

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6879451号
(P6879451)

(45) 発行日 令和3年6月2日(2021.6.2)

(24) 登録日 令和3年5月7日(2021.5.7)

(51) Int.Cl.

F I

C07C 261/02	(2006.01)	C07C 261/02	C S P
C09K 3/10	(2006.01)	C09K 3/10	Z
C09J 11/04	(2006.01)	C09K 3/10	L
C09J 179/04	(2006.01)	C09K 3/10	Q
C09J 139/04	(2006.01)	C09J 11/04	

請求項の数 14 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-215393 (P2016-215393)
 (22) 出願日 平成28年11月2日(2016.11.2)
 (65) 公開番号 特開2018-70553 (P2018-70553A)
 (43) 公開日 平成30年5月10日(2018.5.10)
 審査請求日 令和1年9月11日(2019.9.11)

(73) 特許権者 000004466
 三菱瓦斯化学株式会社
 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
 (74) 代理人 100079108
 弁理士 稲葉 良幸
 (74) 代理人 100109346
 弁理士 大貫 敏史
 (74) 代理人 100134120
 弁理士 内藤 和彦
 (72) 発明者 中西 講平
 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦
 斯化学株式会社 東京研究所内
 (72) 発明者 片桐 俊介
 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦
 斯化学株式会社 東京研究所内
 最終頁に続く

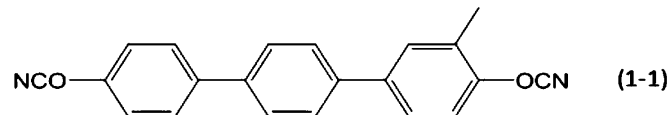
(54) 【発明の名称】 シアン酸エステル化合物、シアン酸エステル化合物の製造方法、樹脂組成物、硬化物、単層樹脂シート、積層樹脂シート、プリプレグ、金属箔張積層板、プリント配線板、封止用材料、繊維強

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1-1)で表されるシアン酸エステル化合物。

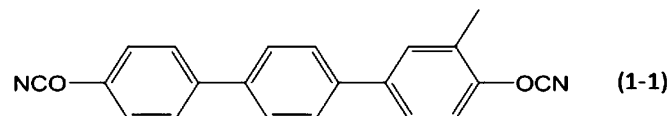
【化1】



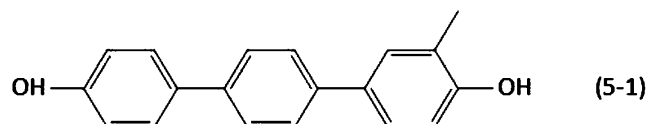
【請求項2】

下記式(5-1)で表されるヒドロキシ置換芳香族化合物をシアネート化して、下記式(1-1)で表されるシアン酸エステル化合物を得るシアネート化工程を有する、シアン酸エステル化合物の製造方法。

【化2】



【化3】



【請求項 3】

請求項 1 に記載のシアノ酸エステル化合物を含む、樹脂組成物。

【請求項 4】

請求項 1 に記載のシアノ酸エステル化合物以外のシアノ酸エステル化合物、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 種以上をさらに含む、請求項 3 に記載の樹脂組成物。

【請求項 5】

充填材をさらに含む、請求項 3 又は 4 に記載の樹脂組成物。

【請求項 6】

請求項 3 ~ 5 のいずれか一項に記載の樹脂組成物を硬化させてなる、硬化物。

10

【請求項 7】

請求項 3 ~ 5 のいずれか一項に記載の樹脂組成物をシート状に成形してなる、単層樹脂シート。

【請求項 8】

支持体と、
前記支持体の片面又は両面に配された、請求項 3 ~ 5 のいずれか一項に記載の樹脂組成物と、
を有する、積層樹脂シート。

【請求項 9】

基材と、
前記基材に含浸又は塗布された、請求項 3 ~ 5 のいずれか一項に記載の樹脂組成物と、
を有する、プリプレグ。

20

【請求項 10】

請求項 7 に記載の単層樹脂シート、請求項 8 に記載の積層樹脂シート、及び、請求項 9 に記載のプリプレグからなる群より選ばれる少なくとも 1 種と、
前記単層樹脂シート、前記積層樹脂シート及び前記プリプレグからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の片面又は両面に配された金属箔と、
を有し、

前記単層樹脂シート、前記樹脂シート及び前記プリプレグからなる群より選ばれる少なくとも 1 種に含まれる樹脂組成物の硬化物を含む、金属箔張積層板。

30

【請求項 11】

絶縁層と、
前記絶縁層の片面又は両面に形成された導体層と、
を有し、
前記絶縁層が、請求項 3 ~ 5 のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含む、プリント配線板。

【請求項 12】

請求項 3 ~ 5 のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含む、封止用材料。

【請求項 13】

請求項 3 ~ 5 のいずれか一項に記載の樹脂組成物と、強化繊維と、を含む、繊維強化複合材料。

40

【請求項 14】

請求項 3 ~ 5 のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含む、接着剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シアノ酸エステル化合物、シアノ酸エステル化合物の製造方法、樹脂組成物、硬化物、単層樹脂シート、積層樹脂シート、プリプレグ、金属箔張積層板、プリント配線板、封止用材料、繊維強化複合材料及び接着剤に関する。

50

【背景技術】

【0002】

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、耐薬品性、高めつきピール強度等の特性が挙げられる。

【0003】

従来から、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おり、近年シアン酸エステル化合物にエポキシ樹脂、ビスマレイミド化合物などを併用した樹脂組成物が半導体プラスチックパッケージ用などの高機能のプリント配線板用材料などに幅広く使用されている。

例えば、特許文献1においては、特定構造のシアン酸エステル化合物と、その他の成分とからなる樹脂組成物が低吸水性、低熱膨張率などの特性に優れることが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】国際公開第2012/105547号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献1に記載の樹脂組成物は、低吸水性及び低熱膨張率などの特性について良好な物性を有しているといえるものの、熱伝導率の観点からは、依然として改良の余地を有するものである。

【0006】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、優れた熱伝導性を発現する、シアン酸エステル化合物及びその製造方法、樹脂組成物、硬化物、単層樹脂シート、積層樹脂シート、プリプレグ、金属箔張積層板、プリント配線板、封止用材料、繊維強化複合材料並びに接着剤を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した。その結果、特定構造を有するシアン酸エステル化合物により、上記課題が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

すなわち、本発明は以下の態様を包含する。

[1]

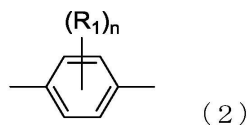
下記式(1)で表されるシアン酸エステル化合物。

【化1】



(式(1)中、 Ar^1 、 Ar^2 及び Ar^3 はそれぞれ同一又は相異なって、下記式(2)で表される二価の置換基を示す。)

【化2】



(式(2)中、 R_1 は一価の置換基を示し、各々独立に水素原子、炭素数1~6の直鎖状もしくは分枝状のアルキル基、又はハロゲン原子を示す。 n は1~4の整数を示す。)

[2]

10

20

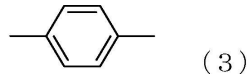
30

40

50

前記 Ar^1 及び Ar^2 が下記式 (3) で表される、[1] に記載のシアヌ酸エステル化合物。

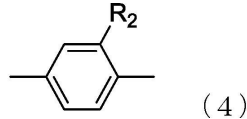
【化3】



[3]

前記 Ar^3 が下記式 (4) で表される、[2] に記載のシアヌ酸エステル化合物。

【化4】



(式(4)中、 R_2 は水素原子、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状もしくは分枝状のアルキル基、又はハロゲン原子を示す。)

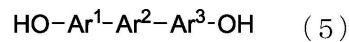
[4]

前記式(4)中の R_2 が炭素数 1 ~ 6 の直鎖状もしくは分枝状のアルキル基、又はハロゲン原子である、[3] に記載のシアヌ酸エステル化合物。

[5]

下記式(5)で表されるヒドロキシ置換芳香族化合物をシアネート化して得られる、[1] ~ [4] のいずれかに記載のシアヌ酸エステル化合物。

【化5】

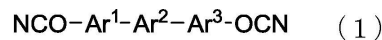


(式(5)中、 Ar^1 、 Ar^2 及び Ar^3 はそれぞれ同一又は相異なって、前記式(2)で示される二価の置換基を表す。)

[6]

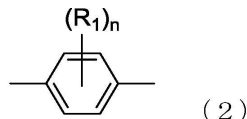
下記式(5)で表されるヒドロキシ置換芳香族化合物をシアネート化して、下記式(1)で表されるシアヌ酸エステル化合物を得るシアネート化工程を有する、シアヌ酸エステル化合物の製造方法。

【化6】



(式(1)中、 Ar^1 、 Ar^2 及び Ar^3 はそれぞれ同一又は相異なって、下記式(2)で表される二価の置換基を示す。)

【化7】



(式(2)中、 R_1 は一価の置換基を示し、各々独立に水素原子、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状もしくは分枝状のアルキル基、又はハロゲン原子を示す。 n は 1 ~ 4 の整数を示す。)

【化8】



(式(5)中、 Ar^1 、 Ar^2 及び Ar^3 はそれぞれ同一又は相異なって、前記式(2)で示される二価の置換基を表す。)

[7]

[1] ~ [5] のいずれかに記載のシアヌ酸エステル化合物を含む、樹脂組成物。

[8]

[1] ~ [5] のいずれかに記載のシアヌ酸エステル化合物以外のシアヌ酸エステル化合物、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 種以上をさらに含む、請求項 7 に記載の樹脂組成物。

[9]

充填材をさらに含む、[7] 又は [8] に記載の樹脂組成物。

10

20

30

40

50

- [1 0]
 [7] ~ [9] のいずれかに記載の樹脂組成物を硬化させてなる、硬化物。
- [1 1]
 [7] ~ [9] のいずれかに記載の樹脂組成物をシート状に成形してなる、単層樹脂シート。
- [1 2]
 支持体と、
 前記支持体の片面又は両面に配された、[7] ~ [9] のいずれかに記載の樹脂組成物と、
 を有する、積層樹脂シート。 10
- [1 3]
 基材と、
 前記基材に含浸又は塗布された、[7] ~ [9] のいずれかに記載の樹脂組成物と、
 を有する、プリプレグ。
- [1 4]
 [1 1] に記載の単層樹脂シート、[1 2] に記載の積層樹脂シート、及び、[1 3] に記載のプリプレグからなる群より選ばれる少なくとも1種と、
 前記単層樹脂シート、前記積層樹脂シート及び前記プリプレグからなる群より選ばれる少なくとも1種の片面又は両面に配された金属箔と、
 を有し、 20
 前記単層樹脂シート、前記樹脂シート及び前記プリプレグからなる群より選ばれる少なくとも1種に含まれる樹脂組成物の硬化物を含む、金属箔張積層板。
- [1 5]
 絶縁層と、
 前記絶縁層の片面又は両面に形成された導体層と、
 を有し、
 前記絶縁層が、[7] ~ [9] のいずれかに記載の樹脂組成物を含む、プリント配線板。
- [1 6]
 [7] ~ [9] のいずれかに記載の樹脂組成物を含む、封止用材料。 30
- [1 7]
 [7] ~ [9] のいずれかに記載の樹脂組成物と、強化繊維と、を含む、繊維強化複合材料。
- [1 8]
 [7] ~ [9] のいずれかに記載の樹脂組成物を含む、接着剤。
- 【発明の効果】
- 【 0 0 0 9 】
 本発明によれば、優れた熱伝導性を発現する、シアン酸エステル化合物及びその製造方法、樹脂組成物、硬化物、単層樹脂シート、積層樹脂シート、プリプレグ、金属箔張積層板、プリント配線板、封止用材料、繊維強化複合材料並びに接着剤を提供することができる。 40
- 【図面の簡単な説明】
- 【 0 0 1 0 】
 【図 1】図 1 は、実施例 1 で得られた T P M e O H 及び T P M e C N の I R チャートである。
- 【発明を実施するための形態】
- 【 0 0 1 1 】
 以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」という。）について詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。 50

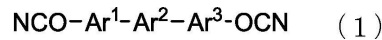
【 0 0 1 2 】

[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、下記式(1)で表される。このような構造を有することにより、本実施形態のシアン酸エステル化合物は、優れた熱伝導性を発現することができる。

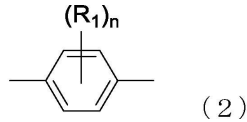
【 0 0 1 3 】

【 化 9 】



(式(1)中、 Ar^1 、 Ar^2 及び Ar^3 はそれぞれ同一又は相異なって、下記式(2)で表される二価の置換基を示す。)

【 化 1 0 】



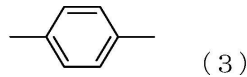
(式(2)中、 R_1 は一価の置換基を示し、各々独立に水素原子、炭素数1~6の直鎖状もしくは分枝状のアルキル基、又はハロゲン原子を示す。 n は1~4の整数を示す。)

【 0 0 1 4 】

本実施形態において、より良好な熱伝導率を発現する観点から、前記 Ar^1 及び Ar^2 が下記式(3)で表されることが好ましく、 Ar^3 が下記式(4)で表されることがより好ましい。

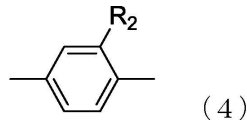
【 0 0 1 5 】

【 化 1 1 】



【 0 0 1 6 】

【 化 1 2 】



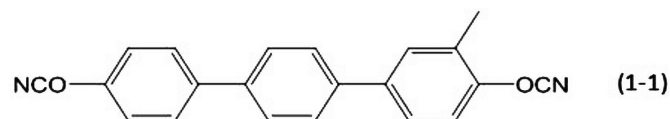
(式(4)中、 R_2 は水素原子、炭素数1~6の直鎖状もしくは分枝状のアルキル基、又はハロゲン原子を示す。)

【 0 0 1 7 】

本実施形態において、より良好な熱伝導率を発現する観点から、式(4)中の R_2 が炭素数1~6の直鎖状もしくは分枝状のアルキル基、又はハロゲン原子であることが好ましく、当該 R_2 がメチル基であることがより好ましい。同様の観点から、本実施形態のシアン酸エステル化合物は、下記式(1-1)で表されることがさらに好ましい。なお、式(4)中の R_2 がメチル基である場合(シアン酸エステル化合物の端のフェニレン基がメチル基で置換されている場合)、当該 R_2 が水素原子である場合と比べて、後述するヒドロキシ置換芳香族化合物をシアネート化工程に供する際、溶媒への溶解性が高くなる傾向にあり、製造効率も高くなる傾向にある。さらに、かかる構造によれば、融点が低下する傾向にあるため、硬化物を製造する際の溶融粘度が低下する結果、ポイドや未硬化のモノマー量が減少し、得られる硬化物の熱伝導性の向上にも寄与するものと考えられる。

【 0 0 1 8 】

【 化 1 3 】



【 0 0 1 9 】

[シアン酸エステル化合物の製造方法]

本実施形態のシアン酸エステル化合物の製造方法としては、特に限定されるものではな

10

20

30

40

50

いが、

下記式(5)で表されるヒドロキシ置換芳香族化合物をシアネート化して、下記式(1)で表されるシアン酸エステル化合物を得るシアネート化工程を有するものであることが好ましい。すなわち、本実施形態のシアン酸エステル化合物は、好ましくは、下記式(5)で表されるヒドロキシ置換芳香族化合物をシアネート化して得られるものである。さらに換言すると、本実施形態のシアン酸エステル化合物は、式(5)で表されるヒドロキシ置換芳香族化合物のシアネート化物であることが好ましい。

【0020】

【化14】



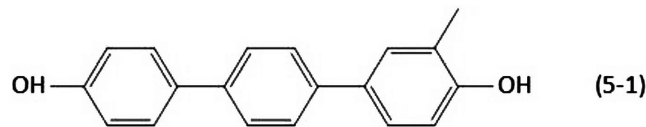
(式(5)中、 Ar^1 、 Ar^2 及び Ar^3 はそれぞれ同一又は相異なって、前記式(2)で示される二価の置換基を表す。)

【0021】

本実施形態におけるヒドロキシ置換芳香族化合物は、より良好な熱伝導率を発現する観点から、前記 Ar^1 及び Ar^2 が上記式(3)で表されることが好ましく、 Ar^3 が上記式(4)で表されることがより好ましい。また、同様の観点から、上記式(4)中の R_2 がメチル基であることが好ましく、下記式(5-1)で表されることがさらに好ましい。

【0022】

【化15】



【0023】

式(5)で表されるヒドロキシ置換芳香族化合物は、例えば、特開平1-168632公報、特開平1-168634号公報、米国特許第3461098号明細書、特開平2-212449号公報、特開2002-234856号公報、特開2002-308809号公報、特開2002-363117号公報、特開2003-12585号公報等の公知の方法に準じて製造することができる。より具体的には、実施例に記載の方法に準じて製造することができる。

【0024】

次に、上記のようにして得られた式(5)で表されるヒドロキシ置換芳香族化合物をシアネート化する工程について述べる。

【0025】

<シアネート化工程>

シアネート化工程は、ヒドロキシ置換芳香族化合物をシアネート化して、上記式(1)で表される構造を有するシアン酸エステル化合物を得る工程である。具体的には、下記式(5)で表されるヒドロキシ置換芳香族化合物が有するヒドロキシ基をシアネート化して、上記式(1)で表される構造を有するシアン酸エステル化合物を得る工程である。

【0026】

シアネート化方法は、特に限定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、ヒドロキシ置換芳香族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、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、ヒドロキシ置換芳香族化合物とハロゲン化シアンを反応させる方法(米国特許第3553244号明細書参照)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、ヒドロキシ置換芳香族化合物に3級アミンを添加した後、ハロゲン化シアンを滴下する、或いは、ハロゲン化シアンと3級アミンを併注滴下する方法(特許第3319061号明細書参照)、連続ブラグフロー方式で、ヒドロキシ置換芳香族化合物、トリアルキルアミン及びハロゲン化シアンを反応させる方法(特許第3905559号明細書参照)、ヒドロキシ置換芳香族化

10

20

30

40

50

合物とハロゲン化シアンとを、4級アミンの存在下、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号明細書参照）、ヒドロキシ置換芳香族化合物に対して、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号明細書参照）、更には、ヒドロキシ置換芳香族化合物、ハロゲン化シアン、及び3級アミンを、水と有機溶媒との二相系溶媒中、酸性条件下で反応させる方法（特許第5026727号明細書参照）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。

【0027】

以下、ヒドロキシ置換芳香族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例に説明する。この場合、反応基質であるヒドロキシ置換芳香族化合物を、ハロゲン化シアン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。

【0028】

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、特に限定されないが、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、（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等が挙げられる。

前記（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。

また、前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。

特に（A）の方法を用いた場合、ヒドロキシ置換芳香族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。分割回数は特に限定されないが、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。

【0029】

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

【0030】

本実施形態におけるシアネート化工程におけるハロゲン化シアンのヒドロキシ置換芳香族化合物に対する使用量は、ヒドロキシ置換芳香族化合物のヒドロキシ基1モルに対して0.5～5モルが好ましく、より好ましくは1.0～3.5モルである。

上記範囲とする場合、シアン酸エステル化合物の収率が高まる傾向にある。

【0031】

ハロゲン化シアン溶液に用いる溶媒としては、特に限定されないが、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノンなどのケトン系溶媒、n-ヘキサン、シクロヘキサン、イソオクタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、ジメチルセルソルブ、ジグライム、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、プ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

10

20

30

40

50

ソプロパノール、メチルソルソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコール系溶媒、N, N - ジメチルホルムアミド、N - メチルピロリドン、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリドン、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン性極性溶媒、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル系溶媒、ニトロメタン、ニトロベンゼンなどのニトロ系溶媒、酢酸エチル、安息香酸エチルなどのエステル系溶媒、水溶媒が挙げられる。これらは、反応基質に合わせて、1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせることができる。

【0032】

本実施形態における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でも用いることができ、それらのうち1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

10

【0033】

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 - n - ブチルアミン、トリアミルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ジエチル - n - ブチルアミン、メチルジ - n - ブチルアミン、メチルエチル - n - ブチルアミン、ドデシルジメチルアミン、トリベンジルアミン、トリエタノールアミン、N, N - ジメチルアニリン、N, N - ジエチルアニリン、ジフェニルメチルアミン、ピリジン、ジエチルシクロヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、1, 4 - ジアザビシクロ [2 . 2 . 2] オクタン、1, 8 - ジアザビシクロ [5 . 4 . 0] - 7 - ウンデセン、1, 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] - 5 - ノネン等の3級アミンが好ましい。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 - n - ブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミンがより好ましく、トリエチルアミンが特に好ましい。

20

【0034】

前記有機塩基の使用量は、ヒドロキシ置換芳香族化合物のヒドロキシ基1モルに対して、好ましくは0.1 ~ 8モル、より好ましくは1.0 ~ 3.5モルである。

上記範囲とする場合、シアン酸エステル化合物の収率が高まる傾向にある。

【0035】

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、水酸化リチウム等が挙げられる。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。

30

【0036】

前記無機塩基の使用量は、ヒドロキシ置換芳香族化合物のヒドロキシ基1モルに対して、好ましくは1.0 ~ 5.0モル、より好ましくは1.0 ~ 3.5モルである。

上記範囲とする場合、シアン酸エステル化合物の収率が高まる傾向にある。

【0037】

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、有機溶媒又は水を用いることができる。

【0038】

塩基性化合物溶液に用いる溶媒の使用量は、ヒドロキシ置換芳香族化合物を塩基性化合物溶液に溶解させる場合、ヒドロキシ置換芳香族化合物1質量部に対して、好ましくは0.1 ~ 100質量部、より好ましくは0.5 ~ 50質量部である。

40

ヒドロキシ置換芳香族化合物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。

【0039】

塩基性化合物を溶解させる有機溶媒は、該塩基性化合物が有機塩基の場合に好ましく用いられ、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、ジメチルセルソルブ、ジグライム、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、ジ

50

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

10

【0040】

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。

【0041】

塩基性化合物溶液に用いる溶媒が水の場合、界面活性剤として触媒量の有機塩基を用いることが、より十分な反応速度を確保する観点から好ましい。中でも副反応の少ない3級アミンが好ましい。3級アミンとしては、アルキルアミン、アリールアミン、シクロアルキルアミン何れであってもよく、具体的にはトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ - n - ブチルアミン、トリアミルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ジエチル - n - ブチルアミン、メチルジ - n - ブチルアミン、メチルエチル - n - ブチルアミン、ドデシルジメチルアミン、トリベンジルアミン、トリエタノールアミン、N, N - ジメチルアニリン、N, N - ジエチルアニリン、ジフェニルメチルアミン、ピリジン、ジエチルシクロヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、1, 4 - ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、1, 8 - ジアザビシクロ[5.4.0] - 7 - ウンデセン、及び、1, 5 - ジアザビシクロ[4.3.0] - 5 - ノネンが挙げられる。これらの中でも、水への溶解度の観点、及び、より収率よく目的物が得られる観点から、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ - 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て用いられる。

20

30

【0042】

本実施形態におけるシアネート化工程に用いられる溶媒の総量としては、ヒドロキシ置換芳香族化合物1質量部に対し、2.5 ~ 100質量部であることがヒドロキシ置換芳香族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。

【0043】

本実施形態における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体、及びジアルキルシアノアミド等の副生物の生成、反応液の凝結、及び、ハロゲン化シアンとして塩化シアンを用いる場合は塩化シアンの揮発を抑制する観点から、好ましくは - 20 ~ + 50、より好ましくは - 15 ~ 15、更により好ましくは - 10 ~ 10 である。

40

【0044】

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

また、反応時間は特に限定されないが、前記接触方法が(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。

50

【 0 0 4 5 】

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。

【 0 0 4 6 】

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。

【 0 0 4 7 】

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

【 0 0 4 8 】

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、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。

【 0 0 4 9 】

〔 樹脂組成物 〕

本実施形態の樹脂組成物は、本実施形態のシアン酸エステル化合物を含有する。このように構成されているため、本実施形態の樹脂組成物は、優れた熱伝導性を発現することができる。

【 0 0 5 0 】

本実施形態の樹脂組成物は、さらに、本実施形態の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」ともいう。）、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択される1種以上を含むことができる。以下、これらの各成分について説明する。

【 0 0 5 1 】

〔 他のシアン酸エステル化合物 〕

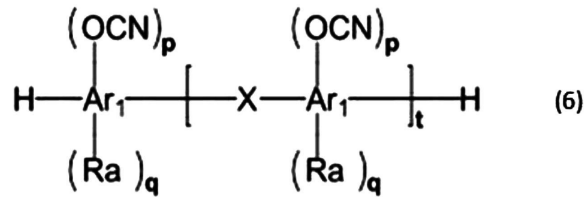
他のシアン酸エステル化合物としては、シアナト基（シアン酸エステル基）で少なくとも1個置換された芳香族部分を分子内に有する化合物であれば、特に限定されない。シアン酸エステル化合物を用いた樹脂組成物は、硬化物とした際に、ガラス転移温度、低熱膨張性、めっき密着性等に優れた特性を有する。

【 0 0 5 2 】

他のシアン酸エステル化合物の例としては、以下に限定されないが、下記式(6)で表されるものが挙げられる。

【0053】

【化16】



10

【0054】

上記式(6)中、 Ar_1 は、芳香環を表す。複数ある場合は互いに同一であっても異なってもよい。上記芳香環としては、特に限定されないが、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、及び、2つのベンゼン環が単結合したものが挙げられる。 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のアルコキシル基、炭素数1~6のアルキル基と炭素数6~12のアリール基とが結合された基を示す。 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 がベンゼン環のときは $4-p$ 、ナフタレン環のときは $6-p$ 、2つのベンゼン環が単結合したもののときは $8-p$ 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、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。

20

【0055】

上記式(6)の Ra におけるアルキル基は、直鎖も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。

30

また、上記式(6)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ル基、又はシアノ基等で置換されていてもよい。

アルキル基の具体例としては、以下に限定されないが、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。

アリール基の具体例としては、以下に限定されないが、フェニル基、キシリル基、メシチル基、ナフチル基、フェノキシフェニル基、エチルフェニル基、 o -、 m -又は p -フルオロフェニル基、ジクロロフェニル基、ジシアノフェニル基、トリフルオロフェニル基、メトキシフェニル基、及び o -、 m -又は p -トリル基等が挙げられる。

40

アルコキシル基としては、以下に限定されないが、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。

上記式(6)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、以下に限定されないが、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、ジメチルメチレン基、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、ピ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、フルオレンジル基、及びフタリドジイル基等が挙げられる。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ル基、シアノ基等で

50

置換されていてもよい。

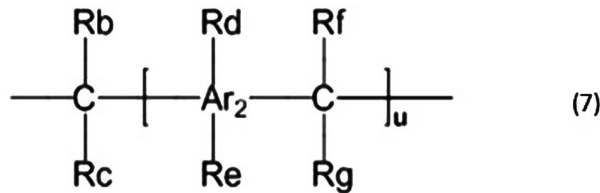
上記式(6)のXにおける窒素数1~10の2価の有機基の例としては、以下に限定されないが、-N-R-N-で表される基、イミノ基、ポリイミド基等が挙げられる。

【0056】

また、上記式(6)中のXの有機基として、例えば、下記式(7)又は下記式(8)で表される構造であるものが挙げられる。

【0057】

【化17】



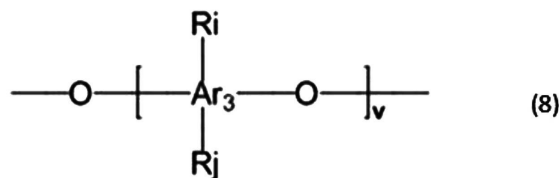
10

(上記式(7)中、Ar₂は芳香環を示し、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。上記芳香環としては、特に限定されないが、例えば、ベンゼンテトライル基、ナフタレンテトライル基及びビフェニルテトライル基が挙げられる。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のアルコキシル基、又はヒドロキシ基のいずれか一種から選択される。uは0~5の整数を示す。)

20

【0058】

【化18】



(式(8)中、Ar₃はフェニレン基、ナフチレン基又はビフェニレン基を示し、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のアルコキシル基、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。)

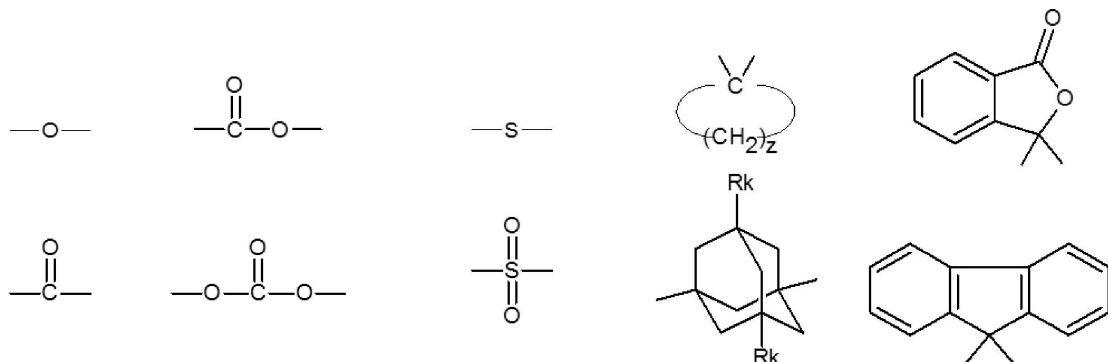
30

【0059】

さらに、式(6)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。

【0060】

【化19】



40

(上記式中、zは4~7の整数を示す。Rkは各々独立に、水素原子又は炭素数1~6の

50

アルキル基を示す。)

【0061】

式(7)の Ar_2 及び式(8)の Ar_3 の具体例としては、1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、4,4'-ビフェニレン基、2,4'-ビフェニレン基、2,2'-ビフェニレン基、2,3'-ビフェニレン基、3,3'-ビフェニレン基、3,4'-ビフェニレン基、2,6-ナフチレン基、1,5-ナフチレン基、1,6-ナフチレン基、1,8-ナフチレン基、1,3-ナフチレン基、1,4-ナフチレン基、2,7-ナフチレン基が挙げられる。

式(7)のRb、Rc、Rd、Re、Rf及びRg、並びに式(8)のRi、Rjにおけるアルキル基及びアリアル基は、上記式(6)におけるものと同義である。

10

【0062】

上記式(6)で表されるシアン酸エステル化合物の具体例としては、以下に限定されないが、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-シアナフェニル)-2-フェニルプロパン(4-クミルフェノールのシアネート)、1-シアナト-4-シクロヘキサシルベンゼン、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-ジメチルベンゼン、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'-ピナフチル、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、2,2,2-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-メチルベ

20

30

40

50

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、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、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、3, 3 - ビス(4 - シアナトフェニル) - 2, 4 - ジメチルヘキサ、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)ピフェニルメタン、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、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、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、4 - [ビス(4 - シアナトフェニル)メチル]ピフェニル、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、3, 3 - ビス(4 - シアナトフェニル)イソベンゾフラン - 1 (3H) - オン(フェノールフタレインのシアネート)、3, 3 - ビス(4 - シアナト - 3 - メチルフェニル)イソベンゾフラン - 1 (3H) - オン(o - クレゾールフタレインのシアネート)、9, 9' - ビス(4 - シアナトフェニル)フルオレン、9, 9 - ビス(4 - シアナト - 3 - メチルフェニル)フルオレン、9, 9 - ビス(2 - シアナト - 5 - ビフェニルイル)フルオレン、トリス(4 - シアナトフェニル)メタン、1, 1, 1 - トリス(4 - シアナトフェニル)エタン、1, 1, 3 - トリス(4 - シアナトフェニル)プロパン、, , ' - 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。

【0063】

また、上記式(6)で表される化合物の別の具体例としては、以下に限定されないが、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

10

20

30

40

50

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)フルオレン類を酸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及びピフェニルアラルキル樹脂(公知の方法により、 $Ar'-(CH_2Y)_2$ (Ar' 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ノメチル化合物とフェノール化合物とを酸性触媒若しくは無触媒で反応させたもの、 $Ar'-(CH_2OR)_2$ 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、 $Ar'-(CH_2OH)_2$ で表されるようなビス(ヒドロキシメチル)化合物とフェノール化合物を酸性触媒の存在下に反応させたもの、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等、並びにこれらのプレポリマー等が挙げられる。

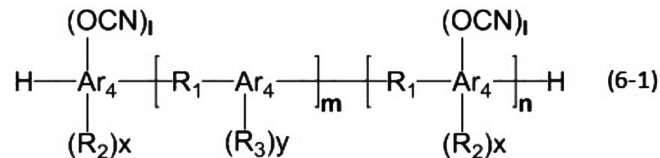
10

20

【0064】

また、他のシアン酸エステル化合物の例としては、下記式(6-1)で表されるものも挙げられる。

【化20】



30

(式(6-1)中、 Ar_4 は芳香環を表し、複数ある場合は互いに同一であっても異なってもよい。 R_1 は各々独立にメチレン基、メチレンオキシ基、メチレンオキシメチレン基又はオキシメチレン基を表し、これらが連結していてもよい。 R_2 は一価の置換基を表し、各々独立に水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、 R_3 は各々独立に水素原子、炭素数が1~3のアルキル基、アリール基、ヒドロキシ基又はヒドロキシメチレン基を表し、 m は1以上の整数を表し、 n は0以上の整数を表す。 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。 l はシアナト基の結合個数を表し、1~3の整数である。 x は R_2 の結合個数を表し、 Ar_4 の置換可能基数から(1+2)を引いた数を表す。 y は R_3 の結合個数を表し、 Ar_4 の置換可能基数から2を引いた数を表す。)

40

【0065】

上記式(6-1)における Ar_4 としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等が例示されるが、これらに特に限定されない。

式(6-1)の R_2 及び R_3 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)の何れを有していてもよい。

また、式(6-1)の R_2 及び R_3 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、シアノ基等で置換されていてもよい。

前記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

50

、*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、トリフルオロメチル基等が挙げられる。

前記アリア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、*o*-、*m*-又は*p*-トリル基等が挙げられる。更にアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等が挙げられる。

【0066】

式(6-1)で表されるシアン酸エステル化合物の具体例としては、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を酸性触媒の存在下に反応させたもの)等のフェノール樹脂を後述と同様の方法によりシアネート化したもの等が挙げられるが、特に制限されるものではない。これらのシアン酸エステル化合物は1種又は2種以上を混合して用いることができる。

【0067】

上記した他のシアン酸エステル化合物は、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。

【0068】

上記した中でも、フェノールノボラック型シアン酸エステル化合物、ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物、ピフェニルアラルキル型シアン酸エステル化合物、ナフチレンエーテル型シアン酸エステル化合物、キシレン樹脂型シアン酸エステル化合物、アダマンタン骨格型シアン酸エステル化合物が好ましく、ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物が特に好ましい。

【0069】

(エポキシ樹脂)

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。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、ピ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、ピ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、ブタジエンなどの二重結合をエポキシ化した化合物、水酸基含有シリコン樹脂類とエピクロルヒドリンとの反応により得られる化合物などが挙げられる。これらのエポキシ樹脂のなかでは、ピフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、多官能フェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂が難燃性、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て用いることができる。

【0070】

(マレイミド化合物)

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使用できる。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

10

20

30

40

50

- 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 - ジフェニルスルフォンビスマレイミド、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、ノボラック型マレイミド、ビフェニルアラルキル型マレイミド、及びこれらマレイミド化合物のプレポリマー、もしくはマレイミド化合物とアミン化合物のプレポリマー等が挙げられるが、特に限定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種以上混合して用いることができる。この中でも、ノボラック型マレイミド化合物、ビフェニルアラルキル型マレイミド化合物が特に好ましい。

10

【0071】

(フェノール樹脂)

フェノール樹脂としては、1分子中に2個以上のヒドロキシ基を有するフェノール樹脂であれば、一般に公知のものを使用できる。その具体例としては、ビスフェノールA型フェノール樹脂、ビスフェノールE型フェノール樹脂、ビスフェノールF型フェノール樹脂、ビスフェノールS型フェノール樹脂、フェノールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック型フェノール樹脂、グリシジルエステル型フェノール樹脂、アラルキルノボラック型フェノール樹脂、ビフェニルアラルキル型フェノール樹脂、クレゾールノボラック型フェノール樹脂、多官能フェノール樹脂、ナフトール樹脂、ナフトールノボラック樹脂、多官能ナフトール樹脂、アントラセン型フェノール樹脂、ナフトレン骨格変性ノボラック型フェノール樹脂、フェノールアラルキル型フェノール樹脂、ナフトールアラルキル型フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂、ビフェニル型フェノール樹脂、脂環式フェノール樹脂、ポリオール型フェノール樹脂、リン含有フェノール樹脂、水酸基含有シリコン樹脂類等が挙げられるが、特に限定されるものではない。これらのフェノール樹脂の中では、ビフェニ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、リン含有フェノール樹脂、水酸基含有シリコン樹脂が難燃性の点で好ましい。これらのフェノール樹脂は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

20

【0072】

(オキセタン樹脂)

オキセタン樹脂としては、一般に公知のものを使用できる。例えば、オキセタン、2 - メチルオキセタン、2, 2 - ジメチルオキセタン、3 - メチルオキセタン、3, 3 - ジメチルオキセタン等のアルキルオキセタン、3 - メチル - 3 - メトキシメチルオキセタン、3, 3 - ジ(トリフルオロメチル)パーフルオキセタン、2 - クロロメチルオキセタン、3, 3 - ビス(クロロメチル)オキセタン、ビフェニル型オキセタン、OXT - 101 (東亜合成製商品名)、OXT - 121 (東亜合成製商品名)等が挙げられるが、特に限定されるものではない。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。

30

【0073】

(ベンゾオキサジン化合物)

ベンゾオキサジン化合物としては、1分子中に2個以上のジヒドロベンゾオキサジン環を有する化合物であれば、一般に公知のものを用いることができる。例えば、ビスフェノールA型ベンゾオキサジンBA - BXZ (小西化学製商品名) ビスフェノールF型ベンゾオキサジンBF - BXZ (小西化学製商品名)、ビスフェノールS型ベンゾオキサジンBS - BXZ (小西化学製商品名)、P - d型ベンゾオキサジン(四国化成工業製商品名)、F - a型ベンゾオキサジン(四国化成工業製商品名)等が挙げられるが、特に限定されるものではない。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。

40

【0074】

50

ができ、その種類は特に限定されない。湿潤分散剤としては、好ましくは、共重合体ベースの湿潤分散剤が用いられ、市販品であってもよい。市販品の具体例としては、以下に限定されないが、ビックケミー・ジャパン(株)製のDisperbyk-110、111、161、180、BYK-W996、BYK-W9010、BYK-W903、BYK-W940などが挙げられる。湿潤分散剤は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0077】

(硬化促進剤)

また、本実施形態の樹脂組成物は、必要に応じて、硬化速度を適宜調節するための硬化促進剤を含有していてもよい。この硬化促進剤としては、シアン酸エステル化合物やエポキシ樹脂等の硬化促進剤とし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、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、オクチル酸マンガン等の有機金属塩類、フェノール、キシレノール、クレゾール、レゾルシン、カテコール、オクチルフェノール、ノニルフェノール等のフェノール化合物、1-ブタノール、2-エチルヘキサノール等のアルコール類、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール等のイミダゾール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、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、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-t-ブチルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシカーボネート等の過酸化物、又はアゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物が挙げられる。硬化促進剤は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0078】

(他の添加剤)

さらに、本実施形態の樹脂組成物は、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、並びに各種添加剤等を併用することができる。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。難燃性化合物の具体例としては、以下に限定されないが、4,4'-ジプロモピ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、メラミン及び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、並びに、シリコン系化合物等が挙げられる。また、各種添加剤としては、以下に限定されないが、例えば、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て用いることができる。

【0079】

(有機溶剤)

なお、本実施形態の樹脂組成物は、必要に応じて、有機溶剤を含有することができる。この場合、本実施形態の樹脂組成物は、上述した各種樹脂成分の少なくとも一部、好ましくは全部が有機溶剤に溶解又は相溶した態様(溶液又はワニス)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。有機溶剤の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレ

10

20

30

40

50

ングリコールモノメチルエーテルアセテート等のセロソルブ系溶媒、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、ヒドロキシイソ酪酸メチル等のエステル系溶媒、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等のアミド類などの極性溶剤類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等の無極性溶剤が挙げられる。これらは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0080】

本実施形態の樹脂組成物は、常法にしたがって調製することができ、本実施形態のシアン酸エステル化合物、及び上述したその他の任意成分を均一に含有する樹脂組成物が得られる方法であれば、その調製方法は特に限定されない。例えば、本実施形態のシアン酸エステル化合物、及び上述したその他の任意成分を溶剤に順次配合し、十分に攪拌することで本実施形態の樹脂組成物を容易に調製することができる。

10

【0081】

なお、樹脂組成物の調製時に、各成分を均一に溶解或いは分散させるための公知の処理（攪拌、混合、混練処理など）を行うことができる。例えば、充填材の均一分散にあたり、適切な攪拌能力を有する攪拌機を付設した攪拌槽を用いて攪拌分散処理を行うことで、樹脂組成物に対する分散性が高められる。上記の攪拌、混合、混練処理は、例えば、ボールミル、ビーズミルなどの混合を目的とした装置、または、公転・自転型の混合装置などの公知の装置を用いて適宜行うことができる。

【0082】

〔硬化物〕

本実施形態の硬化物は、本実施形態の樹脂組成物を硬化させてなるものである。硬化物の製造方法としては、特に限定されないが、例えば、樹脂組成物を溶融又は溶媒に溶解させた後、型内に流し込み、熱や光などを用いて通常条件で硬化させることにより得ることができる。熱硬化の場合、硬化温度は、特に限定されないが、硬化が効率的に進み、かつ得られる硬化物の劣化を防止する観点から、120 から300 の範囲内が好ましい。光硬化の場合、光の波長領域は、特に限定されないが、光重合開始剤等により効率的に硬化が進む100 nmから500 nmの範囲で硬化させることが好ましい。

20

【0083】

本実施形態の樹脂組成物は、プリプレグ、単層樹脂シート、積層樹脂シート、金属箔張積層板、プリント配線板、及び半導体パッケージの構成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を得ることができる。

30

また、支持体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を得ることができる。ここで、溶剤は、20 ~ 150 の温度で1 ~ 90分間乾燥することで除去することができる。

また、本実施形態の樹脂組成物は溶剤を除去した状態（未硬化の状態）で使用することもできるし、必要に応じて半硬化（Bステージ化）の状態にして使用することもできる。

【0084】

〔樹脂シート〕

本実施形態の積層樹脂シートは、支持体と、該支持体の片面又は両面に配された上記樹脂組成物と、を有する。積層樹脂シートの製造方法は、常法にしたがって行うことができ、特に限定されない。例えば、上記の本実施形態の樹脂組成物を溶剤に溶解させた溶液を支持体に塗布し乾燥することで得ることができる。

40

【0085】

ここで用いる支持体としては、特に限定されないが、例えば、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、エチレンテトラフルオロエチレン共重合体フィルム、並びにこれらのフィルムの表面に離型剤を塗布した離型フィルム、ポリイミドフィルム等の有機系のフィルム基材、銅

50

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、これらに特に限定されない。

【0086】

塗布方法としては、例えば、本実施形態の樹脂組成物を溶剤に溶解させた溶液を、パーコーター、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ター等で支持体上に塗布する方法が挙げられる。

【0087】

また、本実施形態の単層樹脂シートは、上記樹脂組成物をシート状に成形してなるものである。単層樹脂シートの製造方法は、常法にしたがって行うことができ、特に限定されない。例えば、上記積層樹脂シートの製法において、本実施形態の樹脂組成物を溶剤に溶解させた溶液を支持体上に塗布して乾燥させた後に、積層樹脂シートから支持体を剥離又はエッチングする方法が挙げられる。なお、蒸気の本実施形態の樹脂組成物を溶剤に溶解させた溶液を、シート状のキャビティを有する金型内に供給し乾燥する等してシート状に成形することで、支持体を用いることなく単層樹脂シート（樹脂シート）を得ることもできる。

10

【0088】

なお、本実施形態の単層樹脂シート又は積層樹脂シートの作製において、溶剤を除去する際の乾燥条件は、特に限定されないが、低温であると樹脂組成物中に溶剤が残り易く、高温であると樹脂組成物の硬化が進行することから、20～170の温度で1～90分間が好ましい。

20

【0089】

また、本実施形態の単層或いは積層シートの樹脂層の厚みは、本実施形態の樹脂組成物の溶液の濃度と塗布厚みにより調整することができ、特に限定されないが、一般的には塗布厚みが厚くなると乾燥時に溶剤が残り易くなることから、0.1～500μmが好ましい。

【0090】

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、基材と、該基材に含浸又は塗布された上記樹脂組成物とを有するものである。本実施形態の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ことでプリプレグを製造する方法であれば、特に限定されない。具体的には、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の乾燥機中で、2～15分程度乾燥させる方法等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の含有量（充填材を含む。）は、20～99質量%の範囲であることが好ましい。

30

【0091】

本実施形態のプリプレグを製造する際に用いられる基材としては、各種プリント配線板材料に用いられている公知のものであってもよい。そのような基材としては、例えば、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、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。基材の形状としては、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等が知られており、これらのいずれであってもよい。基材は、1種を単独で又は2種以上を適宜組み合わせることで用いることができる。織布の中では、特に超開織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、液晶ポリエステル織布は、電気特性の面から好ましい。さらに、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の範囲が好ましい。

40

【0092】

本実施形態の金属箔張積層板は、本実施形態の単層樹脂シート、本実施形態の積層樹脂シート、及び、本実施形態のプリプレグからなる群より選ばれる少なくとも1種と、前記単層樹脂シート、前記積層樹脂シート及び前記プリプレグからなる群より選ばれる少なく

50

とも1種の片面又は両面に配された金属箔と、を有し、前記単層樹脂シート、前記積層樹脂シート及び前記プリプレグからなる群より選ばれる少なくとも1種に含まれる樹脂組成物の硬化物を含むものである。プリプレグを用いる場合の具体例としては、前述のプリプレグ1枚に対して、又はプリプレグを複数枚重ねたものに対して、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作製することができる。ここで用いられる金属箔は、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、圧延銅箔及び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、 $2 \sim 70 \mu\text{m}$ であると好ましく、 $3 \sim 35 \mu\text{m}$ であるとより好ましい。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作製時に用いられる手法を採用できる。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用い、温度 $180 \sim 350$ 、加熱時間 $100 \sim 300$ 分、面圧 $20 \sim 100 \text{kg/cm}^2$ の条件で積層成形することにより本実施形態の金属箔張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、多層板を作製することもできる。多層板の製造方法としては、例えば、上述したプリプレグ1枚の両面に $35 \mu\text{m}$ の銅箔を配置し、上記条件にて積層形成した後、内層回路を形成し、この回路に黒化処理を実施して内層回路板を形成する。さらに、この内層回路板と上記のプリプレグとを交互に1枚ずつ配置し、さらに最外層に銅箔を配置して、上記条件にて好ましくは真空下で積層成形する。こうして、多層板を作製することができる。

10

【0093】

20

本実施形態の金属箔張積層板は、更にパターン形成することにより、プリント配線板として好適に用いることができる。プリント配線板は、常法に従って製造することができ、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、上述した金属箔張積層板を用意する。次に、金属箔張積層板の表面にエッチング処理を施して内層回路を形成することにより、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施し、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る。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。さらに、外層回路用の金属箔にエッチング処理を施して外層回路を形成することで、プリント配線板が製造される。

30

【0094】

上記の製造例で得られるプリント配線板は、絶縁層と、この絶縁層の片面又は両面に形成された導体層とを有し、絶縁層が上述した本実施形態の樹脂組成物を含む構成となる。例えば、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積層板の樹脂組成物の層（本実施形態の樹脂組成物からなる層）が、本実施形態の樹脂組成物を含む絶縁層を構成するものとすることができる。

40

【0095】

〔封止用材料〕

本実施形態の封止用材料は、本実施形態の樹脂組成物を含む。封止用材料の製造方法としては、一般に公知の方法を適宜適用でき、特に限定されない。例えば、上記した樹脂組成物と、封止材料用途で一般的に用いられる各種公知の添加剤或いは溶媒等を、公知のミキサーを用いて混合することで封止用材料を製造することができる。なお、混合の際の、シアン酸エステル化合物、各種添加剤、溶媒の添加方法は、一般に公知の方法を適宜適用でき、特に限定されない。

【0096】

〔繊維強化複合材料〕

50

本実施形態の繊維強化複合材料は、本実施形態の樹脂組成物と、強化繊維とを含む。強化繊維としては、一般的に公知のものを用いることができ、特に限定されない。その具体例としては、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、球状ガラス等のガラス繊維、炭素繊維、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が挙げられる。強化繊維の形態や配列については、特に限定されず、織物、不織布、マット、ニット、組み紐、一方向ストランド、ロービング、チョップド等から適宜選択できる。また、強化繊維の形態としてプリフォーム（強化繊維からなる織物基布を積層したもの、又はこれをステッチ系により縫合一体化したもの、あるいは立体織物や編組物などの繊維構造物）を適用することもできる。

10

【0097】

これら繊維強化複合材料の製造方法としては、一般に公知の方法を適宜適用でき、特に限定されない。その具体例としては、リキッド・コンポジット・モールディング法、レジソ・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、ブルトレーション法等が挙げられる。このなかでも、リキッド・コンポジット・モールディング法の一つであるレジソ・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、ハニカムコア等、プリフォーム以外の素材を成型型内に予めセットしておくことができることから、種々の用途に対応可能であるため、比較的、形状が複雑な複合材料を短時間で大量生産する場合に好ましく用いられる。

【0098】

20

〔接着剤〕

本実施形態の接着剤は、本実施形態の樹脂組成物を含む。接着剤の製造方法としては、一般に公知の方法を適宜適用でき、特に限定されない。例えば、上記した樹脂組成物と、接着剤用途で一般的に用いられる各種公知の添加剤或いは溶媒等を、公知のミキサーを用いて混合することで接着剤を製造することができる。なお、混合の際の、シアン酸エステル化合物、各種添加剤、溶媒の添加方法は、一般に公知の方法を適宜適用でき、特に限定されない。

【実施例】

【0099】

以下、本実施形態を実施例及び比較例を用いてより具体的に説明する。本実施形態は、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

30

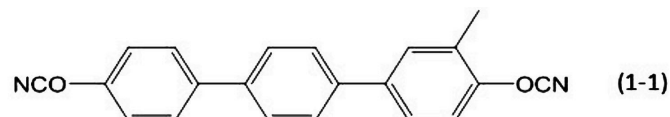
【0100】

〔実施例1〕ターフェニル型シアン酸エステル化合物（以下、TPMeCNと略記する。）の合成

下記式（1-1）で表されるTPMeCNを後述のようにして合成した。

【0101】

〔化21〕



40

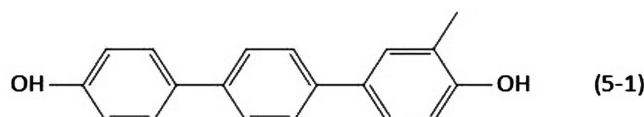
【0102】

<TPMeCNの合成>

下記式（5-1）で表されるTPMeOH₂37g及びトリエチルアミン164.3g（1.62mol）（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1540gに溶解させ、これを溶液1とした。

【0103】

〔化22〕



50

【0104】

上記式(5-1)で表されるヒドロキシ置換芳香族化合物は、次のようにして合成した。

窒素吹き込み口及び滴下ロートを備えた1L四口フラスコに、フェノール100gと35%塩酸16.0gを仕込み、攪拌しつつ液温を55℃まで昇温した。次いで、別途加熱調製した4-(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサノン38.2gとフェノール94.0gの混合溶液を3時間かけて滴下し、滴下後55℃で4時間攪拌した。反応終了後、55℃において反応混合物を攪拌しながら、16%水酸化ナトリウム水溶液39.1gを加えて中和した。さらに、トルエン190gを加えた後、析出した結晶を室温で吸引る過後、乾燥させて1,4,4-トリス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンを得た。 10

上記で得られた1,4,4-トリス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサノン49.7gを300mL四口フラスコに仕込み、48%水酸化ナトリウム水溶液0.3gとテトラエチレングリコール26.0gをフラスコ内へ加えた。フラスコ内を窒素置換した後、反応容器内を圧力50mmHgまで減圧し、210℃に加熱しておよそ4時間、熱分解反応を行った。反応終了は留出物の留出がなくなった時点を終点とした。反応終了後、得られた反応混合物に50%酢酸水溶液を加えて中和後、オイル状の含水混合物66.0gを得た。

上記オイル状の含水混合物66.0gにp-メチルスチレン60.0gおよび5%パラジウム/カーボン担持触媒(50質量%含水品)3.5gを追加で添加した。反応器内を窒素置換した後、温度165℃に昇温して、攪拌下に3時間反応させた。 20

上記反応の終了後、得られた反応混合物にジメチルホルムアミド50gを加えた後、この混合物からパラジウム担持触媒を濾別した。溶媒を蒸留により溜去し、メタノールを加えて残渣を溶解させた後、水を加えた。晶析濾過後、得られた固体を乾燥させて4,4"-ジヒドロキシ-3"-メチルターフェニル29.7gを白色結晶として得た。

【0105】

塩化シアン249.5g(4.06mol)(ヒドロキシ基1モルに対して2.5モル)、ジクロロメタン453.3gを、攪拌下、液温-7~-1℃に保ちながら、溶液1を180分かけて注下した。溶液1注下終了後、同温度にて30分攪拌した後、トリエチルアミン230.0g(2.27mol)(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230gに溶解させた溶液(溶液2)を120分かけて注下した。溶液2注下終了後、同温度にて30分攪拌して反応を完結させた。 30

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0.15N塩酸2Lにより洗浄した後、水2Lで4回洗浄した。水洗4回目の廃水の電気伝導度は45μS/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。

水洗後の有機相を減圧下で濃縮し、90℃で1時間濃縮乾固させて、薄橙色の固体305gを得た。得られた固体を、メチルエチルケトン(MEK)435g、テトラヒドロフラン430g及びn-ヘキサン113gに80℃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1L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TPMeCN(薄橙色結晶)86gを得た。得られたシアン酸エステル化合物TPMeCNのIRスペクトルは2237cm⁻¹及び2283cm⁻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1に示す。 40

【0106】

<硬化性樹脂組成物の調製及び硬化物の作成>

[実施例2]

実施例1で得られたシアン酸エステル化合物TPMeCN100質量部とオクチル酸亜鉛(日本化学産業株式会社製、商品名「ニッカオクチックス亜鉛」、金属含有量18%)0.05質量部とを加熱熔融して、硬化性樹脂組成物を得た。

得られた硬化性樹脂組成物を金型に充填し、真空熱プレス(220℃、90分間、プレス 50

圧力 2 MP a) により硬化物 (3 0 mm x 9 0 mm x 厚さ 1 mm) を作製した。

【 0 1 0 7 】

[実施例 3]

真空プレス (1 6 5 、 1 8 0 分間、プレス圧力 3 MP a) により硬化させたこと以外は、実施例 2 と同様にして硬化物を得た。

【 0 1 0 8 】

[比較例 1]

T P M e C N を 1 0 0 質量部用いる代わりに、2 , 2 - ビス (4 - シアマトフェニル) プロパン (三菱ガス化学株式会社製、T A と略記) を 1 0 0 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。

10

【 0 1 0 9 】

[比較例 2]

T P M e C N を 1 0 0 質量部用いる代わりに、1 , 1 - ビス (4 - シアマトフェニル) エタン (三菱ガス化学株式会社製、E - C N と略記) を 1 0 0 質量部用いた以外は、実施例 2 と同様にして硬化性物を得た。

【 0 1 1 0 】

< 硬化物の評価 >

上記のようにして得られた各硬化物について、熱伝導率の測定を行った。

【 0 1 1 1 】

< 硬化物の熱伝導率 >

20

得られた硬化物の熱拡散係数は、1 c m 角の大きさに加工した硬化物をキセノンフラッシュ法熱拡散率測定装置 (N E T Z S C H 製、L F A 4 4 7 N a n o F l a s h) 中の試料ホルダにセットし、2 5 、大気中の条件下で測定を行うことによって求めた。

硬化物の比熱は、D S C (セイコーインスツル株式会社製、E X S T A R 6 0 0 0 D S C 6 2 2 0) を用い、J I S K 7 1 2 3 (プラスチックの比熱容量測定方法) に従って求めた。

硬化物の密度は、水中置換法により、密度測定機 (メトラー・トレド株式会社製、M S - D N Y - 4 3) を用いて求めた。

求めた熱拡散係数、比熱、密度から、硬化物の熱伝導率を下記式により求めた。

【 0 1 1 2 】

30

式： $\lambda = \frac{k}{L} \cdot C_p \cdot \rho$

(λ : 熱伝導率 (W / m · K)、 k : 熱拡散係数 (m² / s)、 C_p : 比熱 (J / g · K)、 ρ : 密度 (k g / m³))

【 0 1 1 3 】

測定結果は、下記の表 1 に示されるとおりであった。

【 0 1 1 4 】

【 表 1 】

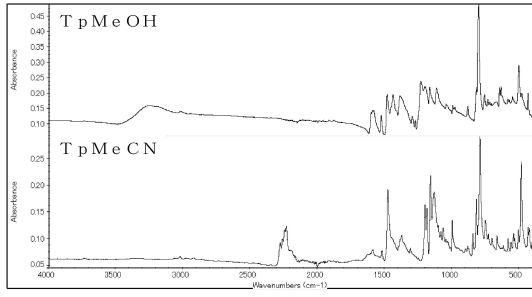
		実施例2	実施例3	比較例1	比較例3
硬化物物性	熱伝導率[W/m·K]	0.26	0.26	0.20	0.23

【 0 1 1 5 】

40

表 1 から明らかなように、本実施形態に係るシアン酸エステル化合物 (T P M e C N) 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 (T A、E - C N) を用いたものに比して、優れた熱伝導性を有することが確認された。

【 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 9 J 161/04	(2006.01)	C 0 9 J 179/04	C
C 0 9 J 163/00	(2006.01)	C 0 9 J 139/04	
C 0 9 J 171/12	(2006.01)	C 0 9 J 161/04	
C 0 8 G 73/06	(2006.01)	C 0 9 J 163/00	
C 0 8 J 5/24	(2006.01)	C 0 9 J 179/04	Z
C 0 8 L 79/04	(2006.01)	C 0 9 J 171/12	
C 0 8 K 7/02	(2006.01)	C 0 8 G 73/06	
B 3 2 B 15/08	(2006.01)	C 0 8 J 5/24	C E Z
B 3 2 B 27/20	(2006.01)	C 0 8 L 79/04	Z
H 0 5 K 1/03	(2006.01)	C 0 8 K 7/02	
		B 3 2 B 15/08	1 0 5 A
		B 3 2 B 27/20	Z
		H 0 5 K 1/03	6 3 0 H
		H 0 5 K 1/03	6 1 0 H

(72)発明者 染谷 昌男

東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内

(72)発明者 安田 祥宏

新潟県新潟市北区太夫浜新割 1 8 2 番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟研究所内

(72)発明者 片桐 誠之

新潟県新潟市北区太夫浜新割 1 8 2 番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟研究所内

審査官 松澤 優子

(56)参考文献 特開 2 0 1 6 - 0 3 4 9 9 7 (J P , A)

特開 2 0 1 6 - 1 3 8 2 7 6 (J P , A)

国際公開第 2 0 1 2 / 0 5 7 1 4 4 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 7 C

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)

(54)【発明の名称】シアン酸エステル化合物、シアン酸エステル化合物の製造方法、樹脂組成物、硬化物、単層樹脂シート、積層樹脂シート、プリプレグ、金属箔張積層板、プリント配線板、封止用材料、繊維強化複合材料及び接着剤