

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年10月6日(06.10.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/158066 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 61/02 (2006.01) *C08L 61/34* (2006.01)
C07C 261/02 (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)
C08G 14/12 (2006.01) *C08L 65/00* (2006.01)
C08G 59/20 (2006.01) *C09J 161/06* (2006.01)
C08G 65/18 (2006.01) *C09J 163/00* (2006.01)
C08G 73/06 (2006.01) *C09J 179/04* (2006.01)
C08J 5/04 (2006.01) *H01L 23/14* (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01) *H01L 23/29* (2006.01)
C08L 61/04 (2006.01) *H01L 23/31* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/054850
- (22) 国際出願日: 2016年2月19日(19.02.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-072689 2015年3月31日(31.03.2015) JP
- (71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 片桐 誠之(KATAGIRI, Masayuki); 〒9503112 新潟県新潟市北区太夫浜新割182番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟研究所内 Niigata (JP). 嶋 建也(SHIMA, Tatsuya); 〒9503112 新潟県新潟市北区太夫浜新割182番地 三菱

瓦斯化学株式会社 新潟研究所内 Niigata (JP). 徳住 啓太(TOKUZUMI, Keita); 〒9503112 新潟県新潟市北区太夫浜新割182番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟研究所内 Niigata (JP).

(74) 代理人: 稲葉 良幸, 外(INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木6-10-1 六本木ヒルズ森タワー23階 TMI 総合法律事務所 Tokyo (JP).

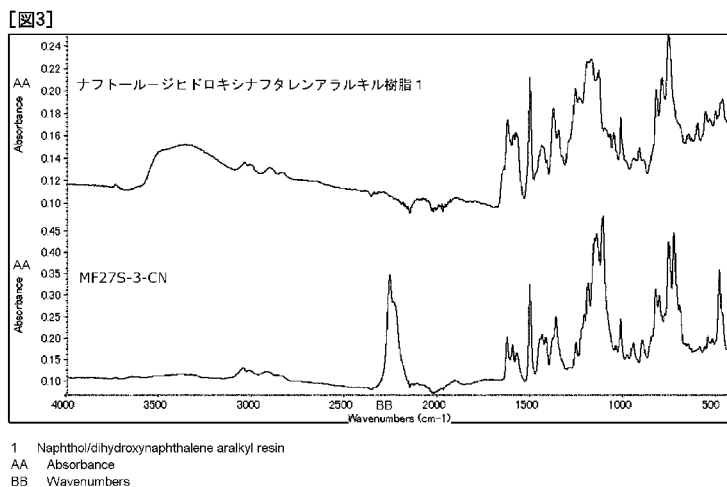
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) Title: CYANIC ACID ESTER COMPOUND, CURABLE RESIN COMPOSITION CONTAINING SAID COMPOUND, AND CURED OBJECT OBTAINED THEREFROM

(54) 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



(57) Abstract: The present invention provides a novel cyanic acid ester compound capable of giving a cured object which has excellent solubility in solvents and a low coefficient of thermal expansion and is excellent in terms of flame retardancy and heat resistance. The cyanic acid ester compound of the present invention is obtained by cyanating a naphthol/dihydroxynaphthalene aralkyl resin or a dihydroxynaphthalene aralkyl resin.

(57) 要約: 本発明は、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、新規なシアン酸エステル化合物を提供する。本発明のシアン酸エステル化合物は、ナフトールジヒドロキシナフタレンアルキル樹脂又はジヒドロキシナフタレンアルキル樹脂をシアネート化して得られる、シアン酸エステル化合物である。

WO 2016/158066 A1

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

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る化合物である。シアン酸エステル化合物は、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、機能性高分子材料の諸物性に対する要求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、これらの物性に対する要求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得る点からも、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] プリント配線板用途等の積層板を製造する際にプリプレグを用いることがある。プリプレグは、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、そのワニスをガラス繊維に含浸させ、乾燥することで作製されることがある。そのため、上記モノマーに対して、溶剤溶解性を向上させることも求められている。

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

[0007] 低熱膨張及び耐熱性を備えたシアン酸エステル化合物単体の硬化物を得るために、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）。

[0008] 難燃性及び／又は耐熱性を備えた、シアン酸エステル化合物単体の硬化物を得るために、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2参照）、トリアジン骨格含有シアン酸エステル化合物（特許文献3参照）

、シアナトフェニル基同士を結合するメチレン基の水素原子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4参照）、又は、フェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂のシアネート化物（特許文献5参照）を用いること、並びに、3官能シアナトフェニルタイプ（トリスフェノールアルカン型）のシアン酸エステル化合物と2官能シアナトフェニルタイプのシアン酸エステル化合物とを組み合わせること（特許文献6参照）、又は、ビスフェノールA型シアン酸エステル化合物とイミド骨格含有シアン酸エステル化合物とを組み合わせること（特許文献7参照）が提案されている。

[0009] 耐熱性と長期に亘る高温での耐熱性（長期耐熱性）とを備えた、シアン酸エステル化合物を用いた組成物として、ノボラック型シアネート、ノボラック型フェノール樹脂及び無機充填材を含む組成物が提案されている（特許文献8）。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：国際公開第2012/057144号
特許文献2：特許第4654770号公報
特許文献3：特開2012-036114号公報
特許文献4：特許第5104312号公報
特許文献5：国際公開第2013/021869号
特許文献6：特許第2613056号公報
特許文献7：特開2010-180147号公報
特許文献8：特開2013-053218号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] しかしながら、特許文献1に記載のように、2官能シアナトフェニルタイプのシアン酸エステル化合物において、シアナトフェニル基同士を結合する

メチレン基の水素をアルキル基で置換すると、難燃性（高温下での難分解性）は低下してしまう。また、特許文献1には、難燃性及び長期耐熱性に関する記載は一切ない。また、特許文献2～7のいずれの文献にも、熱膨張率、長期耐熱性及び／又は溶剤溶解性に関する記載は一切ない。さらに、特許文献8における長期耐熱性の試験は50時間程度（250℃）であり、試験時間としては十分でない。また、特許文献8には、熱膨張率や溶剤溶解性に関する記載は一切ない。

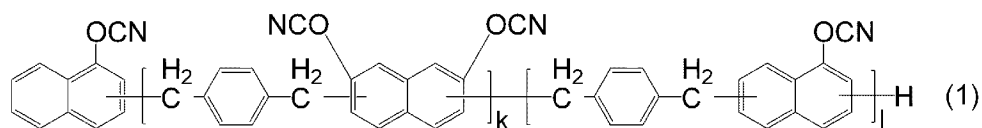
[0012] 結局、これまでのところ、溶剤溶解性を有するシアネートエステル化合物を用いて、低熱膨張、難燃性及び耐熱性を高次元で備える実用的なシアネートエステル化合物の硬化物は得られていない。そこで、本発明は、優れた溶剤溶解性を有する新規なシアネートエステル化合物であって、熱膨張率が低く、優れた難燃性及び耐熱性を有する硬化物が得られるシアネートエステル化合物、並びに、該化合物を含む硬化性樹脂組成物等を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明者らは、所定の樹脂をシアネート化して得られるシアネートエステル化合物が優れた溶剤溶解性を有し、そのようなシアネート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。すなわち、本発明は下記のとおりである。

[0014] [1] 下記式(1)、下記式(2)及び下記式(5)で表される構造からなる群より選ばれる1種以上の構造を有する、シアネートエステル化合物。

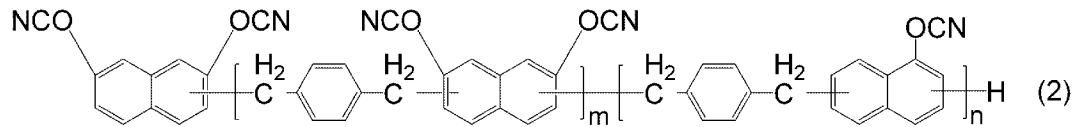
[化1]



(式中、kは1以上の整数を示し、lは0以上の整数を示す。k及びlが異なる化合物の混合物であってもよい。各繰り返し単位の配列は任意である。

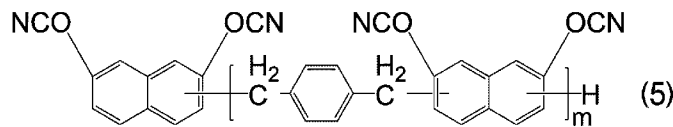
)

[化2]



(式中、m及びnは0以上の整数を示し、少なくともいずれか一方は1以上である。m及びnが異なる化合物の混合物であってもよい。各繰り返し単位の配列は任意である。)

[化3]



(式中、mは0以上の整数を示す。mが異なる化合物の混合物であってもよい。)

[0015] [2] ナフトールジヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂及びジヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂からなる群より選ばれる1種以上の樹脂をシアネート化して得られる、シアン酸エステル化合物。

[0016] [3] ナフトールジヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂及びジヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂からなる群より選ばれる1種以上の樹脂をシアネート化して得られる、[1]に記載のシアン酸エステル化合物。

[0017] [4] 前記ナフトールジヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂が、パラキシレングリコール及び1,4-ビス(メトキシメチル)ベンゼンからなる群より選ばれる1種以上と1-ナフトールと2,7-ジヒドロキシナフタレンとを酸性触媒の存在下に反応させたものであり、前記ジヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂が、パラキシレングリコール及び1,4-ビス(メトキシメチル)ベンゼンからなる群より選ばれる1種以上と2,7-ジヒドロキシナフタレンとを酸性触媒の存在下に反応させたものである、[2]又は[3]に記載のシアン酸エステル化合物。

[0018] [5] 重量平均分子量Mwが100~5000である、[1]~[4]のいずれか一項に記載のシアン酸エステル化合物。

- [0019] [6] [1] ~ [5] 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、硬化性樹脂組成物。
- [0020] [7] 前記シアン酸エステル化合物以外のシアン酸エステル化合物、マレイミド化合物、フェノール樹脂、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から選択される1種以上を更に含む、[6]に記載の硬化性樹脂組成物。
- [0021] [8] [6] 又は [7] に記載の硬化性樹脂組成物を硬化させてなる、硬化物。
- [0022] [9] 基材と、該基材に含浸又は塗布された、[6] 又は [7] に記載の硬化性樹脂組成物と、を備える構造材料用プリプレグ。
- [0023] [10] [6] 又は [7] に記載の硬化性樹脂組成物を含む、封止用材料。
- [0024] [11] [6] 又は [7] に記載の硬化性樹脂組成物を含む、繊維強化複合材料。
- [0025] [12] [6] 又は [7] に記載の硬化性樹脂組成物を含む、接着剤。

発明の効果

- [0026] 本発明によると、優れた溶剤溶解性を有する新規なシアン酸エステル化合物であって、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シアン酸エステル化合物、並びに、該化合物を含む硬化性樹脂組成物等を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0027] [図1]実施例で得られたナフトールージヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂のGPCチャートである。
- [図2]実施例で得られたシアン酸エステル化合物のGPCチャートである。
- [図3]実施例で得られたナフトールージヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂及びシアン酸エステル化合物のFT-IRチャートである。
- [図4]別の実施例で得られたナフトールージヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂のGPCチャートである。
- [図5]別の実施例で得られたシアン酸エステル化合物のGPCチャートである

。

[図6]別の実施例で得られたナフトールージヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂及びシアン酸エステル化合物のFT-IRチャートである。

[図7]さらに別の実施例で得られたジヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂のGPCチャートである。

[図8]さらに別の実施例5で得られたシアン酸エステル化合物のGPCチャートである。

[図9]さらに別の実施例で得られたジヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂及びシアン酸エステル化合物のFT-IRチャートである。

発明を実施するための形態

[0028] 以下、必要に応じて図面を参照しつつ、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が、本発明は下記本実施形態に限定されるものではない。本発明は、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。

本実施形態のシアン酸エステル化合物は、ナフトールージヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂及びジヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂（以下、これらを総称して「ナフトールージヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂等」ともいう。）からなる群より選ばれる1種以上の樹脂をシアネート化して得られるシアン酸エステル化合物である。また、本実施形態の硬化性樹脂組成物は、上記シアン酸エステル化合物を含む硬化性樹脂組成物である。

[0029] さらに、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封止用材料、繊維強化複合材料及び接着剤も提供される。

[0030] <ナフトールージヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂等>

本実施形態のシアン酸エステル化合物の原料となるナフトールージヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂等は、特に限定されないが、例えば特公平7-45557号公報又は特開2014-9336号公報等に記載の方法に従い製造することができる。具体的には、ナフトールージヒドロキシナフタレ

ンアラルキル樹脂は、パラキシレングリコール及び1, 4-ビス(メトキシメチル)ベンゼンからなる群より選ばれる1種以上と、1-ナフトールと、2, 7-ジヒドロキシナフタレンとを酸性触媒存在下に反応させて得ることができる。また、ジヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂は、パラキシレングリコール及び1, 4-ビス(メトキシメチル)ベンゼンからなる群より選ばれる1種以上と、2, 7-ジヒドロキシナフタレンとを酸性触媒存在下に反応させて得ることができる。

[0031] ナフトール-ジヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂等の製造に用いられる酸性触媒としては、例えば、塩酸、硫酸及びリン酸等の鉱酸類、シュウ酸、トルエンスルホン酸及び酢酸等の有機酸類、タングステン酸等のヘテロポリ酸、活性白土、無機酸、塩化第二錫、塩化亜鉛、及び塩化第二鉄等、あるいは、その他の酸性を示す有機、無機酸塩類など、通常使用される酸性触媒が挙げられる。これらは1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせ用いられる。

[0032] 酸性触媒の使用量は、1-ナフトールと2, 7-ジヒドロキシナフタレンとの合計のヒドロキシ基1モル、又は、1-ナフトールを用いない場合の2, 7-ジヒドロキシナフタレンのヒドロキシ基1モルに対し、好ましくは0.005~2.0モル、より好ましくは0.01~1.1モルである。用いる触媒量が0.005モル以上であると、より速やかに反応が進行し、より低温での反応が可能になり、反応がより確実に最後まで進む等の利点があるので好ましい。また、用いる触媒量が2.0モル以下であると、中和・精製等の後処理における労力をより軽減することができるので好ましい。

[0033] また、必要に応じて、上記の反応に不活性な溶媒を用いることもできる。該溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール等のアルコール系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、及び、メチルイソブチルケトン(MIBK)、アノン、シクロペンタノン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒が挙げられる。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。溶媒を使用する

場合、その使用量は1-ナフトールと2,7-ジヒドロキシナフタレンとの合計100質量部、又は、1-ナフトールを用いない場合の2,7-ジヒドロキシナフタレン100質量部に対し、好ましくは5~500質量部、より好ましくは10~400質量部である。

[0034] 上記反応における反応温度は、好ましくは0~300℃、より好ましくは40~230℃である。

[0035] 上記反応における反応時間は、好ましくは1~200時間、より好ましくは2~150時間である。

[0036] 上記反応において、1-ナフトールと2,7-ジヒドロキシナフタレンの合計の使用量、又は、1-ナフトールを用いない場合の2,7-ジヒドロキシナフタレンの合計の使用量は、パラキシレングリコール及び1,4-ビス(メトキシメチル)ベンゼンの合計量1モルに対して、好ましくは1.2~20モル、より好ましくは1.5~10モルである。その使用量が1.2モル以上である場合、生成するナフトールジヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂又はジヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂の軟化点をより適度に低くすることができ、反応後にその樹脂を反応器から取り出すことがより容易となる。その使用量が20モル以下である場合、下記式(3)、(4)及び(5)で表される構造からなる群より選ばれる1種以上の構造が減少するのをより抑制でき、耐熱性の低下をより防止することが可能となる。

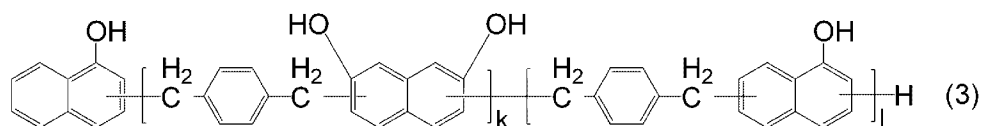
[0037] 上記の反応のうち、ナフトールジヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂を得るための反応は、パラキシレングリコール及び1,4-ビス(メトキシメチル)ベンゼンからなる群より選ばれる1種以上と、1-ナフトールと、2,7-ジヒドロキシナフタレンと、必要により溶媒との混合物中に、必要に応じて酸性触媒を加えて加熱して行う。また、1-ナフトールと、2,7-ジヒドロキシナフタレンと、酸性触媒と、必要により溶媒との混合物を加熱しているところにパラキシレングリコール及び1,4-ビス(メトキシメチル)ベンゼンからなる群より選ばれる1種以上を徐々に添加することにより、上記反応を行うこともできる。また、上記の反応のうち、ジヒドロキシ

ナフタレンアラルキル樹脂を得るための反応は、パラキシレングリコール及び1, 4-ビス(メトキシメチル)ベンゼンからなる群より選ばれる1種以上と、2, 7-ジヒドロキシナフタレンと、必要により溶媒との混合物中に、必要に応じて酸性触媒を加えて加熱して行う。また、2, 7-ジヒドロキシナフタレンと、酸性触媒と、必要により溶媒との混合物を加熱しているところにパラキシレングリコール及び1, 4-ビス(メトキシメチル)ベンゼンからなる群より選ばれる1種以上を徐々に添加することにより、上記反応を行うこともできる。これらの反応は、攪拌しながら行ってもよく、空气中又は不活性ガス(例えば、窒素、ヘリウム、アルゴンなど)雰囲気中に行ってもよく、また、常圧又は加圧下で行ってもよい。なお、反応の進行は、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)、又は薄層クロマトグラフィー(TLC)等により確認(又は追跡)することができる。

[0038] 反応終了後の反応混合物には、未反応のパラキシレングリコール及び1, 4-ビス(メトキシメチル)ベンゼンからなる群より選ばれる1種以上、未反応の1-ナフトール、未反応の2, 7-ジヒドロキシナフタレン、酸性触媒、副反応生成物などが含まれている。そのため、慣用の方法、例えば、中和、水洗、濾過、濃縮、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらを組み合わせた分離手段によって、目的の化合物を分離精製することが好ましい。

[0039] 上記製造法によって得ることができる、本実施形態に係るナフトール-ジヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂等は、特に限定されるものではないが、下記式(3)、(4)及び(6)で表される構造からなる群より選ばれる1種以上の構造を有してもよい。

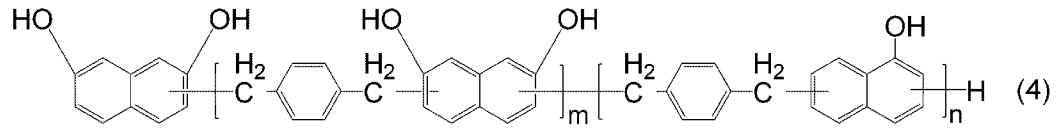
[0040] [化4]



ここで、式中、kは1以上の整数を示し、lは0以上の整数を示す。k及び

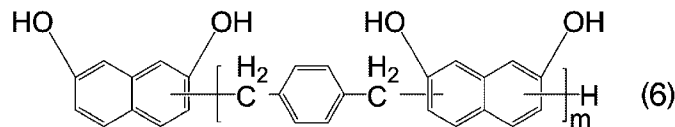
l が異なる化合物の混合物であってもよい。また、各繰り返し単位の配列は任意である。

[0041] [化5]



ここで、式中、m及びnは0以上の整数を示し、少なくともいずれか一方は1以上である。m及びnが異なる化合物の混合物であってもよい。また、各繰り返し単位の配列は任意である。

[0042] [化6]



ここで、式中、mは0～20の整数を示す。mが異なる化合物の混合物であってもよい。

[0043] <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、ナフトールージヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂等が有するヒドロキシ基をシアネート化することによって得られる（以下、この工程を「シアネート化工程」ともいう。）。シアネート化の方法は、特に制限されるものではなく、公知の方法を採用することができる。より具体的には、ナフトールージヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂等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、ナフトールージヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂等とハロゲン化シアンを反応させる方法（米国特許3553244号参照）；、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、ナフトールージヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂等に3級アミンを添加した後、ハロゲン化シアンを滴下する、又は、ハロゲン化シアンと3級アミンとを併注滴下する方法（特許3319061号公報参

照) ; 連続プラグフロー方式で、ナフトールージヒドロキシナフタレンアララルキル樹脂等、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号公報参照) ; ナフトールージヒドロキシナフタレンアララルキル樹脂等とハロゲン化シアンとを、tert-アミンの存在下、非水溶液中で反応させる際に副生するtert-アンモニウムハライドを、カチオン及びアニオン交換対で処理する方法 (特許4055210号公報参照) ; ナフトールージヒドロキシナフタレンアララルキル樹脂等に対して、水と分液可能な溶媒の存在下で、3級アミンとハロゲン化シアンとを同時に添加して反応させた後、水洗分液し、得られた溶液から2級若しくは3級アルコール類又は炭化水素の貧溶媒を用いて沈殿精製する方法 (特許2991054号公報参照) ; あるいは、ナフトールージヒドロキシナフタレンアララルキル樹脂等、ハロゲン化シアン、及び3級アミンを、水と有機溶媒との二相系溶媒中、酸性条件下で反応させる方法 (特許5026727号公報) ; 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。

[0044] 上記した、ナフトールージヒドロキシナフタレンアララルキル樹脂等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を用いる場合、反応基質であるナフトールージヒドロキシナフタレンアララルキル樹脂等を、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てもよい。

[0045] 該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方法 (以下、単に「接触方法」ともいう。) としては、例えば、(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、並びに、(C) ハロゲン化シアン溶液と塩基性化合物溶液と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、副反応をより抑制し、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ので、(A)の方法が好ましい。

[0046] また、上記ハロゲン化シアン溶液と塩基性化合物溶液との接触方法は、半

回分形式又は連続流通形式のいずれであってもよい。

[0047] 特に (A) の方法を用いた場合、ナフトールージヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂等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分割ごとに同一であっても異なってもよい。

[0048] 本実施形態で用いるハロゲン化シアンとしては、例えば、塩化シアン及び臭化シアンが挙げられる。ハロゲン化シアンは、シアン化水素又は金属シアニドとハロゲンとを反応させる方法等の公知の製造方法により得られたハロゲン化シアンであってもよく、市販品であってもよい。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。

[0049] 本実施形態のシアネート化工程におけるハロゲン化シアンのナフトールージヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂等に対する使用量は、ナフトールージヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂等のヒドロキシ基1モルに対して、好ましくは0.5～5モル、より好ましくは1.0～3.5モルである。これにより、未反応のナフトールージヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂等をより残存させずに、シアン酸エステル化合物の収率を更に高めることができる。

[0050] ハロゲン化シアン溶液に含まれ得る溶媒としては、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、シクロペンタノンなどのケトン系溶媒、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、イソオクタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、ジメチルセルソルブ、ジグリム、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、テトラエングリコールジメチルエーテルなどのエーテル系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン、クロロベ

ンゼン、ブロモベンゼンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノール、メチルソルソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコール系溶媒、N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、1，3-ジメチル-2-イミダゾリドン、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン性極性溶媒、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル系溶媒、ニトロメタン、ニトロベンゼンなどのニトロ系溶媒、酢酸エチル、安息香酸エチルなどのエステル系溶媒、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て用いることができる。

[0051] 本実施形態のシアネート化工程に用いられる塩基性化合物としては、有機及び無機塩基のいずれも用いることができ、それらのうち1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせて用いられる。

[0052] 有機塩基としては、特に限定されないが、より高収率で目的化合物を得る観点から、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、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、更に高収率で目的化合物を得る観点から、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。

[0053] 上記有機塩基の使用量は、ナフトール-ジヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂等のヒドロキシ基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。これにより、未反応のナフトール-

ジヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂等をより残存させずに、シアン酸エステル化合物の収率を更に高めることができる。

[0054] 無機塩基としては、特に限定されないが、より高収率で目的化合物を得る観点から、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、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、及び水酸化リチウムが挙げられる。これらの中では、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。

[0055] 上記無機塩基の使用量は、ナフトールージヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂等のヒドロキシ基 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。これにより、未反応のナフトールージヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂等をより残存させずに、シアン酸エステル化合物の収率を更に高めることができる。

[0056] 本実施形態の反応において、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、例えば、有機溶媒又は水を用いることができる。

[0057] 塩基性化合物溶液に含まれ得る溶媒の使用量は、ナフトールージヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂等を塩基性化合物溶液に溶解させる場合、ナフトールージヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂等 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、ナフトールージヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂等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。

[0058] 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る。そのような有機溶媒としては、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などのケトン系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、ジメチルセルソルブ、ジグライム、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romoベンゼンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノール、メチルソルソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコール系溶媒、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリドン、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン性極性溶媒、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル系溶媒、ニトロメタン、ニトロベンゼンなどのニトロ系溶媒、酢酸エチル、安息香酸エチルなどのエステル系溶媒、並びに、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素系溶媒が挙げられる。有機溶媒は、塩基性化合物、反応基質及び反応に用いられる溶媒に合わせて適宜選択することができる。これらは1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

[0059] 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る。水は、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。より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。

[0060] 塩基性化合物溶液に含まれる溶媒が水の場合、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い。具体的には、例えば、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、トリアミルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ジエチル-n-ブチルアミン、メチルジ-n-ブチルアミン、メチルエチル-n-ブチルアミン、ドデシルジメチルアミン、トリベンジルアミン、トリエタノールアミン、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチルアニリン、ジフェニルメチルアミン、ピリジン、ジエチルシクロヘキシルアミン、トリ

シクロヘキシルアミン、1, 4-ジアザビシクロ [2, 2, 2] オクタン、1, 8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] -7-ウンデセン、及び、1, 5-ジアザビシクロ [4, 3, 0] -5-ノネンが挙げられる。これらの中でも、水への溶解度の観点、及び、より高収率で目的化合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-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種類を単独で又は2種類以上を組み合わせ用いられる。

[0061] 本実施形態のシアネート化工程に用いられる溶媒の総量としては、ナフトールジヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂等1質量部に対し、2.5～100質量部であることがナフトールジヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂等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。

[0062] 本実施形態のシアネート化工程において、反応液のpHは特に限定されないが、pHが7未満の状態を保持したまま反応させることが好ましい。pHを7未満に抑えることで、イミドカーボネート及びシアン酸エステル化合物の重合物等の副生成物の生成がより抑制されて、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、酸を反応液に添加する方法が好ましい。酸を反応液に添加する方法としては、シアネート化工程直前のハロゲン化シアン溶液に酸を添加しておく方法、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方法がより好ましい。

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

[0063] 本実施形態のシアネート化工程における反応温度は、イミドカーボネート、シアン酸エステル化合物の重合物、及びジアルキルシアノアミド等の副生成物の生成をより抑制する観点、反応液の凝結をより抑制する観点、並びに、ハロゲン化シアンとして塩化シアンを用いる場合に塩化シアンの揮発をより抑制する観点から、好ましくは-20～+50℃、より好ましくは-15～

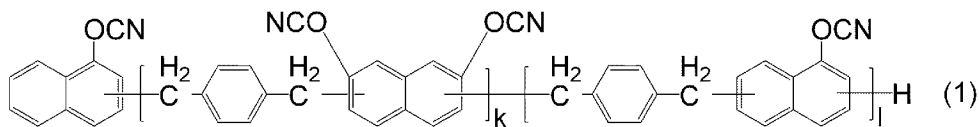
15℃、更に好ましくは−10～10℃である。

- [0064] 本実施形態のシアネート化工程における反応圧力は常圧でもよく、加圧、すなわち常圧を超える圧力でもよい。また、必要に応じて、反応系内に窒素、ヘリウム、又はアルゴンなどの不活性ガスを流通させてもよい。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）の方法である場合の注下時間、及び、（C）の方法である場合の接触時間は、1分間～20時間が好ましく、3分間～10時間がより好ましい。更にその後10分間～10時間反応温度を保持しながら攪拌することが好ましい。
- [0065] 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。
- [0066] 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。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。
- [0067] 反応終了後は、従来のシアン酸エステル化合物を合成した後に行われ得る通常の後処理操作、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、沈殿化又は晶析すればよい。あるいは、分取した有機溶媒相を水洗後、溶媒置換すればよい。洗浄の際には水に代えて、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反応液を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、シアン酸エステル化合物の溶解度が低い溶媒を用いることができる。例えば、エーテル系溶剤、ヘキサン等の炭化水素系溶剤又はアルコール系溶剤を反応溶液に滴下する方法、あるいは、反応溶液を上記溶媒に注下する方法を採用

することができる。また、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、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。

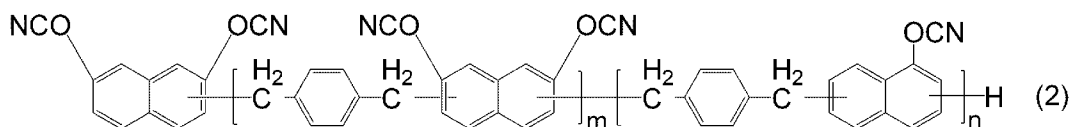
[0068] 上記製造方法によって得られたシアン酸エステル化合物は、特に限定されるものではないが、下記式(1)、(2)及び(5)で表される構造からなる群より選ばれる1種以上の構造を有する。

[0069] [化7]



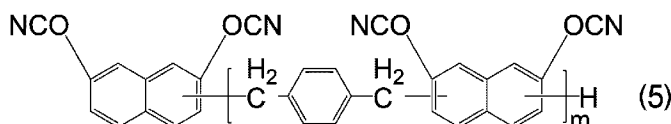
ここで、式中、kは1以上の整数を示し、lは0以上の整数を示す。k及びlが異なる化合物の混合物であってもよい。また、各繰り返し単位の配列は任意である。kの上限は特に限定されないが、本発明による作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、20以下であると好ましい。同様の観点から、lの上限は20以下であると好ましい。

[0070] [化8]



ここで、式中、m及びnは0以上の整数を示し、少なくともいずれか一方は1以上である。m及びnが異なる化合物の混合物であってもよい。また、各繰り返し単位の配列は任意である。mの上限は特に限定されないが、本発明による作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、20以下であると好ましい。同様の観点から、nの上限は20以下であると好ましい。

[0071] [化9]



ここで、式中、 m は0以上の整数を示す。 m が異なる化合物の混合物であってもよい。 m の上限は特に限定されないが、本発明による作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、20以下であると好ましい。

[0072] 本実施形態のシアン酸エステル化合物の重量平均分子量 M_w は、特に限定されないが、100～5000であることが好ましく、より好ましくは200～3500であり、更に好ましくは200～3000ある。重量平均分子量 M_w は、実施例に記載の方法により測定される。

[0073] 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。

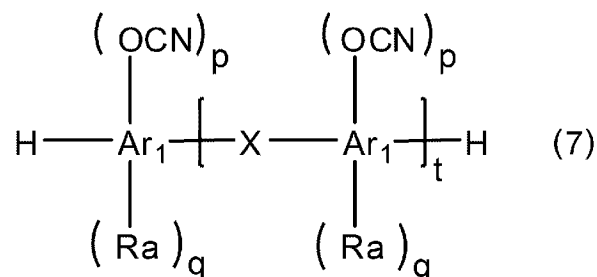
[0074] <硬化性樹脂組成物>

本実施形態の硬化性樹脂組成物は、上記シアン酸エステル化合物を含むものである。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。）、マレイミド化合物、フェノール樹脂、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ばれる1種以上を含有していてもよい。

[0075] 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って、ナフトールージヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂等をシアネート化して得られたもの以外のも

のであれば特に限定されない。例えば、下記式（7）で表されるものが挙げられる。

[化10]



ここで、式中、 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のアリール基とが結合された基を示す。 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 Ar_1 に結合するシアナト基の数を示し、各々独立に1～3の整数である。 q は Ar_1 に結合する Ra の数を示し、 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 は平均繰返し数を示し、0～50の整数であり、他のシアノ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、複数ある場合は各々独立に、単結合、炭素数1～50の2価の有機基（水素原子がヘテロ原子に置換されていてもよい。）、窒素数1～10の2価の有機基（例えば $-\text{N}-\text{R}-\text{N}-$ （ここで R は有機基を示す。））、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（ $-\text{SO}_2-$ ）、2価の硫黄原子又は2価の酸素原子のいずれかを示す。）

[0076] 式（7）の Ra 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。また、式（7）におけるアルキル基及び Ra におけるアリール基中の水素原

子は、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子、メトキシ基、フェノキシ基等のアルコキシ基、又はシアノ基等で置換されていてもよい。

[0077] 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。

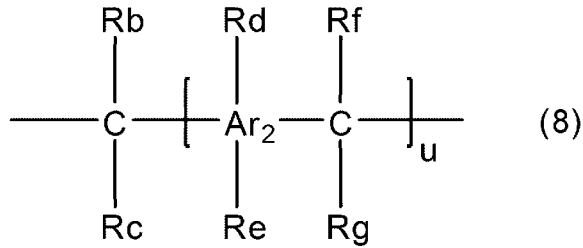
[0078] アリール基の具体例としては、フェニル基、キシリル基、メシチル基、ナフチル基、フェノキシフェニル基、エチルフェニル基、*o*-, *m*-又は*p*-フルオロフェニル基、ジクロロフェニル基、ジシアノフェニル基、トリフルオロフェニル基、メトキシフェニル基、及び*o*-, *m*-又は*p*-トリル基が挙げられる。更にアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、及び*tert*-ブトキシ基が挙げられる。

[0079] 式(7)のXにおける炭素数1~50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、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、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-フェニレン-ジメチルメチレン基、フルオレンジイル基、及びフタリドジイル基等の芳香環を有する2価の有機基が挙げられる。該2価の有機基中の水素原子は、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子、メトキシ基、フェノキシ基等のアルコキシ基、又はシアノ基等で置換されていてもよい。

[0080] 式(7)のXにおける窒素数1~10の2価の有機基としては、例えば、-N-R-N-で表される基、イミノ基、及びポリイミド基が挙げられる。

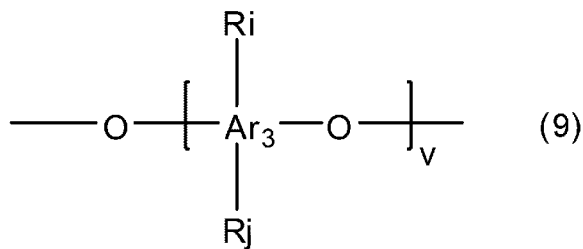
[0081] また、式(7)中のXの有機基として、例えば、下記式(8)、又は、下記式(9)で表される2価の基も挙げられる。

[化11]



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、又はヒドロキシ基のいずれかを示す。 u は0～5の整数を示す。

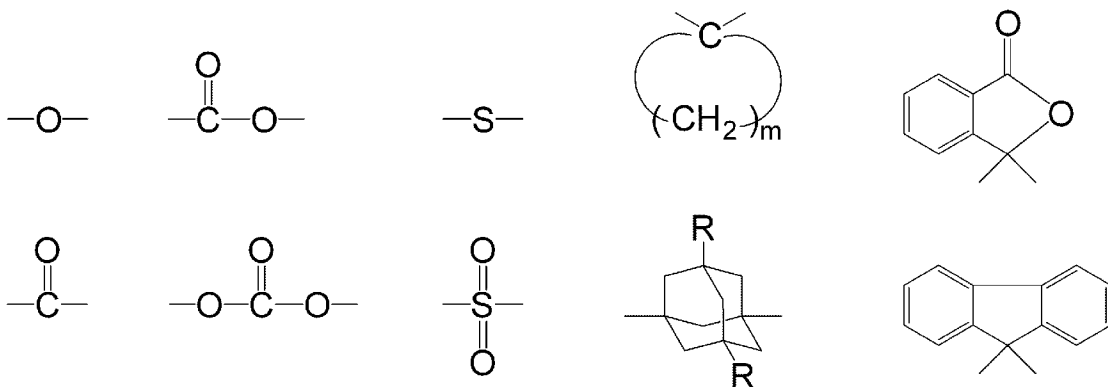
[化12]



ここで、式中、 Ar_3 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、 v が2以上の場合、互いに同一であっても異なってもよい。 Ri 、及び Rj 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、ベンジル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ヒドロキシ基、トリフルオロメチル基、又はシアナト基が少なくとも1個置換されたアリール基を示す。 v は0～5の整数を示すが、 v が異なる化合物の混合物であってもよい。

[0082] さらに、式(7)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13]



ここで、式中、 m は4～7の整数を示す。Rは各々独立に、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を示す。

[0083] 式(8)中の $A r_2$ 及び式(9)中の $A r_3$ の具体例としては、式(8)に示す2個の炭素原子、又は式(9)に示す2個の酸素原子が、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個の炭素原子又は2個の酸素原子が、4, 4'位、2, 4'位、2, 2'位、2, 3'位、3, 3'位、又は3, 4'位に結合するピフェニルテトライル基、及び、上記2個の炭素原子又は2個の酸素原子が、2, 6位、1, 5位、1, 6位、1, 8位、1, 3位、1, 4位、又は2, 7位に結合するナフタレンテトライル基が挙げられる。

式(8)の $R b$ 、 $R c$ 、 $R d$ 、 $R e$ 、 $R f$ 及び $R g$ 、並びに式(9)の $R i$ 、及び $R j$ におけるアルキル基及びアリール基は上記式(7)におけるものと同義である。

[0084] 上記式(7)で表されるシアナト置換芳香族化合物の具体例としては、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) -3-メチルブタン、1, 1-ビス (4-シアナトフェニル) -2-メチルブタン、1, 1-ビス (4-シアナトフェニル) -2, 2-ジメチルプロパン、2, 2-ビス (4-シアナトフェニル) ブタン、2, 2-ビス (4-シアナトフェニル) ペンタン、2, 2-ビス (4-シアナトフェニル) ヘキサン、2, 2-ビス (4-シアナトフェニル) -3-メチルブタン、2, 2-ビス (4-シアナトフェニル) -4-メチルペンタン、2, 2-ビス (4-シアナトフェニル) -3, 3-ジメチルブタン、3, 3-ビス (4-シアナトフェニル) ヘキサン、3, 3-ビス (4-シアナトフェニル) ヘプタン、3, 3-ビス (4-シアナトフェニル) オクタン、3, 3-ビス (4-シアナトフェニル) -2-メチルペンタン、3, 3-ビス (4-シアナトフェニル) -2-メチルヘキサン、3, 3-ビス (4-シアナトフェニル) -2, 2-ジメチルペンタン、4, 4-ビス (4-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 (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、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(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、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、及び2-フェニル-3, 3-ビス（4-シアナトフェニル）インドリン-2-オンが挙げられる。また、上記式（7）で表されるシアナト置換芳香族化合物の別の具体例としては、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）、トリスフェノールノボラック樹脂（ヒドロキシベンズアルデヒドとフェノールとを酸性触媒の存在下に反応させたもの）、フルオレンノボラック樹脂（フルオレノン化合物と9, 9-ビス（ヒドロキシアリール）フルオレン類とを酸性触媒の存在下に反応させたもの）、フラン環含有フェノールノボラック樹脂（フルフルールとフェノールとを塩基性触媒の存在下に反応させたもの）、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、ピ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、 $A r_2 - (C H_2 Y)_2$ （ $A r_2$ はフェニル基を示し、 Y はハロゲン原子を示す。以下、この段落において同様。）で表されるようなビスハロゲンメチル化合物とフェノール化合物とを酸性触媒若しくは無触媒で反応させたもの、 $A r_2 - (C H_2 O R)_2$ で表されるようなビス（アルコキシメチル）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、又は、 $A r_2 - (C H_2 O H)_2$ で表されるようなビス（ヒドロキシメチル）化合物とフ

エノール化合物とを酸性触媒の存在下に反応させたもの、あるいは、芳香族アルデヒド化合物とアラルキル化合物とフェノール化合物とを重縮合させたもの)、フェノール変性キシレン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)、変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂(公知の方法により、ナフタレンホルムアルデヒド樹脂とヒドロキシ置換芳香族化合物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、ポリナフチレンエーテル構造を有するフェノール樹脂(公知の方法により、フェノール性ヒドロキシ基を1分子中に2つ以上有する多価ヒドロキシナフタレン化合物を、塩基性触媒の存在下に脱水縮合させたもの)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も挙げられる。これらは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種類を単独で又は2種類以上を組み合わせ用いることができる。

[0085] 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、*o*-フェニレンビスマレイミド、*m*-フェニレンビスマレイミド、*p*-フェニレンビスマレイミド、*o*-フェニレンビスシトラコンイミド、*m*-フェニレンビスシトラコンイミド、*p*-フェニレンビスシトラコンイミド、4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、ビス(3, 5-ジメチル-4-マレイミドフェニル)メタン、ビス(3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル)メタン、ビス(3, 5-ジエチル-4-マレイミドフェニル)メタン、2, 2'-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、4-メチル-1, 3-フェニレンビスマレイミド、1, 6'-ビスマレイミド-(2, 2, 4-トリメチル)ヘキサン、4, 4'-ジフェニルエーテルビスマレイミド、4, 4'-ジフェニルスルホンビスマレイミド、1, 3-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-マレイミドフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ジフェニルメ

タンビスシトラコンイミド、2, 2' -ビス [4 - (4 - シトラコンイミドフェノキシ) フェニル] プロパン、ビス (3, 5 - ジメチル - 4 - シトラコンイミドフェニル) メタン、ビス (3 - エチル - 5 - メチル - 4 - シトラコンイミドフェニル) メタン、ビス (3, 5 - ジエチル - 4 - シトラコンイミドフェニル) メタン、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。

[0086] 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、重合性不飽和炭化水素基含有フェノール樹脂、及び水酸基含有シリコーン樹脂が挙げられるが、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。

[0087] 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、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。

[0088] 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、3, 3-ジメチルオキセタン等のアルキルオキセタン、3-メチル-3-メトキシメチルオキセタン、3, 3'-ジ(トリフルオロメチル)パーフルオキシメチルオキセタン、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。

[0089] 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。

[0090] 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、ジビニルビフェニル等のビニル化合物、メチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等の1価又は多価アルコールの（メタ）アクリレート類、ビスフェノールA型エポキシ（メタ）アクリレート、ビスフェノールF型エポキシ（メタ）アクリレート等のエポキシ（メタ）アクリレート類、及びベンゾシクロブテン樹脂が挙げられる。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。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。

[0091] 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、マレイミド化合物、フェノール樹脂、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、アセチルアセトン鉄等の金属塩、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、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、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、並びに、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等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を用いてもよく、市販品としては、例えば、アミキュアPN-23（味の素ファインテクノ社製商品名）、ノバキュアHX-3721（旭化成社製商品名）、フジキュアFX-1000（富士化成工業社製商品名）等が挙げられる。これらの重合触媒は、1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせ用いることができる。

[0092] 本実施形態における硬化性樹脂組成物は、無機充填材を含むことができる。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、球状ガラス、シリカ、熔融シリカ等のケイ酸塩、酸化チタン、アルミナ、ギブサイト、ベーマイト、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、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、ヒ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、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、窒化ケイ素、窒化炭素等の窒化物、炭化ケイ素等の炭化物、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム等のチタン酸塩、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。これらは、その形状（球状若しくは破砕型）、又は大きさの異なるものを混合して充填量を増して用いることもできる。

[0093] 無機充填材は、さらに予めその表面を、表面処理用の処理剤で処理されたものであってよい。処理剤としては、官能基含有シラン類、環状オリゴシロキサン類、オルガノハロシラン類、及びアルキルシラザン類からなる群より選ばれる1種以上の化合物を好適に用いることができる。これらのなかでも、オルガノハロシラン類及びアルキルシラザン類を用いて無機充填材（特に球状シリカ）の表面を処理することは、無機充填材表面を疎水化するのに好適であり、硬化性樹脂組成物中における無機充填材の分散性に優れる点において好ましい。

[0094] さらに、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、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、及び重合禁止剤等の公知の添加剤を含有していてもよい。また、必要に応じて、溶媒を含有していてもよい。これら任意の添加剤は、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。

[0095] 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、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のセロソルブ系溶媒、乳酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、ヒドロキシイソ酪酸メチル等のエステル系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノール、1-エトキシ-

2-プロパノール等のアルコール系溶媒、トルエン、キシレン、アニソール等の芳香族系炭化水素が挙げられる。これらの溶媒は、1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

[0096] 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、マレイミド化合物、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、オキサタン樹脂、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、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、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。

[0097] 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、通常の場合で硬化させることにより得ることができる。熱硬化の場合、硬化温度は、硬化をより進行させ、かつ硬化物の劣化をより抑制する観点から、120℃～300℃の範囲内が好ましい。

[0098] <硬化性樹脂組成物の用途>

本実施形態の封止用材料は、上記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採用でき、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及び／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採用でき、特に限定されない。

[0099] 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

され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。

[0100] 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基材、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、コットンリント紙、リント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。

[0101] 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採用でき、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採用して、プリプレグを製造することができる。これらの中でも、基材を樹脂ワニスに浸漬する方法が好ましい。これにより、基材に対する樹脂組成物の含浸性を向上させることができる。なお、基材を樹脂ワニスに浸漬する場合、通常含浸塗布設備を用いることができる。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採用できる。

[0102] 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

維、ガラス繊維、アラミド繊維、ポロン繊維、PBO繊維、高強力ポリエチレン繊維、アルミナ繊維、及び炭化ケイ素繊維などの繊維を用いることができる。強化繊維の形態や配列については、特に限定されず、織物、不織布、マット、ニット、組み紐、一方向ストランド、ロービング及びチョップド等から適宜選択できる。また、強化繊維の形態としてプリフォーム（強化繊維からなる織物基布を積層したもの、又はこれをステッチ糸により縫合一体化したもの、あるいは立体織物・編組物などの繊維構造物）を採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・モールディング法、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・モールディング法の一つであるレジン・トランスファー・モールディング法は、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・モールディング法は、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。

[0103] 本実施形態の接着剤は、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。接着剤の製造方法は、一般に公知のものを適宜採用でき、特に限定されない。例えば、上記硬化性樹脂組成物と、接着剤を製造する際に用いられることが知られている各種の添加剤及び／又は溶媒等とを、公知のミキサーを用いて混合することで接着剤を製造することができる。なお、混合の際の、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採用でき、特に限定されない。

[0104] 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し、取扱性に優れる。また、本実施形態の硬化性樹脂組成物は、そのようなシアン酸エステル化合物を含むことにより、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ものである。さらに、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。この硬化性樹脂組成物は、熱的、電氣的及び機械物性に優れた材料として、電気絶縁材料、封止用材料、接着剤、積層材料、レジスト、ビルドアップ積層板材料のほか、土木・建築、電気・電子、自動車、鉄道、船舶、航空機、スポーツ用品、美術・工芸などの分野における固定材、構造部材、補強剤、型どり材等に好ましく使用される。これらの中でも、低熱膨張性、耐燃性及び高度の機械強度が要求される、電気絶縁材料、半導体封止材料、電子部品の接着剤、航空機構造部材、衛星構造部材及び鉄道車両構造部材に好適である。

実施例

[0105] 以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。但し、本発明は以下の実施例により特に限定されるものではない。

[0106] (水酸基含有芳香族化合物のヒドロキシ基(以下、「OH基」と表記する。)(g/eq.)当量の測定)

JIS-K0070に準拠して、ピリジン-塩化アセチル法により、水酸基含有芳香族化合物のOH基当量(g/eq.)を求めた。

[0107] (シアン酸エステル化合物の重量平均分子量Mwの測定)

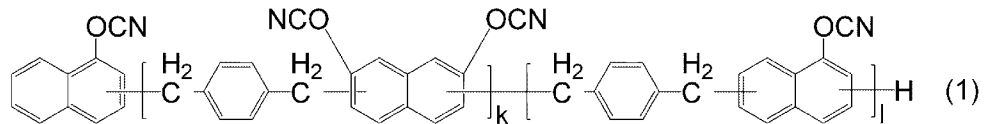
シアン酸エステル化合物1gを100gのテトラヒドロフラン(溶媒)に溶解させた溶液10 μ Lを、高速液体クロマトグラフィー(株式会社日立ハイテクノロジーズ社製高速液体クロマトグラフ、製品名「LachromElite」)に注入し分析を実施した。カラムとして東ソー株式会社製の製品名「TSKgel GMH_{HR}-M」(長さ30cm×内径7.8mm)2本を用い、移動相としてテトラヒドロフランを用いた。カラム内での試料の流速は1mL/min.に設定し、検出器としてRI(示差屈折)検出器を用いた。重量平均分子量Mwは、GPC法によりポリスチレンを標準物質として求めた。

[0108] (実施例1)

ナフトールージヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂のシアン酸エステル化合物 1 (以下、「MF 2 7 S-3-CN」と略記する。)の合成

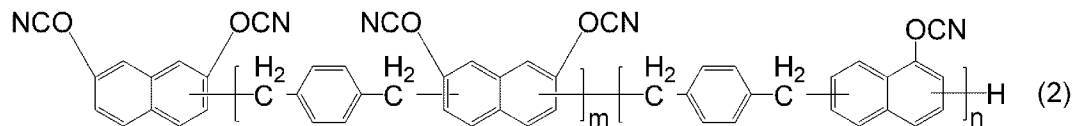
下記式 (1) 及び/又は下記式 (2) で表される MF 2 7 S-3-CN を後述のようにして合成した。

[化14]



ここで、式中、*k* は 1 ~ 20 の整数を示し、*l* は 0 ~ 20 の整数を示す。*k* 及び *l* が異なる化合物の混合物であってもよい。各繰り返し単位の配列は任意である。

[化15]

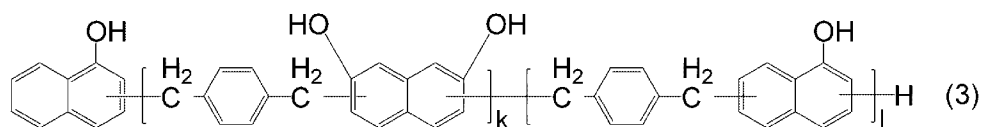


ここで、式中、*m* 及び *n* は 0 ~ 20 の整数を示し、少なくともいずれか一方は 1 以上である。*m* 及び *n* が異なる化合物の混合物であってもよい。各繰り返し単位の配列は任意である。

[0109] <ナフトールージヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂 1 (以下、「MF 2 7 S-3-OH」と略記する。)の合成>

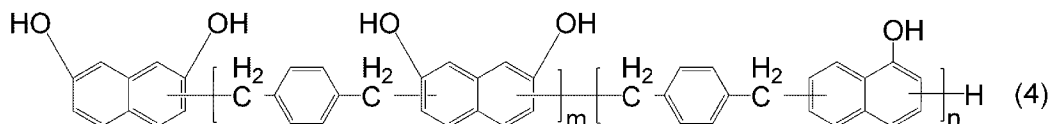
まず、下記式 (3) 及び/又は下記式 (4) で表される MF 2 7 S-3-OH を合成した。

[化16]



ここで、式中、*k* は 1 ~ 20 の整数を示し、*l* は 0 ~ 20 の整数を示す。*k* 及び *l* が異なる化合物の混合物であってもよい。各繰り返し単位の配列は任意である。

[化17]



ここで、式中、 m 及び n は0～20の整数を示し、少なくともいずれか一方は1以上である。 m 及び n が異なる化合物の混合物であってもよい。各繰り返し単位の配列は任意である。

[0110] 具体的には、1-ナフトール372.0g (2.58mol)、及び2,7-ジヒドロキシナフタレン177.4g (1.11mol)を反応器内に仕込み、150℃で攪拌し溶解した。次いで、その反応器内に、パラトルエンスルホン酸0.17gを加え、1時間かけて170℃まで昇温しながら、1,4-ビス(メトキシメチル)ベンゼン299.2g (1.80mol)を滴下した。その後、メタノールと生成する水を反応器から抜き出しながら、そのまま170℃で3時間反応させた。反応終了後、反応混合物を混合溶媒(メタキシレン/MIBK=1/1(体積比))1000gで希釈し、水洗により反応混合物から触媒を取り除いた。さらに、水蒸気蒸留、減圧蒸留により、反応混合物から未反応原料と混合溶媒とを取り除いて、MF27S-3-OH599gを得た。得られたMF27S-3-OHのOH基当量は174g/eq.であった。

[0111] <MF27S-3-CNの合成>

次に、上記方法で得られたMF27S-3-OH500g(OH基当量174g/eq.、OH基換算で2.87mol、重量平均分子量Mw760(GPCチャートを図1に示す。))、トリエチルアミン436.2g(4.31mol、MF27S-3-OHのOH基1molに対して1.5mol)をジクロロメタン3000gに溶解させ、これを溶液1とした。

[0112] 反応器内で塩化シアン300.3g(4.89mol、MF27S-3-OHのOH基1molに対して1.7mol)、ジクロロメタン700.7g、36%塩酸465.6g(4.60mol、MF27S-3-OHのOH基

1モルに対して1.6モル)、及び水2887gを混合し、攪拌下、液温 $-2 \sim -0.5^{\circ}\text{C}$ に保ちながら、その反応器に溶液1を70分かけて注下した。溶液1の注下終了後、反応器内を同温度にて30分攪拌した後、トリエチルアミン174.5g(1.72mol、MF27S-3-OHのOH基1モルに対して0.6モル)をジクロロメタン14.6gに溶解させた溶液(以下、「溶液2」と表記する。)を25分かけて反応器に注下した。溶液2の注下終了後、反応器内を同温度にて30分攪拌して反応を完結させた。

[0113] その後、反応器内の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2Lにより洗浄した後、水2000gで6回洗浄した。水洗6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、取り除くことが可能なイオン性化合物は十分に取り除いたことを確認した。

[0114] 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MF27S-3-CN(黒紫色粘性物)570gを得た。得られたMF27S-3-CNの重量平均分子量Mwは980であった。そのGPCチャートを図2に示す。また、MF27S-3-CNのIRスペクトルは 2264cm^{-1} に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。そのIRチャートをナフトールージヒドロキシナフタレンアラキル樹脂1(MF27S-3-OH)のIRチャート共に図3に示す。MF27S-3-CNは、メチルエチルエチルケトンに対し、 25°C で50質量%以上溶解することが可能であった。

[0115] (実施例2)

<硬化性樹脂組成物の調製及び硬化物の作製>

実施例1で得られたシアン酸エステル化合物であるMF27S-3-CN100質量部をナス型フラスコに投入し、 150°C で加熱熔融させ、真空ポンプで脱気した。脱気後のMF27S-3-CNを、JIS-K7238-2-2009に記載の型に流し込み、オープンに収容し、 180°C にて3時

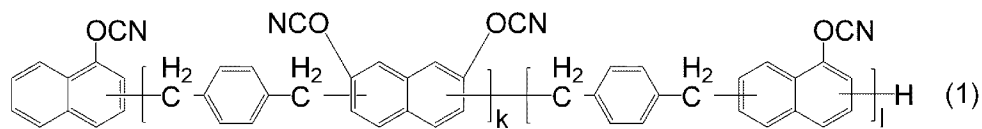
間加熱し、その後、250℃にて3時間加熱することにより硬化させ、1辺100mm、厚さ2mmの硬化物を得た。

[0116] (実施例3)

ナフトールージヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂のシアン酸エステル化合物2 (以下、「MF27S-7-CN」と略記する。)の合成

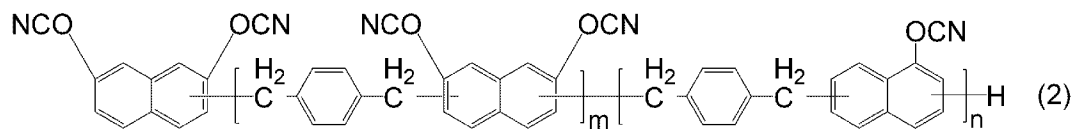
下記式(1)及び/又は下記式(2)で表されるMF27S-7-CNを後述のようにして合成した。

[化18]



ここで、式中、kは1~20の整数を示し、lは0~20の整数を示す。k及びlが異なる化合物の混合物であってもよい。各繰り返し単位の配列は任意である。

[化19]

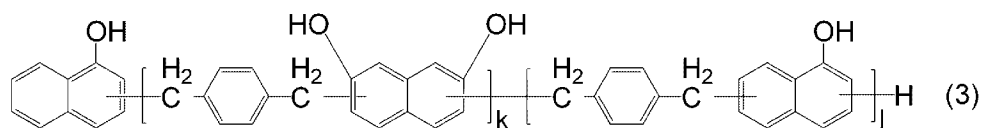


ここで、式中、m及びnは0~20の整数を示し、少なくともいずれか一方は1以上である。m及びnが異なる化合物の混合物であってもよい。各繰り返し単位の配列は任意である。

[0117] <ナフトールージヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂2 (以下、「MF27S-7-OH」と略記する。)の合成>

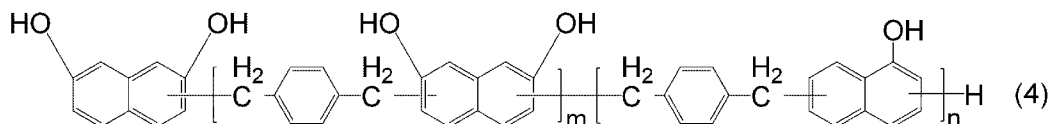
まず、下記式(3)及び/又は下記式(4)で表されるMF27S-7-OHを合成した。

[化20]



ここで、式中、 k は 1 ~ 20 の整数を示し、 l は 0 ~ 20 の整数を示す。 k 及び l が異なる化合物の混合物であってもよい。各繰り返し単位の配列は任意である。

[化21]



ここで、式中、 m 及び n は 0 ~ 20 の整数を示し、少なくともいずれか一方は 1 以上である。 m 及び n が異なる化合物の混合物であってもよい。各繰り返し単位の配列は任意である。

[0118] 具体的には、1-ナフトール 66.4 g (0.46 mol)、及び 2,7-ジヒドロキシナフタレン 172.4 g (1.08 mol) を反応器内に仕込み、180°C で攪拌し溶解した。次いで、その反応器内に、パラトルエンスルホン酸 0.073 g を加え、1時間かけて 210°C まで昇温しながら、1,4-ビス(メトキシメチル)ベンゼン 124.7 g (0.75 mol) を滴下した。その後、メタノールと生成する水を反応器から抜き出しながら、そのまま 210°C で 3時間反応させた。反応終了後、反応混合物を混合溶媒(メタキシレン/MIBK = 1/1 (体積比)) 700 g で希釈し、塩基性水溶液を用いた洗浄により、反応混合物から触媒及び未反応原料を除去した後、減圧蒸留により混合溶媒を取り除いて、MF27S-7-OH 185 g を得た。得られた MF27S-7-OH の OH 基当量は 175 g/eq. であった。

[0119] <MF27S-7-CN の合成>

次に、上記方法で得られた MF27S-7-OH 15 g (OH 基当量 175 g/eq.、OH 基換算で 0.086 mol、重量平均分子量 Mw 960 (GPC チャートを図 4 に示す。))、及び トリエチルアミン 13.0 g (0.128 mol、MF27S-7-OH の OH 基 1 mol に対して 1.5 mol) をジクロロメタン 90 g 及び テトラヒドロフラン 15 g に溶解させ、こ

れを溶液1とした。

[0120] 反応器内で塩化シアン8.43g (0.137mol、MF27S-7-OHのOH基1モルに対して1.6モル)、ジクロロメタン19.6g、36%塩酸13.0g (0.128mol、MF27S-7-OHのOH基1モルに対して1.5モル)、及び水65gを混合し、攪拌下、液温-2~-0.5℃に保ちながら、その反応器に溶液1を20分かけて注下した。溶液1の注下終了後、反応器内を同温度にて30分攪拌した後、トリエチルアミン4.0g (0.039mol、MF27S-7-OHのOH基1モルに対して0.5モル)をジクロロメタン4.0gに溶解させた溶液(以下、「溶液2」と表記する。)を2分かけて反応器に注下した。溶液2の注下終了後、反応器内を同温度にて30分攪拌して反応を完結させた。

[0121] その後、反応器内の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100mLにより洗浄した後、水100gで4回洗浄した。水洗4回目の廃水の電気伝導度は20 μ S/cmであり、水による洗浄により、取り除くことが可能なイオン性化合物は十分に取り除いたことを確認した。

[0122] 水洗後の有機相を減圧下で濃縮し、最終的に90℃で1時間濃縮乾固させて、目的とするシアン酸エステル化合物MF27S-7-CN(黒紫色粘性物)20gを得た。得られたMF27S-7-CNの重量平均分子量Mwは1350であった。そのGPCチャートを図5に示す。また、MF27S-7-CNのIRスペクトルは2239 cm^{-1} 及び2265 cm^{-1} に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。そのIRチャートをナフトールージヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂2(MF27S-7-OH)のIRチャート共に図6に示す。MF27S-7-CNは、メチルエチルエチルケトンに対し、25℃で50質量%以上溶解することが可能であった。

[0123] (実施例4)

MF27S-3-CNを100質量部用いることに代えて、実施例3で得

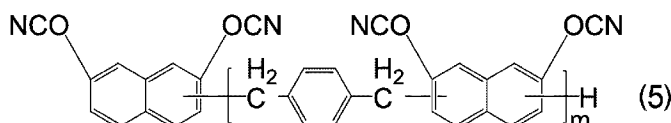
られたMF27S-7-CNを50質量部、及び、2,2-ビス(4-シアナートフェニル)プロパン(三菱ガス化学製、商品名「skylex」、以下、「TA」と略記)を50質量部用いたこと以外は、実施例2と同様にして硬化物を得た。

[0124] (実施例5)

ジヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂のシアン酸エステル化合物(以下、「MF27S-10-CN」と略記する。)の合成

下記式(5)で表されるMF27S-10-CNを後述のようにして合成した。

[化22]

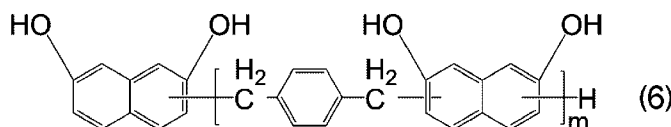


ここで、式中、mは0~20の整数を示す。mが異なる化合物の混合物であってもよい。

[0125] <ジヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂(以下、「MF27S-10-OH」と略記する。)の合成>

まず、下記式(6)で表されるMF27S-10-OHを合成した。

[化23]



ここで、式中、mは0~20の整数を示す。mが異なる化合物の混合物であってもよい。

[0126] 具体的には、2,7-ジヒドロキシナフタレン160.2g(1.00mol)を反応器内に仕込み、210℃で攪拌し溶解した。次いで、その反応器内に、パラトルエンスルホン酸0.049g、メタノール10g、及び1,4-ビス(メトキシメチル)ベンゼン83.1g(0.50mol)からなる混合液を1時間かけて滴下した。その後、メタノールと生成する水を反

応器から抜き出しながら、そのまま210℃で2時間反応させた。反応終了後、反応混合物を混合溶媒（メタキシレン／MIBK＝1／1（体積比））400gで希釈し、塩基性水溶液を用いた洗浄により、反応混合物から触媒及び未反応原料を除去した後、減圧蒸留により混合溶媒を取り除いて、MF27S-10-OH158gを得た。得られたMF27S-10-OHのOH基当量は131g／eq.であった。

[0127] <MF27S-10-CNの合成>

次に、上記方法で得られたMF27S-10-OH20g（OH基当量131g／eq.、OH基換算で0.153mol、重量平均分子量Mw650（GPCチャートを図7に示す。））、及びトリエチルアミン23.2g（0.229mol、MF27S-10-OHのOH基1モルに対して1.5モル）をジクロロメタン120g及びテトラヒドロフラン30gに溶解させ、これを溶液1とした。

[0128] 反応器内で塩化シアン15.0g（0.244mol、MF27S-10-OHのOH基1モルに対して1.6モル）、ジクロロメタン35.1g、36%塩酸23.2g（0.229mol、MF27S-10-OHのOH基1モルに対して1.5モル）、及び水116gを混合し、攪拌下、液温-2～-0.5℃に保ちながら、その反応器に溶液1を30分かけて注下した。溶液1の注下終了後、反応器内を同温度にて30分攪拌した後、トリエチルアミン12.4g（0.039mol、MF27S-10-OHのOH基1モルに対して0.8モル）をジクロロメタン12.4gに溶解させた溶液（以下、「溶液2」と表記する。）を5分かけて反応器に注下した。溶液2の注下終了後、反応器内を同温度にて30分攪拌して反応を完結させた。

[0129] その後、反応器内の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100mLにより洗浄した後、水100gで4回洗浄した。水洗4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、取り除くことが可能なイオン性化合物は十分に取り除いたことを確認した。

[0130] 水洗後の有機相を減圧下で濃縮し、最終的に90℃で1時間濃縮乾固させて、目的とするシアン酸エステル化合物MF27S-10-CN（黒紫色粘性物）28gを得た。得られたMF27S-10-CNの重量平均分子量Mwは1190であった。そのGPCチャートを図8に示す。また、MF27S-10-CNのIRスペクトルは2237cm⁻¹及び2266cm⁻¹にシアン酸エステル基の吸収を示した。そのIRチャートをジヒドロキシナフタレンアラキル樹脂（MF27S-10-OH）のIRチャート共に図9に示す。MF27S-10-CNは、メチルエチルエチルケトンに対し、25℃で50質量%以上溶解することが可能であった。

[0131]（実施例6）

MF27S-3-CNを100質量部用いることに代えて、実施例5で得られたMF27S-10-CNを50質量部、及び、TAを50質量部用いたこと以外は、実施例2と同様にして硬化物を得た。

[0132]（比較例1）

MF27S-3-CNを100質量部用いることに代えて、TAを100質量部用いたこと以外は、実施例2と同様にして硬化物を得た。なお、TA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。

[0133] 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、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、その際に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。

[0134] [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/SS7100」) を用い、硬化物の試験片 (寸法: 5 mm × 5 mm × 2 mm) に対し、開始温度 30°C、終了温度 330°C、昇温速度 10°C/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°C における 1°C 当たりの平均熱膨張量を測定し、熱膨張係数を求めた。

[0135] [質量減少率 (%)]

JIS-K7120-1987 に準拠し、示差熱質量同時測定装置 (株式会社リガク製、商品名「サーモプラスエボ TG8120」) を用い、硬化物の試験片 (寸法: 3 mm × 3 mm × 2 mm) について、開始温度 40°C、終了温度 500°C、昇温速度 10°C/分、窒素雰囲気下の条件にて、質量を測定し、500°C 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示し、E は 500°C での質量 (D と同じ単位) をそれぞれ示す。ここで、本明細書では、「難燃性」を、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と定義する。

[0136] [長期耐熱性]

上記方法にて調製した硬化物を、熱風オーブン中にて、空気雰囲気下、250°C で 360 時間保管し、保管後の硬化物のガラス転移温度を測定した。保管前後でのガラス転移温度の減少幅が 20% 以下のものを合格とし、20% を超えたものを不合格とした。

[0137] 評価結果を表 1 に示す。

[0138] 表 1 から明らかなように、本実施形態のナフトールジヒドロキシナフトレンアラルキル樹脂等のシアン酸エステル化合物は、優れた溶剤溶解性を有し、取扱性にも優れることが確認された。また、本実施形態のシアン酸エステル化合物を用いた硬化性樹脂組成物の硬化物は、従来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。

[0139] [表1]

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1
配合	MF27S-3-CN	質量部	100	100	0	0	0	0	0
	MF27S-7-CN		0	0	100	50	0	0	0
	MF27S-10-CN		0	0	0	0	100	50	0
	TA		0	0	0	50	0	50	100
モノマー 物性	MEK溶解度	質量%	>50	—	>50	—	>50	—	>50
硬化物 物性	Tg	°C	—	330	—	290	—	320	300
	熱膨張係数	ppm/°C	—	47	—	43	—	32	59
	質量減少率	%	—	20	—	38	—	33	44
	長期耐熱性	判定	—	合格	—	合格	—	合格	不合格

[0140] 本出願は、2015年3月31日出願の日本特許出願（特願2015-072689）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。

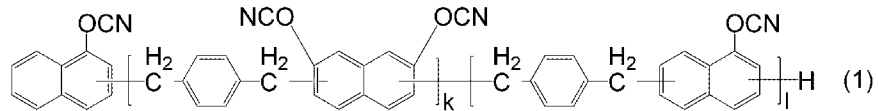
産業上の利用可能性

[0141] 本発明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。この硬化性樹脂組成物は、熱的、電氣的及び機械物性に優れた材料として、電気絶縁材料、封止用材料、接着剤、積層材料、レジスト、ビルドアップ積層板材料のほか、土木・建築、電気・電子、自動車、鉄道、船舶、航空機、スポーツ用品、美術・工芸などの分野における固定材、構造部材、補強剤、型どり材等に好ましく使用され、これらの用途に産業上の利用可能性がある。

請求の範囲

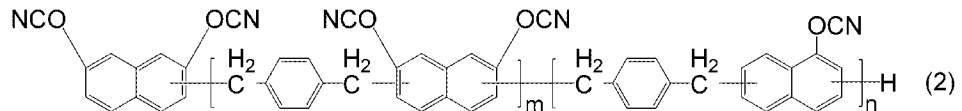
[請求項1] 下記式（1）、下記式（2）及び下記式（5）で表される構造からなる群より選ばれる1種以上の構造を有する、シアン酸エステル化合物。

[化1]



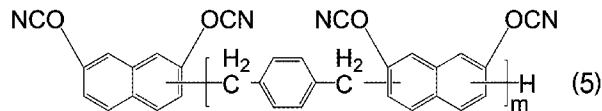
（式中、kは1以上の整数を示し、lは0以上の整数を示す。k及びlが異なる化合物の混合物であってもよい。各繰り返し単位の配列は任意である。）

[化2]



（式中、m及びnは0以上の整数を示し、少なくともいずれか一方は1以上である。m及びnが異なる化合物の混合物であってもよい。各繰り返し単位の配列は任意である。）

[化3]



（式中、mは0以上の整数を示す。mが異なる化合物の混合物であってもよい。）

[請求項2] ナフトールージヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂及びジヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂からなる群より選ばれる1種以上の樹脂をシアネート化して得られる、シアン酸エステル化合物。

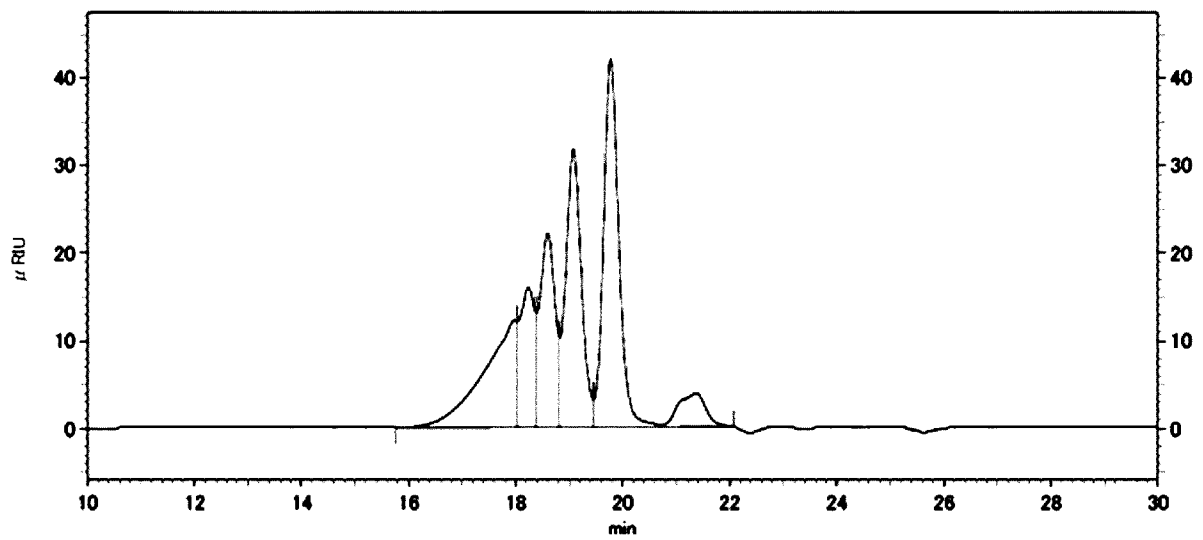
[請求項3] ナフトールージヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂及びジヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂からなる群より選ばれる1種以上の樹脂をシアネート化して得られる、請求項1に記載のシアン酸エステル

化合物。

- [請求項4] 前記ナフトールージヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂が、パラキシレングリコール及び1, 4-ビス(メトキシメチル)ベンゼンからなる群より選ばれる1種以上と1-ナフトールと2, 7-ジヒドロキシナフタレンとを酸性触媒の存在下に反応させたものであり、前記ジヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂が、パラキシレングリコール及び1, 4-ビス(メトキシメチル)ベンゼンからなる群より選ばれる1種以上と2, 7-ジヒドロキシナフタレンとを酸性触媒の存在下に反応させたものである、請求項2又は3に記載のシアン酸エステル化合物。
- [請求項5] 重量平均分子量Mwが100～5000である、請求項1～4のいずれか一項に記載のシアン酸エステル化合物。
- [請求項6] 請求項1～5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、硬化性樹脂組成物。
- [請求項7] 前記シアン酸エステル化合物以外のシアン酸エステル化合物、マレイミド化合物、フェノール樹脂、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種以上を更に含む、請求項6に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項8] 請求項6又は7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9] 基材と、
該基材に含浸又は塗布された、請求項6又は7に記載の硬化性樹脂組成物と、
を備える構造材料用プリプレグ。
- [請求項10] 請求項6又は7に記載の硬化性樹脂組成物を含む、封止用材料。
- [請求項11] 請求項6又は7に記載の硬化性樹脂組成物を含む、繊維強化複合材料。

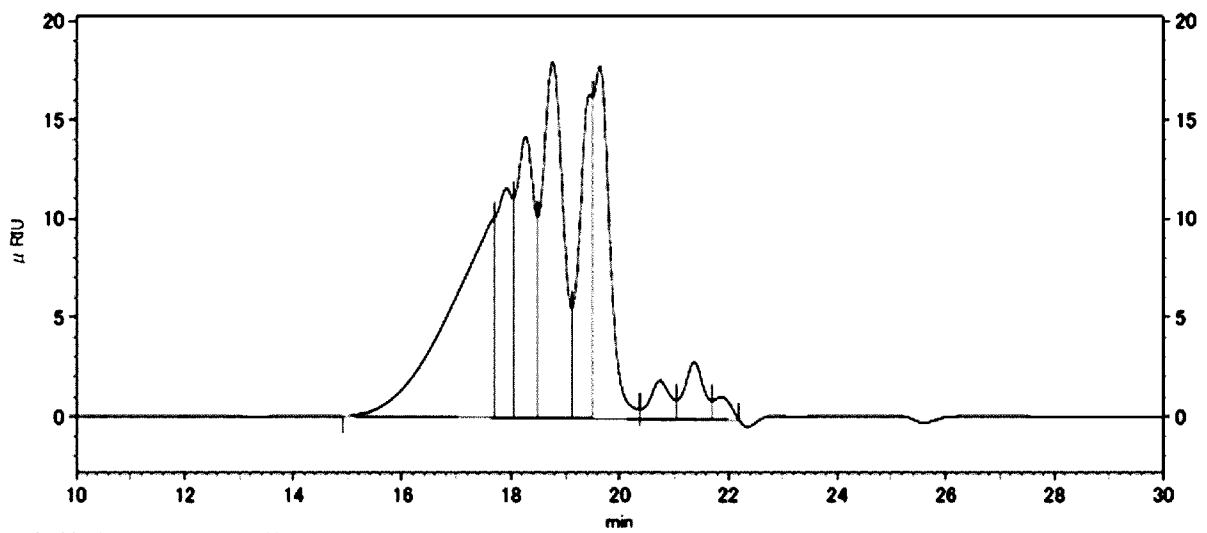
[請求項12] 請求項6又は7に記載の硬化性樹脂組成物を含む、接着剤。

[図1]



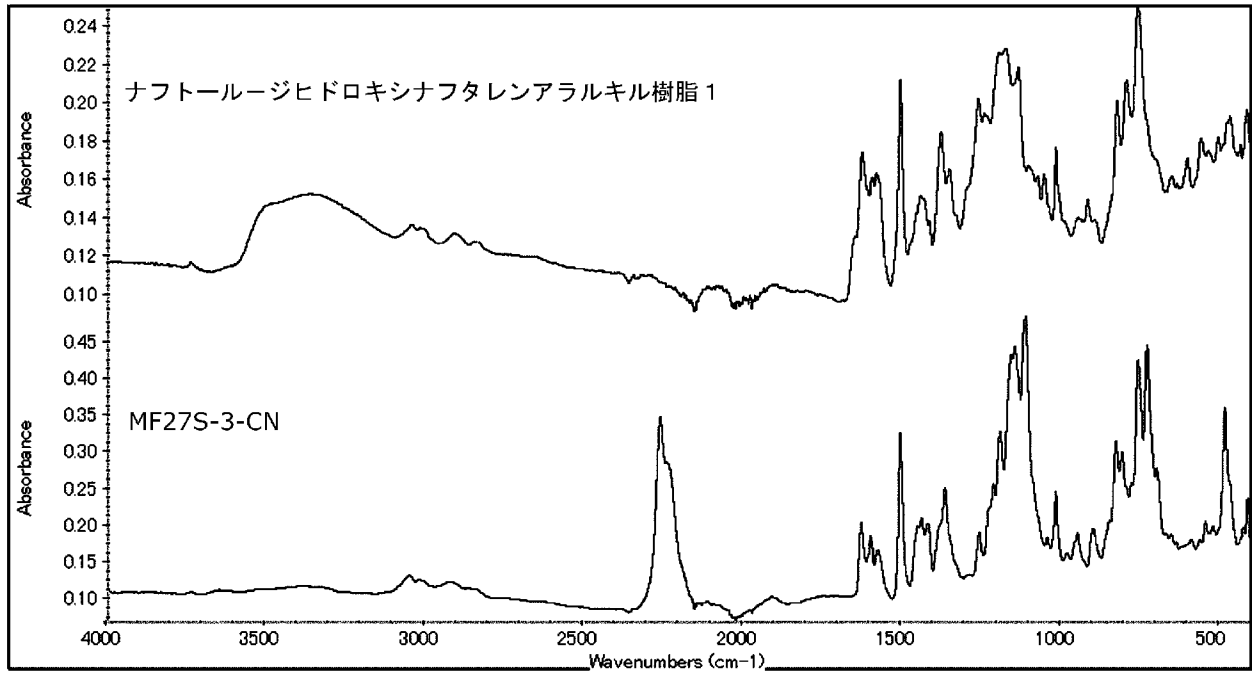
保持時間	面積 %
17.9分	17.9%
18.2分	10.6%
18.6分	15.3%
19.1分	22.4%
19.7分	29.1%
21.4分	4.8%

[図2]

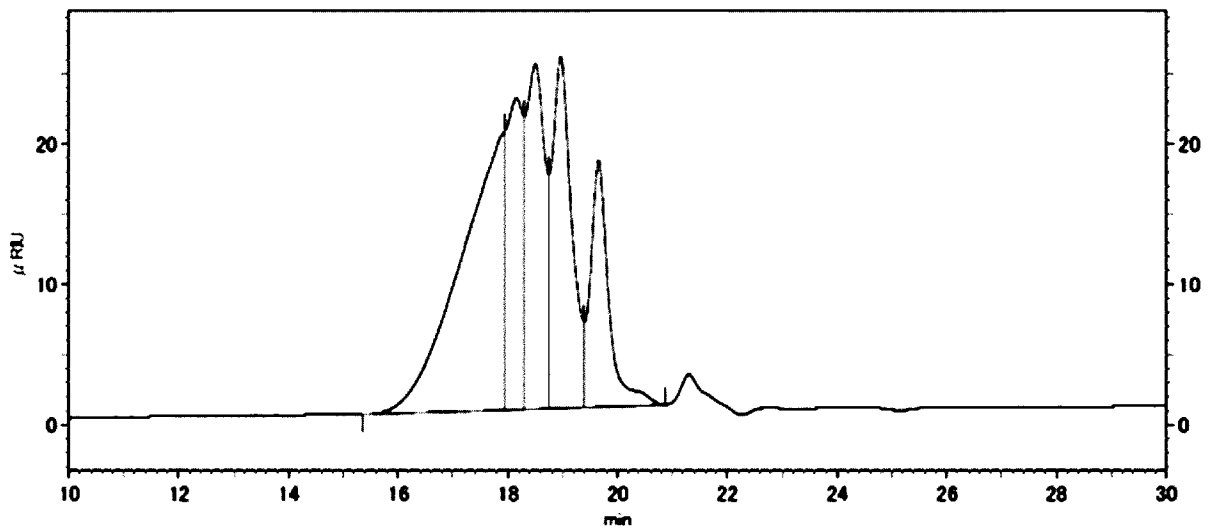


保持時間	面積 %
17.6分	24.0%
17.9分	9.9%
18.2分	13.6%
18.7分	19.9%
19.4分	11.2%
19.6分	15.3%
20.7分	2.1%
21.3分	3.0%
21.8分	1.0%

[図3]

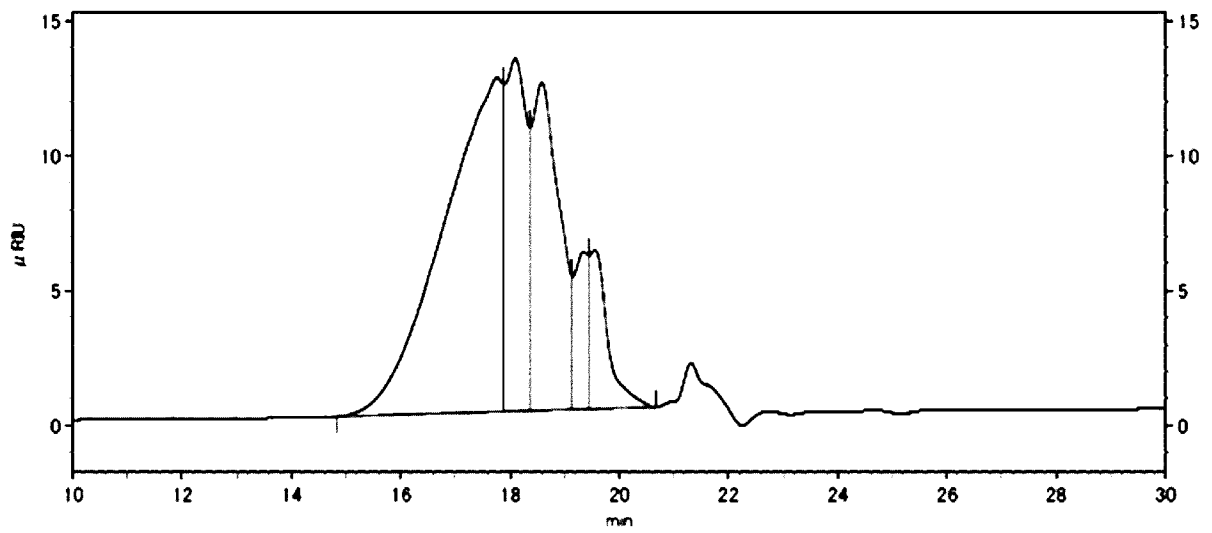


[図4]



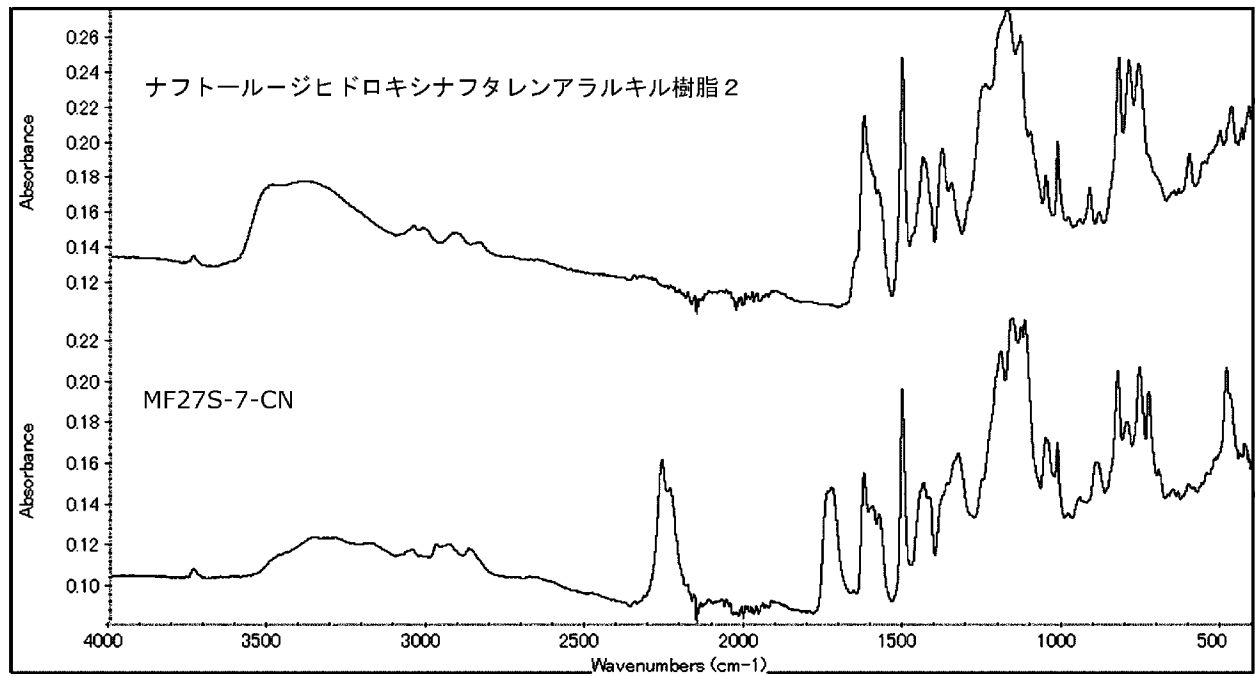
保持時間	面積 %
17.9分	34.9%
18.2分	14.1%
18.5分	18.0%
18.9分	20.0%
19.6分	13.0%

[図5]

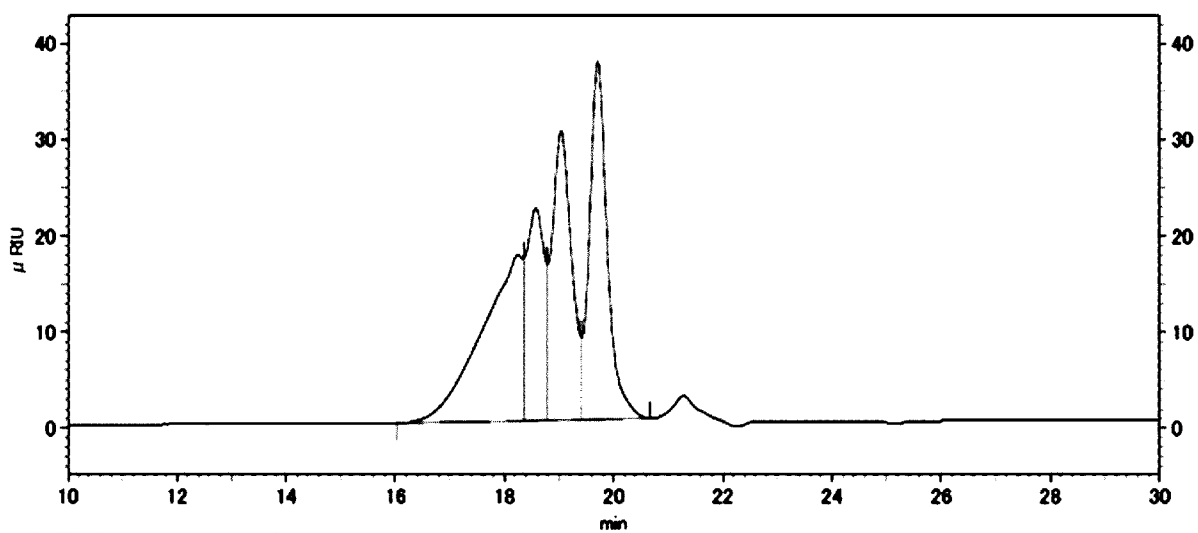


保持時間	面積%
17.7分	47.8%
18.1分	17.9%
18.6分	22.0%
19.3分	5.2%
19.5分	7.0%

[図6]

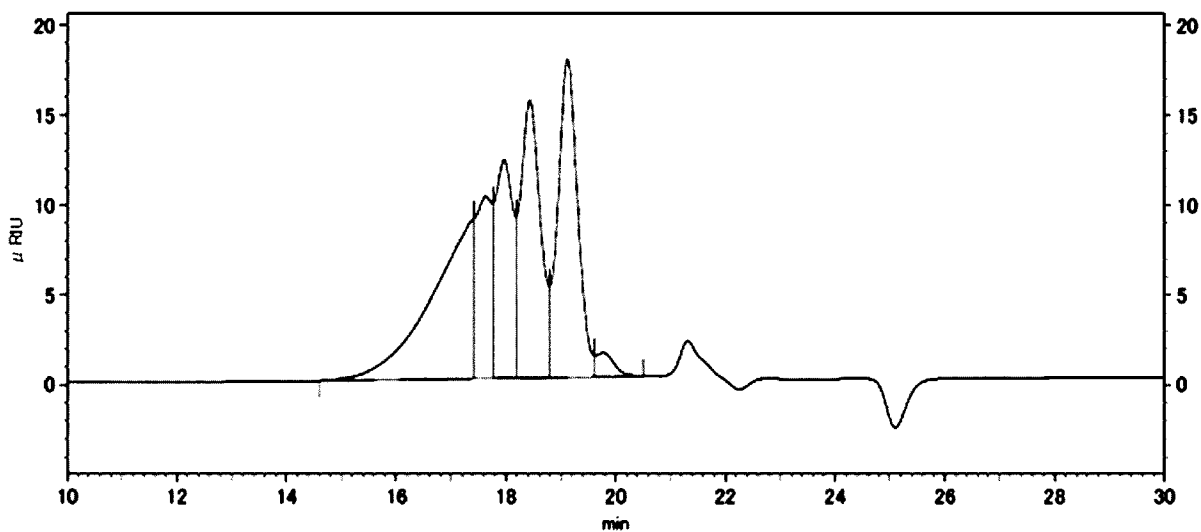


[図7]



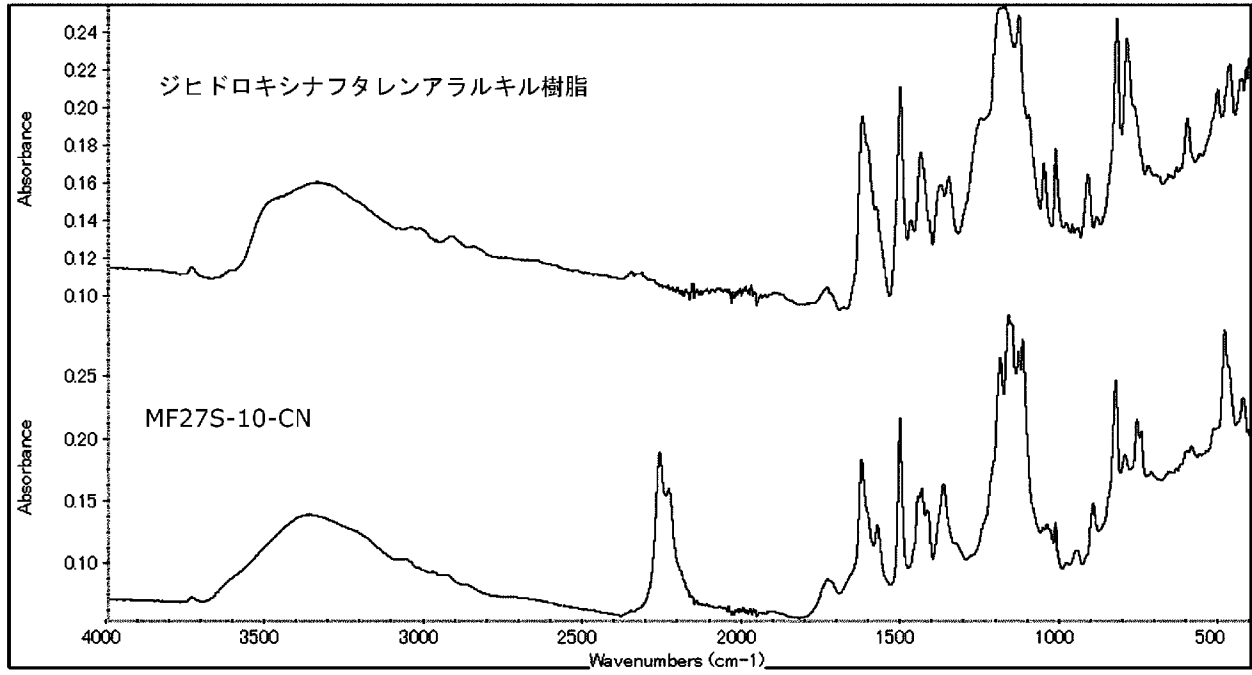
保持時間	面積 %
18.2分	29.5%
18.5分	17.0%
19.0分	25.2%
19.7分	28.3%

[図8]



保持時間	面積 %
17.4分	26.1%
17.6分	10.7%
17.9分	15.2%
18.4分	21.8%
19.1分	24.6%
19.7分	1.7%

[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/054850

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER See extra sheet.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G61/00-61/12, C08G14/00-14/14, C08G59/00-59/72, C08G65/00-65/48, C08G73/00-73/26, C08J5/04, C08J5/24, C08L1/00-101/14, C09J161/06, C09J163/00, C09J179/04, H01L23/14, H01L23/29, H01L23/31, C07C261/02		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	Hong-qiang Yan et al., Interpenetrating polymer networks from the novel bismaleimide and cyanate containing naphthalene: Cure and thermal characteristics, European Polymer Journal, 2009, 2383-2390	1, 5-8 2-4, 9-12
A	JP 2015-053341 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 19 March 2015 (19.03.2015), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 2014-185222 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 02 October 2014 (02.10.2014), entire text (Family: none)	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 10 March 2016 (10.03.16)		Date of mailing of the international search report 22 March 2016 (22.03.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/054850

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/196501 A1 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 11 December 2014 (11.12.2014), entire text & CN 105264013 A & TW 201504039 A	1-12
A	WO 2014/203866 A1 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 24 December 2014 (24.12.2014), entire text & TW 201518388 A	1-12
A	JP 60-031585 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 18 February 1985 (18.02.1985), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 06-234832 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 23 August 1994 (23.08.1994), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 06-145309 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 24 May 1994 (24.05.1994), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 05-070549 A (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), 23 March 1993 (23.03.1993), entire text (Family: none)	1-12
A	Tsung-Han Ho, Synthesis of naphthalene containing aralkyl Novolac epoxy resins for electronic application, Macromolecular Materials and Engineering, 2000, 283, 57-61	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/054850

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

*C08G61/02(2006.01)i, C07C261/02(2006.01)i, C08G14/12(2006.01)i,
C08G59/20(2006.01)i, C08G65/18(2006.01)i, C08G73/06(2006.01)i,
C08J5/04(2006.01)i, C08J5/24(2006.01)i, C08L61/04(2006.01)i,
C08L61/34(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, C08L65/00(2006.01)i,
C09J161/06(2006.01)i, C09J163/00(2006.01)i, C09J179/04(2006.01)i,
H01L23/14(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i*

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. 特別ページ参照		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08G61/00-61/12, C08G14/00-14/14, C08G59/00-59/72, C08G65/00-65/48, C08G73/00-73/26, C08J5/04, C08J5/24, C08L1/00-101/14, C09J161/06, C09J163/00, C09J179/04, H01L23/14, H01L23/29, H01L23/31, C07C261/02,		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2016年 日本国実用新案登録公報 1996-2016年 日本国登録実用新案公報 1994-2016年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	Hong-qiang Yan et al., Interpenetrating polymer networks from the novel bismaleimide and cyanate containing naphthalene: Cure and thermal characteristics, European Polymer Journal, 2009, 2383-2390	1, 5-8 2-4, 9-12
A	JP 2015-053341 A (信越化学工業株式会社) 2015.03.19, 全文 (ファミリーなし)	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 10.03.2016	国際調査報告の発送日 22.03.2016	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 柳本 航佑 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 5080

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2014-185222 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2014. 10. 02, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	WO 2014/196501 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 2014. 12. 11, 全文 & CN 105264013 A & TW 201504039 A	1-12
A	WO 2014/203866 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 2014. 12. 24, 全文 & TW 201518388 A	1-12
A	JP 60-031585 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1985. 02. 18, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 06-234832 A (新日鐵化学株式会社) 1994. 08. 23, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 06-145309 A (三井東圧化学株式会社) 1994. 05. 24, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 05-070549 A (第一工業製薬株式会社) 1993. 03. 23, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	Tsung-Han Ho , Synthesis of naphthalene containing aralkyl Novolac epoxy resins for electronic application, Macromolecular Materials and Engineering, 2000, 283, 57-61	1-12

発明の属する分野の分類

C08G61/02(2006.01)i, C07C261/02(2006.01)i, C08G14/12(2006.01)i, C08G59/20(2006.01)i,
C08G65/18(2006.01)i, C08G73/06(2006.01)i, C08J5/04(2006.01)i, C08J5/24(2006.01)i,
C08L61/04(2006.01)i, C08L61/34(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, C08L65/00(2006.01)i,
C09J161/06(2006.01)i, C09J163/00(2006.01)i, C09J179/04(2006.01)i,
H01L23/14(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i