(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
2019年10月17日(17.10.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/198550 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 261/02 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01) *C09J 179/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2019/014415

(22) 国際出願日： 2019年4月1日(01.04.2019)

(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 2018-075646 2018年4月10日(10.04.2018) 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: 中西 講平 (**NAKANISHI, Kohei**); 〒1258601 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 東京テクノパーク内 Tokyo (JP). 片桐 俊介 (**KATAGIRI, Shunsuke**); 〒1258601 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 東京テクノパーク内 Tokyo (JP).

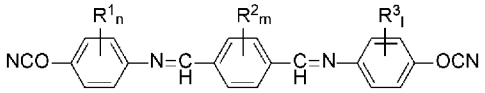
(74) 代理人: 稲葉 良幸, 外(**INABA, Yoshiyuki** et al.); 〒1066123 東京都港区六本木６－１０－１ 六本木ヒルズ森タワー２３階 ＴＭＩ総合法律事務所 Tokyo (JP).

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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,

(54) **Title:** CYANIC ACID ESTER COMPOUND AND METHOD FOR PRODUCING SAME, RESIN COMPOSITION, CURED ARTICLE, SINGLE-LAYER RESIN SHEET, LAMINATED RESIN SHEET, PREPREG, METAL-FOIL-CLAD LAMINATED PLATE, PRINTED WIRING BOARD, SEALING MATERIAL, FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL, AND ADHESIVE AGENT

(54) 発明の名称： シアン酸エステル化合物、及びその製造方法、樹脂組成物、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



(1)

(57) **Abstract:** Provided are: a cyanic acid ester compound which can exhibit excellent heat conductivity; a method for producing the cyanic acid ester compound; a resin composition; a cured article; a single-layer resin sheet; a laminated resin sheet; a prepreg; a metal-foil-clad laminated plate; a printed wiring board; a sealing material; a fiber-reinforced composite material; and an adhesive agent. The cyanic acid ester compound according to the present invention is represented by formula (1). In formula (1), R^1, R^2 and R^3 independently represent a monovalent substituent and independently represent a hydrogen atom, a linear or branched alkyl group having 1 to 6 carbon atoms, or a halogen atom, wherein the case where each of R^1, R^2 and R^3 is a hydrogen atom is excluded; and n, m and l independently represent an integer of 0 to 4.

WO 2019/198550 A1

［続葉有］

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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：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、繊維強化複合材料及び接着剤を提供する。本発明のシアン酸エステル化合物は、下記式（１）で表される。 式（１）中、Ｒ^{1}、Ｒ^{2}及びＲ^{3}は１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岐状のアルキル基、又はハロゲン原子を示す。但し、Ｒ^{1}、Ｒ^{2}及びＲ^{3}の全てが水素原子である場合を除く。ｎ、ｍ及びｌは各々独立に０～４の整数を示す。

明　細　書

発明の名称 ：

シアン酸エステル化合物、及びその製造方法、樹脂組成物、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

技術分野

[0001] 本発明は、シアン酸エステル化合物、及びその製造方法、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、並びに接着剤に関する。

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、及び高めっきピール強度等の特性が挙げられる。

[0003] 従来、耐熱性や電気特性に優れるプリント配線板用樹脂として、シアン酸エステル化合物が知られており、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。例えば、プリント配線板のような絶縁材料や、その他の樹脂シートとしたとき、これらの熱伝導率が十分でないと、放熱性が要求される用途には適用し難い。

[0006] 本発明は、前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

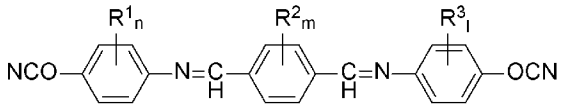
[0007] 本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討した。その結果、特定構造を有するシアン酸エステル化合物により、前記課題が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[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。

[0009] [化1]



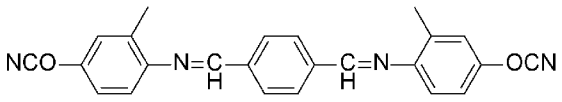
（１）

[0010] （式（１）中、Ｒ[1]、Ｒ[2]及びＲ[3]は１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岐状のアルキル基、又はハロゲン原子を示す。但し、Ｒ[1]、Ｒ[2]及びＲ[3]の全てが、水素原子である場合を除く。ｎ、ｍ及びｌは、各々独立に、０～４の整数を示す。）。

[0011] ［２］

前記式（１）で表されるシアン酸エステル化合物が、下記式（２）で表される、［１］に記載のシアン酸エステル化合物。

[0012] [化2]

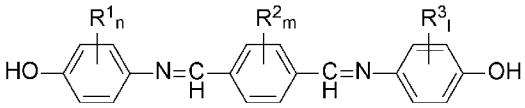


（２）

[0013] ［３］

下記式（３）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、［１］又は［２］に記載のシアン酸エステル化合物。

[0014] [化3]



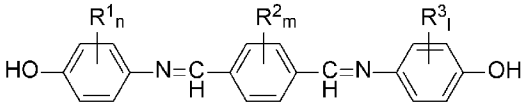
（３）

[0015] （式（３）中、Ｒ[1]、Ｒ[2]及びＲ[3]は１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岐状のアルキル基、又はハロゲン原子を示す。但し、Ｒ[1]、Ｒ[2]及びＲ[3]の全てが、水素原子である場合を除く。ｎ、ｍ及びｌは、各々独立に、０～４の整数を示す。）。

[0016] ［４］

下記式（３）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を含む、下記式（１）で表されるシアン酸エステル化合物の製造方法。

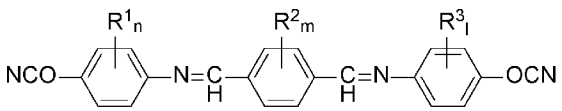
[0017] [化4]



（３）

[0018] （式（３）中、Ｒ[1]、Ｒ[2]及びＲ[3]は１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岐状のアルキル基、又はハロゲン原子を示す。但し、Ｒ[1]、Ｒ[2]及びＲ[3]の全てが、水素原子である場合を除く。ｎ、ｍ及びｌは、各々独立に、０～４の整数を示す。）。

[0019] [化5]



（１）

[0020] （式（１）中、Ｒ^{1}、Ｒ^{2}及びＲ^{3}は１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岐状のアルキル基、又はハロゲン原子を示す。但し、Ｒ^{1}、Ｒ^{2}及びＲ^{3}の全てが、水素原子である場合を除く。ｎ、ｍ及びｌは、各々独立に、０～４の整数を示す。）。

[0021] ［５］

［１］～［３］のいずれかに記載のシアン酸エステル化合物を含む、樹脂組成物。

［６］

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、［５］に記載の樹脂組成物。

［７］

充填材を更に含む、［５］又は［６］に記載の樹脂組成物。

［８］

シート状成形体用である、［５］～［７］のいずれかに記載の樹脂組成物。

［９］

［５］～［８］のいずれかに記載の樹脂組成物を含む、硬化物。

［１０］

［５］～［８］のいずれかに記載の樹脂組成物を含む、単層樹脂シート。

[0022] ［１１］

支持体と、前記支持体の片面又は両面に配された、［５］～［８］のいずれかに記載の樹脂組成物を含む層と、を備える、積層樹脂シート。

［１２］

基材と、前記基材に含浸又は塗布された、［５］～［８］のいずれかに記載の樹脂組成物と、を含む、プリプレグ。

［１３］

［１０］に記載の単層樹脂シート、［１１］に記載の積層樹脂シート、及

び［１２］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種を含む層と、前記層の片面又は両面に配された金属箔と、を有し、前記層が、前記樹脂組成物の硬化物を含む、金属箔張積層板。

［１４］

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、［５］～［８］のいずれかに記載の樹脂組成物を含む、プリント配線板。

［１５］

［５］～［８］のいずれかに記載の樹脂組成物を含む、封止用材料。

[0023] ［１６］

［５］～［８］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。

［１７］

［５］～［８］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

[0024] 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。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]図１は、実施例１で得られたシアン酸エステル化合物（ＴＡＭ－ＣＮ）の^{1}Ｈ－ＮＭＲのチャートである。

発明を実施するための形態

[0026] 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。

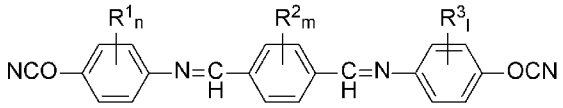
本明細書における「（メタ）アクリル」とは「アクリル」及びそれに対応する「メタクリル」の両方を意味する。「（メタ）アクリレート」とは「ア

クリレート」及びそれに対応する「メタクリレート」の両方を意味する。

[0027] ［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、アゾメチン型の構造を有する。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。

[0028] [化6]



（１）

[0029] 前記式（１）中、Ｒ[1]、Ｒ[2]及びＲ[3]は１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岐状のアルキル基、又はハロゲン原子を示す。但し、本実施形態において、Ｒ[1]、Ｒ[2]及びＲ[3]の全てが、水素原子である場合を除く。

炭素数１～６の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、特に限定されず、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基及びｔｅｒｔ－ブチル基が挙げられる。これらの中でも、優れた熱伝導性に加えて、低吸水性、溶媒に対する良好な溶解性、低融点、他の樹脂との良好な相溶性、及び低溶融粘度を発現することから、炭素数１～４のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル及びｉ－プロピル基がより好ましく、メチル基及びエチル基であることが更に好ましい。

[0030] ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。

前記式（１）中、ｎ、ｍ及びｌは、各々独立に、０～４の整数を示し、各々独立に、０～３の整数であることが好ましく、各々独立に、０～２の整数であることがより好ましい。優れた熱伝導性に加えて、低吸水性、溶媒に対する良好な溶解性、低融点、他の樹脂との良好な相溶性及び低溶融粘度が得られる点から、ｎ及びｌが、各々独立に、１～２の整数であり、ｍが０であることが更に好ましく、ｎ及びｌが、各々独立に、１であり、ｍが０である

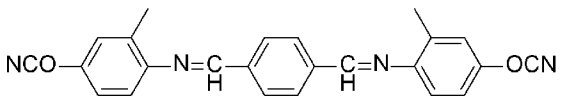
ことが更により好ましい。但し、Ｒ[1]、Ｒ[2]及びＲ[3]の全てが０である場合を除く。

Ｒ[1]、Ｒ[2]及びＲ[3]は、各々独立に、それらの位置は特に限定されないが、Ｒ[1]及びＲ[3]のうち少なくとも１つの基が、イミンに対してオルト位にあることが好ましく、Ｒ[1]及びＲ[3]の両方共に、イミンに対してオルト位にあることが、より優れた熱伝導性に加えて、低吸水性、溶媒に対する良好な溶解性、低融点、他の樹脂との良好な相溶性及び低溶融粘度が得られることから、より好ましい。

Ｒ[1]及びＲ[3]は、メチル基及び／又はエチル基であり、Ｒ[2]が全て水素原子であることが、より優れた熱伝導性に加えて、低吸水性、溶媒に対する良好な溶解性、低融点、他の樹脂との良好な相溶性、及び低溶融粘度が得られることから好ましい。

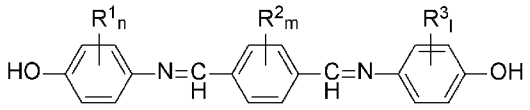
[0031] 本実施形態のシアン酸エステル化合物は、より良好な熱伝導率に加えて、低吸水性、溶媒に対するより良好な溶解性、低融点、他の樹脂とのより良好な相溶性及び低溶融粘度を発現する観点から、下記式（２）で表されることが好ましい。また、本実施形態のシアン酸エステル化合物は、より良好な熱伝導率に加えて、低吸水性、溶媒に対するより良好な溶解性、低融点、他の樹脂とのより良好な相溶性及び低溶融粘度を発現する観点から、下記式（３）で表されるヒドロキシ置換芳香族化合物のシアネート化物であることも好ましい。

[0032] [化7]



（２）

[0033] [化8]



（３）

[0034] 前記式（３）中、Ｒ[1]、Ｒ[2]及びＲ[3]は１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岐状のアルキル基、又はハロゲン

原子を示す。但し、R^1、R^2及びR^3の全てが、水素原子である場合を除く。ｎ、ｍ及びｌは、各々独立に、０～４の整数を示す。

なお、R^1、R^2、R^3、炭素数１～６の直鎖状、及び分岐状のアルキル基、ハロゲン原子、ｎ、ｍ及びｌについては、前記と同じである。

[0035] ［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、前記式（３）で表される、アゾメチン型のヒドロキシ置換芳香族化合物をシアネート化して、前記式（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。また、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、前記式（３）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、前記式（２）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。

[0036] （前記式（３）で表されるヒドロキシ置換芳香族化合物の合成方法）

前記式（３）で表されるヒドロキシ置換芳香族化合物は、特に限定されないが、例えば、次の合成方法によりシッフ結合（シッフ塩基）を生成させて得ることができる。すなわち、前記式（３）で表されるヒドロキシ置換芳香族化合物は、置換及び非置換のテレフタルアルデヒドと、アミノフェノール系化合物とを反応させて得ることができる。

置換及び非置換のテレフタルアルデヒドとしては、特に限定されず、例えば、テレフタルアルデヒド、２－フルオロテレフタルアルデヒド、２，５－ビス（トリフルオロメチル）テレフタルアルデヒド、２－クロロテレフタルアルデヒド、２，５－ビス（トリクロロメチル）テレフタルアルデヒド、２，３，５，６－テトラフルオロテレフタルアルデヒド、２，３，５，６－テトラクロロテレフタルアルデヒド、２－メチルテレフタルアルデヒド、２，５－ジメチルテレフタルアルデヒド、及び２，３，５，６－テトラメチルテレフタルアルデヒド等が挙げられる。これらの置換若しくは非置換のテレフタルアルデヒドは、必要に応じて、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。これらの中でも、より良好な熱伝導率を発現で

き、反応性が高く、溶剤溶解性にも優れ、商業的にも入手しやすい観点から、テレフタルアルデヒドが好ましい。

アミノフェノール系化合物としては、特に限定されず、例えば、ｐ－アミノフェノール、ｐ－アミノクレゾール、ｐ－アミノキシレノール、ｐ－アミノフルオロフェノール、及びｐ－アミノクロロフェノール等が挙げられる。これらのアミノフェノールは、必要に応じて、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。これらの中でも、より良好な熱伝導率を発現でき、反応性が高く、溶剤溶解性にも優れ、商業的にも入手しやすい観点から、ｐ－アミノクレゾールが好ましく、４－アミノ－ｍ－クレゾールがより好ましい。

前記式（２）で表されるシアン酸エステル化合物を合成する場合、出発原料として、テレフタルアルデヒドと、４－アミノ－ｍ－クレゾールを選択する。

[0037] 前記合成に際しては、種々公知の合成用溶媒、及び合成用触媒を使用することができる。

溶媒としては、特に限定されず、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、及びＮ－メチル－２－ピロリドン等のアミド類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、及びイソホロン等のケトン類；γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン、δ－バレロラクトン、γ－カプロラクトン、ε－カプロラクトン、α－メチル－γ－ブチロラクトン、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、及び酢酸ブチル等のエステル類；メタノール、エタノール、及びプロパノール等の炭素数１～１０の脂肪族アルコール類；フェノール、及びクレゾール等の芳香族基含有フェノール類；ベンジルアルコール等の芳香族基含有アルコール類；エチレングリコール、及びプロピレングリコール等のグリコール類、又はそれらのグリコール類と、メタノール、エタノール、ブタノール、ヘキサノール、オクタノール、ベンジルアルコール、フェノール、及びクレゾール等とのモノエーテルもしくはジエーテル、又はこれらのモノエー

テルのエステル類等のグリコールエーテル類；ジオキサン、及びテトラヒドロフラン等の環状エーテル類；エチレンカーボネート、及びプロピレンカーボネート等の環状カーボネート類；脂肪族及びトルエン、及びキシレン等の芳香族炭化水素類；ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒が挙げられる。これらの溶媒は、必要に応じて、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。

[0038] 触媒としては、特に限定されず、例えば、塩化亜鉛、塩化スズ、塩化鉄、チタンイソプロポキサイド、及び三フッ化ホウ素などのルイス酸、水酸化カリウム及び水酸化ナトリウムなどの塩基性化合物が挙げられる。これらの触媒は、必要に応じて、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。

[0039] 合成は、シッフ結合を生成させる公知の合成方法を用いることができ、特に限定されないが、例えば、溶媒中で、通常、常温～約２００℃の温度下、好ましくは約５０℃～約１６０℃の温度下にて、通常２～７２時間程度反応させることにより行うことができる。また、合成は、窒素、ヘリウム、及びアルゴンなどの不活性ガスの雰囲気下で行うことが好ましい。

置換若しくは非置換のテレフタルアルデヒドとアミノフェノール系化合物との配合割合は、特に限定されないが、例えば、アミノフェノール系化合物を１モルあたり、置換若しくは非置換のテレフタルアルデヒドを通常０．５～１．５モルであり、好ましくは０．７～１．３モルである。

[0040] （シアネート化工程）

次に、前記のようにして得られた式（３）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。

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、前記式（１）で表される構造を有するシアン酸エステル化合物、好ましくは前記式（２）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。例えば、前記式（３）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、前記式（１）で表される構造を有する

シアン酸エステル化合物、好ましくは前記式（２）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。

[0041] シアネート化方法は、特に限定されず、公知の方法を適用することができる。例えば、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、あるいは、ハロゲン化シアンと３級アミンを併注滴下する方法（特許第３３１９０６１号明細書参照）、連続プラグフロー方式で、ヒドロキシ置換芳香族化合物、トリアルキルアミン及びハロゲン化シアンを反応させる方法（特許第３９０５５５９号明細書参照）、ヒドロキシ置換芳香族化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。

[0042] 以下、ヒドロキシ置換芳香族化合物とハロゲン化シアンとを、溶媒中で、塩基性化合物の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。

[0043] 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、特に限定されず、例えば、（Ａ）撹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）撹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ことが好ましい。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。

[0044] 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。

[0045] 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ル基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。

前記範囲とする場合、シアン酸エステル化合物の収率が高まる傾向にある。

[0046] 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、及びシクロペンタノンなどのケトン系溶媒；ｎ－ヘキサン、シクロヘキサン、及びイソオクタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、及び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、及びテトラエチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル系溶媒；ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン、及びブロモベンゼンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒；メタノール、エタノール、イソプロパノール、メチルソルソルブ、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコール系溶媒；Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルピロリドン、１，３－ジメチル－２－イミダゾリドン、及びジメチルスルホキシドなどの非プロトン性極性溶媒；アセトニトリル、及びベンゾニトリルなどのニトリル系溶媒；ニトロメタン、及びニトロベンゼンなどのニトロ系溶媒；酢酸エチル、及び安息香酸エチルなどのエステル系溶媒；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。

[0047] 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、有機塩基及び無機塩基のいずれでも用いることができ、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。

[0048] 有機塩基としては、特に限定されないが、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ－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、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。

[0049] 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０．１～８．０モルであり、より好ましくは１．０～３．５モルである。

前記範囲とする場合、シアン酸エステル化合物の収率が高まる傾向にある。

[0050] 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、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。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。

[0051] 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モルであり、より好ましくは１．０～３．５モルである。

前記範囲とする場合、シアン酸エステル化合物の収率が高まる傾向にある。

[0052] 本実施形態の反応において、塩基性化合物は、前記したとおり、溶媒に溶解させた塩基性化合物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。

[0053] 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質量部であり、より好ましくは０．

５～５０質量部である。

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質量部であり、より好ましくは０．２５～５０質量部である。

[0054] 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。例えば、アセトン、メチルエチルケトン、及びメチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒；ベンゼン、トルエン、及びキシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒；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、及びテトラエチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル系溶媒；ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン、及びブロモベンゼンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒；メタノール、エタノール、イソプロパノール、メチルソルソルブ、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコール系溶媒；Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルピロリドン、１，３－ジメチル－２－イミダゾリドン、及びジメチルスルホキシドなどの非プロトン性極性溶媒；アセトニトリル、及びベンゾニトリルなどのニトリル系溶媒；ニトロメタン、及びニトロベンゼンなどのニトロ系溶媒；酢酸エチル、及び安息香酸エチルなどのエステル系溶媒；シクロヘキサンなどの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。

[0055] 塩基性化合物を溶解させる水は、該塩基性化合物が無機塩基の場合に好ましく用いられ、特に限定されず、水道水であっても、蒸留水であっても、脱イオン水であってもよい。効率良く目的とするシアン酸エステル化合物を得る観点から、不純物の少ない蒸留水、及び脱イオン水が好ましい。

[0056] 塩基性化合物溶液に用いる溶媒が水の場合、界面活性剤として触媒量の有機塩基を用いることが、より十分な反応速度を確保する観点から好ましい。

中でも副反応の少ない３級アミンが好ましい。３級アミンとしては、アルキルアミン、アリールアミン、及びシクロアルキルアミンの何れであってもよい。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。

[0057] 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。

[0058] 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物、及びジアルキルシアノアミド等の副生物の生成、反応液の凝結、及びハロゲン化シアンとして塩化シアン又は臭化シアンを用いる場合は塩化シアン又は臭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。

[0059] 本実施形態におけるシアネート化工程における反応時の圧力は、特に限定されず、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、及び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撹拌させることが好ましい。

[0060] 反応条件を前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。

[0061] シアネート化工程における、反応の進行度は、例えば、液体クロマトグラフィー又はＩＲ（赤外吸収）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、例えば、ガスクロマトグラフィーで分析することができる。

[0062] 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。例えば、反応液からシアン酸エステル化合物を含む有機溶媒相を分取し、水洗後、濃縮、沈殿化又は晶析、あるいは、水洗後、溶媒置換すればよい。洗浄の際には、過剰のアミン類を除去するため、希薄塩酸などの酸性水溶液を用いる方法も採用できる。十分に洗浄された反応液から水分を除去するために、硫酸ナトリウムや硫酸マグネシウムなどを用いた一般的な方法により乾燥することができる。濃縮、及び溶媒置換の際には、シアン酸エステル化合物の重合を抑えるため、減圧下、９０℃以下の温度に加熱して有機溶媒を留去する。沈殿化又は晶析の際には、溶解度の低い溶媒を用いることができる。例えば、エーテル系の溶剤やヘキサン等の炭化水素系溶剤又はアルコール系溶剤を反応溶液に滴下、又は逆注下する方法を採用することができる。得られた粗生成物を洗浄するために、反応液の濃縮物や沈殿した結晶をエーテル系の溶剤やヘキサン等の炭化水素系溶剤、又はアルコール系の溶剤で洗浄する方法を採用することができる。反応溶液を濃縮して得られた結晶を再度溶解させた後、再結晶させることもできる。また、晶析は、反応液を単純に濃縮又は冷却することで行ってもよい。

[0063] 得られたシアン酸エステル化合物は、ＮＭＲ（核磁気共鳴分析）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、例えば、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、例えば、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、例えば、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、例えば、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。

[0064] ［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。本実施形態において、より優れた熱伝導性を得る観点から、樹脂組成物中における本実施形態のシアン酸エステル化合物の含有量は、５質量％以上であることが好ましく、より好ましくは１０質量％以上である。本実施形態のシアン酸エステル化合物の含有量の上限は特に限定されないが、例えば、１００質量％である。

[0065] 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種以上を更に含むことができる。以下、これらの各成分について説明する。

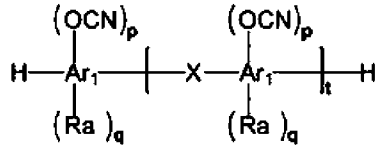
[0066] （他のシアン酸エステル化合物）

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、及びめっき密着性等に優れた

特性を有する。

[0067] 他のシアン酸エステル化合物の例としては、特に限定されないが、下記式（４）で表されるものが挙げられる。

[0068] [化9]



（４）

[0069] 前記式（４）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いてもよい。前記芳香環としては、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１～６のアルケニル基、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は平均繰り返し数を示し、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－Ｎ－Ｒ－Ｎ－（ここでＲは有機基を示す。））、カルボニル基（－ＣＯ－）、カルボキシ基（－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－）、カルボニルジオキサイド基（－ＯＣ（＝Ｏ）Ｏ－）、スルホニル基（－ＳＯ$_2$－）、２価の硫黄原子又は２価の酸素原子のいずれかを示す。

[0070] 前記式（４）のＲａにおけるアルキル基は、直鎖もしくは分岐の鎖状構造、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。

前記式（４）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；シアノ基等で置換されていてもよい。

アルキル基としては、特に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、１－エチルプロピル基、２，２－ジメチルプロピル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、及びトリフルオロメチル基が挙げられる。

アルケニル基としては、特に限定されないが、例えば、ビニル基、（メタ）アリル基、プロペニル基、ブテニル基、及びヘキセニル基が挙げられる。

アリール基としては、特に限定されないが、例えば、フェニル基、キシリル基、メシチル基、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。

アルコキシル基としては、特に限定されないが、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。

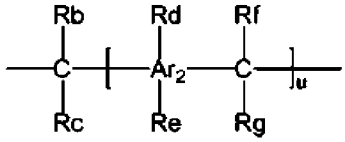
前記式（４）のＸにおける炭素数１～５０の２価の有機基としては、特に限定されないが、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、ジメチルメチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、トリメチルシクロヘキシレン基、ビフェニルイルメチレン基、ジメチルメチレン－フェニレン－ジメチルメチレン基、フルオレンジイル基、及びフタリドジイル基が挙げられる。前記２価の有機基中の水素原子は、フッ素原子、及び塩素原子等のハロゲン原子、メトキシ基、及びフェノキシ基等のアルコキシル基、シアノ基等で置換されていてもよい。

前記式（４）のＸにおける窒素数１～１０の２価の有機基としては、特に

限定されないが、例えば、－Ｎ－Ｒ－Ｎ－で表される基、イミノ基、及びポリイミド基が挙げられる。

[0071] また、前記式（４）中のＸの有機基として、例えば、下記式（５）、又は下記式（６）で表される構造が挙げられる。

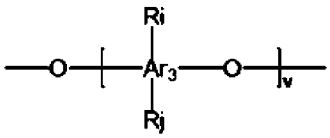
[0072] [化10]



（５）

[0073] 前記式（５）中、Ａｒ$_2$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いてもよい。前記芳香環としては、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。

[0074] [化11]

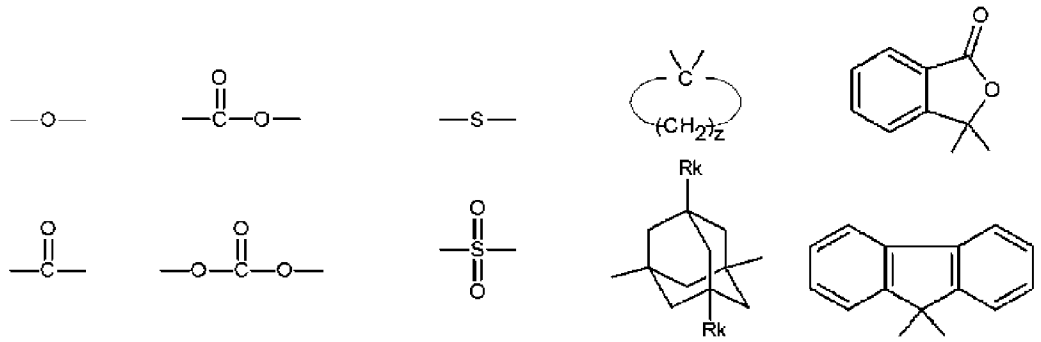


（６）

[0075] 前記式（６）中、Ａｒ$_3$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いてもよい。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。

[0076] 更に、前記式（４）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。

[0077] [化12]



[0078] 前記式中、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のアルキル基を示す。

[0079] 前記式（５）のＡｒ$_2$、及び前記式（６）のＡｒ$_3$としては、例えば、１，４－フェニレン基、１，３－フェニレン基、４，４’－ビフェニレン基、２，４’－ビフェニレン基、２，２’－ビフェニレン基、２，３’－ビフェニレン基、３，３’－ビフェニレン基、３，４’－ビフェニレン基、２，６－ナフチレン基、１，５－ナフチレン基、１，６－ナフチレン基、１，８－ナフチレン基、１，３－ナフチレン基、１，４－ナフチレン基、２，７－ナフチレン基が挙げられる。

前記式（５）のＲｂ、Ｒｃ、Ｒｄ、Ｒｅ、Ｒｆ、及びＲｇ、並びに前記式（６）のＲｉ、Ｒｊにおけるアルキル基、アリール基、及びアルコキシル基は、前記式（４）におけるものと同義である。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としては、特に限定されず、例えば、フェノール、ｏ－クレゾール、ｍ－クレゾール、ｐ－クレゾール、ｏ－キシレノール、ｍ－キシレノール、ｐ－キシレノール、ｏ－エチルフェノール、ｍ－エチルフェノール、ｐ－エチルフェノール、２，３，５－トリメチルフェノールなどのフェノール性化合物から水素原子を１個除いた１価の基が挙げられる。

[0080] 前記式（４）で表されるシアン酸エステル化合物としては、特に限定され

ないが、例えば、シアナトベンゼン、１－シアナト－２－、１－シアナト－３－、又は１－シアナト－４－メチルベンゼン、１－シアナト－２－、１－シアナト－３－、又は１－シアナト－４－メトキシベンゼン、１－シアナト－２，３－、１－シアナト－２，４－、１－シアナト－２，５－、１－シアナト－２，６－、１－シアナト－３，４－又は１－シアナト－３，５－ジメチルベンゼン、シアナトエチルベンゼン、シアナトブチルベンゼン、シアナトオクチルベンゼン、シアナトノニルベンゼン、２－（４－シアナフェニル）－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－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’－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、３，３’－ビス（４－シアナトフェニル）イソベンゾフラン－１（３Ｈ）－オン（フェノールフタレインのシアネート）、３，３’－ビス（４－シアナト－３－メチルフェニル）イソベンゾフラン－１（３Ｈ）－オン（ｏ－クレゾールフタレインのシアネート）、９，９’－ビス（４－シアナトフェニル）フルオレン、９，９’－ビス（４－シアナト－３－メチルフェニル）フルオレン、９，９’－ビス（２－シアナト－５－ビフェニルイル）フルオレン、トリス（４－シアナトフェニル）メタン、１，１’，１’’－トリス（４－シアナトフェニル）エタン、１，１’，３－トリス（４－シアナトフェニル）プロパ

ン、α，α’，α’’－トリス（４－シアナトフェニル）－１－エチル－４－イソプロピルベンゼン、１，１’，２，２’－テトラキス（４－シアナトフェニル）エタン、テトラキス（４－シアナトフェニル）メタン、２，４，６－トリス（Ｎ－メチル－４－シアナトアニリノ）－１，３，５－トリアジン、２，４－ビス（Ｎ－メチル－４－シアナトアニリノ）－６－（Ｎ－メチルアニリノ）－１，３，５－トリアジン、ビス（Ｎ－４－シアナト－２－メチルフェニル）－４，４’－オキシジフタルイミド、ビス（Ｎ－３－シアナト－４－メチルフェニル）－４，４’－オキシジフタルイミド、ビス（Ｎ－４－シアナトフェニル）－４，４’－オキシジフタルイミド、ビス（Ｎ－４－シアナト－２－メチルフェニル）－４，４’－（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタルイミド、トリス（３，５－ジメチル－４－シアナトベンジル）イソシアヌレート、２－フェニル－３，３’－ビス（４－シアナトフェニル）フタルイミジン、２－（４－メチルフェニル）－３，３’－ビス（４－シアナトフェニル）フタルイミジン、２－フェニル－３，３－ビス（４－シアナト－３－メチルフェニル）フタルイミジン、１－メチル－３，３’－ビス（４－シアナトフェニル）インドリン－２－オン、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。

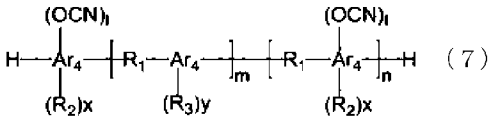
これらのシアン酸エステル化合物は、１種単独又は２種以上混合して用いることができる。

[0081] 前記式（４）で表されるシアン酸エステル化合物の別の具体例としては、特に限定されないが、例えば、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）、フェノールアラルキル樹脂、クレゾールアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂及びビフェニルアラルキル樹脂（公知の方法により、$Ar_4-(CH_2Y)_2$（Ar_4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、$Ar_4-(CH_2OR)_2$（Rはアルキル基を示す。）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、$Ar_4-(CH_2OH)_2$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、前記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。これらは、特に限定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種単独又は２種以上混合して用いることができる。

[0082] 他のシアン酸エステル化合物の例としては、下記式（７）で表されるものも挙げられる。

[化13]



（７）

[0083] 前記式（７）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

ても異なっていてもよい。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（ｌ＋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。

[0084] 前記式（７）におけるAr_4としては、ベンゼン環、ナフタレン環、及び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。

前記式（７）のR_2、及びR_3におけるアルキル基は、直鎖若しくは分岐の鎖状構造、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、前記式（７）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、及び塩素原子等のハロゲン原子、メトキシ基、及びフェノキシ基等のアルコキシ基、シアノ基等で置換されていてもよい。

前記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、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。

前記アリール基としては、例えば、フェニル基、キシリル基、メシチル基、ナフチル基、フェノキシフェニル基、エチルフェニル基、ｏ－，ｍ－又はｐ－フルオロフェニル基、ジクロロフェニル基、ジシアノフェニル基、トリフルオロフェニル基、メトキシフェニル基、及びｏ－，ｍ－又はｐ－トリル基等が挙げられる。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、及びｔｅｒｔ－ブトキシ基が挙げられる。

[0085] 前記式（７）で表されるシアン酸エステル化合物としては、例えば、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と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。

[0086] 前記した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て用いることができる。

[0087] 前記した中でも、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、ビ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、及び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好ましい。

[0088] （マレイミド化合物）

マレイミド化合物としては、特に限定されず、１分子中に１個以上のマレイミド基を有する樹脂又は化合物であれば、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－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化合物、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。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。これらの中でも、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好ましい。

[0089] （フェノール樹脂）

フェノール樹脂としては、特に限定されず、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。例えば、ビスフェノールＡ型フェノール樹脂、ビスフェノールＥ型フェノール樹脂、ビスフェノールＦ型フェノール樹脂、ビスフェノールＳ型フェノール樹脂、フェノールノボラック樹脂、ビスフェノールＡノボラック型フェノール樹脂、グリシジルエステル型フェノール樹脂、アラルキルノボラック型フェノール樹脂、ビフェニルアラルキル型フェノール樹脂、クレゾールノボラック型フェノール樹脂、多官能フェノール樹脂、ナフトール樹脂、ナフトールノボラック樹脂、多官能ナフトール樹脂、アントラセン型フェノール樹脂、ナフタレン骨格変性ノボラック型フェノール樹脂、フェノールアラルキル型フェノール樹脂、ナフトールアラルキル型フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂、ビフェニル型フェノール樹脂、脂環式フェノール樹脂、ポリオール型フェノール樹脂、リン含有フェノール樹脂、及び水酸基含有シリコーン樹脂類等が挙げられる。これらは、１種類を単独で又は２種類以上を組み合わせて用いることができる。これらの中でも、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、及び水酸基含有シリコーン樹脂が難燃性の点で好ましい。

[0090] （エポキシ樹脂）

エポキシ樹脂としては、特に限定されず、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る。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ＡＤ型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、アラルキルノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、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、ジヒドロアントラセン型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格変性ノボラック型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂、イソシアヌル酸型エポキシ樹脂、フルオレン型エポキシ樹脂、キサンテン型エポキシ樹脂、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、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、ブタジエンなどの二重結合をエポキシ化した化合物、水酸基含有シリコーン樹脂類とエピクロルヒドリンとの反応により得られる化合物が挙げられる。これらは、１種類を単独で又は２種類以上を組み合わせて用いることができる。これらの中でも、難燃性、及び耐熱性の観点から、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、多官能フェノール型エポキシ樹脂、及びナフタレン型エポキシ樹脂が好ましい。

[0091] （オキセタン樹脂）

オキセタン樹脂としては、特に限定されず、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（東亞合成製、商品名）、及びＯＸＴ－１２１（東亞合成製、商品名）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て用いることができる。

[0092] （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、特に限定されず、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（小西化学工業（株）社製、商品名）ビスフェノールＦ型ベンゾオキサジンＢＦ－ＢＸＺ（小西化学工業（株）社製、商品名）、ビスフェノールＳ型ベンゾオキサジンＢＳ－ＢＸＺ（小西化学工業（株）社製、商品名）、Ｐ－ｄ型ベンゾオキサジン（四国化成工業（株）社製、商品名）、及びＦ－ａ型ベンゾオキサジン（四国化成工業（株）社製、商品名）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て用いることができる。

[0093] （重合可能な不飽和基を有する化合物）

重合可能な不飽和基を有する化合物としては、特に限定されず、一般に公知のものを使用できる。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。

[0094] （充填材）

本実施形態の樹脂組成物は、熱膨張特性、寸法安定性、難燃性、熱伝導率、及び誘電特性などの観点から、充填材を含んでもよい。充填材としては、公知のものを適宜使用することができ、その種類は特に限定されない。積層板用途において一般に使用されている充填材を、充填材として用いることができる。充填材としては、特に限定されないが、例えば、天然シリカ、溶融シリカ、合成シリカ、アモルファスシリカ、アエロジル、及び中空シリカ等のシリカ類；ホワイトカーボン、チタンホワイト、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、及び酸化ジルコニウム等の酸化物；窒化ホウ素、凝集窒化ホウ素、窒化ケイ素、及び窒化アルミニウム等の窒化物；硫酸バリウム；水酸化アルミニウム；水酸化アルミニウム加熱処理品（水酸化アルミニウムを加熱処理し、結晶水の一部を減じたもの）、及び水酸化マグネシウム等の水酸化物；ベーマイト等の金属水和物；酸化モリブデン、及びモリブデン酸亜鉛等のモリブデン化合物；ホウ酸亜鉛；錫酸亜鉛；アルミナ；クレー；カオリン；タルク；焼成クレー；焼成カオリン；焼成タルク；マイカ；Ｅ－ガラス、Ａ－ガラス、ＮＥ－ガラス、Ｃ－ガラス、Ｌ－ガラス、Ｄ－ガラス、Ｓ－ガラス、Ｍ－ガラスＧ２０、ガラス短繊維（Ｅガラス、Ｔガラス、Ｄガラス、Ｓガラス、Ｑガラス等のガラス微粉末類を含む。）、中空ガラス、及び球状ガラス等のガラスなどの無機系の充填材の他、スチレン型、ブタジエン型、及び（メタ）アクリル型などのゴムパウダー、並びにコアシェル型のゴムパウダー；シリコーンレジンパウダー；シリコーンゴムパウダー；シリコーン複合パウダーなど有機系の充填材などが挙げられる。これら充填材は、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。

[0095] 充填材を樹脂組成物に含有させるにあたり、シランカップリング剤や湿潤分散剤を併用してもよい。シランカップリング剤としては、一般に無機物の

表面処理に用いられるものを用いることができ、その種類は特に限定されない。シランカップリング剤として、特に限定されず、例えば、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－アミノプロピルジメトキシメチルシラン、３－アミノプロピルジエトキシメチルシラン、Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシラン、Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルジメトキシメチルシラン、Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルジエトキシメチルシラン、Ｎ－フェニル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－フェニル－３－アミノプロピルトリエトキシシラン、［３－（６－アミノヘキシルアミノ）プロピル］トリメトキシシラン、及び［３－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）－プロピル］トリメトキシシランなどのアミノシラン系；３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、３－グリシドキシプロピルジメトキシメチルシラン、３－グリシドキシプロピルジエトキシメチルシラン、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、及び［８－（グリシジルオキシ）－ｎ－オクチル］トリメトキシシランなどのエポキシシラン系；ビニルトリス（２－メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ジメトキシメチルビニルシラン、ジエトキシメチルビニルシラン、トリメトキシ（７－オクテン－１－イル）シラン、及びトリメトキシ（４－ビニルフェニル）シランなどのビニルシラン系；３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルジメトキシメチルシラン、及び３－メタクリロキシプロピルジエトキシメチルシランなどのメタクリルシラン系；３－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、及び３－アクリロキシプロピルトリエトキシシランなどのアクリルシラン系；３－イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、及び３－イソシアネートプロピルトリエトキシシランなどのイソシアネートシラン系；トリス－（トリメトキシシリルプロピル）イ

ソシアヌレートなどのイソシアヌレートシラン系；３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、及び３－メルカプトプロピルジメトキシメチルシランなどのメルカプトシラン系；３－ウレイドプロピルトリエトキシシランなどのウレイドシラン系；ｐ－スチリルトリメトキシシランなどのスチリルシラン系；Ｎ－［２－（Ｎ－ビニルベンジルアミノ）エチル］－３－アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩などのカチオニックシラン系；［３－（トリメトキシシリル）プロピル］コハク酸無水物などの酸無水物系；フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメトキシメチルフェニルシラン、ジエトキシメチルフェニルシラン、及びｐ－トリルトリメトキシシランなどのフェニルシラン系；トリメトキシ（１－ナフチル）シランなどのアリールシラン系が挙げられる。これらは、１種類を単独で又は２種類以上を組み合わせて用いることができる。

[0096] 湿潤分散剤としては、一般に塗料用に用いられているものを用いることができ、その種類は特に限定されない。湿潤分散剤としては、共重合体ベースの湿潤分散剤を用いることができ、市販品であってもよい。市販品としては、特に限定されないが、例えば、ビックケミー・ジャパン（株）製のＤｉｓｐｅｒｂｙｋ（登録商標）－１１０、１１１、１６１、１８０、ＢＹＫ（登録商標）－Ｗ９９６、ＢＹＫ（登録商標）－Ｗ９０１０、ＢＹＫ（登録商標）－Ｗ９０３、ＢＹＫ（登録商標）－Ｗ９４０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て用いることができる。

[0097] （硬化促進剤）

本実施形態の樹脂組成物には、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んでもよい。硬化促進剤としては、特に限定されず、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る。硬化促進剤としては、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、オクチル酸ニッケル、及びオクチル酸マンガン等の有機金属塩類；フェノール、キシレノール、クレゾール、レゾルシン、カテコール

、オクチルフェノール、及びノニルフェノール等のフェノール化合物；１－ブタノール、及び２－エチルヘキサノール等のアルコール類；２－メチルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾール、２－フェニルイミダゾール、１－シアノエチル－２－フェニルイミダゾール、１－シアノエチル－２－エチル－４－メチルイミダゾール、２－フェニル－４，５－ジヒドロキシメチルイミダゾール、及び２－フェニル－４－メチル－５－ヒドロキシメチルイミダゾール等のイミダゾール類、及びこれらのイミダゾール類のカルボン酸若しくはその酸無水類の付加体等の誘導体；ジシアンジアミド、ベンジルジメチルアミン、及び４－メチル－Ｎ，Ｎ－ジメチルベンジルアミン等のアミン類；ホスフィン系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、ホスホニウム塩系化合物、及びダイホスフィン系化合物等のリン化合物；エポキシ－イミダゾールアダクト系化合物、ベンゾイルパーオキサイド、ｐ－クロロベンゾイルパーオキサイド、ジ－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、及びジ－２－エチルヘキシルパーオキシカーボネート等の過酸化物、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。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。

[0098] （他の添加剤）

本実施形態の樹脂組成物には、本発明の特性が損なわれない範囲において、本実施形態に係るシアン酸エステル化合物、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、オキセタン樹脂、ベンゾオキサジン化合物、重合可能な不飽和基を有する化合物、充填材、シランカップリング剤、湿潤分散剤、硬化促進剤以外に、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含んでもよい。これらは一般に使用されているものであれば、特に限定されない。難燃性化合物としては、特に限定されないが、例えば、４，４’－ジブロモビフェニル等の臭素化合物；リン酸エステル、リン酸メラミン、及びリン含有エポキシ樹脂などのリン含

有化合物又はリン含有樹脂；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；シリコーン系化合物等が挙げられる。各種添加剤としては、特に限定されないが、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、及び重合禁止剤が挙げられる。これらは、１種類を単独で又は２種類以上を組み合わせて用いることができる。

[0099] （有機溶剤）

本実施形態の樹脂組成物は、必要に応じて、有機溶剤を含んでもよい。この場合、本実施形態の樹脂組成物は、前記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、前記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ない。有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、及びメチルイソブチルケトン等のケトン類；シクロペンタノン、及びシクロヘキサノン等の脂環式ケトン類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のセロソルブ系溶媒；乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、及びヒドロキシイソ酪酸メチル等のエステル系溶媒；ジメチルアセトアミド、及びジメチルホルムアミド等のアミド類などの極性溶剤類；トルエン、及びキシレン等の芳香族炭化水素等の無極性溶剤が挙げられる。これらは、１種類を単独で又は２種類以上を組み合わせて用いることができる。

[0100] 〔樹脂組成物の製造方法〕

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、及び前記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、及び前記したその他の任意成分を溶剤に順次配合し、十分に撹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。

[0101] なお、樹脂組成物の調製時に、各成分を均一に溶解あるいは分散させるための公知の処理（加熱溶融、撹拌、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、適切な撹拌能力を有する撹拌機を付設した撹拌槽を用いて撹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。前記の加熱溶融としては、公知の溶融押出機などを用いることができる。前記の撹拌、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。

[0102] ［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。硬化物は、特に限定されないが、例えば、樹脂組成物を溶融又は溶媒に溶解させた後、型内に流し込み、熱や光などを用いて通常の条件で硬化させることにより得ることができる。熱硬化の場合、硬化温度は、特に限定されないが、硬化が効率的に進み、かつ得られる硬化物の劣化を防止する観点から、１２０℃から３００℃の範囲内が好ましい。光硬化の場合、光の波長領域は、特に限定されないが、光重合開始剤等により効率的に硬化が進む１００ｎｍから５００ｎｍの範囲で硬化させることが好ましい。

[0103] ［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］

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。本実施形態の樹脂組成物は、特に熱伝導性に優れているため、シート状成形体用であることが好ましい。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。

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。

[0104] ［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本実施形態の樹脂組成物を含む層と、を備える。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、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。

[0105] 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；これらのフィルムの表面に離型剤を塗布した離型フィルム；ポリイミドフィルム等の有機系のフィルム基材；銅箔、及びアルミ箔等の導体箔；ガラス板、ＳＵＳ板、及びＦＲＰ等の板状のものが挙げられる。

[0106] 塗布方法としては、特に限定されないが、例えば、本実施形態の樹脂組成物を溶剤に溶解させた溶液を、バーコーター、ダイコーター、ドクターブレード、ベーカーアプリケーター等で支持体上に塗布する方法が挙げられる。

[0107] 本実施形態の単層樹脂シートは、本実施形態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、前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、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。

[0108] 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。

[0109] 本実施形態の単層樹脂シート、あるいは積層樹脂シートにおける樹脂層の厚みは、本実施形態の樹脂組成物の溶液の濃度と塗布の厚みにより調整することができ、特に限定されないが、一般的には塗布の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。

[0110] （プリプレグ）

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樹脂組成物とを含む。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てプリプレグを製造する方法であれば、特に限定されない。例えば、本実施形態の樹脂組成物を基材に含浸又は塗布させた後、１２０～２２０℃の乾燥機中で、２～１５分程度乾燥させる方法によって半硬化させることで、本実施形態のプリプレグを製造することができる。このとき、基材に対する樹脂組成物の付着量、すなわち半硬化後のプリプレグの総量に対する樹脂組成物の含有量（充填材を含む。）は、２０～９９質量％の範囲であることが好ましい。

[0111] 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を用いることができる。基材としては、特に限定されないが、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。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。織布の中では、特に超開繊処理や目詰め処理を施した織布が、寸法安定性の観点から好適である。液晶ポリエステル織布は、電気特性の面から好ましい。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。

[0112] 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種を含む層と、前記層の片面又は両面に配された金属箔と、を有し、前記層が、本実施形態に係る樹脂組成物の硬化物を含む。プリプレグを用いる場合としては、例えば、前記のプリプレグ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、圧延銅箔及び電解銅箔等の銅箔が好ましい。金属箔の厚さは、特に限定されないが、２～７０μｍであることが好ましく、３～３５μｍであることがより好ましい。成形条件としては、通常のプリント配線板用積層板及び多層板の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１８０～３５０℃、加熱時間１００～３００分、面圧２０～１００ｋｇ／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、前記のプリプレグと、別途作製した内層用の配線板とを組み合わせて積層成形することにより、多層板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、前記したプリプレグ１枚の両面に３５μｍの銅箔を配置し、前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、この内層回路板と前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、前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。

[0113] 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、前記の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前記の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、及び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。

[0114] 前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、絶縁層が本実施形態の樹脂組成物を含む構成となる。例えば、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）、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。

[0115] 〔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、本実施形態の樹脂組成物と、封止材料用途で一般的に用いられる

各種公知の添加剤あるいは溶媒等を、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。

[0116] 〔繊維強化複合材料〕

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。例えば、Ｅガラス、Ｄガラス、Ｌガラス、Ｓガラス、Ｔガラス、Ｑガラス、ＵＮガラス、ＮＥガラス、球状ガラス等のガラス繊維；炭素繊維；アラミド繊維；ボロン繊維；ＰＢＯ繊維；高強力ポリエチレン繊維；アルミナ繊維；炭化ケイ素繊維が挙げられる。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、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、あるいは立体織物や編組物などの繊維構造物）を適用することもできる。

[0117] 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。例えば、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。これらの中でも、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、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。

[0118] 〔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

、本実施形態の樹脂組成物と、接着剤用途で一般的に用いられる各種公知の添加剤あるいは溶媒等を、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。

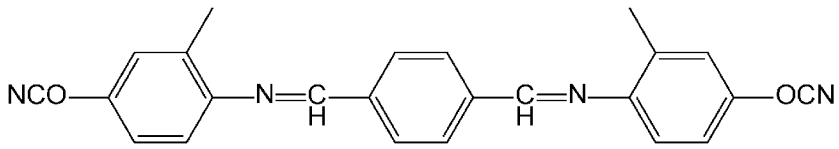
実施例

[0119] 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。

[0120] ［実施例１］アゾメチン型シアン酸エステル化合物（以下、ＴＡＭ－ＣＮと略記する。）の合成

下記式（２）で表されるＴＡＭ－ＣＮを後述のようにして合成した。

[化14]

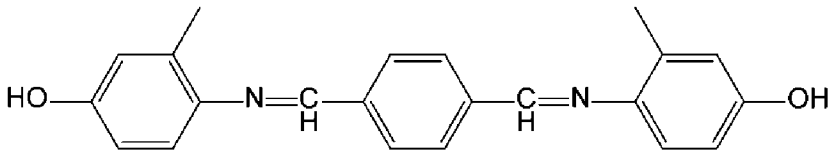


（２）

[0121] ＜アゾメチン型ビスフェノール（以下、「ＴＡＭ－ＯＨ」と略記する。）の合成＞

まず、下記式（８）で表されるＴＡＭ－ＯＨを下記の方法にて合成した。

[化15]



（８）

[0122] 窒素吹き込み口、ジムロート冷却管、及び温度計を備えた１Ｌセパラブルフラスコに、テレフタルアルデヒド４０．８８ｇ（０．３０５ｍｏｌ）、４－アミノ－ｍ－クレゾール７５．００ｇ（０．６０９ｍｏｌ）、塩化亜鉛０．７５ｇ（５．５ｍｍｏｌ）、及びエタノール６００ｍＬを加え、窒素フローしながら５時間加熱還流した。室温まで冷却後、沈殿物を吸引ろ過で回収した。エタノール１００ｍＬで２回洗浄後に乾燥し、黄色粉末を得た。^{1}Ｈ－

ＮＭＲ測定を行い、前記式（８）で表されるＴＡＭ－ＯＨであることを確認した。

前記式（８）で表されるＴＡＭ－ＯＨの^{1}Ｈ－ＮＭＲの帰属を以下に示す。

[0123] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ、ＤＭＳＯ－ｄ６）δ（ｐｐｍ）：９．３８（ｓ、２Ｈ、－ＯＨ）、８．５８（ｓ、２Ｈ、－ＣＨ＝）、８．０２（ｓ、４Ｈ、ＡｒＨ）、７．０９（ｄ、２Ｈ、ＡｒＨ）、６．６９（ｄ、４Ｈ、ＡｒＨ）、６．６４（ｄｄ、２Ｈ、ＡｒＨ）、２．３２（ｓ、６Ｈ、－CH_3）

[0124] ＜ＴＡＭ－ＣＮの合成＞

アルゴン吹き込み口、及び温度計を備えた１Ｌ四口フラスコに、アルゴン気流下、前記方法で得られたＴＡＭ－ＯＨ１０．０ｇ（２９．０ｍｍｏｌ）、テトラヒドロフラン３００ｍＬを加えた。更に臭化シアン８．６０ｇ（８１．２ｍｍｏｌ）を添加した後、ドライアイス・アセトンバスで内温を－３０℃に調整した。内温が－１０℃を超えないようにトリエチルアミン８．８０ｇ（８７．０ｍｍｏｌ）を２０分かけて滴下し、－１０℃で２時間攪拌した。更に臭化シアン２．０８ｇ（１９．６ｍｍｏｌ）、及びトリエチルアミン２．１８ｇ（２１．５ｍｍｏｌ）を加え、－１０℃で１時間攪拌した。室温まで昇温した後、反応溶液をろ過し、固体を得た。得られた固体をクロロホルム１．６Ｌに懸濁し、クロロホルム溶液を２．５％食塩水４００ｍＬで３回、水４００ｍＬで１回洗浄した後、減圧濃縮し、固体を得た。得られた固体にヘキサン３００ｍＬを加え、懸濁攪拌した後、固体をろ過回収して乾燥し、目的とするシアン酸エステル化合物ＴＡＭ－ＣＮ９．６５ｇを得た。^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定を行い、前記式（２）で表されるＴＡＭ－ＣＮを確認した。

シアン酸エステル化合物（ＴＡＭ－ＣＮ）の^{1}Ｈ－ＮＭＲの帰属を以下に示す。また、^{1}Ｈ－ＮＭＲチャートを図１に示す。

[0125] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（３００ＭＨｚ、$CDCl_3$）δ（ｐｐｍ）：８．４２（ｓ、２Ｈ、－ＣＨ＝）、８．０４（ｓ、４Ｈ、ＡｒＨ）、７．１２（ｍ、４Ｈ、ＡｒＨ）、７．０２（ｄ、２Ｈ、ＡｒＨ）、２．４３（ｓ、６Ｈ、－CH_3）

[0126] ＜樹脂組成物の調製及び硬化物の作製＞

［実施例２］

実施例１で得られたシアン酸エステル化合物（ＴＡＭ－ＣＮ）１００質量部とオクチル酸亜鉛（日本化学産業株式会社製、ニッカオクチックス亜鉛（商品名）、金属含有量１８％）０．０５質量部とを加熱溶融して、樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物を金型に充填し、真空加熱プレス（２４０℃、９０分間、プレス圧力７ＭＰａ）により硬化物を作製した。

[0127] ［実施例３］

実施例１で得られたシアン酸エステル化合物（ＴＡＭ－ＣＮ）１００質量部を加熱溶融して金型に充填し、実施例２と同様の方法で真空加熱プレス（２４０℃）を用いて硬化物を作製した。

[0128] ［比較例１］

シアン酸エステル化合物（ＴＡＭ－ＣＮ）を１００質量部用いる代わりに、２，２－ビス（４－シアナトフェニル）プロパン（三菱ガス化学株式会社製、ＴＡと略記）を１００質量部用いたこと以外は、実施例２と同様にして樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物を金型に充填し、実施例２と同様の方法で真空加熱プレス（２２０℃）を用いて硬化物を作製した。

[0129] ［比較例２］

シアン酸エステル化合物（ＴＡＭ－ＣＮ）を１００質量部用いる代わりに、１，１－ビス（４－シアナトフェニル）エタン（三菱ガス化学株式会社製、Ｅ－ＣＮと略記）を１００質量部用いた以外は、実施例２と同様にして樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物を金型に充填し、実施例２と同様の方法で真空加熱プレス（２２０℃）を用いて硬化物を作製した。

[0130] ＜硬化物の評価＞

前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。

[0131] ＜硬化物の熱伝導率＞

得られた硬化物の「熱拡散係数」は、１ｃｍ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（ＮＥＴＺＳＣＨ製、ＬＦＡ４４７　ＮａｎｏＦｌａｓｈ（商品名））中の試料ホルダにセットし、２５℃、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、ＤＳＣ（セイコーインスツル株式会社製、ＥＸＳＴＡＲ６０００　ＤＳＣ６２２０（商品名））を用い、ＪＩＳ　Ｋ７１２３（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、ＭＳ－ＤＮＹ－４３（商品名））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。

[0132] 式：$\lambda = \alpha \cdot Cp \cdot \rho$

〔λ：熱伝導率（W／m・K）、α：熱拡散係数（m^2／s）、Ｃｐ：比熱（Ｊ／ｇ・Ｋ）、ρ：密度（ｋｇ／m^3）〕

[0133] 測定結果は、表１に示されるとおりであった。なお、表１中、配合における数値の単位は、質量部を表し、「－」の記載部分は該当する原料の配合がないことを意味する。

[0134] [表1]

		実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
配合	TAM-CN	100	100	-	-
	TA	-	-	100	-
	E-CN	-	-	-	100
	オクチル酸亜鉛	0.05	-	0.05	0.05
硬化物物性	熱伝導率[W/m･K]	0.34	0.34	0.20	0.23

[0135] 表１からも明らかなように、本発明のシアン酸エステル化合物を含む樹脂組成物の硬化物は、従来品のシアン酸エステル化合物を用いたものに比して、優れた熱伝導性を有することが確認された。

[0136] 本出願は、２０１８年４月１０日出願の日本特許出願（特願２０１８－７５６４６）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。

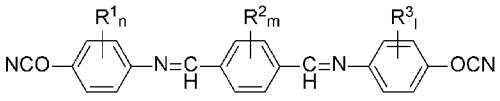
産業上の利用可能性

[0137] 本発明のシアン酸エステル化合物及び樹脂組成物は、優れた熱伝導性を発現するため、工業的に有用である。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表されるシアン酸エステル化合物。

[化1]

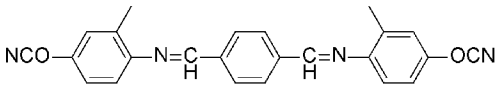


（１）

（式（１）中、Ｒ[1]、Ｒ[2]及びＲ[3]は１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岐状のアルキル基、又はハロゲン原子を示す。但し、Ｒ[1]、Ｒ[2]及びＲ[3]の全てが、水素原子である場合を除く。ｎ、ｍ及びｌは、各々独立に、０～４の整数を示す。）。

[請求項2] 前記式（１）で表されるシアン酸エステル化合物が、下記式（２）で表される、請求項１に記載のシアン酸エステル化合物。

[化2]



（２）

[請求項3] 下記式（３）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、請求項１又は２に記載のシアン酸エステル化合物。

[化3]

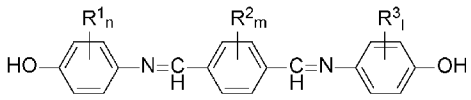


（３）

（式（３）中、Ｒ[1]、Ｒ[2]及びＲ[3]は１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岐状のアルキル基、又はハロゲン原子を示す。但し、Ｒ[1]、Ｒ[2]及びＲ[3]の全てが、水素原子である場合を除く。ｎ、ｍ及びｌは、各々独立に、０～４の整数を示す。）。

[請求項4] 下記式（３）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を含む、下記式（１）で表されるシアン酸エステル化合物の製造方法。

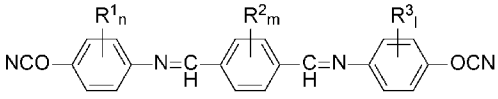
[化4]



（3）

（式（３）中、Ｒ[1]、Ｒ[2]及びＲ[3]は１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岐状のアルキル基、又はハロゲン原子を示す。但し、Ｒ[1]、Ｒ[2]及びＲ[3]の全てが、水素原子である場合を除く。ｎ、ｍ及びｌは、各々独立に、０～４の整数を示す。）。

[化5]



（1）

（式（１）中、Ｒ[1]、Ｒ[2]及びＲ[3]は１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岐状のアルキル基、又はハロゲン原子を示す。但し、Ｒ[1]、Ｒ[2]及びＲ[3]の全てが、水素原子である場合を除く。ｎ、ｍ及びｌは、各々独立に、０～４の整数を示す。）。

[請求項5] 請求項１～３のいずれか一項に記載のシアン酸エステル化合物を含む、樹脂組成物。

[請求項6] 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５に記載の樹脂組成物。

[請求項7] 充填材を更に含む、請求項５又は６に記載の樹脂組成物。

[請求項8] シート状成形体用である、請求項５～７のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[請求項9] 請求項５～８のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含む、硬化物。

[請求項10] 請求項５～８のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含む、単層樹脂シート。

[請求項11] 支持体と、

前記支持体の片面又は両面に配された、請求項５～８のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含む層と、

を備える、積層樹脂シート。

[請求項12] 基材と、

前記基材に含浸又は塗布された、請求項５～８のいずれか一項に記載の樹脂組成物と、

を含む、プリプレグ。

[請求項13] 請求項１０に記載の単層樹脂シート、請求項１１に記載の積層樹脂シート、及び請求項１２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種を含む層と、

前記層の片面又は両面に配された金属箔と、

を有し、

前記層が、前記樹脂組成物の硬化物を含む、金属箔張積層板。

[請求項14] 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５～８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15] 請求項５～８のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含む、封止用材料。

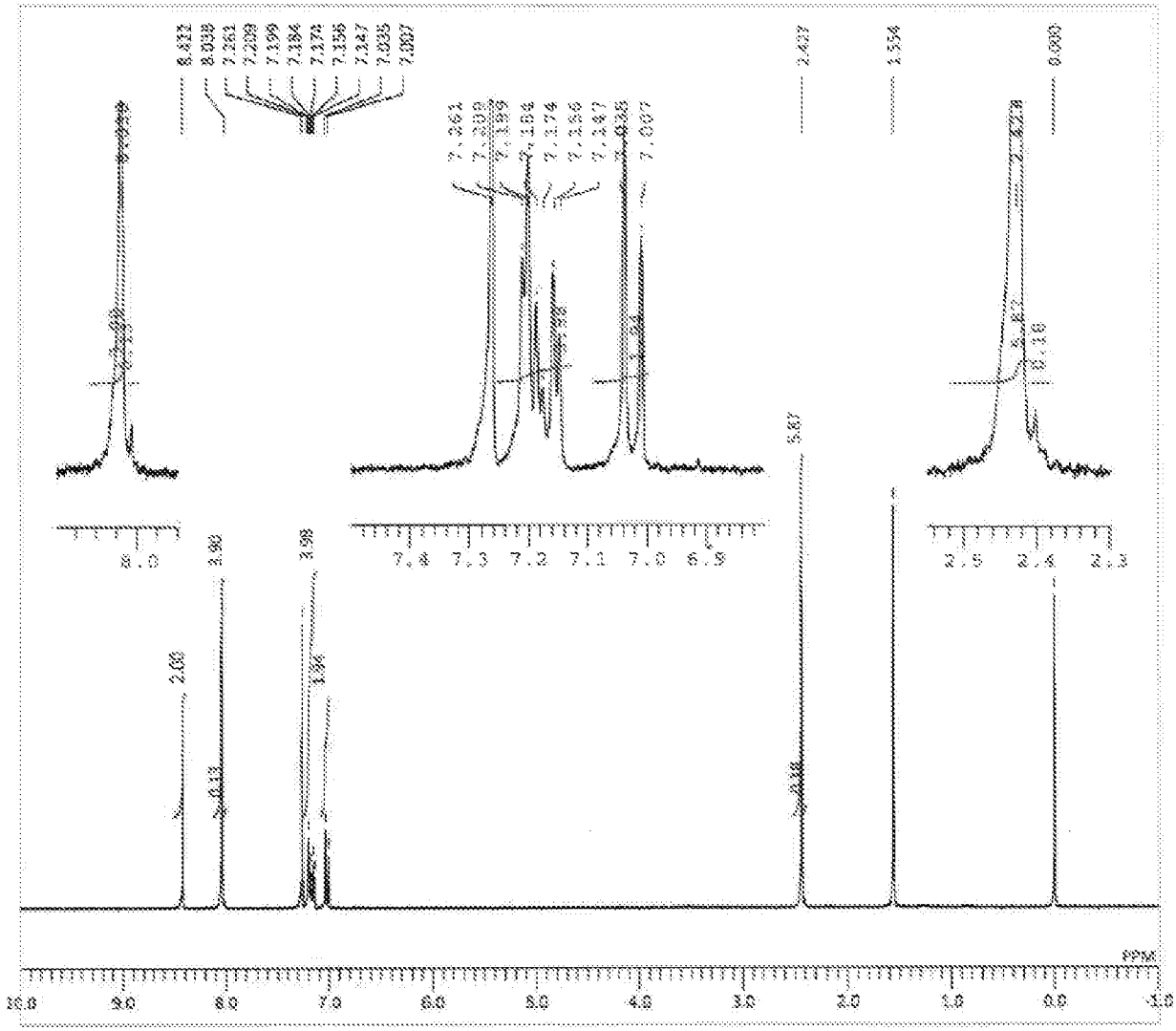
[請求項16] 請求項５～８のいずれか一項に記載の樹脂組成物と、

強化繊維と、

を含む、繊維強化複合材料。

[請求項17] 請求項５～８のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含む、接着剤。

[図1]


8.033
8.039
7.361
7.209
7.199
7.184
7.174
7.156
7.147
7.035
7.007
2.427
1.554
0.000
5.87
3.98
3.90
2.05
1.96
1.00
0.13
0.18
8.0
7.4 7.3 7.2 7.1 7.0 6.9
2.5 2.4 2.3
PPM
10.0 9.0 8.0 7.0 6.0 5.0 4.0 3.0 2.0 1.0 0.0 -1.0

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/014415

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. c07c261/02(2006.01)i, c08J5/24(2006.01)i, c08L101/00(2006.01)i, c09J179/00(2006.01)i

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)
Int. Cl. C07C261/02, C08J5/24, C08L101/00, C09J179/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019
Registered utility model specifications of Japan 1996-2019
Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), 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.
Y	HARADA, Miyuki et al., Thermal conductivity of liquid crystalline epoxy/BN filler composites having ordered network structure, Composites : Part B, 2013, vol. 55, pp. 306-313, abstract, introduction, 2.1.Synthesis of the diglycidyl ether of terephthalylidene -bis-(4-amino-3-methylphenol)(DGETAM), 2.2.Materials for curing, table 3, fig. 8, 12	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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	Date of mailing of the international search report
28.05.2019	11.06.2019
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/JP2019/014415

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	赤塚正樹他, 放熱性の優れた高次構造制御エポキシ樹脂の開発, 電学論A, 2003, vol. 123, no. 7, pp. 687-692, 1. Introduction, 2. Basic Concept to Increase Thermal Conductivity of Resin Itself, 4. Wrap-Up (AKATSUKA, Masaki et al. Development of Epoxy Resins with Controlled High Order Structures Having Excellent Heat Release Properties. IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials.)	1-17
Y	JP 01-061450 A (HITACHI, LTD.) 08 March 1989, claim 1, example 1, page 8, lower left column, line 17 to page 9, lower left column, line 8 & US 5166283 A, claims, example 25, compounds (A'), column 58, line 54 to column 60, line 50 & EP 295381 A1 & DE 3856001 T & KR 10-0122080 B	1-17
A	JP 02-004813 A (HITACHI, LTD.) 09 January 1990, entire document (Family: none)	1-17
A	三村研史, 高熱伝導複合材料, ネットワークポリマー, 2014, vol. 35, no. 2, pp. 76-83 (MIMURA, Kenji. High Heat Conduction Composite Material. Journal of Network Polymer, Japan.)	1-17

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／０１４４１５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C261/02(2006.01)i, C08J5/24(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, C09J179/00(2006.01)i

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.　C07C261/02, C08J5/24, C08L101/00, C09J179/00

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	１９７１－２０１９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１９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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), 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
Y	HARADA, Miyuki et al., Thermal conductivity of liquid crystalline epoxy/BN filler composites having ordered network structure, Composites : Part B, 2013, Vol.55, p.306-313, 要約、序論、2.1.Synthesis of the diglycidyl ether of terephthalylidene -bis-(4-amino-3-methylphenol)(DGETAM)、2.2.Materials for curing、表３、図８、図１２	1-17

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　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	国際調査報告の発送日
２８．０５．２０１９	１１．０６．２０１９

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｈ　１７７８
早乙女　智美
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３

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
Y	赤塚　正樹　他，放熱性の優れた高次構造制御エポキシ樹脂の開発，電学論Ａ，2003，Vol.123，No.7，p.687-692， １．まえがき、２．樹脂自体の熱伝導率を高める基本コンセプト、４．まとめ	1-17
Y	JP 01-061450 A（株式会社日立製作所）1989.03.08，特許請求の範囲、実施例１、第８頁左下第17行～第９頁左下第８行目 & US 5166283 A，特許請求の範囲，実施例25，化合物（A'），第58欄第54行～第60欄 50行目 & EP 295381 A1 & DE 3856001 T & KR 10-0122080 B	1-17
A	JP 02-004813 A（株式会社日立製作所）1990.01.09，Whole Document（ファミリーなし）	1-17
A	三村 研史，高熱伝導複合材料，ネットワークポリマー，2014，Vol.35，No.2，p.76-83	1-17