げられる。

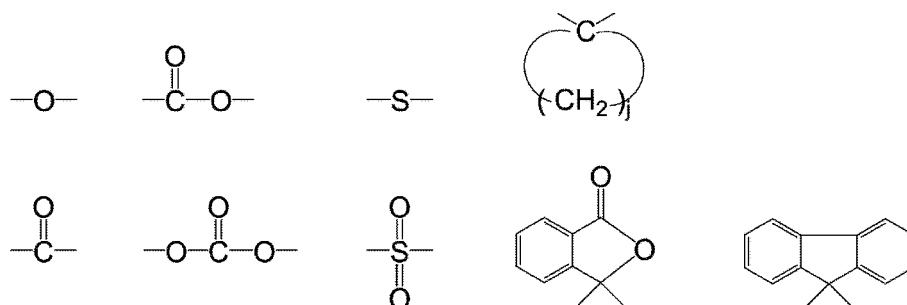
[化7]



ここで、式中、 Ar_2 はベンゼンテトライル基、ナフタレンテトライル基又はビフェニルテトライル基を示し、 u が２以上の場合、互いに同一であっても異なってもよい。 Rb 、 Rc 、 Rf 及び Rg は各々独立に、水素原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数６～１２のアリール基、トリフルオロメチル基、又は、フェノール性ヒドロキシ基を少なくとも１個有するアリール基を示す。 Rd 及び Re は各々独立に、水素原子、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、又はヒドロキシ基を示す。 u は０～５の整数を示す。

[0072] さらに、式（３）中のXとしては、下記式で表される２価の基が挙げられる。

[化8]



ここで、上記式中、 j は4～7の整数を示す。

[0073] 式(4)中の A_{r_2} の具体例としては、式(4)に示す2個の炭素原子が、1, 4位又は1, 3位に結合するベンゼンテトライル基、上記2個の炭素原子が、4, 4'位、2, 4'位、2, 2'位、2, 3'位、3, 3'位、又は3, 4'位に結合するビフェニルテトライル基、及び、上記2個の炭素原子が、2, 6位、1, 5位、1, 6位、1, 8位、1, 3位、又は1, 4位に結合するナフタレンテトライル基が挙げられる。

[0074] 式(4)の R_b 、 R_c 、 R_d 、 R_e 、 R_f 及び R_g におけるアルキル基及びアリール基は、上記式(3)におけるものと同義である。

[0075] 上記式(3)で表されるシアノ酸エステル化合物の具体例としては、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-tert-ブチルベンゼン、1, 2-ジシアナトベンゼン、1, 3-ジシアナトベンゼン、1, 4-ジシアナトベンゼン、1, 4-ジシアナト-2-tert-ブチルベンゼン、1, 4-ジシアナト-2, 4-ジメチルベンゼン、1, 4-ジシアナト-2, 3, 4-トリメチルベンゼン、1, 3-ジシアナト-2, 4, 6-トリメチルベンゼン、1, 3-ジシアナト-5-メチルベンゼン、1-シアナト又は2-シアナトナフタレン、1-シアナト4-メトキシナフタレン、2-シアナト-6-メチルナフタレン、2-シアナト-7-メトキシナフタレン、2, 2'-ジシアナト-1, 1'-ビナフチル、1, 3-, 1, 4-, 1, 5-, 1, 6-, 1, 7-, 2, 3-, 2, 6-又は2, 7-ジシアナトシナフタレン、2, 2'-又は4, 4'-ジシアナトビフェニル、4, 4'-ジシアナトオクタフルオロビフェニル、2, 4'-又は4, 4'-ジシアナトジフェニルメタン、ビス（4-シアナト-3, 5-ジメチルフェニル）メタン、1, 1-ビス（4-シアナトフェニル）エタン、1, 1-ビス（4-シアナトフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-シアナトフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-シアナト-3-メチルフェニル）プロパン、2, 2-ビス（2-シアナト-5-ビフェニルイル）プロパン、2, 2-ビス（4-シアナトフェニル）ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス（4-シアナト-3, 5-ジメチルフェニル）プロパン、1, 1-ビス（4-シアナトフェニル）ブタン、1, 1-ビス（4-シアナトフェニル）イソブタン、1, 1-ビス（4-シアナトフェニル）ペンタン、1, 1-ビス（4-シアナトフェニル）

ー3ーメチルブタン、1, 1ービス(4ーシアナトフェニル)ー2ーメチルブタン、1, 1ービス(4ーシアナトフェニル)ー2, 2ージメチルプロパン、2, 2ービス(4ーシアナトフェニル)ブタン、2, 2ービス(4ーシアナトフェニル)ペンタン、2, 2ービス(4ーシアナトフェニル)ヘキサン、2, 2ービス(4ーシアナトフェニル)ー3ーメチルブタン、2, 2ービス(4ーシアナトフェニル)ー4ーメチルペンタン、2, 2ービス(4ーシアナトフェニル)ー3, 3ージメチルブタン、3, 3ービス(4ーシアナトフェニル)ヘキサン、3, 3ービス(4ーシアナトフェニル)ヘプタン、3, 3ービス(4ーシアナトフェニル)オクタン、3, 3ービス(4ーシアナトフェニル)ー2ーメチルペンタン、3, 3ービス(4ーシアナトフェニル)ー2ーメチルヘキサン、3, 3ービス(4ーシアナトフェニル)ー2, 2ージメチルペンタン、4, 4ービス(4ーシアナトフェニル)ー3ーメチルヘプタン、3, 3ービス(4ーシアナトフェニル)ー2ーメチルヘプタン、3, 3ービス(4ーシアナトフェニル)ー2, 2ージメチルヘキサン、3, 3ービス(4ーシアナトフェニル)ー2, 4ージメチルヘキサン、3, 3ービス(4ーシアナトフェニル)ー2, 2, 4ートリメチルペンタン、2, 2ービス(4ーシアナトフェニル)ー1, 1, 1, 3, 3, 3ーヘキサフルオロプロパン、ビス(4ーシアナトフェニル)フェニルメタン、1, 1ービス(4ーシアナトフェニル)ー1ーフェニルエタン、ビス(4ーシアナトフェニル)ビフェニルメタン、1, 1ービス(4ーシアナトフェニル)シクロペンタン、1, 1ービス(4ーシアナトフェニル)シクロヘキサン、2, 2ービス(4ーシアナトー3ーイソプロピルフェニル)プロパン、1, 1ービス(3ーシクロヘキシルー4ーシアナトフェニル)シクロヘキサン、ビス(4ーシアナトフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4ーシアナトフェニル)ー2, 2ージクロロエチレン、1, 3ービス[2ー(4ーシアナトフェニル)ー2ープロピル]ベンゼン、1, 4ービス[2ー(4ーシアナトフェニル)ー2ープロピル]ベンゼン、1, 1ービス(4ーシアナトフェニル)ー3, 3, 5ートリメチルシクロヘキサン、4ー[ビス(4ーシアナトフェニル)

メチル] ビフェニル、4, 4-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、1, 3-ビス(4-シアナトフェニル)アダマンタン、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(オークレゾールフタレインのシアネート)、9, 9'-ビス(4-シアナトフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-シアナト-3-メチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(2-シアナト-5-ビフェニルイル)フルオレン、トリス(4-シアナトフェニル)メタン、1, 1, 1-トリス(4-シアナトフェニル)エタン、1, 1, 3-トリス(4-シアナトフェニル)プロパン、 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樹脂及びクレゾールノボラック樹脂(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)、フェノールアラルキル樹脂、クレゾールアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂及びビフェニルアラルキル樹脂(公知の方法により、 $Ar_3-(CH_2Y)_2$ 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や $Ar_3-(CH_2OR)_2$ で表されるようなビス(アルコキシメチル)化合物や $Ar_3-(CH_2OH)_2$ 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)、ヒドロキシ置換芳香族化合物変性芳香族ホルムアルデヒド樹脂(公知の方法により、キシレンホルムアルデヒド樹脂又はナフタレンホルムアルデヒド樹脂等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)、フェノール変性ジシクロペンタジエン樹脂等のフェノール樹脂を上述と同様の方法によりシアネート化したものが挙げられるが、特に制限されるものではない。これらの他のシアン酸エステル化合物は1種又は2種以上混合して用いることができる。

[0076] 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る。エポキシ樹脂として、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールE型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、キシレンノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、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

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、及び脂環式エポキシ樹脂、あるいはこれらのハロゲン化物が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は、1種又は2種以上混合して用いることができる。

[0077] オキセタン樹脂としては、一般に公知のものを用いることができる。オキセタン樹脂としては、例えば、オキセタン、2-メチルオキセタン、2, 2-ジメチルオキセタン、3-メチルオキセタン及び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、並びに、3, 3-ビス(クロロメチル)オキセタンの他、市販品として例えばOXT-101(東亜合成製商品名)及びOXT-121(東亜合成製商品名)が挙げられる。これらのオキセタン樹脂は、1種又は2種以上混合して用いることができる。

[0078] 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が好ましく、一般に公知のものを用いることができる。ベンゾオキサジン化合物としては、例えば、ビスフェノールA型ベンゾオキサジンであるBA-BXZ(小西化学製商品名)、ビスフェノールF型ベンゾオキサジンであるBF-BXZ(小西化学製商品名)、ビスフェノールS型ベンゾオキサジンであるBS-BXZ(小西化学製商品名)、及びフェノールフタレイン型ベンゾオキサジンが挙げられる。これらのベンゾオキサジン化合物は、1種又は2種以上混合して用いることができる。

[0079] 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用いることができる。重合可能な不飽和基を有する化合物としては、例えば、エチレン、プロピレン、スチレン、ジビニルベンゼン及びジビニルビフェニル等

のビニル化合物、メチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート及び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）アクリレート及びビスフェノールF型エポキシ（メタ）アクリレート等のエポキシ（メタ）アクリレート類、ベンゾシクロブテン樹脂、並びに（ビス）マレイミド樹脂等が挙げられる。これらの重合可能な不飽和基を有する化合物は、1種又は2種以上混合して用いることができる。なお、上記「（メタ）アクリレート」は、アクリレート及びそれに対応するメタクリレートを包含する概念である。

[0080] 本実施形態における硬化性樹脂組成物には、上記した化合物及び樹脂に加えて、更に、シアン酸エステル化合物、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触媒として作用する化合物を配合することができる。重合触媒としては、例えば、オクチル酸亜鉛、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸銅及びアセチルアセトン鉄等の金属塩、オクチルフェノール及びノニルフェノール等のフェノール化合物、1-ブタノール及び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及び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、ジシアンジアミド、ベンジルジメチルアミン及び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、並びに、ホスフィン系又はホスホニウム系のリン化合物が挙げられる。また、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シド、p-クロロベンゾイルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド

、ジイソプロピルパーオキシカーボネート及びジ-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、並びに、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物を重合触媒として用いてもよい。これら重合触媒は市販のものを用いてもよく、市販品としては、例えば、アミキュアーPN23（味の素ファインテクノ社製商品名）、ノバキュアHX-3721（旭化成社製商品名）、フジキュアーFX1000（富士化成工業社製商品名）が挙げられる。これらの重合触媒は、1種又は2種以上混合して用いることができる。

[0081] 更に、本実施形態の硬化性樹脂組成物は、必要に応じて、熱可塑性樹脂、無機充填材、硬化触媒、硬化促進剤、着色顔料、消泡剤、表面調整剤、難燃剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光重合開始剤、蛍光増白剤、光増感剤、染料、顔料、増粘剤、滑剤、流動調整剤、分散剤、レベリング剤、光沢剤、重合禁止剤及びシランカップリング剤等の公知の添加剤を含有してもよい。また、本実施形態の硬化性樹脂組成物は、必要に応じて、溶媒を含有してもよい。これらの任意の添加剤は、1種を単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

[0082] 無機充填材としては、一般に公知のものを用いることができる。無機充填材としては、例えば、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ガラスやTガラス、Dガラス、Sガラス、Qガラスなどのガラス微粉末類を含む。）、中空ガラス及び球状ガラス等のケイ酸塩、酸化チタン、アルミナ、シリカ、熔融シリカ、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム及び酸化モリブデン等の酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム及びハイドロタルサイト等の炭酸塩、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム及び水酸化カルシウム等の水酸化物、硫酸バリウム、硫酸カルシウム及び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、ホウ酸カルシウム及び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、窒化ケイ素及び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、ベーマイト、モリブデン酸亜鉛、シリコーン複合パウダー、並びにシリコーンレジンパウダーが挙げられる。これらの無機充填材は、1種を単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

[0083] 溶媒としては、一般に公知のものを用いることができる。溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテル、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のセロソルブ系溶媒、乳酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、及びヒドロキシイソ酪酸メチル等のエステル系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノール、及び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、及びアニソール等の芳香族系炭化水素等が挙げられる。これらの溶媒は、1種を単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

[0084] 本実施形態における硬化性樹脂組成物は、上述したシアン酸エステル化合物、並びに必要に応じて、他のシアン酸エステル化合物、エポキシ樹脂、オキセタン樹脂、ベンゾオキサジン化合物、及び／又は、重合可能な不飽和基を有する化合物や各種添加剤を、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、及びスタティックミキサー等を用いて混合して得ることができる。混合の際の、シアン酸エステル化合物、その他の樹脂、各種添加剤及び溶媒の添加方法は、特に限定されるものではない。

[0085] 本実施形態による硬化性樹脂組成物は、熱や光などによって硬化させることにより硬化物とすることができる。硬化物は、例えば、硬化性樹脂組成物を溶融又は溶媒に溶解させた後、型内に流し込み、通常の方法で硬化させることにより得ることができる。熱硬化の場合、硬化温度は、硬化をより進行させ、かつ硬化物の劣化をより抑制する観点から、120℃～300℃の範囲が好ましい。

[0086] <硬化性樹脂組成物の用途>

本実施形態の構造材料用プリプレグは、基材と、その基材に含浸又は塗布した上記硬化性樹脂組成物とを含むものである。構造材料用プリプレグは、上記硬化性樹脂組成物を無機及び／又は有機繊維基材に含浸又は塗布し、更に必要に応じて乾燥することにより、製造することができる。

[0087] 基材としては、特に限定されないが、例えば、ガラス織布及びガラス不織布等のガラス繊維基材などの無機繊維機材、ポリアミド樹脂繊維、芳香族ポリアミド樹脂繊維及び全芳香族ポリアミド樹脂繊維等のポリアミド系樹脂繊維、ポリエステル樹脂繊維、芳香族ポリエステル樹脂繊維及び全芳香族ポリエステル樹脂繊維等のポリエステル系樹脂繊維、ポリイミド樹脂繊維、フッ素樹脂繊維等を主成分とする織布又は不織布で構成される合成繊維基材、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等の有機繊維基材が挙げられる。プリプレグに要求される性能、例えば、強度、吸水率及び熱膨張係数等に応じて、これら公知のものを適宜選択して用いることができる。また、上記ガラス繊維基材を構成するガラスは、特に限定されないが、例えば、Eガラス、Cガラス、Aガラス、Sガラス、Dガラス、NEガラス、Tガラス及びHガラスが挙げられる。

[0088] 構造材料用プリプレグを製造する方法は、一般に公知のものを適宜適用でき、特に限定されない。例えば、前述した硬化性樹脂組成物を用いて樹脂ワニス調製し、基材を樹脂ワニスに浸漬する方法、基材に樹脂ワニスを各種コーターにより塗布する方法、スプレーにより吹き付ける方法等を適用して、プリプレグを製造することができる。これらの中でも、基材を樹脂ワニスに浸漬する方法が好ましい。これにより、基材に対する樹脂組成物の含浸性を向上させることができる。なお、基材を樹脂ワニスに浸漬する場合、通常の含浸塗布設備を使用することができる。例えば、樹脂組成物ワニスを無機及び／又は有機繊維基材に含浸させて乾燥し、Bステージ化してプリプレグを製造する方法が適用できる。

[0089] また、本実施形態の硬化性樹脂組成物は、金属箔張積層板及び多層板用途

に用いることもできる。これらの積層板等の製造方法は、一般に公知のものを適宜適用でき、特に限定されない。例えば、上記の構造材料用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金属箔張積層板を得ることができる。この時、加熱する温度は、特に限定されないが、通常は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、通常は2～5 MPaが好ましく、2.5～4 MPaがより好ましい。

[0090] 本実施形態の封止用材料は、上記本実施形態の硬化性樹脂組成物を含むものであり、その硬化性樹脂組成物を用いて製造することができる。封止用材料の製造方法は、一般に公知のものを適宜適用でき、特に限定されない。例えば、上記硬化性樹脂組成物と、封止用材料を製造する際に用いられることが知られている各種の添加剤又は溶媒等とを、公知のミキサーを用いて混合することで封止用材料を製造することができる。なお、混合の際の、硬化性樹脂組成物、各種添加剤及び溶媒の添加方法は、一般に公知のものを適宜適用でき、特に限定されない。

[0091] 本実施形態の繊維強化複合材料は、上記本実施形態の硬化性樹脂組成物を含むものであり、その硬化性樹脂組成物及び強化繊維を用いて製造することができる。繊維強化複合材料に含まれる強化繊維としては、例えば、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、ポロン繊維、PBO繊維、高強力ポリエチレン繊維、アルミナ繊維、及び炭化ケイ素繊維などの繊維を用いることができる。強化繊維の形態や配列については、特に限定されず、織物、不織布、マット、ニット、組み紐、一方向ストランド、ロービング及びチョップド等から適宜選択できる。また、強化繊維の形態としてプリフォーム（強化繊維からなる織物基布を積層したもの、またはこれをステッチ糸により縫合一体化したもの、あるいは立体織物・編組物などの繊維構造物）を適用することもできる。これら繊維強化複合材料の製造方法として、具体的には、リキッド・コンポジット・モールドイング法、レジン・フィルム・インフュージョン法、フィラメント・ワインディング法、ハンド・レイアップ法、及びプル

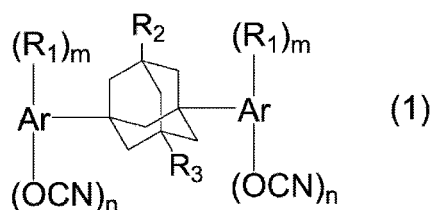
トルージョン法が挙げられる。これらのなかでも、リキッド・コンポジット・モールドイング法の一つであるレジン・トランスファー・モールドイング法は、金属板、フォームコア及びハニカムコア等、プリフォーム以外の素材を成形型内に予めセットしておくことができることから、種々の用途に対応可能である。そのため、レジン・トランスファー・モールドイング法は、比較的、形状が複雑な複合材料を短時間で大量生産する場合に好ましく用いられる。

[0092] 本実施形態のシアン酸エステル化合物は、優れた溶剤溶解性を有することから、取扱性に優れる。さらに、このシアン酸エステル化合物を用いることにより、優れた難燃性、耐熱性及び低熱膨張を有する硬化性樹脂組成物や硬化物等を実現することができる。また、本実施形態による硬化性樹脂組成物は、優れた低熱膨張性、難燃性及び耐熱性を有するため、高機能性高分子材料として極めて有用である。よって、熱的、電氣的及び機械物性に優れた材料として、電気絶縁材料、封止用材料、接着剤、積層材料、レジスト及びビルドアップ積層板材料の他、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、補強剤及び型どり材等に好ましく使用される。これらの中でも、低熱膨張性、耐燃性及び高度の機械強度が要求される、電気絶縁材料、半導体封止材料、電子部品の接着剤、航空機構造部材、衛星構造部材及び鉄道車両構造部材に好適である。

[0093] <プリント配線板用硬化性樹脂組成物>

本実施形態のプリント配線板用硬化性樹脂組成物は、上記本実施形態のシアン酸エステル化合物を含むものであり、下記式（１）で表されるシアン酸エステル化合物（Ａ）を含むものであってもよい。

[化9]



ここで、式（１）中、 Ar は芳香環を示し、 R_1 は各々独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を示す。 n は各々独立に１～３の整数であり、 $m+n$ は上記芳香環と水素原子とからなる１価の芳香族基における水素原子の総数と同一である。 R_2 は、水素原子又は炭素数１～４のアルキル基を示す。 R_3 は水素原子又は炭素数１～４のアルキル基を示す。このシアン酸エステル化合物（Ａ）は、上記の硬化性樹脂組成物におけるものと同じものであればよいので、ここでは詳細な説明を省略する。

[0094] このようにして得られた上記式（１）で表されるシアン酸エステル化合物（Ａ）の本実施形態のプリント配線板用硬化性樹脂組成物における含有量は、所望する特性に応じて適宜設定することができ、特に限定されないが、その樹脂組成物に含まれる樹脂固形分１００質量部に対して、１～９０質量部であると好ましく、５～７０質量部であるとより好ましい。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、樹脂組成物に含まれる樹脂成分、及び加熱により樹脂成分となる成分をいう。例えば、樹脂組成物が、上記シアン酸エステル化合物（Ａ）と後述のエポキシ樹脂（Ｂ）と溶剤と無機充填材（Ｃ）と硬化促進剤とを含む場合、「樹脂組成物中の樹脂固形分」とは、溶剤、無機充填材（Ｃ）及び硬化促進剤を除いた成分をいい、「樹脂固形分１００質量部」とは、樹脂組成物における溶剤、無機充填材（Ｃ）及び硬化促進剤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。

[0095] 本実施形態のプリント配線板用硬化性樹脂組成物は、上記シアン酸エステル化合物（Ａ）とエポキシ樹脂（Ｂ）とを含むものであると好ましい。

[0096] 本実施形態におけるエポキシ樹脂（Ｂ）は、１分子中に２個以上のエポキ

シ基を有するエポキシ樹脂であれば、公知のものを適宜使用することができ、その種類は特に限定されない。エポキシ樹脂として、具体的には、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、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、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、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、クレゾール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、アントラセン型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格変性ノボラック型エポキシ樹脂、フェノー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、ビフェニル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ポリオール型エポキシ樹脂、リン含有エポキシ樹脂、グリシジリアミン、グリシジルエステル及びブタジエンなどの二重結合をエポキシ化した化合物、水酸基含有シリコーン樹脂類とエピクロルヒドリンとの反応により得られる化合物などが挙げられる。これらのエポキシ樹脂のなかでは、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及びナフタレン型エポキシ樹脂が、難燃性及び耐熱性の面で好ましい。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。

[0097] 本実施形態におけるエポキシ樹脂（B）の含有量は、所望する特性に応じて適宜設定することができ、特に限定されないが、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対して、10～99質量部であると好ましく、10～70質量部であるとより好ましい。

[0098] 本実施形態の樹脂組成物は、無機充填材（C）を含むこともできる。無機充填材（C）としては、公知のものを適宜使用することができ、その種類は特に限定されない。無機充填材（C）として、積層板用途において一般に使用されているものを好適に用いることができる。無機充填材（C）としては

、具体的には、天然シリカ、溶融シリカ、合成シリカ、アモルファスシリカ、アエロジル及び中空シリカ等のシリカ類、ホワイトカーボン、チタンホワイト、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、窒化ホウ素、凝集窒化ホウ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、硫酸バリウム、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）、ベーマイト及び水酸化マグネシウム等の金属水和物、酸化モリブデン及びモリブデン酸亜鉛等のモリブデン化合物、ホウ酸亜鉛、錫酸亜鉛、アルミナ、クレー、カオリン、タルク、焼成クレー、焼成カオリン、焼成タルク、マイカ、Eーガラス、Aーガラス、NEーガラス、Cーガラス、Lーガラス、Dーガラス、Sーガラス、MーガラスG20、ガラス短繊維（Eガラス、Tガラス、Dガラス、Sガラス、Qガラス等のガラス微粉末類を含む。）、中空ガラス及び球状ガラスなど無機系の充填材が挙げられる。これらの無機充填材（C）は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。樹脂組成物が無機充填材（C）を含むことにより、特に、低吸水性、吸湿耐熱性及び難燃性をより優れたものとすることができる。

[0099] また、本実施形態の樹脂組成物は、上記無機充填材（C）の他、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、シリコーンレジンパウダー、シリコーンゴムパウダー、シリコーン複合パウダーなど有機系の充填材を含んでもよい。これらの有機系の充填材は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0100] 本実施形態の樹脂組成物が無機充填材（C）を含む場合、無機充填材（C）の含有量は、所望する特性に応じて適宜設定することができ、特に限定されない。ただし、その含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対して、50～1600質量部が好ましく、60～600質量部がより好ましく、70～300質量部が更に好ましい。また、樹脂組成物が有機系の充填材を含む場合、その含有量は、無機充填材（C）との合計量が、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対して、50～1600質量部となるよう

な量であると好ましく、60～600質量部となるような量であるとより好ましく、70～300質量部となるような量であると更に好ましい。

[0101] ここで無機充填材(C)を用いるにあたり、樹脂成分との相互作用を高め、積層シート、金属箔張り積層板及びプリント配線板の機械的強度を高める観点から、シランカップリング剤及び湿潤分散剤のうち少なくとも一方を併用することが好ましい。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用いら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。シランカップリング剤としては、具体的には、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン及び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及び 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及びビニルトリ(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ンシラン系、並びに、フェニルシラン系が挙げられる。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て用いることができる。また、湿潤分散剤としては、一般に塗料用に用いら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。シランカップリング剤として、好ましくは、共重合体ベースの湿潤分散剤が用いられ、その具体例としては、ビッケミー・ジャパン(株)製のDisperbyk-110、111、161、180、BYK-W996、BYK-W9010、BYK-W903及びBYK-W940(いずれも商品名)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て用いることができる。

[0102] また、本実施形態の樹脂組成物は、上記シアン酸エステル化合物(A)及びエポキシ樹脂(B)を含むことから、熱硬化性のものであるが、必要に応じて、樹脂成分の硬化速度を適宜調節するための硬化促進剤を含有してもよい。この硬化促進剤としては、シアン酸エステル化合物及びエポキシ樹

脂等の硬化促進剤として一般に用いら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。硬化促進剤の具体例としては、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、オクチル酸ニッケル及び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及びノニルフェノール等のフェノール化合物、1-ブタノール、2-エチルヘキサノール等のアルコール類、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール等のイミダゾール類及びこれらのイミダゾール類のカルボン酸若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及び4-メチル-N,N-ジメチルベンジルアミン等のアミン類、ホスフィン系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、ホスホニウム塩系化合物及び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及びジ-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、並びにアゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物が挙げられる。硬化促進剤は、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。

[0103] なお、硬化促進剤の使用量は、樹脂の硬化度及び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質量部に対して、0.005～10質量部程度である。

[0104] 本実施形態の樹脂組成物には、所期の特性が損なわれない範囲において、上記式(1)で表されるシアン酸エステル化合物(A)以外のシアン酸エステル化合物、マレイミド化合物、フェノール樹脂、オキセタン樹脂、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種以上を含有していてもよい。これらの中では、耐熱性の観点から、マレイミド化合物、フェノール樹脂及び上記式(1)で表されるシアン酸エステル化合物(A)以外のシアン酸エステル化合物からなる群より選択される1種以上の化合物が好ましい。

[0105] 上記式(1)で表されるシアン酸エステル化合物(A)以外のシアン酸エステル化合物は、上記の硬化性樹脂組成物の説明において記載した上記式(1)で表されるシアン酸エステル化合物以外のシアン酸エステル化合物と同じものであればよいので、ここでは詳細な説明を省略する。

[0106] マレイミド化合物としては、1分子中に1個以上のマレイミド基を有する化合物であれば、一般に公知のものを用いることができる。マレイミド化合物としては、例えば、4,4-ジフェニルメタンビスマレイミド、フェニルメタンマレイミド、m-フェニレンビスマレイミド、2,2-ビス(4-(4-マ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マレイミド、4-メチル-1,3-フェニレンビスマレイミド、1,6-ビスマレイミド-(2,2,4-トリメチル)ヘキサン、4,4-ジフェニルエーテルビスマレイミド、4,4-ジフェニルスルホンビスマレイミド、1,3-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-マレイミドフェノキシ)ベンゼン、ポリフェニルメタンマレイミド、及びこれらマレイミド化合物のプレポリマー、又は上述のマレイミド化合物とアミン化合物とのプレポリマー等が挙げられるが、特に制限されるものではない。これらのマレイミド化合物は、1種又は2種以上を混合して用いることができる。

[0107] 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ル基を有するフェノール樹脂が好ましく、一般に公知のものを用いることができる。フェノール樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型フェノール樹脂、ビスフェノールE型フェノール樹脂、ビスフェノールF型フェノール樹脂、ビスフェノールS型フェノール樹脂、フェノールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック型フェノール樹脂、グリシジルエステル型フェノール樹脂、ア

ラルキルノボラック型フェノール樹脂、ビフェニルアラルキル型フェノール樹脂、クレゾールノボラック型フェノール樹脂、多官能フェノール樹脂、ナフトール樹脂、ナフトールノボラック樹脂、多官能ナフトール樹脂、アントラセン型フェノール樹脂、ナフタレン骨格変性ノボラック型フェノール樹脂、フェノールアラルキル型フェノール樹脂、ナフトールアラルキル型フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂、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及び水酸基含有シリコン樹脂類が挙げられるが、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用いることができる。

[0108] オキセタン樹脂、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は、上記の硬化性樹脂組成物の説明において記載したオキセタン樹脂と同じものであればよいので、ここでは詳細な説明を省略する。

[0109] さらに、本実施形態のプリント配線板用硬化性樹脂組成物は、所期の特性が損なわれない範囲において、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、難燃性化合物、各種添加剤等を含むことができる。これらは一般に使用されているものであれば、特に限定されるものではない。例えば、難燃性化合物としては、例えば、4, 4'-ジブロモビフェニル等の臭素化合物、リン酸エステル、リン酸メラミン、リン含有エポキシ樹脂、メラミンやベンゾグアナミンなどの窒素化合物、オキサジン環含有化合物、シリコン系化合物が挙げられる。また、各種添加剤としては、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、流動調整剤、滑剤、消泡剤、分散剤、レベリング剤、光沢剤、重合禁止剤等が挙げられる。これらは、所望に応じて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。

[0110] なお、本実施形態のプリント配線板用硬化性樹脂組成物は、必要に応じて、有機溶剤を含むことができる。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、

あるいは相溶した態様（つまり、溶液あるいはワニス）として用いることができる。有機溶剤としては、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又は相溶可能なものであれば、公知のものを適宜用いることができ、その種類は特に限定されるものではない。有機溶剤として、具体的には、アセトン、メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトン等のケトン類、プロピレングリコールモノメチルエーテル及び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及び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及びジメチルホルムアミド等のアミド類などの極性溶剤類、並びに、トルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素等の無極性溶剤等が挙げられる。これらは、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。

[0111] 本実施形態のプリント配線板用硬化性樹脂組成物は、例えば、プリント配線板の絶縁層及び半導体パッケージ用材料として用いることができる。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基材に含浸又は塗布し乾燥することでプリプレグとすることができる。

[0112] また、基材として剥離可能なプラスチックフィルムを用い、本実施形態のプリント配線板用樹脂組成物を溶剤に溶解させた溶液をそのプラスチックフィルムに塗布し乾燥することで、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することができる。ここで、溶剤は、例えば、20℃～150℃の温度で1～90分間加熱することで乾燥できる。また、樹脂組成物は溶剤を乾燥しただけの未硬化の状態でも用いることもできるし、必要に応じて半硬化（Bステージ化）の状態にして用いることもできる。

[0113] 以下、本実施形態のプリプレグについて詳述する。本実施形態のプリプレグは、上述した本実施形態のプリント配線板用硬化性樹脂組成物を基材に含浸又は塗布させたものであり、すなわち、基材とその基材に含浸又は塗布した本実施形態のプリント配線板用硬化性樹脂組成物とを含む。プリプレグの

製造方法は、本実施形態の樹脂組成物と基材とを組み合わせるプリプレグを製造する方法であれば、特に限定されない。例えば、本実施形態の樹脂組成物を基材に含浸又は塗布させた後、120～220℃で2～15分程度乾燥させる方法によって半硬化させることで、本実施形態のプリプレグを製造することができる。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（樹脂組成物が無機充填材（C）を含む場合はその無機充填材（C）の量も樹脂組成物量に含まれる。）は、20～99質量%の範囲であることが好ましい。

[0114] 本実施形態のプリプレグを製造する際に使用する基材としては、各種プリント配線板材料に用いられている公知のものを用いることができる。そのような基材としては、例えば、Eガラス、Dガラス、Lガラス、Sガラス、Tガラス、Qガラス、UNガラス、NEガラス及び球状ガラス等のガラス繊維、クォーツ等のガラス以外の無機繊維、ポリイミド、ポリアミド及びポリエステル等の有機繊維、液晶ポリエステル等の織布が挙げられるが、これらに特に限定されるものではない。基材の形態としては、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及びサーフェシングマットが知られているが、いずれであっても構わない。基材は、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。また、基材の厚さは、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。

[0115] 本実施形態の金属箔張り積層板は、上述したプリプレグを1枚以上重ね、その片面又は両面に金属箔を配して積層成形したものである。すなわち、本実施形態の金属箔張り積層板は、1枚以上の上記プリプレグと、そのプリプレグの片面又は両面に配置した金属箔とを含むものである。具体的には、前述のプリプレグを一枚又は複数枚重ね、その片面又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金属箔張り積層板を作製することができる。ここで用いる金属箔は、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、金属箔の厚さは、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、又は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、本実施形態の金属箔張り積層板を製造することができる。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、積層成形することにより、多層板とすることもできる。すなわち、この多層板は、上記プリプレグと内層用の配線板とを含み、それらのプリプレグ及び内層用の配線板を、それぞれ1枚又は2枚以上積層してなるものである。かか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枚の両面に銅箔（例えば厚さ $35 \mu\text{m}$ ）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枚ずつ積層し、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方法が挙げられる。これにより、多層板を作製することができる。

[0116] 本実施形態の金属箔張り積層板は、プリント配線板の材料として好適に用いることができる。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箔張り積層板を用意する。次に、金属箔張り積層板の表面にエッチング処理を施して内層回路の形成を行い、内層基板を作製する。この内層基板の内層回路表面に、必要に応じて接着強度を高めるための表面処理を行い、次いでその内層回路表面に上述したプリプレグを所要枚数重ね、さらにその外側に外層回路用の金属箔を積層

し、加熱加圧して一体成形する。このようにして、内層回路と外層回路用の金属箔との間に、基材及び熱硬化性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する。そして、外層回路用の金属箔にエッチング処理を施して外層回路を形成することで、プリント配線板が製造される。

[0117] 上記のようにして得られるプリント配線板は、絶縁層と、この絶縁層の表面に形成された導体層とを含み、絶縁層が上述した本実施形態のプリント配線板用硬化性樹脂組成物を含むものである。すなわち、このプリント配線板における絶縁層は、上述した本実施形態のプリプレグ（基材及びこれに含浸又は塗布された本実施形態の樹脂組成物）、上述した本実施形態の金属箔張り積層板の樹脂組成物の層（本実施形態の樹脂組成物からなる層）に由来するものとなる。

[0118] 本実施形態の積層シートは、上記の本実施形態のプリント配線板用硬化性樹脂組成物を溶剤に溶解又は相溶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。つまり、本実施形態の積層シートは、支持体と、その支持体の表面に上記樹脂組成物を塗工及び乾燥させてなる樹脂相とを含むものである。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又は相溶させた溶液を、バーコーター、ダイコーター、ドクターブレード、ベーカーアプリケーション等で支持体上に塗布する方法が挙げられる。また、塗布後、さらに乾燥して得られる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又は相溶させた溶液を、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。

[0119] 本実施形態の単層又は積層シートの作製において、溶剤を除去する際の乾燥条件は、特に限定されないが、プリント配線板用硬化性樹脂組成物中への溶剤の残存及び樹脂組成物の硬化を抑制する観点から、 $20^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度環境下に $1\sim 90$ 分間曝すことが好ましい。また、本実施形態の単層又は積層シートにおける樹脂層の厚さは、本実施形態の樹脂組成物の溶液の濃度と塗布厚さと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 $0.1\sim 500\mu\text{m}$ が好ましい。この厚さを $500\mu\text{m}$ 以下にすることで、乾燥時の溶剤の残存をより抑制しやすくなる。

[0120] 本実施形態によると、低吸水性に加えて吸湿耐熱性にも優れるプリプレグ、積層シート（樹脂複合シート）、金属箔張り積層板等を実現することができ、高性能なプリント配線板を実現することができる。また、本実施形態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プリント配線板用硬化性樹脂組成物（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、積層シート、及び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。

実施例

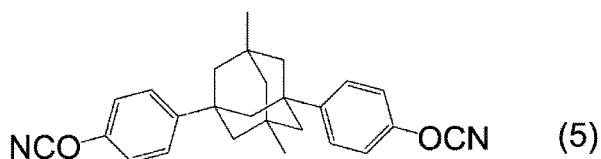
[0121] 以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施例により特に限定されるものではない。

[0122] （実施例1）

<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（以下、「AMTCN」と略記する。）の合成>

下記式（5）で表されるAMTCNを後述のようにして合成した。

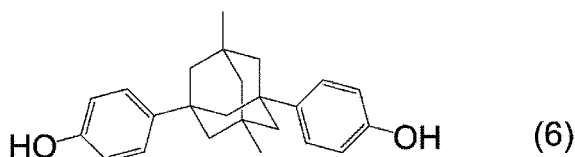
[化10]



[0123] <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」と略記する。)の合成>

まず、下記式(6)で表されるAMTOHを合成した。

[化11]



[0124] 具体的には、窒素気流下で、5, 7-ジメチルアダマンタン-1, 3-ジオール166.0g(0.85mol)、及びフェノール644.4g(6.85mol)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81.5g(0.85mol)を加え、100℃へ昇温後、同温度にて4時間反応させた。その後、水600mLとメタノール300mLとを添加し、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、得られた結晶に対する70℃の温水500mL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1100mLとトルエン500mLとの混合溶媒に溶解させ、0.5質量%NaOH水溶液500mLによる洗浄を3回繰り返した後、水相のpHが中性になるまで水500mLによる洗浄を繰り返した。水洗後の有機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1000mLに70℃で溶解させた。そこへ、室温のヘプタン2000mLを添加し、10分間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600mL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、AMTOH(白色固体)を183.5g得た。AMTOHの構造をNMRにて同定した。¹H-NMRスペクトルを図1に示す。

$^1\text{H-NMR}$: (500MHz、Methanol- d_3)

δ (ppm) = 0.95 (s, 6H)、1.22 (s, 2H)、1.46 (d, $J=12.5\text{ Hz}$, 4H)、1.54 (d, $J=12.5\text{ Hz}$, 4H)、1.76 (s, 2H)、6.71 (m, $J=8.5\text{ Hz}$, 4H)、7.18 (m, $J=8.5\text{ Hz}$, 4H)

[0125] <AMTCNの合成>

次に、上記方法で得られたAMTOH 550g (OH基当量：174.3 g/eq.、ヒドロキシ基換算で3.16mol) 及びトリエチルアミン 319.3g (3.16mol、AMTOHのヒドロキシ基1molに対して1.0mol) をジクロロメタン 3300g に溶解させ、これを溶液1とした。

[0126] 塩化シアン 329.8g (5.37mol、AMTOHのヒドロキシ基1molに対して1.7mol)、ジクロロメタン 770g、36%塩酸 479.5g (4.73mol、AMTOHのヒドロキシ基1molに対して1.5mol)、及び水 2973g の混合物を、攪拌下、液温 $-2 \sim -0.5^\circ\text{C}$ に保ちながら、そこに溶液1を82分かけて注下した。溶液1の注下終了後、同温度にて30分間攪拌した後、そこに、トリエチルアミン 319.3g (3.16mol、AMTOHのヒドロキシ基1molに対して1.0mol) をジクロロメタン 319.3g に溶解させた溶液 (溶液2) を42分かけて注下した。溶液2の注下終了後、同温度にて30分間攪拌して反応を完結させた。

[0127] その後、反応液を静置して有機相と水相とを分離した。得られた有機相を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 $20\mu\text{S/cm}$ であり、水による洗浄により、除去できるイオン性化合物は十分に除去されたことを確認した。

[0128] 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AMTCN (白色結晶) 436g を得た。得られたシアン酸エステル化合物AMTCNの構造をNMRにて同定した。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを図2に示す。

$^1\text{H-NMR}$: (500MHz、 CDCl_3)

[0129] δ (ppm) = 1.01 (s, 6H)、1.29 (s, 2H)、1.56 (d, $J = 12$ Hz, 4H)、1.61 (d, $J = 12$ Hz, 4H)、1.84 (s, 2H)、7.51 (m, $J = 9.0$ Hz, 4H)、7.60 (m, $J = 9.0$ Hz, 4H)

AMTCNのIRスペクトルは 2237 cm^{-1} 及び 2271 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3に示す。

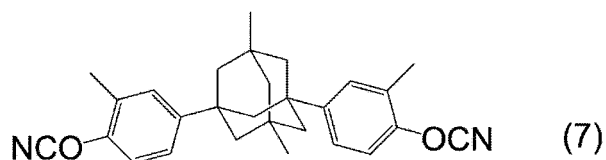
[0130] AMTCNは、メチルエチルケトン（MEK）に対し、 25°C で50質量％以上溶解することが可能であった。

[0131] （実施例2）

<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（以下、「AMTcCN」と略記する。）の合成>

下記式（7）で表されるAMTcCNを後述のようにして合成した。

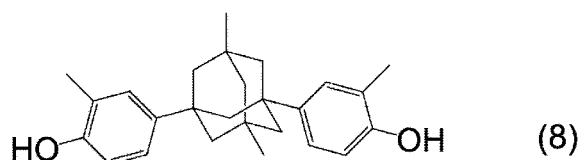
[化12]



[0132] <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（以下、「AMTcOH」と略記する。）の合成>

まず、下記式（8）で表されるAMTcOHを合成した。

[化13]



[0133] 具体的には、2 Lのセパラブルフラスコ内に窒素を流して、窒素置換を行い、1, 3-ジヒドロキシ-5, 7-ジメチルアダマンタン104.68 gを仕込み、さらに α -クレゾール460.67 gを添加した。加熱しながら攪拌し、 80°C まで昇温させた。 80°C に到達した時点で、メタンスルホン

酸の滴下を開始した。メタンスルホン酸 53.59 g を 10 分かけて、滴下した結果、発熱により 90℃ に昇温した。90℃ で、4 時間反応を継続させた。4 時間後、65～70℃ の温水 400 mL を添加し、続いて、室温のヘプタン 800 mL を添加したところ、液温が 65℃ に下がった。次いで、30 分間、自然放冷したところ、60℃ まで降温し、薄ピンク色の固体が析出した。析出した固体を減圧濾過によりろ別した後、さらに室温のヘプタン 400 mL で洗浄し、さらに温水 800 mL で 4 回洗浄した。洗浄後の薄ピンク色の固体を酢酸エチル 600 mL に溶解させ、さらにトルエン 300 mL を添加した。そこに 0.5% 水酸化ナトリウム水溶液 800 mL を添加して、攪拌した後、静置させると、下側の水相はピンク色に、上側の有機相は無色に変化した。分液し、有機相を回収し、溶媒 500 mL 程度を蒸留により回収して濃縮した。2 L のビーカーにヘプタン 800 mL を添加し、さらに濃縮後の有機溶媒溶液を注ぎ入れ、数分間攪拌を継続したところ、白色の結晶が析出した。結晶を減圧濾過で固液分離して、さらにヘプタン 800 mL で洗浄した。結晶を 90℃ の乾燥機で 9 時間乾燥させ、AMTcOH（白色固体）94.7 g が得られた。AMTcOH の構造を NMR にて同定した。¹H-NMR スペクトルを図 4 に示す。

¹H-NMR : (400 MHz, ACETONE-D6)

δ (ppm) = 7.89 (2H, s), 7.15 (2H, d, $J=2.2$ Hz), 7.04 (2H, dd, $J=8.0, 2.2$ Hz), 6.74 (2H, d, $J=8.0$ Hz), 2.19 (6H, s), 1.79 (2H, s), 1.56–1.48 (8H, m), 1.21 (2H, s), 0.95 (6H, s)

[0134] <AMTcCN の合成>

次に、上記方法で得られた AMTcOH 40 g (OH 基当量 : 188.3 g/eq.、ヒドロキシ基換算で 0.21 mol) 及びトリエチルアミン 21.5 g (0.21 mol、AMTcOH のヒドロキシ基 1 モルに対して 1.0 モル) をジクロロメタン 240 g に溶解させ、これを溶液 3 とした。

[0135] 塩化シアン 22.2 g (0.36 mol、AMTcOH のヒドロキシ基 1 モルに対して 1.7 モル)、ジクロロメタン 97.2 g、36% 塩酸 32.3 g (0.32 mol、AMTcOH のヒドロキシ基 1 モルに対して 1.5 モル)、及び水 200 g の混合物を、攪拌下、液温 $-2 \sim -0.5^{\circ}\text{C}$ に保ちながら、そこに溶液 3 を 18 分かけて注下した。溶液 3 の注下終了後、同温度にて 30 分間攪拌した後、そこに、トリエチルアミン 21.5 g (0.21 mol、AMTcOH のヒドロキシ基 1 モルに対して 1.0 モル) をジクロロメタン 21.5 g に溶解させた溶液 (溶液 4) を 1 分かけて注下した。溶液 4 の注下終了後、同温度にて 30 分間攪拌して反応を完結させた。

[0136] その後、反応液を静置して有機相と水相とを分離した。得られた有機相を 0.1 N 塩酸 130 g により洗浄した後、水 130 g 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、除去できるイオン性化合物は十分に除去されたことを確認した。

[0137] 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 AMTcCN (白色結晶) 46 g を得た。得られたシアン酸エステル化合物 AMTcCN の構造を NMR にて同定した。 ^1H -NMR スペクトルを図 5 に示す。

^1H -NMR : (500 MHz、 CDCl_3)

[0138] δ (ppm) = 1.00 (s, 6H)、1.27 (s, 2H)、1.54 (d, $J = 12.5 \text{ Hz}$, 4H)、1.59 (d, $J = 12.5 \text{ Hz}$, 4H)、1.81 (s, 2H)、2.31 (s, 6H)、7.25 (d, $J = 2.0 \text{ Hz}$, 2H)、7.28 (dd, $J = 8.5, 2.0 \text{ Hz}$, 2H)、7.36 (d, $J = 8.5 \text{ Hz}$, 2H)

AMTcCN の IR スペクトルは 2248 cm^{-1} 及び 2284 cm^{-1} (シアン酸エステル基) の吸収を示し、且つ、ヒドロキシ基の吸収は示さなかった。IR チャートを図 6 に示す。

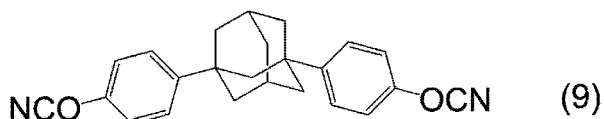
[0139] AMTcCN は、メチルエチルケトン (MEK) に対し、 25°C で 50 質量% 以上溶解することが可能であった。

[0140] (実施例3)

<1, 3-ビス(4-シアナトフェニル)アダマンタン(以下、「uAMTCN」と略記する。)の合成>

下記式(9)で表されるuAMTCNを後述のようにして合成した。

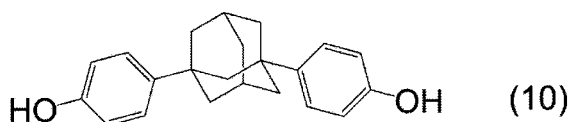
[化14]



[0141] <1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アダマンタン(以下、「uAMTOH」と略記する。)の合成>

まず、下記式(10)で表されるuAMTOHを合成した。

[化15]



[0142] 具体的には、窒素気流下で、アダマンタン-1, 3-ジオール70.6g(0.42mol)、及びフェノール312.5g(3.36mol)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40.62g(0.42mol)を加え、約90℃にて7時間反応させた。その後、水600mLを添加し、そのまま1時間攪拌した。析出物をろ別した後、得られた結晶に対する温水600mLによる洗浄を3回繰り返した。洗浄後の結晶を酢酸エチル1200mLとトルエン400mLとの混合溶媒に溶解させ、0.5質量%NaOH水溶液300mLによる洗浄を1回行った後、水相のpHが中性になるまで水300mLによる洗浄を繰り返した。水洗後の有機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600mLに65℃で溶解させた。そこへ、室温のヘプタン1200mLを添加し、30分間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300mLによる洗浄を5回行い、最終的に80℃で8時間乾燥させることで、uAMTOH(白色固体)を92g得た。uAMTOHの構造をNMR

にて同定した。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを図7に示す。

$^1\text{H-NMR}$: (500MHz、ACETONE- D_6)

δ (ppm) = 1.69 (s, 2H)、1.82 (s, 8H)、1.86 (s, 2H)、2.17 (s, 2H)、6.71 (d, $J=7.4\text{ Hz}$, 4H)、7.16 (d, $J=7.4\text{ Hz}$, 4H)

[0143] <uAMTCNの合成>

次に、上記方法で得られたuAMTOH 35 g (OH基当量 : 160.2 g/eq.、ヒドロキシ基換算で0.218mol) 及びトリエチルアミン 22.5 g (0.218mol、uAMTOHのヒドロキシ基1モルに対して1.0モル) をテトラヒドロフラン 140 g に溶解させ、これを溶液5とした。

[0144] 塩化シアン 27.0 g (0.44mol、uAMTOHのヒドロキシ基1モルに対して2.0モル)、ジクロロメタン 63.0 g、及びテトラヒドロフラン 280 g の混合物を、攪拌下、液温 $-7\sim-5^\circ\text{C}$ に保ちながら、そこに溶液5を1時間かけて注下した。溶液5の注下終了後、同温度にて30分間攪拌した後、そこに、トリエチルアミン 13.5 g (0.13mol、uAMTOHのヒドロキシ基1モルに対して0.6モル) をテトラヒドロフラン 13.5 g に溶解させた溶液 (溶液6) を15分かけて注下した。溶液6の注下終了後、同温度にて30分間攪拌して反応を完結させた。

[0145] その後、トリエチルアミンの塩酸塩をろ別し、得られたろ液を0.1N塩酸 180 g により洗浄した後、水 180 g で7回洗浄した。水洗7回目の廃水の電気伝導度は $20\mu\text{S/cm}$ であり、水による洗浄により、除去できるイオン性化合物は十分に除去されたことを確認した。

[0146] 水洗後の有機相を減圧下で濃縮し、 90°C で1時間濃縮乾固させて、黄白色固体の結晶 39 g を得た。得られた結晶を、メチルエチルケトン (MEK) 98 g 及びn-ヘキサン 21 g に 90°C で溶解させた後、再結晶を行った。得られた結晶をn-ヘキサン 200 mL にて洗浄した後、減圧乾燥することにより、目的とするシアン酸エステル化合物 uAMTCN (薄黄色結晶)

20 gを得た。得られたシアン酸エステル化合物 uAMTCN の構造を NMR にて同定した。 ^1H -NMR スペクトルを図 8 に示す。

^1H -NMR : (500 MHz、CDCl₃)

[0147] δ (ppm) = 1.79 (m, 2H)、1.94 (d, J = 2.8 Hz, 8H)、1.97 (s, 2H)、2.36 (m, 2H)、7.25 (ddd, J = 2.0, 3.2, 8.9 Hz)、7.45 (ddd, J = 2.0, 3.2, 8.9 Hz)

uAMTCN の IR スペクトルは 2238 cm^{-1} 及び 2266 cm^{-1} (シアン酸エステル基) の吸収を示し、且つ、ヒドロキシ基の吸収は示さなかった。IR チャートを図 9 に示す。

[0148] uAMTCN は、メチルエチルケトン (MEK) に対し、25℃で30質量%以上溶解することが可能であった。

[0149] (実施例 4)

<硬化性樹脂組成物の調製及び硬化物の作成>

実施例 1 で得られたシアン酸エステル化合物 AMTCN 100 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、オクチル酸亜鉛 (日本化学産業株式会社製、商標「ニッカオクチック酸亜鉛」、金属含有量 18%) を 0.1 質量部加え 1 分間振とうさせて混合することで、硬化性樹脂組成物を調製した。

[0150] 得られた硬化性樹脂組成物を、アルミニウム板、銅箔及び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℃にて樹脂組成物中のオクチル酸亜鉛を均一に分散した後、220℃にて90分間、20 kg/cm²での真空プレスにより硬化させ、1辺100 mm、厚さ1.5 mmの硬化物を得た。

[0151] (実施例 5)

220℃にて90分間、20 kg/cm²での真空プレスにより硬化させた後、更に220℃にて6時間加熱したこと以外は、実施例 4 と同様にして硬化物を得た。

[0152] (実施例6)

AMTCN100質量部を用いる代わりに、実施例2で得られたAMTCN100質量部を用いたこと以外は実施例4と同様にして硬化物を得た。

[0153] (実施例7)

AMTCN100質量部を用いる代わりに、実施例3で得られたuAMTCN100質量部を用いたこと以外は実施例4と同様にして硬化物を得た。

[0154] (比較例1)

AMTCN100質量部を用いる代わりに、2,2-ビス(4-シアナートフェニル)プロパン(三菱ガス化学製、商品名「skylex」)100質量部を用い、更にオクチル酸亜鉛を加えなかったこと以外は、実施例4と同様にして硬化物を得た。なお、2,2-ビス(4-シアナートフェニル)プロパンは、メチルエチルケトンに対し、25℃で50質量%以上溶解することが可能であった。

[0155] (比較例2)

AMTCN100質量部を用いる代わりに、2,2-ビス(4-シアナートフェニル)プロパン(三菱ガス化学製商品名「skylex」)100質量部を用い、更にオクチル酸亜鉛を加えなかったこと以外は、実施例5と同様にして硬化物を得た。

[0156] (比較例3)

AMTCN100質量部を用いる代わりに、2,2-ビス(4-シアナートフェニル)プロパン(三菱ガス化学製商品名「skylex」)100質量部を用い、オクチル酸亜鉛の使用量を0.1質量部から0.05質量部に変更した以外は、実施例4と同様にして硬化物を得た。

[0157] (比較例4)

AMTCN100質量部を用いる代わりに、2,2-ビス(4-シアナートフェニル)プロパン(三菱ガス化学製商品名「skylex」)100質量部を用い、オクチル酸亜鉛の使用量を0.1質量部から0.05質量部に変更した以外は、実施例5と同様にして硬化物を得た。

[0158] (実施例 8)

実施例 1 で得られた AMTCN100 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。その後、JIS-K7238-2-2009に記載の型に流し込み、オーブンに入れ、180℃にて3時間、その後、250℃にて3時間加熱することにより硬化させ、1辺100mm、厚さ1.5mmの硬化物を得た。

[0159] (実施例 9)

AMTCN100 質量部を用いる代わりに、実施例 2 で得られた AMTCN100 質量部を用いたこと以外は実施例 8 と同様にして硬化物を得た。

[0160] (実施例 10)

AMTCN100 質量部を用いる代わりに、実施例 3 で得られた uAMTCN100 質量部を用いたこと以外は実施例 8 と同様にして硬化物を得た。

[0161] (比較例 5)

AMTCN100 質量部を用いる代わりに、2,2-ビス(4-シアナートフェニル)プロパン(三菱ガス化学製商品名「skydex」)100質量部を用いたこと以外は、実施例 8 と同様にして硬化物を得た。

[0162] 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、実施例 4、5 及び比較例 1～4 においては、動的粘弾性測定装置(ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン株式会社製、型番「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の条件にて、実施例 6～8 及び比較例 5 においては、動的粘弾性測定装置(ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン株式会社製 型番「AR2000」)を用い、開始温度30℃、終了温度400℃、昇温速度3℃/分、測定周波数1Hzの条件にて、硬化物の動的粘弾性を測定し、その際得られた損失弾性率(E'')の最大値をガラス転移温度とした。ガラス転移温度は耐熱性の

指標である。

[0163] (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、商品名「TMA/SS6100」) を用い、硬化物の試験片のサイズ 5 mm × 5 mm × 1.5 mm、開始温度 30℃、終了温度 330℃、昇温速度 10℃/分、加重 0.05 N (49 mN) の条件にて、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。

[0164] (難燃性)

UL 94 に準拠し、難燃性試験を実施した。硬化物の試験片のサイズは 100 mm × 20 mm × 1.5 mm とした。

[0165] (質量減少率 (%))

JIS-K7120-1987 に準拠し、示差熱質量同時測定装置 (エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製、商品名「TG/DTA6200」) を用い、硬化物の試験片のサイズ 3 mm × 3 mm × 1.5 mm、開始温度 30℃、終了温度 550℃、昇温速度 10℃/分、窒素雰囲気下の条件にて、質量を測定し、500℃における質量減少率を下記式に基づき算出した。

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

ここで、D は開始温度での質量を、E は 500℃での質量を表す。なお、上記の難燃性の評価に加えて、熱分解時の残渣量が多いこと、すなわち、質量減少率が低いことも難燃性として評価する。

[0166] 評価結果を表 1 及び表 2 に示す。

表 1 及び表 2 から明らかなように、本発明のアダマンタン環骨格を有する 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は、優れた溶剤溶解性を有することから、取扱性にも優れることが確認された。また、本発明のシアン酸エステル化合物を含む硬化性樹脂組成物の硬化物は、従来品のシアン酸エステル化合物を用いたものに比して、熱膨張率が低く、優れた難

燃性及び耐熱性を有することが確認された。

[0167] [表1]

			実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
配合	AMTCN	質量部	100	100	0	0	0	0	0	0
	AMTcCN		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	100	100	100	100
	オクチル酸 亜鉛		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
	加熱	220℃ 6時間	なし	あり	なし	あり	なし	あり	なし	あり
モノマ ー 物性	MEK 溶解度	質量%	>50	>50	>50	>50	>50	>50	>50	>50
硬化 物 物性	T _g	℃	323	>400	318	335	196	307	298	311
	熱膨張 係数	ppm /℃	51	49	58	58	59	53	56	50
	UL94	判定	V-0	V-0	未測定	未測定	全焼	全焼	全焼	全焼
	質量 減少率	%	10	13	16	17	41	41	40	41

[0168] [表2]

			実施例8	実施例9	実施例10	比較例5
配合	AMTCN	質量部	100	0	0	0
	AMTcCN		0	100	0	0
	uAMTCN		0	0	100	0
	2, 2-ビス (4-シアナト フェニル)プロパン		0	0	0	100
	オクチル酸亜鉛		0	0	0	0
モノマ ー 物性	MEK溶解度	質量%	>50	>50	>30	>50
硬化物 物性	T _g	℃	353	306	342	312
	熱膨張係数	ppm /℃	37	38	42	48
	UL94	判定	V-0	V-0	V-0	全焼
	質量減少率	%	21	30	32	44

[0169] (実施例11)

上述のようにして得られたAMTCN50質量部、ビフェニルアラルキル

型エポキシ樹脂（製品名「NC-3000-FH」、日本化薬（株）製）50質量部、溶融シリカ（製品名「SC2050MB」、アドマテックス製）100質量部、及びオクチル酸亜鉛（日本化学産業（株）製）0.05質量部を混合してワニスを得た。このワニスをメチルエチルケトンで希釈し、厚さ0.1mmのEガラス織布に含浸塗工し、150℃で5分間加熱乾燥して、樹脂固形分と溶融シリカとの合計量100質量部に対して樹脂固形分を50質量部含むプリプレグを得た。

[0170] 得られたプリプレグを8枚重ねて、12μm厚の電解銅箔（商品名「JDL CN」、JX日鉱日石金属（株）製）をその積層方向の両側に配置し、圧力30kgf/cm²、温度220℃で120分間の積層成型を行い、絶縁層厚さ0.8mmの金属箔張り積層板を得た。得られた金属箔張り積層板を用いて、吸水率及び吸湿耐熱性の評価を行った。結果を表3に示す。

[0171] （測定方法及び評価方法）

1) 吸水率

30mm×30mmのサンプルについて、JIS C6480に準拠して、プレッシャークッカー試験機（平山製作所製、型番：PC-3型）を用いて、121℃、2気圧で1、3、5時間処理後の吸水率を測定した。

2) 吸湿耐熱性

50mm×50mmのサンプルの片面の半分以外の全銅箔をエッチング除去した試験片を、プレッシャークッカー試験機（平山製作所製、型番：PC-3型）を用いて、121℃、2気圧で3、4、5時間処理後、260℃のハンダ中に60秒浸漬した後の外観変化を目視で観察した。表3に示す結果は、（フクレが発生した試験片の数／（試験に供した試験片の数））である。

[0172] （比較例6）

AMTCN50質量部を用いる代わりに、ビスフェノールA型シアン酸エステル化合物（製品名「CA210」、三菱ガス化学（株）製）50質量部を用い、オクチル酸亜鉛の使用量を0.05質量部から0.03質量部に変更したこと以外は、実施例11と同様にして、絶縁層厚さ0.8mm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3に示す。

[0173] (比較例7)

AMTCN50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(製品名「Primaset PT-30」、ロンザジャパン(株)製)50質量部を用い、オクチル酸亜鉛の使用量を0.05質量部から0.04質量部に変更し、含浸塗工後の乾燥時の温度及び時間を150℃で5分間から、165℃で4分間に変更したこと以外は、実施例11と同様にして、絶縁層厚さ0.8mm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3に示す。

[0174] [表3]

		実施例11	比較例6	比較例7
吸水率(%)	5時間処理後	0.39	0.38	0.52
吸湿耐熱性	5時間処理後	0/4	3/4	1/4

[0175] 表3から明らかなように、本発明のプリント配線板用硬化性樹脂組成物を用いることで、低吸水性を有するだけでなく、吸湿耐熱性にも優れるプリブ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。

[0176] 本出願は、2013年10月25日出願の日本特許出願(特願2013-222021)及び2014年1月23日出願の日本特許出願(特願2014-010135)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

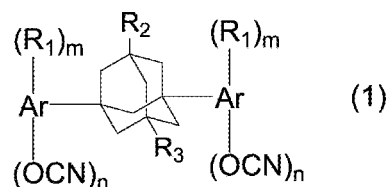
[0177] 本発明のシアン酸エステル化合物は、優れた溶剤溶解性を有し、且つ、熱膨張率が低く、優れた難燃性及び耐熱性を有する硬化物が得られるものである。よって、本発明は、高機能性高分子材料として極めて有用であり、熱的、電氣的及び機械物性に優れた材料として、電気絶縁材料、半導体封止用材料、電子部品の接着剤、積層材料、レジスト及びビルドアップ積層板材料の他、土木・建築、電気・電子、自動車、鉄道、船舶、航空機、スポーツ用品

、美術・工芸などの分野における固定材、構造部材、補強剤及び型どり材等に産業上の利用可能性がある。また、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る。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箔張り積層板等は、低吸水性を有するだけでなく、吸湿耐熱性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] 下記式（１）で表されるシアン酸エステル化合物。

[化1]



（式中、A rは芳香環を示し、R₁は各々独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を示す。nは各々独立に1～3の整数であり、m + nは前記芳香環と水素原子とからなる1価の芳香族基における水素原子の総数と同一である。R₂は、水素原子（ただし、A rがベンゼン環、nがいずれも1、R₁が水素原子、かつmがいずれも4であって、シアナト基がアダマンチル基に対して4位に結合する場合を除く。）又は炭素数1～4のアルキル基を示す。R₃は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示す。）

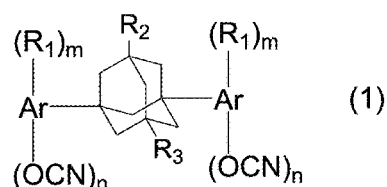
[請求項2] 前記式（１）において、A rがベンゼン環を示し、nが1であり、かつ、R₂がメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基又はt-ブチル基を示す、請求項1に記載のシアン酸エステル化合物。

[請求項3] A rがベンゼン環を示し、かつ、nが2又は3である、請求項1に記載のシアン酸エステル化合物。

[請求項4] A rがベンゼン環以外の芳香環を示す、請求項1に記載のシアン酸エステル化合物。

[請求項5] 下記式（１）で表されるシアン酸エステル化合物を含む、硬化性樹脂組成物。

[化2]



(式中、 A_r は芳香環を示し、 R_1 は各々独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を示す。 n は1～3の整数であり、 $m+n$ は A_r に結合した1価の原子及び基の総数を示す整数である。 R_2 は、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示す。 R_3 は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示す。)

- [請求項6] 前記式(1)で表されるシアン酸エステル化合物以外のシアン酸エステル化合物、エポキシ樹脂、オキセタン樹脂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種以上を更に含む、請求項5に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項7] 前記式(1)で表されるシアン酸エステル化合物において、 A_r がベンゼン環を示し、 n が1であり、かつ、 R_2 がメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基又は t -ブチル基を示す、請求項5又は6に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項8] 前記式(1)で表されるシアン酸エステル化合物において、 A_r がベンゼン環を示し、かつ、 n が2又は3である、請求項5又は6に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項9] 前記式(1)で表されるシアン酸エステル化合物において、 A_r がベンゼン環以外の芳香環を示す、請求項5又は6に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項10] 請求項5～9のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物を硬化させてなる、硬化物。
- [請求項11] 基材と、その基材に含浸又は塗布した請求項5～9のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物と、を含む、構造材料用プリプレグ。
- [請求項12] 請求項5～9のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物を含む、封止用材料。
- [請求項13] 請求項5～9のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物を含む、繊維強化複合材料。
- [請求項14] 請求項5～9のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物を含む、接

着剤。

- [請求項15] プリント配線板用である、請求項5～9のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項16] エポキシ樹脂を更に含む、請求項15に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項17] 前記式(1)で表されるシアン酸エステル化合物の含有量が、前記硬化性樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対して、1～90質量部である、請求項16に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項18] 無機充填材を更に含む、請求項16又は17に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項19] 前記無機充填材の含有量が、前記硬化性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18に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項20] マレイミド化合物、フェノール樹脂及び前記式(1)で表されるシアン酸エステル化合物以外のシアン酸エステル化合物からなる群より選択される1種以上を更に含む、請求項16～19のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項21] 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及びナフタレン型エポキシ樹脂からなる群より選択される1種以上である、請求項16～20のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項22] 基材と、その基材に含浸又は塗布した請求項15～21のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物と、を含む、プリプレグ。
- [請求項23] 1枚以上の請求項22に記載のプリプレグと、前記プリプレグの片面又は両面に配置した金属箔と、を含む金属箔張り積層板。
- [請求項24] 支持体と、その支持体の表面に請求項15～21のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物を塗工及び乾燥させてなる樹脂層と、を含む積層シート。
- [請求項25] 絶縁層と、前記絶縁層の表面に形成された導体層とを含むプリント

配線板であって、前記絶縁層が、請求項 15～21 のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物を含むプリント配線板。