



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201425228 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：102138958

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 10 月 28 日

(51)Int. Cl. : *C01C3/00 (2006.01)* *C07C261/02 (2006.01)*
C08G73/06 (2006.01) *C08J5/24 (2006.01)*
B32B15/08 (2006.01) *H05K1/05 (2006.01)*

(30)優先權：2012/10/26 日本 2012-236302
2013/01/08 日本 2013-001002
2013/03/04 日本 2013-041491
2013/03/22 日本 2013-059992

(71)申請人：三菱瓦斯化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.
(JP)

日本

(72)發明人：片桐誠之 KATAGIRI, MASAYUKI (JP)；菅野裕一 SUGANO, YUUICHI (JP)；池野健人 IKENO, TAKETO (JP)；津布久亮 TSUBUKU, MAKOTO (JP)；德住啓太 TOKUZUMI, KEITA (JP)；有井健治 ARII, KENJI (JP)；小林宇志 KOBAYASHI, TAKESHI (JP)；十龜政伸 SOGAME, MASANOBU (JP)；馬淵義則 MABUCHI, YOSHINORI (JP)；加藤禎啓 KATO, YOSHIHIRO (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：41 項 圖式數：7 共 125 頁

(54)名稱

鹵化氰之製造方法、氰酸酯化合物及其製造方法、及樹脂組成物

METHOD OF PRODUCING CYANOGEN HALIDE, CYANATE ESTER COMPOUND AND METHOD OF PRODUCING SAME, AND RESIN COMPOSITION

(57)摘要

本發明之課題為提供於氰酸酯化合物製造中之副反應受抑制之鹵化氰之有效率的製造方法、及以高產率獲得高純度之氰酸酯化合物之製造方法。一種鹵化氰之製造方法，具有以下鹵化氰製造步驟：藉由使鹵素分子接觸含有氰化氫及/或金屬氰化物之水溶液使前述氰化氫及/或前述金屬氰化物與前述鹵素分子在反應液中反應而獲得鹵化氰；在該鹵化氰製造步驟中，前述氰化氫或前述金屬氰化物之使用量相對於前述鹵素分子 1 莫耳為超過 1 莫耳之使用量，且當令未反應氰化氫或未反應金屬氰化物之物質質量為(A)莫耳、生成之鹵化氰之物質質量為(B)莫耳時，在(A)：(A)+(B)落於 0.00009：1~0.2：1 之間之狀態使反應結束。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201425228 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：102138958

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 10 月 28 日

(51)Int. Cl.：

C01C3/00 (2006.01)

C07C261/02 (2006.01)

C08G73/06 (2006.01)

C08J5/24 (2006.01)

B32B15/08 (2006.01)

H05K1/05 (2006.01)

(30)優先權：2012/10/26 日本

2012-236302

2013/01/08 日本

2013-001002

2013/03/04 日本

2013-041491

2013/03/22 日本

2013-059992

(71)申請人：三菱瓦斯化學股份有限公司(日本) MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.
(JP)

日本

(72)發明人：片桐誠之 KATAGIRI, MASAYUKI (JP)；菅野裕一 SUGANO, YUUICHI (JP)；池野健人 IKENO, TAKETO (JP)；津布久亮 TSUBUKU, MAKOTO (JP)；德住啓太 TOKUZUMI, KEITA (JP)；有井健治 ARII, KENJI (JP)；小林宇志 KOBAYASHI, TAKESHI (JP)；十龜政伸 SOGAME, MASANOBU (JP)；馬淵義則 MABUCHI, YOSHINORI (JP)；加藤禎啓 KATO, YOSHIHIRO (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：41 項 圖式數：7 共 125 頁

(54)名稱

鹵化氰之製造方法、氰酸酯化合物及其製造方法、及樹脂組成物

METHOD OF PRODUCING CYANOGEN HALIDE, CYANATE ESTER COMPOUND AND METHOD OF PRODUCING SAME, AND RESIN COMPOSITION

(57)摘要

本發明之課題為提供於氰酸酯化合物製造中之副反應受抑制之鹵化氰之有效率的製造方法、及以高產率獲得高純度之氰酸酯化合物之製造方法。一種鹵化氰之製造方法，具有以下鹵化氰製造步驟：藉由使鹵素分子接觸含有氰化氫及/或金屬氰化物之水溶液使前述氰化氫及/或前述金屬氰化物與前述鹵素分子在反應液中反應而獲得鹵化氰；在該鹵化氰製造步驟中，前述氰化氫或前述金屬氰化物之使用量相對於前述鹵素分子 1 莫耳為超過 1 莫耳之使用量，且當令未反應氰化氫或未反應金屬氰化物之物質質量為(A)莫耳、生成之鹵化氰之物質質量為(B)莫耳時，在(A)：(A)+(B)落於 0.00009：1~0.2：1 之間之狀態使反應結束。

發明摘要

※ 申請案號：102138958

※ 申請日：102. 10. 28

※IPC 分類：

C01C 3/00 (2006.01)

C07C 261/02 (2006.01)

C08G 73/06 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

B32B 15/08 (2006.01)

H05K 1/05 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

鹵化氰之製造方法、氰酸酯化合物及其製造方法、及樹脂組成物

METHOD OF PRODUCING CYANOGEN HALIDE, CYANATE ESTER COMPOUND AND METHOD OF PRODUCING SAME, AND RESIN COMPOSITION

【中文】

本發明之課題為提供於氰酸酯化合物製造中之副反應受抑制之鹵化氰之有效率的製造方法、及以高產率獲得高純度之氰酸酯化合物之製造方法。一種鹵化氰之製造方法，具有以下鹵化氰製造步驟：藉由使鹵素分子接觸含有氰化氫及/或金屬氰化物之水溶液使前述氰化氫及/或前述金屬氰化物與前述鹵素分子在反應液中反應而獲得鹵化氰；在該鹵化氰製造步驟中，前述氰化氫或前述金屬氰化物之使用量相對於前述鹵素分子1莫耳為超過1莫耳之使用量，且當令未反應氰化氫或未反應金屬氰化物之物質質量為(A)莫耳、生成之鹵化氰之物質質量為(B)莫耳時，在(A):(A) + (B)落於0.00009:1~0.2:1之間之狀態使反應結束。

【英文】

An object of the present invention is to provide an efficient method of producing a cyanogen halide which suppresses side reactions in the production of a cyanate ester compound, and a production method which yields a high-purity cyanate ester compound in high yield. Specifically, a method of producing a cyanogen halide having a cyanogen halide production step of bringing a halogen molecule into contact with an aqueous solution containing hydrogen cyanide and/or a metal cyanide, thereby reacting the hydrogen cyanide

and/or the metal cyanide and the halogen molecule within the reaction solution to obtain a cyanogen halide, wherein during the cyanogen halide production step, the amount used of the hydrogen cyanide or the metal cyanide exceeds 1 mol per 1 mol of the halogen molecules, and when the amount of unreacted hydrogen cyanide or unreacted metal cyanide is termed (A) mol, and the amount of produced cyanogen halide is termed (B) mol, then the reaction is stopped in a state where the value of (A) : (A)+(B) is within a range from 0.00009:1 to 0.2:1.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

鹵化氰之製造方法、氰酸酯化合物及其製造方法、及樹脂組成物

METHOD OF PRODUCING CYANOGEN HALIDE, CYANATE ESTER COMPOUND AND METHOD OF PRODUCING SAME, AND RESIN COMPOSITION

【技術領域】

【0001】

本發明係關於鹵化氰之製造方法、氰酸酯化合物及其製造方法、及樹脂組成物。

【先前技術】

【0002】

以往，作為氰酸酯化合物之製造方法，已知有使鹵化氰與苯酚類在3級胺存在下反應之方法、或使鹵化氰與醇系或苯酚系之鹼金屬鹽反應之方法等。又，作為製造氰酸酯化合物時使用之鹵化氰，已知使用使氰化氫及/或金屬氰化物及鹵素反應而得之鹵化氰。

【0003】

當於水溶劑中使氰化氫及氯反應、或於鹽酸水溶液中使氰化鈉與氯反應而製造氯化氰時，從氯化氰之安定性之觀點，有人提案反應較佳是完成至使得含氯化氰之溶液中不再殘留未反應氰化氫(未反應氰化鈉)或未反應氯(例如參照專利文獻1、及2)。但是為了使反應完成，要將反應控制到使得未反應氰化氫(未反應氰化鈉)與未反應氯均不殘留非常困難。

【0004】

又，有人提案：當使金屬氰化物水溶液與鹵化烴中之氯反應而

製造氰化氫時，將金屬氰化物之莫耳比以等量以下的量使用，有人提議例如金屬氰化物:氫之莫耳比為 1:1.15~1:1(參照例如:專利文獻 3、4、及 5)。

【0005】

再者，雖有在使氰化氫或金屬氰化物與鹵素反應而製造鹵化氫時，規定氰化氫或金屬氰化物與鹵素之使用量(進料組成)者，但並未有規定反應結束時之含鹵化氫之溶液之組成者(生成之鹵化氫、未反應鹵素、未反應氰化氫、未反應金屬氰化物)(參照例如:專利文獻 1、2、3、及 4)。

【0006】

以上述方式獲得之氰酸酯化合物，因硬化而生成三吡環，由於其有高耐熱性及優良的電特性，廣泛使用於作為印刷基板、電子零件之密封材料、成形材料、結構用複合材料、黏著劑、電氣用絕緣材料、電氣電子零件等各種機能性高分子材料的原料。但是近年來伴隨在該等應用領域中之要求性能的高度化，對於機能性高分子材料要求的各種物性愈來愈嚴格。就此物性而言，可列舉例如:阻燃性、耐熱性、低熱膨脹率、低吸水性、低介電率、低介電正切、耐候性、耐藥品性、高破壞韌性等。但是直到今日，該等要求物性尚未能被滿足。

【0007】

例如:半導體封裝體材料之領域，伴隨基板的薄片化，會出現半導體晶片與基板材料之間的熱膨脹係數不匹配引起的翹曲的問題。作為其解決方法，要求降低基板材料使用之機能性高分子材料之熱膨脹率及提高高耐熱性。又，對於印刷電路板之焊料而言，考量人體及環境，已逐漸使用無鉛焊料，伴隨於此，從能耐受於高溫之回焊步驟的觀點，也正要求降低機能性高分子材料之熱膨脹率及提高高耐熱性。

【0008】

又，也正尋求能不含有燃燒時可能產生環境污染的鹵素系氣體且可能降低最終製品之絕緣性之鹵素原子、或不含可能使阻燃性以

外之要求物性(耐熱性、耐濕性、低吸水性等)下降之磷原子，而能使機能性高分子材料之阻燃性提高。

【0009】

作為具備低熱膨脹及耐熱性、可獲得硬化物的單體之氰酸酯化合物，有人提案：將鍵結氰氧基苯基彼此的亞甲基的氫取代為特定之烷基而成的 2 官能氰氧基苯基型之氰酸酯化合物(1,1-雙(4-氰氧基苯基)異丁烷)(參照例如：專利文獻 6)。

【0010】

再者，作為具備耐熱性及阻燃性、可獲得硬化物之單體之氰酸酯化合物，有人提案：芳烷基結構之氰酸酯化合物(例如：參照專利文獻 7)、含異氰尿酸骨架之氰酸酯化合物(參照專利文獻 8)、含三吡啶骨架之氰酸酯化合物(例如：參照專利文獻 9)、將鍵結氰氧基苯基彼此之亞甲基之氫取代為聯苯基之 2 官能氰氧基苯基型之氰酸酯化合物(參照例如：專利文獻 10)。再者，作為具備耐熱性及阻燃性、可獲得硬化物之氰酸酯化合物之混合物，有人提出：將雙酚 A 型氰酸酯化合物及含醯亞胺骨架之氰酸酯化合物予以組合(例如參照專利文獻 11)。

【0011】

此外，自以往，氰酸酯化合物係作為耐熱性優異之印刷電路板用樹脂使用。近年來，廣泛使用在電子設備或通訊器材、個人電腦等的半導體的高密集化、微細化愈益加速。伴隨於此，印刷電路板使用之半導體封裝體用疊層板，要求耐熱性、低吸水性、吸濕耐熱性、及阻燃性等特性為高水準。

【0012】

在印刷電路板材料等廣為使用之氰酸酯化合物，例如：雙酚 A 型氰酸酯化合物、及使用其他熱硬化性樹脂等之樹脂組成物。雙酚 A 型氰酸酯化合物，在電特性、機械特性、及耐藥品性等方面有優良特性，但是有時低吸水性、吸濕耐熱性、及阻燃性方面不完美。所以，為了使特性更為提升，已有人探討各種結構不同之氰酸酯化合物。

【0013】

作為與雙酚 A 型氰酸酯化合物在結構方面不同的樹脂，常使用酚醛清漆型氰酸酯化合物（參照專利文獻 12）。又，有人提案：酚醛清漆型氰酸酯化合物與雙酚 A 型氰酸酯化合物的預聚物化（參照專利文獻 13）。

【0014】

再者，作為改善阻燃性的方法，有人提案：藉由使用氟化氰酸酯化合物、或將氰酸酯化合物與鹵素系化合物混合或預聚物化，以使樹脂組成物中含有鹵素系化合物（參照專利文獻 14、15）。

【先前技術文獻】

【專利文獻】

【0015】

【專利文獻 1】日本特公昭 62-51891 號公報

【專利文獻 2】日本特公昭 63-373 號公報

【專利文獻 3】日本特公平 2-34342 號公報

【專利文獻 4】日本特公平 6-11741 號公報

【專利文獻 5】日本特公平 6-55814 號公報

【專利文獻 6】國際公開第 2012/057144 號小冊

【專利文獻 7】日本專利第 4407823 號公報

【專利文獻 8】日本專利第 4654770 號公報

【專利文獻 9】日本特開 2012-036114 號公報

【專利文獻 10】日本專利第 5104312 號公報

【專利文獻 11】日本特開 2010-180147 號公報

【專利文獻 12】日本特開平 11-124433 號公報

【專利文獻 13】日本特開 2000-191776 號公報

【專利文獻 14】日本專利第 3081996 號公報

【專利文獻 15】日本特開平 6-271669 號公報

【發明內容】

【發明欲解決之課題】

【0016】

但是若氰化氫或金屬氰化物之使用量，為相對於鹵素 1 莫耳超過 1 莫耳之使用量，亦即鹵素相對於氰化氫或金屬氰化物為過量使用時，反應系中會有未反應鹵素殘存，所以若將獲得之含鹵化氰之溶液直接使用來製造氰酸酯化合物，會發生即使以洗滌操作等仍難從氰酸酯化合物除去之未反應鹵素所致的反應副產物的問題。

【0017】

另一方面，若氰化氫或金屬氰化物之使用量為相對於鹵素 1 莫耳大幅超過 1 莫耳之使用量，亦即氰化氫或金屬氰化物相對於鹵素為大量過剩的情形，反應系中會殘存多量未反應氰化氫或未反應金屬氰化物，所以若將獲得之含鹵化氰之溶液直接用來製造氰酸酯化合物，會因未反應氰化氫或未反應金屬氰化物與生成的鹵化氰間的反應(氰氣(dicyan)之副生)而造成鹵化氰損失，所以會有氰酸酯化反應的效率顯著下降(亦即鹼性化合物之使用量顯著增加)的問題。

【0018】

本發明之一態樣係有鑑於上述問題而生，課題在於提供於氰酸酯化合物製造時能抑制副反應之鹵化氰之有效率的製造方法、及能以高產率獲得高純度之氰酸酯化合物之製造方法(以下稱為「第 1 課題」)。

【0019】

另外，若將 2 官能氰氧基苯基型之氰酸酯化合物中之鍵結氰氧基苯基彼此之亞甲基之氫取代為烷基，則有阻燃性(高溫下之難分解性)下降的問題。又，專利文獻 6 完全未有關於阻燃性之記載。此外，專利文獻 7~11 也均未獲得以高度兼備低熱膨脹、耐熱性、阻燃性的全部性能的實用的氰酸酯化合物單體之硬化物。

【0020】

本發明之另一態樣係有鑑於上述問題而生，課題在於提供能獲得熱膨脹率低、且有高度阻燃性、低吸水性、吸濕耐熱性、及耐熱性之硬化物的樹脂組成物等(以下稱為「第 2 課題」)。

【0021】

再者，酚醛清漆型氰酸酯化合物容易硬化不足，會有獲得之硬化物之吸水率大、吸濕耐熱性低的問題。又，爲了解決酚醛清漆型氰酸酯化合物之問題而予以預聚物化時，雖針對硬化性有所提升，但針對低吸水性或吸濕耐熱性之特性改善方面尚不充分，要求進一步提升低吸水性或吸濕耐熱性。

【0022】

再者，若使用鹵素系化合物，燃燒時可能產生戴奧辛等有害物質，故希望不含鹵素系化合物而使阻燃性提升。

【0023】

本發明之又另一態樣係有鑑於上述問題而生，課題在於提供熱膨脹率低、且有高度阻燃性、低吸水性、吸濕耐熱性、及耐熱性之硬化物、預浸體、疊層板、密封用材料、纖維強化複合材料、黏著劑、樹脂複合片、及印刷電路板(以下稱爲「第3課題」)。

【解決課題之方式】

【0024】

本案發明人等爲了解決上述第1課題努力研究。其結果發現:藉由使鹵化氰之製造方法中之氰化氫及/或金屬氰化物與鹵素分子之反應中的氰化氫或金屬氰化物之使用量定爲既定範圍，且設定反應終點，能夠解決上述第1課題，乃完成本發明。

【0025】

又，本案發明人等爲了解決上述第2課題努力研究。其結果發現:藉由使用依上述鹵化氰之製造方法獲得之鹵化氰及羥基取代芳香族化合物製造而得之既定氰酸酯化合物，能夠解決上述第2課題，乃完成本發明。

【0026】

再者，本案發明人等爲了解決上述第3課題努力研究。其結果發現:藉由使用上述樹脂組成物，能夠解決上述第3課題，乃完成本發明。

【0027】

亦即，本發明係如以下所述。

[1] 一種鹵化氰之製造方法，

具有鹵化氰製造步驟，該步驟係藉由使鹵素分子接觸含有氰化氫及/或金屬氰化物之水溶液，使該氰化氫及/或該金屬氰化物與該鹵素分子於反應液中反應，而獲得鹵化氰；

該鹵化氰製造步驟中，該氰化氫或該金屬氰化物之使用量相對於該鹵素分子 1 莫耳為超過 1 莫耳，且令未反應氰化氫或未反應金屬氰化物之物質質量為(A)莫耳、生成之鹵化氰之物質質量為(B)莫耳時，於(A)：(A)+(B)為 0.00009：1~0.2：1 之間的狀態使反應結束。

[2] 如[1]之鹵化氰之製造方法，其中，該鹵化氰製造步驟中，該反應液之 pH 未達 7。

[3] 如[1]或[2]之鹵化氰之製造方法，其中，該氰化氫係利用金屬氰化物與酸之反應而預先獲得者。

[4] 如[1]至[3]中任一項之鹵化氰之製造方法，其中，該鹵化氰製造步驟中，反應溫度為-10~5℃。

[5] 如[1]至[4]中任一項之鹵化氰之製造方法，其中，該水溶液所含之該氰化氫及/或該金屬氰化物之合計含量，相對於該水溶液 100 質量%為 2~20 質量%。

[6] 如[1]至[5]中任一項之鹵化氰之製造方法，其中，該鹵化氰製造步驟之後具有萃取步驟：

該萃取步驟係利用有機溶劑萃取獲得之該鹵化氰。

[7] 一種氰酸酯化合物之製造方法，

具有氰酸酯化步驟，該步驟係使如[1]至[6]中任一項之鹵化氰之製造方法獲得之鹵化氰、與經經基取代之芳香族化合物於反應液中於鹼性化合物存在下反應而獲得氰酸酯化合物。

[8] 如[7]之氰酸酯化合物之製造方法，其中，於該氰酸酯化步驟中，係使含有該鹵化氰及該經經基取代之芳香族化合物之溶液與含有該鹼性化合物之溶液接觸。

[9] 如[7]之氰酸酯化合物之製造方法，其中，該氰酸酯化步驟中，係使含有該鹵化氰之溶液與含有該鹼性化合物及該經經基取代之芳香族化合物之溶液接觸。

[10] 如[8]或[9]之氰酸酯化合物之製造方法，其中，該含有鹵化氰之溶液包含有機溶劑。

[11] 如[8]或[9]之氰酸酯化合物之製造方法，其中，該含有鹵化氰之溶液包含水及有機溶劑之混合物。

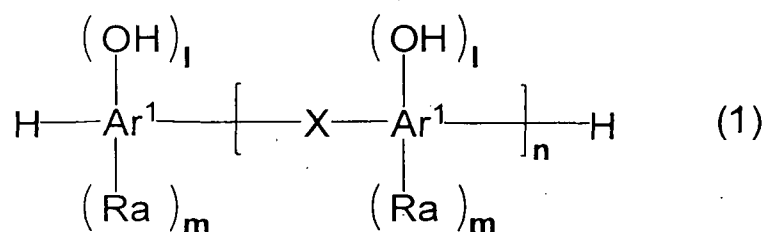
[12] 如[8]至[11]中任一項之氰酸酯化合物之製造方法，其中，該含有鹼性化合物之溶液包含有機溶劑。

[13] 如[8]至[11]中任一項之氰酸酯化合物之製造方法，其中，該含有鹼性化合物之溶液包含水。

[14] 如[7]至[13]中任一項之氰酸酯化合物之製造方法，其中，該氰酸酯化步驟中，該反應液之 pH 未達 7。

[15] 如[7]至[14]中任一項之氰酸酯化合物之製造方法，其中，該氰酸酯化步驟中之該鹵化氰之使用量，相對於該經羥基取代之芳香族化合物之羥基 1 莫耳為 0.5~5 莫耳。

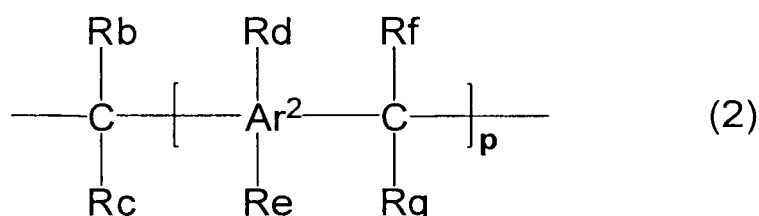
[16] 如[7]至[15]中任一項之氰酸酯化合物之製造方法，其中，該經羥基取代之芳香族化合物，係選自於由具有聚伸萘基醚結構之苯酚樹脂、下列通式(1)表示之化合物、萘酚芳烷基樹脂、及具有金剛烷結構之苯酚樹脂構成之群組中之至少 1 種；



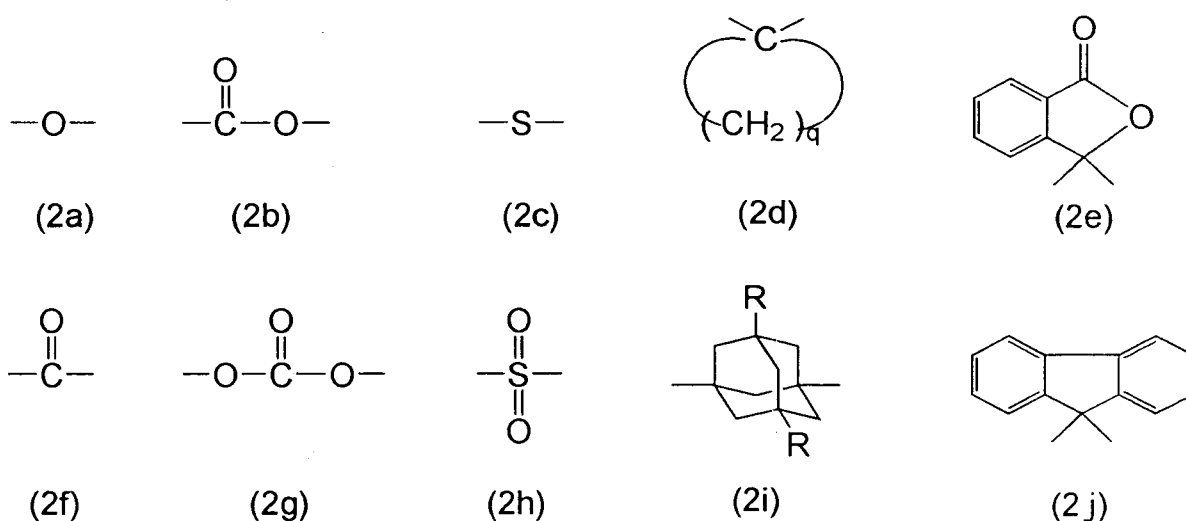
(式(1)中， Ar^1 各自獨立地表示也可具有取代基之伸苯基、也可具有取代基之伸萘基、或也可具有取代基之伸聯苯基； Ra 各自獨立地表示氫原子、也可具有取代基之碳數 1~6 之烷基、也可具有取代基之碳數 6~12 之芳基、也可具有取代基之碳數 1~4 之烷氧基、碳數 1~6 之烷基與碳數 6~12 之芳基鍵結而得之也可具有取代基之芳烷基、或碳數 1~6 之烷基與碳數 6~12 之芳基鍵結而得之也可具有取代基之烷芳基； l 表示與 Ar^1 鍵結之羥基之數目且為 1~3 之整數； m 表示與 Ar^1 鍵結之 Ra 之數目， Ar^1 為伸苯基時 m 為 4- l 之整數、 Ar^1 為伸萘基時 m 為 6- l 之整數、 Ar^1 為伸聯苯基時 m 為 8- l 之整數； n

表示平均重複數且為 0~50 之整數;X 各自獨立地表示單鍵、碳數 1~50 之 2 價有機基(氫原子也可取代為雜原子)、氮數 1~10 之 2 價有機基、羰基(-CO-)、羧基(-C(=O)O-)、二氧化羰基(carbonyl dioxide)(-OC(=O)O-)、磺醯基(-SO₂-)、或 2 價硫原子或 2 價氧原子)。

[17] 如[16]之氰酸酯化合物之製造方法，其中，該通式(1)中之 X 係選自於由下列通式(2)表示之碳數 1~50 之 2 價有機基、及下列通式(2a)、(2b)、(2c)、(2d)、(2e)、(2f)、(2g)、(2h)、(2i)、及(2j)表示之 2 價基構成之群組中之 2 價連結基;



(式(2)中，Ar² 各自獨立地表示也可具有取代基之伸苯基、也可具有取代基之伸萘基或也可具有取代基之伸聯苯基;Rb、Rc、Rf、及 Rg 各自獨立地表示氫原子、也可具有取代基之碳數 1~6 之烷基、也可具有取代基之碳數 6~12 之芳基;Rd、及 Re 各自獨立地表示氫原子、也可具有取代基之碳數 1~6 之烷基、也可具有取代基之碳數 6~12 之芳基、也可具有取代基之碳數 1~4 之烷氧基、或羥基;p 表示 0~5 之整數);

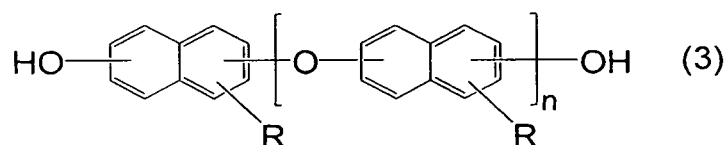


(式(2d)中，q 表示 4~7 之整數;式(2i)中，R 各自獨立地表示氫原子或也可具有取代基之碳數 1~6 之烷基)。

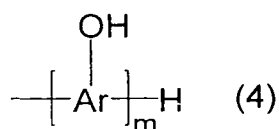
[18] 如[16]或[17]之氰酸酯化合物之製造方法，其中，該具有

聚伸萘基醚結構之苯酚樹脂，係使於 1 分子中具有 2 個以上之苯酚性羥基的多元羥基萘化合物於鹼性觸媒存在下進行脫水縮合反應而獲得者。

[19] 如[16]至[18]中任一項之氰酸酯化合物之製造方法，其中，該具有聚伸萘基醚結構之苯酚樹脂包括下列通式(3)表示之化合物；

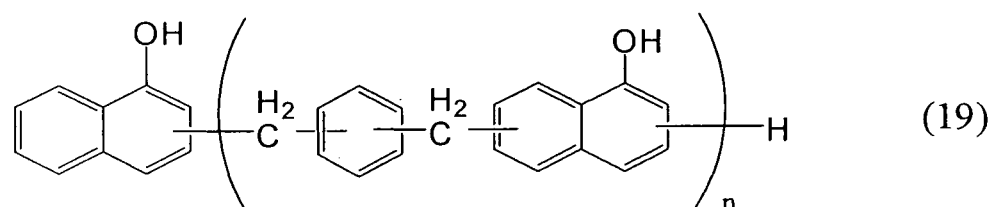


(式(3)中，R 各自獨立地表示氫原子、芳基及烷基、或下列通式(4);n 為 1~20 之整數)



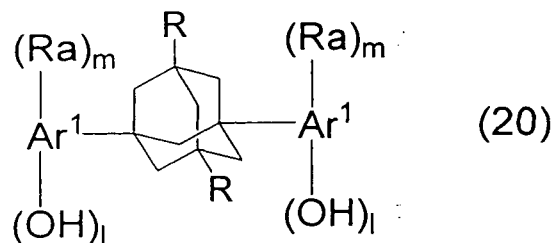
(式(4)中，Ar 各自獨立地表示芳基;m 為 1 或 2 之整數)。

[20] 如[16]至[19]中任一項之氰酸酯化合物之製造方法，其中，該萘酚芳烷基樹脂包括下式(19)表示之樹脂；



(式(19)中，n 為 1~50 之整數)。

[21] 如[16]至[20]中任一項之氰酸酯化合物之製造方法，其中，該具有金剛烷結構之苯酚樹脂包括下式(20)表示之樹脂；

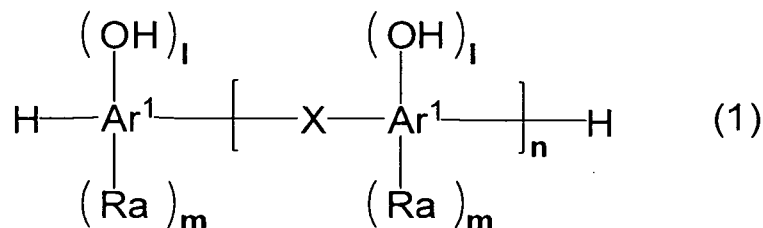


(式(20)中，Ar¹ 各自獨立地表示也可具有取代基之伸苯基、也可具有取代基之伸萘基、或也可具有取代基之伸聯苯基;R 各自獨立地表示氫原子或也可具有取代基之碳數 1~6 之烷基;Ra 各自獨立地

表示氫原子、也可具有取代基之碳數 1~6 之烷基、也可具有取代基之碳數 6~12 之芳基、也可具有取代基之碳數 1~4 之烷氧基、碳數 1~6 之烷基與碳數 6~12 之芳基鍵結而得之也可具有取代基之芳烷基、或碳數 1~6 之烷基與碳數 6~12 之芳基鍵結而得之也可具有取代基之烷芳基， l 表示與 Ar^1 鍵結之羥基之數目，為 1~3 之整數； m 表示與 Ar^1 鍵結之 Ra 之數目，於 Ar^1 為伸苯基時 m 為 5-1 之整數， Ar^1 為伸萘基時 m 為 7-1 之整數， Ar^1 為伸聯苯基時 m 為 9-1 之整數)。

[22] 一種氰酸酯化合物，係將經羥基取代之芳香族化合物使用利用如[1]至[6]中任一項之鹵化氰之製造方法製造之鹵化氰予以氰酸酯化而獲得。

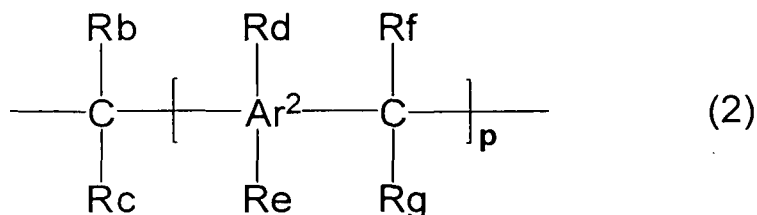
[23] 如[22]之氰酸酯化合物，其中，該經羥基取代之芳香族化合物，係選自於由具有聚伸萘基醚結構之苯酚樹脂、下列通式(1)表示之化合物、萘酚芳烷基樹脂、及具有金剛烷結構之苯酚樹脂構成之群組中之至少 1 種；



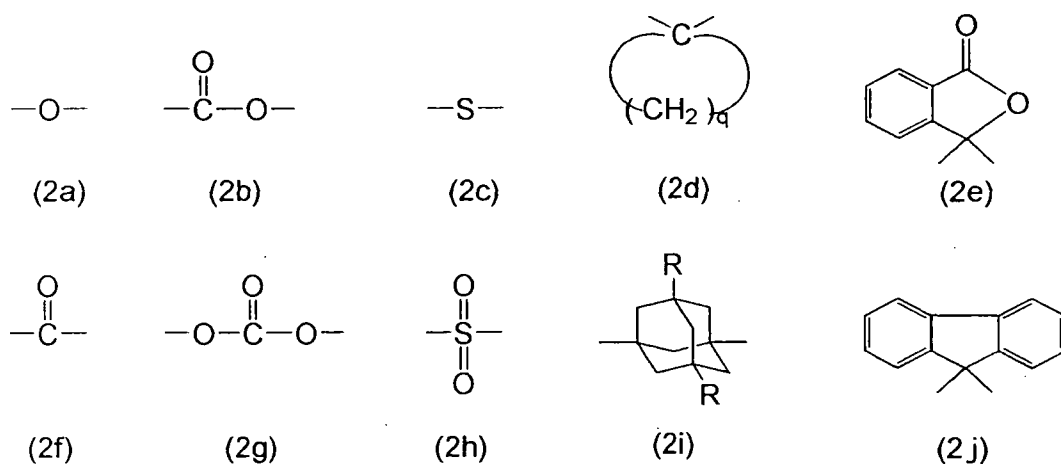
(式(1)中， Ar^1 各自獨立地表示也可具有取代基之伸苯基、也可具有取代基之伸萘基、或也可具有取代基之伸聯苯基； Ra 各自獨立地表示氫原子、也可具有取代基之碳數 1~6 之烷基、也可具有取代基之碳數 6~12 之芳基、也可具有取代基之碳數 1~4 之烷氧基、碳數 1~6 之烷基與碳數 6~12 之芳基鍵結而得之也可具有取代基之芳烷基、或碳數 1~6 之烷基與碳數 6~12 之芳基鍵結而得之也可具有取代基之烷芳基； l 表示與 Ar^1 鍵結之羥基之數目，為 1~3 之整數； m 表示與 Ar^1 鍵結之 Ra 之數目， Ar^1 為伸苯基時 m 為 4-1 之整數， Ar^1 為伸萘基時 m 為 6-1 之整數， Ar^1 為伸聯苯基時 m 為 8-1 之整數； n 表示平均重複數，為 0~50 之整數； X 各自獨立地表示單鍵、碳數 1~50 之 2 價有機基(氫原子也可取代為雜原子)、氮數 1~10 之 2 價有機基、羰基(-CO-)、羧基(-C(=O)O-)、二氧化羰基(-OC(=O)O-)、磺

醯基(-SO₂-)、或 2 價硫原子或 2 價氧原子)。

[24] 如[23]之氰酸酯化合物，其中，該通式(1)中之 X 係選自於由下列通式(2)表示之碳數 1~50 之 2 價有機基、及下列通式(2a)、(2b)、(2c)、(2d)、(2e)、(2f)、(2g)、(2h)、(2i)、及(2j) 表示之 2 價基構成之群組中之 2 價連結基；



(式(2)中，Ar² 各自獨立地表示也可具有取代基之伸苯基、也可具有取代基之伸萘基或也可具有取代基之伸聯苯基；Rb、Rc、Rf、及 Rg 各自獨立地表示氫原子、也可具有取代基之碳數 1~6 之烷基、也可具有取代基之碳數 6~12 之芳基；Rd、及 Re 各自獨立地表示氫原子、也可具有取代基之碳數 1~6 之烷基、也可具有取代基之碳數 6~12 之芳基、也可具有取代基之碳數 1~4 之烷氧基、或羥基；p 表示 0~5 之整數)

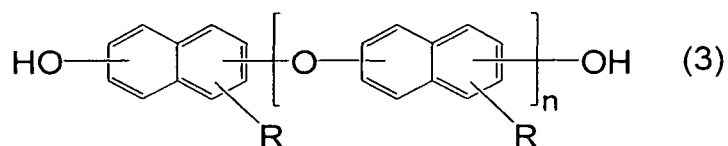


(式(2d)中，q 表示 4~7 之整數；式(2i)中，R 各自獨立地表示氫原子或也可具有取代基之碳數 1~6 之烷基)。

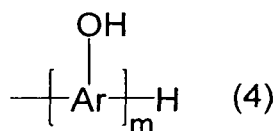
[25] 如[23]或[24]之氰酸酯化合物，其中，該具有聚伸萘基醚結構之苯酚樹脂，係使於 1 分子中有 2 個以上之苯酚性羥基之多元羥基萘化合物於鹼性觸媒存在下進行脫水縮合反應而得者。

[26] 如[23]至[25]中任一項之氰酸酯化合物，其中，該具有聚

伸萘基醚結構之苯酚樹脂包括下列通式(3)表示之化合物;

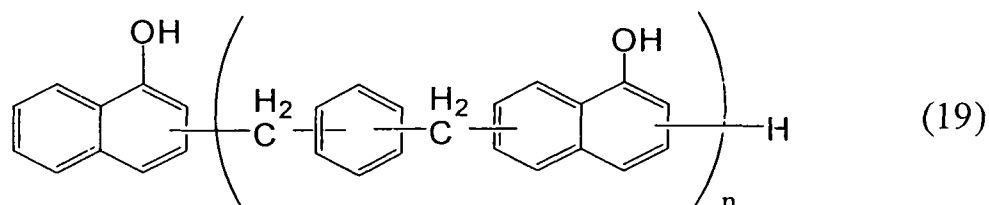


(式(3)中, R 各自獨立地表示氫原子、芳基及烷基、或下列通式(4); n 為 1~20 之整數)。



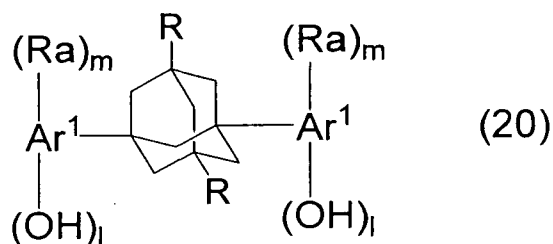
(式(4)中, Ar 各自獨立地表示芳基; m 為 1 或 2 之整數)。

[27] 如[23]至[26]中任一項之氰酸酯化合物, 其中, 該萘酚芳烷基樹脂包括下式(19)表示之樹脂;



(式(19)中, n 為 1~50 之整數)。

[28] 如[23]至[27]中任一項之氰酸酯化合物, 其中, 該具有金剛烷結構之苯酚樹脂包括下式(20)表示之樹脂;



(式(20)中, Ar^1 各自獨立地表示也可具有取代基之伸苯基、也可具有取代基之伸萘基、或也可具有取代基之伸聯苯基; R 各自獨立地表示氫原子或也可具有取代基之碳數 1~6 之烷基; Ra 各自獨立地表示氫原子、也可具有取代基之碳數 1~6 之烷基、也可具有取代基之碳數 6~12 之芳基、也可具有取代基之碳數 1~4 之烷氧基、碳數 1~6 之烷基與碳數 6~12 之芳基鍵結而得之也可具有取代基之芳烷基、或碳數 1~6 之烷基與碳數 6~12 之芳基鍵結而得之也可具有取代基之烷芳基; l 表示與 Ar^1 鍵結之羥基之數目, 為 1~3 之整數; m 表

示與 Ar^1 鍵結之 Ra 之數目， Ar^1 為伸苯基時 m 為 5-1 之整數， Ar^1 為伸萘基時 m 為 7-1 之整數， Ar^1 為伸聯苯基時 m 為 9-1 之整數)。

[29] 一種樹脂組成物，包含如[22]至[28]中任一項之氰酸酯化合物。

[30] 如[29]之樹脂組成物，更包含選自於由環氧樹脂、氧雜環丁烷樹脂、馬來醯亞胺化合物、苯酚樹脂、苯并噁吖(benzoxazine)化合物、及具有可聚合之不飽和基之化合物構成之群組中之 1 種以上。

[31] 如[29]或[30]之樹脂組成物，更含有無機填充材。

[32] 如[30]或[31]之樹脂組成物，其中，該環氧樹脂包含選自於由聯苯芳烷基型環氧樹脂、伸萘基醚型環氧樹脂、多官能苯酚型環氧樹脂、萘型環氧樹脂構成之群組中之一種以上。

[33] 如[31]或[32]之樹脂組成物，其中，該無機填充材之含量，相對於該樹脂組成物中之樹脂固體成分 100 質量份為 50~1600 質量份。

[34] 一種硬化物，係使如[29]至[33]中任一項之樹脂組成物硬化而成。

[35] 一種預浸體，具有:基材;及含浸或塗佈於該基材之如[29]至[33]中任一項之樹脂組成物。

[36] 一種疊層板，具有:含有至少 1 片以上如[35]之預浸體的層;及疊層於該層體之單面或兩面之金屬箔。

[37] 一種密封用材料，包含如[29]至[33]中任一項之樹脂組成物。

[38] 一種纖維強化複合材料，包含:如[29]至[33]中任一項之樹脂組成物、與強化纖維。

[39] 一種黏著劑，包含如[29]至[33]中任一項之樹脂組成物。

[40] 一種樹脂複合片，包含:支持體、及配置於該支持體表面之樹脂層;該樹脂層包含如[29]至[33]中任一項之樹脂組成物。

[41] 一種印刷電路板，包含:絕緣層、及形成於該絕緣層表面之導體層;該絕緣層包含如[29]至[33]中任一項之樹脂組成物。

【發明之效果】**【0028】**

依照本發明，可達成於氰酸酯化合物製造不發生副反應之鹵化氰之有效率的製造方法、及藉由使用此鹵化氰能以高產率獲得高純度之氰酸酯化合物之製造方法。

【0029】

又，依照本發明，可達成可獲得熱膨脹率低、且具有高度阻燃性、低吸水性、吸濕耐熱性、及耐熱性之硬化物的新穎氰酸酯化合物、及含有該氰酸酯化合物之樹脂組成物等。

【0030】

再者，依照本發明，可達成熱膨脹率低且有高度阻燃性、低吸水性、吸濕耐熱性、及耐熱性之硬化物、預浸體、疊層板、密封用材料、纖維強化複合材料、黏著劑、樹脂複合片、及印刷電路板、覆金屬箔疊層板等。又，依本發明之理想態樣，也可達成僅由非鹵素系化合物構成之樹脂組成物(換言之，不含鹵素系化合物之樹脂組成物、非鹵素系樹脂組成物)、預浸體、疊層板、密封用材料、纖維強化複合材料、黏著劑、樹脂複合片、印刷電路板覆金屬箔疊層板等，在工業上的實用性極高。

【圖式簡單說明】**【0031】**

圖1顯示例1獲得之苯酚樹脂之GPC圖表。

圖2顯示例1獲得之氰酸酯化合物NECN之GPC圖表。

圖3顯示例1獲得之苯酚樹脂及氰酸酯化合物NECN之FT-IR圖表。

圖4顯示例2獲得之萘酚改性間二甲苯二醇樹脂之GPC圖表。

圖5顯示例2獲得之萘酚改性間二甲苯二醇樹脂之氰酸酯化合物之GPC圖表。

圖6顯示例2獲得之萘酚改性間二甲苯二醇樹脂之氰酸酯化合物之IR圖表。

圖 7 顯示例 3 獲得之 1,3-雙(4-氰氧基苯基)-5,7-二甲基金剛烷之 IR 圖表。

【實施方式】

【0032】

以下針對實施本發明之形態(以下稱為「本實施形態」。)詳細說明，但本發明不限定於此，在不脫離其要旨的範圍可進行各種變形。

【0033】

[鹵化氰之製造方法]

本實施形態之鹵化氰之製造方法，具有以下鹵化氰製造步驟：使鹵素分子接觸含有氰化氫及/或金屬氰化物之水溶液，以使前述氰化氫及/或前述金屬氰化物與前述鹵素分子在反應液中反應而獲得鹵化氰；該鹵化氰製造步驟中，前述氰化氫或前述金屬氰化物之使用量，相對於前述鹵素分子 1 莫耳超過 1 莫耳，且當令未反應氰化氫或未反應金屬氰化物之物質質量為(A)莫耳、生成之鹵化氰之物質質量為(B)莫耳時，於(A):(A)+(B)落於 0.00009:1~0.2:1 之間之狀態使反應結束。

【0034】

本實施形態之鹵化氰之製造方法，要言之，係使氰化氫及/或金屬氰化物與鹵素分子反應而製造鹵化氰時，過量使用氰化氫及/或金屬氰化物之製造方法(鹵化氰製造步驟)。並且，本實施形態之氰酸酯化合物之製造方法，係將由此鹵化氰製造步驟獲得之鹵化氰與羥基取代芳香族化合物反應之製造方法(氰酸酯化步驟)。

【0035】

[鹵化氰製造步驟]

首先，針對使氰化氫及/或金屬氰化物與鹵素分子反應而製造鹵化氰之步驟(鹵化氰製造步驟)說明。鹵化氰製造步驟，係藉由使鹵素分子接觸含有氰化氫及/或金屬氰化物之水溶液，以使前述氰化氫及/或前述金屬氰化物與前述鹵素分子在反應液中反應並獲得鹵化氰。

【0036】**(氰化氫)**

本實施形態中，氰化氫係以水溶液之狀態使用。作為氰化氫水溶液，不特別限定，可以使用市售品。又，氰化氫也可使用預先使金屬氰化物與酸反應而獲得者。藉由使用如此的氰化氫，能更防止鹵化氰製造步驟中的副反應，能使反應效率有更提高的傾向。

【0037】

金屬氰化物與酸的反應，例如可藉由對於酸溶液滴加金屬氰化物水溶液以進行，不特別限定。在此使用之酸，可列舉鹽酸、硝酸、硫酸、及磷酸等無機酸；乙酸、乳酸、及丙酸等有機酸等，不特別限定。其中，無機酸較理想，鹽酸更理想。

【0038】**(金屬氰化物)**

又，本實施形態中，金屬氰化物係以水溶液之狀態使用。金屬氰化物，可使用一般公知者，不特別限定。作為其具體例，可列舉氰化鈉、氰化鉀等鹼金屬鹽等。金屬氰化物水溶液不特別限定，可以使用市售品。

【0039】

鹵化氰製造步驟中，水溶液所含之氰化氫及/或金屬氰化物之含量，相對於該水溶液 100 質量份較佳為 2~20 質量份，更佳為 2~12 質量份，又更佳為 3~12 質量份。藉由使水溶液含有之氰化氫及/或金屬氰化物之含量為上述範圍內，能更防止鹵化氰製造步驟中之副反應，有反應效率更提高的傾向。

【0040】**(鹵素分子)**

又，本實施形態使用之鹵素分子不特別限定，可列舉氟、氯、溴、碘等。鹵素分子，可以直接使用氣體或液體狀態者、也可使用將鹵素分子溶於水或有機溶劑而成的含鹵素分子之溶液之狀態。例如使用氯時，宜將氣體氯吹入反應液後使用較佳。又，使用溴時，宜以將液狀溴溶於水而成的水溶液的形式，將此水溶液混合在反應

液中較佳。

【0041】

含鹵素分子之溶液中所含之有機溶劑不特別限定，例如：二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、二氯乙烷、及三氯乙烷等 1~2 個碳之鹵素化烴。鹵化氰製造步驟中，含鹵素分子之溶液中之鹵素分子之濃度不特別限定，較佳為 1~30 質量%，更佳為 2~20 質量%，又更佳為 5~10 質量%。藉由使含鹵素分子之溶液中之鹵素分子之含量為上述範圍內，能更防止鹵化氰製造步驟中之副反應，有能使反應效率更提高的傾向。

【0042】

(氰化氫或金屬氰化物之使用量)

氰化氫或金屬氰化物之使用量，相對於鹵素分子 1 莫耳宜多於 1 莫耳，較佳為 1.0001 莫耳以上，更佳為 1.001 莫耳以上。藉由使氰化氫或金屬氰化物之使用量相對於鹵素分子 1 莫耳超過 1 莫耳，能抑制反應系中殘留未反應鹵素。所以，即使直接使用獲得之含鹵化氰之溶液在製造氰酸酯化步驟中製造氰酸酯化合物，也能夠抑制以洗滌操作等難以從氰酸酯化合物除去之來自未反應鹵素之反應副產物產生。來自未反應鹵素之反應副產物，在將氰酸酯化合物熱硬化等時會對於聚合控制造成不能測知的影響，且會影響獲得之硬化物等的物性。亦即，藉由使氰化氫或金屬氰化物之使用量為上述範圍內，將氰酸酯化合物熱硬化使用時之聚合控制變得容易，而且能抑制損及最終製品之絕緣性等。

【0043】

又，氰化氫或金屬氰化物之使用量之上限不特別限定，相對於鹵素分子 1 莫耳宜為 2 莫耳以下為較佳。藉由使氰化氫或金屬氰化物之使用量為 2 莫耳以下，在後續氰酸酯化合物之製造步驟，能防止由於未反應氰化氫或未反應金屬氰化物和生成之鹵化氰間的反應(氰氣之副生)所致鹵化氰減少，有能以良好產率獲得氰酸酯化合物之傾向。

【0044】

(接觸操作)

作為含有氰化氫及/或金屬氰化物之水溶液與鹵素分子間之接觸操作，只要能使兩者物理性地接觸即可，不特別限定，例如：將鹵素分子吹入含有氰化氫及/或金屬氰化物之水溶液之方法、將含鹵素分子之溶液滴加到含有氰化氫及/或金屬氰化物之水溶液之方法、將含有氰化氫及/或金屬氰化物之水溶液滴加到含有鹵素分子之溶液之方法等。又，除了該等方法以外，也可以攪拌反應液。

【0045】

氰化氫及/或金屬氰化物與鹵素分子之反應的反應溫度不特別限定，從抑制生成之鹵化氰水解之觀點及於鹵化氰為氰化氰時防止蒸發損失之觀點，較佳為 $-10\sim 5^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $-7\sim 5^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $-5\sim 5^{\circ}\text{C}$ 。

【0046】

氰化氫及/或金屬氰化物與鹵素分子之反應的反應壓力可為常壓也可比常壓更高壓。又，反應氣體環境不特別限定，例如：視需要也可於反應系內通入氮氣、氬氣、氫氣等鈍性氣體。

【0047】

又，含有氰化氫及/或金屬氰化物之水溶液與鹵素分子之接觸時間不特別限定，較佳為 10 分鐘~20 小時，更佳為 30 分鐘~15 小時。再者，之後宜保持反應溫度攪拌 10 分鐘~10 小時較佳。藉由定反應時間為如此的範圍，能以工業化以良好效率、經濟地獲得目的之鹵化氰。在此，「接觸時間」，係指例如對於含有氰化氫及/或金屬氰化物之水溶液吹入鹵素分子的時間、對於含有氰化氫及/或金屬氰化物之水溶液滴加含有鹵素分子之溶液之時間、或對於含鹵素分子之溶液滴加含氰化氫及/或金屬氰化物之水溶液之時間等。

【0048】

氰化氫及/或金屬氰化物與鹵素分子之反應中，反應液之 pH 不特別限定，較佳為小於 7，更佳為 6 以下，又更佳為 5 以下。藉由保持反應液之 pH 為小於 7 的狀態進行反應，能抑制 $(\text{CN})_n$ 表示之聚合體(聚氰(paracyanogen))生成，有更提高鹵化氰之製造效率的傾向。

【0049】

特別是使金屬氰化物與鹵素分子反應時，由於金屬氰化物之水解會有反應液之 pH 偏移到鹼性側的傾向，所以宜適當地邊以 pH 計測定邊對於反應系加入酸，保持在小於 pH7 的狀態較佳。此時使用的酸不特別限定，例如：鹽酸、硝酸、硫酸、磷酸等無機酸；乙酸、乳酸、丙酸等有機酸。添加的酸量不特別限定，考慮鹽酸引起的鹵化氰的水解及保持 pH 小於 7，相對於金屬氰化物之氰基為 0.1~1.1 當量為較佳。

【0050】

(反應終點)

本實施形態中，係將未反應氰化氫或未反應金屬氰化物之物質質量作為反應終點的基準。亦即，氰化氫及/或金屬氰化物與鹵素分子之反應，係於令未反應氰化氫或未反應金屬氰化物之物質質量為(A)莫耳、生成之鹵化氰之物質質量為(B)莫耳時，(A):(A)+(B)成為 0.00009:1~0.2:1 之狀態，較佳為成為 0.00011:1~0.19650:1 之狀態，更佳為成為 0.00014:1~0.19100 之狀態使其結束。藉由定如此的狀態為反應終點，能防止在之後之氰酸酯化合物之製造方法中，未反應氰化氫或未反應金屬氰化物與生成之鹵化氰之反應(氰氣副生)導致鹵化氰減少。又，可以不增加鹼性化合物之使用量，而以良好產率獲得氰酸酯化合物。

【0051】

在此，本實施形態中之「反應終點」，係指含有氰化氫及/或金屬氰化物之水溶液與鹵素分子之接觸操作、或就任意操作而言之接觸完結後之攪拌操作結束後，使反應系中成為氮氣、氬氣等鈍性氣體氣體環境下經過 15 分鐘後的階段。具體而言，將因應氰化氫或金屬氰化物之使用量的既定量鹵素分子對於反應系中供給後，將反應系之氣體環境取代成氮氣或氬氣等鈍性氣體氣體環境的時點起經過 15 分鐘的時點。

【0052】

再者，宜於鹵素分子之轉化率成為 99.9%以上的狀態使反應結

束較佳。

【0053】

以此方式獲得之反應產物中，可能含有鹵化氰、未反應氰化氫、及未反應金屬氰化物。該等質量比例可利用氣體層析分析。又，鹵化氰、未反應氰化氫、及未反應金屬氰化物之莫耳數，也可依據由氣體層析獲得之質量計算。又，未反應鹵素之殘存，可由反應液之電位、或將反應液以二氯甲烷萃取後之有機相是否著色(鹵素分子之轉化率若為 99.9%以上，則成為無色。)予以定性檢測。

【0054】

由氰化氫及/或金屬氰化物與鹵素分子的反應獲得的鹵化氰溶液，可以直接使用在氰酸酯化步驟之鹵化氰與羥基取代芳香族化合物的反應。又，氰酸酯化步驟中，可添加鹵化氰之溶解度高的有機溶劑及/或水後使用，也可進一步將鹵化氰利用有機溶劑從鹵化氰溶液萃取(萃取步驟)後使用。藉由進行如此的處理，可將在鹵化氰製造時與鹵化氰等量副生且促進鹵化氰水解的鹵化氫稀釋或除去。藉此，能儘可能避免鹵化氰與鹵化氫接觸，有能防止鹵化氰損失的傾向。

【0055】

作為溶解及萃取鹵化氰之有機溶劑不特別限定，例如宜為具備與水非混合性、且溶解鹵化氰但不溶解鹵化氫之性質之有機溶劑為較佳。作為如此的有機溶劑，不特別限定，例如：二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、二氯乙烷、及三氯乙烷等 1~2 個碳的鹵化烴。其中，從鹵化氰的分配率及相分離性或混合性等萃取操作上的各種條件、萃取使用之有機溶劑之安定性之觀點，二氯甲烷為較佳。有機溶劑可單獨使用 1 種或組合使用 2 種以上。

【0056】

又，氰酸酯化步驟使用的水不特別限定，例如：自來水、蒸餾水、及去離子水。其中，從能以良好效率獲得目的氰酸酯化合物之觀點，宜為少雜質之蒸餾水或去離子水為較佳。

【0057】

萃取步驟中之萃取操作，可為批式也可為連續式。為批式的情形，難僅此一次萃取操作便完全萃取鹵化氰，故宜進行多次，通常進行 2~4 次較佳。萃取時之溫度，從抑制鹵化氰水解的觀點，宜為 5℃ 以下為較佳。又，萃取使用之有機溶劑之量，只要是能將反應生成溶液中之鹵化氰溶解之量以上即可，不特別限定，通常相對於獲得之鹵化氰溶液，為 0.3 容量比以上，較佳為 0.5~3 容量比。

【0058】

又，前述萃取步驟使用之有機溶劑，在鹵化氰製造步驟也可作為溶解鹵素分子的溶劑。

【0059】

[氰酸酯化合物之製造方法]

其次針對利用氰化氫及/或金屬氰化物與鹵素分子之反應(鹵化氰製造步驟)獲得之鹵化氰與羥基取代芳香族化合物之反應製造氰酸酯化合物之方法(氰酸酯化步驟)敘述。

【0060】

[氰酸酯化步驟]

氰酸酯化步驟，係使依上述鹵化氰之製造方法獲得之鹵化氰、與羥基取代芳香族化合物在反應液中於鹼性化合物存在下使其反應，而獲得氰酸酯化合物之步驟。又，本實施形態之氰酸酯化合物之製造方法也可含有準備鹵化氰與羥基取代芳香族化合物的步驟。

【0061】

具體的操作不特別限定，例如使含有鹵化氰及羥基取代芳香族化合物之溶液與含有鹼性化合物之溶液接觸之方法、使含有鹵化氰之溶液與含有鹼性化合物及羥基取代芳香族化合物之溶液接觸之方法。以此方式，藉由將係反應基質之羥基取代芳香族化合物預先溶解於含鹵化氰之溶液或含鹼性化合物之溶液中任一者後再與鹵化氰溶液與鹼性化合物溶液接觸，能使羥基取代芳香族化合物均勻溶解，有抑制副反應且能以高產率獲得高純度之氰酸酯化合物之傾向。以下，將含鹵化氰之溶液也稱為「鹵化氰溶液」，該溶劑也可含有羥基取代芳香族化合物。又，含有鹼性化合物之溶液也稱為「鹼

性化合物溶液」，該溶劑也可含有羥基取代芳香族化合物。

【0062】

又，含有鹼性化合物之溶液宜含有有機溶劑或含水較佳。鹼性化合物溶液藉由含有有機溶劑，能抑制副反應，有能以高產率獲得更高純度之氰酸酯化合物的傾向。又，鹼性化合物溶液藉由含水，能抑制副反應，有能以高產率獲得更高純度之氰酸酯化合物之傾向。

【0063】

作為使鹵化氰溶液與鹼性化合物溶液接觸之操作，能以半批式形式或連續流通形式中任一者進行。接觸操作不特別限定，例如：對於攪拌混合中之鹵化氰溶液滴加鹼性化合物溶液之方法(a)、對於攪拌混合中之鹼性化合物溶液滴加鹵化氰溶液之方法(b)、將一部分鹵化氰溶液與一部分鹼性化合物溶液連續的或斷續地、交替或同時地對於反應容器供給之方法(c)等。

【0064】

方法(a)~(c)之中，從能抑制副反應且能以高產率獲得高純度之氰酸酯化合物之觀點，方法(a)為較佳。又，更佳為對於攪拌混合中之鹵化氰溶液分次滴加含有羥基取代芳香族化合物之鹼性化合物溶液之方法。利用如此的方法，能抑制副反應，不殘存羥基取代芳香族化合物地使反應完結，且有能以高產率獲得更高純度之氰酸酯化合物之傾向。又，分次滴加次數不特別限制，2~5 次為較佳。又，每次分次可使用相同的鹼性化合物也可使用不同的鹼性化合物。

【0065】

(鹵化氰)

氰酸酯化步驟使用之鹵化氰，係依上述鹵化氰製造步驟獲得之鹵化氰。作為如此的鹵化氰，能以既定之溶液狀態使用，不特別限定。具體而言，可列舉：由鹵化氰製造步驟獲得之原本的鹵化氰溶液 d、已於鹵化氰溶液 d 添加有機溶劑之鹵化氰溶液 e、已於鹵化氰溶液 d 添加有機溶劑及水之鹵化氰溶液 f、使用有機溶劑從鹵化溶液 d 萃取了鹵化氰的鹵化氰溶液 g、於鹵化氰溶液 g 僅加入有機溶劑之鹵化氰溶液 h、及於鹵化氰溶液 g 加入了有機溶劑與水或僅

加入了水的鹵化氰溶液 i 等。

【0066】

鹵化氰溶液 e、f、h、及 i 宜含有有機溶劑、或含有水及有機溶劑之混合物較佳。鹵化氰溶液藉由含有有機溶劑，可將於鹵化氰製造時與鹵化氰等量副生且促進鹵化氰水解之鹵化氫予以稀釋。藉此，能儘可能避免鹵化氰與鹵化氫接觸，有能防止鹵化氰損失之傾向。又，鹵化氰溶液藉由含有水及有機溶劑之混合物，可將於鹵化氰製造時與鹵化氰等量副生且促進鹵化氰水解之鹵化氫予以稀釋或去除。藉此，能儘可能避免鹵化氰與鹵化氫接觸，有能防止鹵化氰損失的傾向。

【0067】

鹵化氰溶液 h 含有的有機溶劑不特別限定，例如：丙酮、甲乙酮、甲基異丁基酮等酮系溶劑；苯、甲苯、二甲苯等芳香族系溶劑；二乙醚、二甲基賽路蘇、二甘二甲醚、四氫呋喃、甲基四氫呋喃、二噁烷、四乙二醇二甲醚等醚系溶劑；二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、二氯乙烷、三氯乙烷、氯苯、溴苯等鹵化烴系溶劑；甲醇、乙醇、異丙醇、甲基賽路蘇、丙二醇單甲醚等醇系溶劑；N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-四氫咪唑酮、二甲基亞砷等非質子性極性溶劑；乙腈、苯甲腈等腈系溶劑；硝基甲烷、硝基苯等硝基系溶劑、乙酸乙酯、苯甲酸乙酯等酯系溶劑；環己烷等烴系溶劑等任一者。此等有機溶劑能與羥基取代芳香族化合物之種類搭配，單獨使用 1 種或組合使用 2 種以上。

【0068】

作為鹵化氰溶液 e、f 及 i 含有的有機溶劑，只要是與水為非混合性且對於反應為鈍性者即可，可使用一般公知品，不特別限定。其具體例，可列舉：二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、二氯乙烷、三氯乙烷、氯苯、溴苯等鹵化烴系溶劑；正己烷、環己烷、異辛烷、環己酮、環戊酮、2-丁酮等脂肪族系溶劑；苯、甲苯、二甲苯、乙基苯等芳香族系溶劑；甲乙酮、甲基異丁基酮等酮系溶劑、苯甲腈等腈系溶劑；硝基苯等硝基系溶劑；二乙醚、二異丙醚、四氫呋喃等

醚系溶劑；乙酸乙酯、苯甲酸乙酯等酯系溶劑等。其中，更佳為二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、二氯乙烷、三氯乙烷等 1~2 個碳之鹵化烴系溶劑。此等有機溶劑，可以與羥基取代芳香族化合物之種類搭配，單獨使用 1 種或組合使用 2 種以上。

【0069】

又，鹵化氰溶液 f 及 i 含有的水不特別限定，例如：自來水、蒸餾水、及去離子水。其中，從以良好效率獲得目的之氰酸酯化合物之觀點，宜使用少雜質之蒸餾水或去離子水較佳。

【0070】

鹵化氰溶液 f 及 i 含有之相對於有機溶劑之水之質量比不特別限定，較佳為 1/100~100/1，更佳為 1/10~10/1，又更佳為 1/5~5/1。

【0071】

又，鹵化氰溶液含有羥基取代芳香族化合物的情形，溶劑之含量不特別限定，相對於羥基取代芳香族化合物 1 質量份，較佳為 1.0~100 質量份，又更佳為 2.0~50 質量份。藉由使溶劑之含量為上述範圍內，能將羥基取代芳香族化合物均勻溶解，有能使氰酸酯化合物之製造效率更提高的傾向。

【0072】

氰酸酯化步驟中之鹵化氰之使用量不特別限定，相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳，較佳為成為 0.5~5 莫耳之量，更佳為成為 0.7~4.5 莫耳之量，更佳為成為 1.0~3.5 莫耳之量。藉由使鹵化氰之使用量為上述範圍內，能使不殘留未反應羥基取代芳香族化合物，而有更提高氰酸酯化合物之產率之傾向。

【0073】

(羥基取代芳香族化合物)

作為本實施形態使用之羥基取代芳香族化合物，只要是具有至少 1 個苯酚性羥基之芳香族化合物即可，不特別限定，例如：具有聚伸萘基醚結構之苯酚樹脂、下列通式(1)表示之化合物等。在此，作為下列通式(1)表示之化合物，可列舉：(1a)萘酚芳烷基樹脂、(1b)具有金剛烷結構之苯酚樹脂、(1c)此等(1a)及(1b)以外者(以下也稱

為「其他之羥基取代芳香族化合物」)。以下針對各羥基取代芳香族化合物說明。

【0074】

(具有聚伸萘基醚結構之苯酚樹脂)

作為具有聚伸萘基醚結構之苯酚樹脂，只要是具有萘環介隔氧基而與其他萘環鍵結而得之聚伸萘基醚結構、與萘環鍵結苯酚性羥基者即可，不特別限制。每 1 分子之萘環之總數不特別限定，較佳為 2~8。藉由具有聚伸萘基醚結構，由氰酸酯獲得之硬化物在燃燒時之焦碳(char)(碳化殘渣)形成受促進，展現優良阻燃性，而且耐熱性也良好。

【0075】

在此，對於每 1 個萘環鍵結之氧基之數目不特別限定，較佳為 1~3 個，從具有聚伸萘基醚結構之苯酚樹脂之流動性之觀點，2 個較理想。此時萘環上之氧基之鍵結位置宜為 1,3 位、1,6 位、1,7 位、1,8 位、2,3 位、或 2,7 位較佳。其中，從製造容易的觀點，萘環上之氧基之鍵結位置為 1,6 位、2,7 位更佳，從流動性與阻燃性之均衡性優異之觀點，2,7 位又更佳。又，關於萘環中的氧基以外的萘環上的取代基，從阻燃效果之觀點，宜不具該取代基較佳。

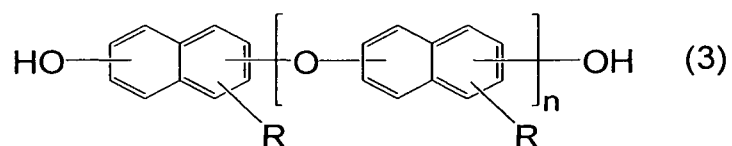
【0076】

又，具有聚伸萘基醚結構之苯酚樹脂，也可具有形成了多數萘環直接鍵結之分子結構。

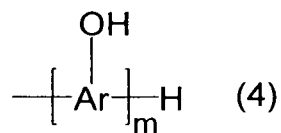
【0077】

具有聚伸萘基醚結構之苯酚樹脂不特別限定，例如：下列通式(3)表示之化合物、及選自由日本專利 4259536 號公報揭示之下列通式(5)~(8)表示之化合物構成之群組中之 1 種以上。又，具有聚伸萘基醚結構之苯酚樹脂，也可使用實驗室規模之合成品，例如 DIC(股)之 EXB-6000 等。

【0078】

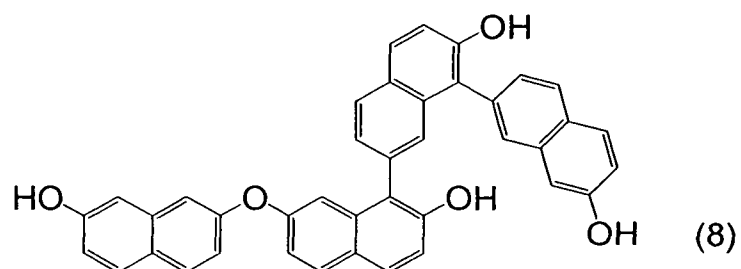
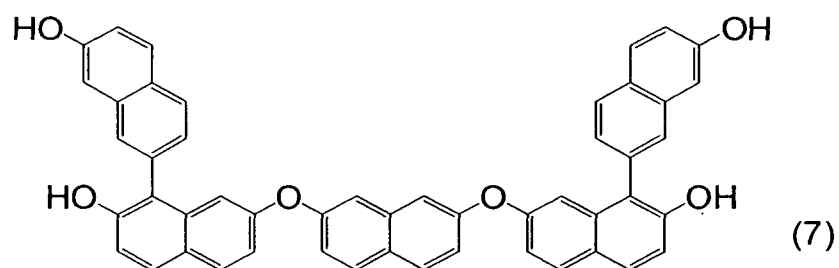
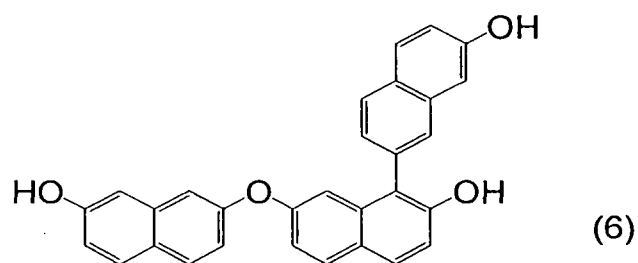
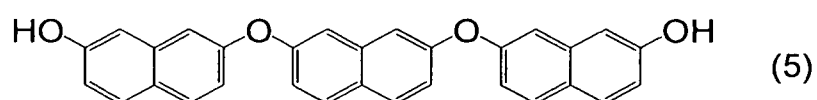


(式(3)中，R 各自獨立地表示氫原子、苄基等芳基及烷基、或下列通式(4)，n 為 1~20 之整數，更佳為 1~10 之整數。)



(式(4)中，Ar 各自獨立地表示伸苯基及伸萘基等芳基，m 為 1 或 2 之整數。)

【0079】



【0080】

具有聚伸萘基醚結構之苯酚樹脂，可利用脫水縮合反應獲得。脫水縮合反應，係於氰酸酯化步驟前，使 1 分子中具有 2 個以上的苯酚性羥基的多元羥基萘化合物於鹼性觸媒存在下進行脫水縮合反應，而獲得羥基取代芳香族化合物之反應。獲得之羥基取代芳香族化合物不特別限定，例如：具有萘環介由氧原子(以下也稱「氧基」)而與其他萘環鍵結之結構(以下也稱為「聚伸萘基醚結構」)之苯酚樹脂。

【0081】

(多元羥基萘化合物)

作為脫水縮合反應使用之多元羥基萘化合物不特別限定，例如：1,3-二羥基萘、1,6-二羥基萘、1,7-二羥基萘、1,8-二羥基萘、2,3-二羥基萘、2,7-二羥基萘等二羥基萘；1,2,3-三羥基萘等三羥基萘；及於此等化合物之芳香環具有碳原子數 1~4 之烷基或苯基作為取代基之化合物等。其中，1,3-二羥基萘、1,6-二羥基萘、1,8-二羥基萘、2,7-二羥基萘為較佳。其中，從使獲得之具有聚伸萘基醚結構之苯酚樹脂、或其氰酸酯化物即氰酸酯化合物之熔融黏度降低之觀點、阻燃性之觀點，1,6-二羥基萘、2,7-二羥基萘更理想。再者，除了上述優點，從獲得之氰酸酯化合物之流動性與阻燃性之均衡性優異之觀點，2,7-二羥基萘尤佳。此等可以單獨使用 1 種或組合使用 2 種以上。

【0082】

(鹼性觸媒)

脫水縮合反應使用之鹼性觸媒不特別限定，例如：氫氧化鈉、氫氧化鉀等鹼金屬氫氧化物；碳酸鈉、碳酸鉀等鹼金屬碳酸鹽；三苯基磷等磷系化合物。該等鹼性觸媒可以單獨使用 1 種也可以組合使用 2 種以上。

【0083】

鹼性觸媒之使用量，取決於其種類或目標之反應率等可適當選擇。例如：當使用鹼金屬氫氧化物作為鹼性觸媒時，鹼性觸媒之使用量不特別限定，相對於多元羥基萘化合物之苯酚性羥基 1 莫耳較

佳爲 0.01~0.5 莫耳，更佳爲 0.01~0.1 莫耳。

【0084】

脫水縮合反應可因應使用之多元羥基萘化合物於無溶劑下或溶劑存在下進行。藉由在無溶劑下進行，不須溶劑回收步驟等。又，藉由在溶劑存在下進行，容易形成均勻的反應溶液，反應有容易安定地進行的傾向。

【0085】

脫水縮合反應使用之溶劑不特別限定，例如：苯甲醇、環己醇、戊醇等醇類；乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇等乙二醇類；乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單丙醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丙醚、二乙二醇單丁醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丙醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二丙醚等乙二醇或二乙二醇之單或二醚；氯苯、硝基苯等。又，該等溶劑可以單獨使用 1 種也可以組合使用 2 種以上。藉由使用如此的溶劑，能防止脫水縮合反應中之多元羥基萘化合物之鹽析出，能安定地獲得具有聚伸萘基醚結構之苯酚樹脂。

【0086】

脫水縮合反應之反應溫度不特別限定，較佳爲 100~300℃，更佳爲 150~250℃。又，反應時間也不特別限定，宜爲維持上述反應溫度條件 1~10 小時之範圍較佳。又，脫水縮合反應中，從使反應快速進行使生產性更提高的觀點，宜將伴隨脫水縮合反應在反應中生成的水使用分餾管餾出到系外較佳。

【0087】

脫水縮合反應結束後，藉由將產物直接固體化而取出具有聚伸萘基醚結構之苯酚樹脂、或將產物中之觸媒利用中和處理、水洗處理或分解以除去並依萃取或蒸餾等一般的操作，可分離具有聚伸萘基醚結構之苯酚樹脂。中和處理或水洗處理可依常法進行，例如可使用鹽酸、草酸、乙酸、磷酸二氫鈉 (sodium dihydrogenphosphate)、二氧化碳氣體等酸性物質。

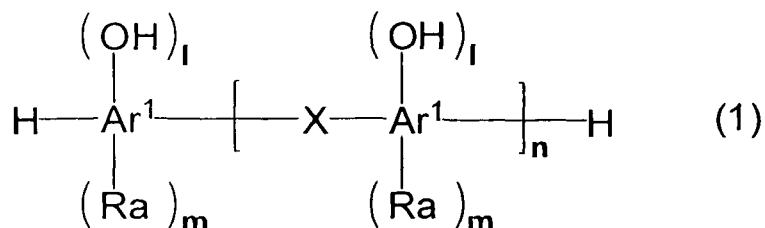
【0088】

以此方式獲得之具有聚伸萘基醚結構之苯酚樹脂可以直接用在各種用途，視需要也可施以蒸餾、管柱處理、鹼水溶液萃取等分離操作，使未反應物即多元羥基萘化合物之含量減少，也可將各產物單離為單一成分。

【0089】

(下列通式(1)表示之化合物)

其次針對下列通式(1)表示之化合物說明。



(式(1)中， Ar^1 各自獨立地表示也可具有取代基之伸苯基、也可具有取代基之伸萘基、或也可具有取代基之伸聯苯基， Ra 各自獨立地表示氫原子、也可具有取代基之碳數 1~6 之烷基、也可具有取代基之碳數 6~12 之芳基、也可具有取代基之碳數 1~4 之烷氧基、或碳數 1~6 之烷基與碳數 6~12 之芳基鍵結成的也可具有取代基之芳烷基、或碳數 1~6 之烷基與碳數 6~12 之芳基鍵結成的也可具有取代基之烷芳基， l 表示與 Ar^1 鍵結之羥基之數目，為 1~3 之整數， m 表示與 Ar^1 鍵結之 Ra 之數目， Ar_1 為伸苯基時，為 4-1 之整數， Ar_1 為伸萘基時，為 6-1 之整數， Ar_1 為伸聯苯基時，為 8-1 之整數， n 表示平均重複數，為 0~50 之整數， X 各自獨立地表示單鍵、碳數 1~50 之 2 價有機基(氫原子也可取代為雜原子)、氮數 1~10 之 2 價有機基、羰基(-CO-)、羧基(-C(=O)O-)、二氧化羰基(-OC(=O)O-)、磺醯基(-SO₂-)、或、2 價硫原子或 2 價氧原子)

【0090】

Ar^1 各自獨立地表示任意位置之氫元素取代為 Ra 基及羥基之也可具有取代基之伸苯基、也可具有取代基之伸萘基、或也可具有取代基之伸聯苯基。

【0091】

Ra 各自獨立地表示氫原子、也可具有取代基之碳數 1~6 之烷

基、也可具有取代基之碳數 6~12 之芳基、也可具有取代基之碳數 1~4 之烷氧基、或碳數 1~6 之烷基與碳數 6~12 之芳基鍵結成的也可具有取代基之芳烷基、或碳數 1~6 之烷基與碳數 6~12 之芳基鍵結成的也可具有取代基之烷芳基。

【0092】

Ra 中之碳數 1~6 之烷基，也可具有鏈狀結構、分支狀結構、或環狀結構。如此之烷基不特別限定，例如：甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、1-乙基丙基、2,2-二甲基丙基、環戊基、己基、環己基、及三氟甲基等。烷基中之氫原子，也可取代為氟、氯等鹵素原子；甲氧基、苯氧基等烷氧基；氰基；羥基等。

【0093】

Ra 中之碳數 6~12 之芳基不特別限定，例如：苯基、二甲苯基、均三甲苯基、萘基、苯氧基苯基、乙基苯基、鄰-，間-或對-氟苯基、二氯苯基、二氰基苯基、三氟苯基、甲氧基苯基、及鄰-，間-或對-甲苯基等。芳基中之氫原子也可取代為氟、氯等鹵素原子；甲氧基、苯氧基等烷氧基；氰基；羥基等。

【0094】

Ra 中之碳數 1~4 之烷氧基，也可具有鏈狀結構、分支狀結構、或環狀結構。如此之烷氧基不特別限定，例如：甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、及第三丁氧基等。烷氧基中之氫原子，也可取代為氟、氯等鹵素原子；甲氧基、苯氧基等烷氧基；氰基；羥基等。

【0095】

X 各自獨立地表示單鍵、碳數 1~50 之 2 價有機基(氫原子也可取代為雜原子)、氮數 1~10 之 2 價有機基、羰基(-CO-)、羧基(-C(=O)O-)、二氧化羰基(-OC(=O)O-)、磺醯基(-SO₂-)、或、2 價硫原子或 2 價氧原子。

【0096】

X 中之碳數 1~50 之 2 價有機基不特別限定，例如：亞甲基、伸

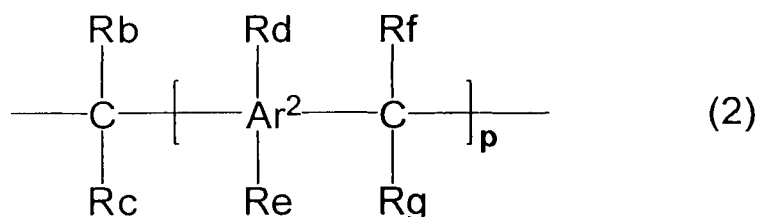
乙基、三亞甲基、伸丙基、環伸戊基、環伸己基、三甲基環伸己基、聯苯基亞甲基、二甲基亞甲基-伸苯基-二甲基亞甲基、苐二基、及鄰苯二甲內酯二基(Phthalidediyl)等。2 價有機基中之氫原子也可取代為雜原子。雜原子不特別限定，例如：氟、氯等鹵素原子。又，碳數 1~50 之 2 價有機基中之氫原子，也可取代為甲氧基、苯氧基等烷氧基、氰基等。

【0097】

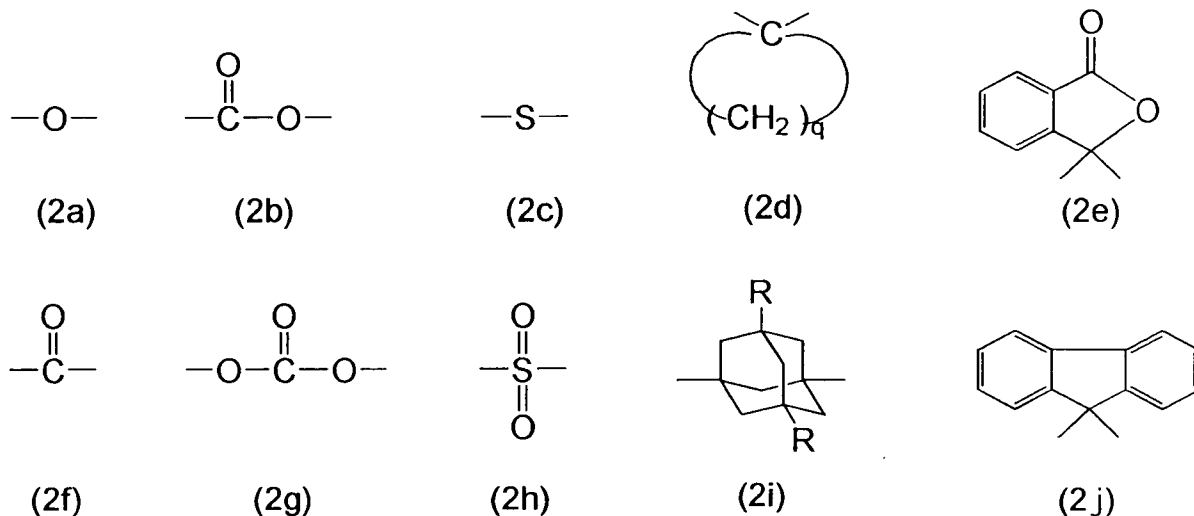
X 中之氮數 1~10 之 2 價有機基不特別限定，例如：-N-R-N-表示之基、亞胺基、及聚醯亞胺基等。

【0098】

上述通式(1)中之 X，宜為選自下列通式(2)表示之碳數 1~50 之 2 價有機基或下列通式(2a)、(2b)、(2c)、(2d)、(2e)、(2f)、(2g)、(2h)、(2i)、及(2j)表示之結構構成之群組中之 2 價基較佳。



(式(2)中，Ar² 各自獨立地表示也可具有取代基之伸苯基、也可具有取代基之伸萘基或也可具有取代基之伸聯苯基，Rb、Rc、Rf、及 Rg 各自獨立地表示氫原子、也可具有取代基之碳數 1~6 之烷基、也可具有取代基之碳數 6~12 之芳基，Rd、及 Re 各自獨立地表示氫原子、也可具有取代基之碳數 1~6 之烷基、也可具有取代基之碳數 6~12 之芳基、也可具有取代基之碳數 1~4 之烷氧基、或羥基，p 表示 0~5 之整數)



(式(2d)中，q 表示 4~7 之整數，式(2i)中，R 各自獨立地表示氫原子或也可具有取代基之碳數 1~6 之烷基。)

【0099】

上述通式(2)之 Ar^2 各自獨立地表示伸苯基、伸萘基或伸聯苯基。作為 Ar^2 不特別限定，例如：1,4-伸苯基、1,3-伸苯基、2,6-伸萘基、1,5-伸萘基、1,6-伸萘基、1,8-伸萘基、1,3-伸萘基、1,4-伸萘基、4,4'-伸聯苯基、2,4'-伸聯苯基、2,2'-伸聯苯基、2,3'-伸聯苯基、3,3'-伸聯苯基、3,4'-伸聯苯基等。

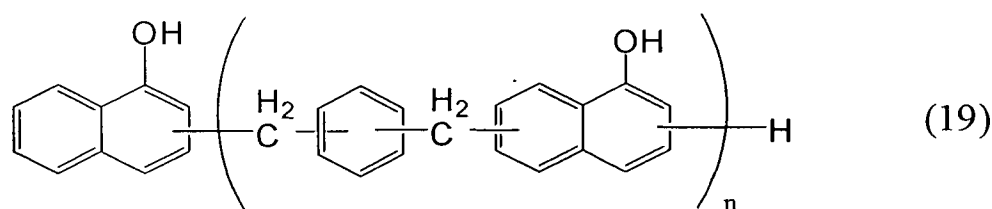
【0100】

上述通式(2)之 Rb、Rc、Rf、及 Rg 各自獨立地表示氫原子、也可具有取代基之碳數 1~6 之烷基、也可具有取代基之碳數 6~12 之芳基。又，上述通式(2)之 Rd、及 Re 各自獨立地表示氫原子、也可具有取代基之碳數 1~6 之烷基、也可具有取代基之碳數 6~12 之芳基、也可具有取代基之碳數 1~4 之烷氧基、或羥基。Rb、Rc、Rd、Re、Rf、及 Rg 中之碳數 1~6 之烷基、碳數 6~12 之芳基、碳數 1~4 之烷氧基不特別限定，例如與上述通式(1)之 Ra 例示者為同樣者。又，上述通式(2)中之伸苯基、伸萘基、伸聯苯基、碳數 1~6 之烷基、碳數 6~12 之芳基、及碳數 1~4 之烷氧基之氫原子，也可取代為氟、氯等鹵素原子；甲氧基、苯氧基等烷氧基；氰基；羥基等。

【0101】

((1a)萘酚芳烷基樹脂)

作為萘酚芳烷基樹脂，只要是具有具羥基之萘環、與苯環介由烷基鍵結之結構者即可，不特別限定，可列舉上述通式(1)中， Ar^1 為伸萘基，X 以上述通式(2)表示、 Ar^2 為伸苯基者。具體而言，下列通式(19)表示之化合物為較佳。下列通式(19)表示之化合物中，鍵結於苯環之 2 個亞甲基可鍵結在鄰位、間位、或對位。其中，鍵結於苯環之 2 個亞甲基宜鍵結在苯環之間位及/或對位較佳。使用萘酚芳烷基樹脂獲得之氰酸酯之硬化物，有成為熱膨脹率低，具有高度阻燃性、低吸水性、及吸濕耐熱性之硬化物的傾向。



(式(19)中， n 為 1~50 之整數，較佳為 1~10 之整數。)

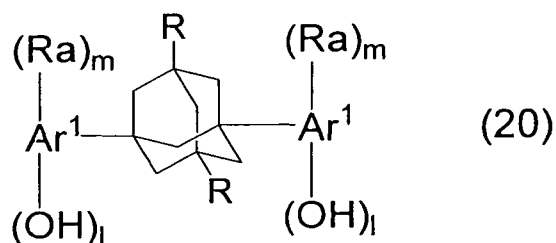
【0102】

萘酚芳烷基樹脂不特別限定，例如利用公知方法使如 $\text{Ar}^2-(\text{CH}_2\text{Y})_2$ 表示之類的雙鹵基甲烷化合物與萘酚化合物於酸性觸媒或無觸媒反應而得者、使如 $\text{Ar}^2-(\text{CH}_2\text{OR})_2$ 表示之雙(烷氧基甲烷)化合物或如 $\text{Ar}^2-(\text{CH}_2\text{OH})_2$ 表示之雙(羥基甲烷)化合物與萘酚化合物在酸性觸媒存在下反應而得。在此， Y 為鹵素原子。又， R 為烷基。 Ar^2 與式(2)記述者為同樣。

【0103】

((1b)具有金剛烷結構之苯酚樹脂)

作為具有金剛烷結構之苯酚樹脂，只要是具有具羥基之芳香環、及鍵結了金剛烷基之結構者即可，不特別限定，例如：上述通式(1)中， X 為上述通式(2i)表示之基者。具體而言，可列舉下列通式(20)表示之化合物。利用如此之化合物獲得之氰酸酯之硬化物，有成為熱膨脹率低、阻燃性及耐熱性優異之硬化物之傾向。



(式(20)中， Ar^1 各自獨立地表示也可具有取代基之伸苯基、也可具有取代基之伸萘基、或也可具有取代基之伸聯苯基， R 與式(2i)中之 R 為同樣， Ra 與式(1)中之 Ra 為同樣， l 表示與 Ar^1 鍵結之羥基之數目，為 1~3 之整數， m 表示與 Ar^1 鍵結之 Ra 之數目， Ar^1 為伸苯基時， m 為 5-1 之整數， Ar^1 為伸萘基時，為 7-1 之整數， Ar^1 為伸聯苯基時，為 9-1 之整數。)

【0104】

做為如此之具有金剛烷結構之苯酚樹脂不特別限定，例如：1,3-雙(4-羥基苯基)金剛烷、1,3-雙(4-羥基苯基)-5,7-二甲基金剛烷、1,3-雙(4-羥基苯基)-5-甲基金剛烷、1,3-雙(4-羥基苯基)-5-乙基金剛烷、1,3-雙(4-羥基苯基)-5-丙基金剛烷、1,3-雙(4-羥基苯基)-5-異丙基金剛烷、1,3-雙(4-羥基苯基)-5-第三丁基金剛烷、1,3-雙(4-羥基苯基)-5,7-二甲基金剛烷、1,3-雙(4-羥基苯基)-5-甲基-7-乙基金剛烷、1,3-雙(4-羥基苯基)-5-甲基-7-丙基金剛烷、1,3-雙(4-羥基苯基)-5-乙基-7-丙基金剛烷、1,3-雙(4-羥基苯基)-5,7-二丙基金剛烷、1,3-雙(4-羥基苯基)-5-甲基-7-異丙基金剛烷、1,3-雙(4-羥基苯基)-5-乙基-7-異丙基金剛烷、1,3-雙(4-羥基苯基)-5-丙基-7-異丙基金剛烷、1,3-雙(4-羥基苯基)-5,7-二異丙基金剛烷、1,3-雙(4-羥基苯基)-5-甲基-7-第三丁基金剛烷、1,3-雙(4-羥基苯基)-5-乙基-7-第三丁基金剛烷、1,3-雙(4-羥基苯基)-5-丙基-7-第三丁基金剛烷、1,3-雙(4-羥基苯基)-5-異丙基-7-第三丁基金剛烷、1,3-雙(4-羥基苯基)-5,7-二第三丁基金剛烷、1,3-雙(3-甲基-4-羥基苯基)-5-甲基金剛烷、1,3-雙(3-甲基-4-羥基苯基)-5-乙基金剛烷、1,3-雙(3-甲基-4-羥基苯基)-5-丙基金剛烷、1,3-雙(3-甲基-4-羥基苯基)-5-異丙基金剛烷、1,3-雙(3-甲基-4-羥基苯基)-5-第三丁基金剛烷、1,3-雙(3-甲基-4-羥基苯基)-5,7-二甲基金剛烷、1,3-雙(3-甲基-4-羥基苯基)-5-甲基-7-乙基金

剛烷、1,3-雙(3-甲基-4-羥基苯基)-5,7-二乙基金剛烷、1,3-雙(3-甲基-4-羥基苯基)-5-甲基-7-丙基金剛烷、1,3-雙(3-甲基-4-羥基苯基)-5,7-二丙基金剛烷、1,3-雙(3-甲基-4-羥基苯基)-5-甲基-7-異丙基金剛烷、1,3-雙(3-甲基-4-羥基苯基)-5-乙基-7-異丙基金剛烷、1,3-雙(3-甲基-4-羥基苯基)-5-丙基-7-異丙基金剛烷、1,3-雙(3-甲基-4-羥基苯基)-5,7-二異丙基金剛烷、1,3-雙(3-甲基-4-羥基苯基)-5-甲基-7-第三丁基金剛烷、1,3-雙(3-甲基-4-羥基苯基)-5-乙基-7-第三丁基金剛烷、1,3-雙(3-甲基-4-羥基苯基)-5-丙基-7-第三丁基金剛烷、1,3-雙(3-甲基-4-羥基苯基)-5-異丙基-7-第三丁基金剛烷、1,3-雙(3-甲基-4-羥基苯基)-5,7-二第三丁基金剛烷、1,3-雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-5-甲基金剛烷、1,3-雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-5-乙基金剛烷、1,3-雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-5-丙基金剛烷、1,3-雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-5-異丙基金剛烷、1,3-雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-5-第三丁基金剛烷、1,3-雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-5,7-二甲基金剛烷、1,3-雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-5-甲基-7-乙基金剛烷、1,3-雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-5,7-二乙基金剛烷、1,3-雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-5-甲基-7-丙基金剛烷、1,3-雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-5-乙基-7-丙基金剛烷、1,3-雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-5,7-二丙基金剛烷、1,3-雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-5-甲基-7-異丙基金剛烷、1,3-雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-5-乙基-7-異丙基金剛烷、1,3-雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-5-丙基-7-異丙基金剛烷、1,3-雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-5,7-二異丙基金剛烷、1,3-雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-5-甲基-7-第三丁基金剛烷、1,3-雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-5-乙基-7-第三丁基金剛烷、1,3-雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-5-丙基-7-第三丁基金剛烷、1,3-雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-5-異丙基-7-第三丁基金剛烷、1,3-雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-5,7-二第三丁基金剛烷、1,3-雙(3-苯基-4-羥基苯基)-5-甲基金剛烷、1,3-雙(3-苯基-4-羥基苯基)-5-乙基金剛烷、1,3-雙(3-苯基-4-羥基苯基)-5-丙基金剛烷、1,3-雙(3-苯基-4-羥基苯基)-5-異丙基金剛烷、1,3-雙(3-苯基-4-羥基苯基)-5-第三丁基金

剛烷、1,3-雙(3-苯基-4-羥基苯基)-5,7-二甲基金剛烷、1,3-雙(3-苯基-4-羥基苯基)-5-甲基-7-乙基金剛烷、1,3-雙(3-苯基-4-羥基苯基)-5,7-二乙基金剛烷、1,3-雙(3-苯基-4-羥基苯基)-5-甲基-7-丙基金剛烷、1,3-雙(3-苯基-4-羥基苯基)-5-乙基-7-丙基金剛烷、1,3-雙(3-苯基-4-羥基苯基)-5,7-二丙基金剛烷、1,3-雙(3-苯基-4-羥基苯基)-5-甲基-7-異丙基金剛烷、1,3-雙(3-苯基-4-羥基苯基)-5-乙基-7-異丙基金剛烷、1,3-雙(3-苯基-4-羥基苯基)-5-丙基-7-異丙基金剛烷、1,3-雙(3-苯基-4-羥基苯基)-5,7-二異丙基金剛烷、1,3-雙(3-苯基-4-羥基苯基)-5-甲基-7-第三丁基金剛烷、1,3-雙(3-苯基-4-羥基苯基)-5-乙基-7-第三丁基金剛烷、1,3-雙(3-苯基-4-羥基苯基)-5-丙基-7-第三丁基金剛烷、1,3-雙(3-苯基-4-羥基苯基)-5-異丙基-7-第三丁基金剛烷、1,3-雙(3-苯基-4-羥基苯基)-5,7-二第三丁基金剛烷、1,3-雙(3-環己基-4-羥基苯基)-5-甲基金剛烷、1,3-雙(3-環己基-4-羥基苯基)-5-乙基金剛烷、1,3-雙(3-環己基-4-羥基苯基)-5-丙基金剛烷、1,3-雙(3-環己基-4-羥基苯基)-5-異丙基金剛烷、1,3-雙(3-環己基-4-羥基苯基)-5-第三丁基金剛烷、1,3-雙(3-環己基-4-羥基苯基)-5,7-二甲基金剛烷、1,3-雙(3-環己基-4-羥基苯基)-5-甲基-7-乙基金剛烷、1,3-雙(3-環己基-4-羥基苯基)-5,7-二乙基金剛烷、1,3-雙(3-環己基-4-羥基苯基)-5-甲基-7-丙基金剛烷、1,3-雙(3-環己基-4-羥基苯基)-5-乙基-7-丙基金剛烷、1,3-雙(3-環己基-4-羥基苯基)-5,7-二丙基金剛烷、1,3-雙(3-環己基-4-羥基苯基)-5-甲基-7-異丙基金剛烷、1,3-雙(3-環己基-4-羥基苯基)-5-乙基-7-異丙基金剛烷、1,3-雙(3-環己基-4-羥基苯基)-5-丙基-7-異丙基金剛烷、1,3-雙(3-環己基-4-羥基苯基)-5,7-二異丙基金剛烷、1,3-雙(3-環己基-4-羥基苯基)-5-甲基-7-第三丁基金剛烷、1,3-雙(3-環己基-4-羥基苯基)-5-乙基-7-第三丁基金剛烷、1,3-雙(3-環己基-4-羥基苯基)-5-丙基-7-第三丁基金剛烷、1,3-雙(3-環己基-4-羥基苯基)-5-異丙基-7-第三丁基金剛烷、1,3-雙(3-環己基-4-羥基苯基)-5,7-二第三丁基金剛烷、1,3-雙(4-甲基-2-羥基苯基)-5-甲基金剛烷、1,3-雙(4-甲基-2-羥基苯基)-5-乙基金剛烷、1,3-雙(4-甲基-2-羥基苯基)-5-丙基金剛烷、1,3-雙(4-甲基-2-羥基苯

基)-5-異丙基金剛烷、1,3-雙(4-甲基-2-羥基苯基)-5-第三丁基金剛烷、1,3-雙(4-甲基-2-羥基苯基)-5,7-二甲基金剛烷、1,3-雙(4-甲基-2-羥基苯基)-5-甲基-7-乙基金剛烷、1,3-雙(4-甲基-2-羥基苯基)-5,7-二乙基金剛烷、1,3-雙(4-甲基-2-羥基苯基)-5-甲基-7-丙基金剛烷、1,3-雙(4-甲基-2-羥基苯基)-5-乙基-7-丙基金剛烷、1,3-雙(4-甲基-2-羥基苯基)-5,7-二丙基金剛烷、1,3-雙(4-甲基-2-羥基苯基)-5-甲基-7-異丙基金剛烷、1,3-雙(4-甲基-2-羥基苯基)-5-乙基-7-異丙基金剛烷、1,3-雙(4-甲基-2-羥基苯基)-5-丙基-7-異丙基金剛烷、1,3-雙(4-甲基-2-羥基苯基)-5,7-二異丙基金剛烷、1,3-雙(4-甲基-2-羥基苯基)-5-甲基-7-第三丁基金剛烷、1,3-雙(4-甲基-2-羥基苯基)-5-乙基-7-第三丁基金剛烷、1,3-雙(4-甲基-2-羥基苯基)-5-丙基-7-第三丁基金剛烷、1,3-雙(4-甲基-2-羥基苯基)-5-異丙基-7-第三丁基金剛烷、1,3-雙(4-甲基-2-羥基苯基)-5,7-二第三丁基金剛烷、1,3-雙(2,4-二羥基苯基)-金剛烷。

【0105】

((1c)其他之羥基取代芳香族化合物)

上述通式(1)表示之化合物之中，上述萘酚芳烷基樹脂及上述具有金剛烷結構之苯酚樹脂以外的其他羥基取代芳香族化合物不特別限定，例如：苯酚、鄰-，間-或對-甲酚、鄰-，間-或對-甲氧基苯酚、2,3-，2,4-，2,5-，2,6-，3,4-或3,5-二甲酚、乙基苯酚、丁基苯酚、辛基苯酚、壬基苯酚、4- α -異丙苯基苯酚、4-環己基苯酚、4-乙烯基苯酚、2-或3-氯苯酚、2,6-二氯苯酚、2-甲基-3-氯苯酚、硝基苯酚、4-硝基-2-乙基苯酚、2-甲氧基-4-烯丙基苯酚、4-甲基巰基苯酚、3-三氟甲基苯酚、4-羥基聯苯、鄰-或對-乙醯基苯酚、4-羥基苯甲醛、4-羥基苯甲酸甲酯、4-羥基苯甲酸苯酯、4-乙醯胺基苯酚、4-羥基二苯基酮、2,6-二-第三丁基苯酚、兒茶酚、間苯二酚、氫醌、2-第三丁基氫醌、2,4-二甲基氫醌、四甲基氫醌、2,4,6-三甲基間苯二酚、3,5-二羥基甲苯、1-或2-萘酚、4-甲氧基-1-萘酚、6-甲基-2-萘酚、7-甲氧基-2-萘酚、2,2'-二羥基-1,1'-聯萘、1,3-，1,4-，1,5-，1,6-，1,7-，2,3-，2,6-或2,7-二羥基萘、2,2'-或4,4'-二羥基聯苯、

4,4'-二羥基八氟聯苯、2,4'-或 4,4'-二羥基二苯基甲烷、雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)甲烷、1,1-雙(4-羥基苯基)乙烷、1,1-雙(4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3-甲基苯基)丙烷、2,2-雙(2-羥基-5-聯苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基苯基)六氟丙烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)丙烷、1,1-雙(4-羥基苯基)丁烷、1,1-雙(4-羥基苯基)異丁烷、1,1-雙(4-羥基苯基)戊烷、1,1-雙(4-羥基苯基)-3-甲基丁烷、1,1-雙(4-羥基苯基)-2-甲基丁烷、1,1-雙(4-羥基苯基)-2,2-二甲基丙烷、2,2-雙(4-羥基苯基)丁烷、2,2-雙(4-羥基苯基)戊烷、2,2-雙(4-羥基苯基)己烷、2,2-雙(4-羥基苯基)-3-甲基丁烷、2,2-雙(4-羥基苯基)-4-甲基戊烷、2,2-雙(4-羥基苯基)-3-甲基戊烷、2,2-雙(4-羥基苯基)-3,3-二甲基丁烷、3,3-雙(4-羥基苯基)己烷、3,3-雙(4-羥基苯基)庚烷、3,3-雙(4-羥基苯基)辛烷、3,3-雙(4-羥基苯基)-2-甲基戊烷、3,3-雙(4-羥基苯基)-2-甲基己烷、3,3-雙(4-羥基苯基)-2,2-二甲基戊烷、4,4-雙(4-羥基苯基)-3-甲基庚烷、3,3-雙(4-羥基苯基)-2-甲基庚烷、3,3-雙(4-羥基苯基)-2,2-二甲基己烷、3,3-雙(4-羥基苯基)-2,4-二甲基己烷、3,3-雙(4-羥基苯基)-2,2,4-三甲基戊烷、2,2-雙(4-羥基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、雙(4-羥基苯基)苯基甲烷、1,1-雙(4-羥基苯基)-1-苯基乙烷、雙(4-羥基苯基)聯苯甲烷、1,1-雙(4-羥基苯基)環戊烷、1,1-雙(4-羥基苯基)環己烷、2,2-雙(4-羥基-3-異丙基苯基)丙烷、1,1-雙(3-環己基-4-羥基苯基)環己烷、雙(4-羥基苯基)二苯基甲烷、雙(4-羥基苯基)-2,2-二氯乙烯、1,3-雙[2-(4-羥基苯基)-2-丙基]苯、1,4-雙[2-(4-羥基苯基)-2-丙基]苯、1,1-雙(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷、4-[雙(4-羥基苯基)甲基]聯苯、4,4-二羥基二苯基酮、1,3-雙(4-羥基苯基)-2-丙烯-1-酮、雙(4-羥基苯基)醚、雙(4-羥基苯基)硫醚、雙(4-羥基苯基)砒、4-羥基苯甲酸-4-羥基苯酯(4-羥基苯基-4-羥基苯甲酸酯)、雙-(4-羥基苯基)碳酸酯、苯酚酞、鄰甲酚酞、9,9'-雙(4-羥基苯基)蒾、9,9-雙(4-羥基-3-甲基苯基)蒾、9,9-雙(2-羥基-5-聯苯基)蒾、參(4-羥基苯基)甲烷、1,1,1-參(4-羥基苯基)乙烷、1,1,3-參(4-羥基苯基)丙烷、 α,α,α' -參(4-羥基苯基)-1-乙基-4-異丙基苯、1,1,2,2-肆(4-羥基苯基)乙烷、

4,4',4'',4'''-甲烷四基肆苯酚、2,4,6-參(N-甲基-4-羥基苯胺基)-1,3,5-三吡、2,4-雙(N-甲基-4-羥基苯胺基)-6-(N-甲基苯胺基)-1,3,5-三吡、雙(N-4-羥基-2-甲基苯基)-4,4'-氧基二鄰苯二甲醯亞胺、雙(N-3-羥基-4-甲基苯基)-4,4'-氧基二鄰苯二甲醯亞胺、雙(N-4-羥基苯基)-4,4'-氧基二鄰苯二甲醯亞胺、雙(N-4-羥基-2-甲基苯基)-4,4'-(六氟異亞丙基)二鄰苯二甲醯亞胺、參(3,5-二甲基-4-羥基苄基)異氰尿酸酯、2-苯基-3,3-雙(4-羥基苯基)苄甲內醯胺、2-(4-甲基苯基)-3,3-雙(4-羥基苯基)苄甲內醯胺、2-苯基-3,3-雙(4-羥基-3-甲基苯基)苄甲內醯胺、1-甲基-3,3-雙(4-羥基苯基)吡啶-2-酮、2-苯基-3,3-雙(4-羥基苯基)吡啶-2-酮、苯酚酚醛清漆樹脂、甲酚酚醛清漆樹脂、苯酚芳烷基樹脂、甲酚芳烷基樹脂、聯苯芳烷基樹脂、苯酚改性二甲苯甲醛樹脂、及苯酚改性二環戊二烯樹脂等。

【0106】

又，苯酚酚醛清漆樹脂及甲酚酚醛清漆樹脂不特別限定，例如：依公知方法使苯酚、烷基取代苯酚或鹵素取代苯酚、與福馬林或多聚甲醛等甲醛化合物於酸性溶液中反應而得者。

【0107】

作為苯酚芳烷基樹脂、甲酚芳烷基樹脂、及聯苯芳烷基樹脂不特別限定，例如：依公知方法使如 $\text{Ar}^2-(\text{CH}_2\text{Y})_2$ 表示之之雙鹵基甲烷化合物與苯酚化合物利用酸性觸媒或無觸媒使其反應而得者、使如 $\text{Ar}^2-(\text{CH}_2\text{OR})_2$ 表示之雙(烷氧基甲烷)化合物或如 $\text{Ar}^2-(\text{CH}_2\text{OH})_2$ 表示之雙(羥基甲烷)化合物與苯酚化合物於酸性觸媒存在下使其反應而得者。在此，Y 為鹵素原子。又，R 為烷基。 Ar^2 與在式(2)記述者為同樣。

【0108】

苯酚改性二甲苯甲醛樹脂不特別限定，例如：依公知方法使二甲苯甲醛樹脂與苯酚化合物於酸性觸媒存在下反應而得者。

【0109】

(鹼性化合物)

本實施形態之氰酸酯化合物之製造方法可使用之鹼性化合

物，為有機鹼、無機鹼均可，不特別限定。又，鹼性化合物可以固體狀態使用、也可以溶液狀態使用。

【0110】

有機鹼不特別限定，例如：三甲胺、三乙胺、三正丁胺、三戊胺、二異丙基乙胺、二乙基-正丁胺、甲基二正丁胺、甲基乙基-正丁胺、十二基二甲胺、三苄胺、三乙醇胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二乙基苯胺、二苯基甲胺、吡啶、二乙基環己胺、三環己胺、1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]-7-十一烯、1,5-二氮雜雙環[4.3.0]-5-壬烯等 3 級胺為較佳。其中，從目的物之產率之觀點，三甲胺、三乙胺、三正丁胺、二異丙基乙胺更佳，三乙胺又更佳。

【0111】

氰酸酯化步驟中之有機鹼之使用量不特別限定，使用僅含有機溶劑之鹵化氰溶液 g、或 h 時，相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳，較佳為 0.1~8 莫耳，更佳為 1.0~5.0 莫耳，又更佳為 1.0~3.0 莫耳。

又，氰酸酯化步驟中，使用僅含水或僅含水與有機溶劑之鹵化氰溶液 d、e、f 或 i 時，有機鹼之使用量不特別限定，相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳，較佳為 1.0~10 莫耳，更佳為 1.0~3.5 莫耳，又更佳為 1.5~3.0 莫耳。藉由使有機鹼之使用量為上述範圍內，能不使未反應羥基取代芳香族化合物殘存，而能提高氰酸酯化合物之產率。

【0112】

氰酸酯化步驟中之無機鹼不特別限定，例如：工業上一般使用之氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰等鹼金屬之氫氧化物為較佳。其中，從能低廉地取得的觀點，氫氧化鈉尤佳。

【0113】

氰酸酯化步驟中之無機鹼之使用量不特別限定，相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳，較佳為 1.0~8.0 莫耳，更佳為 1.0~5.0 莫耳，又更佳為 1.0~3.5 莫耳。藉由定無機鹼之使用量為上述範圍

內，能不使未反應之羥基取代芳香族化合物殘存，而能提高氰酸酯化合物之產率。

【0114】

氰酸酯化步驟中，鹼性化合物能以溶於水或有機溶劑之溶液的形式使用。尤其，鹼性化合物為有機鹼時，使用有機溶劑較佳，鹼性化合物為無機鹼時，使用水較佳。

【0115】

鹼性化合物溶液中之溶劑之含量不特別限定，鹼性化合物溶液含有羥基取代芳香族化合物時，相對於羥基取代芳香族化合物 1 質量份，較佳為 0.10~100 質量份，更佳為 0.10~80 質量份，又更佳為 0.50~50 質量份。

【0116】

又，鹼性化合物溶液不含羥基取代芳香族化合物時，鹼性化合物溶液中之溶劑之含量不特別限定，相對於鹼性化合物 1 質量份，較佳為 0.10~100 質量份，更佳為 2.5~50 質量份。

【0117】

鹼性化合物溶液可含有之有機溶劑不特別限定，例如：丙酮、甲乙酮、甲基異丁基酮等酮系溶劑；苯、甲苯、二甲苯等芳香族系溶劑；二乙醚、二甲基賽路蘇、二甘二甲醚、四氫呋喃、甲基四氫呋喃、二噁烷、四乙二醇二甲醚等醚系溶劑；二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、二氯乙烷、三氯乙烷、氯苯、溴苯等鹵化烴系溶劑；甲醇、乙醇、異丙醇、甲基賽路蘇、丙二醇單甲醚等醇系溶劑；N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-四氫咪唑酮、二甲基亞砜等非質子性極性溶劑；乙腈、苯甲腈等腈系溶劑；硝基甲烷、硝基苯等硝基系溶劑；乙酸乙酯、苯甲酸乙酯等酯系溶劑；環己烷等烴系溶劑等。此等有機溶劑可配合鹼性化合物之種類、反應基質及反應使用之溶劑適當選擇，可單獨使用 1 種也可併用 2 種以上。

【0118】

又，使用鹵化氰溶液 e、f 及 i 時，鹼性化合物溶液使用之有機溶劑宜為與水為非混合性且對於反應為鈍性者較佳。作為如此的有

機溶劑不特別限定，例如：二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、二氯乙烷、三氯乙烷、氯苯、溴苯等鹵化烴系溶劑；正己烷、環己烷、異辛烷、環己酮、環戊酮、2-丁酮等脂肪族系溶劑；苯、甲苯、二甲苯、乙基苯等芳香族系溶劑；甲乙酮、甲基異丁基酮等酮系溶劑；苯甲腈等腈系溶劑；硝基苯等硝基系溶劑；二乙醚、二異丙醚、四氫呋喃等醚系溶劑；乙酸乙酯、苯甲酸乙酯等酯系溶劑等。其中，二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、二氯乙烷、三氯乙烷等 1~2 個碳之鹵化烴系溶劑更理想。藉由使用與水為非混合性之有機溶劑，於氰酸酯化步驟之終點能從有機溶劑及水混合系反應液僅分取出含氰酸酯化合物之有機溶劑層，更易分離氰酸酯化合物。

【0119】

鹼性化合物溶液中可含之水不特別限定，例如：自來水、蒸餾水、及去離子水。其中，從以良好效率獲得目的之氰酸酯化合物之觀點，少雜質之蒸餾水或去離子水為較佳。

【0120】

鹼性化合物溶液使用之溶劑為水時，鹼性化合物溶液宜含有觸媒量的有機鹼作為界面活性劑較佳。藉由含有界面活性劑，能確保既定反應速度。作為如此的界面活性劑，宜為少副反應之烷胺、芳胺、環烷胺等 3 級胺為較佳，但不特別限定。作為如此之 3 級胺之具體例，可列舉：三甲胺、三乙胺、三正丁胺、三戊胺、二異丙基乙胺、二乙基-正丁胺、甲基二正丁胺、甲基乙基-正丁胺、十二基二甲胺、三苄胺、三乙醇胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二乙基苯胺、二苯基甲胺、吡啶、二乙基環己胺、三環己胺、1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]-7-十一烯、及 1,5-二氮雜雙環[4.3.0]-5-壬烯等。其中，從對水之溶解度高、能以良好產率獲得目的物之觀點，三甲胺、三乙胺、三正丁胺、二異丙基乙胺更佳，三乙胺又更佳。

【0121】

氰酸酯化步驟使用之溶劑之總量不特別限定，相對於烴基取代芳香族化合物 1 質量份，較佳為 1.0~200 質量份，更佳為 1.5~150

質量份，又更佳為 2.5~100 質量份。藉由設定氰酸酯化步驟使用之溶劑之總量為上述範圍內，能使羥基取代芳香族化合物均勻溶解，氰酸酯化合物之製造效率有更提高的傾向。

【0122】

氰酸酯化步驟中之反應液之 pH 不特別限定，較佳為小於 7，更佳為 6.5 以下，又更佳為 6 以下。藉由保持反應液之 pH 小於 7 之狀態進行反應，醯亞胺碳酸酯或氰酸酯化合物之聚合物等副產物之生成受抑制，有更高提高氰酸酯化合物之製造效率之傾向。保持反應液之 pH 小於 7 宜利用添加酸之方法較佳。具體而言，於即將進行氰酸酯化步驟前之鹵化氰溶液加入酸之方法、於反應中適當地邊以 pH 計測定邊對於反應系添加酸，以保持 pH 小於 7 之狀態之方法。此時使用之酸不特別限定，例如：鹽酸、硝酸、硫酸、磷酸等無機酸、乙酸、乳酸、丙酸等有機酸。

【0123】

氰酸酯化步驟之反應溫度不特別限定，從抑制醯亞胺碳酸酯、氰酸酯化合物之聚合物、及二烷基氰基醯胺等副生物之生成、反應液之凝結、及使用氯化氰做為鹵化氰時抑制氯化氰揮發之觀點，較佳為 -20~+50℃，更佳為 -15~15℃，又更佳為 -10~10℃。

【0124】

氰酸酯化步驟之反應壓力不特別限定，可為常壓也可比常壓為高壓。又，視需要，也可對於反應系內通入氮氣、氬氣、氫氣等鈍性氣體。

【0125】

又，反應時間不特別限定，就接觸操作為方法(a)及方法(b)時之滴加時間及方法(c)時之接觸時間而言，較佳為 1 分鐘~20 小時，更佳為 3 分鐘~10 小時。再者，之後宜保持反應溫度攪拌 10 分鐘~10 小時較佳。藉由定反應時間為上述範圍內，目的氰酸酯化合物有能經濟地且工業化地以良好效率獲得之傾向。

【0126】

氰酸酯化步驟中，反應進行度能以液體層析或 IR 光譜法等分

析。又，副生之氰氣或二烷基氰基醯胺等揮發成分能以氣體層析分析。反應結束後，藉由進行通常之後處理操作、及依所望進行分離操作及/或精製操作，能將目的之氰酸酯化合物單離。具體而言，從反應液分取含有氰酸酯化合物之有機溶劑層並將有機溶劑層水洗後，進行濃縮，能使氰酸酯化合物沉澱化或晶析化。或將有機溶劑層水洗後，將有機溶劑層中之溶劑取代為氰酸酯化合物不溶或難溶之溶劑，可使氰酸酯化合物沉澱化或晶析化。洗滌時，爲了去除過量的胺類，可使用稀鹽酸等酸性水溶液。又，爲了從充分洗滌過的有機溶劑層去除水分，可利用使用硫酸鈉或硫酸鎂等之一般的方法進行乾燥操作。

【0127】

又，濃縮及溶劑取代時，爲了抑制氰酸酯化合物之聚合，宜於減壓下加熱到 90℃ 以下的溫度並餾去有機溶劑較佳。再者，沉澱化或晶析化時，可將氰酸酯化合物之溶解度低的溶劑滴加到含有氰酸酯化合物之溶液中、或將含有氰酸酯化合物之溶液滴加到氰酸酯化合物之溶解度低的溶劑中。作爲氰酸酯化合物之溶解度低的溶劑不特別限定，例如：醚系溶劑；己烷等烴系溶劑；或醇系溶劑。

【0128】

爲了洗滌獲得之粗產物，可將反應液之濃縮物或沉澱或晶析而得的結晶以氰酸酯化合物之溶解度低的溶劑洗滌。又，也可將反應溶液濃縮而獲得之結晶再度溶解後、使其再結晶。又，進行晶析時，可將反應液單純地濃縮或冷卻。

【0129】

獲得之氰酸酯化合物之純度，能以液體層析或 IR 光譜法等分析。氰酸酯化合物中之二烷基氰基醯胺等副生物或殘存溶劑等揮發成分能以氣體層析定量分析。氰酸酯化合物中殘存的鹵素化合物，能以液體層析質量分析計鑑定，又，也可利用使用硝酸銀溶液之電位差滴定或燃燒法所爲之分解後離子層析進行定量分析。氰酸酯化合物之聚合反應性，能以熱板法或轉矩計測法以凝膠化時間進行評價。

【0130】

又，羥基取代芳香族化合物之氰酸酯化方法本身以往即廣為人知，本實施形態之氰酸酯化方法可適當參照此等實施。具體而言，可應用以下方法：使鹵化氰一直比鹼過量存在，使羥基取代芳香族化合物與鹵化氰反應之方法(美國專利 3553244 號)；使用 3 級胺作為鹼，使其用量比鹵化氰更過剩，並且同時於溶劑存在下對於羥基取代芳香族化合物添加 3 級胺後滴加鹵化氰、或同時滴加鹵化氰與 3 級胺之方法(日本專利 3319061 號公報)；以連續柱塞流方式，使羥基取代芳香族化合物、三烷胺及鹵化氰反應之方法(日本專利 3905559 號公報)；使羥基取代芳香族化合物與鹵化氰於 3 級胺存在下於非水溶液中反應時副生之 3 級鹵化銨以陽離子及陰離子交換體處理之方法(日本專利 4055210 號公報)、使羥基取代芳香族化合物於能與水分液之溶劑存在下和 3 級胺與鹵化氰同時添加並使其反應後，以水洗分液，並從獲得之溶液使用 2 級或 3 級醇類或烴之不良溶劑進行沉澱精製之方法(日本專利 2991054 號)，及使羥基取代芳香族化合物、鹵化氰、及 3 級胺於水與有機溶劑之二相系溶劑中於酸性條件下使其反應之方法(日本專利 5026727 號公報)等。

【0131】

[氰酸酯化合物]

本實施形態之氰酸酯化合物，係將羥基取代芳香族化合物，使用依上述鹵化氰之製造方法製造之鹵化氰進行氰酸酯化而得者。以此方式，使用依上述鹵化氰之製造方法獲得之鹵化氰與使用既定羥基取代芳香族化合物製造之氰酸酯化合物，能獲得熱膨脹率低、且有高度阻燃性、低吸水性、吸濕耐熱性、及耐熱性之硬化物。

【0132】

作為羥基取代芳香族化合物不特別限定，例如可使用上述列記者。使用該等羥基取代芳香族化合物獲得之氰酸酯化合物，例如：可列舉具有聚伸萘基醚結構之氰酸酯化合物、下列通式(9)表示之氰酸酯化合物等。在此，下列通式(9)表示之氰酸酯化合物，可列舉(9a)萘酚芳烷基型氰酸酯化合物、(9b)金剛烷型氰酸酯化合物、(9c)此

等(9a)及(9b)以外之氰酸酯化合物(以下也稱為「其他氰酸酯化合物」)。以下針對各氰酸酯化合物說明。

【0133】

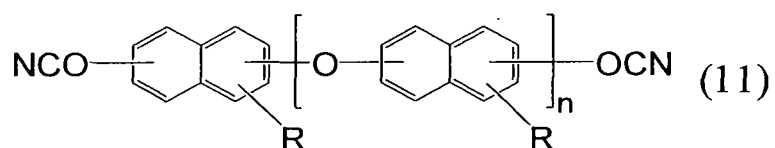
(具有聚伸萘基醚結構之氰酸酯化合物)

首先針對具有聚伸萘基醚結構之氰酸酯化合物說明。使用了具有如此之結構之氰酸酯化合物的硬化物，有阻燃性、低吸水性、吸濕耐熱性、耐熱性、低熱膨脹、低介電、低介電正切等更優良的傾向。

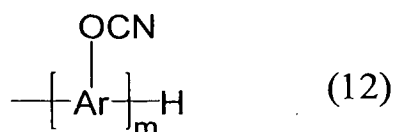
【0134】

聚伸萘基醚型氰酸酯化合物，只要是具有氰氧基且萘環彼此介由氧鍵鍵結之結構者即可，不特別限定，例如：下列通式(11)表示之氰酸酯化合物。下列通式(11)表示之氰酸酯化合物宜含有選自由下列通式(13)、(14)、(15)、及(16)表示之氰酸酯化合物構成之群組中之1種以上較佳。具有如此之結構之伸萘基醚型氰酸酯化合物，在分子結構中，具有萘環介由氧原子而與其他萘環鍵結而得之伸萘基醚結構，所以硬化物之燃燒時的焦碳形成受促進，能展現優良阻燃性，而且耐熱性也良好。

【0135】

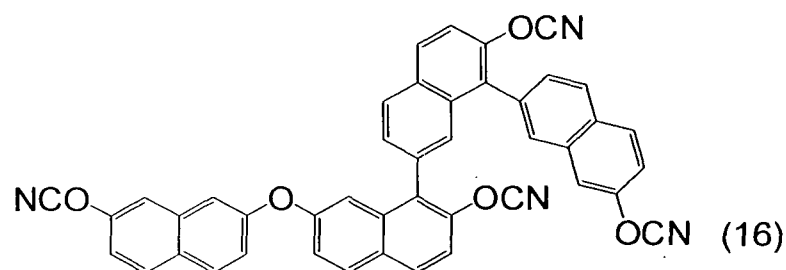
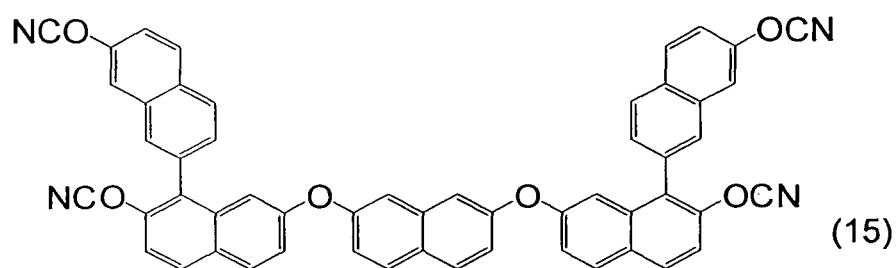
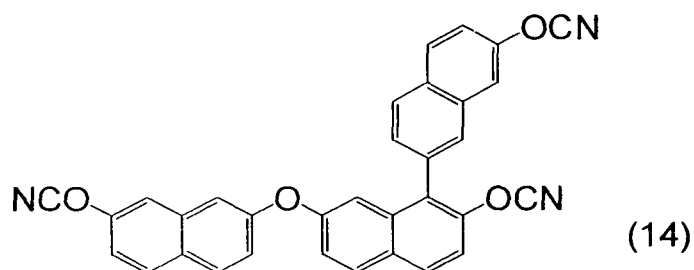
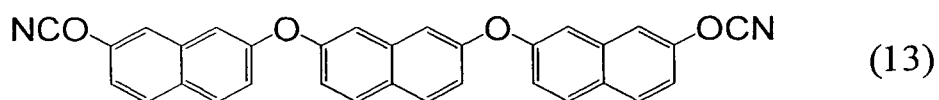


(式(11)中，n 為 1~20 之整數，1~10 之整數更理想。R 各自獨立地表示氫原子、苄基、烷基、下列通式(12)。)



(式(12)中，Ar 各自獨立地表示伸苯基、伸萘基，m 為 1 或 2 之整數。)

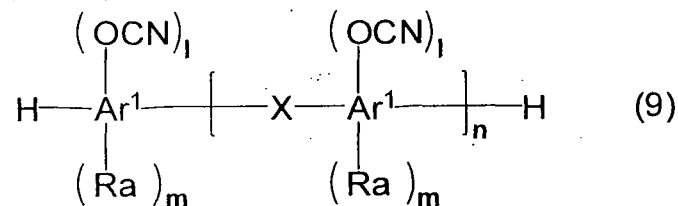
【0136】



【0137】

(通式(9)表示之化合物)

其次，針對下列通式(9)表示之化合物說明。使用了具有如此之結構之氰酸酯化合物的硬化物，有阻燃性、低吸水性、吸濕耐熱性、耐熱性、低熱膨脹、低介電、低介電正切等更優良的傾向。



(式(9)中， Ar^1 各自獨立地表示也可具有取代基之伸苯基、也可具有取代基之伸萘基、或也可具有取代基之伸聯苯基， Ra 各自獨立地表示氫原子、也可具有取代基之碳數 1~6 之烷基、也可具有取代基之碳數 6~12 之芳基、也可具有取代基之碳數 1~4 之烷氧基、

或碳數 1~6 之烷基與碳數 6~12 之芳基鍵結而成的也可具有取代基之芳烷基、或碳數 1~6 之烷基與碳數 6~12 之芳基鍵結而成之也可具有取代基之烷芳基， l 表示鍵結於 Ar^l 之氰氧基之數目，為 1~3 之整數， m 表示鍵結於 Ar^l 之 Ra 之數目， Ar^l 為伸苯基時 m 為 4-1、為伸萘基時 m 為 6-1、為伸聯苯基時 m 為 8-1， n 表示平均重複數，為 0~50 之整數， X 各自獨立地表示單鍵，為碳數 1~50 之 2 價有機基(氫原子也可取代為雜原子)、氮數 1~10 之 2 價有機基(-N-R-N-等)、羰基(-CO-)、羧基(-C(=O)O-)、二氧化羰基(-OC(=O)O-)、磺醯基(-SO₂-)、2 價硫原子或 2 價氧原子中之任一者。)

【0138】

上述通式(9)中， Ar^l 各自獨立地表示任意位置之氫元素取代為 Ra 基及羥基或氰氧基之也可具有取代基之伸苯基、也可具有取代基之伸萘基、或也可具有取代基之伸聯苯基。

【0139】

上述通式(9)中， Ra 各自獨立地表示氫原子、也可具有取代基之碳數 1~6 之烷基、也可具有取代基之碳數 6~12 之芳基、也可具有取代基之碳數 1~4 之烷氧基、或碳數 1~6 之烷基與碳數 6~12 之芳基鍵結成之也可具有取代基之芳烷基、或碳數 1~6 之烷基與碳數 6~12 之芳基鍵結成的也可具有取代基之烷芳基。

【0140】

上述通式(9)之 Ra 中之碳數 1~6 之烷基，也可具有鏈狀結構、分支狀結構、或環狀結構。作為如此之烷基不特別限定，例如：甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、1-乙基丙基、2,2-二甲基丙基、環戊基、己基、環己基、及三氟甲基等。又，上述通式(9)之烷基中之氫原子，也可取代為氟、氯等鹵素原子、甲氧基、苯氧基等烷氧基、氰基等。

【0141】

上述通式(9)之 Ra 之碳數 6~12 之芳基不特別限定，例如：苯基、二甲苯基、均三甲苯基、萘基、苯氧基苯基、乙基苯基、鄰-，間-或對-氟苯基、二氯苯基、二氰基苯基、三氟苯基、甲氧基苯基、

及鄰-，間-或對-甲苯基等。又，上述通式(9)中之芳基中之氫原子，也可取代為氟、氯等鹵素原子；甲氧基、苯氧基等烷氧基；氰基；羥基等。

【0142】

上述通式(9)之 R_a 之碳數 1~4 之烷氧基，也可具有鏈狀結構、分支狀結構、或環狀結構。作為如此之烷氧基不特別限定，例如：甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、及第三丁氧基等。上述通式(9)中之烷氧基中之氫原子，也可取代為氟、氯等鹵素原子；甲氧基、苯氧基等烷氧基；氰基等。

【0143】

上述通式(9)之 X 各自獨立地表示單鍵、碳數 1~50 之 2 價有機基(氫原子也可取代為雜原子)、氮數 1~10 之 2 價有機基、羰基(-CO-)、羧基(-C(=O)O-)、二氧化羰基(-OC(=O)O-)、磺醯基(-SO₂-)、或 2 價硫原子或 2 價氧原子。

【0144】

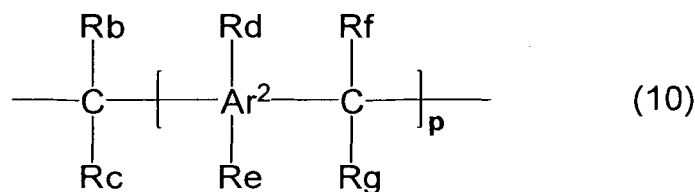
上述通式(9)之 X 中之碳數 1~50 之 2 價有機基不特別限定，例如：亞甲基、伸乙基、三亞甲基、伸丙基、環伸戊基、環伸己基、三甲基環伸己基、聯苯基亞甲基、二甲基亞甲基-伸苯基-二甲基亞甲基、萸二基、及鄰苯二甲內酯二基(Phthalidediyl)等。2 價有機基中之氫原子也可取代為雜原子。雜原子不特別限定，例如：氟、氯等鹵素原子。又，碳數 1~50 之 2 價有機基中之氫原子，也可取代為甲氧基、苯氧基等烷氧基、氰基等。

【0145】

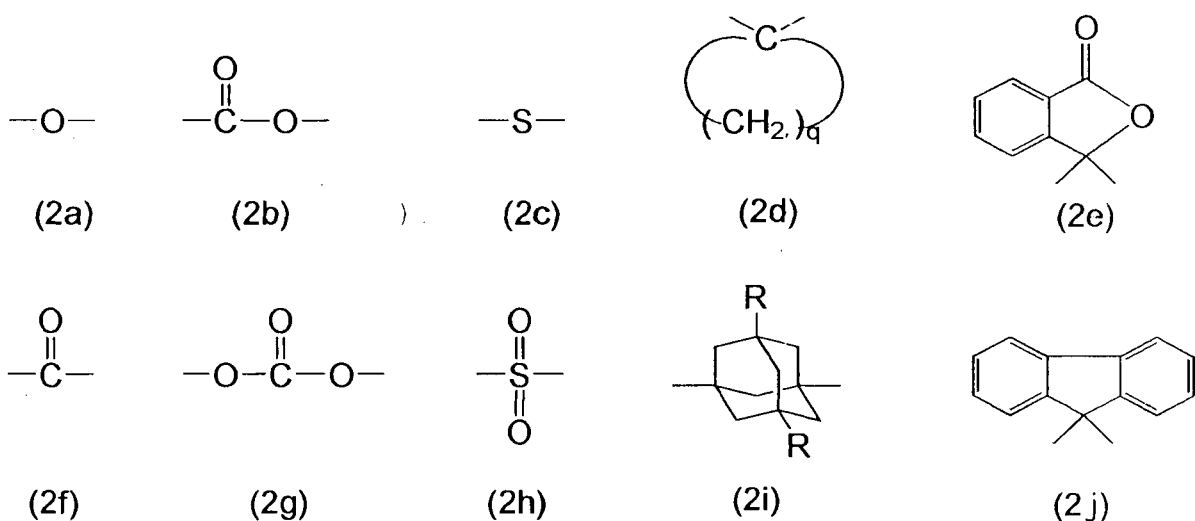
上述通式(9)之 X 之氮數 1~10 之 2 價有機基不特別限定，例如：-N-R-N-表示之基、亞胺基、聚醯亞胺基等。

【0146】

又，上述通式(9)中之 X ，宜為選自由下列通式(10)表示之碳數 1~50 之 2 價有機基、及下列通式(2a)、(2b)、(2c)、(2d)、(2e)、(2f)、(2g)、(2h)、(2i)、及(2j)表示之 2 價基構成之群組中之 2 價連結基較佳。



(式(10)中， Ar^2 各自獨立地表示也可具有取代基之伸苯基、也可具有取代基之伸萘基或也可具有取代基之伸聯苯基， Rb 、 Rc 、 Rf 、及 Rg 各自獨立地表示氫原子、也可具有取代基之碳數 1~6 之烷基、也可具有取代基之碳數 6~12 之芳基。 Rd 、 Re 各自獨立地表示氫原子、也可具有取代基之碳數 1~6 之烷基、也可具有取代基之碳數 6~12 之芳基、也可具有取代基之碳數 1~4 之烷氧基、或羥基， p 表示 0~5 之整數。)



(式(2d)中， z 表示 4~7 之整數、式(2i)中， R 各自獨立地表示氫原子或也可具有取代基之碳數 1~6 之烷基。)

【0147】

上述通式(10)之 Ar^2 各自獨立地表示伸苯基、伸萘基或伸聯苯基。作為 Ar^2 不特別限定，例如：1,4-伸苯基、1,3-伸苯基、2,6-伸萘基、1,5-伸萘基、1,6-伸萘基、1,8-伸萘基、1,3-伸萘基、1,4-伸萘基、4,4'-伸聯苯基、2,4'-伸聯苯基、2,2'-伸聯苯基、2,3'-伸聯苯基、3,3'-伸聯苯基、3,4'-伸聯苯基等。

【0148】

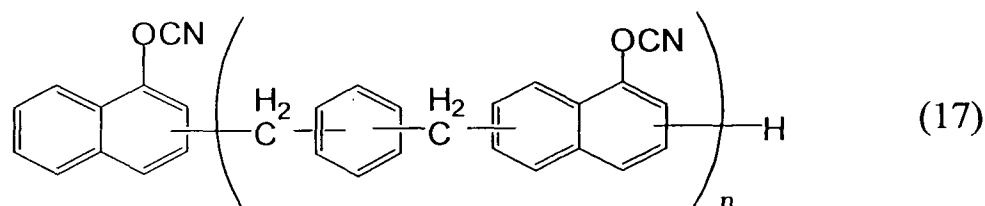
上述通式(10)之 Rb 、 Rc 、 Rf 、及 Rg 各自獨立地表示氫原子、也可具有取代基之碳數 1~6 之烷基、也可具有取代基之碳數 6~12

之芳基。又，上述通式(10)之 R_d、及 R_e 各自獨立地表示氫原子、也可具有取代基之碳數 1~6 之烷基、也可具有取代基之碳數 6~12 之芳基、也可具有取代基之碳數 1~4 之烷氧基、或羥基。R_b、R_c、R_d、R_e、R_f、及 R_g 中之碳數 1~6 之烷基、也可具有取代基之碳數 6~12 之芳基、也可具有取代基之碳數 1~4 之烷氧基不特別限定，例如與上述通式(9)之 R_a 記載者為相同者。

【0149】

((9a)萘酚芳烷基型氰酸酯化合物)

其次，針對萘酚芳烷基型氰酸酯化合物說明。作為萘酚芳烷基型氰酸酯化合物，只要是具有具氰氧基之萘環、與苯環介由烷基而鍵結之結構者即可，不特別限定，例如：上述通式(9)中之 Ar¹ 為伸萘基、X 以上述通式(2)表示、Ar² 為伸苯基者。具體而言，下列通式(17)表示之氰酸酯化合物為較佳。下列通式(17)表示之氰酸酯化合物中，鍵結於苯環之2個亞甲基可鍵結於鄰位、間位、或對位。其中，鍵結於苯環之2個亞甲基宜鍵結於苯環之間位、對位較佳。由如此之萘酚芳烷基型氰酸酯化合物獲得之硬化物，熱膨脹率低、有燃燒性、低吸水性、及吸濕耐熱性優異的傾向。

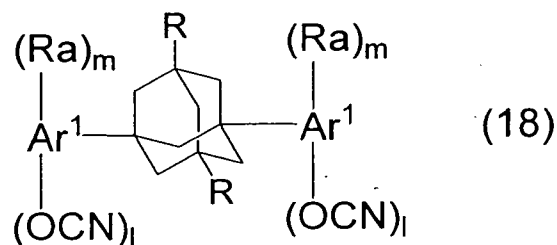


(式(17)中，n 為 1~50 之整數，較佳為 1~10 之整數。)

【0150】

((9b)金剛烷型氰酸酯化合物)

作為金剛烷型氰酸酯化合物，只要是具有具氰氧基之芳香環與金剛烷基鍵結之結構者即可，不特別限定，例如：上述通式(9)中之 X 為上述通式(2i)表示之基者。具體而言，可列舉下列通式(18)表示之氰酸酯化合物。依如此之金剛烷型氰酸酯化合物獲得之硬化物，熱膨脹率低、有阻燃性及耐熱性優異之傾向。



(式(18)中， Ar^1 各自獨立地表示也可具有取代基之伸苯基、也可具有取代基之伸萘基、或也可具有取代基之伸聯苯基， R 與式(2i)中之 R 為同樣， Ra 與式(9)中之 Ra 為同樣， l 表示鍵結於 Ar^1 之羥基之數目，為 1~3 之整數， m 表示鍵結於 Ar^1 之 Ra 之數目， Ar^1 為伸苯基時 m 為 5-1 之整數，為伸萘基時 m 為 7-1 之整數，為伸聯苯基時 m 為 9-1 之整數。)

【0151】

作為如此之金剛烷型氰酸酯化合物不特別限定，例如：1,3-雙(4-氰氧基苯基)金剛烷、1,3-雙(4-氰氧基苯基)-5,7-二甲基金剛烷、1,3-雙(4-氰氧基苯基)-5-甲基金剛烷、1,3-雙(4-氰氧基苯基)-5-乙基金剛烷、1,3-雙(4-氰氧基苯基)-5-丙基金剛烷、1,3-雙(4-氰氧基苯基)-5-異丙基金剛烷、1,3-雙(4-氰氧基苯基)-5-第三丁基金剛烷、1,3-雙(4-氰氧基苯基)-5,7-二甲基金剛烷、1,3-雙(4-氰氧基苯基)-5-甲基-7-乙基金剛烷、1,3-雙(4-氰氧基苯基)-5-甲基-7-丙基金剛烷、1,3-雙(4-氰氧基苯基)-5-乙基-7-丙基金剛烷、1,3-雙(4-氰氧基苯基)-5,7-二丙基金剛烷、1,3-雙(4-氰氧基苯基)-5-甲基-7-異丙基金剛烷、1,3-雙(4-氰氧基苯基)-5-乙基-7-異丙基金剛烷、1,3-雙(4-氰氧基苯基)-5-丙基-7-異丙基金剛烷、1,3-雙(4-氰氧基苯基)-5,7-二異丙基金剛烷、1,3-雙(4-氰氧基苯基)-5-甲基-7-第三丁基金剛烷、1,3-雙(4-氰氧基苯基)-5-乙基-7-第三丁基金剛烷、1,3-雙(4-氰氧基苯基)-5-丙基-7-第三丁基金剛烷、1,3-雙(4-氰氧基苯基)-5-異丙基-7-第三丁基金剛烷、1,3-雙(4-氰氧基苯基)-5,7-二第三丁基金剛烷、1,3-雙(3-甲基-4-氰氧基苯基)-5-甲基金剛烷、1,3-雙(3-甲基-4-氰氧基苯基)-5-乙基金剛烷、1,3-雙(3-甲基-4-氰氧基苯基)-5-丙基金剛烷、1,3-雙(3-甲基-4-氰氧基苯基)-5-異丙基金剛烷、1,3-雙(3-甲基-4-氰氧基苯基)-5-第三丁基金剛烷、1,3-雙(3-甲基-4-氰氧基苯基)-5,7-二甲基金剛烷、1,3-

雙(3-甲基-4-氰氧基苯基)-5-甲基-7-乙基金剛烷、1,3-雙(3-甲基-4-
 氰氧基苯基)-5,7-二乙基金剛烷、1,3-雙(3-甲基-4-氰氧基苯基)-5-甲
 基-7-丙基金剛烷、1,3-雙(3-甲基-4-氰氧基苯基)-5-乙基-7-丙基金剛
 烷、1,3-雙(3-甲基-4-氰氧基苯基)-5,7-二丙基金剛烷、1,3-雙(3-甲基
 -4-氰氧基苯基)-5-甲基-7-異丙基金剛烷、1,3-雙(3-甲基-4-氰氧基苯
 基)-5-乙基-7-異丙基金剛烷、1,3-雙(3-甲基-4-氰氧基苯基)-5-丙基
 -7-異丙基金剛烷、1,3-雙(3-甲基-4-氰氧基苯基)-5,7-二異丙基金剛
 烷、1,3-雙(3-甲基-4-氰氧基苯基)-5-甲基-7-第三丁基金剛烷、1,3-
 雙(3-甲基-4-氰氧基苯基)-5-乙基-7-第三丁基金剛烷、1,3-雙(3-甲基
 -4-氰氧基苯基)-5-丙基-7-第三丁基金剛烷、1,3-雙(3-甲基-4-氰氧基
 苯基)-5-異丙基-7-第三丁基金剛烷、1,3-雙(3-甲基-4-氰氧基苯
 基)-5,7-二第三丁基金剛烷、1,3-雙(3,5-二甲基-4-氰氧基苯基)-5-甲
 基金剛烷、1,3-雙(3,5-二甲基-4-氰氧基苯基)-5-乙基金剛烷、1,3-
 雙(3,5-二甲基-4-氰氧基苯基)-5-丙基金剛烷、1,3-雙(3,5-二甲基-4-
 氰氧基苯基)-5-異丙基金剛烷、1,3-雙(3,5-二甲基-4-氰氧基苯基)-5-
 第三丁基金剛烷、1,3-雙(3,5-二甲基-4-氰氧基苯基)-5,7-二甲基金剛
 烷、1,3-雙(3,5-二甲基-4-氰氧基苯基)-5-甲基-7-乙基金剛烷、1,3-
 雙(3,5-二甲基-4-氰氧基苯基)-5,7-二乙基金剛烷、1,3-雙(3,5-二甲
 基-4-氰氧基苯基)-5-甲基-7-丙基金剛烷、1,3-雙(3,5-二甲基-4-氰氧
 基苯基)-5-乙基-7-丙基金剛烷、1,3-雙(3,5-二甲基-4-氰氧基苯基)-5,7-
 二丙基金剛烷、1,3-雙(3,5-二甲基-4-氰氧基苯基)-5-甲基-7-異丙基
 基金剛烷、1,3-雙(3,5-二甲基-4-氰氧基苯基)-5-乙基-7-異丙基金剛
 烷、1,3-雙(3,5-二甲基-4-氰氧基苯基)-5-丙基-7-異丙基金剛烷、1,3-
 雙(3,5-二甲基-4-氰氧基苯基)-5,7-二異丙基金剛烷、1,3-雙(3,5-二甲
 基-4-氰氧基苯基)-5-甲基-7-第三丁基金剛烷、1,3-雙(3,5-二甲基-4-
 氰氧基苯基)-5-乙基-7-第三丁基金剛烷、1,3-雙(3,5-二甲基-4-氰氧
 基苯基)-5-丙基-7-第三丁基金剛烷、1,3-雙(3,5-二甲基-4-氰氧基苯
 基)-5-異丙基-7-第三丁基金剛烷、1,3-雙(3,5-二甲基-4-氰氧基苯
 基)-5,7-二第三丁基金剛烷、1,3-雙(3-苯基-4-氰氧基苯基)-5-甲基金
 剛烷、1,3-雙(3-苯基-4-氰氧基苯基)-5-乙基金剛烷、1,3-雙(3-苯基-4-

氰氧基苯基)-5-丙基金剛烷、1,3-雙(3-苯基-4-氰氧基苯基)-5-異丙基
 金剛烷、1,3-雙(3-苯基-4-氰氧基苯基)-5-第三丁基金剛烷、1,3-雙(3-
 苯基-4-氰氧基苯基)-5,7-二甲基金剛烷、1,3-雙(3-苯基-4-氰氧基苯
 基)-5-甲基-7-乙基金剛烷、1,3-雙(3-苯基-4-氰氧基苯基)-5,7-二乙基
 金剛烷、1,3-雙(3-苯基-4-氰氧基苯基)-5-甲基-7-丙基金剛烷、1,3-
 雙(3-苯基-4-氰氧基苯基)-5-乙基-7-丙基金剛烷、1,3-雙(3-苯基-4-
 氰氧基苯基)-5,7-二丙基金剛烷、1,3-雙(3-苯基-4-氰氧基苯基)-5-甲
 基-7-異丙基金剛烷、1,3-雙(3-苯基-4-氰氧基苯基)-5-乙基-7-異丙基
 金剛烷、1,3-雙(3-苯基-4-氰氧基苯基)-5-丙基-7-異丙基金剛烷、1,3-
 雙(3-苯基-4-氰氧基苯基)-5,7-二異丙基金剛烷、1,3-雙(3-苯基-4-氰
 氧基苯基)-5-甲基-7-第三丁基金剛烷、1,3-雙(3-苯基-4-氰氧基苯
 基)-5-乙基-7-第三丁基金剛烷、1,3-雙(3-苯基-4-氰氧基苯基)-5-丙
 基-7-第三丁基金剛烷、1,3-雙(3-苯基-4-氰氧基苯基)-5-異丙基-7-
 第三丁基金剛烷、1,3-雙(3-苯基-4-氰氧基苯基)-5,7-二第三丁基金
 剛烷、1,3-雙(3-環己基-4-氰氧基苯基)-5-甲基金剛烷、1,3-雙(3-環
 己基-4-氰氧基苯基)-5-乙基金剛烷、1,3-雙(3-環己基-4-氰氧基苯
 基)-5-丙基金剛烷、1,3-雙(3-環己基-4-氰氧基苯基)-5-異丙基金剛
 烷、1,3-雙(3-環己基-4-氰氧基苯基)-5-第三丁基金剛烷、1,3-雙(3-
 環己基-4-氰氧基苯基)-5,7-二甲基金剛烷、1,3-雙(3-環己基-4-氰
 氧基苯基)-5-甲基-7-乙基金剛烷、1,3-雙(3-環己基-4-氰氧基苯基)-5,7-
 二乙基金剛烷、1,3-雙(3-環己基-4-氰氧基苯基)-5-甲基-7-丙基金剛
 烷、1,3-雙(3-環己基-4-氰氧基苯基)-5-乙基-7-丙基金剛烷、1,3-雙(3-
 環己基-4-氰氧基苯基)-5,7-二丙基金剛烷、1,3-雙(3-環己基-4-氰
 氧基苯基)-5-甲基-7-異丙基金剛烷、1,3-雙(3-環己基-4-氰氧基苯
 基)-5-乙基-7-異丙基金剛烷、1,3-雙(3-環己基-4-氰氧基苯基)-5-丙
 基-7-異丙基金剛烷、1,3-雙(3-環己基-4-氰氧基苯基)-5,7-二異丙基
 金剛烷、1,3-雙(3-環己基-4-氰氧基苯基)-5-甲基-7-第三丁基金剛
 烷、1,3-雙(3-環己基-4-氰氧基苯基)-5-乙基-7-第三丁基金剛烷、1,3-
 雙(3-環己基-4-氰氧基苯基)-5-丙基-7-第三丁基金剛烷、1,3-雙(3-
 環己基-4-氰氧基苯基)-5-異丙基-7-第三丁基金剛烷、1,3-雙(3-環己

基-4-氰氧基苯基)-5,7-二第三丁基金剛烷、1,3-雙(4-甲基-2-氰氧基苯基)-5-甲基金剛烷、1,3-雙(4-甲基-2-氰氧基苯基)-5-乙基金剛烷、1,3-雙(4-甲基-2-氰氧基苯基)-5-丙基金剛烷、1,3-雙(4-甲基-2-氰氧基苯基)-5-異丙基金剛烷、1,3-雙(4-甲基-2-氰氧基苯基)-5-第三丁基金剛烷、1,3-雙(4-甲基-2-氰氧基苯基)-5,7-二甲基金剛烷、1,3-雙(4-甲基-2-氰氧基苯基)-5-甲基-7-乙基金剛烷、1,3-雙(4-甲基-2-氰氧基苯基)-5,7-二乙基金剛烷、1,3-雙(4-甲基-2-氰氧基苯基)-5-甲基-7-丙基金剛烷、1,3-雙(4-甲基-2-氰氧基苯基)-5-乙基-7-丙基金剛烷、1,3-雙(4-甲基-2-氰氧基苯基)-5,7-二丙基金剛烷、1,3-雙(4-甲基-2-氰氧基苯基)-5-甲基-7-異丙基金剛烷、1,3-雙(4-甲基-2-氰氧基苯基)-5-乙基-7-異丙基金剛烷、1,3-雙(4-甲基-2-氰氧基苯基)-5-丙基-7-異丙基金剛烷、1,3-雙(4-甲基-2-氰氧基苯基)-5,7-二異丙基金剛烷、1,3-雙(4-甲基-2-氰氧基苯基)-5-甲基-7-第三丁基金剛烷、1,3-雙(4-甲基-2-氰氧基苯基)-5-乙基-7-第三丁基金剛烷、1,3-雙(4-甲基-2-氰氧基苯基)-5-丙基-7-第三丁基金剛烷、1,3-雙(4-甲基-2-氰氧基苯基)-5-異丙基-7-第三丁基金剛烷、1,3-雙(4-甲基-2-氰氧基苯基)-5,7-二第三丁基金剛烷、1,3-雙(2,4-二氰氧基苯基)-金剛烷。

【0152】

((9c)其他之氰酸酯化合物)

上述通式(9)表示之化合物之中，上述萘酚芳烷基型氰酸酯化合物及上述金剛烷型氰酸酯化合物以外之其他氰酸酯化合物不特別限定、例如：氰氧基苯、1-氰氧基-2-，1-氰氧基-3-，或1-氰氧基-4-甲基苯、1-氰氧基-2-，1-氰氧基-3-，或1-氰氧基-4-甲氧基苯、1-氰氧基-2,3-，1-氰氧基-2,4-，1-氰氧基-2,5-，1-氰氧基-2,6-，1-氰氧基-3,4-或1-氰氧基-3,5-二甲基苯、氰氧基乙基苯、氰氧基丁基苯、氰氧基辛基苯、氰氧基壬基苯、2-(4-氰氧基苯基)-2-苯基丙烷(4- α -異丙苯基苯酚之氰酸酯)、1-氰氧基-4-環己基苯、1-氰氧基-4-乙基苯、1-氰氧基-2-或1-氰氧基-3-氯苯、1-氰氧基-2,6-二氯苯、1-氰氧基-2-甲基-3-氯苯、氰氧基硝基苯、1-氰氧基-4-硝基-2-乙基苯、1-氰氧基-2-甲氧基-4-烯丙基苯(丁香油酚(eugenol)之氰酸酯)、

甲基(4-氟氧基苯基)硫醚、1-氟氧基-3-三氟甲基苯、4-氟氧基聯苯、
 1-氟氧基-2-或 1-氟氧基-4-乙醯基苯、4-氟氧基苯甲醛、4-氟氧基苯
 甲酸甲酯、4-氟氧基苯甲酸苯酯、1-氟氧基-4-乙醯胺基苯、4-氟氧
 基二苯基酮、1-氟氧基-2,6-二-第三丁基苯、1,2-二氟氧基苯、1,3-
 二氟氧基苯、1,4-二氟氧基苯、1,4-二氟氧基-2-第三丁基苯、1,4-
 二氟氧基-2,4-二甲基苯、1,4-二氟氧基-2,3,5, 6-四甲基苯、1,3-二
 氟氧基-2,4,6-三甲基苯、1,3-二氟氧基-5-甲基苯、1-氟氧基或 2-氟
 氧基萘、1-氟氧基 4-甲氧基萘、2-氟氧基-6-甲基萘、2-氟氧基-7-
 甲氧基萘、2,2'-二氟氧基-1,1'-聯萘、1,3-，1,4-，1,5-，1,6-，1,7-，
 2,3-，2,6-或 2,7-二氟氧基萘、2,2'-或 4,4'-二氟氧基聯苯、4,4'-二
 氟氧基八氟聯苯、2,4'-或 4,4'-二氟氧基二苯基甲烷、雙(4-氟氧基
 -3,5-二甲基苯基)甲烷、1,1-雙(4-氟氧基苯基)乙烷、1,1-雙(4-氟氧
 基苯基)丙烷、2,2-雙(4-氟氧基苯基)丙烷、2,2-雙(4-氟氧基-3-甲基
 苯基)丙烷、2,2-雙(2-氟氧基-5-聯苯基)丙烷、2,2-雙(4-氟氧基苯基)
 六氟丙烷、2,2-雙(4-氟氧基-3,5-二甲基苯基)丙烷、1,1-雙(4-氟氧基
 苯基)丁烷、1,1-雙(4-氟氧基苯基)異丁烷、1,1-雙(4-氟氧基苯基)戊
 烷、1,1-雙(4-氟氧基苯基)-3-甲基丁烷、1,1-雙(4-氟氧基苯基)-2-甲
 基丁烷、1,1-雙(4-氟氧基苯基)-2,2-二甲基丙烷、2,2-雙(4-氟氧基苯
 基)丁烷、2,2-雙(4-氟氧基苯基)戊烷、2,2-雙(4-氟氧基苯基)己烷、
 2,2-雙(4-氟氧基苯基)-3-甲基丁烷、2,2-雙(4-氟氧基苯基)-4-甲基戊
 烷、2,2-雙(4-氟氧基苯基)-3-甲基戊烷、2,2-雙(4-氟氧基苯基)-3,3-
 二甲基丁烷、3,3-雙(4-氟氧基苯基)己烷、3,3-雙(4-氟氧基苯基)庚
 烷、3,3-雙(4-氟氧基苯基)辛烷、3,3-雙(4-氟氧基苯基)-2-甲基戊烷、
 3,3-雙(4-氟氧基苯基)-2-甲基己烷、3,3-雙(4-氟氧基苯基)-2,2-二甲
 基戊烷、4,4-雙(4-氟氧基苯基)-3-甲基庚烷、3,3-雙(4-氟氧基苯基)-2-
 甲基庚烷、3,3-雙(4-氟氧基苯基)-2,2-二甲基己烷、3,3-雙(4-氟氧基
 苯基)-2,4-二甲基己烷、3,3-雙(4-氟氧基苯基)-2,2,4-三甲基戊烷、
 2,2-雙(4-氟氧基苯基)-1,1,1,3,3, 3-六氟丙烷、雙(4-氟氧基苯基)苯
 基甲烷、1,1-雙(4-氟氧基苯基)-1-苯基乙烷、雙(4-氟氧基苯基)聯苯
 甲烷、1,1-雙(4-氟氧基苯基)環戊烷、1,1-雙(4-氟氧基苯基)環己烷、

2,2-雙(4-氰氧基-3-異丙基苯基)丙烷、1,1-雙(3-環己基-4-氰氧基苯基)環己烷、雙(4-氰氧基苯基)二苯基甲烷、雙(4-氰氧基苯基)-2,2-二氯乙烯、1,3-雙[2-(4-氰氧基苯基)-2-丙基]苯、1,4-雙[2-(4-氰氧基苯基)-2-丙基]苯、1,1-雙(4-氰氧基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷、4-[雙(4-氰氧基苯基)甲基]聯苯、4,4-二氰氧基二苯基酮、1,3-雙(4-氰氧基苯基)-2-丙烯-1-酮、雙(4-氰氧基苯基)醚、雙(4-氰氧基苯基)硫醚、雙(4-氰氧基苯基)砜、4-氰氧基苯甲酸-4-氰氧基苯酯(4-氰氧基苯基-4-氰氧基苯甲酸酯)、雙-(4-氰氧基苯基)碳酸酯、3,3-雙(4-氰氧基苯基)異苯并呋喃-1(3H)-酮(苯酚酞之氰酸酯)、3,3-雙(4-氰氧基-3-甲基苯基)異苯并呋喃-1(3H)-酮(鄰甲酚酞之氰酸酯)、9,9'-雙(4-氰氧基苯基)蒾、9,9-雙(4-氰氧基-3-甲基苯基)蒾、9,9-雙(2-氰氧基-5-聯苯基)蒾、參(4-氰氧基苯基)甲烷、1,1,1-參(4-氰氧基苯基)乙烷、1,1,3-參(4-氰氧基苯基)丙烷、 α,α,α' -參(4-氰氧基苯基)-1-乙基-4-異丙基苯、1,1,2,2-肆(4-氰氧基苯基)乙烷、肆(4-氰氧基苯基)甲烷、2,4,6-參(N-甲基-4-氰氧基苯胺基)-1,3,5-三吡、2,4-雙(N-甲基-4-氰氧基苯胺基)-6-(N-甲基苯胺基)-1,3,5-三吡、雙(N-4-氰氧基-2-甲基苯基)-4,4'-氧基二鄰苯二甲醯亞胺、雙(N-3-氰氧基-4-甲基苯基)-4,4'-氧基二鄰苯二甲醯亞胺、雙(N-4-氰氧基-2-甲基苯基)-4,4'-(六氟異亞丙基)二鄰苯二甲醯亞胺、參(3,5-二甲基-4-氰氧基苄基)異氰尿酸酯、2-苯基-3,3-雙(4-氰氧基苯基)苄甲內醯胺、2-(4-甲基苯基)-3,3-雙(4-氰氧基苯基)苄甲內醯胺、2-苯基-3,3-雙(4-氰氧基-3-甲基苯基)苄甲內醯胺、1-甲基-3,3-雙(4-氰氧基苯基)吡啶-2-酮、2-苯基-3,3-雙(4-氰氧基苯基)吡啶-2-酮、苯酚酚醛清漆型氰酸酯、甲酚酚醛清漆型氰酸酯、苯酚芳烷基型氰酸酯、甲酚芳烷基型氰酸酯、聯苯芳烷基型氰酸酯、苯酚改性二甲苯甲醛型氰酸酯、苯酚改性二環戊二烯型氰酸酯等，但無特別限制。該等氰酸酯化合物可使用 1 種或混用 2 種以上。

【0153】

[樹脂組成物]

本實施形態之樹脂組成物，含有經過上述鹵化氰製造步驟及氰酸酯化步驟獲得之既定之氰酸酯化合物作為必要成分。又，本實施形態之樹脂組成物，視需要也可更含有選自於由不經上述 2 個步驟而獲得之氰酸酯化合物(以下也稱為「其他之氰酸酯化合物」、環氧樹脂、氧雜環丁烷樹脂、馬來醯亞胺化合物、苯酚樹脂、苯并呋啶化合物、具有能聚合之不飽和基的化合物、及無機填充材構成之群組中之 1 種以上。本實施形態之樹脂組成物藉由具有上述構成，可獲得阻燃性、低吸水性、吸濕耐熱性、耐熱性、低熱膨脹、低介電、低介電正切等優異之硬化物。

【0154】

(氰酸酯化合物)

氰酸酯化合物只要是含有經過上述鹵化氰製造步驟及氰酸酯化步驟獲得之氰酸酯化合物者即可，並不限定。氰酸酯化合物可單獨使用 1 種或併用 2 種以上。

【0155】

氰酸酯化合物之含量不特別限定，相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分 100 質量份，較佳為 1~100 質量份，更佳為 3~90 質量份，又更佳為 5~80 質量份。藉由使氰酸酯化合物之含量為上述範圍內，有耐熱性、低介電、低介電正切等更優良的傾向。

【0156】

在此，「樹脂組成物中之樹脂固體成分」，若無特別指明，指樹脂組成物中除了溶劑及無機填充材以外的成分。又，「樹脂固體成分 100 質量份」，係指樹脂組成物中除了溶劑及無機填充材以外的成分之合計為 100 質量份。

【0157】

(環氧樹脂)

本實施形態之樹脂組成物藉由含有環氧樹脂，黏著性、吸濕耐熱性、可撓性等有更優異的傾向。作為環氧樹脂，只要是 1 分子中具有 2 個以上環氧基之化合物即可，可使用一般公知者，其種類不特別限定。作為其具體例，可列舉雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 E 型環

氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、雙酚S型環氧樹脂、雙酚A酚醛清漆型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、二甲苯酚醛清漆型環氧樹脂、多官能苯酚型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、萘骨架改性酚醛清漆型環氧樹脂、伸萘基醚型環氧樹脂、苯酚芳烷基型環氧樹脂、蒽型環氧樹脂、3官能苯酚型環氧樹脂、4官能苯酚型環氧樹脂、三環氧丙基異氰尿酸酯、環氧丙酯型環氧樹脂、脂環族環氧樹脂、二環戊二烯酚醛清漆型環氧樹脂、聯苯酚醛清漆型環氧樹脂、苯酚芳烷基酚醛清漆型環氧樹脂、萘酚芳烷基酚醛清漆型環氧樹脂、芳烷基酚醛清漆型環氧樹脂、聯苯芳烷基型環氧樹脂、萘酚芳烷基型環氧樹脂、二環戊二烯型環氧樹脂、多元醇型環氧樹脂、含磷之環氧樹脂、環氧丙胺、將丁二烯等的雙鍵予以環氧化而得之化合物、由含羥基之矽酮樹脂類與表氯醇之反應獲得之化合物、或該等之鹵化物等。該等環氧樹脂可以單獨使用1種或組合使用2種以上。

【0158】

其中，環氧樹脂宜為選自於由聯苯芳烷基型環氧樹脂、伸萘基醚型環氧樹脂、多官能苯酚型環氧樹脂、萘型環氧樹脂構成之群組中之一種以上較佳。藉由含有如此之環氧樹脂，獲得之硬化物之阻燃性及耐熱性有更提高的傾向。

【0159】

環氧樹脂之含量不特別限定，相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分 100 質量份較佳為 0~99 質量份，更佳為 1~90 質量份，又更佳為 3~80 質量份。藉由使環氧樹脂之含量為上述範圍內，黏著性或可撓性等有更優良的傾向。

【0160】

(無機填充材)

本實施形態之樹脂組成物藉由含有無機填充材，阻燃性、低熱膨脹、高熱傳導性、韌性等有更優良的傾向。無機填充材可使用一般公知品，種類不特別限定。具體而言，可列舉高嶺土、煅燒高嶺土、滑石、煅燒滑石、煅燒黏土、未煅燒黏土、雲母、E 玻璃、A

玻璃、NE 玻璃、C 玻璃、L 玻璃、D 玻璃、S 玻璃、M 玻璃 G20、玻璃短纖維(包括 E 玻璃、T 玻璃、D 玻璃、S 玻璃、Q 玻璃等玻璃微粉末類。)、中空玻璃、球狀玻璃等矽酸鹽；白碳(濕式二氧化矽)、天然二氧化矽、熔融二氧化矽、合成二氧化矽、非晶二氧化矽、Aerosil、中空二氧化矽等二氧化矽類；氧化鈦、氧化鋁、軟水鋁石、氧化鋅、氧化鎂、氧化鋯等氧化物；碳酸鈣、碳酸鎂、水滑石等碳酸鹽；氫氧化鋁、氫氧化鋁加熱處理品(將氫氧化鋁加熱處理，並減少一部分結晶水者)、氫氧化鎂、氫氧化鈣等氫氧化物；硫酸鋇、硫酸鈣、亞硫酸鈣等硫酸鹽或亞硫酸鹽；硼酸鋅、偏硼酸鋇、硼酸鋁、硼酸鈣、硼酸鈉等硼酸鹽；氮化鋁、氮化硼、凝集氮化硼、氮化矽、氮化碳等氮化物；鈦酸鋇、鈦酸鋇等鈦酸鹽；錫酸鋅等錫酸鹽；氧化鋁、鋁酸鋅等鋁化合物；苯乙烯型、丁二烯型、丙烯酸型等橡膠粉末、核殼型的橡膠粉末、矽酮複合粉末、矽酮樹脂粉末、矽酮橡膠粉末等橡膠系填充材。該等無機填充材可以單獨使用 1 種或組合使用 2 種以上。

【0161】

在此使用無機填充材時，宜併用矽烷偶聯劑或濕潤分散劑較佳。

【0162】

作為矽烷偶聯劑，能理想地使用一般在無機物之表面處理使用者，其種類不特別限定。作為其具體例，可列舉 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、N- β -(胺基乙基)- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷等胺基矽烷系、 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、 β -(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷等環氧矽烷系、 γ -甲基丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷、乙烯基一三(β -甲氧基乙氧基)矽烷等乙烯基矽烷系、N- β -(N-乙基苄胺基乙基)- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷鹽酸鹽等陽離子矽烷系、苯基矽烷系等。矽烷偶聯劑可以單獨使用或組合使用2種以上。

【0163】

又，作為濕潤分散劑，可理想地使用一般使用在塗料用者，其種類不特別限定。較佳為共聚物類的濕潤分散劑，其具體例可列舉

BYK JAPAN(股)製之 Disperbyk-110、111、161、180、BYK-W996、BYK-W9010、BYK-W903、BYK-W940 等。濕潤分散劑可以單獨使用 1 種或組合使用 2 種以上。

【0164】

無機填充材之含量不特別限定，相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分 100 質量份較佳為 0~1600 質量份，更佳為 50~1600 質量份，又更佳為 75~1500 質量份，再更佳為 100~1400 質量份。藉由定無機填充材之含量為上述範圍內，有阻燃性、低熱膨脹、韌性等更優良的傾向。

【0165】

(氧雜環丁烷樹脂)

本實施形態之樹脂組成物藉由含有氧雜環丁烷樹脂，有黏著性或可撓性等更優良的傾向。作為氧雜環丁烷樹脂，能使用一般公知者，其種類不特別限定。作為其具體例，可列舉氧雜環丁烷、2-甲基氧雜環丁烷、2,2-二甲基氧雜環丁烷、3-甲基氧雜環丁烷、3,3-二甲基氧雜環丁烷等烷基氧雜環丁烷、3-甲基-3-甲氧基甲基氧雜環丁烷、3,3'-二(三氟甲基)全氟氧雜環丁烷、2-氯甲基氧雜環丁烷、3,3-雙(氯甲基)氧雜環丁烷、聯苯型氧雜環丁烷、OXT-101(東亞合成製商品名)、OXT-121(東亞合成製商品名)等。該等氧雜環丁烷樹脂可使用 1 種或組合使用 2 種以上。

【0166】

氧雜環丁烷樹脂之含量不特別限定，相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分 100 質量份較佳為 0~99 質量份，更佳為 1~90 質量份，又更佳為 3~80 質量份。藉由定氧雜環丁烷樹脂之含量為上述範圍內，有密合性或可撓性等更優良的傾向。

【0167】

(馬來醯亞胺化合物)

本實施形態之樹脂組成物藉由含馬來醯亞胺化合物，有耐熱性、吸濕耐熱性、韌性等更優良的傾向。作為馬來醯亞胺化合物，只要是 1 分子中具有 1 個以上之馬來醯亞胺基之化合物即可，可使

用一般為公知者，其種類不特別限定。具體例可列舉 4,4-二苯基甲烷雙馬來醯亞胺、苯基甲烷馬來醯亞胺、間伸苯基雙馬來醯亞胺、2,2-雙(4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)-苯基)丙烷、3,3-二甲基-5,5-二乙基-4,4-二苯基甲烷雙馬來醯亞胺、4-甲基-1,3-伸苯基雙馬來醯亞胺、1,6-雙馬來醯亞胺-(2,2,4-三甲基)己烷、4,4-二苯醌雙馬來醯亞胺、4,4-二苯基砒雙馬來醯亞胺、1,3-雙(3-馬來醯亞胺苯氧基)苯、1,3-雙(4-馬來醯亞胺苯氧基)苯、聚苯基甲烷馬來醯亞胺、及此等馬來醯亞胺化合物之預聚物、或馬來醯亞胺化合物與胺化合物之預聚物等，但不特別限制。該等馬來醯亞胺化合物可使用 1 種或混用 2 種以上。

【0168】

馬來醯亞胺化合物之含量不特別限定，相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分 100 質量份較佳為 0~99 質量份，更佳為 1~90 質量份，又更佳為 3~80 質量份。藉由定馬來醯亞胺化合物之含量為上述範圍內，有耐熱性等更優良的傾向。

【0169】

(苯酚樹脂)

本實施形態之樹脂組成物藉由含有苯酚樹脂，有黏著性或可撓性等更優良的傾向。作為苯酚樹脂，只要是 1 分子中具有 2 個以上之羥基的苯酚樹脂即可，可使用一般公知者，其種類不特別限定。作為其具體例，可列舉雙酚 A 型苯酚樹脂、雙酚 E 型苯酚樹脂、雙酚 F 型苯酚樹脂、雙酚 S 型苯酚樹脂、苯酚酚醛清漆樹脂、雙酚 A 酚醛清漆型苯酚樹脂、環氧丙酯型苯酚樹脂、芳烷基酚醛清漆型苯酚樹脂、聯苯芳烷基型苯酚樹脂、甲酚酚醛清漆型苯酚樹脂、多官能苯酚樹脂、萘酚樹脂、萘酚酚醛清漆樹脂、多官能萘酚樹脂、蒽型苯酚樹脂、萘骨架改性酚醛清漆型苯酚樹脂、苯酚芳烷基型苯酚樹脂、萘酚芳烷基型苯酚樹脂、二環戊二烯型苯酚樹脂、聯苯型苯酚樹脂、脂環族苯酚樹脂、多元醇型苯酚樹脂、含磷之苯酚樹脂、含羥基之矽酮樹脂類等，但不特別限定。該等苯酚樹脂可以單獨使用 1 種或組合使用 2 種以上。

【0170】

苯酚樹脂之含量不特別限定，相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分 100 質量份較佳為 0~99 質量份，更佳為 1~90 質量份，又更佳為 3~80 質量份。藉由定苯酚樹脂之含量為上述範圍內，有黏著性或可撓性等更優良的傾向。

【0171】

(苯并噁吡化合物)

本實施形態之樹脂組成物藉由含有苯并噁吡化合物，有阻燃性、耐熱性、低吸水性、低介電等更優良的傾向。作為苯并噁吡化合物，只要是 1 分子中具有 2 個以上之二氫苯并噁吡環之化合物即可，可使用一般公知者，其種類不特別限定。作為其具體例，可列舉雙酚 A 型苯并噁吡 BA-BXZ(小西化學製商品名)雙酚 F 型苯并噁吡 BF-BXZ(小西化學製商品名)、雙酚 S 型苯并噁吡 BS-BXZ(小西化學製商品名)等。該等苯并噁吡化合物可使用 1 種或混用 2 種以上。

【0172】

苯并噁吡化合物之含量不特別限定，相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分 100 質量份較佳為 0~99 質量份，更佳為 1~90 質量份，又更佳為 3~80 質量份。藉由定苯并噁吡化合物之含量為上述範圍內，有耐熱性等更優良的傾向。

【0173】

(具有能聚合之不飽和基的化合物)

本實施形態之樹脂組成物藉由含有具有能聚合之不飽和基的化合物，有耐熱性或韌性等更優良的傾向。作為具有能聚合之不飽和基的化合物，可使用一般公知者，種類不特別限定。具體例可列舉乙烯、丙烯、苯乙烯、二乙烯基苯、二乙烯基聯苯等乙烯基化合物；(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丙酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等 1 元或多元醇之(甲基)丙

烯酸酯類；雙酚 A 型環氧(甲基)丙烯酸酯、雙酚 F 型環氧(甲基)丙烯酸酯等環氧(甲基)丙烯酸酯類；苯并環丁烯樹脂；(雙)馬來醯亞胺樹脂等。該等具有不飽和基之化合物可使用 1 種或混用 2 種以上。

【0174】

具有能聚合之不飽和基的化合物之含量不特別限定，相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分 100 質量份較佳為 0~99 質量份，更佳為 1~90 質量份，又更佳為 3~80 質量份。藉由定具有能聚合之不飽和基的化合物之含量為上述範圍內，耐熱性或韌性等有更優良的傾向。

【0175】

(聚合觸媒及硬化促進劑)

本實施形態中之樹脂組成物，除了上述化合物或樹脂，可更摻合催化氰酸酯、環氧樹脂、氧雜環丁烷樹脂、具有催化能聚合之不飽和基的化合物之聚合之聚合觸媒、及/或用以適當調整硬化速度之硬化促進劑。作為聚合觸媒及/或硬化促進劑，可使用一般者，其種類不特別限定。作為其具體例，可列舉辛酸鋅、環烷酸鋅、環烷酸鈷、環烷酸銅、乙醯基丙酮鐵等金屬鹽；辛酸鎳、辛酸錳等有機金屬鹽類；苯酚、二甲酚、甲酚、間苯二酚、兒茶酚、辛基苯酚、壬基苯酚等苯酚化合物；1-丁醇、2-乙基己醇等醇類；2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基咪唑、1-氰基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基-4,5-二羥基甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羥基甲基咪唑等咪唑衍生物；該等咪唑類之羧酸或其酸酐類之加成體等衍生物；二氰二醯胺、苄基二甲胺、4-甲基-N,N-二甲苄胺等胺化合物；膦系化合物、氧化膦系化合物、膦系化合物、二膦(diphosphine)系化合物等磷化合物；環氧-咪唑加成物系化合物、過氧化苯甲醯、過氧化對氯苯甲醯、二第三丁基過氧化物、過氧化碳酸二異丙酯、過氧化碳酸二 2-乙基己酯等過氧化物；及偶氮雙異丁腈等偶氮化合物等。此等觸媒可使用市售品，例如：Amicure PN-23(Ajinomoto finetechno 公司製、Novacure HX-3721(旭化成公司製)、Fujicure FX-1000(富士化成工業公司製)等。該等聚合觸媒

及/或硬化促進劑可使用 1 種或混用 2 種以上。

【0176】

又，聚合觸媒及硬化促進劑之含量，可考慮樹脂之硬化度或樹脂組成物之黏度等適當調整，不特別限定，通常相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分100質量份較佳為0.005~10質量份。

【0177】

(其他添加劑)

再者，本實施形態之樹脂組成物視需要也可以含有其他熱硬化性樹脂、熱塑性樹脂及其寡聚物、彈性體類等各種高分子化合物、硬化觸媒、硬化促進劑、著色顏料、消泡劑、表面調整劑、阻燃劑、溶劑、紫外線吸收劑、抗氧化劑、光聚合起始劑、螢光增白劑、光增感劑、染料、顏料、增黏劑、潤滑劑、流動調整劑、消泡劑、分散劑、塗平劑、光澤劑、聚合抑制劑、矽烷偶聯劑等公知之添加劑。又，視需要也可含有溶劑。此等任意之添加劑可使用 1 種或混用 2 種以上。

【0178】

阻燃劑能一般公知者，種類不特別限定。具體例可列舉4,4'-二溴聯苯等溴化合物；磷酸酯、磷酸三聚氰胺、含磷之環氧樹脂、三聚氰胺或苯胍胺等氮化合物；含嘧啶環之化合物、矽酮系化合物等。

【0179】

又，本實施形態之樹脂組成物視需要可使用有機溶劑。於此情形，本實施形態之樹脂組成物，能以上述各種樹脂成分之至少一部分，較佳為全部溶於或與有機溶劑互溶之態樣(溶液或清漆)使用。

【0180】

溶劑只要是能將上述各種樹脂成分之至少一部分，較佳為全部予以溶解或互溶即可，能使用一般公知者，不特別限定。具體例可列舉丙酮、甲乙酮、甲基異丁基酮、環己酮等酮系溶劑；丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯等賽路蘇系溶劑；乳酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸異戊酯、乳酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、

經基異丁酸甲酯等酯系溶劑；二甲基乙醯胺、二甲基甲醯胺等醯胺類等極性溶劑類；甲醇、乙醇、異丙醇、1-乙氧基-2-丙醇等醇系溶劑；甲苯、二甲苯、苯甲醚等芳香族系烴等。該等溶劑可使用 1 種或混用 2 種以上。

【0181】

本實施形態之樹脂組成物，可使用上述氰酸酯化合物，並視需要可將其他成分和溶劑一起使用公知之混合機，例如高速混合機、圓錐(Nauta)混合機、帶型混練機、捏合機、強力混合機、萬能混合機、溶解機(dissolver)、靜態混合機等混合以獲得。混合時之氰酸酯化合物、各種添加劑、溶劑添加方法，不特別限定。

【0182】

本實施形態之樹脂組成物因具有高度的低熱膨脹性、阻燃性及耐熱性，做為高機能性高分子材料極有用，作為熱的、電氣的及機械物性優異之材料，可使用在電氣絕緣材料、密封材料、黏著劑、疊層材料、抗蝕劑、堆積(build up)疊層板材料，此外可理想地使用在土木・建築、電氣・電子、汽車、鐵道、船舶、航空機、運動用品、美術・工藝等領域中的固定材、結構構件、補強劑、拓印材等。其中，宜使用在要求低熱膨脹性、耐燃性及高度機械強度之電氣絕緣材料、半導體密封材料、電子零件之黏著劑、航空機結構構件、衛星結構構件及鐵道車廂結構構件。

【0183】

[硬化物]

本實施形態之硬化物係使本實施形態之樹脂組成物硬化而成。作為硬化物之製造方法不特別限定，例如使樹脂組成物熔融或溶於溶劑後，流入模內，使用熱或光等通常之條件使其硬化可獲得。熱硬化的情形，硬化溫度不特別限定，從硬化以良好效率進行且防止獲得之硬化物劣化之觀點，於 120℃ 至 300℃ 之範圍內為較佳。光硬化的情形，光波長區域不特別限定，從利用光聚合起始劑等以良好效率進行硬化的觀點，於 100nm 至 500nm 之範圍使其硬化較佳。

【0184】

[預浸體]

本實施形態之預浸體，具有基材、及含浸或塗佈於該基材之本實施形態之樹脂組成物。預浸體，可作為印刷電路板之絕緣層、半導體封裝體用材料使用。

【0185】

(基材)

作為基材，可因應對於預浸體要求之性能，例如：強度、吸水率、熱膨脹係數等而適當選用一般公知者，不特別限定。具體例可列舉玻璃纖維基材、合成纖維基材、有機纖維基材、及無機纖維基材。構成玻璃纖維基材之玻璃纖維，例如：A玻璃、C玻璃、D玻璃、E玻璃、H玻璃、L玻璃、NE玻璃、Q玻璃、S玻璃、T玻璃、UN玻璃、及球狀玻璃。構成合成纖維基材之合成纖維，例如：聚醯胺樹脂纖維、芳香族聚醯胺樹脂纖維、全芳香族聚醯胺樹脂纖維等聚醯胺系樹脂纖維；聚酯樹脂纖維、芳香族聚酯樹脂纖維、全芳香族聚酯樹脂纖維等聚酯系樹脂纖維；聚醯亞胺樹脂纖維；氟樹脂纖維等。有機纖維基材，例如：以牛皮紙、棉紙、短棉絨與牛皮紙漿之混抄紙等為主成分之紙基材。構成無機纖維基材之無機纖維，例如：石英等玻璃以外之無機纖維。作為基材之形狀不特別限定，例如：織布、不織布、粗紗、切股氈、表面氈等。基材可以單獨使用1種或組合使用2種以上。又，基材厚度不特別限定，如為疊層板用途，宜為0.01~0.2mm之範圍，尤其施以超開纖處理或孔目填堵處理之織布，從尺寸安定性之觀點為理想。再者，經環氧矽烷處理、胺基矽烷處理等利用矽烷偶聯劑等進行了表面處理的玻璃織布，從吸濕耐熱性之觀點為理想。又，液晶聚酯織布，從電特性方面為較佳。

【0186】

作為製造預浸體之方法，可適當使用一般公知之方法，不特別限定。例如：使用前述樹脂組成物製備樹脂清漆，並將基材浸漬於樹脂清漆之方法、使用各種塗佈機將樹脂清漆塗佈到基材之方法、利用噴塗將樹脂清漆吹送到基材之方法等，可製造預浸體。其中，

將基材浸漬於樹脂清漆之方法為較佳。藉此，能提高樹脂組成物對於基材之含浸性。又，將基材浸漬於樹脂清漆時，可以使用通常之含浸塗佈設備。例如：使用含浸塗佈設備使樹脂清漆含浸於無機及/或有機纖維基材，於 120~220℃ 乾奧燥約 2~15 分鐘，並進行 B 階段化而製造預浸體之方法等。此時樹脂組成物對於基材之附著量，亦即樹脂組成物量(包括無機填充材)相對於半硬化後之預浸體之總量宜為 20~99 質量%之範圍較佳。

【0187】

[疊層板]

本實施形態之疊層板，具有含有至少 1 片以上之預浸體之層、及疊層於該層之單面或兩面的金屬箔。作為疊層板之製造方法，可以適當使用一般公知的方法，不特別限定。例如可藉由將上述預浸體與金屬箔疊層並加熱加壓成形以獲得疊層板。此時加熱之溫度不特別限定，宜為 65~300℃，120~270℃ 更理想。又，加壓之壓力不特別限定，宜為 2~5MPa，2.5~4MPa 更理想。疊層板，可以覆金屬疊層板及多層板的形式使用。

【0188】

[覆金屬疊層板]

本實施形態之覆金屬疊層板，係至少重疊 1 片以上的上述預浸體，並在其單面或兩面配置金屬箔後疊層成形者。具體而言，重疊前述預浸體一片或多數片，在其單面或兩面配置銅或鋁等金屬箔，進行疊層成形以製作。在此使用之金屬箔，只要是能用在印刷電路板材料者即可，不特別限定，宜為壓延銅箔或電解銅箔等銅箔為較佳。又，金屬箔之厚度不特別限定，宜為 2~70 μm ，3~35 μm 更佳。成形條件，可使用通常印刷電路板用疊層板及多層板之方法。例如藉由使用多段壓製機、多段真空壓製機、連續成形機、高壓釜成形機等，以溫度 180~350℃、加熱時間 100~300 分鐘、面壓 20~100 kg/cm^2 進行疊層成形，以製造本實施形態之覆金屬疊層板。

【0189】

[多層板]

又，藉由將上述預浸體、與另外製作之內層用配線板組合並疊層成形，也可製成多層板。多層板之製造方法，例如在1片上述預浸體的兩面配置35 μ m之銅箔，以上述條件進行疊層形成後，形成內層電路，對於此電路實施黑化處理並形成內層電路板，之後將此內層電路板與上述預浸體交替地各配置1片，再於最外層配置銅箔，以上述條件較佳為於真空下進行疊層成形，可製作多層板。

【0190】

[密封用材料]

本實施形態之密封用材料包含樹脂組成物。作為密封用材料之製造方法，可適當使用一般公知之方法，不特別限定。例如：將上述樹脂組成物、及在密封材料用途一般使用之各種公知之添加劑或溶劑等，使用公知之混合機混合，可製造密封用材料。又，混合時之氰酸酯化合物、各種添加劑、溶劑之添加方法，可適當選用一般公知之方法，不特別限定。

【0191】

[纖維強化複合材料]

本實施形態之纖維強化複合材料，包含樹脂組成物、及強化纖維。作為強化纖維，可使用一般公知者，不特別限定。作為其具體例，可列舉碳纖維、玻璃纖維、芳香族聚醯胺纖維、硼纖維、PBO纖維、高強力聚乙烯纖維、氧化鋁纖維、及碳化矽纖維等。針對強化纖維之形態或排列不特別限定，可從織物、不織布、氈(mat)、針織(knit)、編織物、單向股、粗紗、短切等適當選擇。又，作為強化纖維之形態，可使用由預成形體(疊層了由強化纖維構成之織物基布者、或將其以縫編紗線縫合一體化者、或立體織物或編織物等纖維結構物)。

【0192】

作為此等纖維強化複合材料之製造方法，可適當使用一般公知之方法，不特別限定。作為其具體例，可列舉液體・複合・成形法、樹脂・膜・融合法、纖維・纏繞法、手積層法、拉擠法(pultrusion method)等。其中，係一種液體・複合・成形法之樹脂轉移成形法，能夠在

成形模中預先安置金屬板、成形核、蜂窩核等預成形體以外之素材，故能因應各種用途，可理想地使用在以短時間大量生產形狀較複雜之複合材料。

【0193】

[黏著劑]

本實施形態之黏著劑含有本實施形態之樹脂組成物。作為黏著劑之製造方法，能適當使用一般公知之方法，不特別限定。例如：可藉由將上述樹脂組成物、與在黏著劑用途一般使用之各種公知之添加劑或溶劑等使用公知混合機予以混合以製造黏著劑。又，混合時之氰酸酯化合物、各種添加劑、溶劑之添加方法，可以適當使用一般公知之方法，不特別限定。

【0194】

[樹脂複合片]

樹脂複合片包含支持體、及配置在該支持體表面之樹脂層，樹脂層含有本實施形態之樹脂組成物。另一方面，本實施形態之樹脂複合片，可藉由將上述本實施形態之樹脂組成物溶於溶劑而得之溶液塗佈於支持體並乾燥而獲得。在此使用之支持體，例如：聚乙烯膜、聚丙烯膜、聚碳酸酯膜、聚對苯二甲酸乙二醇酯膜、乙烯四氟乙烯共聚物膜、及在該等膜表面塗佈了脫模劑之脫模膜、聚醯亞胺膜等有機系膜基材、銅箔、鋁箔等導體箔、玻璃板、SUS板、FRP等板狀者，但不特別限定。塗佈方法，例如：將本實施形態之樹脂組成物溶於溶劑之溶液以桿塗機、模塗機、刮刀塗佈機、貝克塗抹機(baker applicator)等塗佈在支持體上之方法。又，乾燥後從疊層片將支持體剝離或蝕刻，也可製成單層片(樹脂片)。又，將上述本實施形態之樹脂組成物溶於溶劑而得之溶液對於有片狀模穴的模具內供給並乾燥等而成形為片狀，可不使用支持體而獲得單層片(樹脂片)。

【0195】

又，本實施形態之單層或疊層片之製作時，將溶劑除去時之乾燥條件不特別限定，若為低溫則樹脂組成物中易殘留溶劑，若為高溫則樹脂組成物之硬化會進行，故宜於20℃~200℃之溫度進行1~90

分鐘為較佳。又，單層或疊層片樹脂層之厚度，可利用本實施形態之樹脂組成物之溶液之濃度與塗佈厚度調整，不特別限定，一般而言若塗佈厚度加厚，乾燥時易殘留溶劑，故宜為0.1~500 μm 為較佳。

【0196】

[膜]

膜係將樹脂組成物成形為片狀而成。此膜例如可作為堆積用膜或乾膜阻焊件使用。膜之製造方法不特別限定，例如使用可剝離之塑膠膜作為基材而將本實施形態之樹脂組成物溶於溶劑而成的溶液塗佈於塑膠膜並乾燥之方法。在此，溶劑可藉由於20℃~150℃之溫度加熱1~90分鐘以乾燥。又，膜也可於僅將樹脂組成物中的溶劑乾燥的未硬化狀態使用，也可視需要以半硬化(B階段化)狀態使用。

【0197】

[印刷電路板]

印刷電路板含有絕緣層、及在該絕緣層表面形成之導體層，絕緣層含有本實施形態之樹脂組成物。亦即，上述預浸體(基材及含浸或塗佈於此基材之本實施形態之樹脂組成物)、上述覆金屬疊層板之樹脂組成物之層(由本實施形態之樹脂組成物構成之層)，係由含有本實施形態之樹脂組成物之絕緣層構成。

【0198】

並且，本實施形態之覆金屬疊層板可理想地作為印刷電路板使用。印刷電路板可依常法製造，其製造方法不特別限定。以下舉印刷電路板之製造方法之一例。首先，準備上述覆銅疊層板等覆金屬疊層板。然後，對於覆金屬疊層板表面實施蝕刻處理，進行內層電路之形成，製作內層基板。在此內層基板之內層電路表面，視需要實施用以提高黏著強度之表面處理，其次在此內層電路表面重疊須要片數的上述預浸體，再於其外側疊層外層電路用金屬箔，加熱加壓並一體成形。以此方式，製作於內層電路與外層電路用之金屬箔間形成了基材及由樹脂組成物之硬化物構成之絕緣層的多層疊層

板。其次，對於此多層疊層板實施貫穿孔(through hole)或通孔(via hole)用的開孔加工後，在此孔壁面形成導通內層電路與外層電路用金屬箔之鍍敷金屬皮膜，再對於外層電路用金屬箔實施蝕刻處理，並形成外層電路，以製造印刷電路板。

【實施例】

【0199】

以下對於本發明依實施例更詳細說明。惟本發明不特別限於以下實施例。

【0200】

(於鹵化氰製造步驟終點之未反應鹵素之確認)

於預先製備之冷卻至 5℃ 之水/二氯甲烷溶液(15g/10g)中，於鹵化氰製造終點加入反應液 40g，實施將鹵化氰萃取到二氯甲烷相的操作。分別確認二氯甲烷相及水相是否著色，當二氯甲烷相有著色時，判斷有未反應鹵素。

【0201】

(鹵化氰製造步驟終點之生成鹵化氰及未反應氰化氫之定量)

對於預先製備之冷卻至 5℃ 之水/二氯甲烷溶液(15g/10g)中，於鹵化氰製造終點添加反應液 40g，實施鹵化氰萃取到二氯甲烷相之操作。將獲得之二氯甲烷相 1 μ L 注入氣體層析(AgilentTechnologies 公司製 6890)，實施分析。又，將獲得之水相 7.5g、與預先製備之冷卻至 5℃ 之 50 質量%N,N-二甲基甲醯胺水溶液 7.5g、與 1,4-二噁烷 0.15g 混合而獲得之水溶液 1 μ L 注入氣體層析(AgilentTechnologies 公司製 6890)，實施分析。於水相之分析，使用 FID 作為檢測器、使用 AgilentTechnologies 公司製 DB-1(長度 30m $\times$ 內徑 0.32mm $\times$ 膜厚 1 μ m)作為管柱。又，於二氯甲烷相之分析，使用 TCD 作為檢測器、使用 AgilentTechnologies 公司製 DB-WAX(長度 30m $\times$ 內徑 0.25mm $\times$ 膜厚 0.25 μ m)作為管柱。二氯甲烷相中之鹵化氰、未反應氰化氫及二氯甲烷各別的濃度(質量%)，係計算相對於不含空氣之全部揮發成分峰部之面積 100%的面積%，以此面積%作為質量%。又，水相中之鹵化氰、未反應氰化氫

及二氯甲烷，係利用以 1,4-二噁烷作為內部標準之內部標準法定量。從二氯甲烷相及水相之鹵化氰、未反應氰化氫及二氯甲烷之定量值、及二氯甲烷之平衡，求出在鹵化氰製造終點之反應液中之未反應氰化氫之物質質量(A)莫耳及生成之鹵化氰之物質質量(B)莫耳，並計算出(A):(A)+(B)之比。

【0202】

(氰酸酯化步驟之反應進行度之追蹤)

將氰酸酯化步驟中之反應液(有機溶劑側)1g 溶於 50g 四氫呋喃(溶劑)而得之溶液 2 μ L 注入高速液體層析(日立先進科技(股)公司製高速液體層析 LachromElite)，實施分析。管柱使用東曹(股)公司製 TSKgel ODS-120T(長度 25cm $\times$ 內徑 4.6mm)，移動相使用乙腈/水(80/20 體積比)，流速定為 1mL/min.，檢測波長定為 274nm。反應進行度依以下方式定義。

【0203】

將下列通式(21)表示之 1,1-雙(4-羥基苯基)異丁烷、下列通式(22)表示之雙(4-羥基苯基)聯苯甲烷、下列通式(23)表示之 2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷作為羥基取代芳香族化合物時，令二氰酸酯化合物(目的物)之面積值為 C、單氰酸酯化合物(反應中間體)之面積值為 D、羥基取代芳香族化合物(原料)之面積值為 E，依下式求出反應進行度。

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

【0204】

又，將下列通式(24)表示之參(4-羥基苯基)甲烷作為羥基取代芳香族化合物時，令參氰酸酯化合物(目的物)之面積值為 F、二氰酸酯化合物(反應中間體)之面積值為 G、單氰酸酯化合物(反應中間體)之面積值為 H、羥基取代芳香族化合物(原料)之面積值為 I，依下式求出反應進行度。

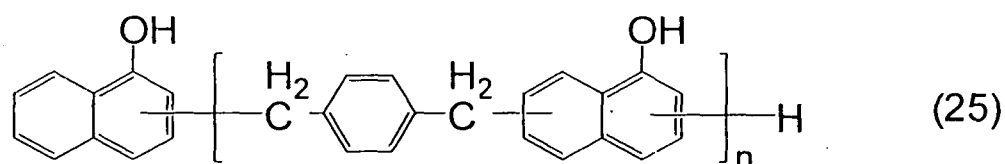
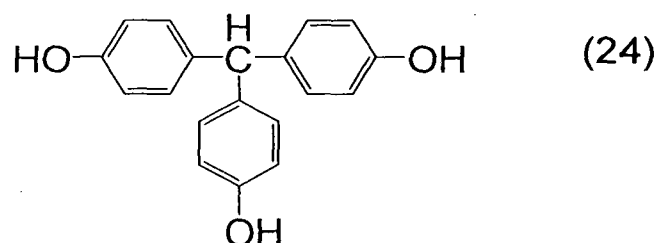
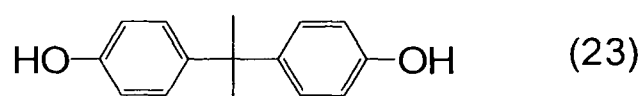
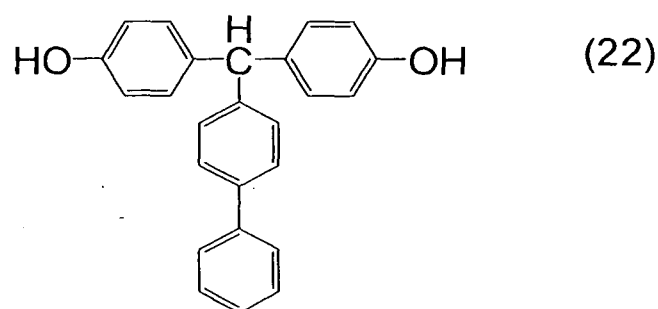
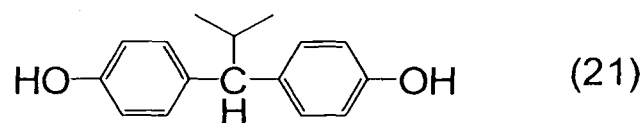
$$\text{反應進行度(\%)} = F / (F + G + H + I) \times 100$$

【0205】

又，將下列通式(25)表示之 1-萘酚芳烷基樹脂(新日鐵住金化學

(股)公司製、製品名 SN4 系列)作為羥基取代芳香族化合物時，令 $n = 1$ 成分之二氰酸酯化合物(目的物)之面積值為 J 、 $n = 1$ 成分之單氰酸酯化合物(反應中間體)之面積值為 K 、 $n = 1$ 成分之羥基取代芳香族化合物(原料)之面積值為 L ，依下式求出反應進行度。

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



(式(25)中， n 表示 1~50 之整數)

【0206】

(氰酸酯化步驟中之副生物氰氣之分析)

將氰酸酯化步驟中之反應液(有機溶劑側)1 μ L 注入氣體層析(AgilentTechnologies 公司製 6850)，實施分析。檢測器使用 TCD、管柱使用 AgilentTechnologies 公司製 DB-WAX(長度 30m×內徑 0.25mm×膜厚 0.25 μ m)。副生之氰氣(及二烷基氰基醯胺)在揮發成分

中之濃度(質量%)，係計算相對於不含空氣之全部揮發成分峰部之面積為 100%之面積%，並將此面積%作為揮發成分中之質量%。

【0207】

(氰酸酯化步驟獲得之氰酸酯化合物中之水解性鹵素之定量分析)

使氰酸酯化合物 1g 溶於 1,4-二噁烷 30mL(溶劑)，於獲得之溶液中加入 5mol/L 之氫氧化鉀/水-甲醇溶液。將該溶液於回流狀態加熱 1 小時(浴溫 150℃)後，使用硝酸銀溶液以電位差滴定測定脫離之鹵素離子量(M)。滴定使用 Metrohm 公司製電位差自動滴定裝置 Titrand 809 型，電極使用銀電極。又，另外將氰酸酯化合物 1g 溶於 2-丁酮 150mL(溶劑)。將此溶液中之鹵素離子量(N)以使用硝酸銀溶液之電位差滴定測定。將前述(M)減去(N)而得之值定義為水解性鹵素並評價。

【0208】

(氰酸酯化步驟獲得之氰酸酯化合物中之全部鹵素之定量分析)

邊通入氫氣/氧氣邊使氰酸酯化合物 5mg 於 1000℃ 燃燒・分解，以吸收液(含有磷酸(磷原子濃度:1mg/L)及過氧化氫(60mg/L)之水溶液)捕集發生之含鹵素氣體，將此吸收液 100μL 注入離子層析(Dionex 公司製 DionexICS-1500)並實施分析。預先使用離子層析標準液製作檢量線，以絕對檢量法定量鹵素。將此定量值定義為全部鹵素並評價。氰酸酯化合物之燃燒及分解，使用 DIA INSTRUMENTS 公司製 AQF-100 + GA100。又，離子層析之管柱使用 Dionex 公司製 IonPac AG12A 及 AS12A、移動相使用 2.7mM 碳酸鈉+0.3mM 碳酸氫鈉，流速定為 1.5mL/min.，檢測器使用檢測導電度的裝置。

【0209】

(氰酸酯化步驟獲得之氰酸酯化合物之凝膠化時間測定 1)

使用凝膠化試驗器(日新科學(股)公司製型號 R-1-4-704)，測定氰酸酯化合物於 170℃ 直到凝膠化之時間。

【0210】

(氰酸酯化步驟獲得之氰酸酯化合物之凝膠化時間測定 2)

針對將氰酸酯化合物 50 質量份、聯苯芳烷基型環氧樹脂(日本化藥製 NC3000FH)50 質量份及辛酸鋅(日本化學產業(股)公司製、商標 NIKKA OCTHIX 鋅、金屬含量 18%)0.05 質量份攪拌混合而得之組成物，使用凝膠化試驗器(日新科學(股)公司製型號 R-1-4-704)，測定於 170℃ 直到凝膠化之時間。

【0211】

(實施例 1)

保持液溫為 0~5℃，在攪拌下費時 7 小時將氯 145.5g(2.05mol)(FUJIOX(股)公司製)吹入 3.8 質量%氰化氫水溶液 1464g(氰化氫 56.3g(2.08mol)及水 1407.3g)。氰化氫之使用量，相對於氯分子 1 莫耳為 1.0153 莫耳。反應液之 pH 為小於 7。另外，對於預先製備的冷卻至 5℃ 之水/二氯甲烷溶液(15g/10g)中，添加反應終點之溶液 40g 並進行萃取操作。其結果，二氯甲烷相及水相均為無色，確認未存在未反應氯分子(氯之轉化率為 99.9%以上。).

又，此反應終點時溶液之(A):(A)+(B)之比為 0.02100:1。

保持液溫 0~5℃，於反應結束後之溶液添加二氯甲烷 249g，命其為溶液 1。該等結果如表 1 所示。

【0212】

(實施例 2)

使 1-萘酚芳烷基樹脂(新日鐵住金化學(股)公司製)300g(OH 基換算 1.28mol)及三乙胺 194.6g(1.92mol)(相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳，成為 1.5 莫耳之量)溶於二氯甲烷 1800g，命其為溶液 2。

費時 30 分鐘，將前述溶液 1(氯化氰相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳成為 1.5 莫耳之量)(鹵化氰溶液 e)於攪拌下保持液溫為-2~-0.5℃滴加溶液 2。溶液 2 滴加後之反應進行度為 80.6%、氰氣濃度為 0.071 質量%。溶液 2 滴加結束後，於同溫度攪拌反應液 30 分鐘後，費時 10 分鐘滴加三乙胺 65g(0.64mol)(相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳成為 0.5 莫耳之量)溶於氯甲烷 65g 之

溶液(溶液 3)。溶液 3 滴加後之反應進行度為 99.5%、氰氣濃度為 0.075 質量%。溶液 3 滴加結束後，於同溫度攪拌反應液 30 分鐘。又，以 pH 計(IQ Scientific Instruments 公司製、製品名 IQ150)測定反應中之反應液之 pH，結果為-0.1 以下。相對於使用之鹼性觸媒量之氰酸酯製造反應進行度如表 2、相對於使用之鹼性化合物量之副產物氰氣之濃度如表 3。

之後將反應液靜置，分離為二氯甲烷相與水相。將獲得之二氯甲烷相以水 1300g 洗滌 5 次。水洗第 5 次之廢水之導電度為 5 μ S/cm，確認利用以水洗滌已充分去除待去除之離子性化合物。

將水洗後之二氯甲烷相於減壓下濃縮，進行 5 次對於 2-丁酮溶液之溶劑取代，獲得目的氰酸酯化合物 50 質量%之 2-丁酮溶液 663g。獲得之氰酸酯化合物中之水解性氯為 23ppm、全氯為 141ppm、凝膠化時間 1 為 68 分鐘、凝膠化時間 2 為 12.9 分鐘。該等結果如表 4。又，表 5 顯示氰酸酯化步驟之條件，表 6 顯示鹵化氯之使用方法之內容。

【0213】

(實施例 3)

使 98 質量%氰化鈉 32.3g(0.65mol)溶於水 128g，命其為溶液 4。將 36 質量%鹽酸水溶液 91.2g(鹽酸 0.9mol)(相對於氰化鈉為 1.39 莫耳)及水 317.7g，於攪拌下保持在液溫-3~-1 $^{\circ}$ C，費時 36 分鐘滴加溶液 4。溶液 4 滴加結束後，保持液溫為-2~-1 $^{\circ}$ C，吹入氯 45.4g(0.64mol)(FUJIOX(股)公司製)3 小時。氰化鈉之使用量，定為相對於氯分子 1 莫耳為 1.0088 莫耳。又，反應液之 pH 小於 7。另外，於已預先製備之冷卻至 5 $^{\circ}$ C 之水/二氯甲烷溶液(15g/10g)，添加反應終點之溶液 40g，進行萃取操作，結果二氯甲烷相及水相為無色，確認不存在未反應氯分子(氯之轉化率為 99.9%以上。)

又，此反應終點之溶液之(A):(A)+(B)之比為 0.02174:1。

保持液溫 0~5 $^{\circ}$ C，於此反應液中添加二氯甲烷 91.8g 及水 10g。命其為溶液 5。該等結果如表 1 所示。

【0214】

(實施例 4)

使 1,1-雙(4-羥基苯基)異丁烷(和光純藥工業(股)公司製)48.5g(OH 基換算 0.40mol)及三乙胺 72.9g(0.72mol)(相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳成爲 1.8 莫耳之量)溶於二氯甲烷 118.6g，命其爲溶液 6。前述溶液 5(氯化氰相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳成爲 1.6 莫耳之量)(鹵化氰溶液 f)於攪拌下，保持液溫-7~-1℃，費時 29 分鐘滴加溶液 6。溶液 6 滴加後之反應進行度爲 37.1%。溶液 6 滴加結束後，於同溫度攪拌反應液 30 分鐘後，費時 9 分鐘滴加三乙胺 28.4g(0.28mol)(相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳成爲 0.7 莫耳之量)溶於二氯甲烷 28.4g 之溶液(溶液 7)。溶液 7 滴加後之反應進行度爲 95.3%。溶液 7 滴加結束後，於同溫度攪拌反應液 30 分鐘後，費時 2.6 分鐘滴加三乙胺 8.1g(0.08mol)(相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳成爲 0.2 莫耳之量)溶於二氯甲烷 8.1g 而成之溶液(溶液 8)。溶液 8 滴加後之反應進行度爲 99.6%。溶液 8 滴加結束後，於同溫度攪拌反應液 30 分鐘。又，反應中之反應液之 pH 爲-0.2 以下。相對於使用之鹼性觸媒量之氰酸酯製造反應進行度如表 2。

之後將反應液靜置而分離爲二氯甲烷相與水相。將獲得之二氯甲烷相以 0.1mol/L 鹽酸水 201g 洗滌 1 次、之後以水 201g 洗滌 5 次。水洗第 5 次之廢水之導電度爲 8 μ S/cm，確認以水洗滌能將待去除之離子性化合物充分除去。將水洗後之二氯甲烷相於減壓下濃縮、最終於 90℃使其進行 1 小時濃縮至乾，獲得目的之 1,1-雙(4-氰氧基苯基)異丁烷 58.2g。獲得之氰酸酯化合物中之水解性氯爲 40ppm。該等結果如表 4。又，表 5 顯示氰酸酯化步驟之條件、表 6 顯示鹵化氰之使用方法之內容。

【0215】

(實施例 5)

使 98 質量%氰化鈉 34.0g(0.68mol)溶於水 98.0g，命其爲溶液 9。將 36 質量%鹽酸水溶液 71.0g(鹽酸 0.70mol)(相對於氰化鈉爲 1.03 莫耳)及水 294.1g，於攪拌下，保持液溫 0~5℃，費時 20 分鐘

滴加溶液 9，命其為溶液 10。將 29 質量%溴水溶液(溴 107.6g(0.67mol)(和光純藥工業(股)公司製)及水 263.5g)於攪拌下保持液溫 0~5℃，費時 3.2 小時滴加溶液 10。氰化鈉之使用量，相對於溴分子定為 1.0091 莫耳。又，反應液之 pH 小於 7。另外，於預先製備之冷卻至 5℃ 之水/二氯甲烷溶液(15g/10g)中，添加反應終點之溶液 40g，並進行萃取操作，結果二氯甲烷相及水相為無色，確認不存在未反應溴分子(溴之轉化率為 99.9%以上。)。

又，此反應終點之溶液之(A):(A)+(B)之比為 0.00645:1。

維持液溫 0~5℃，於此反應液中添加氯仿 149.3g，攪拌混合後靜置，物理性地分離為有機相與水相，獲得 23 質量%溴化氰之氯仿溶液(溶液 11)。該等結果如表 1 所示。

【0216】

(實施例 6)

使 1-萘酚芳烷基樹脂(新日鐵住金化學(股)公司製)40g(OH 基換算 0.19mol)及三乙胺 20.6g(0.20mol)(相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳成為 1.1 莫耳之量)溶於氯仿 240g，命其為溶液 12。將前述溶液 11(溴化氰為相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳成為 2.0 莫耳之量)(鹵化氰溶液 g)170.6g 於攪拌下保持在液溫 -7~-3℃，費時 40 分鐘滴加溶液 12。溶液 12 滴加結束後，於同溫度攪拌反應液 30 分鐘後，費時 30 分鐘滴加使三乙胺 15.0g(0.15mol)(相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳成為 0.8 莫耳之量)溶於氯仿 30g 之溶液(溶液 13)。溶液 13 滴加後之反應進行度為 98.7%。相對於使用之鹼性化合物量之氰酸酯製造反應進行度如表 2。

將此反應液過濾後，將獲得之濾液以 0.1mol/L 鹽酸水 500g 洗滌 1 次、之後以水 500g 洗滌 4 次。水洗第 4 次之廢水之導電度為 30 μ S/cm，確認以水洗滌能將待去除之離子性化合物充分除去。將水洗後之有機相於減壓下濃縮，最終於 90℃ 使其進行 1 小時濃縮至乾，獲得目的氰酸酯化合物 44g。獲得之氰酸酯化合物中之水解性溴為 25ppm。該等結果如表 4。又，表 5 顯示氰酸酯化步驟之條件、

表 6 顯示鹵化氰之使用方法之內容。

【0217】

(實施例 7)

使 98 質量%氰化鈉 14.1g(0.28mol)溶於水 40.8g，命其為溶液 14。將 36 質量%鹽酸水溶液 29.5g(鹽酸 0.29mol)(相對於氰化鈉為 1.03 莫耳)及水 122.4g 於攪拌下保持液溫 0~5℃，費時 10 分鐘滴加溶液 14，命其為溶液 15。將 29 質量%溴水溶液(溴 44.8g(0.28mol)(和光純藥工業(股)公司製)及水 109.6g)於攪拌下保持液溫 0~5℃，費時 1.3 小時滴加溶液 15。氰化鈉之使用量，相對於溴分子為 1.0091 莫耳。又，反應液之 pH 小於 7。另外，對於預先製備之冷卻至 5℃ 之水/二氯甲烷溶液(15g/10g)，添加反應終點之溶液 40g，進行萃取操作，結果二氯甲烷相及水相為無色，確認未反應溴分子不存在(溴之轉化率為 99.9%以上。)。又，此反應終點之溶液之(A):(A)+(B)之比為 0.00645:1。保持液溫 0~5℃，對於此反應液添加氯仿 62.1g，攪拌混合後靜置，將有機相與水相予以物理性分離，獲得 23 質量%溴化氰之氯仿溶液(溶液 16)。該等結果如表 1 所示。

【0218】

(實施例 8)

於前述溶液 16(溴化氰為相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳成為 1.5 莫耳之量)71.0g 加入四氫呋喃 50g 及參(4-羥基苯基)甲烷(本州化學(股)公司製)10g(OH 基換算 0.10mol)使其溶解，命其為溶液 17(鹵化氰溶液 h)。將溶液 17 於攪拌下保持液溫-7~-1℃，費時 30 分鐘滴加使三乙胺 14.6g(0.14mol)(相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳成為 1.4 莫耳之量)溶於氯仿 42g 而得之溶液(溶液 18)。溶液 18 滴加後之反應進行度為 98.5%。

將此反應液過濾後，將獲得之濾液以 0.1mol/L 鹽酸水 100g 洗滌 1 次、之後以水 100g 洗滌 4 次。水洗第 4 次之廢水之導電度為 30 μ S/cm，確認以水洗滌能將待去除之離子性化合物充分除去。對其添加硫酸鈉將水分吸附除去後，於 50℃、減壓下濃縮，獲得黃色之粗結晶。針對獲得之粗結晶，以己烷與丙酮之混合溶劑進行再結

晶。實施過濾及己烷洗滌後，進行減壓乾燥，獲得目的之參(4-氰氧基苯基)甲烷 12.5g。獲得之氰酸酯化合物中之水解性溴為 30ppm。該等結果如表 4。又，表 5 顯示氰酸酯化步驟之條件、表 6 顯示鹵化氰之使用方法之內容。

【0219】

(實施例 9)

於保持液溫為 $-5\sim 0^{\circ}\text{C}$ 的狀態、攪拌下費時 6 小時將氯 476.4g(6.72mol)(FUJIOX(股)公司製)吹入 5.2 質量%氰化氫水溶液 3587.5g(氰化氫 187.5g(6.94mol)及水 3400g)。氰化氫之使用量相對於氯分子定為 1.0336 莫耳。又，反應液之 pH 小於 7。另外，於預先製備之冷卻至 5°C 之水/二氯甲烷溶液(15g/10g)中，加入反應終點之溶液 40g，進行萃取操作，結果，二氯甲烷相及水相為無色，確認未反應氯分子不存在(氯之轉化率為 99.9%以上。)。又，此反應終點之溶液之(A):(A)+(B)之比為 0.00641:1。保持液溫 $-5\sim 0^{\circ}\text{C}$ ，對此反應液添加二氯甲烷 992.7g 及水 1580.2g，攪拌混合後靜置，將二氯甲烷相與水相予以物理性分離，獲得 23.3%氯化氰之二氯甲烷溶液(溶液 19)。分液後(A):(A)+(B)之比為 0.00456:1。該等結果如表 1 所示。

【0220】

(實施例 10)

使雙(4-羥基苯基)聯苯甲烷 50g(OH 基換算 0.28mol)、氫氧化鈉 12.5g(0.31mol)(相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳成為 1.1 莫耳之量)及三乙胺 5.0g(0.05mol)(相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳成為 0.17 莫耳之量)溶於水 550g，命其為溶液 20。將前述溶液 19(氯化氰為相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳成為 1:7 莫耳之量)(鹵化氰溶液 g)127.4g 於攪拌下保持液溫 $-5\sim 0^{\circ}\text{C}$ ，費時 2 小時滴加溶液 20。溶液 20 滴加結束後，於同溫度攪拌反應液 30 分鐘後，費時 1 小時滴加使氫氧化鈉 4.6g(0.12mol)(相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳成為 0.4 莫耳之量)溶於水 200g 之溶液(溶液 21)。溶液 21 滴加後之反應進

行度為 94.9%。溶液 21 滴加結束後，於同溫度攪拌反應液 30 分鐘。相對於使用之鹼性化合物量之氰酸酯製造反應進行度如表 2。

之後將反應液靜置而分離為二氯甲烷相與水相。將獲得之二氯甲烷相以水 1000g 洗滌 4 次。水洗第 4 次之廢水之導電度為 $20\mu\text{S}/\text{cm}$ ，確認以水洗滌能將待去除之離子性化合物充分除去。將水洗後之二氯甲烷相於減壓下濃縮，最終於 80°C 進行 2 小時濃縮至乾，獲得目的之雙(4-氰氧基苯基)聯苯甲烷 53g。獲得之氰酸酯化合物中之水解性氮為 35ppm。該等結果如表 4。又，表 5 顯示氰酸酯化步驟之條件、表 6 顯示鹵化氮之使用方法之內容。

【0221】

(實施例 11)

保持液溫 $-5\sim 4.5^\circ\text{C}$ 於攪拌下費時 4.7 小時將氮 1000g(14.1mol)(FUJIOX(股)公司製)吹入 11.2 質量%氮化氫水溶液 3660g(氮化氫 410g(15.2mol)及水 3250g)。氮化氫之使用量，設為相對於氮分子為 1.0768 莫耳。又，反應液之 pH 小於 7。另外於預先製備之冷卻至 5°C 之水/二氯甲烷溶液(15g/10g)中，添加反應終點之溶液 40g，進行萃取操作，結果，二氯甲烷相及水相為無色，確認未反應氮分子不存在(氮之轉化率為 99.9%以上。)。又，此反應終點之溶液之(A):(A)+(B)之比為 0.00884:1。保持液溫為 $-5\sim 0^\circ\text{C}$ 、於此反應液中添加二氯甲烷 4000g，攪拌混合後靜置以物理性地分離為二氯甲烷相與水相，獲得 23.3%氮化氮之二氯甲烷溶液(溶液 22)。分液後之(A):(A)+(B)之比為 0.00658:1。該等結果如表 1 所示。

【0222】

(實施例 12)

使 2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷(和光純藥工業(股)公司製)2850g(OH 基換算 25.0mol)、氫氧化鈉 1119g(28.0mol)(相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳成為 1.12 莫耳之量)及三乙胺 75g(0.74mol)(相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳成為 0.03 莫耳之量)溶於水 34kg，命其為溶液 23。將前述溶液 22(氮化氮為相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳成為 1.43 莫耳之量)(鹵

化氰溶液 g)保持液溫 0~2℃，以 400g/hr 連續供給，且將溶液 23 保持液溫 0~5℃，以 1636g/hr 連續供給。溶液 22 及溶液 23 供給後之反應進行度為 98.5%。相對於使用之鹼性化合物量之氰酸酯製造反應進行度如表 2。

將獲得之反應液利用液溫 30~32℃ 之水 600g/hr 進行向流萃取。將水洗後之二氯甲烷相於減壓下濃縮，最終於 95℃ 進行濃縮至乾，獲得目的之 2,2-雙(4-氰氧基苯基)丙烷 3422g。獲得之氰酸酯化合物中之全氯為 52ppm。該等結果如表 4。又，表 5 顯示氰酸酯化步驟之條件、表 6 顯示鹵化氰之使用方法之內容。

【0223】

(比較例 1)

使用 4.0 質量%氰化氫水溶液 1381g(氰化氫 55.5g(2.06mol)及水 1326g)及氯 153.9g(2.17mol)(FUJIOX(股)公司製)(氰化氫之使用量相對於氯分子為 0.9478 莫耳)，除此以外與實施例 1 同樣進行，合成氯化氰。另外，於預先製備之冷卻至 5℃ 之水/二氯甲烷溶液(15g/10g)中，加入反應終點之溶液 40g，進行萃取操作，結果水相為無色、二氯甲烷相為黃色，確認未反應氯分子存在(氯之轉化率低於 99.9%)。又，此反應終點之溶液中未檢測到未反應之氰化氫。液溫保持 0~5℃，於此反應液中添加二氯甲烷 245.9g，命其為溶液 24。該等結果如表 1 所示。

【0224】

(比較例 2)

使 1-萘酚芳烷基樹脂(新日鐵住金化學(股)公司製)300g(OH 基換算 1.28mol)及三乙胺 194.6g(1.92mol)(相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳為 1.5 莫耳)溶於二氯甲烷 1800g，命其為溶液 25。將前述溶液 24(氯化氰相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳成為 1.5 莫耳之量)(鹵化氰溶液 e)於攪拌下保持液溫 -4~-1℃，費時 30 分鐘滴加溶液 25。溶液 25 滴加後之反應進行度為 83.9%。溶液 25 滴加結束後、於同溫度攪拌反應液 30 分鐘後，費時 8 分鐘滴加使三乙胺 52g(0.51mol)(相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1

莫耳成爲 0.4 莫耳之量)溶於二氯甲烷 52g 之溶液(溶液 26)。溶液 26 滴加後之反應進行度爲 97.7%。溶液 26 滴加結束後、於同溫度攪拌反應液 30 分鐘後，費時 4 分鐘滴加使三乙胺 26g(0.26mol)(相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳成爲 0.2 莫耳之量)溶於二氯甲烷 26g 之溶液(溶液 27)。溶液 27 滴加後之反應進行度爲 98.8%。溶液 27 滴加結束後於同溫度攪拌反應液 30 分鐘。反應中之反應液之 pH 爲 0.1 以下。相對於使用之鹼性化合物量之氰酸酯製造反應進行度如表 2。

之後將反應液靜置而分離爲二氯甲烷相與水相。獲得之二氯甲烷相以水 2000g 洗滌 5 次。水洗第 5 次廢水之導電度爲 19 μ S/cm，確認以水洗滌能將待去除之離子性化合物充分除去。將水洗後之二氯甲烷相於減壓下濃縮，進行 5 次對於 2-丁酮溶液之溶劑取代，獲得目的之氰酸酯化合物 50 質量%之 2-丁酮溶液 1150g。獲得之氰酸酯化合物中之水解性氯爲 2160ppm、全氯爲 4500ppm、凝膠化時間 1 爲 27 分鐘、凝膠化時間 2 爲 9.5 分鐘。該等結果如表 4。又，表 5 顯示氰酸酯化步驟之條件、表 6 顯示鹵化氯之使用方法之內容。

【0225】

(比較例 3)

使用 11.0 質量%氰化氫水溶液 3650g(氰化氫 400g(14.8mol)及水 3250g)及氯 1100g(15.5mol)(FUJIOX(股)公司製)(氰化氫之使用量相對於氯分子爲 0.9550 莫耳)，除此以外與實施例 11 同樣進行，實施氯化氯合成及後處理步驟。又，將氯化氯合成反應終點之溶液 40g 添加到預先製備之冷卻至 5℃ 之水/二氯甲烷溶液(15g/10g)，實施萃取操作，結果水相爲無色、二氯甲烷相爲黃色，確認未反應氯分子存在(氯之轉化率小於 99.9%)。此反應終點之溶液中未檢測到未反應之氰化氫。命此反應溶液爲溶液 28。該等結果如表 1 所示。

【0226】

(比較例 4)

使用比較例 3 獲得之溶液 28，除此以外與實施例 12 同樣進行，進行氰酸酯合成。溶液 22 及溶液 23 供給後之反應進行度爲 97.9%。

相對於使用之鹼性化合物量之氰酸酯製造反應進行度如表 2。

獲得之氰酸酯化合物中之全氯為 793ppm。該等結果如表 4。又，表 5 顯示氰酸酯化步驟之條件、表 6 顯示鹵化氰之使用方法之內容。

【0227】

(實施例 13)

於保持液溫為 $-5\sim 0^{\circ}\text{C}$ 的狀態，於攪拌下費時 6 小時將氯 464.0g(6.54mol)(FUJIOX(股)公司製)吹入 5.4 質量%氰化氫水溶液 3436.1g(氰化氫 186.1g(6.89mol)及水 3250g)。氰化氫之使用量，相對於氯分子定為 1.0533 莫耳。又，反應液之 pH 小於 7。另外於預先製備之冷卻至 5°C 之水/二氯甲烷溶液(15g/10g)中，添加反應終點之溶液 40g，進行萃取操作，結果二氯甲烷相及水相為無色，確認未反應氯分子不存在(氯之轉化率為 99.9%以上。)。又，此反應終點之溶液之(A):(A)+(B)之比為 0.01891:1。保持液溫為 $-5\sim 0^{\circ}\text{C}$ ，於此反應液添加二氯甲烷 983.8g 及水 1580g，命其為溶液 29。該等結果如表 1 所示。

【0228】

(實施例 14)

使 1-萘酚芳烷基樹脂(新日鐵住金化學(股)公司製)1050g(OH 基換算 4.52mol)及三乙胺 686g(6.78mol)(相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳成為 1.5 莫耳之量)溶於二氯甲烷 5775g，命其為溶液 30。將前述溶液 29(氯化氰係相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳成為 1.37 莫耳之量)(鹵化氰溶液 f)於攪拌下保持液溫 $-4\sim -2^{\circ}\text{C}$ ，費時 1.8 小時滴加溶液 30。溶液 30 滴加後之反應進行度為 85.6%、氰氣濃度為 0.069 質量%。溶液 30 滴加結束後、於同溫度攪拌反應液 30 分鐘後，費時 38 分鐘滴加使三乙胺 247g(2.44mol)(相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳成為 0.54 莫耳之量)溶於二氯甲烷 247g 之溶液(溶液 31)。溶液 31 滴加後之反應進行度為 98.7%，氰氣濃度為 0.087 質量%。溶液 31 滴加結束後，於同溫度攪拌反應液 30 分鐘。反應中之反應液之 pH 為

0.63 以下。相對於使用之鹼性化合物量之氰酸酯製造反應進行度如表 2、相對於使用之鹼性化合物量之副產物氰氣之濃度如表 3。

之後將反應液靜置而分離為二氯甲烷相與水相。將獲得之二氯甲烷相以水 3000kg 洗滌 6 次。水洗第 6 次廢水之導電度為 25 μ S/cm，確認以水洗滌能將待去除之離子性化合物充分除去。將水洗後之二氯甲烷相於減壓下濃縮，進行 5 次以 2-丁酮溶液之溶劑取代，獲得目的之氰酸酯化合物 50 質量%之 2-丁酮溶液 2323g。獲得之氰酸酯化合物中之水解性氰為 21ppm。該等結果如表 4。又，表 5 顯示氰酸酯化步驟之條件、表 6 顯示鹵化氰之使用方法之內容。

【0229】

(實施例 15)

於保持液溫為 -5~0℃ 的狀態，於攪拌下費時 6 小時將氮 507.2g(7.15mol)(FUJIOX(股)公司製)吹入 5.5 質量%氰化氫水溶液 3608.4g(氰化氫 197.4g(7.31mol)及水 3411g)。氰化氫之使用量，相對於氮分子為 1.0221 莫耳。另外，於預先製備之冷卻至 5℃ 之水/二氯甲烷溶液(15g/10g)中，添加反應終點之溶液 40g，進行萃取操作，結果二氯甲烷相及水相為無色，確認未反應氮分子不存在(氮之轉化率為 99.9%以上。)。又，此反應終點之溶液之(A):(A)+(B)之比為 0.04509:1。保持液溫為 -5~0℃、於此反應液中添加二氯甲烷 1029.5g 及水 1580.1g，命其為溶液 32。該等結果如表 1 所示。

【0230】

(實施例 16)

使 1-萘酚芳烷基樹脂(新日鐵住金化學(股)公司製)1050g(OH 基換算 4.55mol)及三乙胺 690.8g(6.83mol)(相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳成為 1.5 莫耳之量)溶於二氯甲烷 5775g，命為溶液 33。使前述溶液 32(氰化氮係相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳成為 1.51 莫耳之量)(鹵化氮溶液 f)於攪拌下保持液溫 -4~-2℃，費時 1.8 小時滴加溶液 33。溶液 33 滴加後之反應進行度為 86.9%、氮氣濃度為 0.174 質量%。溶液 33 滴加結束後，於同溫度攪拌反應液 30 分鐘後，費時 42 分鐘滴加使三乙胺

276.3g(2.73mol)(相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳成爲 0.6 莫耳之量)溶於二氯甲烷 276.3g 而得之溶液(溶液 34)。溶液 34 滴加後之反應進行度爲 98.5%、氰氣濃度爲 0.217 質量%。溶液 34 滴加結束後，於同溫度攪拌反應液 30 分鐘。反應中之反應液之 pH 爲 0.55 以下。相對於使用之鹼性化合物量之氰酸酯製造反應進行度如表 2、相對於使用之鹼性化合物量之副產物氰氣之濃度如表 3 所示。

之後將反應液靜置而分離爲二氯甲烷相與水相，將獲得之二氯甲烷相以水 3000g 洗滌 6 次。水洗第 6 次廢水之導電度爲 26 μ S/cm，確認以水洗滌能將待去除之離子性化合物充分除去。將水洗後之二氯甲烷相於減壓下濃縮，進行 5 次對於 2-丁酮溶液之溶劑取代，獲得目的之氰酸酯化合物 50 質量%之 2-丁酮溶液 2325g。獲得之氰酸酯化合物中之水解性氮爲 25ppm。該等結果如表 4。又，表 5 顯示氰酸酯化步驟之條件、表 6 顯示鹵化氰之使用方法之內容。

【0231】

(實施例 17)

使 1-萘酚芳烷基樹脂(新日鐵住金化學(股)公司製)40g(OH 基換算 0.17mol)及三乙胺 26.4g(0.26mol)(相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳成爲 1.5 莫耳之量)溶於二氯甲烷 240g，命其爲溶液 35。實施例 9 獲得之溶液 19(氯化氰爲相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳成爲 1.5 莫耳之量)68.8g，加入 36 質量%鹽酸水溶液 26.4g 及水 163.7g，命其爲溶液 36 (鹵化氰溶液 i)。將溶液 36 於攪拌下保持液溫-7~-2℃，費時 14 分鐘滴加溶液 35。溶液 35 滴加後之反應進行度爲 87.2%、氰氣濃度爲 0.014 質量%。溶液 35 滴加結束後，於同溫度攪拌反應液 30 分鐘後，費時 10 秒滴加使三乙胺 5.3g(0.052mol)(相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳成爲 0.3 莫耳之量)溶於二氯甲烷 5.3g 而得之溶液(溶液 36)。溶液 36 滴加後之反應進行度爲 99.2%、氰氣濃度爲 0.015 質量%。相對於使用之鹼性化合物量之氰酸酯製造反應進行度如表 2，相對於使用之鹼性化合物量之副產物氰氣之濃度如表 3。又，表 5 顯示氰酸酯化

步驟之條件、表 6 顯示鹵化氰之使用方法之內容。

【0232】

(實施例 18)

於保持液溫為 $-5\sim 0^{\circ}\text{C}$ 的狀態，於攪拌下，費時 6 小時將氯 473.7g(6.68mol)(FUJIOX(股)公司製)吹入 5.2 質量%氰化氫水溶液 3586.4g 氰化氫 184.9g(6.85mol)及水 3401.5g)。氰化氫之使用量相對於氯分子定為 1.0251 莫耳。又，反應液之 pH 小於 7。另外於預先製備之冷卻至 5°C 之水/二氯甲烷溶液(15g/10g)中，添加反應終點之溶液 40g，進行萃取操作，結果二氯甲烷相及水相為無色、確認未反應氯分子不存在(氯之轉化率為 99.9%以上。)。又，此反應終點之溶液之(A):(A)+(B)之比為 0.00335:1。保持液溫 $0\sim 5^{\circ}\text{C}$ ，於此反應液添加二氯甲烷 998g 及水 1580.1g，攪拌混合後靜置，使二氯甲烷相與水相以物理的分離，獲得 23.3%氰化氰之二氯甲烷溶液，命其為溶液 37。該等結果如表 1 所示。

【0233】

(實施例 19)

於前述溶液 37(氰化氰相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳成為 1.5 莫耳之量)68.8g 中加入 36 質量%鹽酸水溶液 26.4g、水 147.5g 及 1.5%氰化氫水 16.7g，命其為溶液 38(此階段，(A):(A)+(B)之比為 0.03351:1)(鹵化氰溶液 i)。將溶液 38 於攪拌下保持液溫 $-7\sim -1^{\circ}\text{C}$ ，費時 15 分鐘滴加實施例 17 獲得之溶液 35。溶液 35 滴加後之反應進行度為 79.9%、氰氣濃度為 0.124 質量%。溶液 35 滴加結束後，於同溫度攪拌反應液 30 分鐘後，費時 20 秒滴加使三乙胺 7g(0.07mol)(相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳成為 0.4 莫耳之量)溶於二氯甲烷 7g 而得之溶液(溶液 39)。溶液 39 滴加後之反應進行度為 99.1%、氰氣濃度為 0.144 質量%。相對於使用之鹼性化合物量之氰酸酯製造反應進行度如表 2、相對於使用之鹼性化合物量之副產物氰氣之濃度如表 3。又，表 5 顯示氰酸酯化步驟之條件、表 6 顯示鹵化氰之使用方法之內容。

【0234】

(實施例 20)

使 1-萘酚芳烷基樹脂(新日鐵住金化學(股)公司製)40g(0.17mol)及三乙胺 26.1g(0.26mol)(相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳成爲 1.5 莫耳之量)溶於二氯甲烷 240g，命其爲溶液 40。於實施例 18 獲得之溶液 37(氯化氰相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳成爲 1.5 莫耳之量)67.9g 中，加入 36 質量%鹽酸水溶液 26.1g、水 139.5g 及 1.43 質量%氰化氫水 22.5g，命其爲溶液 41(此階段中，(A):(A)+(B)之比爲 0.04440:1)(鹵化氰溶液 i)。將溶液 41 於攪拌下保持液溫-7~-2℃，費時 14.5 分鐘滴加溶液 40。溶液 40 滴加後之反應進行度爲 77.5%、氰氣濃度爲 0.170 質量%。溶液 40 滴加結束後，於同溫度攪拌反應液 30 分鐘後，費時 3.7 分鐘滴加使三乙胺 8.7g(0.086mol)(相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳成爲 0.5 莫耳之量)溶於二氯甲烷 8.7g 而得之溶液(溶液 42)。溶液 42 滴加後之反應進行度爲 97.4%、氰氣濃度爲 0.196 質量%。溶液 42 滴加結束後，於同溫度攪拌反應液 30 分鐘後，費時 1.7 分鐘滴加使三乙胺 2.6g(0.026mol)(相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳成爲 0.15 莫耳之量)溶於二氯甲烷 2.6g 而得之溶液(溶液 43)。溶液 43 滴加後之反應進行度爲 98.7%、氰氣濃度爲 0.198 質量%。相對於使用之鹼性化合物量之氰酸酯製造反應進行度如表 2、相對於使用之鹼性化合物量之副產物氰氣之濃度如表 3。又，表 5 顯示氰酸酯化步驟之條件、表 6 顯示鹵化氰之使用方法之內容。

【0235】

(實施例 21)

於實施例 18 獲得之溶液 37(氯化氰爲相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳成爲 1.5 莫耳之量)67.9g 添加 36 質量%鹽酸水溶液 26.2g、水 104.8g 及 1.43 質量%氰化氫水 58.2g，命其爲溶液 44(此階段中，(A):(A)+(B)之比爲 0.10700:1)(鹵化氰溶液 i)。將溶液 44 於攪拌下保持液溫-8~-3℃，費時 15 分鐘滴加實施例 20 獲得之溶液 40。溶液 40 滴加後之反應進行度爲 71.6%、氰氣濃度爲 0.384 質量%。溶液 40 滴加結束後，於同溫度攪拌反應液 30 分鐘後，費時 4

分鐘滴加使三乙胺 8.7g(0.086mol)(相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳成爲 0.5 莫耳之量)溶於二氯甲烷 8.7g 之溶液(溶液 45)。溶液 45 滴加後之反應進行度爲 87.7%、氰氣濃度爲 0.452 質量%。溶液 45 滴加結束後，於同溫度攪拌反應液 30 分鐘後，費時 3.8 分鐘滴加使三乙胺 8.7g(0.086mol)(相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳成爲 0.5 莫耳之量)溶於二氯甲烷 8.7g 而得之溶液(溶液 46)。溶液 46 滴加後之反應進行度爲 97.3%、氰氣濃度爲 0.482 質量%。溶液 46 滴加結束後，於同溫度攪拌反應液 30 分鐘後，費時 1.6 分鐘滴加使三乙胺 2.6g(0.026mol)(相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳成爲 0.15 莫耳之量)溶於二氯甲烷 2.6g 而得之溶液(溶液 47)。溶液 47 滴加後之反應進行度爲 97.7%、氰氣濃度爲 0.467 質量%。相對於使用之鹼性化合物量之氰酸酯製造反應進行度如表 2、相對於使用之鹼性化合物量之副產物氰氣之濃度如表 3。又，表 5 顯示氰酸酯化步驟之條件、表 6 顯示鹵化氰之使用方法之內容。

【0236】

(實施例 22)

於實施例 18 獲得之溶液 37(氯化氰係相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳成爲 1.5 莫耳之量)67.9g，加入 36 質量%鹽酸水溶液 26.1g、水 54.1g 及 1.43%氰化氫水 109.2g，命其爲溶液 48(於此階段，(A):(A)+(B)之比爲 0.18378:1)(鹵化氰溶液 i)。將溶液 48 於攪拌下，保持液溫-7~-2℃，費時 14.5 分鐘滴加實施例 20 獲得之溶液 40。溶液 40 滴加後之反應進行度爲 71.2%、氰氣濃度爲 0.390 質量%。溶液 40 滴加結束後，於同溫度攪拌反應液 30 分鐘後，費時 4 分鐘滴加使三乙胺 8.7g(0.086mol)(相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳成爲 0.5 莫耳之量)溶於二氯甲烷 8.7g 而成之溶液(溶液 49)。溶液 49 滴加後之反應進行度爲 87.0%、氰氣濃度爲 0.458 質量%。溶液 49 滴加結束後，於同溫度攪拌反應液 30 分鐘後，費時 3.8 分鐘滴加使三乙胺 8.7g(0.086mol)(相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳成爲 0.5 莫耳之量)溶於二氯甲烷 8.7g 而成之溶

液(溶液 50)。溶液 50 滴加後之反應進行度為 97.0%、氰氣濃度為 0.492 質量%。溶液 50 滴加結束後，於同溫度攪拌反應液 30 分鐘後，費時 2 分鐘滴加使三乙胺 3.5g(0.034mol)(相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳成為 0.2 莫耳之量)溶於二氯甲烷 3.5g 而成之溶液(溶液 51)。溶液 51 滴加後之反應進行度為 98.5%、氰氣濃度為 0.497 質量%。相對於使用之鹼性化合物量之氰酸酯製造反應進行度如表 2、相對於使用之鹼性化合物量之副產物氰氣之濃度如表 3。又，表 5 顯示氰酸酯化步驟之條件、表 6 顯示鹵化氰之使用方法之內容。

【0237】

(比較例 5)

於實施例 18 獲得之溶液 37(氯化氰係相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳成為 1.5 莫耳之量)68.8g 加入 36 質量%鹽酸水溶液 26.4g 及 1.5 質量%氰化氫水 166.8g，命其為溶液 52(於此階段，(A):(A)+(B)之比為 0.26217:1)(鹵化氰溶液 i)。將溶液 52 於攪拌下保持液溫-7~-0℃，費時 14 分鐘滴加實施例 17 獲得之溶液 35。溶液 35 滴加後之反應進行度為 51.3%、氰氣濃度為 0.905 質量%。溶液 35 滴加結束後，於同溫度攪拌反應液 30 分鐘後，費時 35 秒滴加使三乙胺 8.8g(0.087mol)(相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳成為 0.5 莫耳之量)溶於二氯甲烷 8.8g 而成之溶液(溶液 53)。溶液 53 滴加後之反應進行度為 65.2%、氰氣濃度為 1.070 質量%。溶液 53 滴加結束後，於同溫度攪拌反應液 30 分鐘後，費時 30 秒滴加使三乙胺 8.8g(0.087mol)(相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳成為 0.5 莫耳之量)溶於二氯甲烷 8.8g 而成之溶液(溶液 54)。溶液 54 滴加後之反應進行度為 77.9%、氰氣濃度為 1.243 質量%。溶液 54 滴加結束後，於同溫度攪拌反應液 30 分鐘後，費時 30 秒滴加使三乙胺 17.6g(0.176mol)(相對於羥基取代芳香族化合物之羥基 1 莫耳成為 1.0 莫耳之量)溶於二氯甲烷 17.6g 之溶液(溶液 55)。溶液 55 滴加後之反應進行度為 99.1%、氰氣濃度為 1.579 質量%。相對於使用之鹼性化合物量之氰酸酯製造反應進行度如表

2、相對於使用之鹼性化合物量之副產物氰氣之濃度如表 3。又，表 5 顯示氰酸酯化步驟之條件、表 6 顯示鹵化氰之使用方法之內容。

【0238】

【表 1】

	鹵化氰製造步驟				
	進料時	終點		後處理	
	氰化氫或氰化鈉 (對鹵素分子)	(A):(A) + (B)	顏色	添加物	
	莫耳比				
實施例 1	1.0153	0.02100:1	無色	二氯甲烷	-
實施例 3	1.0088	0.02174:1	無色	二氯甲烷	水
實施例 5	1.0091	0.00645:1	無色	氯仿	-
實施例 7	1.0091	0.00645:1	無色	氯仿	-
實施例 9	1.0336	0.00641:1	無色	二氯甲烷	水
實施例 11	1.0768	0.00884:1	無色	二氯甲烷	-
比較例 1	0.9478	不存在未反應氰化氫	黃色	二氯甲烷	-
比較例 3	0.9478	不存在未反應氰化氫	黃色	二氯甲烷	-
實施例 13	1.0533	0.01891:1	無色	二氯甲烷	水
實施例 15	1.0221	0.04509:1	無色	二氯甲烷	水
實施例 18	1.0251	0.00335:1	無色	二氯甲烷	水

※1:於預先製備並冷卻至 5℃ 之水/二氯甲烷溶液(15g/10g)添加反應終點之溶液 40g，進行萃取操作後之二氯甲烷相之顏色。

【0239】

氰酸酯化步驟中之反應進行度(單位:%)

【表 2】

鹼性化合物相對於羥基取代芳香族化合物中之羥基 1 莫耳之使用量	1.15 莫耳比	1.5 莫耳比	1.67 莫耳比	1.8 莫耳比	1.9 莫耳比	2.0 莫耳比	2.04 莫耳比	2.1 莫耳比	2.15 莫耳比	2.5 莫耳比	2.65 莫耳比	2.7 莫耳比	3.5 莫耳比
實施例 2	-	80.6	-	-	-	99.5	-	-	-	-	-	-	-
實施例 4	-	-	-	37.1	-	-	-	-	-	95.3	-	99.6	-
實施例 6	-	-	-	-	98.7	-	-	-	-	-	-	-	-
實施例 10	-	-	94.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
實施例 12	98.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例 2	-	83.9	-	-	97.7	-	-	98.8	-	-	-	-	-
比較例 4	97.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
實施例 14	-	85.6	-	-	-	-	98.7	-	-	-	-	-	-
實施例 16	-	86.9	-	-	-	-	-	98.5	-	-	-	-	-
實施例 17	-	87.2	-	99.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
實施例 19	-	79.9	-	-	99.1	-	-	-	-	-	-	-	-
實施例 20	-	77.5	-	-	-	97.4	-	-	98.7	-	-	-	-
實施例 21	-	71.6	-	-	-	87.7	-	-	-	97.3	97.7	-	-
實施例 22	-	71.2	-	-	-	87.0	-	-	-	97.0	-	98.5	-
比較例 5	-	51.3	-	-	-	65.2	-	-	-	77.9	-	-	99.1

【0240】

氰酸酯化步驟中之氰氣濃度(單位:質量%)

【表 3】

鹼性化合物相對於羥基取代芳香族化合物中之羥基 1 莫耳之使用量	1.5 莫耳比	1.8 莫耳比	1.9 莫耳比	2.0 莫耳比	2.04 莫耳比	2.1 莫耳比	2.15 莫耳比	2.5 莫耳比	2.65 莫耳比	2.7 莫耳比	3.5 莫耳比
實施例 2	0.071	-	-	0.075	-	-	-	-	-	-	-
實施例 14	0.069	-	-	-	0.087	-	-	-	-	-	-
實施例 16	0.174	-	-	-	-	0.217	-	-	-	-	-
實施例 17	0.014	0.015	-	-	-	-	-	-	-	-	-
實施例 19	0.124	-	0.144	-	-	-	-	-	-	-	-
實施例 20	0.170	-	-	0.196	-	-	0.198	-	-	-	-
實施例 21	0.384	-	-	0.452	-	-	-	0.467	0.482	-	-
實施例 22	0.390	-	-	0.458	-	-	-	0.492	-	0.497	-
比較例 5	0.905	-	-	1.070	-	-	-	1.243	-	-	1.579

【0241】

【表 4】

	獲得之氰酸酯化合物之分析結果			
	水解性 鹵素	全鹵素	凝膠化 時間 1	凝膠化 時間 2
	ppm	ppm	分鐘	分鐘
實施例 2	23	141	68	12.9
實施例 4	40	-	-	-
實施例 6	25	-	-	-
實施例 8	30	-	-	-
實施例 10	35	-	-	-
實施例 12	-	52	-	-
實施例 14	21	-	-	-
實施例 16	25	-	-	-
比較例 2	2156	4500	27	9.5
比較例 4	-	793	-	-

【0242】

【表 5】

	氰酸酯化步驟			
	即將進行時			
	鹵化氰溶液側		(A):(A)+(B)	鹵化氰使用方法
	添加物		莫耳比	※2
實施例 2	-	-	0.02100:1	e
實施例 4	-	-	0.02174:1	f
實施例 6	-	-	0.00645:1	g
實施例 8	四氫呋喃	參(4-羥基苯基)甲烷	0.00645:1	h
實施例 10	-	-	0.00456:1	g
實施例 12	-	-	0.00658:1	g
比較例 2	-	-	-	e
比較例 4	-	-	-	g
實施例 14	-	-	0.01891:1	f
實施例 16	-	-	0.04509:1	f
實施例 17	鹽酸水	-	0.00455:1	i
實施例 19	鹽酸水	氰化氫水	0.03351:1	i
實施例 20	鹽酸水	氰化氫水	0.04440:1	i
實施例 21	鹽酸水	氰化氫水	0.10700:1	i
實施例 22	鹽酸水	氰化氫水	0.18378:1	i
比較例 5	鹽酸水	氰化氫水	0.26217:1	i

【0243】

【表 6】

※2	鹵化氰使用方法	溶劑
d	第一步驟反應後之溶液，即鹵化氰水溶液	水系
e	已於 d 添加有機溶劑者	有機溶劑/水 2 相系
f	已於 d 添加有機溶劑及水者	有機溶劑/水 2 相系
g	從 d 以有機溶劑萃取了鹵化氰的鹵化氰有機溶劑溶液	有機溶劑系
h	已於 g 添加有機溶劑者	有機溶劑系
i	已於 g 添加有機溶劑+水或水者	有機溶劑/水 2 相系

【0244】

明白了:比較例 1 及 3, 於鹵化氰製造步驟係以氰化氫使用量相對於氰分子 1 莫耳不超過 1 莫耳的使用量進行反應, 因此會有未反應氰殘存, 且使用如此的鹵化氰製造之氰酸酯化合物(比較例 2 及 4)中, 會殘留即使水洗等仍難除去的鹵素化合物, 會使熱硬化時之聚合反應加速。

【0245】

可知:比較例 5, 係於即將進行氰酸酯化步驟時, 以非處於(A):(A)+(B) 為 0.00009:1~0.2:1 之間的狀態實施氰酸酯化合物之製造, 故會由於未反應氰化氫與鹵化氰之反應(氰氣副生)而損失鹵化氰, 造成氰酸酯化反應之效率顯著下降(亦即鹼性化合物之使用量顯著增加)。

【0246】

(氰酸酯化合物之重量平均分子量 M_w 之測定)

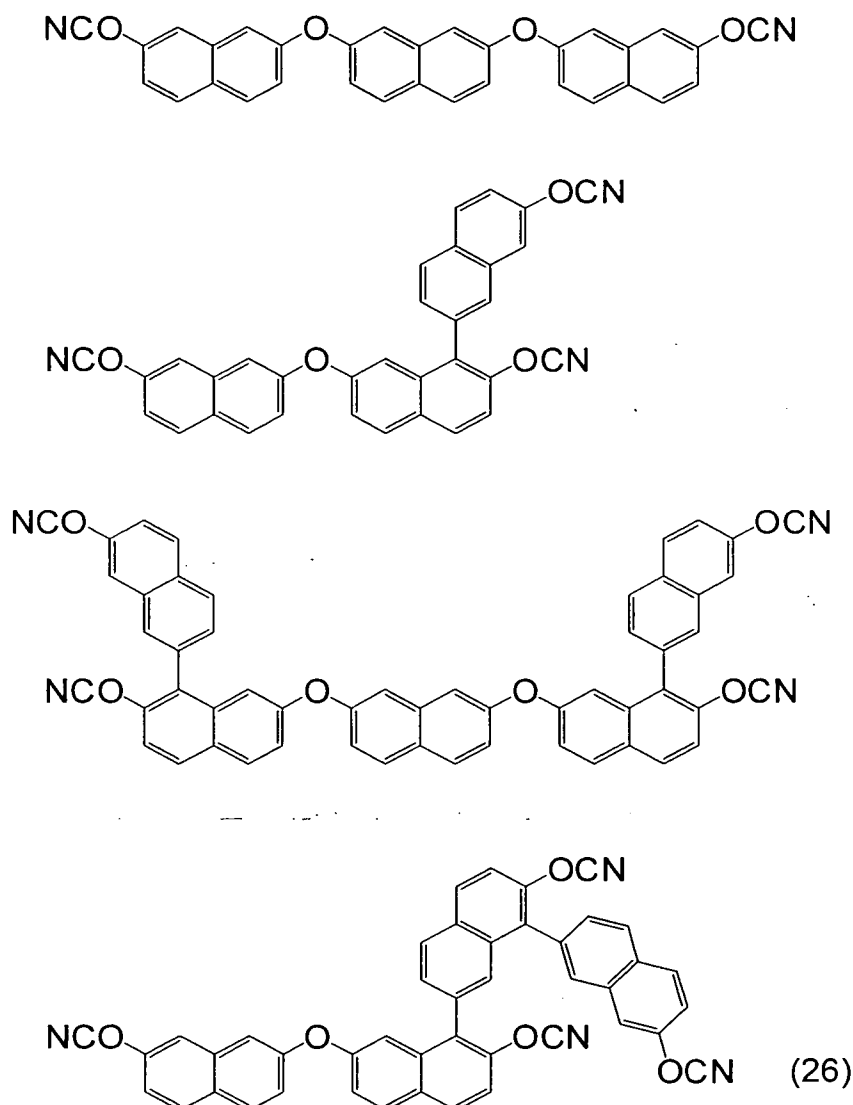
將氰酸酯化合物 1g 溶於 100g 之四氫呋喃(溶劑)而得之溶液 10 μ L 注入高速液體層析(日立先進科技(股)公司製高速液體層析 LachromElite)並實施分析。管柱使用東曹(股)公司製 TSKgel GMH_{HR}-M(長度 30cm $\times$ 內徑 7.8mm)2 根、移動相使用四氫呋喃、流速使用 1mL/min.、檢測器使用 RI。重量平均分子量 M_w , 係利用 GPC 法將聚苯乙烯作為標準物質進行求取。

【0247】

(例 1)

作為代表組成之下列通式(26)表示之具有聚伸蔡基醚結構之苯酚樹脂之氰酸酯化合物(以下也稱為「NECN」)之合成

【0248】



【0249】

<具有聚伸萘基醚結構之苯酚樹脂之合成>

依據日本專利 4259536 號公報之實施例 5 記載之製法，從 2,7-二羥基萘獲得具有聚伸萘基醚結構之苯酚樹脂(褐色固體)。獲得之苯酚樹脂之 OH 價為 361mgKOH/g(OH 基當量為 155g/eq.)。又，重量平均分子量 Mw 為 370。GPC 圖表如圖 1 所示。

【0250】

<鹵化氫之合成>

於保持液溫為 -5~0℃ 的狀態，於攪拌下費時 4.6 小時將氯 368.7g(5.20mol)(FUJIOX(股)公司製)吹入 5.2 質量% 氰化氫水溶液 2791.9g(氰化氫 143.9g(5.33mol)及水 2648g)。氰化氫之使用量係定為相對於氯分子為 1.0251 莫耳。另外，於預先製備之冷卻至 5℃ 之水/二氯甲烷溶液 (15g/10g)中添加反應終點之溶液 40g，並進行萃取操作。其結果，二氯甲烷

相及水相均為無色，確認不存在未反應氯分子(氯之轉化率為 99.9%以上)。又，此反應終點之溶液之(A):(A)+(B)之比為 0.00335:1。保持液溫 0~5℃，於反應結束後之溶液中添加二氯甲烷 753g 及水 1191.6g，命其為溶液 56。

【0251】

<NECN 之合成>

使上述方法獲得之具有聚仲萘基醚結構之苯酚樹脂 380g(OH 基換算 2.45mol)及三乙胺 372.1g(3.68mol)(相對苯酚樹脂擁有之羥基 1 莫耳成為 1.5 莫耳之量)溶於二氯甲烷 2280g，命其為溶液 57。

使前述溶液 56(氯化氰為相對於苯酚樹脂擁有之羥基 1 莫耳成為 2.1 莫耳之量)(鹵化氰溶液 e)於攪拌下保持液溫-2~-0.5℃的狀態，費時 50 分鐘滴加溶液 57。溶液 57 滴加結束後，於同溫度攪拌反應液 30 分鐘後，費時 30 分鐘滴加使三乙胺 297.7g(2.94mol)(相對於苯酚樹脂擁有之羥基 1 莫耳成為 1.2 莫耳之量)溶於二氯甲烷 298g 之溶液(溶液 58)。溶液 58 滴加結束後，於同溫度攪拌反應液 30 分鐘使反應完結。

之後將反應液靜置而分離為二氯甲烷相與水相。將獲得之二氯甲烷相以水 2000g 洗滌 6 次。水洗第 5 次之廢水之導電度為 20 μ S/cm，確認以水洗滌能將待去除之離子性化合物充分除去。

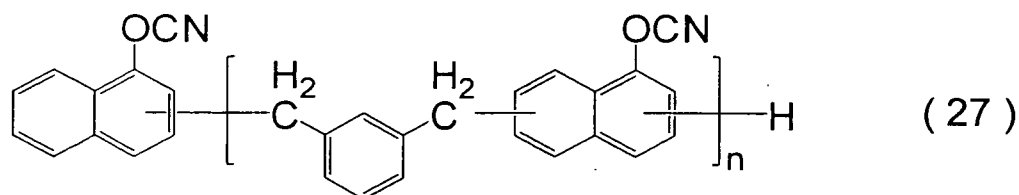
將水洗後之二氯甲烷相於減壓下濃縮，最終於 90℃使其進行 1 小時濃縮至乾，獲得目的之氰酸酯化合物 NECN(褐色黏性物)390g。獲得之氰酸酯化合物 NECN 之重量平均分子量 Mw 為 320。GPC 圖表如圖 2。又，NECN 之 IR 光譜顯示 2263 cm^{-1} (氰酸酯基)之吸收，且未顯示羥基之吸收。IR 圖表如圖 3。

【0252】

(例 2)

下列通式(27)表示之萘酚改性間二甲苯二醇樹脂之氰酸酯化合物(以下也稱為「SNCN-MX」)之合成

【0253】



(式中，n 表示 1~50 之整數)

【0254】

<萘酚改性間二甲苯二醇樹脂之合成>

於配備 Liebig 冷卻管、溫度計及攪拌葉之內容積 2L 之四口燒瓶中，於氮氣流下裝入間二甲苯二醇 420.0g(3.04mol)、1-萘酚 876.5g(6.08mol)，於 90°C 使其加熱熔融後，邊攪拌邊加入對甲苯磺酸 260mg(1.51mmol)，於邊升溫至 170°C 的情況使其反應 3 小時。將此反應產物進行中和水洗後，將未反應原料於減壓下除去，獲得萘酚改性間二甲苯二醇樹脂 945g。獲得之樹脂之 OH 基當量為 220g/eq。又，質量平均分子量 Mw 為 820。GPC 圖表如圖 4。

【0255】

<鹵化氰之合成>

於保持液溫為 -5~0°C 的狀態，於攪拌下費時 4.7 小時將氰 375.0g(5.29mol)(FUJIOX(股)公司製)吹入 5.2 質量% 氰化氫水溶液 2839.6g(氰化氫 146.4g(5.42mol)及水 2693.2g)。氰化氫之使用量定為相對於氰分子為 1.0251 莫耳。另外，於預先製備之冷卻至 5°C 之水/二氯甲烷溶液 (15g/10g)中，添加反應終點之溶液 40g 並進行萃取操作。其結果，二氯甲烷相及水相均為無色，確認未反應氰分子不存在(氰之轉化率為 99.9%以上)。又，此反應終點之溶液之(A):(A)+(B)之比為 0.00335:1。保持液溫 0~5°C，於此反應液中添加二氯甲烷 765g 及水 1211.9g，命其為溶液 59。

【0256】

<SN-CN-MX 之合成>

使上述方法獲得之萘酚改性間二甲苯二醇樹脂 720g(OH 基換算 3.27mol)及三乙胺 496.8g(4.91mol)(相對於萘酚改性間二甲苯二醇樹脂擁有之羥基 1 莫耳為 1.5 莫耳)溶於二氯甲烷 3960g，命其為溶液 60。

將前述溶液 59(氰化氰係相對於萘酚改性間二甲苯二醇樹脂擁有之羥基 1 莫耳成為 1.6 莫耳之量)(於表 6 之鹵化氰溶液 e)於攪拌下，保持液溫 -2~-0.5°C 的狀態，費時 75 分鐘滴加溶液 60。溶液 60 滴加結束後，於同溫度攪拌反應液 30 分鐘後，費時 30 分鐘滴加使三乙胺 132.47g(1.31mol)(相對於萘酚改性間二甲苯二醇樹脂擁有之羥基 1 莫耳成為 0.4 莫耳之量)溶於二

氯甲烷 132.5g 之溶液(溶液 61)。溶液 61 滴加結束後，於同溫度攪拌反應液 30 分鐘使反應完結。

之後將反應液靜置而分離為二氯甲烷相與水相。將獲得之二氯甲烷相以水 2000g 洗滌 5 次。水洗第 5 次的廢水的導電度為 $20\mu\text{S}/\text{cm}$ ，確認以水洗滌能將待去除之離子性化合物充分除去。

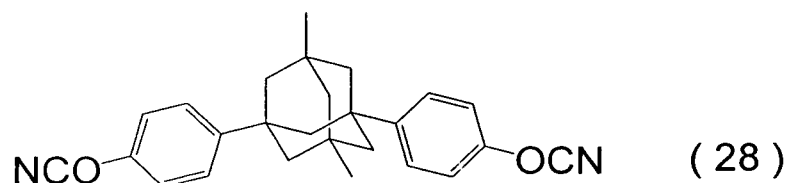
將水洗後之二氯甲烷相於減壓下濃縮，最終於 90°C 使其進行 1 小時濃縮至乾，獲得目的之氰酸酯化合物 SNCN-MX(橙色黏性物)777g。獲得之氰酸酯化合物 SNCN-MX 之質量平均分子量 M_w 為 1040。GPC 圖表如圖 5。又，SNCN-MX 之 IR 光譜顯示 2250cm^{-1} (氰酸酯基)吸收且未顯示羥基之吸收。IR 圖表如圖 6。

【0257】

(例 3)

1,3-雙(4-氰氧基苯基)-5,7-二甲基金剛烷(式(28))(以下也稱為「AMTCN」)之合成

【0258】



【0259】

<1,3-雙(4-羥基苯基)-5,7-二甲基金剛烷(以下也稱為「AMTOH」)之合成>

於氮氣流下裝入 5,7-二甲基金剛烷-1,3-二醇 166.0g(0.85mol)、苯酚 644.4g(6.85mol)，於 80°C 使其加熱熔融後，邊攪拌邊加入甲烷磺酸 81.5g(0.85mol)，升溫到 100°C 後使其反應 4 小時。之後，添加水 600mL 與甲醇 300mL，以冰浴冷卻至 4°C ，於同溫度攪拌 1 小時。分濾析出物後，將獲得之結晶重複 4 次以 70°C 溫水 500mL 洗滌。洗滌後之結晶溶於乙酸乙酯 1100mL + 甲苯 500mL，重複 3 次以 0.5 質量%NaOH 水溶液 500mL 洗滌後，重複以水 500mL 洗滌直到水相 pH 成為中性。使水洗後之二氯甲烷相於減壓下濃縮至乾，獲得固體。使獲得之固體於 70°C 溶解於乙酸乙酯 1000mL。

於其中加入室溫之庚烷 2000mL，攪拌 10 分鐘，獲得析出物。分濾析出物後以庚烷 600mL 洗滌 2 次，最終於 90℃使其乾燥 14 小時，獲得 1,3-雙(4-羥基苯基)-5,7-二甲基金剛烷(白色固體)183.5g。

【0260】

<鹵化氰之合成>

於保持液溫為 -5~0℃ 的狀態，於攪拌下費時 4.8 小時將氰 384.3g(5.42mol)(FUJIOX(股)公司製)吹入 5.2 質量% 氰化氫水溶液 2909.8g(氰化氫 150.0g(5.56mol)及水 2759.8g)。氰化氫之使用量，定為相對於氰分子為 1.0251 莫耳。另外於預先製備之冷卻至 5℃ 之水/二氯甲烷溶液 (15g/10g)中，添加反應終點之溶液 40g，進行萃取操作。其結果，二氯甲烷相及水相均為無色，確認不存在未反應氰分子(氰之轉化率為 99.9%以上)。又，此反應終點之溶液之(A):(A)+(B)之比為 0.00335:1。保持液溫 0~5℃，於此反應液中添加二氯甲烷 784g 及水 1241.9g，命為溶液 62。

【0261】

<AMTCN 之合成>

使上述方法獲得之 1,3-雙(4-羥基苯基)-5,7-二甲基金剛烷 550g(OH 基換算 3.16mol)及三乙胺 319.3g(3.16mol)(相對於 AMTOH 擁有之羥基 1 莫耳為 1.0 莫耳)溶於二氯甲烷 3300g，命其為溶液 63。

使前述溶液 62(氰化氰係相對於 AMTOH 擁有之羥基 1 莫耳為 1.7 莫耳)(鹵化氰溶液 e)於攪拌下保持液溫-2~-0.5℃，費時 82 分鐘滴加溶液 63。溶液 63 滴加結束後，於同溫度攪拌反應液 30 分鐘後，費時 42 分鐘滴加使三乙胺 319.3g(3.16mol)(相對於 AMTOH 擁有之羥基 1 莫耳為 1.0 莫耳)溶於二氯甲烷 319.3g 之溶液(溶液 64)。溶液 64 滴加結束後，於同溫度攪拌反應液 30 分鐘，使反應完結。

之後將反應液靜置而分離為二氯甲烷相與水相。將獲得之二氯甲烷相以 0.1N 鹽酸 2000g 洗滌後，以水 2000g 洗滌 5 次。水洗第 5 次之廢水之導電度為 20 μ S/cm，確認以水洗滌能將待去除之離子性化合物充分除去。

將水洗後之二氯甲烷相於減壓下濃縮，最終於 90℃使其進行 1 小時濃縮至乾，獲得目的之氰酸酯化合物 AMTCN(白色結晶)436g。獲得之氰酸酯化合物 AMTCN 之 IR 光譜顯示 2250cm⁻¹(氰酸酯基)之吸收，且未顯示羥基

之吸收。IR 圖表如圖 7。

【0262】

(例4)

<樹脂組成物之製備及硬化物之製作>

將例 1 獲得之氰酸酯化合物 NECN100 質量份投入茄型燒瓶，於 150℃ 使其加熱熔融，以真空泵浦脫氣後，流入以鋁板、銅箔、塗氟不銹鋼製作的模具，放入烘箱內，於 150℃ 使樹脂均勻化。之後，於 220℃ 進行 90 分鐘條件為 20kg/cm² 之真空壓製使其硬化，獲得 1 邊 100mm、厚度 1.5mm 之硬化物。

【0263】

(例 5)

於例 4，將 NECN 100 質量份替換為使用 SNCN-MX 100 質量份，再加入辛酸鋅(日本化學產業(股)公司製、商標 NIKKA OCTHIX 鋅、金屬含量 18%)0.1 質量份，除此以外與例 4 同樣進行，獲得硬化物。

【0264】

(例 6)

於例 4，將 NECN 100 質量份替換為使用 SNCN-MX 100 質量份，並加入辛酸鋅(日本化學產業(股)公司製、商標 NIKKA OCTHIX 鋅、金屬含量 18%) 0.1 質量份，於 220℃ 進行 90 分鐘條件為 20kg/cm² 之真空壓製後，於 220℃ 加熱 6 小時，除此以外與例 4 同樣進行，獲得硬化物。

【0265】

(例 7)

於例 5，將 SNCN-MX 100 質量份替換為使用 AMTCN 100 質量份，除此以外與例 5 同樣進行，獲得硬化物。

【0266】

(例 8)

於例 6，將 SNCN-MX 100 質量份替換為使用 AMTCN 100 質量份，除此以外與例 6 同樣進行，獲得硬化物。

【0267】

(例 9)

於例 4，將 NECN 100 質量份替換為使用 2,2-雙(4-氰氧基苯基)丙烷(三菱瓦斯化學製商品名 skylex)100 質量份，除此以外與例 4 同樣進行，獲得硬化物。

【0268】

(例 10)

於例 4，將 NECN 100 質量份替換為使用 2,2-雙(4-氰氧基苯基)丙烷(三菱瓦斯化學製商品名 skylex) 100 質量份，於 220℃進行 90 分鐘條件為 20kg/cm²之真空壓製後，於 220℃進行 6 小時加熱，除此以外與例 4 同樣進行，獲得硬化物。

【0269】

(例 11)

於例 4，將 NECN 100 質量份替換為使用 2,2-雙(4-氰氧基苯基)丙烷(三菱瓦斯化學製商品名 skylex) 100 質量份，並加入辛酸鋅(日本化學產業(股)公司製、商標 NIKKA OCTHIX 鋅、金屬含量 18%)0.05 質量份，除此以外與例 4 同樣進行，獲得硬化物。

【0270】

(例 12)

於例 4，將 NECN100 質量份替換為使用 2,2-雙(4-氰氧基苯基)丙烷(三菱瓦斯化學製商品名 skylex)100 質量份，再加入辛酸鋅(日本化學產業(股)公司製、商標 NIKKA OCTHIX 鋅、金屬含量 18%)0.05 質量份，於 220℃進行 90 分鐘條件為 20kg/cm²之真空壓製後，於 220℃加熱 6 小時，除此以外與例 4 同樣進行，獲得硬化物。

【0271】

<硬化物之評價>

將以上述方式獲得之各硬化物之特性依以下方法評價。

玻璃轉移溫度(Tg):依JIS-K7244-3(JIS C6481)，使用動態黏彈性測定裝置(TA Instrument JAPAN (股)公司製 Q800)，於開始溫度30℃、結束溫度400℃、升溫速度10℃/分、測定頻率10Hz測定動態黏彈性，將此際獲得之損失彈性係數(E'')作為玻璃轉移溫度。

熱膨脹係數:依JIS-K-7197-2012(JIS C6481)，使用熱機械分析裝置(SII

Technology(股)公司製 TMA/SS6100)，於試驗片5mm×5mm×1.5mm、開始溫度30℃、結束溫度330℃、升溫速度10℃/分、荷重0.05N(49mN)，實施膨脹壓縮模式的熱機械分析，並測定於60~120℃時每1℃之平均熱膨脹量。

重量減少率(%):依據 JIS-K7120-1987，使用示差熱重量同時測定裝置(SII Technology(股)公司製 TG/DTA6200)，於試驗片 3mm×3mm×1.5mm、開始溫度 30℃、結束溫度 550℃、升溫速度 10℃/分、氮氣環境下測定重量，並依下式計算於 500℃之重量減少率。

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

I代表開始溫度之重量、J代表於500℃之重量。

在此，本發明之阻燃性，定義為熱分解時之殘渣量多，亦即重量減少率低。

評價結果如表 7。

【0272】

由表 7 可得知:使用本發明之具有聚伸萘基醚結構之苯酚樹脂之氰酸酯化物之樹脂組成物之硬化物，熱膨脹率較低，具有優良的阻燃性及耐熱性。

【0273】

【表 7】

			例 4	例 5	例 6	例 7	例 8	例 9	例 10	例 11	例 12
配比	NECN	質量份	100	0	0	0	0	0	0	0	0
	SNCN-MX		0	100	100	0	0	0	0	0	0
	AMTCN		0	0	0	100	100	0	0	0	0
	2,2-雙(4-氰氧基苯基)丙烷		0	0	0	0	0	100	100	100	100
	辛酸鋅		0	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0	0.05	0.05
硬化條件	真空壓製	220℃ 90 分鐘	有	有	有	有	有	有	有	有	有
	加熱	220℃ 6 小時	無	無	有	無	有	無	有	無	有
硬化物物性	Tg	℃	374	280	283	323	>400	196	307	298	311
	熱膨脹係數	ppm/℃	49	42	39	51	49	59	53	56	50
	重量減少率	%	23	25	25	10	13	41	41	40	41

【0274】

(例13)

將例 1 獲得之 NECN50 質量份、聯苯芳烷基型環氧樹脂(NC-3000-FH、日本化藥(股)製)50 質量份、熔融二氧化矽(SC2050MB、Admatechs 製)100 質量份、辛酸鋅(日本化學產業(股)製)0.04 質量份混合，獲得清漆。將此清漆以甲乙酮稀釋，含浸塗佈於厚度 0.1mm 之 E 玻璃織布，於 150℃進行 5 分鐘加熱乾燥，獲得樹脂含量 50 質量%之預浸體。

【0275】

將獲得之預浸體重疊8片，並將厚12 μ m之電解銅箔(JTC-LPZ、JX日礦日石金屬(股)製)配置於上下，以壓力30kgf/cm²、溫度220℃進行120分鐘之疊層成型，獲得絕緣層厚度0.8mm之覆金屬箔疊層板。使用獲得之覆金屬箔疊層板，進行玻璃轉移溫度(T_g)、吸水率、吸濕耐熱性、阻燃性之評價。結果如表8。

【0276】

(測定方法及評價方法)

1) 玻璃轉移溫度(T_g):依 JIS C6481，使用動態黏彈性分析裝置(TA Instrument 製)依 DMA 法測定玻璃轉移溫度。

2) 吸水率:使用 30mm×30mm 之樣本，依 JIS C648 以壓力鍋試驗機(平山製作所製、PC-3 型)，於 121℃以 2 氣壓進行 1、3、5 小時處理後，測定吸水率。

3) 吸濕耐熱性:將50mm×50mm之樣本之單面的一半以外的全部銅箔蝕刻除去而得的試驗片，以壓力鍋試驗機(平山製作所製、PC-3型)於121℃以2氣壓處理3、4小時，之後浸漬於260℃之焊料中60秒後，以目視觀察外觀變化。(膨起發生數/試驗數)

4) 阻燃性:將 13mm×130mm 之樣本之銅箔以蝕刻全部除去，獲得試驗片。使用此試驗片，依 UL94 垂直試驗法實施耐燃性試驗(n=5)。

【0277】

(例14)

於例13，將NECN 50質量份替換為使用雙酚A型氰酸酯化合物(CA210、三菱瓦斯化學(股)製)50質量份、辛酸鋅0.03質量份，除此以外與例13同樣進行，獲得厚度0.8mm之覆金屬箔疊層板。獲得之覆金屬箔疊層板之評價結果如表8。

【0278】

(例15)

於例13，將NECN 50質量份替換為使用苯酚酚醛清漆型氰酸酯化合物(Primaset PT-30、LONZA JAPAN(股)製)50質量份，並於含浸塗佈時於165℃進行4分鐘加熱乾燥，除此以外與例13同樣進行，獲得厚度0.8mm之覆金屬箔疊層板。獲得之覆金屬箔疊層板之評價結果如表8。

【0279】

【表8】

		例 13	例 14	例 15
玻璃轉移溫度(℃)		265	262	294
吸水率 (%)	1 小時處理後	0.17	0.21	0.28
	3 小時處理後	0.28	0.35	0.44
	5 小時處理後	0.33	0.38	0.52
吸濕耐熱性	3 小時處理後	0/4	2/4	1/4
	4 小時處理後	0/4	1/4	1/4
阻燃性		V-0	V-1	V-1

【0280】

由表8可確認，藉由使用本發明之樹脂組成物，可達成不僅具有優良的阻燃性且低吸水性、吸濕耐熱性、耐熱性也優良的預浸體及印刷電路板等。

【0281】

本申請案係基於2012年10月26日向日本專利廳提申的日本專利申請案(日本特願2012-236302)、2013年01月08日向日本專利廳提申的日本專利出願(日本特願2013-001002)、2013年03月04日向日本專利廳提申的日本專利出願(日本特願2013-041491)、及2013年03月22日向日本專利廳提申的日本專利出願(日本特願2013-059992)，其內容在此援用作為參照。

【產業利用性】

【0282】

如以上說明，本發明之樹脂組成物在電氣・電子材料、工作機械材料、航空材料等各種用途可作為例如：電氣絕緣材料、半導體塑膠封裝體、密

封材料、黏著劑、疊層材料、抗蝕劑、堆積疊層板材料等廣泛且有效利用，尤其，作為因應近年之資訊終端設備或通訊設備等高集積・高密度化之印刷電路板材料特別有效。又，本發明之疊層板及覆金屬疊層板等不僅有高阻燃性且有低吸水性、吸濕耐熱性及耐熱性也良好的性能，故其工業上的實用性極高。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

1. 一種鹵化氰之製造方法，

具有鹵化氰製造步驟，該步驟係藉由使鹵素分子接觸含有氰化氫及/或金屬氰化物之水溶液，使該氰化氫及/或該金屬氰化物與該鹵素分子於反應液中反應，而獲得鹵化氰；

該鹵化氰製造步驟中，該氰化氫或該金屬氰化物之使用量相對於該鹵素分子 1 莫耳為超過 1 莫耳，且令未反應氰化氫或未反應金屬氰化物之物質質量為(A)莫耳、生成之鹵化氰之物質質量為(B)莫耳時，於(A)：(A)+(B)為 0.00009：1~0.2：1 之間的狀態使反應結束。

2. 如申請專利範圍第 1 項之鹵化氰之製造方法，其中，該鹵化氰製造步驟中，該反應液之 pH 未達 7。

3. 如申請專利範圍第 1 項之鹵化氰之製造方法，其中，該氰化氫係利用金屬氰化物與酸之反應而預先獲得者。

4. 如申請專利範圍第 1 項之鹵化氰之製造方法，其中，該鹵化氰製造步驟中，反應溫度為-10~5℃。

5. 如申請專利範圍第 1 項之鹵化氰之製造方法，其中，該水溶液所含之該氰化氫及/或該金屬氰化物之合計含量，相對於該水溶液 100 質量%為 2~20 質量%。

6. 如申請專利範圍第 1 項之鹵化氰之製造方法，其中，該鹵化氰製造步驟之後具有萃取步驟：

該萃取步驟係利用有機溶劑萃取獲得之該鹵化氰。

7. 一種氰酸酯化合物之製造方法，

具有氰酸酯化步驟，該步驟係使如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之鹵化氰之製造方法獲得之鹵化氰、與經羥基取代之芳香族化合物於反應液中於鹼性化合物存在下反應而獲得氰酸酯化合物。

8. 如申請專利範圍第 7 項之氰酸酯化合物之製造方法，其中，於該氰酸酯化步驟中，係使含有該鹵化氰及該經羥基取代之芳香族化合物之溶液與含有該鹼性化合物之溶液接觸。

9. 如申請專利範圍第 7 項之氰酸酯化合物之製造方法，其中，該氰酸酯化步驟中，係使含有該鹵化氰之溶液與含有該鹼性化合物及該經羥基取

代之芳香族化合物之溶液接觸。

10. 如申請專利範圍第 8 項之氰酸酯化合物之製造方法，其中，該含有鹵化氰之溶液包含有機溶劑。

11. 如申請專利範圍第 8 項之氰酸酯化合物之製造方法，其中，該含有鹵化氰之溶液包含水及有機溶劑之混合物。

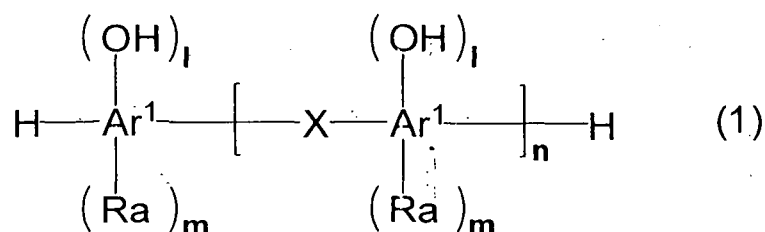
12. 如申請專利範圍第 8 項之氰酸酯化合物之製造方法，其中，該含有鹼性化合物之溶液包含有機溶劑。

13. 如申請專利範圍第 8 項之氰酸酯化合物之製造方法，其中，該含有鹼性化合物之溶液包含水。

14. 如申請專利範圍第 7 項之氰酸酯化合物之製造方法，其中，該氰酸酯化步驟中，該反應液之 pH 未達 7。

15. 如申請專利範圍第 7 項之氰酸酯化合物之製造方法，其中，該氰酸酯化步驟中之該鹵化氰之使用量，相對於該經經基取代之芳香族化合物之經基 1 莫耳為 0.5~5 莫耳。

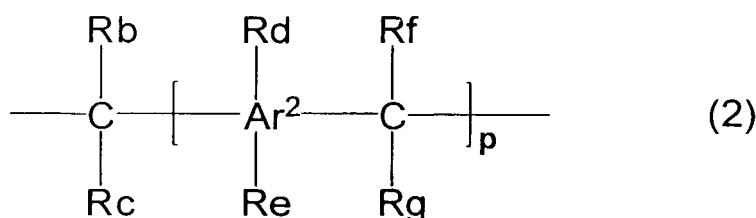
16. 如申請專利範圍第 7 項之氰酸酯化合物之製造方法，其中，該經經基取代之芳香族化合物，係選自於由具有聚伸萘基醚結構之苯酚樹脂、下列通式(1)表示之化合物、萘酚芳烷基樹脂、及具有金剛烷結構之苯酚樹脂構成之群組中之至少 1 種；



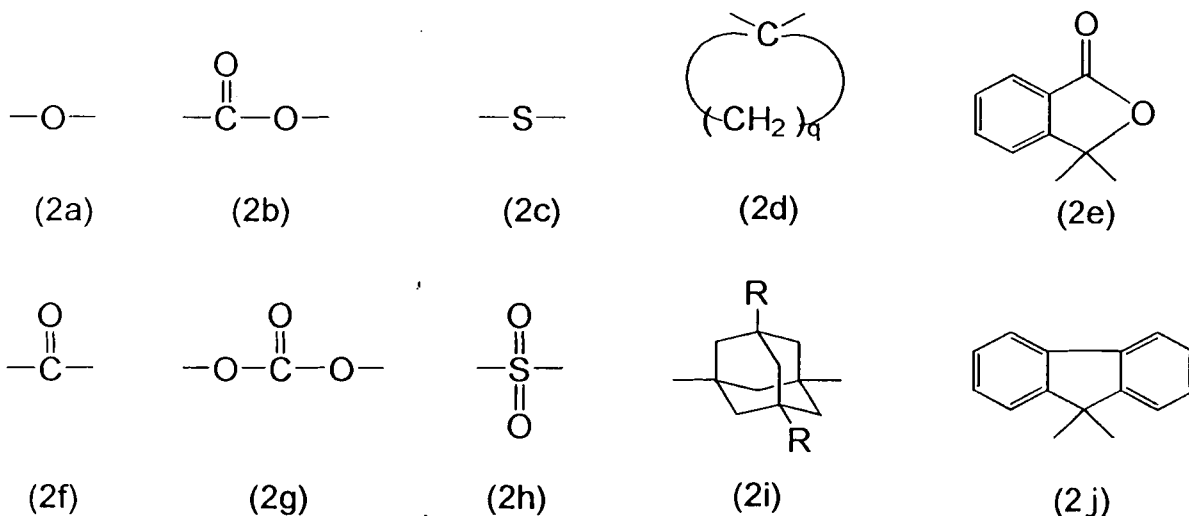
(式(1)中，Ar¹ 各自獨立地表示也可具有取代基之伸苯基、也可具有取代基之伸萘基、或也可具有取代基之伸聯苯基；Ra 各自獨立地表示氫原子、也可具有取代基之碳數 1~6 之烷基、也可具有取代基之碳數 6~12 之芳基、也可具有取代基之碳數 1~4 之烷氧基、碳數 1~6 之烷基與碳數 6~12 之芳基鍵結而得之也可具有取代基之芳烷基、或碳數 1~6 之烷基與碳數 6~12 之芳基鍵結而得之也可具有取代基之烷芳基；l 表示與 Ar¹ 鍵結之經基之數目且為 1~3 之整數；m 表示與 Ar¹ 鍵結之 Ra 之數目，Ar¹ 為伸苯基時 m 為 4-l 之整數、Ar¹ 為伸萘基時 m 為 6-l 之整數、Ar¹ 為伸聯苯基時 m 為 8-l 之整數；n

表示平均重複數且為 0~50 之整數;X 各自獨立地表示單鍵、碳數 1~50 之 2 價有機基(氫原子也可取代為雜原子)、氮數 1~10 之 2 價有機基、羰基(-CO-)、羧基(-C(=O)O-)、二氧化羰基(carbonyl dioxide)(-OC(=O)O-)、磺醯基(-SO₂-)、或 2 價硫原子或 2 價氧原子)。

17. 如申請專利範圍第 16 項之氰酸酯化合物之製造方法，其中，該通式(1)中之 X 係選自於由下列通式(2)表示之碳數 1~50 之 2 價有機基、及下列通式(2a)、(2b)、(2c)、(2d)、(2e)、(2f)、(2g)、(2h)、(2i)、及(2j)表示之 2 價基構成之群組中之 2 價連結基;



(式(2)中，Ar² 各自獨立地表示也可具有取代基之伸苯基、也可具有取代基之伸萘基或也可具有取代基之伸聯苯基;Rb、Rc、Rf、及 Rg 各自獨立地表示氫原子、也可具有取代基之碳數 1~6 之烷基、也可具有取代基之碳數 6~12 之芳基;Rd、及 Re 各自獨立地表示氫原子、也可具有取代基之碳數 1~6 之烷基、也可具有取代基之碳數 6~12 之芳基、也可具有取代基之碳數 1~4 之烷氧基、或羥基;p 表示 0~5 之整數);

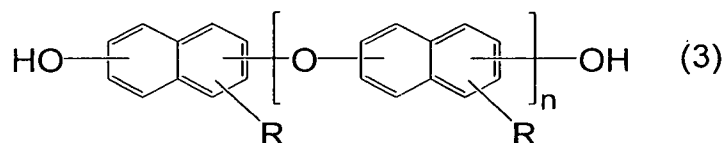


(式(2d)中，q 表示 4~7 之整數;式(2i)中，R 各自獨立地表示氫原子或也可具有取代基之碳數 1~6 之烷基)。

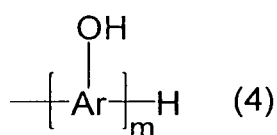
18. 如申請專利範圍第 16 項之氰酸酯化合物之製造方法，其中，該具

有聚伸萘基醚結構之苯酚樹脂，係使於 1 分子中具有 2 個以上之苯酚性羥基的多元羥基萘化合物於鹼性觸媒存在下進行脫水縮合反應而獲得者。

19. 如申請專利範圍第 16 項之氰酸酯化合物之製造方法，其中，該具有聚伸萘基醚結構之苯酚樹脂包括下列通式(3)表示之化合物；

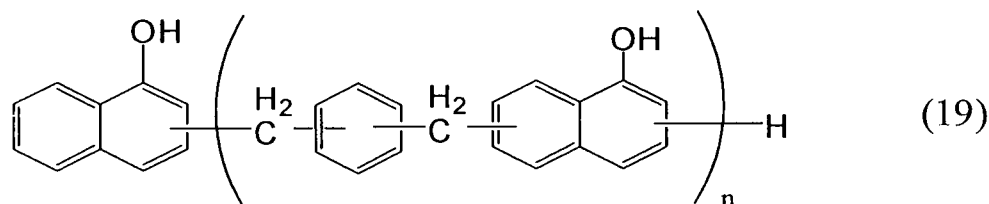


(式(3)中，R 各自獨立地表示氫原子、芳基及烷基、或下列通式(4)；n 為 1~20 之整數)



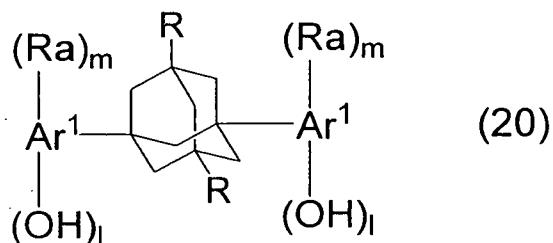
(式(4)中，Ar 各自獨立地表示芳基；m 為 1 或 2 之整數)。

20. 如申請專利範圍第 16 項之氰酸酯化合物之製造方法，其中，該萘酚芳烷基樹脂包括下式(19)表示之樹脂；



(式(19)中，n 為 1~50 之整數)。

21. 如申請專利範圍第 16 項之氰酸酯化合物之製造方法，其中，該具有金剛烷結構之苯酚樹脂包括下式(20)表示之樹脂；

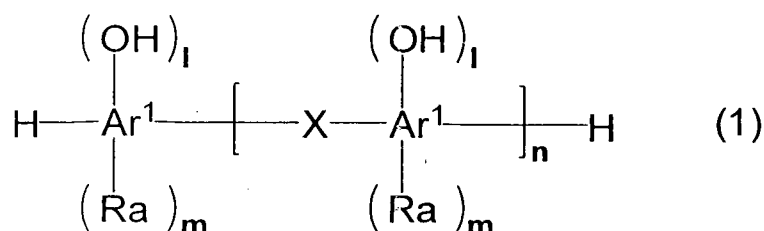


(式(20)中，Ar¹ 各自獨立地表示也可具有取代基之伸苯基、也可具有取代基之伸萘基、或也可具有取代基之伸聯苯基；R 各自獨立地表示氫原子或也可具有取代基之碳數 1~6 之烷基；Ra 各自獨立地表示氫原子、也可具有取代基之碳數 1~6 之烷基、也可具有取代基之碳數 6~12 之芳基、也可具有取代基之碳數 1~4 之烷氧基、碳數 1~6 之烷基與碳數 6~12 之芳基鍵結而得之

也可具有取代基之芳烷基、或碳數 1~6 之烷基與碳數 6~12 之芳基鍵結而得之也可具有取代基之烷芳基， l 表示與 Ar^1 鍵結之羥基之數目，為 1~3 之整數； m 表示與 Ar^1 鍵結之 Ra 之數目，於 Ar^1 為伸苯基時 m 為 5- l 之整數， Ar^1 為伸萘基時 m 為 7- l 之整數， Ar^1 為伸聯苯基時 m 為 9- l 之整數)。

22. 一種氰酸酯化合物，係將經羥基取代之芳香族化合物使用利用如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之鹵化氰之製造方法製造之鹵化氰予以氰酸酯化而獲得。

23. 如申請專利範圍第 22 項之氰酸酯化合物，其中，該經羥基取代之芳香族化合物，係選自於由具有聚伸萘基醚結構之苯酚樹脂、下列通式(1)表示之化合物、萘酚芳烷基樹脂、及具有金剛烷結構之苯酚樹脂構成之群組中之至少 1 種；



(式(1)中， Ar^1 各自獨立地表示也可具有取代基之伸苯基、也可具有取代基之伸萘基、或也可具有取代基之伸聯苯基； Ra 各自獨立地表示氫原子、也可具有取代基之碳數 1~6 之烷基、也可具有取代基之碳數 6~12 之芳基、也可具有取代基之碳數 1~4 之烷氧基、碳數 1~6 之烷基與碳數 6~12 之芳基鍵結而得之也可具有取代基之芳烷基、或碳數 1~6 之烷基與碳數 6~12 之芳基鍵結而得之也可具有取代基之烷芳基； l 表示與 Ar^1 鍵結之羥基之數目，為 1~3 之整數； m 表示與 Ar^1 鍵結之 Ra 之數目， Ar^1 為伸苯基時 m 為 4- l 之整數， Ar^1 為伸萘基時 m 為 6- l 之整數， Ar^1 為伸聯苯基時 m 為 8- l 之整數； n 表示平均重複數，為 0~50 之整數； X 各自獨立地表示單鍵、碳數 1~50 之 2 價有機基(氫原子也可取代為雜原子)、氮數 1~10 之 2 價有機基、羰基(-CO-)、羧基(-C(=O)O-)、二氧化羰基(-OC(=O)O-)、磺醯基(-SO₂-)、或 2 價硫原子或 2 價氧原子)。

24. 如申請專利範圍第 23 項之氰酸酯化合物，其中，該通式(1)中之 X 係選自於由下列通式(2)表示之碳數 1~50 之 2 價有機基、及下列通式(2a)、(2b)、(2c)、(2d)、(2e)、(2f)、(2g)、(2h)、(2i)、及(2j) 表示之 2 價基構成之

化合物、及具有可聚合之不飽和基之化合物構成之群組中之 1 種以上。

31. 如申請專利範圍第 29 項之樹脂組成物，更含有無機填充材。

32. 如申請專利範圍第 30 項之樹脂組成物，其中，該環氧樹脂包含選自於由聯苯芳烷基型環氧樹脂、仲蔡基醚型環氧樹脂、多官能苯酚型環氧樹脂、蔡型環氧樹脂構成之群組中之一種以上。

33. 如申請專利範圍第 31 項之樹脂組成物，其中，該無機填充材之含量，相對於該樹脂組成物中之樹脂固體成分 100 質量份為 50~1600 質量份。

34. 一種硬化物，係使如申請專利範圍第 29 至 33 項中任一項之樹脂組成物硬化而成。

35. 一種預浸體，具有：基材；及含浸或塗佈於該基材之如申請專利範圍第 29 至 33 項中任一項之樹脂組成物。

36. 一種疊層板，具有：含有至少 1 片以上如申請專利範圍第 35 項之預浸體的層；及疊層於該層體之單面或兩面之金屬箔。

37. 一種密封用材料，包含如申請專利範圍第 29 至 33 項中任一項之樹脂組成物。

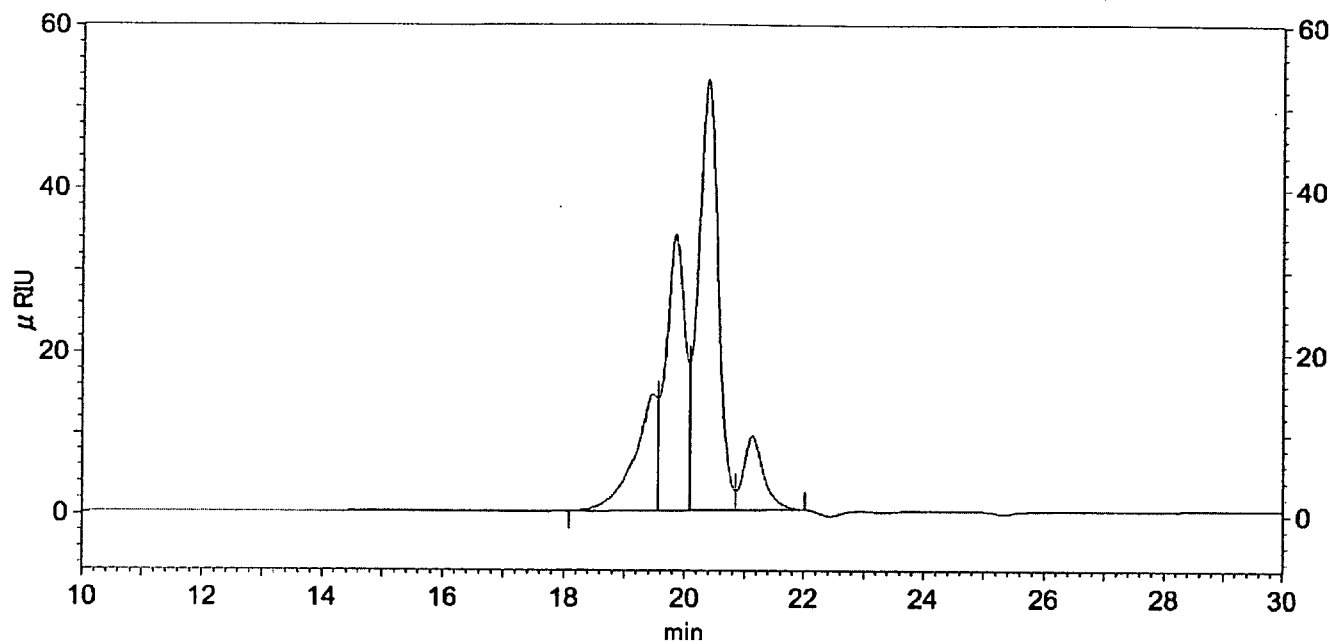
38. 一種纖維強化複合材料，包含：如申請專利範圍第 29 至 33 項中任一項之樹脂組成物、與強化纖維。

39. 一種黏著劑，包含如申請專利範圍第 29 至 33 項中任一項之樹脂組成物。

40. 一種樹脂複合片，包含：支持體、及配置於該支持體表面之樹脂層；該樹脂層包含如申請專利範圍第 29 至 33 項中任一項之樹脂組成物。

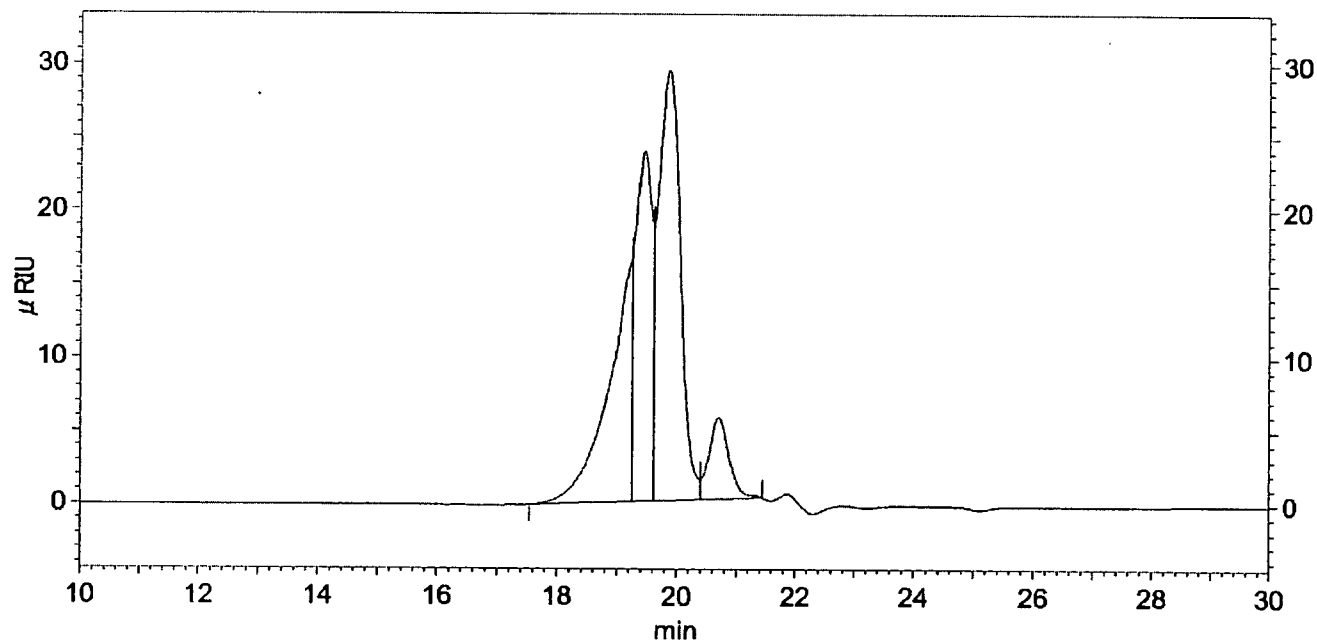
41. 一種印刷電路板，包含：絕緣層、及形成於該絕緣層表面之導體層；該絕緣層包含如申請專利範圍第 29 至 33 項中任一項之樹脂組成物。

圖式



保持時間	面積 %
19.47分	14.7%
19.84分	29.3%
20.39分	47.6%
21.12分	8.4%

圖 1



保持時間	面積 %
19.24分	24.7%
19.44分	25.4%
19.85分	42.5%
20.71分	7.3%

圖 2

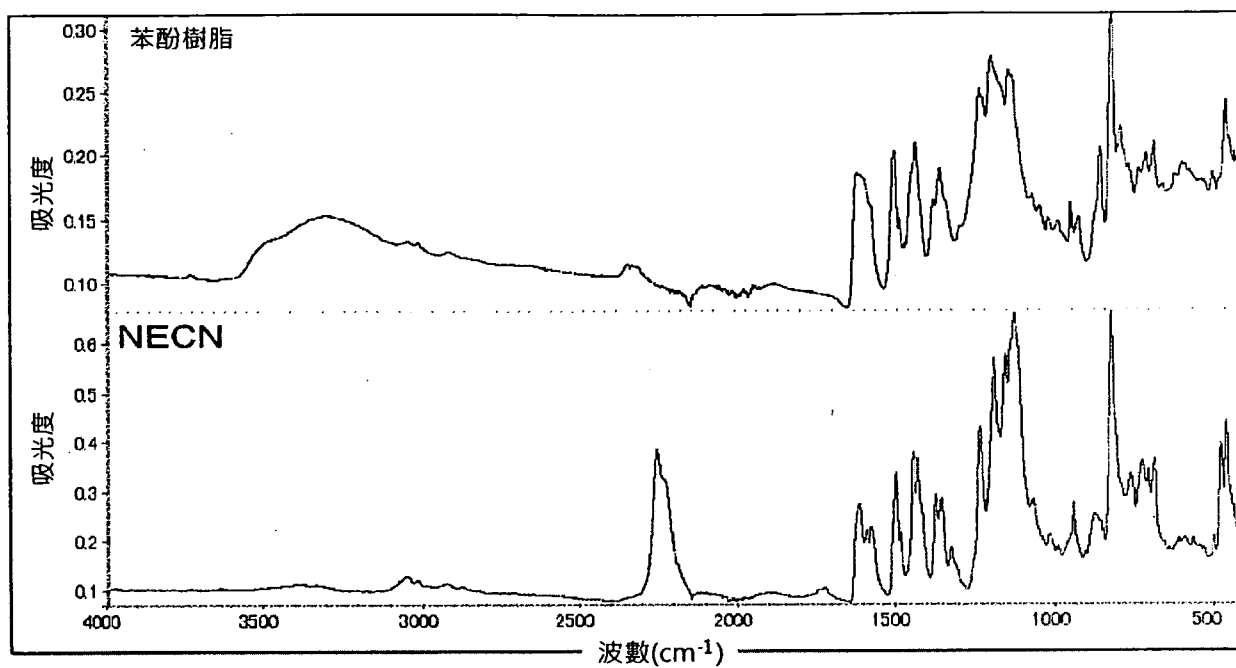
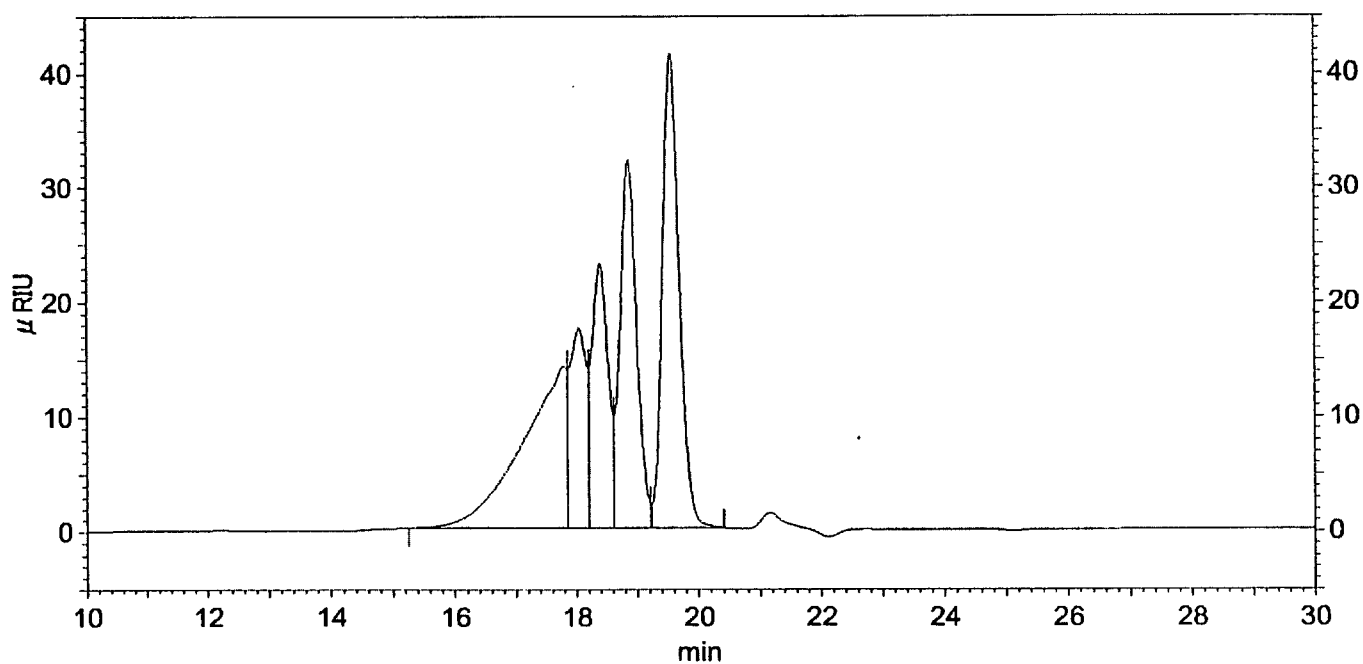
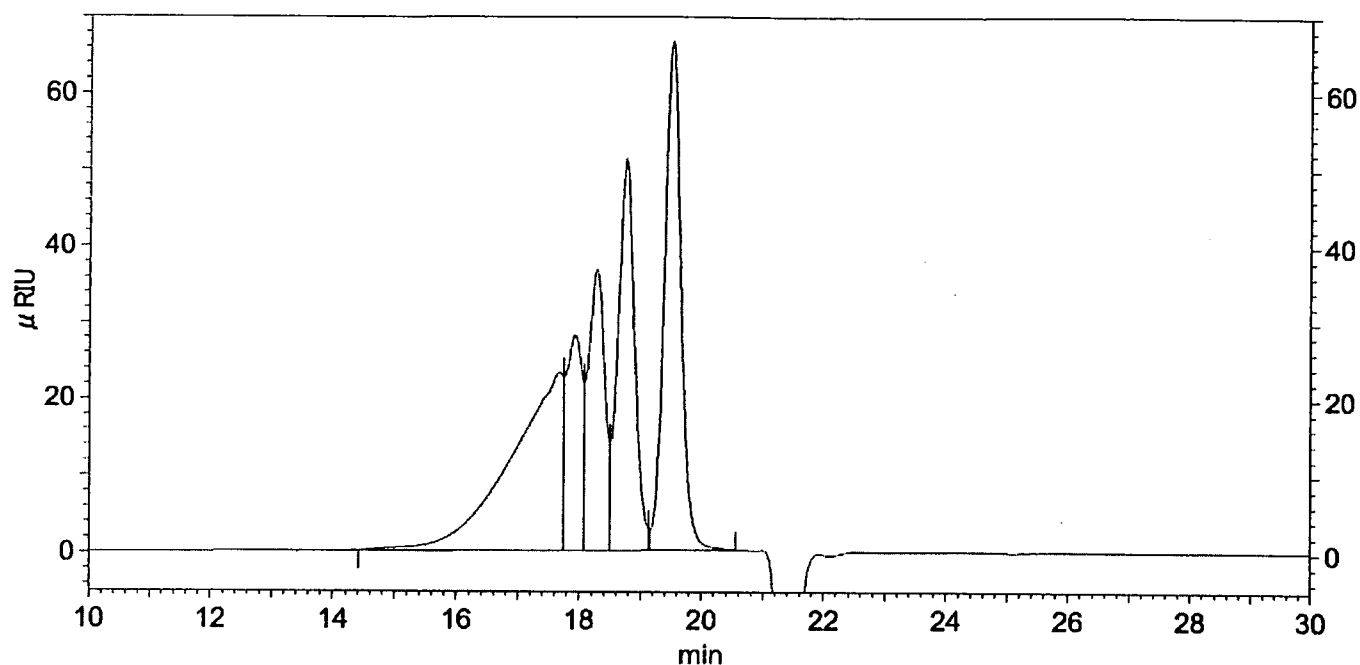


圖 3



保持時間	面積 %
17.6分	24.9%
18.0分	11.3%
18.3分	15.0%
18.8分	21.3%
19.5分	27.5%

圖 4



保持時間	面積 %
17.6分	28.3%
17.9分	10.5%
18.2分	14.5%
18.7分	20.3%
19.5分	26.5%

圖 5

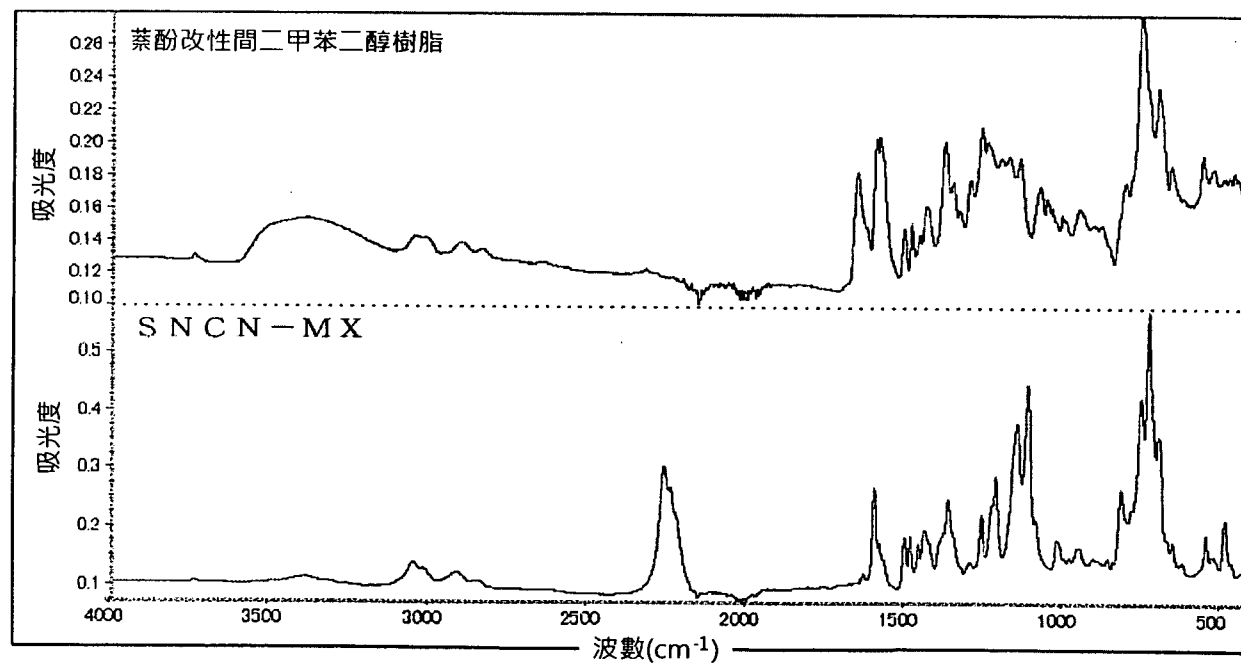


圖 6

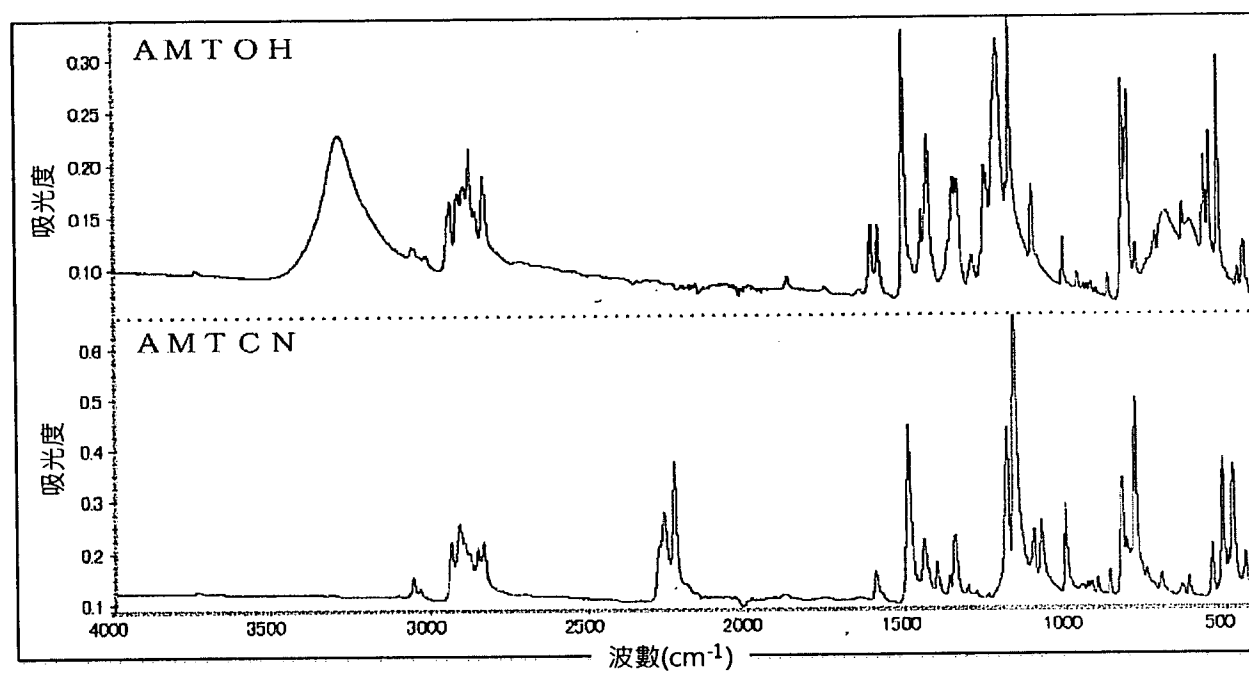


圖 7