



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118591575 A

(43) 申请公布日 2024. 09. 03

(21) 申请号 202380019775.0

(22) 申请日 2023.03.16

(30) 优先权数据

2022-050334 2022.03.25 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.07.31

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/010318 2023.03.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/182141 JA 2023.09.28

(71) 申请人 中央硝子株式会社

地址 日本山口市

(72) 发明人 铃木聪太 细井健史

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002

专利代理师 田凌宇 谢顺星

(51) Int. Cl.

C08G 59/10 (2006.01)

C07D 301/27 (2006.01)

C07D 303/36 (2006.01)

C08G 59/32 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

C08K 7/02 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

C09K 3/10 (2006.01)

H01L 23/29 (2006.01)

H01L 23/31 (2006.01)

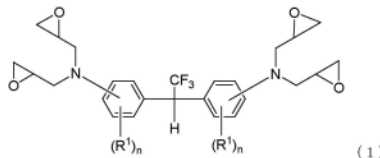
权利要求书2页 说明书19页

(54) 发明名称

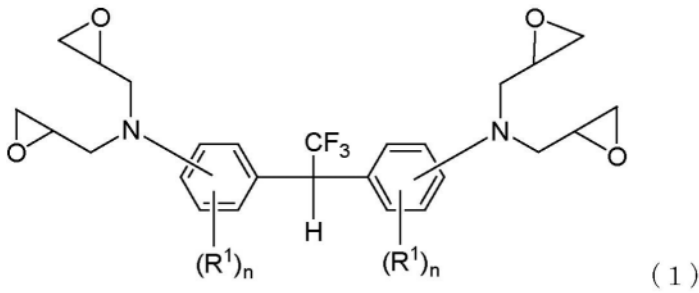
环氧化合物、环氧树脂、环氧树脂组合物、固化物、预浸料、纤维增强复合材料及它们的制造方法、密封材料、半导体装置、密封半导体元件的方法以及用作密封材料的方法

(57) 摘要

本发明提供一种缩水甘油胺型的含氟环氧化合物。本公开涉及一种通式(1)所表示的含氟环氧化合物。通式(1)中,n分别独立地为0~4的整数,R<sup>1</sup>分别独立地表示一价取代基,且R<sup>1</sup>为选自自由卤素原子、烷基、烷氧基、卤代烷氧基、芳基组成的组中的一种。

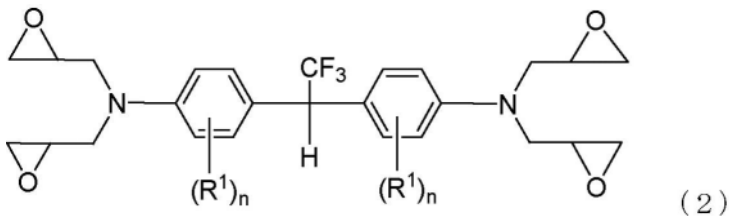


1. 一种含氟环氧化合物,其由通式(1)表示,  
[化学式1]



其中,通式(1)中,n分别独立地为0~4的整数, $R^1$ 分别独立地表示一价取代基,且 $R^1$ 为选自自由卤素原子、烷基、烷氧基、卤代烷氧基、芳基组成的组中的一种。

2. 根据权利要求1所述的含氟环氧化合物,其为通式(2)所表示的含氟环氧化合物,  
[化学式2]



其中,通式(2)中,n分别独立地为0~4的整数, $R^1$ 分别独立地表示一价取代基,且 $R^1$ 为选自自由卤素原子、烷基、烷氧基、卤代烷氧基、芳基组成的组中的一种。

3. 一种含氟环氧树脂,其为包含制备权利要求1或权利要求2所述的含氟环氧化合物时的副产物或未反应物的含氟环氧树脂,

以高效液相色谱测定中的面积比率计,所述含氟环氧树脂以50%以上的比例含有权利要求1或权利要求2所述的含氟环氧化合物。

4. 一种含氟环氧树脂组合物,其特征在于,其包含权利要求1或权利要求2所述的含氟环氧化合物与固化剂。

5. 一种固化物,其特征在于,其通过将权利要求4所述的含氟环氧树脂组合物固化而成。

6. 一种预浸料,其特征在于,其由已浸渗至增强纤维内的权利要求4所述的含氟环氧树脂组合物形成。

7. 一种纤维增强复合材料,其通过包含权利要求5所述的固化物与增强纤维而成。

8. 一种预浸料的制造方法,其特征在于,使权利要求4所述的含氟环氧树脂组合物浸渗至增强纤维内。

9. 一种纤维增强复合材料的制造方法,其特征在于,使权利要求6所述的预浸料固化。

10. 一种纤维增强复合材料的制造方法,其特征在于,将权利要求4所述的含氟环氧树脂组合物浸渗至增强纤维内并使其固化。

11. 一种密封材料,其通过包含权利要求5所述的固化物而成。

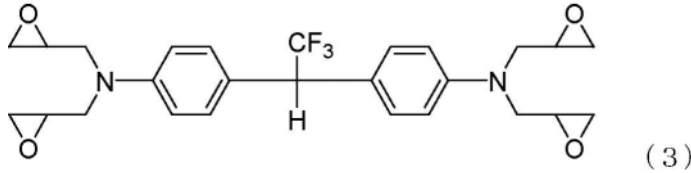
12. 一种半导体装置,其为至少具备半导体元件的半导体装置,所述半导体装置利用权利要求5所述的固化物密封了半导体元件。

13. 一种密封半导体元件的方法,其中,使权利要求4所述的含氟环氧树脂组合物固化,

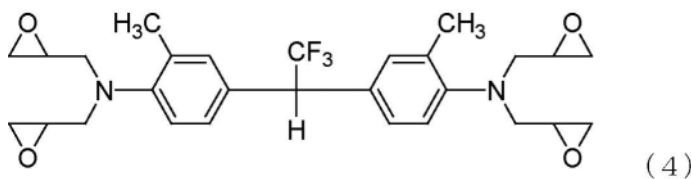
从而密封半导体元件。

14. 一种将权利要求4所述的含氟环氧树脂组合物用作密封材料的方法,其中,使权利要求4所述的含氟环氧树脂组合物固化,从而用作密封材料。

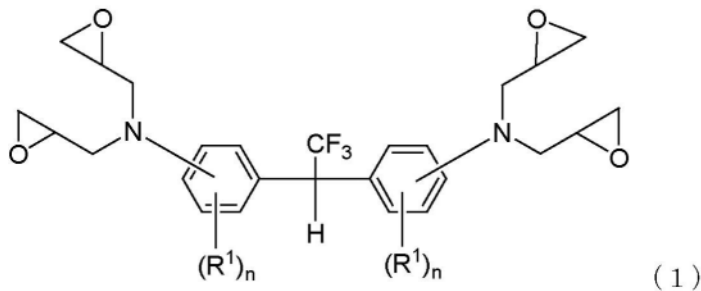
15. 一种通式(3)所表示的1,1,1-三氟-2,2-双(4-二缩水甘油基氨基苯基)乙烷,  
[化学式3]



16. 一种通式(4)所表示的1,1,1-三氟-2,2-双(3-甲基-4-二缩水甘油基氨基苯基)乙烷,  
[化学式4]

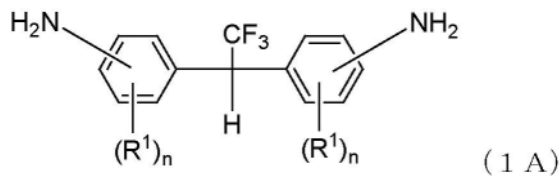


17. 一种含氟环氧化合物的制备方法,其为通式(1)所表示的含氟环氧化合物的制备方法,其包含使通式(1A)所表示的芳香族二胺化合物与表卤代醇反应的工序,  
[化学式5]



其中,通式(1)中,n分别独立地为0~4的整数, $R^1$ 分别独立地表示一价取代基,且 $R^1$ 为选自由卤素原子、烷基、烷氧基、卤代烷氧基、芳基组成的组中的一种,

[化学式6]



其中,通式(1A)中,n分别独立地为0~4的整数, $R^1$ 分别独立地表示一价取代基,且 $R^1$ 为选自由卤素原子、烷基、烷氧基、卤代烷氧基、芳基组成的组中的一种。

## 环氧化合物、环氧树脂、环氧树脂组合物、固化物、预浸料、纤维增强复合材料及它们的制造方法、密封材料、半导体装置、密封半导体元件的方法以及用作密封材料的方法

### 技术领域

[0001] 本公开涉及环氧化合物、环氧树脂、环氧树脂组合物、固化物、预浸料、纤维增强复合材料及它们的制造方法、密封材料、半导体装置、密封半导体元件的方法以及用作密封材料的方法。若进一步详细说明,则涉及具有新型的含氟骨架的环氧化合物、含有该环氧化合物的环氧树脂、包含该环氧化合物而成的环氧树脂组合物、该环氧树脂组合物固化而成的固化物、包含该环氧树脂组合物的预浸料、使用了该环氧树脂组合物的密封半导体元件的方法及用作密封材料的方法、包含该固化物的纤维增强复合材料、密封材料及半导体装置。

### 背景技术

[0002] 包含增强纤维及基质树脂的纤维增强复合材料(以下有时记载为FRP)由于具有强度及刚性等优异的力学特性,因此被广泛地用作电气·电子设备构件、航空器构件、航天器构件、汽车构件、铁路车辆构件、船舶构件、体育器材构件。FRP通常通过各种各样的方法制作,但在这些方法中,将以未固化基质树脂浸渗的增强纤维用作预浸料的方法得到广泛实践。在该方法中,经层叠的预浸料片被加热而形成复合材料。作为使用于预浸料用的基质树脂,在大部分情况下会使用具有耐热性、尺寸稳定性及耐化学性优异的特性的环氧树脂。其中,就提高树脂的机械物性的目的而言,已提案有使用多官能度环氧树脂。例如,使用将二氨基二苯基砜用作固化剂、将N,N,N',N'-四缩水甘油基-4,4'-二氨基二苯基甲烷作为基质树脂的树脂组合物,即包含缩水甘油胺型的环氧化合物的组合物。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:韩国专利第10-2015-0037376号公报

[0006] 专利文献2:日本特开2009-237018号公报

### 发明内容

[0007] (一)要解决的技术问题

[0008] 然而,至今通用的所述树脂组合物的反应性不足,需要较为长期的固化时间。简言之,这意味着受到特定的成型工艺及生产率的限定。

[0009] 像这样,从固化时间的角度出发,缩水甘油胺型的环氧树脂需要进行改善,但作为缩水甘油胺型的含氟环氧树脂的例子,仅已知专利文献1、2中的例子。通过缩水甘油胺型的含氟环氧树脂获得的特性在预浸料、纤维增强复合材料、密封材料的领域中尤其令人深感兴趣。

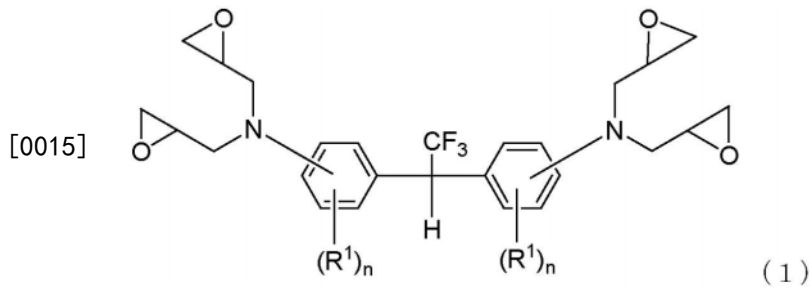
[0010] 本公开的目的在于提供一种缩水甘油胺型的含氟环氧化合物。此外,本公开的进一步的目的在于提供利用该含氟环氧化合物的含氟环氧树脂组合物、固化物、预浸料、纤维增强复合材料、密封材料及半导体装置。

[0011] (二)技术方案

[0012] 本申请的发明人通过研究,完成了以下所提供的公开内容。

[0013] [1]一种含氟环氧化合物,其由通式(1)表示,

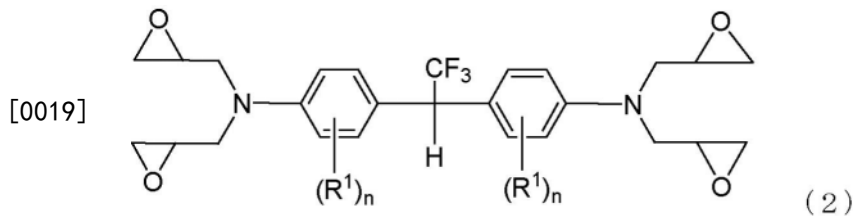
[0014] [化学式1]



[0016] 其中,通式(1)中,n分别独立地为0~4的整数, $R^1$ 分别独立地表示一价取代基,且 $R^1$ 为选自由卤素原子、烷基、烷氧基、卤代烷氧基、芳基组成的组中的一种。

[0017] [2]根据[1]所述的含氟环氧化合物,其为通式(2)所表示的含氟环氧化合物,

[0018] [化学式2]



[0020] 其中,通式(2)中,n分别独立地为0~4的整数, $R^1$ 分别独立地表示一价取代基,且 $R^1$ 为选自由卤素原子、烷基、烷氧基、卤代烷氧基、芳基组成的组中的一种。

[0021] [3]一种含氟环氧树脂,其为包含制备[1]或[2]所述的含氟环氧化合物时的副产物或未反应物的含氟环氧树脂,

[0022] 以高效液相色谱法测定中的面积比率计,所述含氟环氧树脂以50%以上的比例含有[1]或[2]所述的含氟环氧化合物。

[0023] [4]一种含氟环氧树脂组合物,其特征在于,其包含[1]或[2]所述的含氟环氧化合物或者[3]所述的含氟环氧树脂与固化剂。

[0024] [5]一种固化物,其特征在于,其通过将[4]所述的含氟环氧树脂组合物固化而成。

[0025] [6]一种预浸料,其特征在于,其由已浸渗至增强纤维内的[4]所述的含氟环氧树脂组合物形成。

[0026] [7]一种纤维增强复合材料,其通过包含[5]所述的固化物与增强纤维而成。

[0027] [8]一种预浸料的制造方法,其特征在于,使[4]所述的含氟环氧树脂组合物浸渗至增强纤维内。

[0028] [9]一种纤维增强复合材料的制造方法,其特征在于,使[6]所述的预浸料固化。

[0029] [10]一种纤维增强复合材料的制造方法,其特征在于,将[4]所述的含氟环氧树脂组合物浸渗至增强纤维内并使其固化。

[0030] [11]一种密封材料,其通过包含[5]所述的固化物而成。

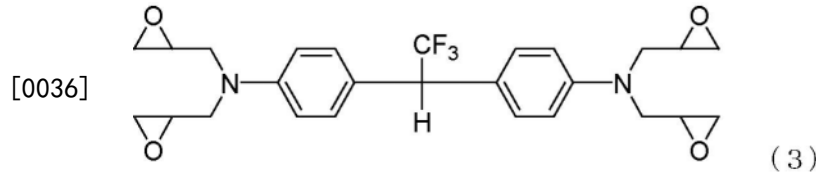
[0031] [12]一种半导体装置,其为至少具备半导体元件的半导体装置,其利用[5]所述的固化物密封了半导体元件。

[0032] [13]一种密封半导体元件的方法,其中,使[4]所述的含氟环氧树脂组合物固化,从而密封半导体元件。

[0033] [14]一种将[4]所述的含氟环氧树脂组合物用作密封材料的方法,其中,使[4]所述的含氟环氧树脂组合物固化,从而用作密封材料。

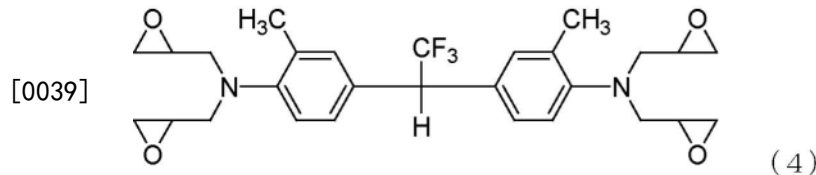
[0034] [15]一种通式(3)所表示的1,1,1-三氟-2,2-双(4-二缩水甘油基氨基苯基)乙烷。

[0035] [化学式3]



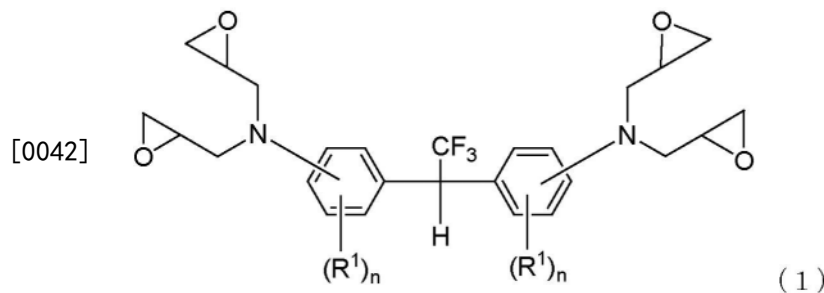
[0037] [16]一种通式(4)所表示的1,1,1-三氟-2,2-双(3-甲基-4-二缩水甘油基氨基苯基)乙烷。

[0038] [化学式4]



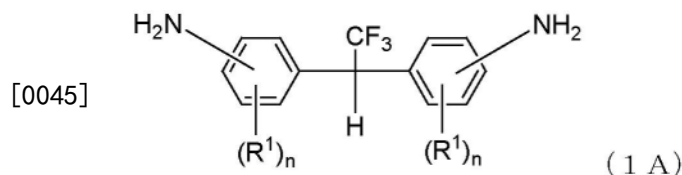
[0040] [17]一种含氟环氧化合物的制备方法,其为通式(1)所表示的含氟环氧化合物的制备方法,其包含使通式(1A)所表示的芳香族二胺化合物与表卤代醇反应的工序,

[0041] [化学式5]



[0043] 其中,通式(1)中,n分别独立地为0~4的整数,R<sup>1</sup>分别独立地表示一价取代基,且R<sup>1</sup>为选自由卤素原子、烷基、烷氧基、卤代烷氧基、芳基组成的组中的一种,

[0044] [化学式6]



[0046] 其中,通式(1A)中,n分别独立地为0~4的整数,R<sup>1</sup>分别独立地表示一价取代基,且R<sup>1</sup>为选自由卤素原子、烷基、烷氧基、卤代烷氧基、芳基组成的组中的一种。

[0047] (三)有益效果

[0048] 通过本公开的实施方案,可提供新型的含氟环氧化合物。此外,通过本公开的实施方案,可提供利用该含氟环氧化合物的含氟环氧树脂组合物、固化物、预浸料、纤维增强复合材料、密封材料及半导体装置。

## 具体实施方式

[0049] 以下,详细说明本公开的实施方案。

[0050] 在本说明书中,在没有特别说明的情况下,数值范围的说明中的“X~Y”的表述表示X以上且Y以下。例如,“1~5质量%”是指“1质量%以上且5质量%以下”。

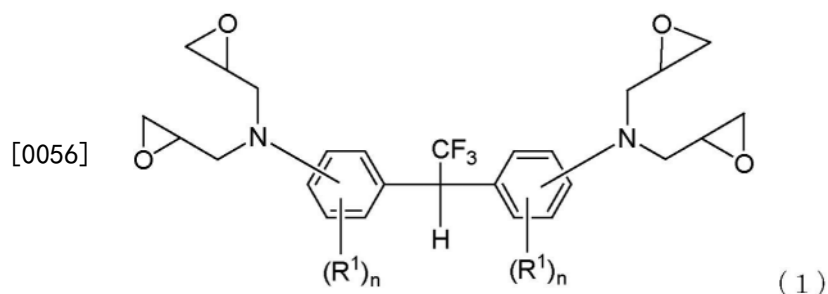
[0051] 在本说明书中的基团(原子团)的表述中,未记载经取代或未经取代的表述既包含不具有取代基的情况,也包含具有取代基的情况。例如,“烷基”不仅包含不具有取代基的烷基(未经取代的烷基),还包含具有取代基的烷基(经取代的烷基)。

[0052] 此外,在本说明书中,含氟环氧化合物是指由各化学式表示的化合物本身。此外,含氟环氧树脂是指含有该环氧化合物的混合物。即,含氟环氧树脂包含制备含氟环氧化合物时的各种副产物或未反应物。含氟环氧树脂组合物是指至少包含含氟环氧化合物与其固化剂的未固化至半固化状态的组合物。树脂固化物(也记载为固化物)是指含氟环氧树脂组合物进行固化反应而获得的固化体。

[0053] <含氟环氧化合物>

[0054] 本公开的环境氧化合物为通式(1)所表示的含氟环氧化合物。该含氟环氧化合物的特征在于,具有“在至少一个芳香环中,存在1,1,1-三氟-2,2-乙二基(表示-C(CF<sub>3</sub>)H-基)与二缩水甘油基氨基”的结构。本申请的发明人推测,起因于由1,1,1-三氟-2,2-乙二基的非对称结构产生的树脂固化物的特异的立体结构,树脂固化物的耐热性及尺寸稳定性会变高。此外,本申请的发明人推测,起因于1,1,1-三氟-2,2-乙二基的非对称结构,变得能够在更短时间内固化。如此,由于在通式(1)所表示的含氟环氧化合物中,特征在于1,1,1-三氟-2,2-乙二基的非对称结构,因此无论取代基的位置、R<sup>1</sup>的种类或数量如何,均可获得耐热性及尺寸稳定性优异的树脂固化物,此外,变得能够在更短时间内固化。

[0055] [化学式7]



[0057] 其中,通式(1)中,n分别独立地为0~4的整数,R<sup>1</sup>分别独立地表示一价取代基,且R<sup>1</sup>为选自卤素原子、烷基、烷氧基、卤代烷氧基、芳基组成的组中的一种。

[0058] 作为n,优选为0~3,更优选为0~2,进一步优选为0~1。

[0059] R<sup>1</sup>的卤素原子没有限定,但优选氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。

[0060] R<sup>1</sup>的烷基没有限定,但优选碳原子数为1~6(优选为1~3)的直链或支链烷基,其中,优选正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正丙基、异丙基、乙基及甲基,特别优选乙基与甲基。R<sup>1</sup>的烷氧基没有限定,但优选碳原子数为1~6的直链或支链烷氧基,其中,优选正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、正丙氧基、异丙氧基、乙氧基及甲氧基,特别优选乙氧基与甲氧基。R<sup>1</sup>的烷基或烷氧基也可在其任意的碳上以任意数量且以任意组合取代有例如卤素原子、烷氧基及卤代烷氧基。R<sup>1</sup>的烷基或烷氧基优选不具有取代基。进一步,当通式(1)中的R<sup>1</sup>的数量为2个以上时,2个以上的R<sup>1</sup>也可连接而形成饱和或不饱和的单环或多环的碳原子数

为3~10的环式基团。

[0061]  $R^1$ 的卤代烷氧基没有限定,但优选二氟甲氧基、三氟甲氧基、四氟乙氧基及2,2,2-三氟乙氧基,特别优选三氟甲氧基与2,2,2-三氟乙氧基。

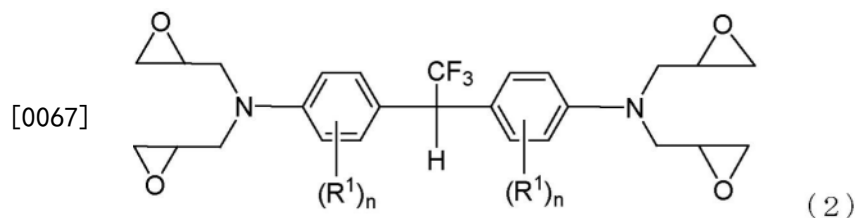
[0062]  $R^1$ 的芳基没有限定,但优选苯基、甲苯基、二甲苯基、1-萘基及2-萘基,特别优选苯基。

[0063] 作为 $R^1$ ,优选碳原子数为1~6的直链或支链烷基。此外,当通式(1)中的 $R^1$ 的数量为2个以上时,也优选所有 $R^1$ 为相同的基团。

[0064] 也优选通式(1)所表示的含氟环氧化合物以1,1,1-三氟-2,2-乙二基(表示 $-(CF_3)_2H$ -基)为轴左右对称。具体而言,在通式(1)中的位于1,1,1-三氟-2,2-乙二基(表示 $-(CF_3)_2H$ -基)的右侧的芳香环与位于左侧的芳香环中,优选所具有的取代基的种类、数量、各个具有取代基的位置相同(左右对称)。

[0065] 在上述的通式(1)所表示的化合物的中,特别优选下述的通式(2)所表示的含氟环氧化合物。

[0066] [化学式8]



[0068] 其中,通式(2)中, $n$ 分别独立地为0~4的整数, $R^1$ 分别独立地表示一价取代基,且 $R^1$ 为选自自由卤素原子、烷基、烷氧基、卤代烷氧基、芳基组成的组中的一种。

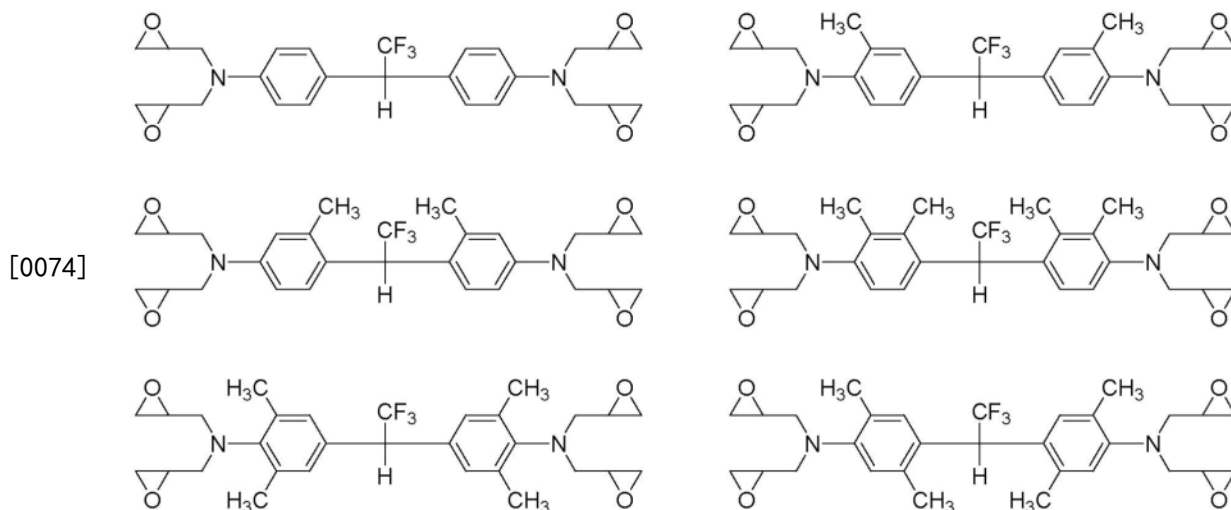
[0069] 通式(2)中的 $n$ 、 $R^1$ 与通式(1)中的 $n$ 、 $R^1$ 相同,其优选形态也相同。即,由于通式(1)所表示的化合物中,具有二缩水甘油基氨基的位置经特定的化合物属于通式(2)所表示的化合物,因此通式(2)所表示的化合物的具有二缩水甘油基氨基的位置以外的形态与通式(1)所表示的化合物相同,其优选形态也相同。

[0070] 从快速固化性的角度出发,本公开的含氟环氧化合物在150°C下的黏度优选小于200mPa·s,更优选小于150mPa·s,特别优选小于100mPa·s,下限并无特别限定。

[0071] 在本说明书中,环氧化合物在150°C下的黏度可通过实施例所记载的方法来测定。

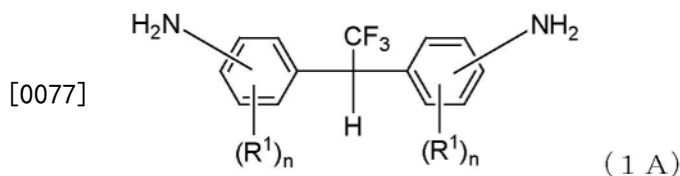
[0072] 作为这种含氟环氧化合物的合适的例子,可例示出以下化合物。其中,优选所述通式(3)所表示的1,1,1-三氟-2,2-双(4-二缩水甘油基氨基苯基)乙烷、所述通式(4)所表示的1,1,1-三氟-2,2-双(3-甲基-4-二缩水甘油基氨基苯基)乙烷。

[0073] [化学式9]



[0075] 所述含氟环氧化合物无论以何种方法合成皆可,例如,可通过使下述通式(1A)所表示的含氟芳香族二胺化合物与表氯醇等表卤代醇反应而得到四卤代醇后,使用碱性化合物进行环化反应来得到。

[0076] [化学式10]

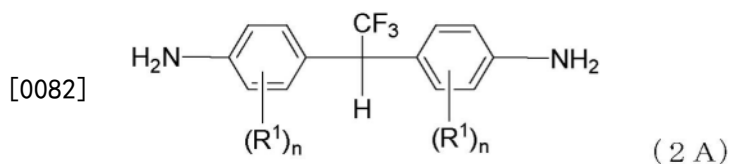


[0078] 其中,通式(1A)中,n分别独立地为0~4的整数, $R^1$ 分别独立地表示一价取代基,且 $R^1$ 为选自自由卤素原子、烷基、烷氧基、卤代烷氧基、芳基组成的组中的一种。

[0079] 通式(1A)中的n、 $R^1$ 与通式(1)中的n、 $R^1$ 相同,其优选形态也相同。

[0080] 上述通式(1A)所表示的化合物中,特别优选下述通式(2A)所表示的含氟芳香族二胺化合物。

[0081] [化学式11]

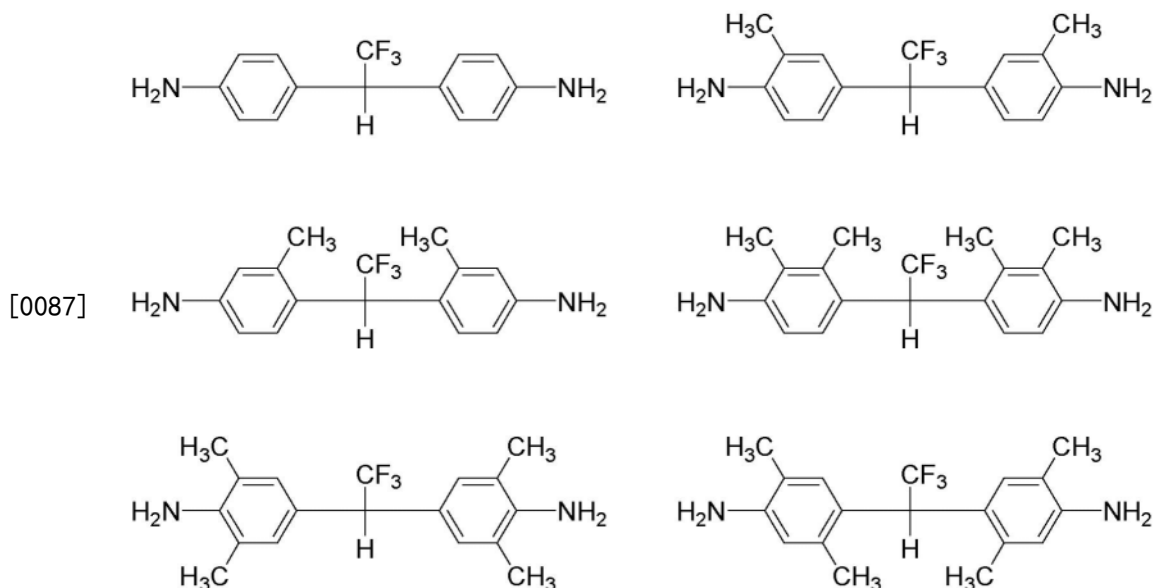


[0083] 其中,通式(2A)中,n分别独立地为0~4的整数, $R^1$ 分别独立地表示一价取代基,且 $R^1$ 为选自自由卤素原子、烷基、烷氧基、卤代烷氧基、芳基组成的组中的一种。

[0084] 通式(2A)中的n、 $R^1$ 与通式(1)中的n、 $R^1$ 相同,其优选形态也相同。

[0085] 通式(2A)所表示的含氟芳香族二胺化合物例如可以参考W02020-162411号公报所记载的方法来制备。以下示出在性能、成本方面特别优选用作通式(2A)所表示的含氟芳香族二胺化合物的化合物。

[0086] [化学式12]



[0088] 相对于通式 (2A) 所表示的含氟芳香族二胺的氨基 1mol, 使用于反应的表卤代醇 (典型的为表氯醇或表溴醇) 的量优选为 0.1~100mol, 更优选为 1.0~75mol, 进一步优选为 2.0~50mol。

[0089] 作为使用于反应的碱, 通常可列举出碱金属氢氧化物、碱金属醇盐、碱金属的碳酸盐等。具体而言, 可列举出氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、甲醇钠、甲醇钾、甲醇锂、乙醇钠、乙醇钾、乙醇锂、丁醇钠、丁醇钾、丁醇锂、碳酸钠、碳酸钾、碳酸锂等。上述碱中, 可仅使用 1 种, 也可同时使用 2 种以上。作为反应中的优选形态, 通常通过将作为碱的氢氧化钠或氢氧化钾等碱金属氢氧化物以固体或水溶液的状态加入至反应体系, 从而将反应体系制成“碱条件”。相对于通式 (2A) 所表示的含氟芳香族二胺的氨基 1mol, 碱的添加量优选为 0.1~100mol, 更优选为 2.0~50mol。

[0090] 反应可在常压 (0.1MPa; 绝对压力) 或减压下进行。通常, 在为常压下的反应的情况下, 反应温度为 20~150℃, 在为减压下的反应的情况下, 反应温度为 30~80℃。

[0091] 在反应中, 根据所需, 通过以下方法来脱水: 保持规定的温度, 同时使反应液共沸, 将对挥发的蒸气进行冷却而得到的冷凝液的有机相/水相分离取出, 使排除了水相的有机相回到反应体系。对于碱金属氢氧化物的添加, 为了抑制急剧的反应, 通常会耗费 0.1~10 小时逐步少量断续或连续地向反应体系中添加碱金属氢氧化物。总反应时间通常为 1~15 小时。

[0092] 对于反应, 优选使用核磁共振装置 (NMR) 或液相层析仪 (LC) 等分析设备, 将确认到反应转换率达到规定值的时间点定为反应的终点。

[0093] 优选在反应结束后将不溶性的副产物盐滤除或通过水洗来去除。然后, 优选将未反应的表卤代醇减压蒸馏而清除。由此, 可得到目标的含氟环氧化合物。

[0094] 在反应中, 也可使用四丁基硫酸氢铵、四甲基氯化铵、四乙基溴化铵等叔铵盐; 苄基二甲胺、2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚等叔胺; 2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑等咪唑类; 碘化乙基三苯磷等磷盐; 三苯基磷等磷类等催化剂。

[0095] 此外, 在反应中, 也可使用乙醇、异丙醇等醇类; 丙酮、甲基乙基酮等酮类; 二噁烷、乙二醇二甲醚等醚类; 甲氧基丙醇等二醇醚类; 二甲亚砜、二甲基甲酰胺等非质子极性溶

剂等非活性的有机溶剂。这些有机溶剂可仅使用1种,也可混合使用2种以上。

[0096] 与不在本公开的范围内的公知的含氟环氧化合物相比,本公开的含氟环氧化合物具有能够以良好的产率制备、副产物及未反应物少这样的特点。至于其理由,可推测其原因在于:通式(2A)所表示的含氟芳香族二胺化合物的过度的刚性化因包含非对称的(-C(CF<sub>3</sub>)H-基)而受到抑制;以及适度的氟原子的含量。

[0097] <含氟环氧树脂>

[0098] 所述通式(1)或(2)所表示的含氟环氧化合物在合成后并非必须分离,也可以包含制备所述通式(1)或(2)所表示的含氟环氧化合物时的副产物或未反应物的含氟环氧树脂的形式使用。本公开的含氟环氧树脂为以高效液相层析法(HPLC)测定中的面积比率计,以50%以上的比例含有所述通式(1)所表示的含氟环氧化合物的含氟环氧树脂。以HPLC测定中的面积比率计,本公开的含氟环氧树脂优选以60%以上的比例含有所述通式(1)所表示的含氟环氧化合物,进一步优选含有70%以上。通过以50%以上的比例含有,能够提高耐热性及机械强度。此外,以HPLC测定中的面积比率计,本公开的含氟环氧树脂优选以99.99%以下的比例含有所述通式(1)所表示的含氟环氧化合物。

[0099] 在本说明书中,含氟环氧树脂的HPLC测定中的所述通式(1)所表示的含氟环氧化合物的面积比率通过实施例所记载的方法来测定。

[0100] 从快速固化性的角度出发,本公开的含氟环氧树脂在150℃下的黏度优选小于200mPa·s,更优选小于150mPa·s,特别优选小于100mPa·s,下限并无特别限定。

[0101] 在本说明书中,含氟环氧树脂在150℃下的黏度通过实施例所记载的方法来测定。

[0102] <含氟环氧树脂组合物>

[0103] 本公开的含氟环氧树脂组合物为至少包含本公开的含氟环氧化合物与固化剂而成的未固化至半固化状态的组合物。除此以外,本公开的含氟环氧树脂组合物也可包含热固性树脂、热塑性树脂、其他添加剂。此外,本公开的含氟环氧树脂组合物在被固化时同时有含氟环氧化合物与固化剂即可。根据所使用的成型方法,可预先制备包含含氟环氧化合物与固化剂的组合物,也可分开制备包含含氟环氧化合物的组合物与包含固化剂的组合物并在例如成型模具内等混合。另外,本公开的含氟环氧树脂组合物所含有的含氟环氧化合物当然也可以为含有杂质的含氟环氧树脂。此外,当然本公开的含氟环氧化合物、本公开的含氟环氧树脂可单独使用,也可同时使用2种以上。

[0104] 本公开的含氟环氧树脂组合物的黏度根据成型方法适当调整即可,但在例如制成预浸料使用的情况下,150℃下的黏度优选小于2000mPa·s,更优选为0.001~1000mPa·s。在超过2000mPa·s的情况下,操作性有时会下降。此外,使用150℃下的黏度超过2000mPa·s的含氟环氧树脂组合物制作预浸料时,变得容易在预浸料中产生未浸渗部分。其结果,变得容易在所得到的纤维增强复合材料中形成空隙(void)等。

[0105] 在本说明书中,含氟环氧树脂组合物在150℃下的黏度通过实施例所记载的方法来测定。

[0106] 本公开的含氟环氧树脂组合物中的所述通式(1)所表示的含氟环氧化合物(本公开的含氟环氧树脂)的含有比例优选为10~90质量%,更优选为15~80质量%,进一步优选为20~70质量%。在小于10质量%的情况下,该树脂组合物的操作性有时会恶化,或者所得到的固化物的强度或耐热性有时会下降。在多于90质量%的情况下,与固化剂的摩尔平衡有时会变

得不适当,固化物的力学物性等各种特性有时会下降。

[0107] 本公开的含氟环氧树脂组合物所使用的固化剂并无特别限定,为使环氧树脂固化的公知的固化剂。作为固化剂,只要为使环氧树脂固化的物质即可,可根据使用目的等适当选择。例如,胺系固化剂适合于环氧树脂组合物的固化。胺系固化剂为在分子内至少具有1个氮原子且可为了固化而与环氧树脂中的环氧基反应的化合物。适合作为胺系固化剂的种类例如为二氨基二苯基砒。适当的二氨基二苯基砒的具体实例没有限定,但可列举出4,4'-二氨基二苯基砒(4,4'-DDS)及3,3'-二氨基二苯基砒(3,3'-DDS)及它们的组合。固化剂可单独使用,也可同时使用2种以上。

[0108] 含氟环氧树脂组合物所包含的固化剂的量为适合于使掺合在含氟环氧树脂组合物中的所有环氧树脂固化的量,可根据所使用的环氧树脂或固化剂的种类来适当调节。例如,在使用胺系固化剂的情况下,相对于所有环氧树脂量100质量份,优选为25~65质量份,更优选为35~55质量份。在小于25质量份或大于65质量份的情况下,含氟环氧树脂组合物的固化有时会变得不充分,容易使固化树脂的物性降低。

[0109] 本公开的含氟环氧树脂组合物将所述含氟环氧化合物与其固化剂作为必需,但也可包含其他成分。其他成分可单独使用,也可同时使用2种以上。

[0110] 本公开的含氟环氧树脂组合物将所述通式(1)所表示的含氟环氧化合物作为必需,但也可包含本公开的含氟环氧化合物以外的其他环氧树脂。作为其他环氧树脂,可使用以往公知的环氧树脂。具体而言,优选含有芳香族基团的环氧树脂,优选含有缩水甘油胺结构、缩水甘油醚结构中的任意一种的环氧树脂。此外,也可优选使用脂环族环氧树脂。当同时使用通式(1)所表示的含氟环氧化合物与其他环氧树脂时,含氟环氧树脂组合物所包含的所有环氧树脂中通式(1)所表示的含氟环氧化合物所占的含有比例优选为20质量%以上,更优选为50质量%以上,进一步优选为60~100质量%。

[0111] 作为含有缩水甘油胺结构的环氧树脂,可例示出四缩水甘油基二氨基二苯甲烷、N,N,0-三缩水甘油基对氨基苯酚、N,N,0-三缩水甘油基间氨基苯酚、N,N,0-三缩水甘油基-3-甲基-4-氨基苯酚、三缩水甘油基氨基甲酚的各种异构体等。

[0112] 另一方面,作为含有缩水甘油醚结构的环氧树脂,可例示出双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂。此外,这些环氧树脂也可根据需要在芳香环结构或脂环式结构中具有非反应性取代基。作为非反应性取代基,可例示出甲基、乙基、异丙基等烷基、苯基等芳香族基团,或者烷氧基、芳烷基、氟、氯或溴等卤基等。

[0113] 本公开的含氟环氧树脂组合物也可包含热塑性树脂。作为热塑性树脂,可列举出环氧树脂可溶性热塑性树脂与环氧树脂不溶性热塑性树脂。环氧树脂可溶性热塑性树脂为在对FRP进行成型的温度或其以下的温度下,可部分或全部溶解于环氧树脂的热塑性树脂。另一方面,环氧树脂不溶性热塑性树脂为在对FRP进行成型的温度或其以下的温度下,实质上不会溶解于环氧树脂的热塑性树脂。

[0114] 作为环氧树脂可溶性热塑性树脂的具体的例子,可列举出聚醚砒、聚砒、聚醚酰亚胺、聚碳酸酯等。这些环氧树脂可溶性热塑性树脂可单独使用,也可同时使用2种以上。这种环氧树脂可溶性热塑性树脂可提升环氧树脂的固化过程中的溶解稳定性。此外,能够对固化后获得的FRP赋予韧性、耐化学性、耐热性及耐湿热性。

[0115] 作为环氧树脂不溶性热塑性树脂,可例示出聚酰胺、聚缩醛、聚苯醚、聚苯硫醚、聚酯、聚酰胺酰亚胺、聚酰亚胺、聚醚酮、聚醚醚酮、聚萘二甲酸乙二酯、聚醚腈、聚苯并咪唑。其中,聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚酰亚胺的韧性及耐热性高,故而特别优选。聚酰胺或聚酰亚胺的对固化树脂的韧性提升效果优异。这些环氧树脂不溶性热塑性树脂可单独使用,也可同时使用2种以上。此外,还可使用它们的共聚物。

[0116] 环氧树脂组合物所包含的所述热塑性树脂的含量可根据黏度来适当调整。从预浸料的加工性的角度出发,相对于环氧树脂组合物所含有的环氧树脂100质量份,优选为5~60质量份,更优选为10~50质量份,进一步优选为20~40质量份。在小于5质量份的情况下,所得到的FRP的耐冲击性有时会变得不足。若这些热塑性树脂的含量变高,则有时黏度会明显变高,预浸料的操作性会明显恶化。

[0117] 也可在本公开的含氟环氧树脂组合物中掺合导电性颗粒或阻燃剂、无机系填充剂、内部脱模剂。作为导电性颗粒,可例示出:聚乙炔颗粒、聚苯胺颗粒、聚吡咯颗粒、聚噻吩颗粒、聚异硫萘(polyisothianaphthene)颗粒及聚亚乙基二氧噻吩颗粒等导电性聚合物颗粒;碳颗粒;碳纤维颗粒;金属颗粒;用导电性物质包覆由无机材料或有机材料形成的芯材而成的颗粒。作为阻燃剂,可例示出磷系阻燃剂。作为磷系阻燃剂,只要在分子中包含磷原子则没有特别限定,例如可列举出磷酸酯、缩合磷酸酯、磷腈化合物、聚磷酸盐等有机磷化合物或红磷。作为无机系填充材料,例如可列举出硼酸铝、碳酸钙、碳酸硅、氮化硅、钛酸钾、碱性硫酸镁、氧化锌、石墨、硫酸钙、硼酸镁、氧化镁、硅酸盐矿物。特别优选使用硅酸盐矿物。作为内部脱模剂,例如可列举出金属皂类、聚乙烯蜡或棕榈蜡等植物蜡、脂肪酸酯系脱模剂、硅油、动物蜡、氟系非离子表面活性剂。

[0118] 含氟环氧树脂组合物的制备方法并无特别限定,也可使用以往公知的任意一种方法。作为混合温度,可例示出40~150℃的范围。在超过150℃的情况下,有时固化反应会部分进行,向增强纤维基材层内的浸渗性下降,或者所得到的含氟环氧树脂组合物及使用其制造的预浸料的保存稳定性会下降。在小于40℃的情况下,有时环氧树脂组合物的黏度高,实质上变得难以混合。优选为50~120℃的范围。

[0119] 作为混合机械装置,可使用以往公知的装置。作为具体的例子,可列举出:辊磨机、行星式搅拌机、捏合机、挤压机、班伯里密炼机、具备搅拌叶片的混合容器、卧式混合槽等。各成分的混合可在大气中或非活性气体氛围下进行。在于大气中进行混合的情况下,优选温度、湿度经管理的氛围。虽无特别限定,但例如优选在管理为30℃以下的固定温度的温度或相对湿度为50%RH以下的低湿度氛围下混合。

[0120] <固化物>

[0121] 本公开的固化物为将本公开的含氟环氧树脂组合物固化而得到的固化物。固化反应可根据环氧树脂组合物所包含的环氧树脂或固化剂等适当决定,但通常通过在20~250℃下加热0.07小时以上来进行。加热时间也优选为0.13小时以内,但通常的加热时间为0.5小时以上。

[0122] 本公开的固化物的特征在于能够在短时间内固化。其理由不尽明朗,但可推测大概与1,1,1-三氟-2,2-乙二基的非对称结构有关。

[0123] 本公开的固化物的特征在于耐热性高。在此,耐热性可通过各固化物的玻璃化转变温度判断。本公开的固化物的玻璃化转变温度优选为180℃以上,更优选为200℃以上,进

一步优选为220℃以上,特别优选为230℃以上。玻璃化转变温度的上限值并无特别限定,但通常小于300℃。

[0124] 在本说明书中,固化物的玻璃化转变温度通过实施例所记载的方法来测定。

[0125] 本公开的固化物的特征在于尺寸稳定性高。在此,尺寸稳定性可通过各温度下的线膨胀系数判断。本公开的固化物的在玻璃化转变温度以下的25~180℃下的线膨胀系数 $\alpha_1$ 优选为120ppm/℃以下,更优选为80ppm/℃以下。此外,在玻璃化转变温度以上的180~300℃下的线膨胀系数 $\alpha_2$ 优选为200ppm/℃以下,更优选为160ppm/℃以下,进一步优选为130ppm/℃以下。各温度下的线膨胀系数的下限值并无特别限定,但通常为20ppm/℃以上。

[0126] 在本说明书中,固化物的线膨胀系数通过实施例所记载的方法来测定。

[0127] 本公开的固化物的特征在于吸水率低。在此,吸水率是指在25℃、水中的条件下储存72小时后的质量增加率。吸水率优选小于3.0质量%,更优选小于1.0质量%,进一步优选小于0.5质量%。吸水率的下限值并无特别限定,但通常为0.01质量%以上。在吸水率为3.0质量%以上的情况下,尤其是成型为薄板状的固化树脂的强度有时会变得容易下降。

[0128] 在本说明书中,固化物的吸水率通过实施例所记载的方法来测定。

[0129] <预浸料>

[0130] 本公开的预浸料由使本公开的含氟环氧树脂组合物浸渗至增强纤维内而成的物质形成。简言之,本公开的预浸料为在增强纤维的部分或整体浸渗有该含氟环氧树脂组合物的预浸料。以预浸料的总质量为基准,预浸料整体中的含氟环氧树脂组合物的含有比例优选为15~60质量%。在含氟环氧树脂组合物的含有比例小于15质量%的情况下,有时会于所得到的纤维增强复合材料中产生空隙等,使机械物性降低。在含氟环氧树脂组合物的含有比例大于60质量%的情况下,有时由所得到的纤维增强复合材料的增强纤维带来的补强效果会变得不足,实质上机械物性会变低。

[0131] 增强纤维可以为加捻纱、退捻纱或无捻纱等中的任意一种,但退捻纱及无捻纱在纤维增强复合材料中具有优异的成型性,故而优选。进一步,关于增强纤维的形态,可使用纤维方向沿一方向合捻的纤维或机织物。在机织物中,可根据所使用的部位或用途,从平纹织、缎纹织等中自由选择。具体而言,就机械强度或耐久性优异而言,可列举出碳纤维、玻璃纤维、聚芳酰胺纤维、硼纤维、氧化铝纤维、碳化硅纤维等,也可同时使用其中的2种以上。其中,从成型品的强度格外良好的点出发,优选碳纤维,该碳纤维可使用聚丙烯腈系、沥青系、人造丝(rayon)系等各种碳纤维。

[0132] 本公开的预浸料的制造方法只要特征在于使本公开的含氟环氧树脂组合物浸渗至增强纤维内,则没有特别限制,也可采用以往公知的任何方法。具体而言,可优选采用热熔法或溶剂法。

[0133] 热熔法为:将树脂组合物在脱模纸上涂布成薄的膜状而形成树脂组合物膜,将该树脂组合物膜层叠在增强纤维上,并在加压下进行加热,由此使环氧树脂组合物浸渗至增强纤维内的方法。

[0134] 溶剂法为:使用适当的溶剂将环氧树脂组合物制成清漆状,使该清漆浸渗至增强纤维内的方法。

[0135] <纤维增强复合材料(FRP)>

[0136] 本公开的纤维增强复合材料通过包含本公开的固化物与增强纤维而成。纤维增强

复合材料通过使增强纤维与本公开的含氟环氧树脂组合物在复合化的状态下固化来制作。

[0137] 在本公开的纤维增强复合材料中,本公开的固化物及增强纤维的合计含有比例优选为60质量%以上,更优选为80质量%以上,进一步优选为90质量%以上,特别优选为95质量%以上,也可为100质量%。

[0138] 作为使用本公开的含氟环氧树脂组合物得到纤维增强复合材料的方法,并无特别限定,例如可列举出:将构成该含氟环氧树脂组合物的各成分均匀混合而制造清漆,接着,使已将增强纤维沿一方向合捻的单向增强纤维浸渍于所得到的清漆的方法(以拉挤法或纤维缠绕法固化前的状态);或将增强纤维的机织物重叠而安装于凹模,然后,用凸模进行密闭后注入树脂而进行压力浸渗的方法(以RTM法固化前的状态)等。

[0139] 本公开的纤维增强复合材料也可为所述含氟环氧树脂组合物局部存在于纤维的表面附近的形态,并非必须使该含氟环氧树脂组合物浸渗至纤维束的内部。

[0140] 另一方面,作为使用增强纤维与环氧树脂组合物预先经复合化的预浸料制造FRP的方法,可列举出高压釜成型或加压成型等公知的成型方法。

[0141] 本公开的FRP的制造方法只要特征在于使本公开的预浸料固化或者将本公开的含氟环氧树脂组合物浸渗至增强纤维内并使其固化,则无特别限制,也可采用以往公知的任何方法。

[0142] 作为本公开的FRP的制造方法,可优选使用高压釜成型法。高压釜成型法为:在模具的下模依次铺设预浸料及薄膜袋,将该预浸料密封于下模与薄膜袋之间,将由下模与薄膜袋形成的空间制成真空,同时使用高压釜成型装置进行加热加压的方法。关于成型时的条件,优选将升温速度设为1~50℃/分钟,在0.2~0.8MPa、100~180℃下加热及加压30~300分钟。

[0143] 此外,作为本公开的FRP的制造方法,可优选使用加压成型法。基于加压成型法的FRP的制造通过以下方式进行:使用模具,对本公开的预浸料或由本公开的预浸料层叠形成的预制体进行加热加压。模具优选预先加热至固化温度。加压成型时的模具的温度优选为150~200℃。若成型温度为150℃以上,则可充分引发固化反应,可以高生产率获得FRP。此外,若成型温度为200℃以下,则树脂黏度不会变得过低,可抑制模具内的树脂的过度流动。其结果,由于可抑制树脂自模具的流出或纤维的蛇行,因此可得到高质量的FRP。成型时的压力为0.05~2MPa,优选为0.2~2MPa。若压力为0.05MPa以上,则可获得树脂的适度的流动,可防止外观不良或空隙的产生。此外,由于预浸料充分密合于模具,因此可制造良好外观的FRP。若压力为2MPa以下,则由于不会使树脂过分流动,因此所得到的FRP不易发生外观不良。此外,由于不会对模具造成过分的负荷,因此不易发生模具的变形。成型时间优选为1~8小时。

[0144] <密封材料>

[0145] 本公开的密封材料通过包含本公开的固化物而成。本公开的密封材料通过使本公开的含氟环氧树脂组合物固化来制作。本公开的密封材料可用作半导体、发光二极管(LED)的密封材料,其中,可优选地用作半导体的密封材料。此外,本公开的固化物由于显示高耐热性,因此也能够用作功率半导体的密封材料。

[0146] 本公开的密封材料中的本公开的固化物的含有比例优选为60质量%以上,更优选为80质量%以上,进一步优选为90质量%以上,特别优选为95质量%以上,也可为100质量%。

[0147] <半导体装置、密封半导体的方法、用作密封材料的方法>

[0148] 本公开的半导体装置为至少具备半导体元件的半导体装置,其通过利用本公开的含氟环氧树脂组合物的固化物来至少密封该半导体元件而成。本公开的半导体装置中的其他构成并无特别限定,除半导体元件以外,也可具备以往公知的半导体装置构件。作为这种半导体装置构件的一个例子,例如可列举出基底基板、引线布线(lead-out wiring)、线材布线、控制元件、绝缘基板、散热器(heat sink)、导电构件、粘晶材料、焊垫(bonding pad)等。此外,除了半导体元件以外,半导体装置构件的一部分或全部也可被本公开的含氟环氧树脂组合物的固化物密封。

[0149] 功率半导体的封装存在有由JEDEC(半导体标准协会)或JEITA(电子信息技术产业协会)等分类的标准,例如可列举出T0-3、T0-92、T0-220、T0-247、T0-252、T0-262、T0-263、D2等封装标准。作为本公开的半导体装置的封装型态的一个例子,可列举出这些标准,但也可采用其他周知的工业标准。

[0150] 作为本公开的半导体装置的一个例子,例如可列举出日本特开2017-197591号公报的图1所示的半导体装置。另外,日本特开2017-197591号公报的图1所示的结构只是本公开的半导体装置的一个例子,框架的结构、半导体元件的安装结构等可适当变形,此外,可适当追加其他半导体装置构件。

[0151] 本公开的半导体装置例如可通过下述方式制造:通过铸造成型法(cast molding)、压缩成型法或传递成型法,对本公开的含氟环氧树脂组合物进行成型而得到固化物,利用该固化物密封半导体元件。

[0152] 以上叙述了本公开的实施方案,但其只是本公开的示例,可采用上述以外的各种各样的构成。此外,本公开并不受上述实施方案的限定,在可实现本公开的目的的范围中的变形、改良等包含于本公开。

[0153] 实施例

[0154] 基于实施例及比较例,详细说明本公开的实施方案。为慎重起见先言在前,本公开并不仅限于实施例。

[0155] (环氧化合物、其固化物的鉴定及物性·性能评价)

[0156] 首先,叙述实施例及比较例中得到的高分子化合物的鉴定法及物性·性能评价的方法。

[0157] • 环氧化合物的纯度

[0158] 在以下条件下进行高效液相层析法(HPLC)测定,由峰面积分率测定环氧化合物的纯度。

[0159] • 流动相:乙腈/10mM甲酸铵

[0160] • 色谱柱:YMC-Pack(ODS-AM,AM12S0J-1506WT)

[0161] • 色谱柱烘箱温度:40℃

[0162] • 色谱柱流量:1.0mL/分钟

[0163] • 检测器:波长254nm的UV光

[0164] • 样本制备方法:将约10mg的环氧树脂溶解于2g的乙腈来制备样本。

[0165] • 环氧当量

[0166] 通过JIS K7236:2009所记载的方法,测定环氧树脂的环氧当量。

[0167] • 黏度

[0168] 在一个标准大气压下,使用旋转黏度计(安东帕公司制造,品名:PHYSICA MCR51,测定用圆锥体CP50-1),测定150℃、剪切速率为100/S时的环氧树脂的黏度。装置的条件设定如下。

[0169] • 剪切速率:对数升降(开始10[1/s]—结束1000[1/s])

[0170] • 测定间隔:对数(开始90秒—结束3秒)

[0171] • 测定点:21

[0172] • 玻璃化转变温度

[0173] 利用差示扫描热量计,测定各固化物的玻璃化转变温度(Tg)。玻璃化转变温度使用差示扫描热量计(Hitachi High-Tech Science Corporation制造,机种名称DSC7000),在升温速度为10℃/分钟条件下测定。

[0174] • 尺寸稳定性

[0175] 尺寸稳定性通过测定实施例及比较例中得到的各固化物的线膨胀系数(CTE)来评价。具体而言,使用热机械分析装置(Rigaku Corporation制造,品名:TMA8310),根据由以下条件获得的TMA曲线求出25~180℃(α1)及180~300℃(α2)的CTE。此外,对1个样本片实施2次试验,根据通过第2次测定获得的TMA曲线算出。

[0176] • 模式:压缩模式

[0177] • 试样尺寸:4mm×5mm×20mm的棱柱状

[0178] • 载荷:-98N

[0179] • 升温条件:以10℃/分钟的速度自20℃升温至300℃

[0180] • 吸水率测定

[0181] 以JIS K7209:2000所记载的方法为参考算出吸水率。测定4mm×10mm×80mm尺寸的样本片的质量W1,在60℃恒温槽中使其干燥24小时。干燥后,在干燥器内恢复到室温,测定质量W2。在W1与W2的差为0.5mg以上的情况下,再次进行干燥,重复至差变得小于0.5mg。在质量变化小于0.5mg的情况下,将样本片沉于1L以上的水中,在静置于25℃的恒温槽72小时后取出样本,擦掉水分,迅速测定质量W3。根据W2与W3的质量变化量计算吸水率。

[0182] 吸水率(%)=(W3-W2)/W2×100

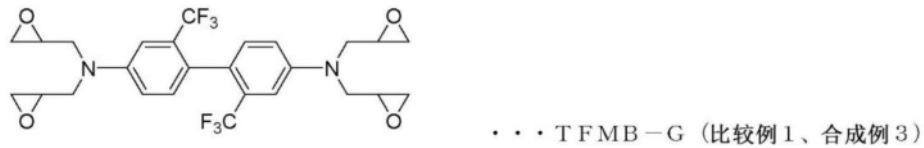
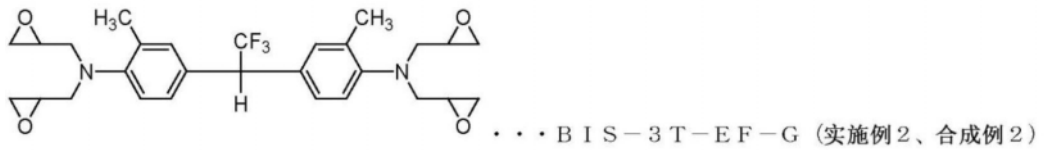
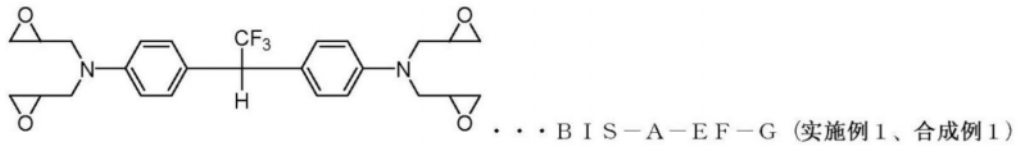
[0183] • 固化速度

[0184] 环氧化合物的固化性通过固化速度来测定。在具备特氟龙(注册商标)制搅拌子的玻璃制小瓶(vial)中称取3g的由各环氧化合物与固化剂(4,4-DDS)制备的环氧树脂组合物,在180℃下进行搅拌。测定因环氧树脂组合物的黏度上升而停止搅拌为止的时间。

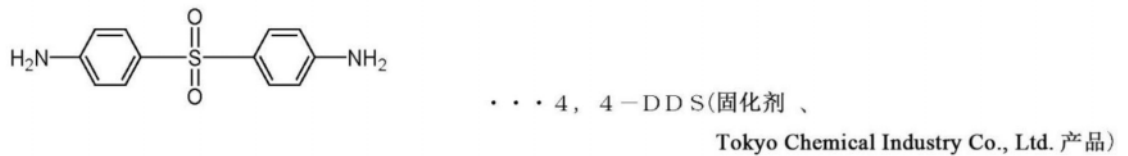
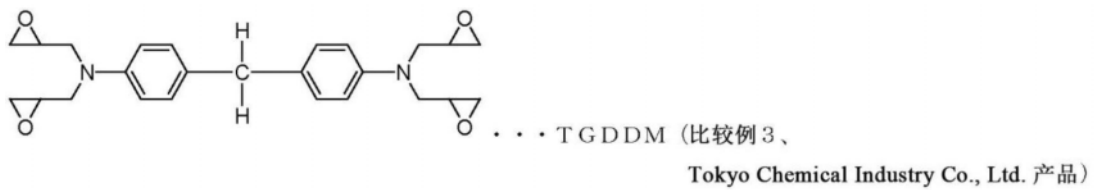
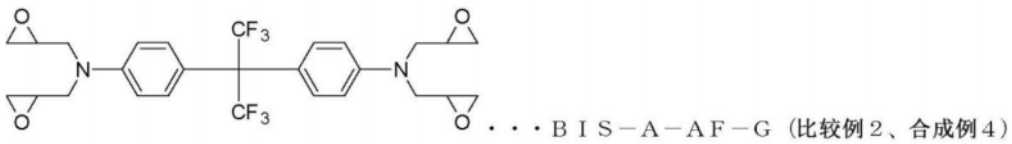
[0185] • 使用单体

[0186] 以下示出使用单体与其简称。

[0187] [化学式13]



[0188]



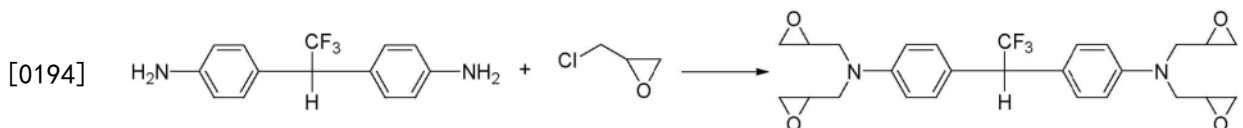
[0189] 将与上述使用单体的环氧化合物相关的物性示于表1。

[0190] [表1]

环氧化合物	合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	TGDDM
纯度 (面积%)	86	63	24	36	85
环氧当量 (g/当量)	114	119	116	144	106
黏度 (mPa·s@150℃)	54	18	42	32	10

[0192] (合成例1;BIS-A-EF-G;1,1,1-三氟-2,2-双(4-二缩水甘油基氨基苯基)乙烷)

[0193] [化学式14]



[0195] 在氮气氛围下,向具备温度计、滴液漏斗、冷凝管及搅拌机的四颈烧瓶中添加40g

(0.15mol)的按照W02020-162411所记载的方法合成的1,1,1-三氟-2,2-双(4-氨基苯基)乙烷、167g (1.8mol)的表氯醇,在80℃下搅拌18小时。搅拌结束后,蒸馏去除未反应的表氯醇,加入120g的甲基异丁基酮、1.2g (0.0045mol)的四丁基硫酸氢铵,在60℃下经2小时滴加180g (0.9mol)的20%氢氧化钠水溶液。滴加结束后,在60℃下搅拌3小时,利用液相层析仪确认到进行了闭环反应。利用分液漏斗分离有机层,进一步用120g的水洗涤所获得的有机层2次。利用旋转蒸发器对洗涤而获得的有机层进行浓缩,得到58g的该环氧树脂(产率82%)。

[0196] [物性数据]

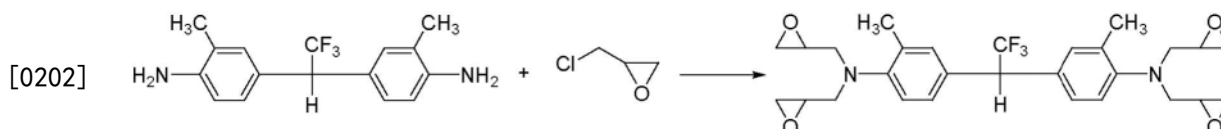
[0197] 环氧纯度:86%,环氧当量:114g/当量,黏度:54mPa·S@150℃

[0198]  $^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 1.67 (1H, s), 2.54 (4H, q,  $J=8.0\text{Hz}$ ), 2.76~2.79 (4H, m), 3.11~3.18 (4H, m), 3.36~3.47 (4H, m), 3.69~3.76 (4H, m), 6.75 (4H, d,  $J=8.8\text{Hz}$ ), 7.21 (4H, d,  $J=8.8$ )

[0199]  $^{19}\text{F-NMR}$  (400MHz)  $\delta$  (ppm): -67.1 (3F, s)

[0200] (合成例2; BIS-3AT-EF-G; 1,1,1-三氟-2,2-双(3-甲基-4-二缩水甘油基氨基苯基)乙烷)

[0201] [化学式15]



[0203] 在氮气氛围下,向具备温度计、滴液漏斗、冷凝管及搅拌机的四颈烧瓶中添加44g (0.15mol)的按照W02020-162411所记载的方法合成的1,1,1-三氟-2,2-双(3-甲基-4-氨基苯基)乙烷、167g (1.8mol)的表氯醇,在80℃下搅拌18小时。搅拌结束后,蒸馏去除未反应的表氯醇,加入120g的甲基异丁基酮、1.2g (0.0045mol)的四丁基硫酸氢铵,在60℃下经2小时滴加180g (0.9mol)的20%氢氧化钠水溶液。滴加结束后,在60℃下搅拌3小时,利用液相层析仪确认到进行了闭环反应。利用分液漏斗分离有机层,进一步用120g的水洗涤所获得的有机层2次。利用旋转蒸发器对洗涤而获得的有机层进行浓缩,得到63g的该环氧树脂(产率52%)。

[0204] [物性数据]

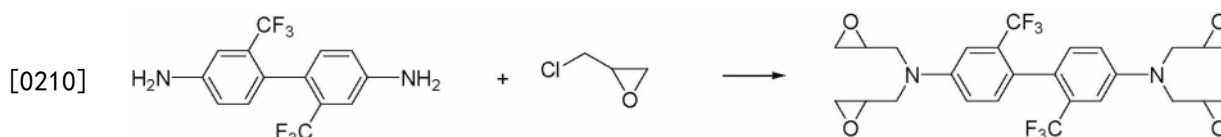
[0205] 环氧纯度:63%,环氧当量:119g/当量,黏度:18mPa·S@150℃

[0206]  $^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 1.60 (1H, s), 2.16 (6H, s), 2.31~2.35 (4H, m), 2.45~2.49 (4H, m), 2.68~2.71 (4H, m), 3.06~3.14 (4H, m), 3.26~3.34 (4H, m), 7.14~7.19 (4H, m), 7.25 (2H, s)

[0207]  $^{19}\text{F-NMR}$  (400 MHz)  $\delta$  (ppm): -66.6 (3F, s)

[0208] (合成例3; TFMB-G; N,N,N',N'-四缩水甘油基-4,4'-二氨基-2,2'-双(三氟甲基)联苯)

[0209] [化学式16]



[0211] 在氮气氛围下,向具备温度计、滴液漏斗、冷凝管及搅拌机的四颈烧瓶中添加48g

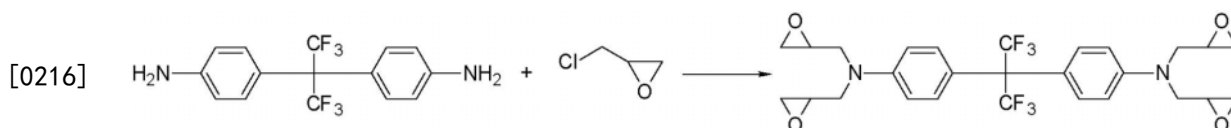
(0.15mol)的2,2'-双(三氟甲基)二氨基联苯、167g (1.8mol)的表氯醇,在80℃下搅拌18小时。搅拌结束后,蒸馏去除未反应的表氯醇,加入120g的甲基异丁基酮、1.2g (0.0045mol)的四丁基硫酸氢铵,在60℃下经2小时滴加180g (0.9mol)的20%氢氧化钠水溶液。滴加结束后,在60℃下搅拌3小时,利用液相层析仪确认到进行了闭环反应。利用分液漏斗分离有机层,进一步用120g的水洗涤所获得的有机层2次。利用旋转蒸发器对洗涤而获得的有机层进行浓缩,得到72g的该环氧树脂(产率21%)。

[0212] [物性数据]

[0213] 环氧纯度:24%,环氧当量:116g/当量,黏度:42mPa·S@150℃

[0214] (合成例4;BIS-A-AF-G;2,2-双(4-二缩水甘油基氨基苯基)六氟丙烷)

[0215] [化学式17]



[0217] 在氮气氛围下,向具备温度计、滴液漏斗、冷凝管及搅拌机的四颈烧瓶中添加50g (0.15mol)的2,2-双(4-二缩水甘油基氨基苯基)六氟丙烷、167g (1.8mol)的表氯醇,在80℃下搅拌18小时。搅拌结束后,蒸馏去除未反应的表氯醇,加入150g的甲基异丁基酮、1.2g (0.0045mol)的四丁基硫酸氢铵,在60℃下经2小时滴加180g (0.9mol)的20%氢氧化钠水溶液。滴加结束后,在60℃下搅拌3小时,利用液相层析仪确认到进行了闭环反应。利用分液漏斗分离有机层,进一步用120g的水洗涤所获得的有机层2次。利用旋转蒸发器对洗涤而获得的有机层进行浓缩,得到61g的该环氧树脂(产率26%)。

[0218] [物性数据]

[0219] 环氧纯度:36%,环氧当量:144g/当量,黏度:32mPa·S@150℃

[0220] 由合成例1~4可知,与制备不在本公开的范围内的含氟环氧化合物的合成例3~4相比,制备本公开的含氟环氧化合物的合成例1~2的产率高,副产物及未反应物的量显著地少。

[0221] (实施例1~2、比较例1~3)

[0222] 将4,4-DDS量取至玻璃制烧杯,在160℃的烘箱内预先熔融。向其中添加表2所记载的质量份的环氧树脂,搅拌至成为均匀的溶液。在真空中除泡20分钟后,将混合物导入预先预热的硅模中,在常压下、180℃下固化2小时。利用钻石刀轮调整所获得的固化物的形状,供于物性测定。

[0223] [表2]

[0224]

固化物评价		实施例 1	实施例 2	比较例 1	比较例 2	比较例 3
树脂组合物	合成例 1	100	0	0	0	0
	合成例 2	0	100	0	0	0
	合成例 3	0	0	100	0	0
	合成例 4	0	0	0	100	0
	TGDDM	0	0	0	0	100
	固化剂 (质量份)	54	53	55	43	59
	4, 4-DDS	265	241	210	221	212
	玻璃化转变温度 (°C)					
树脂固化物特性	α 1 (25~180°C)	62	66	74	68	80
	α 2 (180~300°C)	99	114	164	144	162
	吸水率 (%)	0.24	0.14	0.19	0.20	0.27
	固化速度 (分钟)	5	6	10	10	9

[0225] 在使用该公开的含氟环氧化合物制作固化物的情况下,可列举出能够在更短时间内固化、操作优异的优点。此外,与比较例相比,这些固化物的耐热性及尺寸稳定性优异。近

年来,尤其是作为使用于电气·电子设备构件例如多层电路基板的纤维增强复合材料或密封材料,要求可耐受在更高温下的操作的材料,因此谋求具有高耐热性的环氧树脂。此外,为了提升可靠性,需要抑制由热固化时的应力松弛导致的裂纹的产生,作为其手法之一,有使树脂组合物的线膨胀系数配合基板的线膨胀系数的方法。通常,环氧树脂的线膨胀系数比金属基板大,因此期望开发出线膨胀系数更低、尺寸稳定性更优异的环氧树脂,本公开的含氟环氧化合物及含氟环氧树脂的利用价值可以说非常高。

[0226] 本申请以于2022年3月25日提出申请的日本专利申请2022-050334号为基础,主张依据巴黎公约乃至进入国家的法规的优先权。该申请的内容作为参照而被整体并入本申请中。

[0227] 工业实用性

[0228] 利用本公开的缩水甘油胺型的含氟环氧化合物的固化物能够在短时间内固化。此外,利用本公开的一种形态的缩水甘油胺型的含氟环氧化合物的固化物,例如实施例1及2的耐热性及尺寸稳定性优异。因此,在纤维增强复合材料、密封材料中的利用价值非常高,可适宜地利用于例如电气·电子设备构件、航空器构件、航天器构件、汽车构件、铁路车辆构件、船舶构件、体育器材构件的制造。