

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710161769.1

[51] Int. Cl.

C07D 207/448 (2006.01)

C07D 207/452 (2006.01)

C08G 73/10 (2006.01)

C08G 73/12 (2006.01)

[43] 公开日 2008年7月2日

[11] 公开号 CN 101209987A

[22] 申请日 1995.8.30

[21] 申请号 200710161769.1

分案原申请号 95194828.8

[30] 优先权

[32] 1994.9.2 [33] US [31] 08/300,721

[32] 1995.6.2 [33] US [31] 08/460,495

[71] 申请人 汉高公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 斯蒂芬·M·德塞姆

丹尼斯·B·帕特森

小乔斯·J·奥苏纳

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 赵蓉民 陆惠中

权利要求书2页 说明书27页

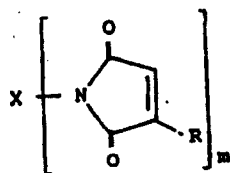
[54] 发明名称

含有马来酰亚胺和/或乙烯基化合物的热固性树脂组合物

[57] 摘要

本发明涉及含有马来酰亚胺和/或乙烯基化合物的热固性树脂组合物。按照本发明，提供了不需要溶剂的新型热固性树脂组合物从而提供易于处理的具有适宜粘度的体系。发明组合物具有进行快速固化的优点。所得的热固性树脂对提高的温度是稳定的，是高度柔性的，具有低的水分吸收和在各种应用，例如在粘接应用(由于它们对基片和其连接的装置显示出良好的粘接性)中是有用的。

1. 一种液体马来酰亚胺化合物包括：



其中：

每个 R 独立地选自氢或低级烷基，

-X-是具有足够长度和支化的支链烷基、亚烷基或烯化氧，其中所述类型的基团具有 12 到 500 个碳原子，且

m 是 1 或 2。

2. 权利要求 1 的化合物，其中 X 是：

$-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}(\text{C}_8\text{H}_{17})-\text{CH}(\text{C}_8\text{H}_{17})-(\text{CH}_2)_9-$ 。

3. 权利要求 1 所述的化合物，选自硬脂基马来酰亚胺、油基马来酰亚胺、山嵛基马来酰亚胺、1,20-双马来酰亚胺基-10,11-二辛基-二十烷、以及它们的组合。

4. 一种组合物，其包含：

(a) 权利要求 1 所述的含马来酰亚胺化合物，和

(b) 过氧化物固化引发剂。

5. 权利要求 4 的组合物，其进一步包含单官能和多官能醇的（甲基）丙烯酸酯。

6. 权利要求 4 或 5 任一项的组合物，其进一步包含一种或多种乙烯基醚组分，（甲基）丙烯酸酯组分，和环氧组分。

7. 权利要求 4 组合物，其进一步包含一种交联催化剂。
8. 权利要求 6 组合物，其进一步包含一种交联催化剂。
9. 权利要求 4 的组合物，其进一步包含一种偶联剂。
10. 权利要求 7 的组合物，其进一步包含一种偶联剂。
11. 权利要求 8 的组合物，其进一步包含一种偶联剂。
12. 权利要求 4 的组合物，其进一步包含一种填料。
13. 权利要求 9 的组合物，其进一步包含一种填料。
14. 一种包括通过一固化等分的权利要求 4-13 中任一项所述的组合物将第一部件永久地粘合到第二部件上的组件。
15. 一种用于粘接地将第一部件连接到第二部件上的方法，所述方法包括：
 - (a) 将包含权利要求 4-13 任一项组合物的模片粘合剂组合物涂敷到所述第一部件和/或第二部件上，
 - (b) 使所述第一部件与所述第二部件连接以形成组件，其中所述第一部件和所述第二部件被在步骤(a)中涂敷的组合物隔开，
 - (c) 使在步骤(b)中形成的所述组件经受适合固化所述组合物的条件。
16. 权利要求 15 的方法，其中适合固化所述组合物的条件包括在低于 200°C 的温度下 0.25 至 2 分钟。

含有马来酰亚胺和/或乙烯基 化合物的热固性树脂组合物

相关申请

本申请是1995年6月2日申请的，现在未结案的美国专利申请系列号08/460,495的部分后续申请，而后者又是1994年9月2日申请的，现在未结案的美国专利申请系列号08/300,721的部分后续申请，因此这两篇文献的全部内容均引入本文作为参考。

发明领域

本发明涉及热固性树脂组合物和其用途。更具体地，本发明涉及含有马来酰亚胺树脂、乙烯基树脂、或这两者的热固性树脂组合物。

发明背景

在热固性树脂领域，双马来酰亚胺本身占有重要的位置。确实，几种双马来酰亚胺是商业上可以得到的。双马来酰亚胺被用作制备具有各式各样非常理想物理性质的热固聚合物的原料。根据特定的树脂和配方，该树脂可提供具有极好存储稳定性，耐热性，以及良好粘接性，电性能和机械性能的固化产物。因此，双马来酰亚胺已经被用来生产模塑制品，耐热复合材料，高温涂料和用来生产粘合剂(joint)。一般地，在特定的树脂配方中，各种性质之间有权衡。例如，在“急速”固化粘接(即，在 $\leq 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下2分钟或更少时间内固化)的配方中，最好是使用不需要加入稀释剂的体系以便于处理。换言之，急速固化产品需要配方含有100%的活性材料。因此，为了易于处理，最好是制备在或约在室温下是液体(即低粘度材料)的急速固化树脂。

不幸的是，直到现在还没证明有可能配制既快速固化，容易处理(即在或约在室温下是液体)，又具有低水分吸收的双马来酰亚胺。因此，迫切需要提供显示有非常理想的物理性质的组合，包括快速固化和低水分吸收组合的固化树脂的双马来酰亚胺树脂组合物。

使用双马来酰亚胺树脂用于上述这类应用的一个特别的缺点是：在室温下，这样的材料以固体形态存在，这需要加入液体稀释剂，以便使

这样的树脂达到有用的和可加工的粘度。这一困难由双马来酰亚胺在有机溶剂中的溶解性差构成。差的溶解性通常需要使用极性溶剂，例如 N-甲基-2-吡咯烷酮或二甲基甲酰胺。然而，从环境污染的角度看，这些稀释剂是不令人满意的。因此，还迫切需要提供需要很少(如果有的话)非反应性稀释剂的双马来酰亚胺树脂以便于处理。

一个解决需要稀释剂问题的方法是使用反应性液体稀释剂。例如，简单双马来酰亚胺与相对简单的二乙烯基醚的共固化在本领域是已知的。使用所述稀释剂的优点在于这些材料能够掺入到热固性树脂组合物中，因此不形成处理的问题。但是，合适的液体反应性稀释剂的范围是很有限的。很多可以得到的稀释剂受到其低沸点、和因此其高挥发性的限制；受到所述材料气味的限制；受到所述材料的毒性和/或由其产生的对皮肤刺激性的限制；由所述材料使双马来酰亚胺溶解的能力差的限制；受所述材料高粘度的限制，这又限制了双马来酰亚胺的溶解度，还导致在配方中很少或没有粘性；受到上述材料热稳定性差和/或水解稳定性差的限制；受到所述材料与其它配方调节剂不相容的限制等等。具体地说，由于稀释剂变成热固性树脂组合物的整体组分，它们必然会影响其性质。结果迫切需要提供与反应性试剂组合的双马来酰亚胺树脂，该反应性试剂没有上述缺陷并且所产生的固化树脂显示出非常理想的物理性质组合，包括快速固化和低水分吸收。

因此，存在着对双马来酰亚胺树脂的明确需要，该双马来酰亚胺树脂产生的固化树脂显示出非常理想的物理性质的组合，包括快速固化和低水分吸收。还存在着对马来酰亚胺的进一步需要，该马来酰亚胺树脂需要加入少量(如果有的话)非反应性稀释剂以便于处理。还存在对双马来酰亚胺树脂与反应性稀释剂组合的需要，该反应性稀释剂不受已知反应性树脂的限制并且产生的固化树脂显示出非常理想的物理性质，包括快速固化和低水分吸收。本发明满足这些和其它的需要并提供其它相关的优点。

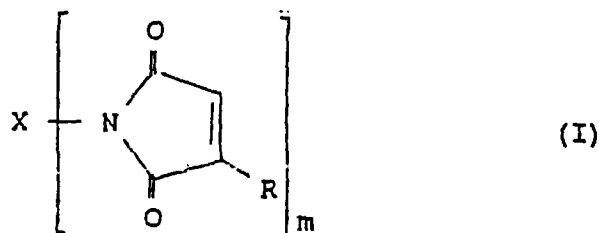
发明概述

按照本发明，我们已经开发了新的热固性组合物，该组合物符合上述需要，即产生具有非常理想的物理性质，包括快速固化和低吸水性组合的固化树脂，并且该组合物需要很少(如果有的话)的稀释剂以提供便于处理的合适粘度的体系。在本发明的另一方面，我们开发了新的马来酰亚胺化合物与反应性溶剂的组合，这不再受已知的反应性材料的限

制并且产生具有非常理想的物理性质，包括快速固化和低吸水性组合的固化树脂。所得的固化树脂在升高的温度下是稳定的，是非常柔韧的，其吸湿性低和粘合性良好。

发明详述

按照本发明，提供了通式 I、或其异构体或前体的新马来酰亚胺组合物，其中式 I 如下：



其中：

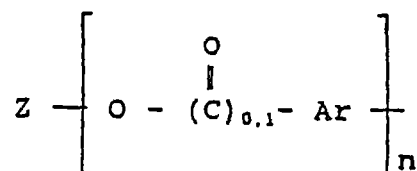
$m = 1、2$ 或 3 ，

每个 R 各自独立地选自氢或低级烷基，和

X 是选自下面的一价或多价基团：

在其主链中具有约 12-约 500 个碳原子的高分子量支链烷基，链烯基或烯化氧，

具有下面结构的芳香基团：



其中：

$n = 1、2$ 或 3 ，

每个 Ar 是具有 3-最多 10 个碳原子的单取代、二取代或三取代的芳香或杂芳环，和

Z 是在其主链中具有约 12-约 500 个碳原子的高分子量支链烷基，链烯基或烯化氧，

以及其混合物。

如在本文中所使用的，式 I 的前体表示能够就地转换成本文预期的环化合物。例如，二甲基丙烯酰胺(即二丙烯酰胺或二甲基丙烯酰胺)和单-或二取代的二甲基丙烯酰胺，在聚合条件下，形成带 5-或 6-元环的

聚合链，它们等同于本文预期的环状结构。

如在本文中所使用的，式 I 的异构体表示具有与本文所述物质有相同化学式，但相对于上述式 I 的结构，在其一个或多个键的位置上不同。例如，容易制备的本文所述的马来酰亚胺异构体是衣康酰亚胺。

式 I 马来酰亚胺的独特优点是它们可以与极少的(如果有的话)加入的稀释剂一起使用。通常，为了便于处理和加工，热固性树脂组合物的粘度必须在约 10-约 12000 厘泊的范围，优选约 10-约 2000 厘泊的范围。式 I 的马来酰亚胺不需加入稀释剂，或当稀释剂与式 I 预期的组合物一起使用时，为便于处理需要加入的稀释剂的量比含常规马来酰亚胺热固性树脂体系必须加入的稀释剂要少得多。式 I 优选的马来酰亚胺组合物包括硬脂基马来酰亚胺，油基马来酰亚胺和山嵛基马来酰亚胺，1,20-双马来酰亚基-10,11-二辛基-二十烷(它可能存在于含其他异构体的混合物中，所述混合物是在用于生产二聚体酸的烯反应中产生的，而马来酰亚胺是从所述二聚体酸制备的，如下文更详细讨论的)等，以及其任何两种或多种的混合物。

当加入稀释剂时，它可以是对马来酰亚胺组合物惰性的任何稀释剂，并且在所述稀释剂中，所述组合物具有足够的溶解性以便于处理。代表性的惰性稀释剂包括二甲基甲酰胺，二甲基乙酰胺，N-甲基吡咯烷酮，甲苯，二甲苯，二氯甲烷，四氢呋喃，甲基乙基酮，乙二醇的单烷基或二烷基醚，聚乙二醇，丙二醇或聚丙二醇，二元醇醚等。

另外，稀释剂可以是任何与马来酰亚胺组合物组合形成热固性树脂的反应性稀释剂。所述反应性稀释剂包括单官能和多官能醇的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，如下文中更详细描述乙烯基化合物(例如乙烯醚，聚丁二烯等)，苯乙烯单体(即从乙烯苄基氯化物与单-，二-或三-官能羟基化合物反应衍生的醚)等。

按照本发明，现在已发现了一类特别优选的反应性稀释剂，其相应于有下列通式的乙烯基或聚乙烯基化合物：



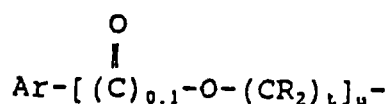
其中:

q 是 0、1、2 或 3, 条件是当 q 是 0 时, Y 是不饱和的基团,
每个 R 各自独立地定义如上,

每个 Q 各自独立地选自 -O-, -O-C(O)-, -C(O)-或 -C(O)-O-, 和
Y 选自:

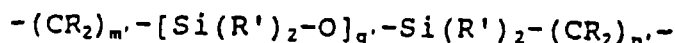
饱和的直链烷基、链烯基或烯化氧, 或者支链烷基、链烯基或烯化氧, 任选地含有饱和的环状部分作为所述的烷基、链烯基或烯化氧上的取代基或作为烷基、链烯基或烯化氧的主链部分, 其中所述的烷基、链烯基或烯化氧具有至少 6 个碳原子, 优选其中所述的烷基、链烯基或烯化氧是具有约 12-约 500 个碳原子的高分子量支链基团,

芳香部分具有下面结构:



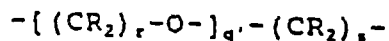
其中每个 R 各自独立地定义如上, Ar 定义如上, t 在 2-最大 10 的范围和 u 是 1、2 或 3,

具有下面结构的聚硅氧烷:



其中每个 R 各自独立地定义如上, 和每个 R'各自独立地选自氢, 低级烷基或芳基, m'在 1-10 的范围, n'在 1-10 的范围, 和 q'在 1-50 的范围,

具有下面结构的聚烯化氧:



其中每个 R 各自独立地定义如上, r 在 1-10 的范围, s 在 1-10 的范围, 和 q'定义如上,

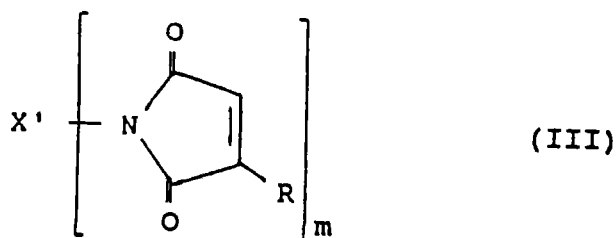
以及其任意两种或多种的混合物。

由上面通式所表示的示例性的乙烯基或聚乙烯基化合物包括: 硬脂基乙烯基醚, 山嵛基乙烯基醚, 二十烷基乙烯基醚, 异二十烷基乙烯基醚, 异二十四烷基乙烯基醚, 聚(四氢呋喃)二乙烯基醚, 四(乙二醇)二乙烯基醚, 三-2,4,6-(1-乙烯基氧丁烷-4-)氧-1,3,5-三嗪, 双-1,3-(1-乙烯基

氧丁烷-4-)-氧化羰基-苯(或者称为双(4-乙烯基氧丁基)间苯二酸酯; 可从 Allied-Signal Inc., Morristown, NJ, 以商品名 Vertomer™ 4010 得到), 在合适的钨催化剂(见, 例如, 实施例 9)存在下, 通过在低级乙烯基醚和分子量二醇(例如, 如上所述, 从二聚酸制备的 α, ω -二羟基烃; 一个可以从这样的二聚物醇制备的示例性的二乙烯基醚是 10,11-二辛基二十烷-1,20-二乙烯基醚, 它可能存在于含有其它在生产二聚酸的烯反应中产生的异构体的混合物中)之间的乙烯基转移作用制备的二乙烯基醚, 聚丁二烯(例如, 1,2-聚丁二烯(顺式或反式), 1,4-聚丁二烯(顺式或反式), 或其混合物), 任选氢化的 α, ω -取代的聚丁二烯, 任选氢化的 α, ω -取代的聚异丙烯, 任选氢化的 α, ω -取代的聚[(1-乙基)-1,2-乙烷]等。优选的二乙烯基树脂包括: 硬脂基乙烯基醚, 山萘基乙烯基醚, 二十烷基乙烯基醚, 异二十烷基乙烯基醚, 聚(四氢呋喃)二乙烯基醚, 在合适的钨催化剂(见, 例如, 实施例 9)存在下, 通过在低级乙烯基醚和分子量二醇(例如, 如上所述, 从二聚物酸制备的 α, ω -二羟基烃; 一个可以从这样的二聚物醇制备的示例性的二乙烯基醚是 10,11-二辛基二十烷-1,20-二乙烯基醚, 它可能存在于含有其它在生产二聚物酸的烯反应中产生的异构体的混合物中)之间的乙烯基转移作用制备的二乙烯基醚, 等等。优选的聚丁二烯是低粘度液体聚丁二烯。

另外, 按照本发明的另一个实施方案, 已经发现相应于式 II 的二烯基化合物甚至在没有双马来酰亚胺树脂时也是有用的热固性树脂, 在式 II 中-Q-是-C(O)-O-, Y 是具有约 12-约 500 个碳原子的高分子量支链链烯基。当与合适量的至少一种自由基引发剂和至少一种偶联剂混合时, 这些二乙烯基醚树脂就能够形成具有极好物理性能, 包括固化速率快和低吸水性的热固性树脂组合物。

按照本发明的又一个实施方案, 提供了由式 II 的化合物和相应于下面通式的马来酰亚胺构成的热固性树脂(每当量马来酰亚胺通常含有约 0.01-约 10 当量、优选含有约 0.01-约 1 当量的的乙烯基化合物, 其中乙烯基化合物为单-或聚乙烯基醚):



其中:

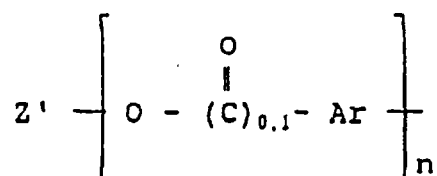
m 定义如上,

每个 R 各自独立地定义如上, 和

X' 是一价或多价基团, 它选自:

饱和的直链烷基或链烯基, 或支链烷基或链烯基, 任选地含有饱和的环状部分作为在所述烷基或链烯基链上的取代基或者作为烷基或链烯基链骨架的一部分, 其中所述的烷基或链烯基具有至少 6 个碳原子, 其中所述的烷基或链烯基优选是具有约 12-约 500 个碳原子的高分子量的支链基团,

具有下式结构的芳香基团:

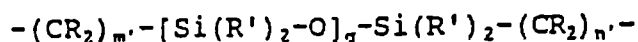


其中:

n 定义如上, Ar 定义如上, 和 Z' 是一价或多价基团, 它选自:

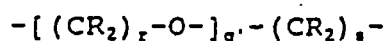
饱和的直链烷基或链烯基, 或支链烷基或链烯基, 任选地含有饱和的环状部分作为在所述烷基或链烯基链上的取代基或者作为烷基或链烯基链骨架的一部分, 其中所述的烷基或链烯基具有至少 6 个碳原子, 其中所述的烷基或链烯基优选具有约 12-约 500 个碳原子的高分子量的支链基团,

具有下面结构的硅氧烷:



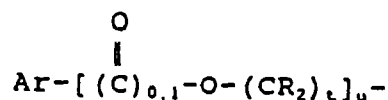
其中每个 R 和 R' 各自独立地定义如上, 和其中每个 m', n' 和 q 定义如上,

具有下面结构的聚烯化氧:



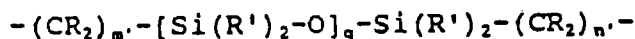
其中每个 R 各自独立地定义如上, 和其中每个 r, s 和 q' 定义如上,

具有下面结构的芳香部分:



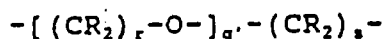
其中每个 R 各自独立地定义如上, Ar 定义如上, 和每个 t 和 u 定义如上,

具有下面结构的硅氧烷:



其中每个 R 和 R'各自独立地定义如上, 和其中每个 m', n'和 q'定义如上,

具有下面结构的聚烯化氧:



其中每个 R 各自独立地定义如上, 和其中每个 r, s 和 q'定义如上, 以及其任何两个或多个的混合物。

这样的混合物具有各种理想的物理性质, 包括固化速率快和吸水性低。

示例性的由式 III 包含的马来酰亚胺包括: 通过马来酸酐与二聚物酰胺反应制备的双马来酰亚胺(即, 从二聚物酸, 单-、二-和三-官能低聚脂族羧酸混合物制备的 α, ω -二氨基烃; 二聚物酸一般是通过不饱和脂肪酸, 例如油酸、亚油酸等的热反应制备的, 这降低烯反应, 结果形成上述组分的混合物)。一个可以从上述二聚物酰胺制备的示例性的双马来酰亚胺是 1,20-双马来酰亚胺基-10,11-二辛基-二十烷, 它可以存在于具有在生产二聚物酸的烯反应中产生的其它异构体的混合物中。其它的预期用于本发明实际中的马来酰亚胺包括从 α, ω -氨基丙基终止的聚二甲基硅氧烷制备的双马来酰亚胺(例如, 由 Huls America, Piscataway, NJ 销售的“PS510”), 聚氧丙烯胺(例如由 Texaco Chemical Company, Houston, TX 销售的“D-230”, “D-400”, “D-2000”和“T-403”), 聚四亚甲基氧-二-对-氨基苯甲酸盐(例如, 由 Air Products, Allentown, PA, 以商标名“Versalink”销售的系列产品, 例如“Versalink P-650”), 等等。优选的式 III 的马来酰亚胺组合物包括: 硬脂基马来酰亚胺, 油基马来酰亚胺, 山嵛基马来酰亚胺, 1,20-双马来酰亚胺基-10,11-二辛基-二十烷(它可以存在于具有在生产二聚物酸的烯反应中产生的其它异构体的混合物中, 如在本说明书其它地方更详细讨论的, 从该二聚物制备马来酰亚胺)等, 以及其任何两个和多个的混合物。

在本发明的优选实施方案中,当使用双马来酰亚胺和二乙烯基化合物的混合物时,或者 X'(指使用双马来酰亚胺)或者 Y(指二乙烯基化合物)可以是芳香族的,但在相同的配方中, X'和 Y 不能都是芳香族的。另外,在本发明优选实施方案中,当使用双马来酰亚胺和二乙烯基化合物的混合物时, X'或者 Y 的至少一个是具有约 12-约 500 个碳原子的高分子量的支链链烯基。

使用本领域普通技术人员熟知的技术可以制备马来酰亚胺。最直接的制备马来酰亚胺需要通过相应的伯胺与马来酸酐的反应形成马来酸,接着马来酸与乙酸酐进行脱水闭合(closure)。主要的困难是某些或所有的闭合不是形成马来酰亚胺,而是形成异马来酰亚胺。异马来酰亚胺主要是或甚至全部是动力学产物,而希望的马来酰亚胺是热力学产物。异马来酰亚胺转变成马来酰亚胺实际上是慢步骤,特别是在脂族酰胺的情况下,它需要强化降低产率的条件。尽管如此,在稳定的主链,例如由长支链烃(例如, $-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}(\text{C}_8\text{H}_{17})-\text{CH}(\text{C}_8\text{H}_{17})-(\text{CH}_2)_9-$)提供的主链的情况下,简单的乙酸酐方法似乎是最经济有效的方法。当然,也可以使用各种其它方法。

例如,二环己基碳化二亚胺(DCC)使马来酸闭合要比乙酸酐容易得多。用 DCC,产物全部是异马来酰亚胺。可是,在合适的异构化试剂,例如 1-羟基苯并三唑(HOBt)存在下,产物仅是马来酰亚胺。HOBt 的功能是让闭合通过马来酸的 HOBt 酯(通过 DCC 的作用形成)进行,估计这可能优先闭合形成马来酰亚胺。可是,为什么这样的酯显示出这样的优先是不清楚的。在任何情况下,本文说明的是:通过 10,11-二辛基二十烷的双马来酸与乙酸酐或者 EEDQ(2-乙氧基-1-乙氧基羰基-1,2-二氢喹啉)反应生成的异酰亚胺被通过催化量的 HOBt 异构化成双马来酰亚胺。在引起该异构化方面,3-羟基-1,2,3-苯并三嗪-4-酮似乎至少与 HOBt 一样有效,而 N-羟基琥珀酰胺基本上不大有效。

或许,异构化试剂例如 HOBt 加入到异酰亚胺中得到酰胺酸酯。如果这显示出任何闭合成酰亚胺的趋势,尽管形成酰亚胺的强趋势要弱得多,因此形成了异酰亚胺和酰亚胺之间的转化路线,并且热力学产物酰亚胺应该完全占优势。因此如果在 DDC 反应中形成的酯开始闭合产生任何异酰亚胺,或者如果通过该酸的直接闭合产生任何异酰亚胺的话,那么这一情形将通过作为异构化试剂的活性酯醇的作用把异酰亚胺转化成酰亚胺而接着被“校正”。

一个马来酰亚胺，尤其是双马来酰亚胺碰到的问题是低聚化的倾向。该低聚化是在马来酰亚胺合成中对产率的主要障碍，并且在使用中也会有问题。自由基引发剂可以在合成期间略微减轻这一潜在的问题，但这在使用中可能有问题。所幸的是，可以通过将产物萃取进低聚物基本上不溶的戊烷，己烷或石油醚中除去低聚物。

本发明的热固性树脂也含有合适的催化剂，例如，自由基催化剂，阴离子催化剂，或类似物。

当通过自由基催化剂促进本发明组合物的交联时，一般使用 0.2-最大 3 % (重量) 的至少一种自由基引发剂(以在组合物中有机材料，即无填料，的总重量计)。如本文中所使用的，术语“自由基引发剂”表示当暴露于足够能量(例如光，热等)时，分解成两部分，每部分不带电但具有至少一未配对电子的任何化学物质。有效的作为自由基引发剂用于本发明实践的是温度在约 70-最高 180 °C 范围分解(即半衰期在约 10 小时范围)的化合物。

示例性的预期用于本发明实际中的自由基引发剂包括：过氧化物(例如，二异丙苯基过氧化物，二苯甲酰基过氧化物，2-丁烷过氧化物，叔丁基过苯甲酸酯，二-叔-丁基过氧化物，2,5-双(叔-丁基过氧基)-2,5-二甲基己烷，双(叔-丁基过氧异丙基)苯和叔-丁基过氧化氢)，偶氮化合物(例如，2,2'-偶氮双(2-甲基丙烷脞)，2,2'-偶氮双(2-甲基丁烷脞)和1,1'-偶氮双(环己烷羰脞))等。过氧化物引发剂是目前最优选的，因为它们在分解时不伴有气体释放进自由基。然而，本领域普通技术人员应该认识到，在某些粘接应用中，在固化期间释放的气体(例如 N₂)是无紧要的。通常在约 0.2-最大约 3 % (重量) 的范围(以有机相的总重量计)、优选在约 0.5-最大 1.5 % (重量) 的范围使用至少一种自由基引发剂。

当通过阴离子催化剂促进本发明组合物的交联时，一般使用 0.1-最大 5 % (重量) 的至少一种阴离子物质(以在组合物中有机材料，即无填料，的总重量计)。如本文中所使用的，术语“阴离子物质”表示任何能够与路易斯碱作用的化学物质。

示例性的预期用于本发明实际的游离阴离子物质包括：咪唑类(例如，咪唑、2-十一烷基咪唑、1-甲基咪唑、2-甲基咪唑、2,4-二甲基咪

唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-十二烷基-2-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、三氰基乙基-2-苄基咪唑、2-苄基-1,4-甲基咪唑、2-丙基咪唑、咪唑的盐(例如,三苯六甲酸或异氰酸的咪唑盐)等等),叔胺类(例如,N,N-二甲基-十八胺、N,N-二甲基-1-十六胺、N,N-二乙基-1-十八胺、N,N-二乙基-1-十六胺、N,N-二甲基-苄基胺、2,4,6-三(二甲基氨基乙基)-苯酚、N,N,N',N'-四甲基-1,20-二氨基-(10,11-二辛基)二十烷、N,N-二甲基苄基胺、N,N,N-三甲基-N'-十八烷基-1,2-二氨基乙烷、N-十六烷基哌啶、N-十八烷基哌啶,氮丙啶类(例如,三羟甲基丙烷、三(2-甲基-1-氮丙啶丙酸)等等),等等。通常在约0.1-最大约10%(重量)的范围(以有机相的总重量计)、优选在约0.5-最大5%(重量)的范围使用至少一种阴离子引发剂。

任选地,阴离子固化的树脂配方可以还含有催化有效量的至少一种缩水甘油醚环氧化合物,它起加速所得的配方固化速度的作用。已经发现,脂族或脂环族环氧化合物对这一目的无效。

当其包括在阴离子固化的配方中时,一般在约0.5-最大约25%(重量)的范围(以有机相的总重量计,即不含填料)使用至少一种缩水甘油醚环氧化合物。如本文中所使用的,术语“缩水甘油醚环氧化合物”表示任何含有一个或多个环氧官能度的缩水甘油醚环氧化合物。

示例性的预期用于本发明实践的缩水甘油醚环氧化合物包括:双酚A的二缩水甘油醚,双酚F的二缩水甘油醚,新戊基二元醇的二缩水甘油醚,环己烷二甲醇的二缩水甘油醚,2-乙基己醇的缩水甘油醚,苯二甲酸的二缩水甘油醚,三缩水甘油基氨基苯酚,甘油的三缩水甘油醚,聚缩水甘油化的酚醛清漆等等。通常在约0.5-最大约25%(重量)的范围(以有机相的总重量计)、优选在约1-最大5%(重量)的范围使用至少一种缩水甘油醚环氧化合物。

按照本发明的另一个方面,通过将苯酚,双酚,醇或多元醇加入到用于本发明固化配方的催化体系中可以实现快速固化的进一步的协同作用。说明性的这样任选的其它添加剂包括:二烯丙基双酚A,十八烷基苯酚、十二烷基苯酚、三甲基乙烷、10,11-二辛基-1,20-二十烷二醇等等。当使用时,这些添加剂存在的量在约0.5-最大约5%(重量)的范围(以有机相的总重量计)。

本发明的热固性树脂具有各种使得它们特别适用于“急速”固化粘合剂制备的物理性质。这样的粘合剂在，例如模片连接的应用中是有用的。当在粘合剂应用中使用时，最好将偶联剂加入到配方中。

如本文中所使用的，术语“偶联剂”表示能够键合到矿物质表面并且还含有可聚合反应的官能团从而使其能够与粘合剂组合物相互反应的化学物质。因此，偶联剂利于粘合剂组合物与涂敷了粘合剂的基片的粘结。

示例性的预期用于本发明实践的偶联剂包括：硅酸酯，丙烯酸金属盐(例如，甲基丙烯酸铝)，钛酸盐(例如，甲基丙烯基氧乙基乙酰基乙酸钛三异丙氧化物)，或含有可共聚基团和螯合配位体的化合物(例如，磷，硫醇，乙酰基乙酸酯等)。通常在约 0.1-最大约 10 % (重量)的范围(以有机相的总重量计)、优选在约 0.5-最大 2 % (重量)的范围使用至少一种偶联剂。

目前优选的偶联剂含有可共聚的官能团(例如乙烯基部分，丙烯酸部分，甲基丙烯酸部分，苯乙烯部分，环戊二烯部分等)，以及硅酸酯官能团。偶联剂的硅酸酯部分能够与在基片矿物表面存在的金属氢氧化物缩合，而可共聚的官能团能够与本发明粘合剂组合物的其它反应组分共聚。特别优选的预期用于本发明实际中的偶联剂是低聚的硅酸酯偶联剂，例如聚(甲氧基乙烯基硅氧烷)。

除了将偶联剂加入到本发明粘合剂组合物中外，已经发现，任选地加入少量前体双马来酸可以大大增加粘接性。实际上，甚至在强烈地暴露于水之后，还保持了良好的粘接性。

本发明的粘合剂组合物具有，人们认为对成功的工业应用是关键性的各种物理性质：

1.本粘合剂组合物具有良好的处理性质，需要向其加入很少(如果需要的话)的惰性稀释剂(即该树脂组合物形成了粘度足够低的 100 % 反应体系)；

2.本粘合剂组合物能够快速(“急速”)固化，即在 $\leq 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 2 分钟或更少(优选 15 秒那么短)的时间内固化；

3.所得的热固性树脂至少 250 °C 是稳定的, 其中“稳定”定义为当在空气中通过热重分析仪(TGA)进行 10 °C/分钟的升温分析时, 在 250 °C 的重量损失少于 1 %;

4.所得的热固性树脂是足够柔韧的(例如, 对于在铜铅框上使用固化粘接线 ≤ 2 mils 的 300 mil² 硅氧烷模片的弯曲半径 >1.0 米), 从而使其可在各种高应力应用中使用;

5.所得的热固性树脂显示出低的吸水性(处于气密的包装中); 和

6.所得的热固性树脂对基片显示出良好的粘接性, 甚至在强烈地暴露于水之后。

可以在制备模片粘结膏中使用本发明的粘合剂组合物, 所述粘结膏含有约 10-最大 80 % (重量)的上述热固性树脂组合物和约 20-最大 90 % (重量)的填料。预期用于本发明实际的填料可以是导电的和/或导热的填料, 和/或基本上起调节所得组合物的流变学性质的填料。合适的可用于本发明实际的导电填料的例子包括: 银, 镍, 铜, 铝, 钯, 金, 石墨, 涂敷金属的石墨(例如, 涂镍的石墨, 涂银的石墨等), 等等。合适的可用于本发明实际的导热填料的例子包括: 石墨, 氮化铝, 碳化硅, 氮化硼, 金刚石灰, 氧化铝等。主要起调节所得组合物的流变学性质的填料包括: 烘制的硅石, 氧化铝, 氧化钛, 高表面积 of 绿土粘土等。

按照本发明的另一个实施方案, 提供了使用上述粘合剂组合物和/或模片粘结组合物将组分粘接在一起的组件。因此, 例如, 提供了含有通过一固化等份的上述粘合剂组合物将第一部件永久粘接到第二部件的组件。预期使用本发明组合物的组件的部件包括: 存储器, ASIC 装置, 微处理器, 快速存储器等。

还预期的是含有通过一固化等份的上述模片粘结膏将微电子装置永久粘接到基片的组件。预期与本发明的模片粘结膏一起使用的微电子装置包括: 铜铅框, 合金 42 铅框, 硅片, 砷化镓片, 锗片等。

按照本发明的又一个实施方案, 提供了粘接地连接两个组部件产生上述组件的方法。因此, 例如, 可以将第一个部件粘接地连接到第二个部件上, 使用的方法包括:

- (a)将上述的粘合剂组合物涂敷在所述的第一个部件上，
(b)使所述的第一个和第二个部件密切接触以形成组件，其中所述的第一个部件和所述的第二个部件仅被在步骤(a)中涂敷的粘合剂组合物隔开，和在此之后，
(c)使所述的组件经历适用于使所述的粘合剂组合物固化的条件。

类似地，可以将微电子装置粘接地连接到基片上，使用的方法包括：

- (a)将上述的模片粘结膏涂敷在所述的基片和/或所述的微电子装置上，
(b)使所述的基片和所述的装置密切接触以形成组件，其中所述的基片和所述的装置仅被在步骤(a)中涂敷的模片粘结组合物隔开，和在此之后，
(c)使所述的组件经历适用于使所述的模片粘结组合物固化的条件。

使本发明模片粘结组合物固化的适当条件包括使上述组件经历低于约 200 °C 的温度约 0.25-最大 2 分钟。这一快速短时间的加热可以用各种途径，例如，用轴向加热轨，带式炉等来完成。

按照本发明的再一个实施方案，提供了从二胺制备双马来酰亚胺的方法。本发明的合成方法包括：

将二胺加入到马来酸酐的溶液中，

二胺的加入一经完成就立即将乙酸酐加入到所述的溶液中，然后过夜搅拌所得的混合物，和在此之后

用合适的异构化试剂处理所得的反应混合物。

预期用于本发明实践的二胺包括：饱和及未饱和的二聚物二胺类（例如，由 Henkel Corporation, Ambler, PA, 以商标名 “Versamine 5552” 和 “Versamine 5551” 销售的二聚物二胺）， α, ω -氨基丙基-终止的聚二甲基硅氧烷类（例如由 Huls America, Piscataway, NJ 销售的 “PS510”），聚氧丙烯胺类（例如，Texaco Chemical Company, Houston,

TX 销售的“D-230”，“D-400”，“D-2000”和“T-403”），聚四亚甲基氧化物-二-对氨基苯甲酸盐(例如，由 Air Products, Allentown, PA, 以商标名“Versalink”销售的系列产品，例如“Versalink P-650”)，等等。二胺和马来酸酐一般以大约等摩尔的量混合，优选马来酸酐略微过量。预期用于本发明实际的异构化试剂包括：1-羟基苯并三唑、3-羟基-1,2,3-苯并三嗪-4-酮、1-羟基-7-氮杂苯并三唑、N-羟基琥珀酰亚胺等等。

现在参考下面非限制性的实施例将更详细地描述本发明。

实施例 1

通过闭合双马来酰亚胺与乙酸酐得到异马来酰亚胺和马来酰亚胺的混合物，接着在温和条件下，用1-羟基苯并三唑(HOBt)将异马来酰亚胺异构化成马来酰亚胺来制备氢化二聚物酸二胺(Henkel Corp. Versamine 552)的双马来酰亚胺。在90 ml 无水四氢呋喃(THF)中的30.0 g Versamine 552 溶液缓慢加入到在60 ml THF 中的12.5 g 马来酸酐的溶液中。加入完成1小时后，加入125 ml 乙酸酐，在氩气中将所述反应混合物搅拌过夜。

傅里叶变换红外衰减全反射(FTIR ATR)光谱表明酰胺酸基本上转化成异酰亚胺，带有很少量的(如果有的话)酰胺。使反应混合物回流并维持3小时。FTIR 表明在异酰亚胺和马来酰亚胺混合物中，前者明显(未校正的)占大部分。将0.1g 苯并醌加到反应混合物中，然后在30 °C 在真空(最终0.1 mmHg)下汽提溶剂/乙酸酐/乙酸。用75 ml 新鲜的THF 吸收所得的残留物，然后加入10.2 g HOBt(<5% H₂O 物质)，使之在室温下溶解。

加入1小时后的FTIR 光谱表明，在混合物中的异马来酰亚胺已经被大量地、可能全部地消耗了。其大部分似乎已转化成马来酸 HOBt 酯。将该反应混合物搅拌过夜。然后的FTIR 表明基本上完全转化成马来酰亚胺。

在30 °C 汽提该溶剂，然后用数百 ml 的戊烷萃取残余物。在干冰/异丙醇浴中冷却混合的戊烷馏份，这使得白色固体结晶出来。(认为所述固体是HOBt 的乙酸酯，伴有少量游离HOBt)。冷过滤戊烷悬浮液，然后加热到室温，在无水MgSO₄ 上干燥，汽提溶剂得到16.9 g(43.8%)

高纯度的产物(通过 FTIR 测定的)。

实施例 2

从各自在 40 ml THF 中的 10.0 g 的 Versamine 552 和 3.9 g 的马来酸酐生成双马来酰亚胺。加入 9.3 g 的 2-乙氧基-1-乙氧基羰基-1,2-二氢醌(EEDQ)。用 FTIR 检测表明, 2 天足以基本有效地完全转化成异马来酰亚胺。将 4.9 g HOBt 溶解于该反应混合物中。用 FTIR 检测表明 6 小时足以将全部的异酰亚胺转化成酰亚胺。汽提溶剂后, 用戊烷萃取残余物得到 6.0 g 的双马来酰亚胺产物, 带有来自 EEDQ 的喹啉杂质。

实施例 3

E.C. Martin 和 A.A. DeFusco, 在美国 Statutory Invention Registration No. H424(2/2/88)教导了用 HOBt 和 DCC 从“二聚物二胺”(来源不定, 但材料没有去除烯不饱和性)制备双马来酰亚胺。但是, 报道的双马来酰亚胺的最大产率是 50 %。因此, 按照 Martin 和 DeFusco 的方法使用二环己基碳二亚胺(DCC)和 1-羟基苯并三唑(HOBt)制备 Versamine 552(Henkel Corp.)的双马来酰亚胺。在 60 ml 无水四氢呋喃中(TAF)的 50.0 g(0.179 胺当量)的 Versamine 552 溶液在氩气下缓慢加入到溶于 300 ml THF 的 20.2 g(0.206 mol)的马来酸酐溶液中。在完成加入后, 将反应混合物搅拌 1 小时, 然后将 25.2 g(0.186 mol)的 HOBt(<5% H₂O) 溶解于其中。在干冰浴中冷却搅拌的反应混合物, 分批加入净总重量 49.2 g(0.238 mol)熔融的 DCC。加入完成后, 在干冰浴中将反应混合物再搅拌 1 小时。然后移走干冰浴, 使搅拌的混合物加热到室温过夜。过滤反应混合物, 用 THF 洗涤所得固体。混合所有 THF 相, 加入 0.2 g 甲氧基苯酚, 在 30 °C 的旋转蒸发器上汽提 THF。得到粘稠的半固体残余物。用己烷萃取所述残余物, 汽提己烷得到 40.7 g(63.3%)带有某些固体杂质的产物。用戊烷萃取该材料, 干净地分离出固体杂质。在 MgSO₄ 上干燥戊烷萃取物, 汽提该溶剂得到 32.1 g(49.9%)的浅颜色低粘度的有预期 FTIR 光谱的材料。

实施例 3A

使用类似于实施例 3 中描述的方法制备油胺的单马来酰亚胺。从 Aldrich Chemical Company(Milwaukee, WI)得到油胺。将胺(40.0 g, 150 毫当量)溶解在 100 ml 无水 THF 中。将该溶液缓慢加入(在氩气下)到含有溶解于 100 ml 无水 THF 中的马来酸酐(14.7g, 150 毫当量)的机械搅拌溶液中。在完成加入后再继续搅拌 1 小时。然后通过外部冰浴冷却搅

拌的反应混合物，并加入溶解于 30 ml 无水 THF 中的 30.8 g(149 毫当量)二环己基碳二亚胺(DCC)。在加入 19.7 g(146 毫当量)的 1-羟基苯并三唑(HOBt)之前，将冷却的混合物再搅拌 1 小时。将混合物加热到室温，同时再继续搅拌 16 小时。过滤反应混合物，用另外的 THF 洗涤过滤残余物。在 40 °C 旋转蒸发器上汽提混合的 THF 溶液直到完全的机械真空压力 < 0.5 千。然后将粘稠的残余物溶解在戊烷中。用 50 ml 含水甲醇(70 % MeOH)分 5 次萃取戊烷溶液。将硫酸镁加入到洗涤过的戊烷溶液馏份中，然后在冰箱中放置过夜。第二天早晨，将该溶液加热到室温，过滤，在旋转蒸发器上汽提出溶剂(用水抽气泵，接着全机械抽真空直到压力保持在 < 0.5 千达 1 小时)。回收的产物是浅棕色，低粘度液体，其 FTIR 光谱与人们预期结构的一致。

实施例 3B

按如下所述，由从油酸衍生的二聚物二醇制备二丙烯酸酯。从 Unichema North Amerca(Chicago ,IL)得到所述二醇，定名为 Pripol 2033。将约 53.8 g Pripol 2033 和 22.3g 三乙基胺(Aldrich Chemical ,Milwaukee ,WI 的试剂级)溶解在 136.0 g 干丙酮中。在冰浴中冷却到 5 °C，同时在缓慢的氩吹拂下，使烧瓶中的物质被氩气覆盖。使该溶液进行机械搅拌，同时用 2 小时滴加丙烯酰氯化物(18.1 g，溶解在 107.3g 干丙酮中)。再继续搅拌 1 小时，使该浴加热到室温。将约 7.2 mg 的甲氧基氢醌(抑制剂)加入到终反应产物中，在旋转蒸发器上除去丙酮。然后将产物溶解在二氯甲烷，然后用 7 % 含水碳酸氢钠将该溶液萃取三次，再用 18 兆欧的水萃取两次。在硫酸镁上干燥该溶液，然后过滤。最后，在旋转蒸发器上全机械抽真空下除去二氯甲烷溶液。该产物的 FTIR 分析表明了 1727 波长附近的特征酯吸收。最终的产率是 71 % (以开始的 Pripol 2033 计)。

实施例 4

本实施例说明，通过使用 3-羟基-1,2,3-苯并三唑-4-酮(HOBtCO)代替 HOBt 取得了产率的改进。通过 1 小时在冰浴中将溶于 100 ml 干二氯甲烷(CH_2Cl_2)中的 144.0 g 的 Versamine 552 滴加到溶于 300 ml 干 CH_2Cl_2 的 50.4 g 马来酸酐的搅拌溶液中来制备 Versamine 552 的双马来酰亚胺。在滴加结束后，移去冰浴，将反应混合物再搅拌 1 小时。然后将冰浴放回原位并加入 84.0 g(100%)的 3-羟基-1,2,3-苯并三唑-4-酮。然后用 30 分钟向冷却的该反应混合物中加入溶于 100 ml CH_2Cl_2 中的 106.1 g DCC 的溶液，同时搅拌。在完成该加入后，移去冰浴并在室温搅拌该反

应混合物过夜。吸滤该反应混合物，用 100 ml 的 CH_2Cl_2 分批洗涤收集的固体两次，将其与原先的 CH_2Cl_2 滤液混合。在 35-45 °C 的旋转蒸发器上汽提 CH_2Cl_2 ，最终达到油泵真空(0.1 托) 所得的残余物。用 500 ml 的戊烷萃取两次和用 1000 ml 的戊烷萃取一次，将其混合，在旋转蒸发器上汽提。用更多的戊烷萃取原残余物，最后共用 4 升的戊烷。浓缩成 500 ml 体积后，在冷冻器中将所述溶液储存过夜。将其加热到室温，通过细滤纸吸滤并汽提剩余的戊烷得到 145.0 g(80.0%) 的双马来酰亚胺。

实施例 5

本实施例说明使用远少于 1 当量的共反应物化合物 3-羟基-1,2,3-苯并三唑-4-酮(HOBtCO)，并且它可以在 DCC 之后加入，就可以得到非常令人满意的产率。除溶剂是 THF 而不是 CH_2Cl_2 外，按照实施例 4 从 136.5 的 Versamine 552 和 46.3 g 马来酸酐生成 Versamine 552 的双马来酸，向冷却的(冰浴)反应混合物中加入含有 100.5 g DCC 的 THF 溶液。在 FTIR 光谱表明酰胺酸已经转化成异酰亚胺之后，加入 12 g (15%) 的 HOBtCO，在 45 °C 将反应混合物保持 4 小时，通过 FTIR 表明足以将异酰亚胺转化成酰亚胺。完成前述实施例中的步骤得到产量为 122 g (70%) 的双马来酰亚胺。

实施例 6

本实施例描述再次使用低含量的 1-羟基-7-氮杂-1, 2, 3-苯并三唑(HOAt)作用共反应化合物。用在前述实施例中所述的方法但用 20 % HOAt，51.5 g 的 Versamine 552 得到 48.8 g(70.0%) BMI。从反应产物中分离 HOAt 是容易的，而且得到 4.4 g。

实施例 7

下面实验说明通过改变 Martin 和 Fusco 的步骤和方案，但仍然使用 HOBt，得到产率的改进。在所有情况下，除了反应溶剂是 THF 而不是实施例 4 中所用的二氯甲烷外，所用的步骤和方案均为在实施例 4 中详细描述过的，其中使用 3-羟基-1,2,3-苯并三唑-4-酮。使用 100 % HOBt 的反应得到 51.9%的产率；使用 80 % HOBt 的 4 个反应产率分别为 56.8%、60.0%、65.1%和 70.2 %。此外，按照美国 Statutory Invention Registration No. H424(Henkel Versamine 551 而不是 552)，使用烯烃不饱和和未被除去的二聚物胺的反应，和 80%的 HOBt 得到 52.2 % 的相应 BMI 产率。

实施例 4-7 表明, 溶剂和步骤的改变, 使用 HOBt 和用 80 % 高的 3-羟基-1, 2, 3-苯并三唑-4-酮(HOBtCO)代替 HOBt 可以得到 70 % 高的产率。在本发明的工作过程中还意识到如 HOBt 和 HOBtCO 的化合物是异酰亚胺到酰亚胺异构化的有效试剂, 这意味着可以用比全当量少的所述化合物就可以进行该反应。所述化合物首先被消耗, 然后在环化脱水过程中被释放, 因此在原理上是催化剂的这一事实本身并不一定意味着它们可以以少于全当量的量来使用, 因为还要考虑通过 DCC 将酰胺酸直接环化脱水成酰亚胺的潜在的竞争反应。可是, 如其所证明的, HOBt、HOBtCO 等在促进容易的导致所需要产物的异构化方面是有效的。

实施例 8

从 30.0 g 的胺制备 Versamine 552 的双马来酰亚胺母炼胶, 将胺溶解于 80 ml 无水 THF 中并将之滴加进溶于 100 ml 无水 THF 中 11.7 g 的马来酸酐溶液中得到双马来酰亚酸, 接着加入 125 ml 的纯净乙酸酐。使该反应混合物的一半在室温下静置 3 天。汽提溶剂和过量的乙酸酐以剩下异马来酰亚胺。按如下所述处理所述异马来酰亚胺部分。将 5.0 g 的样品与 2.6 g 的 3-羟基-1, 2, 3-苯并三唑-4-酮(HOBtCO)溶解在无水 THF 中。将该溶液静置过夜, 这足以完成到马来酰亚胺的转化, 最终的产率为 56 %。用 2.3 g 的 HOBt 以同样的方式处理另外 5.0 g 的异马来酰亚胺, 回收了产率为 46 % 的双马来酰亚胺以及比在 HOBtCO 反应中多的低聚物质。4.9 g 的第三份异马来酰亚胺用在乙腈溶液中的 2.1 g N-羟基琥珀酰亚胺处理。在该情况下, 通过回流过夜来有效地进行向马来酰亚胺的转化, 回收产率仅为 36 %。

实施例 9

如下所述, 使用从 Unichema North America (Chicago ,IL)得到的二聚物二醇 Pripol 2033, 从 BASF Corp.(Parsippany ,NJ)得到的乙烯基丙基醚, 和 1, 10-菲咯啉二乙酸钯[Pd(phen)(OAc)₂], 从油酸衍生的二聚物二醇, 制备二乙烯基醚。因此 Pripol 在使用之前于分子筛(3A)上预干燥大约 3 小时。接着, 向一个带大椭圆形 Teflon 搅拌棒的干净且干燥的 1 升烧瓶中加入 149.1 g(523.3 毫当量)的 Pripol 2033, 280 g(3256 毫当量)的乙烯基丙基醚和 1.0 g 的 Pd(phen)(OAc)₂ (2.5 毫当量)。用氩气吹扫烧瓶的顶部空间, 该反应烧瓶装油扩散器(以消除在烧瓶中的压力)。将该烧瓶放在磁力搅拌盘上, 启动搅拌并持续约 48 小时。溶液颜色从浅黄色变到深暗棕色。48 小时之后, 取出 1 份, 用氩气吹掉大部分乙烯

基丙基醚。对残余物进行 FTIR 分析, 确定基本上所有的醇均已进行了反应(即在 3400 和 3500 cm^{-1} 之间没有 OH 吸收)。

向原溶液中加入约 10-15 g 的活性炭。在磁力搅拌盘上将所述溶液混合约 1 小时, 然后加入约 5 g Celite。通过一个装有另外 Celite(约另外的 15 g)的多孔漏斗吸滤除去活性炭和 Celite。通过漏斗的溶液是浅棕色。

在水浴温度为 35-40 $^{\circ}\text{C}$ 时在部分(水抽气器)真空下用旋转蒸发器除去大部分的过量乙烯基丙基醚。浓缩停止后, 冷井排空, 然后再放回。然后用全机械泵抽真空, 在 35-40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴温度保持约 1 小时。真空在 1 小时内降到 1.0 毛以下。在这一点回收的产物是浅棕色低粘度的液体。

用降膜分子蒸馏设备(在 70 $^{\circ}\text{C}$ 的汽提温度和小于 1 毛的真空下操作)除去最后痕量的丙基乙烯基醚。产物在设备头部滞留的时间为约 15-20 分钟, 完成汽提过程需要约 2 小时。在汽提后, 产物没有乙烯基丙基醚的特征气味。热重分析表明在 200 $^{\circ}\text{C}$ 没有明显失重。因此认为该产物是没有乙烯基醚原料和任何丙醇副产物的。

实施例 9A

从 α - ω 终止的、氢化的 1, 2-聚丁二烯制备二乙烯基醚。该二醇的分子量约 3000 g/mol, 并且以商标名 GI-3000 从 Ken Seika Corporation (Little Silver, NJ) 得到。用于合成二乙烯基醚的方法类似于实施例 9 中所描述的。将约 51.5 g (34.4 毫当量) 的 GI-3000 溶解在 158.9 g (1840 毫当量) 乙烯基丙基醚中。磁力搅拌混合物直到得到均匀溶液。然后加入 1, 10-菲咯啉二乙酸钡(0.53 g, 1.33 毫当量), 然后使全部混合物在室温氩气氛中搅拌 5 天。取出 1 份反应产物, 吹出可挥发物(乙烯基丙基醚和丙醇)。该残余物的 FTIR 结果表明二醇已经完全转化成了相应的二乙烯基醚。

然后按照实施例 9 中所述的方法得到大部分反应产物。用活性炭将溶液脱色, 用 Celite 处理, 然后让悬浮液通过装填有另外的 Celite 的滤器。用旋转蒸发器(水浴温度 ≤ 40 $^{\circ}\text{C}$)以全机械泵抽真空除去大部分过量的乙烯基丙基醚。继续蒸发直到压力降到 1 毛以下。用如实施例 9 所述的降膜分子蒸馏设备汽提出最后痕量的可挥发物。终产物是粘稠的(尽管不如开始的二醇粘)稻草色液体。

实施例 9B

使另一份低聚物二醇进行乙烯转移。氢化聚异戊二烯的 α - ω 二醇用于本实施例，可以从 Ken Seika Corporation 以“TH-21”名称得到。该低聚物的近似分子量为 2600 g/mol。用与实施例 9 相同的方法将该二醇转化成相应的二乙烯基醚。因此，将 TH-21(52.0 g, 40 毫当量)溶解在 83.7 g 的乙烯基丙基醚(972 毫当量)中并加入 0.4 g (1.0 毫当量)1, 10-菲咯啉二乙酸钡催化剂。在室温氩气氛下，磁力搅拌所述混合物 6 天。按照 FTIR 分析，发现一份蒸发的反应混合物没有醇官能度。按照实施例 9 中描述的方法得到大部分反应产物。终产物是淡黄色粘稠液体(该二乙烯基化合物的粘度比原料二醇的粘度低很多)。

实施例 9C

按照实施例 9 中描述的方法对异-二十烷基醇(从 M.Michel and Co. Inc.(New York, NY)得到的)进行乙烯基转移作用。将所述醇(100.3 g, 336 毫当量)溶解在 377.4 g 的乙烯基丙基醚(4383 毫当量)中，加入 1.0 g (2.5 毫当量)1, 10-菲咯啉二乙酸钡催化剂。在室温氩气氛下，磁力搅拌所述混合物 4 天。蒸发反应产物的 FTIR 痕量分析表明不存在可检测到的醇残余物。按前述得到产物。终产物是淡黄色液体，有“水样”粘度。

实施例 9D

基本上按照实施例 9 中所述将从 M. Michel and Co. Inc.(New York, NY)得到的山嵛醇(1-二十二烷基醇)进行乙烯基转移作用，但是，由于原料醇是蜡状固体，在乙烯基丙基醚中的室温溶解度是有限的，所以必须在升高的温度下完成反应。因此在 50 °C 氩气氛下，磁力搅拌该醇(100.8 g, 309 毫当量)、乙烯基丙基醚(406.0 g, 4714 毫当量)和 1, 10-菲咯啉二乙酸钡催化剂(1.0 g, 2.5 毫当量)的混合物 20 小时。在该过程后，对蒸发样品的分析表明不存在可检测的醇。按照前述得到山嵛基乙烯基醚。终产物是灰白色蜡状固体。

实施例 10

用按照实施例 8 制备的 2.78 g(1.0 当量)的 BMI，按照实施例 9 制备的 0.94 g (0.5 当量)二乙烯基醚，和 0.58 g(0.5 当量)Vectomer 4010(即双(4-乙烯基氧丁基)间苯二酸酯)制备有机粘合溶剂。加入另外 1 % 重量的过氧化二枯基(引发剂)、0.5%的 γ -甲基丙烯基氧丙基三甲氧基硅烷(偶联剂)和 0.5%的 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷(偶联剂)以完

成有机粘合剂混合。

将 22 % 重量的有机粘合混合物加入到 78 % 重量的银金属填料中。在高剪切下搅拌所述混合物直到均匀。然后将所得的膏体在 1 兆下脱气。使用海星分散喷嘴将该膏体分散在银板铜铅框上。然后在上面放上裸露的硅片(每边 300 × 300 密耳)并压进粘合剂直到得到 2.0 密耳粘接线(当用自动“拾和放”装置时, 该过程基本上是瞬间完成的)。然后在控制在 200 °C 的加热表面(热板)固化组装的部件 2 分钟。其它的真空实验部件(使用 300 × 300 玻璃片代替硅模片平行组装)表明该固化粘接膜没有气泡。将一半组装的部件立即进行抗拉实验。将另一半放在 121 °C 压力蒸锅中 168 小时(即一周)。因该压力蒸锅试验被认为是侵蚀性非常强的实验, 该实验预测了在非气密环境中使用时的长期粘接强度值。

使用“Tinius Olsen 10000”抗拉实验机对这些部件进行粘接强度实验。在室温用 Loctite 415 氰基丙烯酸胶将不锈钢方柱(0.25 × 0.25 × 0.8 英寸)粘结到模片的顶部和铅框的底部。用 V-块固定装置粘接方柱以确保其共线性。在室温粘接操作完成后(约 1 小时后), 即将整个组件放入抗拉实验机中。使用销钉将该不锈钢块(通过每个实验块上存在的孔)固定到柱拉机的上臂和下臂。所用抗拉拉伸速度为 3.00 英寸/分, 以磅为力的单位记录粘接测量值。起始和压力蒸锅后的张力实验结果列于表 1。

表 1

起始粘接性	维持的粘接性
191	141
169	147
179	112
180	153
166	126
155	138
174	161
175	121
111	133
149	149
164	154
144	119

如表 1 中的结果所示,发现该产物有良好的起始和维持粘接性。在压力蒸锅处理前,部件的平均粘接性是 163 磅,在压力蒸锅处理后是 138 磅。这样,甚至在 2 个大气压的蒸汽(14.7 psig,121 °C)下,一周后,仍保留了约 85 % 的起始粘接性。值得指出的是,以相同时间进行的竞争材料的起始粘接性为 338 磅,在压力蒸锅处理后降到 0。

实施例 10A

使用单乙烯基醚稀释剂和二乙烯基醚“橡胶”共聚用单体配制组合物。通过加入这些材料来提高粘合剂组合物的某些性质。具体地说,使用单乙烯基醚降低粘度和增加触变指数(定义为 1 rpm 与 20 rpm 粘度的比)。用“橡胶”共聚用单体使固化粘接剂“柔韧”。当使用薄粘接线时,柔韧性是特别重要的,因为张力随粘接线减少而增加。一个测定固化部件张力的方便方法是弯曲半径(ROC)。该常规测定是用表面外形仪进行的,而且是硅模片“弯曲”的指数。ROC 越高(即由测量的弧线描述的球越大),张力越低。通常需要的是 $ROC > 1$ 米。当以 2.0 mil 粘接线使用实施例 10 中所述的组合物时,弯曲半径的结果大于 1.5 米,但当粘接线降低到 1.0 mils 时,ROC 小于 1 米。

使用的单乙烯基醚稀释剂乙烯基十八烷基醚是从 BASF 公司(Parsippany ,NJ)购买的。二乙烯基醚“橡胶”是在实施例 9B 中所述的产物。用按照实施例 8 制备的 1.29 g(3.7 毫当量)BMI, 0.1125 g(0.38 毫当量)乙烯基十八烷基醚和按照实施例 9B 制备的 0.1127 g(0.08 毫当量)的二乙烯基醚制备有机粘合剂溶剂。另外加入 1.0 % 重量的过氧化二枯基(引发剂)和 2.7%的 γ -甲基丙烯基氧丙基三甲氧基硅烷偶联剂以完成有机粘合剂混合。

将 27 % 重量的上述有机粘合剂混合物加入到 73 % 重量的银填料中。在高剪切下搅拌混合均匀,然后以全机械泵脱气。使用海星分散喷嘴将粘合剂分散在银板铜铅框上。然后在上面放上裸露的硅片(每边 300 × 300 密耳)并压进粘合剂直到得到 1.0 密耳粘接线。使用实施例 10 中的粘合剂组合物形成类似的一套部件。在 200 °C 固化该部件 1 分钟。使用此处所述粘合剂的部件的弯曲半径是 1.29 米。对比部件的 ROC 是 0.76 米。所述粘合剂的 10 rpm 粘度(Brookfield 粘度计)是 5734 厘泊(25 °C),触变指数为 6.60。对比粘合剂 10 rpm 的粘度是 12040 厘泊(25 °C),触变指数是 4.97。所述粘合剂和对比粘合剂固化后的粘接结果如下:

表 2

试验膏体的粘接性 (lbs)	对比膏体的粘接性 (lbs)
157	72
149	139
154	175
134	149
158	97
159	136

此处所列的结果表明, 通过加入适量的反应稀释剂和柔韧共聚用单体, 可以在很少或不牺牲起始粘接性的情况下改进粘合剂组合物的几个性质。

实施例 10B

上述实施例表明如何配制粘合剂组合物, 其中将不超过 1 当量的乙烯基醚共聚用单体与过量双马来酰亚胺共同使用。但是在组合物中不必有任何乙烯基醚存在。这就是说, 可以配制仅其中的马来酰亚胺具有可聚合功能的组合物。

因此, 用按照实施例 8 制备的 96.25%重量 BMI、1 %重量的 USP90MD(1, 1-双(叔戊基过氧基)环己烷, 一种可从 Witro Corporation Marshall, TX 得到的引发剂)、0.76%的 γ -甲基丙烯基氧丙基三甲氧基硅烷(偶联剂)和 1.72%的 β -(3, 4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷(偶联剂)制备有机粘合剂溶剂。

将 25 %重量的上述有机粘合混合物加入到 75 %重量的银填料中。在高剪切下搅拌混合均匀, 然后以全机械泵脱气。按前面所述进行分散和模片放置(300 × 300 密耳的涂银的铜铅框上的硅模)。所用粘接线为 1.0 密耳, 在 200 °C 下固化时间为 1 分钟。在下列表中列出了起始和压力蒸锅处理(16 小时)后的粘接值。

表 3

起始粘接性 (lbs)	压力蒸锅处理后的粘接粘 (lbs)
165	83
137	188
115	143
171	122
148	208
154	200

组合物通过差示扫描量热法显示出在 128.8 °C 有最大窄放热峰, 根据 TGA(10 °C/分, 用空气吹扫)在 350 °C 失重少于 75 %。因此该组合物表明“全马来酰亚胺”急速固化粘合剂体系的寿命。

实施例 10C

上述实施例说明马来酰亚胺/乙烯基醚共固化和马来酰亚胺的均固化作为粘合剂使用的实用性。也可以单独或与马来酰亚胺和/或乙烯基醚单体组合使用含有丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的其它可聚合功能团。

因此, 使用 4.00 g 按照实施例 3B 制备的二丙烯酸酯, 1.00 g 癸二醇二甲基丙烯酸酯(从 Polysciences ,Inc.,warrington ,PA 购买)和 1.00 g Ricon R-130(从 Advanced Resins ,Inc.,Grand Junction ,CO 得到)制备有机粘合剂溶剂。将 2 % 重量的过氧化二枯基引发剂溶解在该混合物中。

将 20 % 重量的上述有机粘合混合物加入到 80 % 重量的银金属填料中。用高剪切使该混合物均匀, 然后脱气。在使用在银板铜铅框上的 300 × 300 密耳硅之前, 组合部件, 固化条件是 200 °C 1 分钟, 所用粘接线厚度是 1.0 密耳。起始粘接值和相应的破损模式形成列于下表;

表 4

起始粘接性(lbs)	破裂模式(lbs)
66	材料
55	材料
67	材料
62	材料
63	材料
59	材料

该混合物的测量粘接性比从大多数含 BMI 组合物观测到的更低。但是，破损模式是(所有材料)最优选型的(即完整粘合而不是粘接断裂)。对于此处所用粘接线厚度的固化粘接弯曲半径是 2.51 米。

实施例 11

实验膏含有各 1 当量的 Versalink 650(聚四亚甲基氧化物-二-对氨基苯甲酸酯，由 Air Products Allentown,PA 销售)的双马来酰亚胺和四乙二醇的二乙烯基醚。有机相含有 1 % 重量的过氧化二枯基。75 % 重量的银填料用于该膏体。使用不含有偶联剂的该膏体，按前述实施例组装 10 个部件并固化。然后将 1 % 重量的上述混合偶联剂加入到该膏体中。用此新膏体混合物组装另 10 个部件并固化。两组部件分成两套。每组的一半部件立即进行抗拉强度实验，另一半放在压力蒸锅中 4 小时后测试张力强度。按照实施例 10 中所述的方法进行张力强度测定。该实验的结果列在表 5 中。

表 5
粘接的抗拉强度

无偶联剂		有偶联剂	
起始值	水处理之后	起始值	水处理之后
110.7	0	112.3	88.8
111.2	0	102.6	84.3
107.7	0	108.5	83.8
110.5	0	109.2	87.9
106.5	0	115.6	93.3

表 5 中的数据表明偶联剂的存在在极端湿度环境下，对粘合剂的粘接的寿命有显著的影响。

实施例 12

在 200 °C 固化 1 分钟后，测定本发明组合物的粘接性能。在粘接步骤中，用于这些部件的粘接线从 2.0 降到 1.0 密耳。当粘接线减少时，由硅和铅框之间的热配合不符产生的张力增加。膏体的有机粘合剂部分含有 1 当量的按照实施例 8 制备的 BMI 和 1 当量的 Vectomer 4010(即双(4-乙烯基氧丁基)间苯二酸酯)。它还含有 4.5% 的 γ -甲基丙烯酰氧丙基-三甲氧基硅烷偶联剂，以及 0.95% 的过氧化二枯基引发剂。该膏体由 22

%重量的该粘合剂组合物和 78 %重量的银片组成。将该膏体脱气，然后将 300 × 300 密耳硅模片粘结到银板铜铅框上，使用的是减少的粘接线和固化时间。组装并固化 6 个部件。进行 2 个空实验部件(同样条件，但使用 300 × 300 密耳玻璃片代替硅模片)。在空实验部件中没有空隙率。按照实施例 10 所述方法进行抗拉强度测定。其它部件的抗拉实验值是 116, 114, 119, 122, 128 和 134 磅。

实施例 13

用 89.5%的实施例 8 制备的 BMI, 10 wt% MY510(4-氨基酚的三缩水甘油醚胺, 由 Ciba-Geigy 销售)和 0.5 wt%的 N, N, N', N' - 四甲基-1, 20-二氨基-(10, 11-二辛基)二十烷制备粘合剂组合物。当混合时, 该混合物显亮红橘色, 而且在 25 °C 的粘度为约 1300 厘泊。将 75 %重量的银片加到该组合物中以得到均匀的膏体。将该膏体脱气, 然后用于将一 300 密耳²的硅片粘接到一涂银的铜铅框上。

以这种方式组装 3 个部件, 然后在 200 °C 固化 1 分钟。然后对部件进行抗拉实验。分别在 71, 81 和 121 磅力作用下测定粘接性。注意到这些部件有明显程度的空隙(尽管有脱气步骤, 并且树脂体系本身在类似条件下没有空隙)。认为空隙是由在银片中存在的脂肪酸润滑剂的脱羧基化引起的。因此通过在银上使用非离子润滑剂可以使这一问题消除。

尽管参考某些优选的实施例已经详细描述了本发明, 但是应当理解调整和修改亦在本发明所述和权利要求的范围内。