



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101448868 B

(45) 授权公告日 2011.08.31

(21) 申请号 200780018782.X

(22) 申请日 2007.05.18

(30) 优先权数据

06010525.1 2006.05.22 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.11.21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/054827 2007.05.18

(87) PCT申请的公布数据

W02007/135094 EN 2007.11.29

(73) 专利权人 汉高两合股份公司

地址 德国杜塞尔多夫

(72) 发明人 须藤淳 远藤健 铃木茜

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郭国清 樊卫民

(51) Int. Cl.

C08G 59/40 (2006.01)

C08G 59/68 (2006.01)

(56) 对比文件

US 4701513 A, 1987.10.20, 说明书第1栏第

5行-第5栏第34行.

EP 0436025 A1, 1991.07.10, 第3页第3
行-第5页第35行.

JP 特开 2002-128785 A, 2002.05.09, 摘要.

W0 03/076544 A, 2003.09.18, 权利要求
1-11.

NOBUKATSU N ET AL. Cationic Ring-Opening
Polymerization of Monothiocarbonate with
a Norbornene Group. 《JOURNAL OF POLYMER
SCIENCE, POLYMER CHEMISTRY EDITION》. 2002, 第
40卷(第11期), 1698-1705.

审查员 孙捷

权利要求书 3 页 说明书 16 页

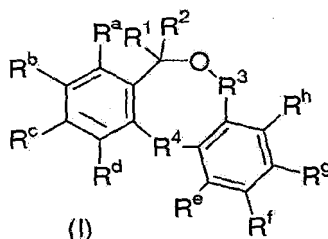
(54) 发明名称

低收缩环氧阳离子可固化组合物

(57) 摘要

本发明涉及含有如下组分的组合物: 环氧树脂; 反应剂, 其选自阳离子化合物或能够形成阳离子化合物的化合物或者它们的混合物; 至少一种如下化合物, 其具有两个芳香环和至少一个中心环状氧桥环; 以及涉及这些组合物用于粘合剂、密封剂和涂料的用途。

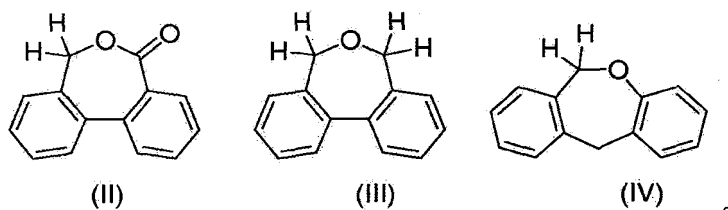
1. 一种可固化环氧组合物,其包含:
 环氧树脂;
 反应剂,其选自阳离子化合物或能够形成阳离子化合物的化合物或者它们的混合物;
 至少一种化合物,其具有至少两个芳香中心和至少一个连接所述至少两个芳香中心的中心环状氧桥环,如式 I 所示:



其中

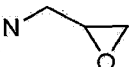
- R^1 和 R^2 各自独立地是氢,或者具有 1 ~ 20 个碳原子链长的取代或未取代的烷基;
 $R^a \sim R^h$ 各自独立地选自氢,取代或未取代的烷基或芳基,取代或未取代的烷氧基,或者卤素,或者两个选自 $R^a \sim R^d$ 和 / 或 $R^e \sim R^h$ 的相邻残基形成另外的芳香环;
 R^3 是具有 1,2 或 3 个碳原子的烷基桥,其可以是氧代的;如果该中心环状氧桥环含有至少 7 个原子,则 R^3 可不存在使得在所述氧原子和邻近该氧原子的芳香环之间直接键合;
 R^4 选自
- 具有 1,2 或 3 个碳原子的取代或未取代的烷基桥,其可以被氧代,和
 - 氧,和
 - 硫,或被氧化的硫 = SO, SO₂, 和
 - 氮,其被氢、取代或未取代的烷基或芳基或烷氧基取代;
 - 如果所述中心环状氧桥环包含至少 7 个原子,则 R^4 可不存在使得在两个芳香环之间直接键合。

2. 如权利要求 1 所述的组合物,其中所述的至少两个芳香中心的至少一个是苯或萘。
 3. 如前述任一项权利要求所述的组合物,其中在所述至少一种根据式 I 的化合物中的所述中心环状氧桥环包括至少 7 个原子。
 4. 如权利要求 1 所述的组合物,其中所述中心环状氧桥环包括 7 个原子。
 5. 如权利要求 3 所述的组合物,其中所述至少一种根据式 I 的化合物选自根据式 II、III、IV 的化学成分:

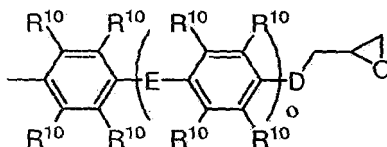


6. 如权利要求 1 所述的组合物,其中所述环氧树脂包括环氧成分 (V),其由通式 (V) 表示:



其中 D 代表氧或 

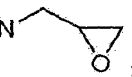
并且 R^9 选自具有 1 ~ 18 个碳原子的直链或支链烷基 ; 具有 4 ~ 12 个碳原子的芳香或杂芳香基团 ; 具有如下结构的基团 :



其中在该基团中所有的 R^{10} 相同或不同, 并独立地代表氢或具有 1 ~ 4 个碳原子的烷基 ; 并且

$\circ$ 是 0 或 1 ; 以及

E 选自碳 - 碳单键和 CR^{11}_2 , 其中 R^{11} 相同或不同, 并独立地代表氢或具有 1 ~ 4 个碳原子的烷基 ; 以及

D 是  ; 或

R^9 是具有结构 $R^{12}-SiR^{13}R^{14}R^{15}$ 的基团,

其中 R^{13} 和 R^{14} 相同或不同, 各自代表具有 1 ~ 6 个碳原子的直链或支链的烷氧基残基, 或者代表芳氧基或芳烷氧基残基,

R^{15} 与 R^{13} 或 R^{14} 相同或不同, 或者是脂肪族残基、氨基残基、卤素残基、芳香或杂芳香残基、或者芳香脂肪族或杂芳香脂肪族残基,

R^{12} 是选自脂肪族、杂脂肪族、芳香脂肪族、杂芳香脂肪族、芳香族和杂芳香族基团的桥连基。

7. 如权利要求 1 所述的组合物, 其中所述环氧树脂包含基于总的环氧成分计的 20 重量% ~ 100 重量%的多官能环氧树脂和至多 50 重量%的单官能环氧树脂。

8. 如权利要求 1 所述的组合物, 其中所述选自阳离子化合物或能够形成阳离子化合物的化合物或者它们的混合物的反应剂选自 :

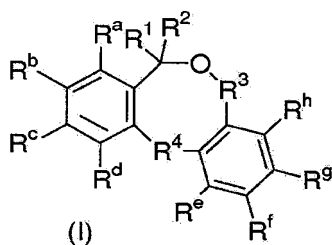
- 布朗斯台德酸, 路易斯酸,
- 烷基化试剂,
- 甲硅烷基化试剂,
- 鎇盐。

9. 如权利要求 1 所述的组合物, 其中所述环氧树脂与所述选自阳离子化合物或能够形成阳离子化合物的化合物的反应剂的摩尔比在 4 ~ 10000 的范围内。

10. 如权利要求 1 所述的组合物, 其包含另外的成分, 所述另外的成分选自无机填料或有机填料。

11. 能通过将如前述任一权利要求所述的组合物固化得到的共聚产物, 其中固化温度的范围是 0°C ~ 250°C 。

12. 至少一种如下化合物作为可固化环氧组合物中的收缩抑制试剂的用途, 所述化合物具有至少两个芳香中心和至少一个中心环状氧桥环, 所述中心环状氧桥环连接所述至少两个芳香中心, 如式 I 所示 :



其中

R^1 和 R^2 各自独立地是氢,或者具有 1 ~ 20 个碳原子链长的取代或未取代的烷基;

$R^a \sim R^h$ 各自独立地选自氢,取代或未取代的烷基或芳基,取代或未取代的烷氧基,或者卤素,或者两个选自 $R^a \sim R^d$ 和 / 或 $R^e \sim R^h$ 的相邻残基 R 形成另外的芳香环;

R^3 是具有 1、2 或 3 个碳原子的烷基桥,其可以是氧代的;如果该中心环状氧桥环含有至少 7 个原子,则 R^3 可不存在使得在所述氧原子和邻近该氧原子的芳香环之间直接键合;

R^4 选自

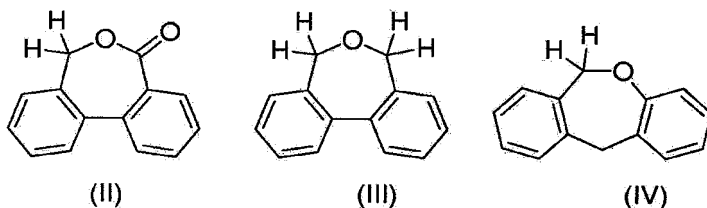
- 具有 1、2 或 3 个碳原子的取代或未取代的烷基桥,其可以被氧代,和
- 氧,和
- 硫,或被氧化的硫 = SO, SO₂, 和
- 氮,其被氢、取代或未取代的烷基或芳基或烷氧基取代;
- 如果所述中心环状氧桥环包含至少 7 个原子,则 R^4 可不存在使得在所述两个芳香环之间直接键合

所述可固化环氧组合物包含:

环氧树脂和

反应剂,其选自阳离子化合物或能够形成阳离子化合物的化合物或者它们的混合物。

13. 如权利要求 12 所述的用途,其中所述至少一种根据式 I 的芳香化合物选自根据式 II、III、IV 的化学成分:



14. 如权利要求 1 ~ 10 中任一项所限定的可固化组合物或能得自如根据权利要求 11 所述组合物的共聚物用于制备密封剂、粘合剂和 / 或涂料,和作为密封剂、粘合剂和 / 或涂料的用途。

15. 如权利要求 14 所述的用途,其中将所述密封剂、粘合剂和 / 或涂料应用于选自金属、硅酸盐、金属氧化物、混凝土、木材、电子芯片材料、半导体材料和有机聚合物的基材上,和在其上或之间硬化。

低收缩环氧阳离子可固化组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及含有如下组分的组合物：环氧树脂；反应剂，其选自阳离子化合物或能够形成阳离子化合物的化合物或者它们的混合物；至少一种如下化合物，其具有两个芳香环和至少一个中心环状氧桥环；以及涉及这些组合物用于减少收缩的用途。

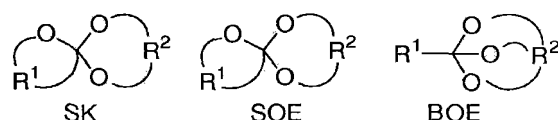
背景技术

[0002] 包含环氧化物和阳离子引发剂（涉及各种潜在引发剂的布朗斯台德酸、路易斯酸以及它们的衍生物）的可固化组合物广泛地用于粘合剂、密封剂和涂料。另外，这些组合物被认为最有希望用于电子芯片粘结和底层填料。

[0003] 然而，这些组合物在固化反应期间会经历它们的体积收缩。在固化反应期间的体积收缩引起在固化的材料内形成空隙和微裂纹，并因而导致该材料机械强度的降低。尤其在一些半导体封装和组装应用中，收缩引起在粘合剂和基材之间的接触的失败，因而导致粘合失败。然而更重要的是，湿气能通过空隙和裂纹达到所述基材的表面，损害半导体芯片和其它组件。体积收缩的问题通常通过添加无机填料解决。然而，添加到可固化组合物的填料引起组合物粘度严重地增加使得其不易流动。而且，填料的添加影响了所述固化的材料的性能（机械强度减少）并因而影响粘合强度。

[0004] 为了解决体积收缩的问题，添加作为共聚单体的收缩抑制单体是适宜的，所述单体在环氧化物固化反应的条件下经历一些反应。这些解决方案是本技术领域公知的。几种具有环状醚结构的化合物已经被声明在环氧阳离子固化反应中作为收缩抑制单体。例如在 JP2002128785 A2 中已经公开的螺缩酮化合物（SK）。

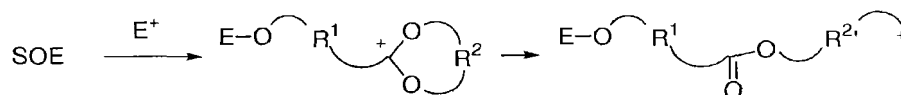
[0005]



[0006] 在其它出版物中，Takata, T. 和 Endo, T. 揭示了螺环原酸酯（SOE）和双环原酸酯（BOE）作为收缩抑制单体（Polym. Prepr. Jpn., 1988, 37, 241）。这些单体被设计使得它们经历阶梯双环开环反应以创造大的自由体积，补偿环氧单体在固化反应时的收缩。然而，由这些化合物产生的收缩抑制仍不够充分。一些单体需要低产率的彻底多步合成，导致了这些单体应用中的高成本。通过环氧化物和内酯的酸催化加成反应制备 SOE，并将得到的未提纯的混合物作为粗 SOE 使用，这降低了单体合成的成本（JP59149924 A2, Toshiba Corp., Japan）。然而，这种方法给出的粗 SOE 被酸催化剂污染，所述酸催化剂会严重损坏含该粗 SOE 环氧制剂的有效期。

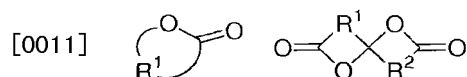
[0007] 双环开环反应的实例

[0008]



[0009] 除了上述环状醚外,内酯也已被公开作为收缩抑制单体。在 W02003076544 A1 和 JP59199712 A2 中提及脂肪族内酯作为收缩抑制单体。还有螺环双内酯(SBL)已知作为收缩抑制单体(J. Polym. Sci, PartA :Polym. Chem. 2005, 43(15), 3421-3432)。

[0010] 不过,这些单体的收缩抑制作用并不令人满意。



[0012] 内酯 SBL

[0013] 尽管本领域现有技术发展到上述状态,但对在阳离子固化环氧组合物中仍然需要有效的收缩抑制。

发明内容

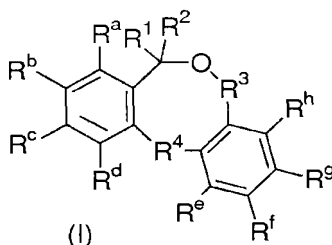
[0014] 本发明的主题是可固化环氧组合物,其包含:

[0015] 环氧树脂;

[0016] 反应剂,其选自阳离子化合物或能够形成阳离子化合物的化合物或者它们的混合物;

[0017] 至少一种如下化合物,其具有至少两个芳香中心和至少一个连接所述至少两个芳香中心的中心环状氧桥环,如式 I 所示:

[0018]



[0019] 其中

[0020] R^1 和 R^2 各自独立地是氢,或者具有 1 ~ 20,特别是 1 ~ 10 个碳原子链长的取代或未取代的烷基;

[0021] $R^a \sim R^h$ 各自独立地选自氢,取代或未取代的烷基或芳基,取代或未取代的烷氧基,或者卤素,或者两个选自 $R^a \sim R^d$ 和 / 或 $R^e \sim R^h$ 的相邻残基 R 形成另外的芳香环;

[0022] R^3 是具有 1、2 或 3 个碳原子的烷基桥,其可以是氧代的;如果所述中心环状氧桥环含有至少 7 个原子,则 R^3 可不存在使得在所述氧原子和邻近该氧原子的芳香环之间直接键合;

[0023] R^4 选自

[0024] - 具有 1、2 或 3 个碳原子的取代或未取代的烷基桥,其可以被氧代,和

[0025] - 氧,和

[0026] - 硫,或被氧化的硫(= S0, S0₂),和

[0027] - 氮,其被氢、取代或未取代的烷基或芳基或烷氧基取代,在烷基或烷氧基的情况下,它们具有 1 ~ 20 个、特别是 1 ~ 10 个碳原子的优选的链长;

[0028] - 如果所述中心环状氧桥环包含至少 7 个原子,则 R^4 可不存在使得在所述两个芳香环之间直接键合。

[0029] 在一个或几个 $R^a \sim R^h$ 是取代或未取代的烷基或者取代或未取代的烷氧基的情况下,优选它们具有 1 ~ 20 个、特别是 1 ~ 10 个碳原子的链长;

[0030] 还优选 R^4 另外被取代或未取代的烷基、芳基或烷氧基基团取代,其中在取代或未取代的烷基或烷氧基的情况下,优选它们具有 1 ~ 20 个、特别是 1 ~ 10 个碳原子的链长;

[0031] 在上下文中,清楚的是根据本发明的可固化环氧组合物没有必要是均质制剂。例如,根据式 (I) 的芳香化合物可以作为细粉末混合入所述制剂中。

[0032] 如果根据式 (I) 的芳香化合物作为细粉末应用,该粉末可以用获得粉末的通常方式生产,例如通过使用研钵或磨机。

[0033] 但也存在任意其它能够获得粉末的方法,例如通过在第一溶剂或溶剂混合物中溶解根据式 (I) 的芳香化合物,并将得到的溶液加入第二溶剂或溶剂混合物中以沉淀化合物 (I)。

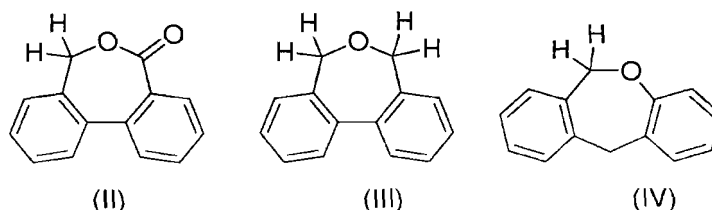
[0034] 如果使用该方法,则作为第一溶剂或溶剂混合物优选使用醚型溶剂如乙醚和四氢呋喃,酯型溶剂如乙酸乙酯和乙酸丁酯,酮型溶剂如丙酮和 2-丁酮,酰胺型溶剂如 N,N-二甲基甲酰胺和 N-甲基吡咯烷酮,卤代烃型溶剂如氯仿和二氯甲烷,或者它们的混合物,特别是使用酮型和酯型溶剂。

[0035] 关于所述第二溶剂,优选水,醇型溶剂如甲醇和乙醇,烃如己烷和戊烷,或者它们的混合物,特别是使用醇型溶剂。

[0036] 在本发明组合物优选的模式中,在所述至少一种根据式 I 的化合物中,所述至少两个芳香中心的至少一个是苯或萘。

[0037] 还优选在所述至少一种根据式 I 的化合物中的中心环状氧桥环包含至少 7 个原子,特别是 7 个原子,但是尤其优选所述至少一种根据式 I 的化合物选自根据式 II、III、IV 的化学成分。

[0038]



[0039] 另外,本发明的组合物包含环氧树脂。

[0040] 在上下文中,本发明不限于任何特定的环氧成分。通常在固化环氧组合物中使用的所有环氧成分都可用于本发明的组合物。

[0041] 适合的环氧成分 (II) 的优选实例是任意常见的环氧树脂,该环氧树脂的一部分是多官能的环氧树脂,即具有多于一个,例如两个或更多个环氧基团的环氧树脂。

[0042] 这些环氧树脂的实例包括 $C_4 \sim C_{28}$ 烷基缩水甘油基醚; $C_2 \sim C_{28}$ 烷基-和烯基-缩水甘油基酯; $C_1 \sim C_{28}$ 烷基-、单-和多-苯酚缩水甘油基醚;邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚、4,4'-二羟基二苯基甲烷(或双酚 F,例如可商购自 Nippon Kayaku, Japan 的 RE-404-S 或 RE-410-S)、4,4'-二羟基-3,3'-二甲基二苯基甲烷、4,4'-二羟基二苯基二甲基甲烷(或双酚 A)、4,4'-二羟基二苯基甲基甲烷、4,4'-二羟基二苯基环己烷、4,4'-二羟基-3,3'-二甲基二苯基丙烷、4,4'-二羟基二苯基砹和三(4-羟基苯基)甲烷的多缩水

甘油基醚；上述二酚的过渡金属络合物氯化或溴化产物的多缩水甘油基醚；线型酚醛树脂的多缩水甘油基醚；通过酯化二酚的醚获得的二酚的多缩水甘油基醚，所述二酚的醚是通过用二卤代烷烃或二卤代二烷基醚酯化芳香族羧酸的盐得到的；通过缩合酚和包含至少两个卤素原子的长链卤素链烷属烃获得的多酚的多缩水甘油基醚；N, N' - 二缩水甘油基 - 苯胺；N, N' - 二甲基 - N, N' - 二缩水甘油基 - 4, 4' - 二氨基二苯基甲烷；N, N, N', N' - 四缩水甘油基 - 4, 4' - 二氨基二苯基甲烷；N, N' - 二缩水甘油基 - 4-氨基苯基缩水甘油基醚；N, N, N', N' - 四缩水甘油基 - 二 - 4-氨基苯甲酸 1, 3- 亚丙酯；苯酚线型酚醛环氧树脂；甲酚线型酚醛环氧树脂；及其组合。

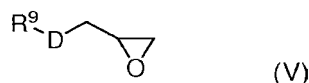
[0043] 在本文中适用的可商购的环氧树脂是酚类化合物的多缩水甘油基衍生物，例如可以商品名 EPON 828、EPON 1001、EPON 1009 和 EPON1031 购自 Shell Chemical Co. 的那些；以 DER 331、DER 332、DER 334 和 DER 542 购自 Dow Chemical Co. 的那些；以 GY285 购自 CibaSpecially Chemicals, Tarrytown, New York 的那些；以及以 BREN-S 购自 Nippon Kayaku, Japan 的那些。其它适合的环氧树脂包括由多元醇等与苯酚 - 甲醛线型酚醛树脂的多缩水甘油基衍生物制备的多环氧化物，所述苯酚 - 甲醛线型酚醛树脂的多缩水甘油基衍生物可以商品名 DEN 431、DEN 438 和 DEN 439 购自 Dow Chemical Co.。甲酚类似物也可以 ECN 1235、ECN 1273 和 ECN 1299 商购自 Ciba Specially Chemicals。SU-8 是可商购自 Shell Chemicals (原来的 Interez, Inc.) 的双酚 A 型环氧线型酚醛树脂。胺、氨基醇和多元羧酸的多缩水甘油基加成物在本发明中也是有用的，其可商购的树脂包括购自 F. I. C. Corporation 的 GLYAMINE 135、GLYAMINE 125 和 GLYAMINE 115；购自 Ciba Specially Chemicals 的 ARALDITE MY-720、ARALDITE MY-721、ARALDITE 0500 和 ARALDITE 0510 以及购自 Sherwin-Williams Co. 的 PGA-X 和 PGA-C。并且当然不同环氧树脂的组合用于本文中也是理想的。

[0044] 如上所述，本发明的环氧树脂成分优选包括任意常见的环氧树脂，该环氧树脂的至少一部分是多官能的环氧树脂。通常，所包括的所述多官能的环氧树脂的量应该是所述环氧树脂成分的优选约 20 重量%至优选约 100 重量%。

[0045] 如果存在，单官能的环氧树脂通常应该用作活性稀释剂或交联密度调节剂。在这样的单官能的环氧树脂作为所述环氧树脂成分的一部分被包括的时候，所使用的这些树脂的量应该是基于总的环氧树脂成分计的优选至多约 20 重量%。

[0046] 优选的环氧化合物 (II) 能通过下面的通式示例：

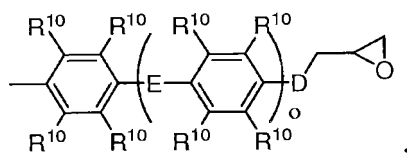
[0047]



[0048] 其中 D 代表氧或

[0049] 并且 R⁹ 选自具有 1 ~ 18 个碳原子的直链或支链烷基；具有 4 ~ 12 个碳原子的芳香或杂芳香基团；具有如下结构的基团：

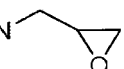
[0050]



[0051] 其中在该基团中所有的 R^{10} 相同或不同,并独立地代表氢或具有 1 ~ 4 个碳原子的烷基;并且

[0052] o 是 0 或 1;以及

[0053] E 选自碳-碳单键和 CR^{11}_2 , 其中 R^{11} 相同或不同,并独立地代表氢或具有 1 ~ 4 个碳原子的烷基;以及

[0054] D 是 ;或

[0055] R^9 是具有结构 $R^{12}-SiR^{13}R^{14}R^{15}$ 的基团,

[0056] 其中 R^{13} 和 R^{14} 相同或不同,各自代表具有 1 ~ 6 个碳原子的直链或支链的烷氧基残基,或代表芳氧基或芳烷氧基残基,

[0057] R^{15} 与 R^{13} 或 R^{14} 相同或不同,或者是脂肪族残基、氨基残基、卤素残基、芳香族或杂芳香族残基、或者芳香脂肪族或杂芳香脂肪族残基,

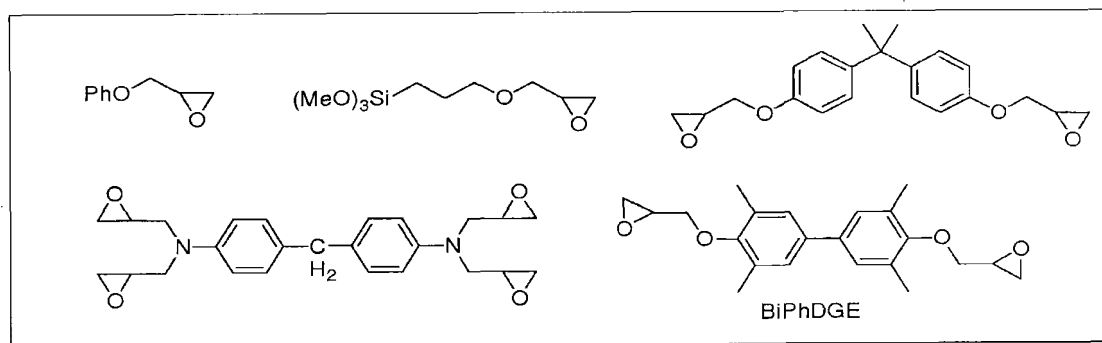
[0058] R^{12} 是选自脂肪族、杂脂肪族、芳香脂肪族、杂芳香脂肪族、芳香族和杂芳香族的桥连基。

[0059] 优选 R^{13} 、 R^{14} 和 R^{15} 相同或不同,并且各自独立地代表具有 1 ~ 4 个碳原子的直链或支链的烷氧基残基,最优选甲氧基或乙氧基残基。 R^{12} 优选具有 1 ~ 6 个碳原子,更优选 2 ~ 4 个碳原子的亚烷基链,并且最优选亚丙基。

[0060] 在 R^9 是具有结构 $R^{12}-SiR^{13}R^{14}R^{15}$ 的基团的情况下,选自 R^{13} 、 R^{14} 和 R^{15} 的至少两个残基在与湿气接触时倾向于水解并因而可以形成缩聚物。

[0061] 这些化合物的实例见示意图 1。可以类似地使用这些具有残留环氧基团的化合物的低聚物,例如通过热或离子齐聚反应、通过与硫醇的加成反应、通过与羧酸的加成反应、通过与羧酸酐的加成反应、通过与胺的加成反应制备的低聚物。

[0062]



[0063] 示意图 1

[0064] 在本发明的组合物的另一种模式中,所述环氧树脂包含基于总的环氧成分计的 20 重量% ~ 100 重量%的多官能的环氧树脂和至多 50 重量%的单官能的环氧树脂。

[0065] 还优选在根据本发明的组合物中所述选自阳离子化合物或者能够形成阳离子化合物的化合物或者它们的混合物的反应剂选自:

[0066] - 布朗斯台德酸, 优选磺酸, 如三氟甲磺酸、对甲苯磺酸、樟脑磺酸

[0067] - 路易斯酸, 优选金属卤化物, 如 BX_3 、 AlX_3 、 PX_5 、 TiX_4 、 FeX_3 、 ZnX_2 、 SnX_4 , 其中 X 选自 F、Cl、Br 和 I

[0068] - 烷基化试剂, 优选上述布朗斯台德酸的烷基酯, 和卤代烷如甲基碘化物、苄基溴化物和烯丙基溴化物

[0069] - 甲硅烷基化试剂, 优选上述布朗斯台德酸的甲硅烷基酯, 如三氟甲磺酸三甲基甲硅烷基酯

[0070] - 鎓盐, 优选选自磷鎓盐 $R_4P^+Y^-$ 、硫鎓盐 $R_3S^+Y^-$ 和碘鎓盐 $R_2I^+Y^-$ 的那些, 其中 R 优选选自任意的烷基和芳基, 并且 Y^- 优选选自 BF_4^- 、 PF_6^- 和 SbF_6^- 。

[0071] 而且在根据本发明的组合物中, 优选所述环氧树脂与所述选自阳离子化合物或能够形成阳离子化合物的化合物的反应剂的摩尔比在 4 ~ 10000, 更优选 50 ~ 1000 的范围内。

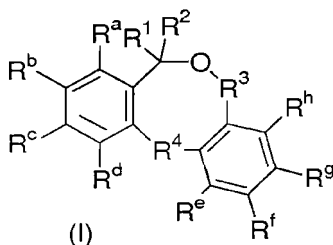
[0072] 此外, 在根据本发明的组合物中优选所述环氧树脂与所述至少一种根据式 (I) 的芳香化合物的摩尔比在 0.5 ~ 100, 更优选 2 ~ 20 的范围内。

[0073] 根据本发明的组合物还能包含任意的其它常用或非常用的组分, 特别是优选选自无机填料或有机填料的另外的成分, 所述无机填料优选氧化硅粉末、粉末状金属氧化物和粉末状金属, 所述有机填料优选橡胶粒子和其它聚合物粒子。

[0074] 本发明的另一个目的是可以通过根据本发明的组合物的固化得到的共聚产物, 其中固化温度的范围是 $0^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$, 优选 $100^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 。

[0075] 本发明的再一个目的是至少一种如下化合物在可固化环氧组合物中作为收缩抑制试剂的用途, 所述化合物具有至少两个芳香中心和至少一个中心环状氧桥环, 所述中心环状氧桥环连接所述至少两个芳香中心, 如式 I 所示:

[0076]



[0077] 其中

[0078] R^1 和 R^2 各自独立地是氢, 或者具有 1 ~ 20, 特别是 1 ~ 10 个碳原子链长的取代或未取代的烷基;

[0079] $R^a \sim R^h$ 各自独立地选自氢, 取代或未取代的烷基或芳基, 取代或未取代的烷氧基, 或者卤素, 或者两个选自 $R^a \sim R^d$ 和 / 或 $R^e \sim R^h$ 的相邻残基 R 形成另外的芳香环;

[0080] R^3 是具有 1、2 或 3 个碳原子的烷基桥, 其可以是氧代的; 如果该中心环状氧桥环含有至少 7 个原子, 则 R^3 可不存在使得所述氧原子和邻近该氧原子的芳香环之间直接键合;

[0081] R^4 选自

[0082] - 具有 1、2 或 3 个碳原子的取代或未取代的烷基桥, 其可以被氧代, 和

[0083] - 氧, 和

[0084] - 硫, 或被氧化的硫 ($= SO, SO_2$), 和

[0085] - 氮, 其被氢、取代或未取代的烷基或芳基或烷氧基取代, 在烷基或烷氧基的情况, 它们具有 1 ~ 20 个、特别是 1 ~ 10 个碳原子的优选的链长;

[0086] - 如果所述中心环状氧桥环包含至少 7 个原子, 则 R^4 可不存在使得两个芳香环之间直接键合

[0087] 所述可固化环氧组合物包含:

[0088] 环氧树脂和

[0089] 反应剂, 其选自阳离子化合物或能够形成阳离子化合物的化合物或者它们的混合物;

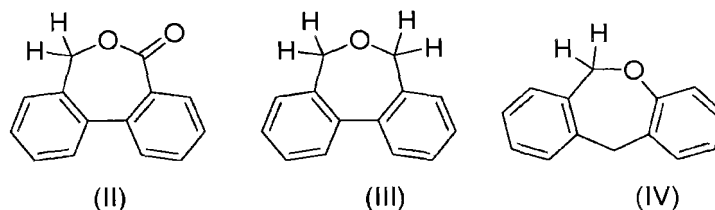
[0090] 在 $R^a \sim R^h$ 中的一个或几个是取代或未取代的烷基或者取代或未取代的烷氧基的情况下, 优选它们具有 1 ~ 20 个、特别是 1 ~ 10 个碳原子的链长;

[0091] 还优选 R^4 另外被取代或未取代的烷基、芳基或烷氧基基团取代, 其中在取代或未取代的烷基或烷氧基的情况下, 优选它们具有 1 ~ 20 个、特别是 1 ~ 10 个碳原子的链长;

[0092] 在本发明用途的优选模式中, 在所述至少一种根据式 I 的化合物中的至少两个芳香中心的至少一个是苯或萘。

[0093] 还优选在所述至少一种根据式 I 的化合物中的中心环状氧桥环包含至少 7 个原子, 特别是 7 个原子, 但是尤其优选至少一种根据式 I 的化合物选自根据式 II、III、IV 的化学成分。

[0094]



[0095] 如所解释的, 根据本发明的用途涉及包含环氧树脂的组合物。

[0096] 适合的环氧树脂优选的实例是任意常见的环氧树脂, 该环氧树脂的一部分是多官能的环氧树脂, 即具有多于一个, 例如两个或更多个环氧基团的环氧树脂。

[0097] 这些环氧树脂的实例包括 $C_4 \sim C_{28}$ 烷基缩水甘油基醚; $C_2 \sim C_{28}$ 烷基 - 和烯基 - 缩水甘油基酯; $C_1 \sim C_{28}$ 烷基 -、单 - 或多 - 苯酚缩水甘油基醚; 邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚、4,4' - 二羟基二苯基甲烷 (或双酚 F, 例如可商购自 Nippon Kayaku Japan 的 RE-404-S 或 RE-410-S)、4,4' - 二羟基 -3,3' - 二甲基二苯基甲烷、4,4' - 二羟基二苯基二甲基甲烷 (或双酚 A)、4,4' - 二羟基二苯基甲基甲烷、4,4' - 二羟基二苯基环己烷、4,4' - 二羟基 -3,3' - 二甲基二苯基丙烷、4,4' - 二羟基二苯基砷和三 (4-羟基苯基) 甲烷的多缩水甘油基醚; 上述二酚的过渡金属络合物氯化物和溴化产物的多缩水甘油基醚; 线型酚醛树脂的多缩水甘油基醚; 通过酯化二酚的醚获得的二酚的多缩水甘油基醚, 所述二酚的醚是通过用二卤代烷烃或二卤代二烷基醚酯化芳香族氢羧酸的盐得到的; 通过缩合酚和包含至少两个卤素原子的长链卤素链烷属烃获得的多酚的多缩水甘油基醚; N,N' - 二缩水甘油基 - 苯胺; N,N' - 二甲基 - N,N' - 二缩水甘油基 -4,4' - 二氨基二苯基甲烷; N,N,N',N' - 四缩水甘油基 -4,4' - 二氨基二苯基甲烷; N,N' - 二缩水甘油基 -4-氨基苯基缩水甘油基醚; N,N,N',N' - 四缩水甘油基 - 二 -4-氨基苯甲酸 1,3-亚丙酯; 苯酚线型酚醛环氧树

脂；甲酚线型酚醛环氧树脂；及其组合。

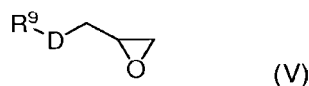
[0098] 在本文中适用的可商购的环氧树脂是酚类化合物的多缩水甘油基衍生物，例如可以商品名 EPON 828、EPON 1001、EPON 1009 和 EPON1031 购自 Shell Chemical Co. 的那些；以 DER 331、DER 332、DER 334 和 DER 542 购自 Dow Chemical Co. 的那些；以 GY285 购自 CibaSpecially Chemicals, Tarrytown, New York 的那些；以及以 BREN-S 购自 Nippon Kayaku, Japan 的那些。其它适合的环氧树脂包括由多元醇等与苯酚-甲醛线型酚醛树脂的多缩水甘油基衍生物制备的多环氧化物，所述苯酚-甲醛线型酚醛树脂的多缩水甘油基衍生物可以商品名 DEN 431、DEN 438 和 DEN 439 购自 Dow Chemical Co.。甲酚类似物也可以 ECN 1235、ECN 1273 和 ECN 1299 商购自 Ciba SpeciallyChemicals。SU-8 是可商购自 Shell Chemicals(原来的 Interez, Inc.) 的双酚 A 型环氧线型酚醛树脂。胺、氨基醇和多元羧酸的多缩水甘油基加成物在本发明中也是有用的，其可商购的树脂包括购自 F. I. C. Corporation 的 GLYAMINE 135、GLYAMINE 125 和 GLYAMINE 115；购自 Ciba Specially Chemicals 的 ARALDITE MY-720、ARALDITEMY-721、ARALDITE 0500 和 ARALDITE 0510 以及购自 Sherwin-Williams Co. 的 PGA-X 和 PGA-C。并且当然不同环氧树脂的组合用于本文中也是理想的。

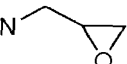
[0099] 如上所述，本发明的环氧树脂成分优选包括任意常见的环氧树脂，该环氧树脂的至少一部分是多官能的环氧树脂。通常，所包括的所述多官能的环氧树脂的量应该是所述环氧树脂成分的优选约 20 重量%至优选约 100 重量%。

[0100] 如果存在，单官能的环氧树脂通常应该用作活性稀释剂或交联密度调节剂。在这样的单官能的环氧树脂作为所述环氧树脂成分的一部分被包括的时候，所使用的这些树脂的量应该是基于总的环氧树脂成分计的优选至多约 20 重量%。

[0101] 优选的环氧化合物 (II) 能通过下面的通式示例：

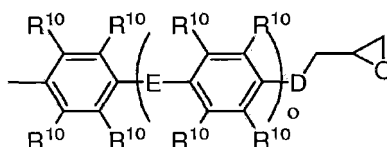
[0102]



[0103] 其中 D 代表氧或 

[0104] 并且 R^9 选自具有 1 ~ 18 个碳原子的直链或支链烷基；具有 4 ~ 12 个碳原子的芳香或杂芳香基团；具有如下结构的基团：

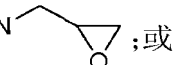
[0105]



[0106] 其中在该基团中所有的 R^{10} 相同或不同，并独立地代表氢或具有 1 ~ 4 个碳原子的烷基；并且

[0107] $\circ$ 是 0 或 1；以及

[0108] E 选自碳-碳单键和 CR^{11}_2 ，其中 R^{11} 相同或不同，并独立地代表氢或具有 1 ~ 4 个碳原子的烷基；以及

[0109] D 是 ;或

[0110] R^9 是具有结构 $R^{12}-SiR^{13}R^{14}R^{15}$ 的基团,

[0111] 其中 R^{13} 和 R^{14} 相同或不同,各自代表具有 1~6 个碳原子的直链或支链的烷氧基残基,或代表芳氧基或芳烷氧基残基,

[0112] R^{15} 与 R^{13} 或 R^{14} 相同或不同,或者是脂肪族残基、氨基残基、卤素残基、芳香族或杂芳香族残基、或者芳香脂肪族或杂芳香脂肪族残基,

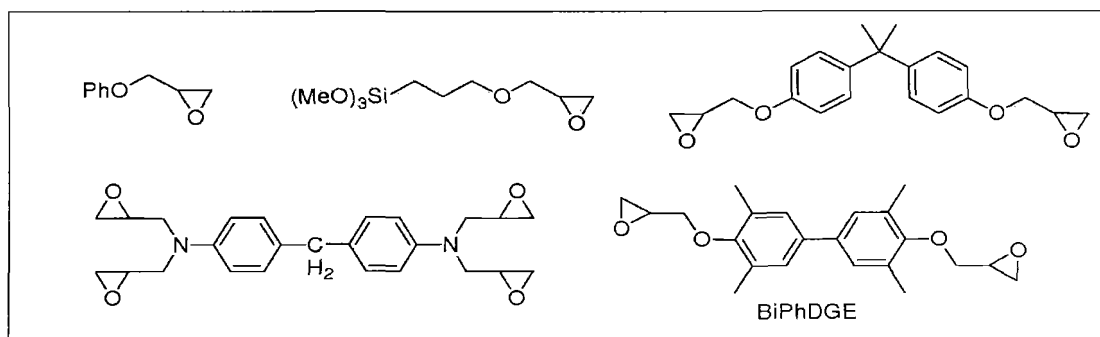
[0113] R^{12} 是选自脂肪族、杂脂肪族、芳香脂肪族、杂芳香脂肪族、芳香族和杂芳香族的桥连基。

[0114] 优选 R^{13} 、 R^{14} 和 R^{15} 相同或不同,并且各自独立地代表具有 1~4 个碳原子的直链或支链的烷氧基残基,最优选甲氧基或乙氧基残基。 R^{12} 优选具有 1~6 个碳原子,更优选 2~4 个碳原子的亚烷基链,并且最优选亚丙基。

[0115] 在 R^9 是具有结构 $R^{12}-SiR^{13}R^{14}R^{15}$ 的基团的情况下,选自 R^{13} 、 R^{14} 和 R^{15} 的至少两个残基在与湿气接触时倾向于水解并因而可以形成缩聚物。

[0116] 这些化合物的实例见示意图 1。可以类似地使用这些具有残留环氧基团的化合物的低聚物,例如通过热或离子齐聚反应、通过与硫醇的加成反应、通过与羧酸的加成反应、通过与羧酸酐的加成反应、通过与胺的加成反应制备的低聚物。

[0117]



[0118] 示意图 1

[0119] 在本发明的用途的另一种模式中,所述环氧树脂包含基于总的环氧成分计的 20 重量%~100 重量%的多官能的环氧树脂和至多 50 重量%的单官能的环氧树脂。

[0120] 还优选在根据本发明的用途中所述选自阳离子化合物或者能够形成阳离子化合物的化合物或者它们的混合物的反应剂选自:

[0121] - 布朗斯台德酸,优选磺酸,如三氟甲磺酸、对甲苯磺酸、樟脑磺酸

[0122] - 路易斯酸,优选金属卤化物,如 BX_3 、 AlX_3 、 PX_5 、 TiX_4 、 FeX_3 、 ZnX_2 、 SnX_4 , 其中 X 选自 F、Cl、Br 和 I

[0123] - 烷基化试剂,优选上述布朗斯台德酸的烷基酯,和卤代烷如甲基碘化物、苄基溴化物和烯丙基溴化物

[0124] - 甲硅烷基化试剂,优选上述布朗斯台德酸的甲硅烷基酯,如三氟甲磺酸三甲基甲硅烷基酯

[0125] - 鎓盐,优选选自磷鎓盐 $R_4P^+Y^-$ 、硫鎓盐 $R_3S^+Y^-$ 和碘鎓盐 $R_2I^+Y^-$ 的那些,其中 R 优选选自任意的烷基和芳基,并且 Y^- 优选选自 BF_4^- 、 PF_6^- 和 SbF_6^- 。

[0126] 而且在根据本发明的组合物中,优选所述环氧树脂与所述选自阳离子化合物或能够形成阳离子化合物的化合物的反应剂的摩尔比在 4 ~ 10000,更优选 50 ~ 1000 的范围内。

[0127] 此外,在根据本发明的组合物中优选所述环氧树脂与所述至少一种根据式 (I) 的芳香化合物的摩尔比在 0.5 ~ 100,更优选 2 ~ 20 的范围内。

[0128] 根据本发明的组合物还能包含任意的其它常用或非常用的组分,特别是优选选自无机填料或有机填料的另外的成分,所述无机填料优选氧化硅粉末、粉末状金属氧化物和粉末状金属,所述有机填料优选橡胶粒子和其它聚合物粒子。

[0129] 本发明还提供本发明的可固化组合物或可由所述组合物获得的共聚物用于例如密封剂、粘合剂和涂料,和作为密封剂、粘合剂和 / 或涂料的用途,优选在电子芯片粘结和电子芯片底层填料中的用途。

[0130] 所述组合物或包含所述组合物的密封剂、粘合剂和 / 或涂料施用于其上的适合基材是:金属,如钢、铝、钛、镁、黄铜、不锈钢、镀锌钢,如 HDG- 钢和 EG- 钢;硅酸盐,如玻璃和石英;金属氧化物;混凝土;木材;电子芯片材料,如半导体芯片材料;或聚合物,如聚酰亚胺膜或聚碳酸酯。

具体实施方式

[0131] 下文中通过实施例更详尽地举例说明本发明。

[0132] 实施例

[0133] 实验用原材料

[0134] 二苯并氧杂环庚酮 (dibenzoxepinone) (缩写:DBOX = 化学结构可见如下的反应示意图) 根据 Volker Brandmeier 和 Martin Feigel 在 Tetrahedron, 1989, 45, 1365 中报道的方法合成。

[0135] 6,7- 二氢 -5H- 二苯并 [c, e] 氧杂环庚烷 (6,7-Dihydro-5H-dibenz[c, e] oxepin) (缩写:DHDBOX = 化学结构可见如下的反应示意图) 根据 Ugo Azzenda, Salvatore Demartis, Luciano Pilo 和 Elisabetta Piras 在 Tetrahedron, 2000, 56, 8375 中报道的方法合成。

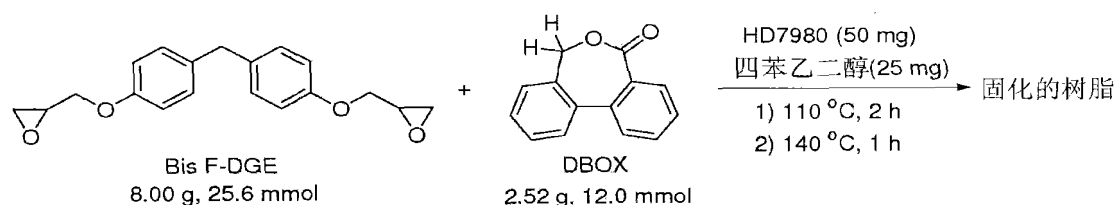
[0136] 1. 含有双酚 F- 型环氧树脂 (Bis F-DGE : 表示双酚 F 二缩水甘油基醚 = 化学结构可见如下的反应示意图) 的环氧制剂的固化反应。

[0137] 实施例 1-1

[0138] 可固化制剂的制备

[0139] 将 Bis F-DGE (8.00g, 25.6mmol, 环氧基团的量 = 51.2mmol), DBOX (2.52g, 12.0mmol) 和四苯乙二醇 (25mg) 在 110℃ 下混合并在真空下除气以获得均质混合物。冷至室温后,将 HD7980 (二芳基碘鎓六氟磷酸盐, 50mg) 加入该混合物中以给出作为均质液体 A 的相应可固化制剂。

[0140]



[0141] 固化反应和收缩测试

[0142] 将大约 5g 获得的混合物 A 用于通过 gas-pycnometer 测量它的体积。从该样品的重量和体积,计算出它固化前的密度 ($= D_{\text{固化前}}$)。三个独立的样品用于所述测试,并且每个样品测试 5 次以计算平均密度 ($D_{\text{固化前}}$)。计算得到的 $D_{\text{固化前}}$ 是 1.216。然后,将该混合物转移到硅橡胶模中,并在 110°C 固化 2 小时,随后在 140°C 后固化 1 小时,以获得圆柱状固化的树脂,其平均密度 ($D_{\text{固化后}}$;如上:15 次测量的平均值)通过 gas-pycnometer 测量。基于两个密度的值,根据如下等式计算出体积变化的程度为 2.1%:

[0143] 体积变化的程度 [%] = [(D_{固化前})/(D_{固化后})—1]×100

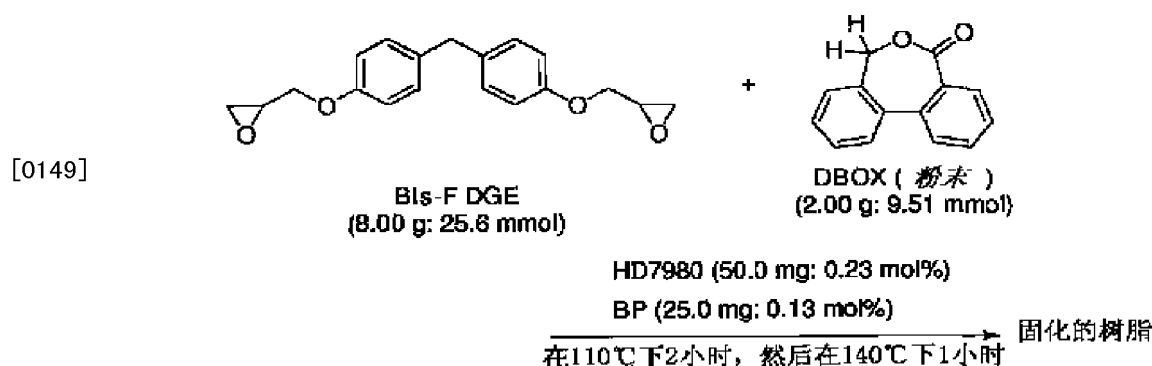
[0144] 固化的材料热降解 10%重量损失的温度 ($T_{d_{10}}$) 和它的玻璃化转变温度 (T_g) 分别通过热重分析 (TG) 和差示扫描量热分析测量。

[0145] 相应的数据如表 1 所示。

[0146] 实施例 1-1-a

[0147] 可固化制剂的制备

[0148] 将粉末状的 DBOX(2.00g, 9.51mmol) 分散在 Bis F-DGE(8.00g, 25.6mmol, 环氧基团的量 = 51.2mmol) 中。将四苯乙二醇 (25mg) 和 HD7980 (二芳基碘鎓六氟磷酸盐, 50mg) 加入得到的 DBOX/BisF-DGE 分散体中以获得非均质制剂, 将所述制剂在与用于实施例 1-1 相同的条件下固化。



[0150] 固化反应和收缩测试以与实施例 1-1 相同的方式进行。

[0151] 如表 1 所示, 实施例 1-1-a 和实施例 1-1 之间的收缩程度没有差异, 这显示了添加的并未溶解于环氧树脂中的粉末状 DBOX 同样有效地抑制了它们的体积收缩。

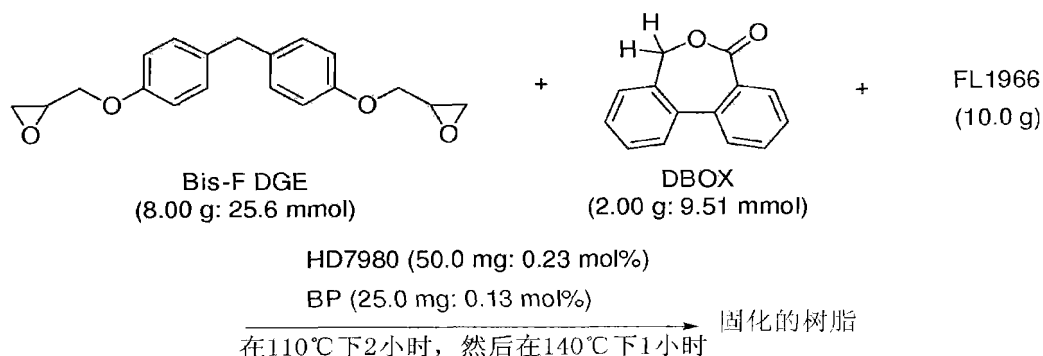
[0152] 实施例 1-1-b

[0153] 可固化制剂的制备

[0154] 将粉末状 DBOX(2.00g, 9.51mmol) 和氧化硅填料 FL1966(10.0g) 分散于 F-DGE(8.00g, 25.6mmol, 环氧基团的量=51.2mmol)、四苯乙二醇(25mg) 和 HD7980(二芳基

碘鎓六氟磷酸盐, 50mg) 的混合物中。将得到的非均质制剂在与实施例 1-1 中所用的相同的条件下固化。

[0155]

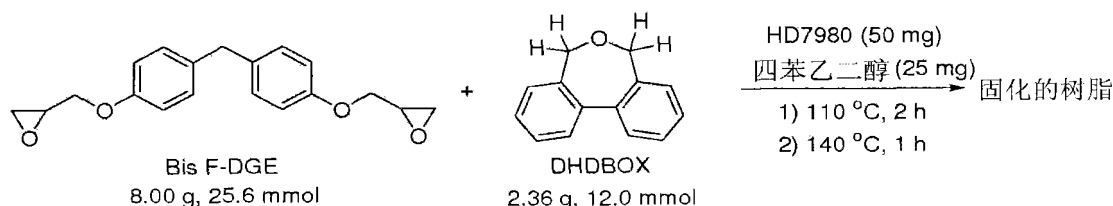


[0156] 固化反应和收缩测试以与实施例 1-1 相同的方式进行。

[0157] 实施例 1-2

[0158] 将七元环醚, DHDBOX 代替实施例 1-1 中的 DBOX 用作共聚单体。所有其它的参数与实施例 1-1 一致。

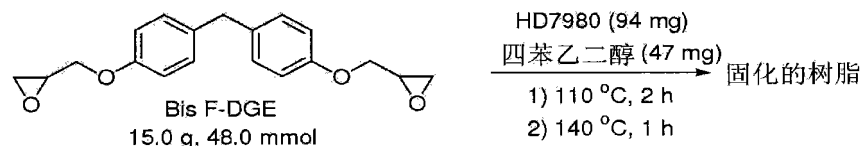
[0159]



[0160] 比较例 1-1

[0161] 在第一个比较例中, 不加入七元环醚, DHDBOX 作为共聚单体进行 Bis F-DGE 的固化反应。

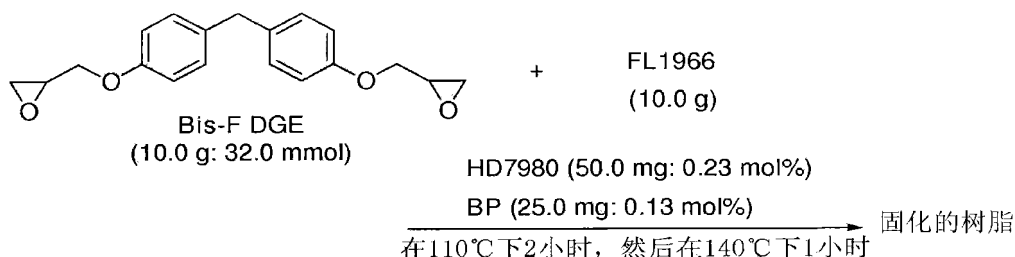
[0162]



[0163] 比较例 1-1-b

[0164] 在这个比较例中, 不加入粉末状的 DBOX 作为共聚单体进行实施例 1-1-b 中同样的 Bis F-DG 的固化反应。

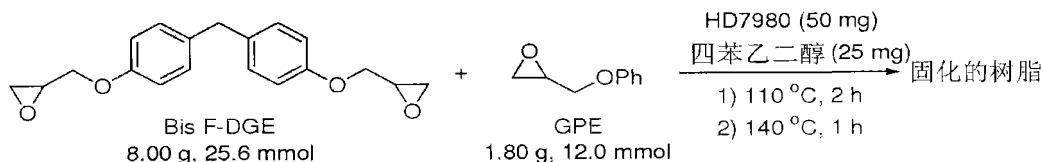
[0165]



[0166] 比较例 1-2

[0167] 在第二个比较例中使用另一种共聚单体,缩水甘油基苯基醚(GPE)。使用如实施例 1-2 中的 DHDBOX 同样的摩尔量(12mmol)。

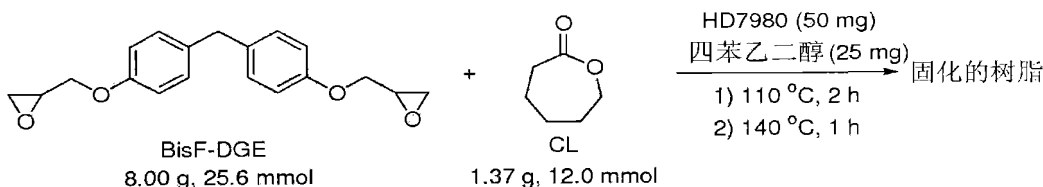
[0168]



[0169] 比较例 1-3

[0170] 在第三个比较例中使用另一种共聚单体,己内酯(CL)。使用如实施例 1-2 中的 DHDBOX 同样的摩尔量(12mmol)。

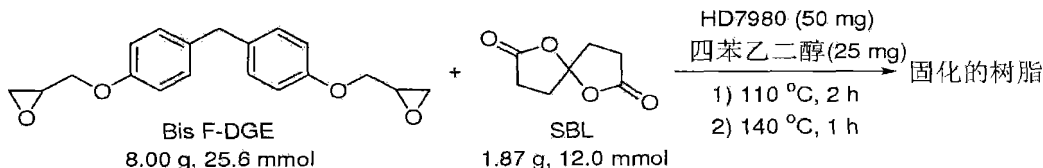
[0171]



[0172] 比较例 1-4

[0173] 在第四个比较例中使用另一种共聚单体,螺二内酯(SBL)。使用如实施例 1-2 中的 DHDBOX 同样的摩尔量(12mmol)。

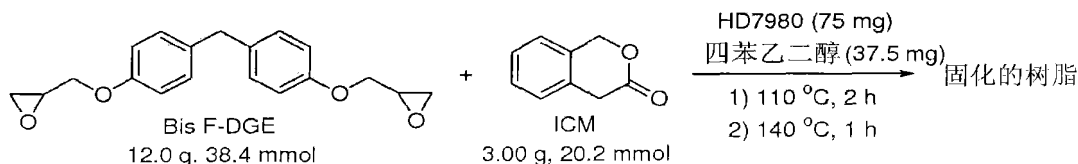
[0174]



[0175] 比较例 1-5

[0176] 在第五个比较例中使用另一种共聚单体,3-异色酮(ICM)。使用如实施例 1-2 中的 DHDBOX 同样的摩尔量(12mmol)。

[0177]



[0178] 上述实施例所有的结果总结在下表 1 中。

[0179] 表 1. 共聚单体和它们的收缩抑制效果

[0180]

	共聚单体	固化前的密度 (g/cm ³)	固化后的密度 (g/cm ³)	收缩 (%)	T _{d10} (°C)	T _g (°C)
实施例 1-1	DBOX	1.216	1.242	2.1	334	53
实施例 1-1-a	DBOX (粉末)			2.1		
实施例 1-1-b	DBOX (粉末)	1.573	1.619	2.8	377	129
实施例 1-2	DBOX	1.191	1.226	2.9	320	75

比较例 1-1	-	1. 190	1. 234	3. 6	389	92
比较例 1-1-b	-	1. 557	1. 616	3. 6	374	99
比较例 1-2	GPE	1. 174	1. 228	4. 5	394	65
比较例 1-3	CL	1. 178	1. 225	3. 8	364	95
比较例 1-4	SBL	1. 220	1. 262	3. 3	354	105
比较例 1-5	ICM	1. 198	1. 241	3. 5	381	77

[0181] 如表 1 中总结的结果所示,根据本发明的实施例对于收缩抑制显示的良好效果超过了对比例。

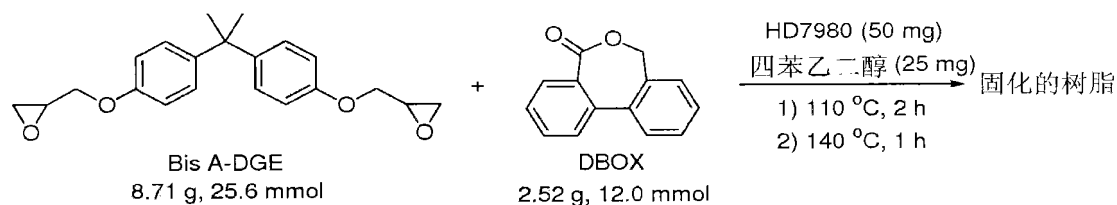
[0182] 2. 含有双酚 A- 型环氧树脂 (Bis A-DGE :表示双酚 A 二缩水甘油基醚=化学结构可见如下的反应示意图) 的环氧制剂的固化反应。

[0183] 固化反应和测试以已经在实施例 1-1 中说明的相同的方式和根据相同的方法操作。相应是数据如表 2 所示。

[0184] 实施例 2-1

[0185] Bis A-DGE 用作环氧树脂代替实施例 1-1 中的 Bis F-DGE。DBOX 用作共聚单体。所有的其它标准与在实施例 1-1 中的那些一致。不同化合物的摩尔量如以下的反应示意图所示。

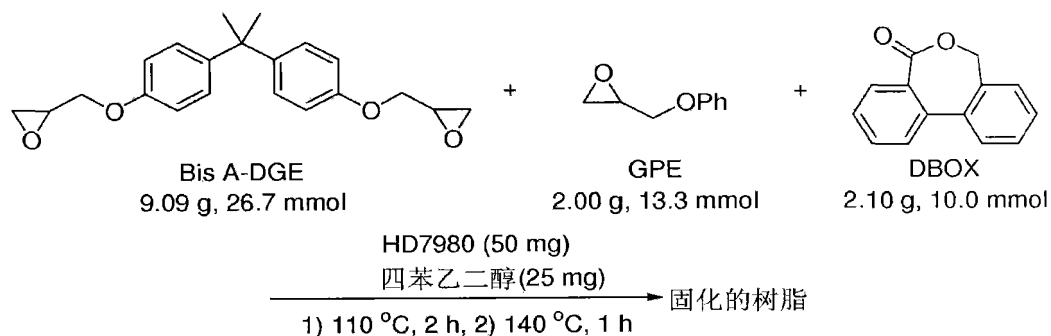
[0186]



[0187] 实施例 2-2

[0188] Bis A-DGE 和缩水甘油基苯基醚 GPE 用作环氧部分。DBOX 用作共聚单体用于收缩抑制。不同化合物的摩尔量如以下的反应示意图所示。

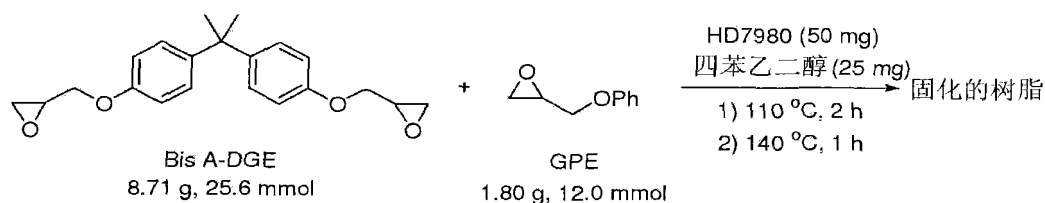
[0189]



[0190] 比较例 2-1

[0191] 在第一个比较例中使用另一种共聚单体,缩水甘油基苯基醚 (GPE)。使用如实施例 2-1 中的 DBOX 同样的摩尔量 (12mmol)。

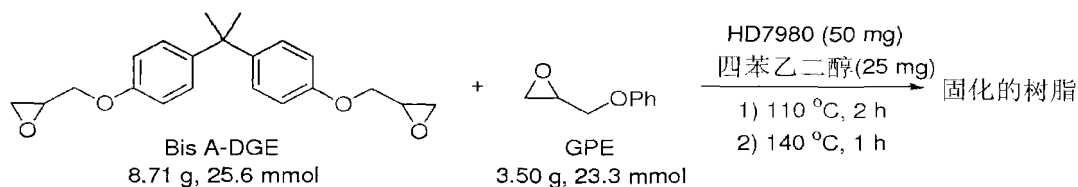
[0192]



[0193] 比较例 2-2

[0194] 与比较例 2-2 相比, 在第二个比较例中使用更大量的缩水甘油基苯基醚 GPE (23.3 mmol)。

[0195]



[0196] 表 2.

[0197]

	共聚单体	固化前的密度 (g/cm ³)	固化后的密度 (g/cm ³)	收缩 (%)	T _{d10} (°C)	T _g (°C)
实施例 2-1	DBOX	1.191	1.211	1.6	330	87
实施例 2-2	DBOX	1.186	1.219	2.7	324	72
比较例 2-1	GPE	1.162	1.203	3.4	338	69
比较例 2-2	GPE	1.152	1.206	4.5	300	56

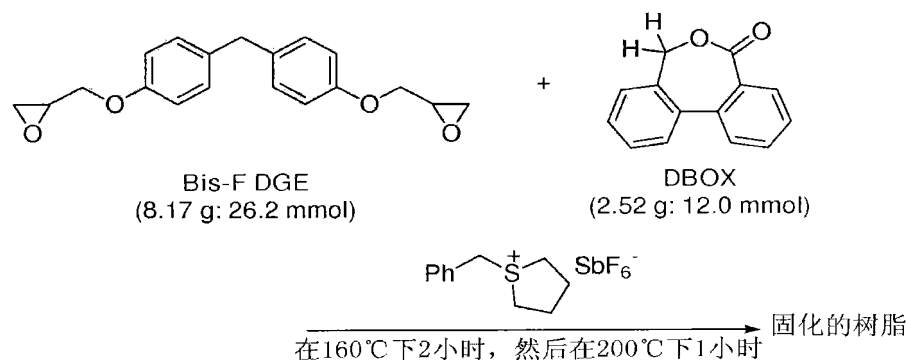
[0198] 如表 2 中总结的结果所示, 根据本发明的实施例对于收缩抑制显示的良好效果超过了对比例。

[0199] 实施例 3-1

[0200] 可固化制剂的制备

[0201] 将 Bis F-DGE (8.17g, 26.2 mmol, 环氧基团的量 = 52.4 mmol) 和 DBOX (2.52g, 12.0 mmol) 在 110°C 下混合并在真空下除气以获得均质混合物。冷至室温后, 将根据如下反应示意图所示化学式的硫鎓盐 (50mg) 代替根据实施例 1-1 的 HD7980 加入到该混合物中以给出作为均质液体的相应可固化制剂。

[0202]



[0203] 固化反应和收缩测试

[0204] 将大约 5g 获得的液体用于通过 gas-pycnometer 测量它的体积。从样品的重量

和体积,可以算出它固化前的密度(= $D_{\text{固化前}}$)。三个独立的样品用于测试,并且每个样品测试 5 次以计算平均密度($D_{\text{固化前}}$)。然后,将该混合物转移到硅橡胶模中,并在 160℃ 固化 2 小时随后在 200℃ 后固化 1 小时,以获得圆柱状固化的树脂,其平均密度($D_{\text{固化后}}$;如上:15 次测量的平均值)通过 gas-pycnometer 测量。基于两个密度的值,根据如下等式计算出体积变化的程度为 2.1%:

[0205] 体积变化的程度 [%] = $[(D_{\text{固化前}})/(D_{\text{固化后}}) - 1] \times 100$

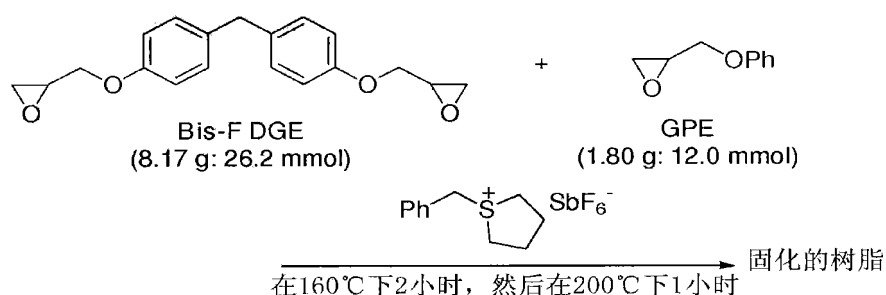
[0206] 固化的材料热降解 10% 重量损失的温度 (T_{d10}) 和它的玻璃化转变温度 (T_g) 分别通过热重分析 (TG) 和差示扫描量热分析测量。

[0207] 相应的数据如表 3 所示。

[0208] 比较例 3-1

[0209] 使用同样摩尔量的 GPE 代替实施例 3-1 中的 DBOX。结果也显示在表 3 中。

[0210]



[0211] 表 3.

[0212]

	共聚单体	固化前的密度 (g/cm ³)	固化后的密度 (g/cm ³)	收缩 (%)	T_{d10} (℃)	T_g (℃)
实施例 3	DBOX	1.226	1.242	2.1	360	124
比较例 3	GPE	1.200	1.245	3.6	391	113