

公告本

發明專利說明書

100年6月3日修正替換頁

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：94104381

※ 申請日期：94.2.16

※IPC 分類：B09J 179/08

一、發明名稱：(中文/英文)

含有雙噁唑啉之可固化液體組成物

CURABLE LIQUID COMPOSITIONS CONTAINING BISOXAZOLINE

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

漢高股份有限兩合公司

HENKEL AG & CO. KGAA

代表人：(中文/英文)

1. 彼德斯/PETERS

2. 古肯/KUCKEN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國杜塞爾道夫漢高街 67 號

HENKELSTRASSE 67, D-40191 DUESSELDORF, GERMANY

國 籍：(中文/英文)

德國/GERMANY

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 穆沙瑪/MUSA, OSAMA M.

2. 張汝志/ZHANG, RUZHI

國 籍：(中文/英文)

1. 為美國/U.S.A.

2. 為中國大陸/China

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

美國專利商標局；西元 2004 年 2 月 17 日；PCT/US2004/004731

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

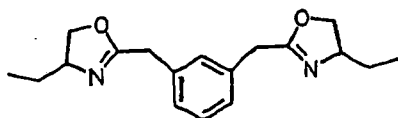
國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

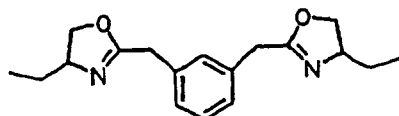
五、中文發明摘要：

本發明係有關於二官能化噁唑啉樹脂，其可藉一種芳基伸烷基二腈與一種胺基醇反應，以簡便的單一步驟反應製得，被使用於具有另一可固化之化合物，或包含一個或多個碳至碳雙鍵之樹脂之組成物中。此組成物可被固化成一種熱固性材料，固化機制為由二噁唑啉樹脂，此樹脂包含一個或多個碳至碳雙鍵，經兩性離子聚合反應而發生，反應之發生無需使用固化引發劑。



六、英文發明摘要：

Difunctional oxazoline resins, which may be produced in a convenient one-step reaction from an arylalkylene dinitrile by reaction with an amino alcohol, are used in compositions with an additional curable compound or resin containing one or more carbon to carbon double bonds. The composition can be cured to a thermoset material, the curing mechanism occurring by the zwitterion polymerization of the bisoxazoline resin with the resin containing the one or more carbon to carbon double bonds. The reaction occurs without the need for curing initiators.



七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。 無

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

[0001] 本發明係有關於含有二噁唑啉化合物之液體組成物，其可迅速地固化成熱固性材料，適合用作黏著劑與封裝劑。

【先前技術】

[0002] 一種常用的電子封裝方式為：經由一種黏著劑或封裝劑將半導體元件固定於基底上。較重要的用途為：將積體電路晶片黏接至引線架或其他的基底，與將電路組件或組合裝置黏接至印刷電路板，這些應用之某些效用性能，係藉使用熱固性材料作為黏著劑或封裝劑而獲得。

[0003] 美國專利 6,265,530 揭示一種用於電子元件之黏著性組成物，其包括：熱固性多官能化馬來醯亞胺化合物、多官能化乙烯基化合物、與適合的固化引發劑。

[0004] 已知一種單官能化 2-噁唑啉會與一種單官能化乙烯基化合物，如：對-氯苯基馬來醯亞胺，經由兩性離子聚合反應進行反應(Rivas, B. L., Sanheza, E., 聚合物公報, 1999 年, 第 42 期, 第 281 頁, 與其中所引述之參考文獻)。2-甲基-2-噁唑啉用作親核單體，與對-氯苯基馬來醯亞胺用作親電子單體，於未存在引發劑之情況下，進行溶液自發共聚合反應，獲得線型聚合材料，但是這些材料並非熱固性材料。

[0005] 本發明人發現：於本體兩性離子聚合反應中，使

用一種二官能化噁唑啉作為一種親核單體，可獲得能夠被熱固化之材料。

【發明內容】

發明概述

[0006] 本發明係有關於一種可固化之組成物，其於室溫下為液體，其中組成物包括二組份：至少一種二噁唑啉樹脂，與至少一種包含一個或多個反應性碳至碳雙鍵之其他樹脂。此二噁唑啉樹脂係由一種芳基伸烷基二腈與一種胺基醇進行反應製得。這些液體二噁唑啉組成物之低黏度，使得由其製備之黏著劑與封裝劑組成物之操作與分發明顯地較為容易。

[0007] 依本發明組成物可被固化成一種熱固性材料，固化機制為由二噁唑啉樹脂，此樹脂包含一個或多個反應性碳至碳雙鍵，經兩性離子聚合反應而發生，反應之發生無需使用固化引發劑。

[0008] 此組成物可製自單獨的液體組份，或製自一種溶解於一液體組份之固體組份，舉例而言：二噁唑啉與包含反應性碳至碳雙鍵之樹脂皆可為液體，或者，一種固體二噁唑啉樹脂可溶解於一包含碳至碳雙鍵之液體樹脂中，或者，一種固體二噁唑啉可溶解於一液體單噁唑啉中，並與一種包含碳至碳雙鍵之液體樹脂摻合，或者，一種固體二噁唑啉與一種包含碳至碳雙鍵之固體樹脂可溶解於一液體二噁唑啉中。

[0009] 這些組成物可被用作黏著劑、塗覆劑、與封裝

劑，特別是於半導體製造工業中，作為晶片附著之黏著劑與膜，及作為未填滿之材料，如：未流動未填滿、毛細流動未填滿、與晶圓程度未填滿。

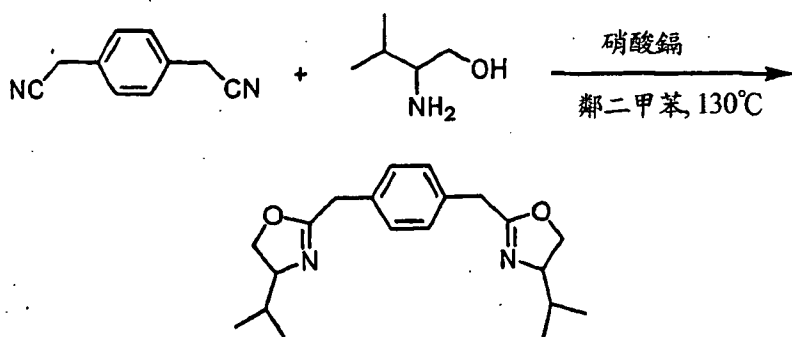
發明詳述

[0010] 製備液體二噁唑啉化合物適合用作起始原料之芳基伸烷基二腈包括(但非限制性):1,4-伸苯基-二乙腈、1,2-伸苯基-二乙腈、1,3-二(氰基甲基)-2,4,6-三甲基-苯。製備液體二噁唑啉化合物適合用作起始原料之胺基醇包括(但非限制性):2-胺基-3-甲基-1-丁醇、2-胺基-1-戊醇、與 2-胺基-1-丁醇。

[0011] 製備二噁唑啉化合物係將一種芳基伸烷基二腈與一種胺基醇，於一種溶劑中，如：鄰二甲苯，於加熱下進行反應，使用一種重金屬鹽類，較佳者為一種可溶解的鋅、鈷、或鎘鹽，作為催化劑。將反應混合物冷卻，並以蒸餾水清洗，乾燥有機層，移除溶劑，及收集產物。

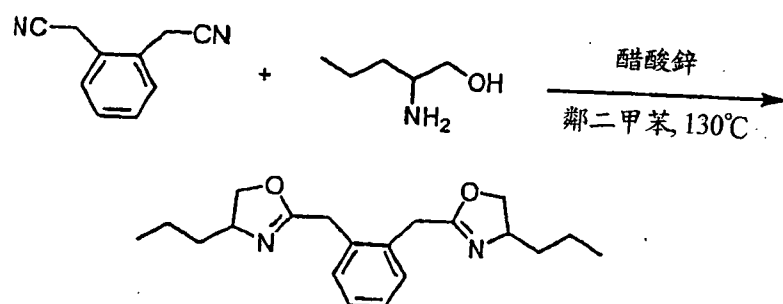
[0012] 下列為製備二噁唑啉化合物之反應架構與合成之實例，精於此方面技藝者可識別，並能使用正確的化學計量。

[0013]



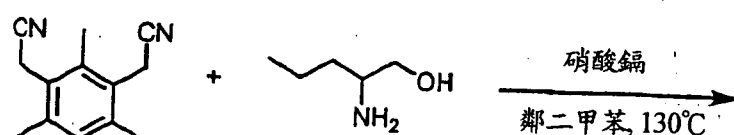
[0014] 於前述之反應架構中，1,4-伸苯基-二乙腈在氮氣下與 2-胺基-3-甲基-1-丁醇，於鄰二甲苯中，在 130℃ 下進行反應 72 小時，使用硝酸鎘四水合物作為催化劑。將反應混合物冷卻，並以蒸餾水清洗二次，有機層使用硫酸鈉與酸性氧化鋁凝膠予以乾燥，經於真空中移除溶劑後獲得產物。

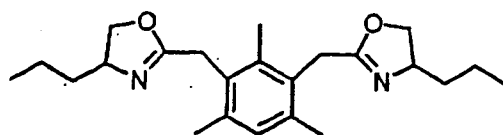
[0015]



[0016] 於前述之反應架構中，1,2-伸苯基-二乙腈在氮氣下與 2-胺基-1-戊醇，於鄰二甲苯中，在 130℃ 下進行反應 72 小時，使用醋酸鋅二水合物作為催化劑。將反應混合物冷卻，並以去離子水清洗，有機層使用硫酸鈉與酸性氧化鋁凝膠予以乾燥，經於真空中移除溶劑後獲得產物。

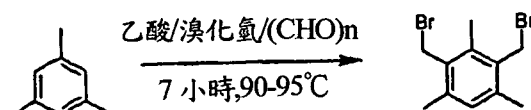
[0017]





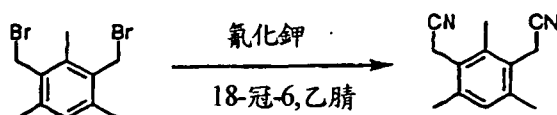
[0018] 於前述之反應架構中，1,3-二(氰基甲基)-2,4,6-三甲基苯在氮氣下與 2-胺基-1-戊醇，於鄰二甲苯中，在 130°C 下進行反應 72 小時，使用硝酸鎘四水合物作為催化劑。將反應混合物冷卻，並以去離子水清洗，有機層使用硫酸鈉與酸性氧化鋁凝膠予以乾燥，經於真空中移除溶劑後獲得產物。

[0019] 起始原料 1,3-二(氰基甲基)-2,4,6-三甲基苯之製備係將 1,3-二(溴甲基)-2,4,6-三甲基苯依下法轉化得到：



[0020] 於前述之反應架構中，將 98%純萊與 95%純多聚甲醛、冰醋酸、與 30%溴化氫於乙酸之溶液於攪拌下，緩慢地加熱至 90-95°C，並且維持於此溫度 7 小時，於加熱數小時後，產物二溴化物化合物開始自反應混合物中沉澱析出。使混合物維持於室溫下，直至沉澱完全析出，將結晶沉澱物質打碎，並攪拌使生成一均質泥狀物，而後再添加水使完成沉澱，過濾泥狀物，以水清洗，並於一通風櫃中以空氣乾燥，獲得 1,3-二(溴甲基)-2,4,6-三甲基苯。

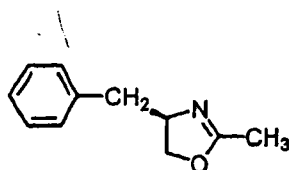
[0021]



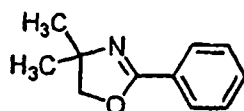
[0022] 於前述之反應架構中，1,3-二(溴甲基)-2,4,6-三甲基苯在一種相轉移催化劑，習知為 18-冠-6(得自 Aldrich 公司)，之存在下，與氰化鉀，於乙腈中進行反應。兩相系統於強烈攪拌下加熱至迴流，經 2 小時後，將反應混合物冷卻，過濾，並蒸發至大約三分之一容積。加入蒸餾水，並以二氯甲烷萃取混合物，二氯甲烷溶液使用硫酸鈉乾燥，並予過濾，經於減壓下蒸發溶劑後獲得 1,3-二(氰基甲基)-2,4,6-三甲基苯。

[0023] 當使用固體二噁唑啉時，可使用一種液體單噁唑啉作為溶劑或稀釋劑，市售(得自 Aldrich 公司)之液體單噁唑啉包括(但非限制性):

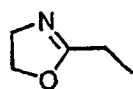
[0024] (S)-(-)-4-苄基-2-甲基-2-噁唑啉



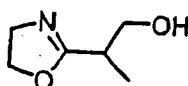
[0025] 4,4-二甲基-2-苯基-2-噁唑啉



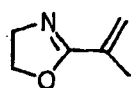
[0026] 2-乙基-2-噁唑啉



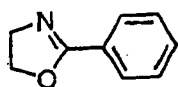
[0027] 2-[1-(羥基甲基)乙基]-噁唑啉



[0028] 2-異丙烯基-2-噁唑啉

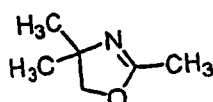


[0029] 2-苯基-2-噁唑啉



，與

[0030] 2,4,4-三甲基-2-噁唑啉



[0031] 雖然這些化合物進行聚合反應無需使用一種固化引發劑，於某些案例中可能意欲使用引發劑，適合的游離基引發劑包括熱引發劑與光引發劑，其存在量為 0.1% 至 10%，以 0.1% 至 5% 為較佳，其係以噁唑啉/乙烯基系統之重量為基準。較佳之熱引發劑包括過氧化物，如：過辛酸丁酯與二枯基過氧化物，與偶氮化合物，如：2,2'-偶氮二(2-甲基-丙腈)與 2,2'-偶氮二(2-甲基-丁

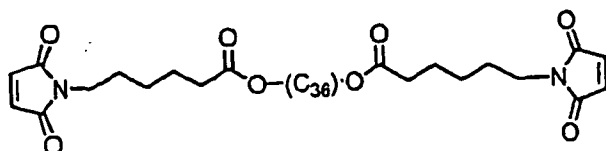
睛)。一較佳的光引發劑系列為一由汽巴特用化學品公司製造，於商標為 Irgacure 下販售者。

[0032] 於某些配方中，熱引發劑與光引發劑可能皆為所欲，例如：固化程序可由光照射起始，而於一較後之操作步驟中，可藉加熱完成固化，以達成熱固化。通常這些組成物可於一溫度範圍 60°C 至 250°C 間固化，與使用一溫度，其固化在 10 秒至 3 小時之範圍內生效。每個配方，其時間與溫度之固化量變曲線會隨特殊的噁唑啉樹脂與配方之包含碳至碳雙鍵組份而變化，但是固化量變曲線之參數可由精於此方面技藝之實踐者，無需過多的實驗予以決定。

[0033] 或者可使用陽離子引發劑，適合的陽離子引發劑包括：路易士酸、強質子酸與其酯類，與烷基鹵化物，其存在量為 0.1% 至 10%，以 0.1% 至 5.0% 為較佳，其係以噁唑啉/碳至碳雙鍵系統之重量為基準。較佳之路易士酸包括：氟化硼、氯化鋁、氯化鈦、五氟化磷、與五氟化銻。較佳之強質子酸包括：過氯酸、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 、硫酸、與溴化氫。較佳之強質子酸酯包括：磺酸酯、硫酸酯、與磺酸酐，如： $\text{p-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Me}$ 、 $\text{p-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Me}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$ 、 FSO_3Me 、 $(\text{MeO})_2\text{SO}_2$ 、與 $(\text{MeSO}_2)_2\text{O}$ 。較佳之烷基鹵化物包括： PhCH_2Cl 、 PhCH_2Br 、與 MeI 。路易士酸之鹽類如： $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ ，與烷基鹵化甲酸鹽，如： MeOCOCCl ，亦可用作陽離子引發劑。

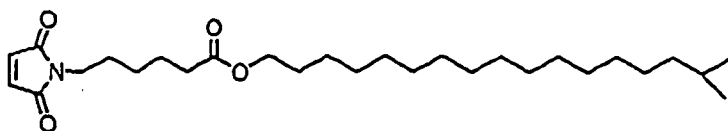
[0034] 具有一個或多個反應性雙鍵之適合樹脂包括：馬

來醯亞胺、丙烯酸酯、乙烯基醚、苯乙烯類化合物、肉桂基化合物、馬來酸酯、富馬酸酯、與具有垂掛乙烯基官能性之聚合物。具有反應性雙鍵之較佳樹脂為馬來醯亞胺，其較佳之實例如下：



[0035]

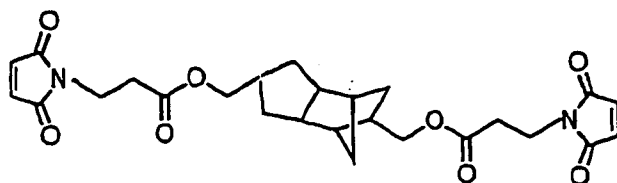
其中 C_{36} 代表一線型或分支之碳氫化合物鏈，選擇地包括一個或多個環狀的結構，具有 36 個碳原子，



[0036]



[0037]



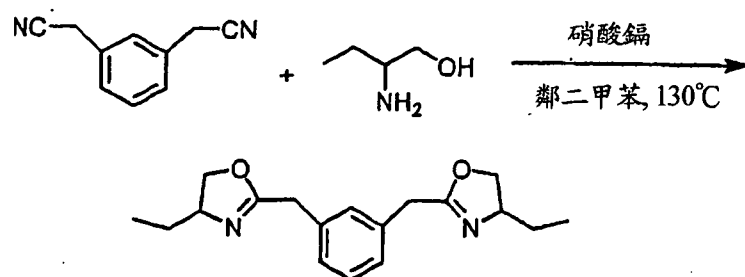
[0038] 與

[0039] 於某些組成物中，其可能意欲包括一種填料。適合的導電性填料為：碳黑、石墨、金、銀、銅、鉑、鈇、鎳、鋁、碳化矽、一氮化硼、鑽石、與氧化鋁。適合的非導電性填料為下者之細粒：蛭石、雲母、矽礦石、碳酸鈣、二氧化鈦、砂、玻璃、熔融的二氧化矽、煅製的二氧化矽、硫酸鋇、與鹵化的乙烯聚合物，如：四氟乙烯、三氟乙烯、亞乙烯基氟化物、乙烯基氟化物、亞乙烯基氯化物、與乙烯基氯化物。當填料存在時，以配方之重量為基準，其用量為 20% 至 90%。

【實施方式】

[0040] 實例 1: 製備 1,3-二[(4-乙基-4,5,-二氫-2-噁唑基)甲基]苯。

[0041]

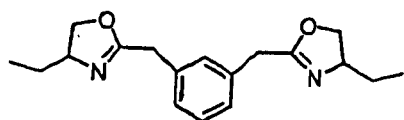


[0042] 於一裝設有：一冷凝器、氮氣入口/出口、磁攪拌器、與溫度計之 1 公升四頸圓底瓶中，加入 52.65 公克 1,3-伸苯基-二乙腈(0.337 莫耳，Aldrich 公司製)，78.13 公克 2-胺基-1-丁醇(0.876 莫耳，Aldrich 公司製)，與 3.38 公克硝酸鎘四水合物(0.011 莫耳，Aldrich 公司製)於 300 毫升鄰二甲苯中。混合物加熱至 130°C，並進行反應 72

小時。經冷卻之混合物以去離子水清洗(2x200 毫升)，有機層使用硫酸鈉與酸性氧化鋁凝膠予以乾燥，於真空中移除溶劑後，獲得 67.21 公克之琥珀色液體樹脂，產量為 67%。此樹脂於室溫之黏度為 250 mPa.s， ^1H NMR (CDCl_3 ，400 MHz): δ 7.11-7.19(m, 4H)，4.20(t, 2H)，3.91-3.97(m, 2H)，3.77(t, 2H)，3.52(s, 4H)，1.53-1.61(m, 2H)，1.40-1.47(m, 2H)，0.86(t, 6H)。

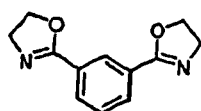
[0043] 實例 2。將得自實例 1 之液體二噁唑啉化合物配方成下列之組成物 C 至 F，並將其熱固化量變曲線與包含固體二噁唑啉之組成物 A 與 B 者相比較。除化合物 II 外，用於組成物之物料為液體，其為下者：

[0044]



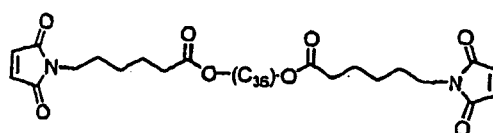
化合物 I

[0045](一種固體)



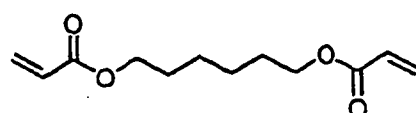
化合物 II

[0046]



化合物 III

[0047]



化合物 IV

[0048]

組成物 A	重量份	重量百分率
化合物 II	20.5	19.3%
化合物 III	85.3	80.7%

[0049] 在組成物 A 中，化合物 II 被用作親核單體，與化合物 III 被用作親電子單體，於一化學計量之混合物，亦即：每當量馬來醯亞胺含有 1 當量噁唑啉單體。一差示掃描量熱計之熱失重圖顯示：於未存在任何聚合物引發劑之情況下，開始固化之溫度為 240°C，與固化高峰於 290°C，固化之放熱為 69 焦耳/公克。

[0050]

組成物 B	重量份	重量百分率
化合物 II	48.2	48.9%
化合物 IV	50.4	51.1%

[0051] 在組成物 B 中，化合物 II 被用作親核單體，與化合物 IV 被用作親電子單體，於一化學計量之混合物，亦即：每當量丙烯酸酯含有 1 當量噁唑啉單體。一差示掃描量熱計之熱失重圖顯示：於未存在任何聚合物引發劑之情況下，開始固化之溫度為 179°C，與固化高峰於 187°C，固化之放熱為 398 焦耳/公克。

[0052]

組成物 C	重量份	重量百分率
化合物 I	28.9	25.4%
化合物 III	85.2	74.6%

[0053] 在組成物 C 中，化合物 I 被用作親核單體，與化合物 III 被用作親電子單體，於一化學計量之混合物，亦即：每當量馬來醯亞胺含有 1 當量噁唑啉單體。一差示掃描量熱計之熱失重圖顯示：於未存在任何聚合物引發劑之情況下，開始固化之溫度為 113°C，與固化高峰於 166°C，固化之放熱為 140 焦耳/公克。

[0054]

組成物 D	重量份	重量百分率
化合物 I	53.3	56.2%
化合物 IV	41.5	43.8%

[0055] 在組成物 D 中，化合物 I 被用作親核單體，與化合物 IV 被用作親電子單體，於一化學計量之混合物，亦即：每當量丙烯酸酯含有 1 當量噁唑啉單體。一差示掃描量熱計之熱失重圖顯示：於未存在任何聚合物引發劑之情況下，開始固化之溫度為 90°C，與固化高峰於 110°C，固化之放熱為 295 焦耳/公克。此結果顯示：噁唑啉化合物與丙烯酸酯化合物之共固化確實發生。單獨使用得自實例 1 之二噁唑啉化合物，顯示一固化高峰

於 200℃，與一小量放熱為 30 焦耳/公克，相似地，丙烯酸酯化合物 IV 單獨地固化，發生於高於 200℃，亦發現組成物 D 較組成物 E 具有較長的適用期，組成物 D 於常溫下經 1 個月後，未觀察到結膠。

[0056]

組成物 E	重量份	重量百分率
化合物 I	53.3	55.2%
化合物 IV	41.5	42.9%
自由基引發劑	1.84	1.9%

[0057] 在組成物 E 中，化合物 I 被用作親核單體，與化合物 IV 被用作親電子單體，於一化學計量之混合物，亦即：每當量丙烯酸酯含有 1 當量噁唑啉單體，自由基引發劑為 Trigonox 23(得自 Akzo Nobel 公司)。一差示掃描量熱計之熱失重圖顯示：於一自由基聚合反應引發劑之存在下，開始固化之溫度為 63℃，與固化高峰於 76℃，固化之放熱為 322 焦耳/公克。此結果顯示：噁唑啉化合物與丙烯酸酯化合物之共固化可藉自由基引發劑予以加速。

[0058]

組成物 F	重量份	重量百分率
化合物 I	51.8	55.2%
化合物 IV	40.3	43.0%
對-甲苯磺酸甲酯	1.65	1.8%

[0059] 在組成物 F 中，化合物 I 被用作親核單體，與化合物 IV 被用作親電子單體，於一化學計量之混合物，亦即：每當量丙烯酸酯含有 1 當量噁唑啉單體，使用對-甲苯磺酸甲酯(一種陽離子引發劑，得自 Aldrich 公司)作為催化劑。一差示掃描量熱計之熱失重圖顯示：於存在陽離子聚合反應引發劑之情況下，開始固化之溫度為 112°C，與固化高峰於 139°C，固化之放熱為 179 焦耳/公克。

[0060] 差示掃描量熱計熱失重圖之結果以表列示於下，並顯示：液體二噁唑啉化合物給予一快速的固化，如顯示於：低的開始固為化與高峰溫度，亦為一良好的徹底固化，如顯示於：高的 ΔH 數值。

[0061]

組成物	開始溫度 (°C)	高峰溫度 (°C)	ΔH (焦耳/公克)
A	240	290	69
B	179	187	398
C	113	166	140
D	90	110	295
E	63	76	322
F	112	139	179

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

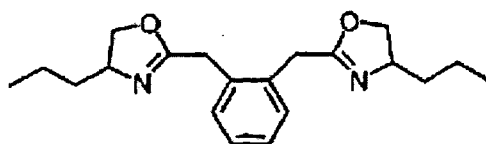
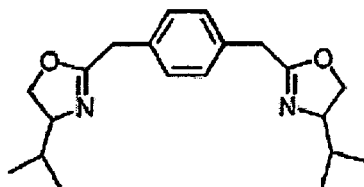
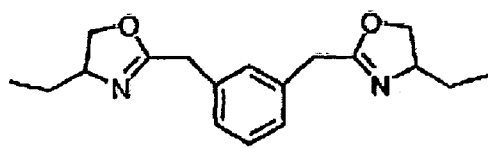
公告本

101年4月27日修(更)正本

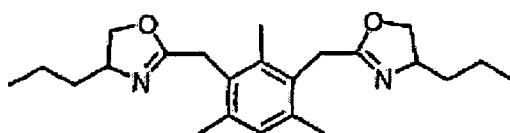
專利申請案第 94104381 號
 ROC Patent Appln No. 94104381
 修正後無劃線之申請專利範圍中文本 - 附件(二)
 Amended Claims in Chinese - Encl.(II)
 (民國 101 年 4 月 27 日送呈)
 (Submitted on April 27, 2012)

十、申請專利範圍：

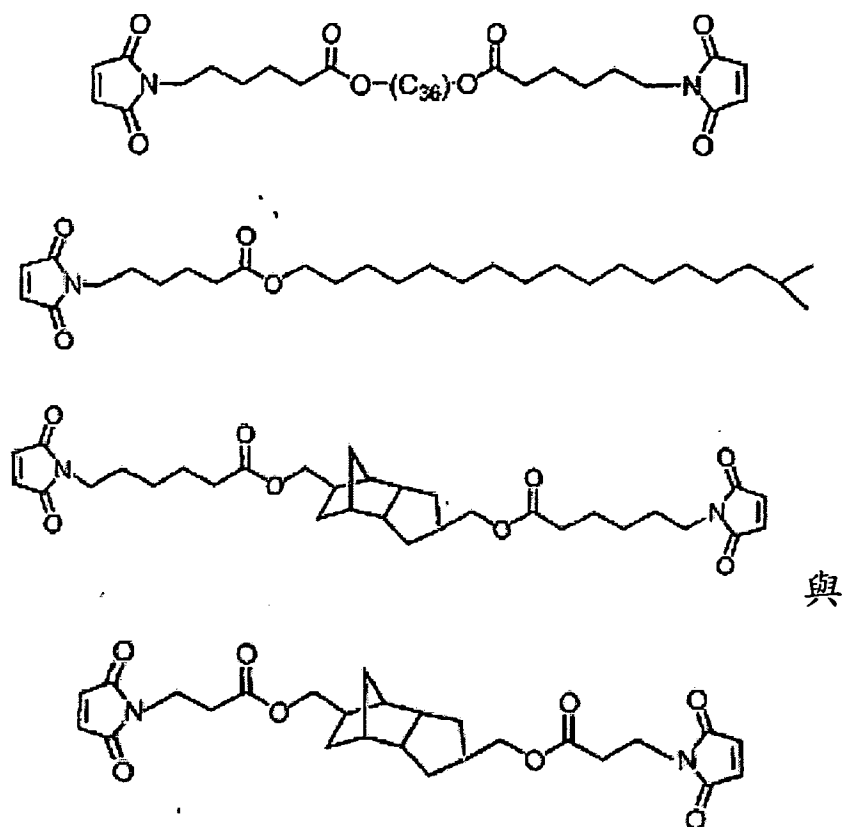
1. 一種可固化液體組成物，其包括：一種雙呋唑啉樹脂與一種具有一個或多個反應性碳至碳雙鍵之樹脂，其中雙呋唑啉樹脂具有一結構，選自群組包括：



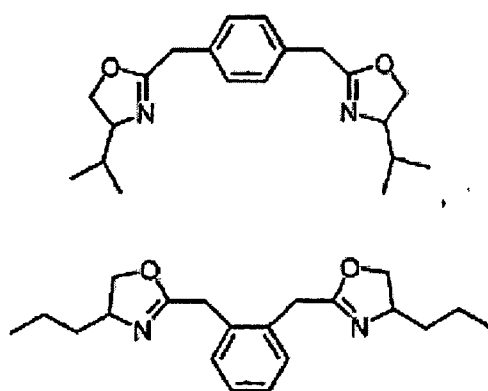
與



2. 根據申請專利範圍第 1 項之組合物，其中具有一個或多個反應性碳至碳雙鍵之樹脂為一種二馬來醯亞胺或丙烯酸酯樹脂。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之組合物，其中具有一個或多個反應性碳至碳雙鍵之樹脂為一種馬來醯亞胺，選自具有下列結構之馬來醯亞胺群組：



4. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之組合物，其中具有一個或多個反應性碳至碳雙鍵之樹脂為丙烯酸 1,6-己二醇酯。
5. 一種雙噁唑啉化合物，選自群組包括：



與

