



(21) 申請案號：104144142

(22) 申請日：中華民國 104 (2015) 年 12 月 29 日

(51) Int. Cl. : C07F9/6568 (2006.01)

C08K5/5313 (2006.01)

C09K21/12 (2006.01)

(71) 申請人：國立清華大學 (中華民國) NATIONAL TSING HUA UNIVERSITY (TW)

新竹市東區光復路二段 101 號

(72) 發明人：劉英麟 LIU, YING-LING (TW) ; 許智淵 HSU, CHIH-YUAN (TW)

(74) 代理人：高玉駿；楊祺雄

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：2 共 17 頁

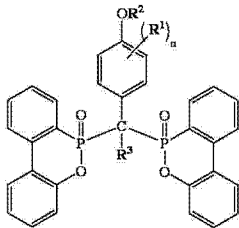
(54) 名稱

含磷化合物及其應用與製法

PHOSPHOROUS-CONTAINING COMPOUND, ITS APPLICATIONS AND METHOD FOR PREPARING THE SAME

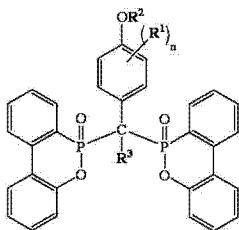
(57) 摘要

一種含磷化合物，如下式(III)所示：



式(III) 在式(III)中， n 及 $R^1 \sim R^3$ 的定義如說明書所述。本發明含磷化合物可有效提升樹脂的難燃性質，且可確保樹脂的熱穩定性。本發明亦提供該含磷化合物的應用及一種該含磷化合物的製法。

A phosphorous-containing compound is represented by



(III), where n , R^1 , R^2 , and R^3 are as defined in the specification and claims. The phosphorous-containing compound may promote flame retardance and thermal stability of a resin. Applications of the phosphorous-containing compound and a method for preparing the phosphorous-containing compound are also disclosed.

指定代表圖：

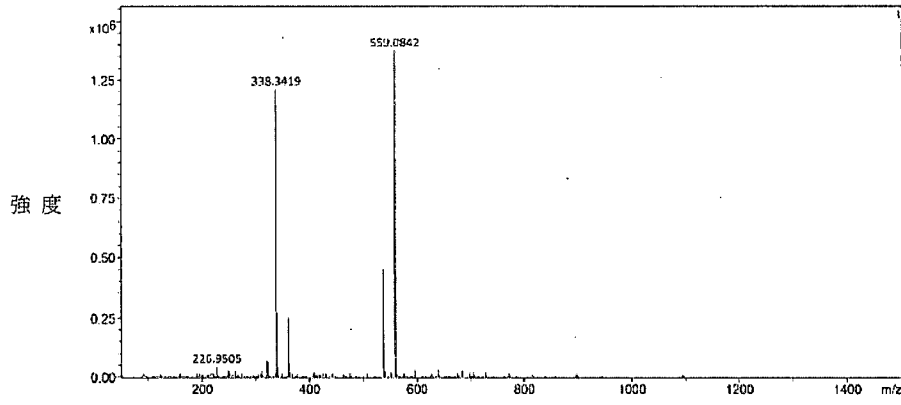
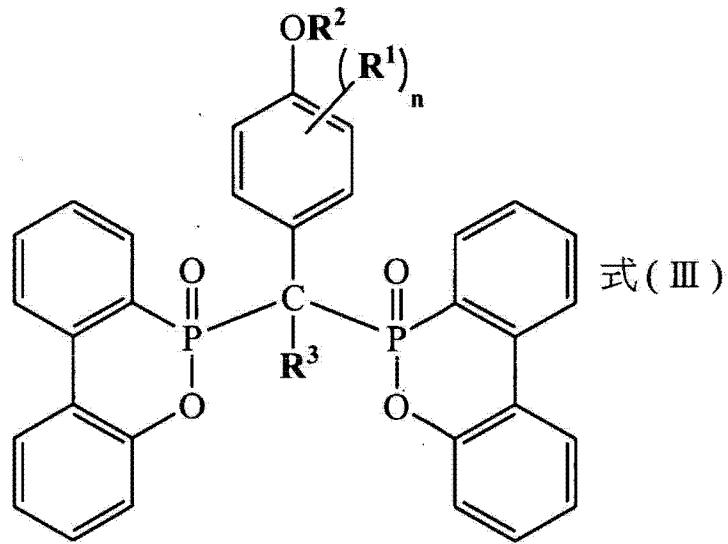


圖 2

特徵化學式：



[式(III)中代號的定義如說明書所述]



申請日: 104.12.29

201722978

【發明摘要】

IPC分類: C07F 9/6568(2006.01)

C08K 5/5313(2006.01)

C09K 21/12(2006.01)

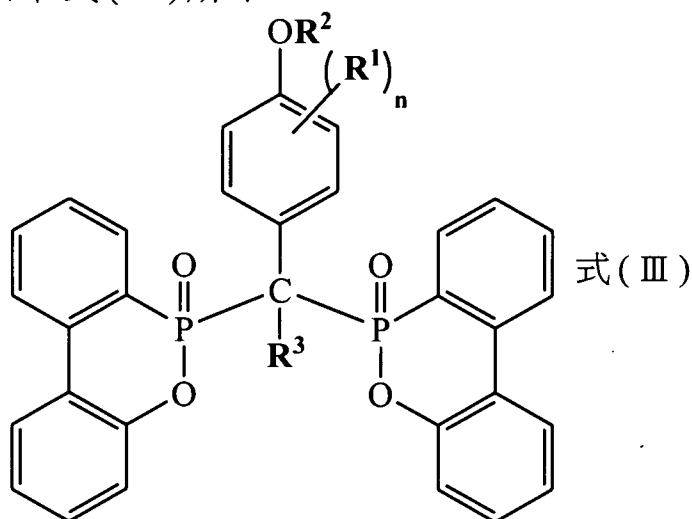
【中文發明名稱】含磷化合物及其應用與製法

【英文發明名稱】Phosphorous-containing compound, its applications and method for

preparing the same

【中文】

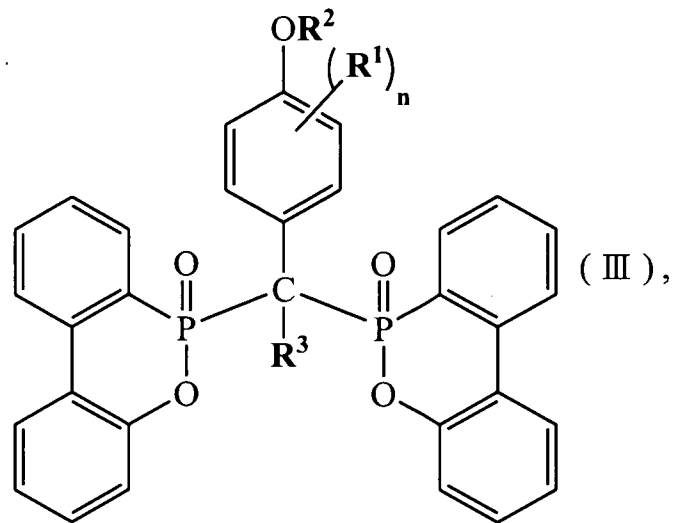
一種含磷化合物，如下式(III)所示：



在式(III)中， n 及 $R^1 \sim R^3$ 的定義如說明書所述。本發明含磷化合物可有效提升樹脂的難燃性質，且可確保樹脂的熱穩定性。本發明亦提供該含磷化合物的應用及一種該含磷化合物的製法。

【英文】

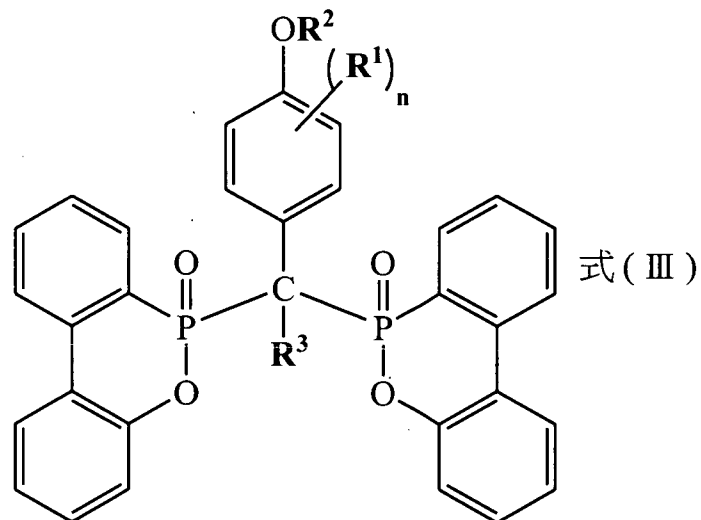
A phosphorous-containing compound is represented by



wherein n , R^1 , R^2 , and R^3 are as defined in the specification and claims. The phosphorous-containing compound may promote flame retardance and thermal stability of a resin. Applications of the phosphorous-containing compound and a method for preparing the phosphorous-containing compound are also disclosed.

【指定代表圖】圖2

【特徵化學式】



[式(III)中代號的定義如說明書所述]

【發明說明書】

【中文發明名稱】含磷化合物及其應用與製法

【英文發明名稱】Phosphorous-containing compound, its applications and method for preparing the same

【技術領域】

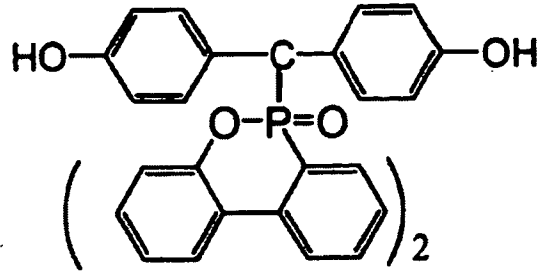
【0001】 本發明是有關於一種含磷化合物，特別是指一種核心結構為1個具有反應基團的苯環帶有2個DOPO的含磷化合物及其應用與製法。

【先前技術】

【0002】 為使高分子材料(如環氧樹脂、酚醛樹脂)具備高的難燃性質，傳統上多使用鹵素化合物作為難燃劑，但因應環保要求，無鹵(halogen-free)的難燃劑已成為開發難燃高分子材料的必要條件，因此，市面上的產品多採用磷酸酯(phosphate)與麟酸酯(phosphonate)為主的磷系難燃劑。但使用上述磷系難燃劑時往往會面臨耐熱性(熱穩定性)及耐水解性不良的問題，因此，可避免上述問題的9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物(9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide，以下簡稱DOPO)的衍生物成為主要的發展對象。

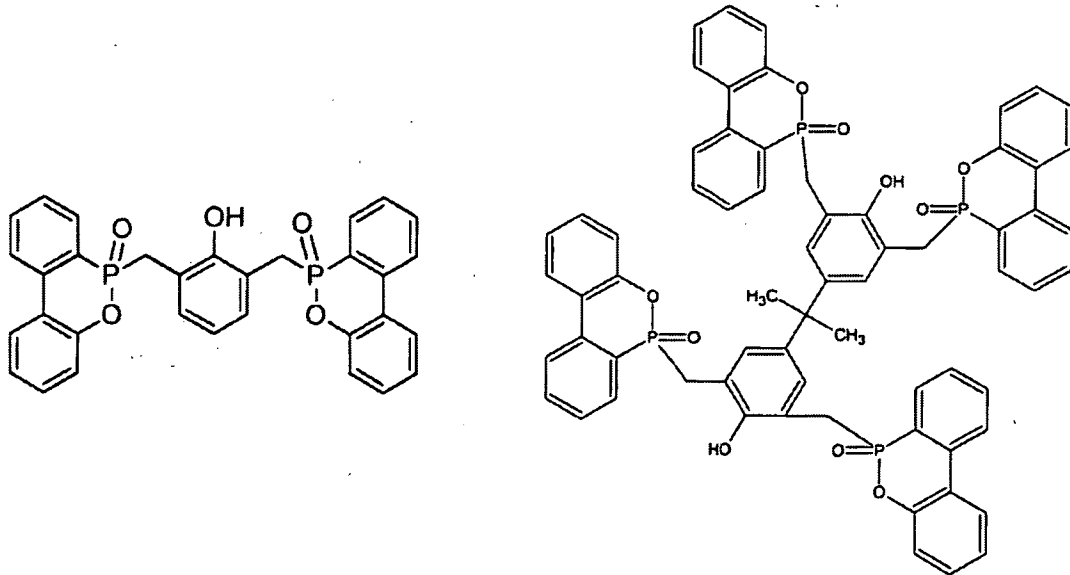
【0003】 另一方面，為了能使用於熱固性樹脂之電子材料，難燃劑需要具有可以和熱固性樹脂反應的化學基團，即反應型(reactive type)難燃劑。

【0004】 TW 572954公開一種可作為反應型難燃劑的含磷化合物，其化學結構如下所示：



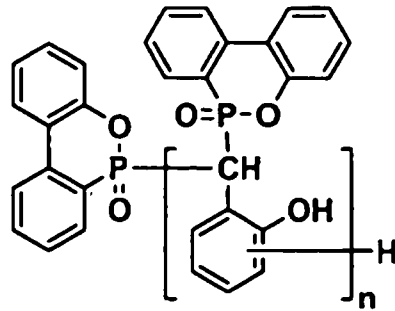
【0005】 然而，其核心結構為2個具有反應基團的苯環帶有2個DOPO，且其磷含量僅為9.86 wt%，難燃劑的磷含量對於其難燃效果呈正相關。

【0006】 TW 201302771 A公開二種可作為反應型難燃劑的含磷化合物，其化學結構分別如下所示：



【0007】 其磷含量分別為11.25 wt%及10.86 wt%，但合成該二化合物之反應物不易取得，又其DOPO是位在酚基(反應基團)的鄰位，會對於酚基的後續反應造成立體障礙，降低其作為反應型難燃劑時的反應性。

【0008】 TW 201136984 A公開一種可作為反應型難燃劑的含磷寡聚物，其化學結構如下所示：



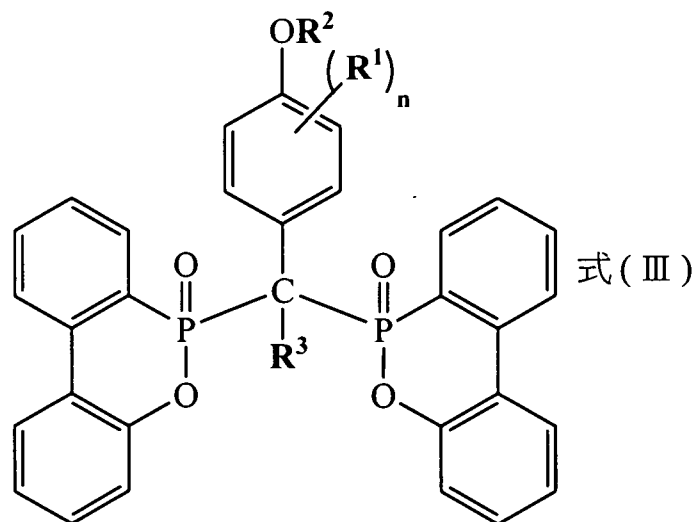
【0009】 然而，其為 n 個具有反應基團的苯環帶有 $(n+1)$ 個 DOPO 之寡聚物的混合物，並非純化合物，且其是分別在 120°C 及 180°C 下分段反應而得。

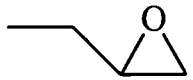
【發明內容】

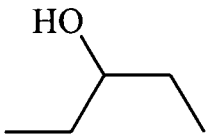
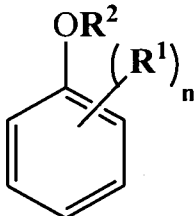
【0010】 因此，本發明之第一目的，即在提供一種含磷化合物，可提升樹脂的難燃性及確保樹脂的熱穩定性。

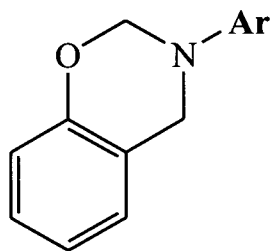
【0011】 於是，本發明含磷化合物如下式(III)所示：

【化學式1】



【0012】 在式(III)中， n 為 $1\sim 4$ ； R^1 表示氫或 $C_1\sim C_4$ 直鏈或支鏈烷基，當 $n \geq 2$ 時，多個 R^1 可為相同或不同； R^2 表示氫、

或透過  連接的環氧樹脂；或  表示



，其中，**Ar**表示 $C_1\sim C_{12}$ 直鏈或支鏈烷基或 $C_6\sim C_{12}$

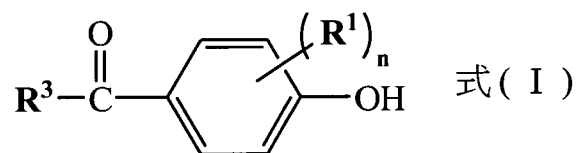
芳基；及 R^3 表示氫或甲基。

【0013】 本發明之第二目的，即在提供一種難燃樹脂組成物，包含如上所述的含磷化合物及一樹脂。

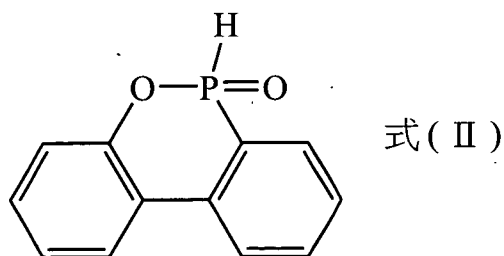
【0014】 本發明之第三目的，即在提供一種經硬化的難燃樹脂，包含由如上所述的難燃樹脂組成物進行硬化而得的難燃樹脂。

【0015】 本發明之第四目的，即在提供一種如上所述的含磷化合物的製法，包含：使如下式(I)所示的對-羥基苯甲醯基衍生物與如下式(II)所示的氧雜磷雜菲氧化物在 $190\sim 250^\circ C$ 且無溶劑的環境下進行反應；

【化學式2】



【化學式3】



【0016】 在式(I)中， n 、 R^1 及 R^3 的定義如上所述，且該對-羥基苯甲醯基衍生物與該氧雜磷雜菲氧化物的莫耳數比範圍為1：2~1：5.5。

【0017】 本發明含磷化合物之功效在於：藉由其核心結構及較高的磷含量，可有效提升樹脂的難燃性，並確保樹脂的熱穩定性。

【0018】 以下將就本發明內容進行詳細說明：

【0019】 較佳地，在本發明的含磷化合物中， R^2 表示氫。

【0020】 較佳地，在本發明的含磷化合物中， R^1 表示氫。

【0021】 較佳地，在本發明的含磷化合物中， R^3 表示氫。

【0022】 較佳地，在本發明的含磷化合物中， Ar 表示苯基。

【0023】 較佳地，該環氧樹脂是選自於環氧改性(甲)酚醛樹脂、雙酚A環氧樹脂、雙酚F環氧樹脂、脂肪族環氧樹脂或縮水甘油胺樹脂。在本發明的具體實施例中，該環氧樹脂是環氧改性甲酚醛樹脂(cresol-novolac epoxy)。

【0024】 較佳地，在本發明的難燃樹脂組成物中，該樹脂為熱固性樹脂。

【0025】 較佳地，在本發明的含磷化合物的製法中，該反應的溫度範圍為200~220℃。以利於一步合成核心結構為1個具有反應基團的苯環帶有2個DOPO的含磷化合物。

【圖式簡單說明】

【0026】 本發明之其他的特徵及功效，將於參照圖式的實施方式中清楚地呈現，其中：

〔圖1〕是本發明含磷化合物P1的 1H NMR圖譜；及

第5頁，共10頁(發明說明書)

〔圖2〕是該含磷化合物 P1 的質譜圖。

【實施方式】

【0027】 本發明將就以下實施例來作進一步說明，但應瞭解的是，該實施例僅為例示說明之用，而不應被解釋為本發明實施之限制。

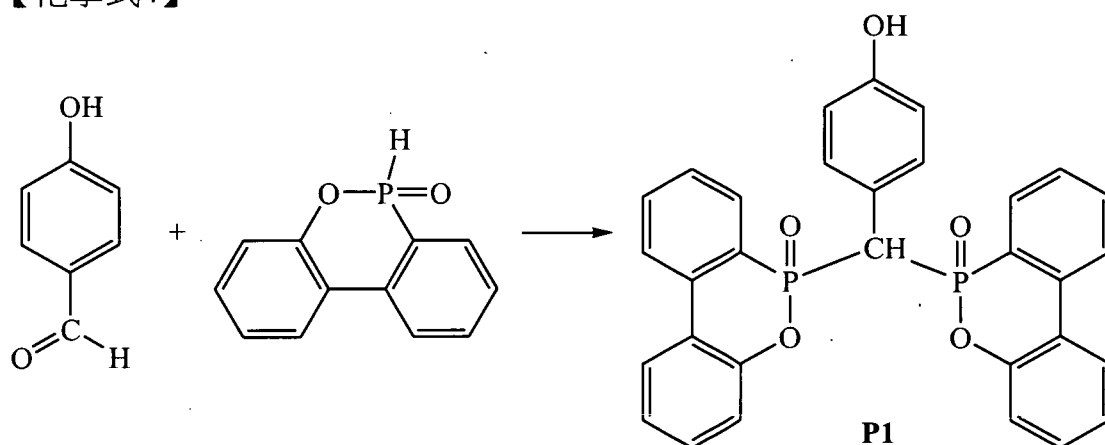
【0028】 <實施例>

【0029】 [含磷化合物 P1~P4 的合成]

【0030】 合成例 1

【0031】 將 630 g (2.92 mol) DOPO 以 150°C 加熱除水 1 小時，再加入 70 g (0.57 mol) 4-羥基苯甲醛，在氮氣環境下以 200°C 反應 3 小時，得到合成例 1 的含磷化合物 P1。合成反應如下所示：

【化學式 4】

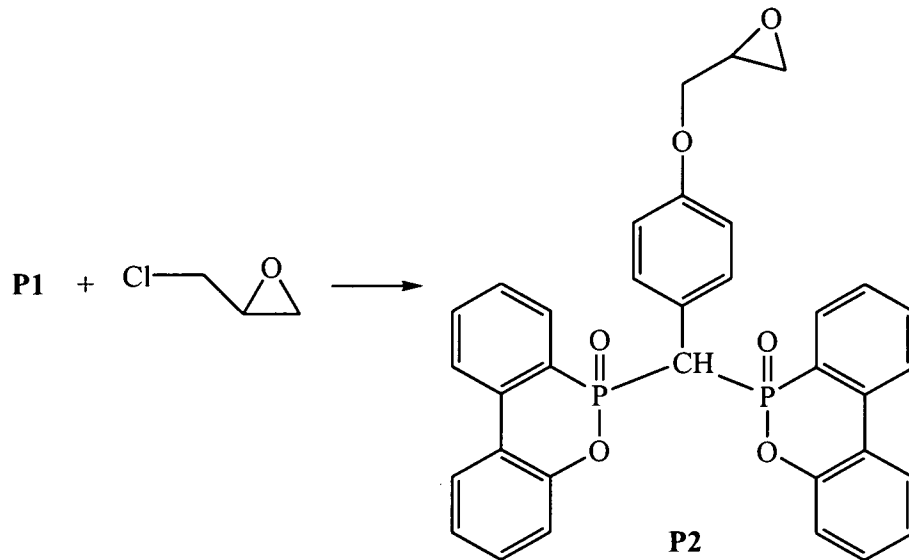


【0032】 含磷化合物 P1 的結構顯示其核心結構為 1 個具有反應基團(羥基)的苯環帶有 2 個 DOPO，且其磷含量為 11.55 wt%。含磷化合物 P1 的 ^1H NMR 鑑定結果如圖 1 所示，質譜鑑定結果 [m/z 559.0842 (M+23)] 如圖 2 所示。

【0033】 合成例 2

【0034】 將53.6 g (0.1 mol)上述含磷化合物P1及170 g (1.8 mol)環氧氯丙烷(epichlorohydrin)置於反應瓶中，回流反應6小時，回收過量之環氧氯丙烷，加入甲苯後，進行水洗，乾燥後得到合成例2的含磷化合物P2。合成反應如下所示：

【化學式5】

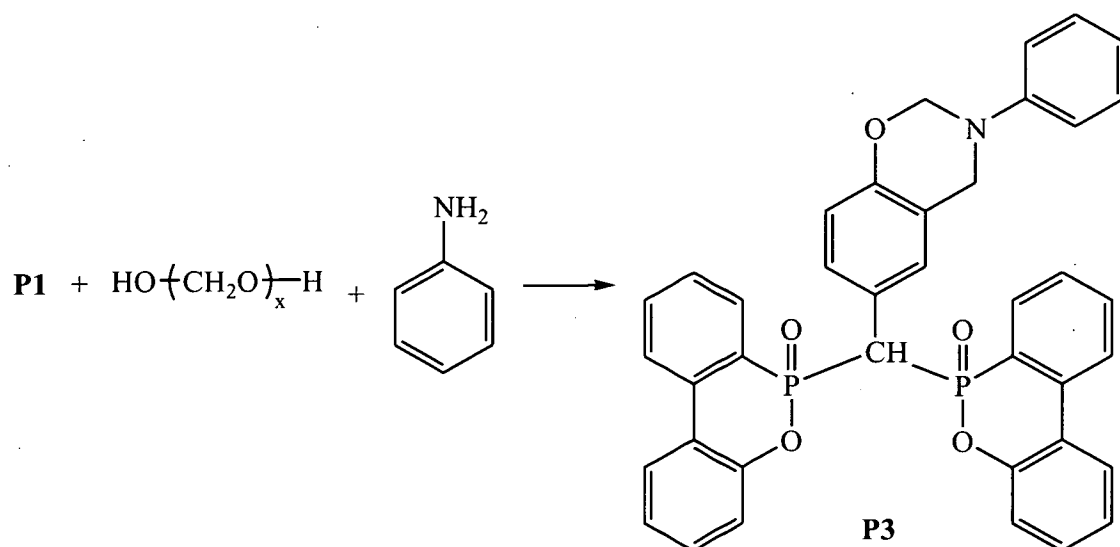


【0035】 含磷化合物P2的結構顯示其核心結構為1個具有反應基團(環氧基)的苯環帶有2個DOPO。

【0036】 合成例3

【0037】 將53.6 g (0.1 mol)上述含磷化合物P1、9.3 g (0.1 mol)苯胺及3.0 g (0.1 mol)聚甲醛(paraformaldehyde)置於反應瓶中，在110℃下反應3小時，加入500 mL氯仿，以1 N 氫氧化鈉水溶液和純水潤洗後收集有機相，去除溶劑後得到合成例3的含磷化合物P3。合成反應如下所示：

【化學式6】

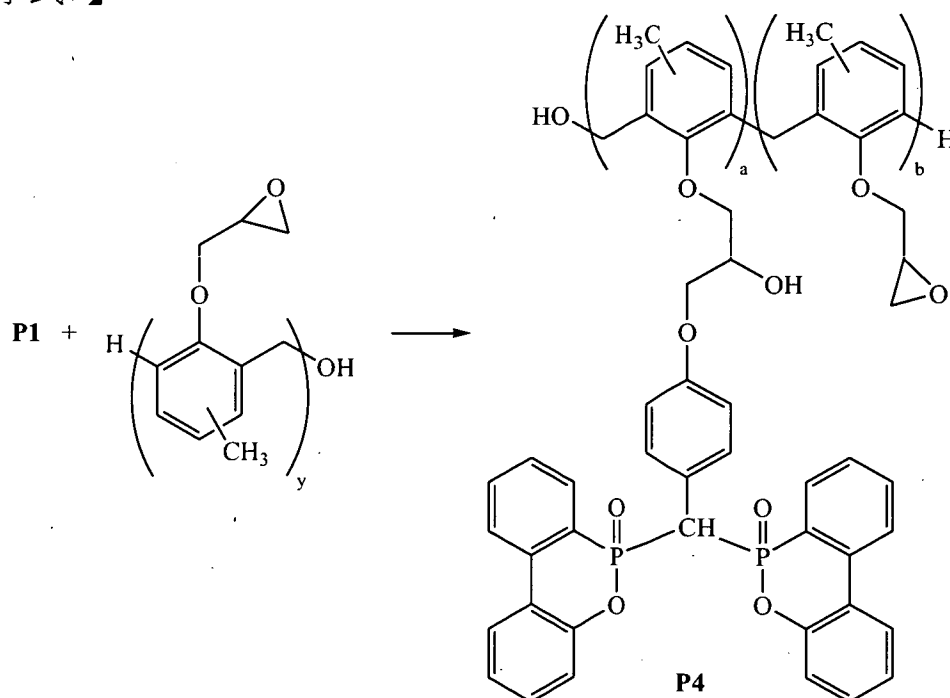


【0038】 含磷化合物 P3 的結構顯示其核心結構為 1 個苯并噁啉(benzoxazine)帶有 2 個 DOPO。

【0039】 合成例 4

【0040】 將 53.6 g (0.1 mol) 上述含磷化合物 P1 及 34 g 環氧改性甲酚醛樹脂(cresol-novolac epoxy)溶於 800 mL 甲基異丁基酮之中，加入 0.6 g 三苯基膦，回流反應 3 小時，除去溶劑後得到合成例 4 的含磷化合物 P4。合成反應如下所示：

【化學式 7】



【0041】 含磷化合物P4的結構顯示其核心結構為1個連接有環氧樹脂的苯環帶有2個DOPO。

【0042】 [難燃樹脂組成物及難燃樹脂]

【0043】 應用例1~4及比較應用例

【0044】 將雙酚A環氧樹脂(diglycidyl of bisphenol, DGEBA, 環氧當量為188 g/mol)、二氰二胺(dicyanodiamide, DICY)及上述含磷化合物P1分別以下表1的比例配製並溶於甲基乙基酮(溶劑)中,分別得到應用例1~4的難燃樹脂組成物及比較應用例1的樹脂組成物。以160°C加熱1小時、190°C加熱2小時及200°C加熱2小時接續加熱硬化上述難燃樹脂組成物及樹脂組成物,分別得到應用例1~4的難燃樹脂E1~E4及比較應用例的樹脂CE。以元素分析法分別測試上述難燃樹脂E1~E4及樹脂CE的磷含量,以熱重分析儀(TGA)分別測試其在空氣中的5%熱重損失溫度(T_d),並以UL 94垂直測試標準分別測試其難燃等級,結果分別如下表1所示:

【表1】

| 樹脂 | DGEBA (phr) | DICY (phr) | P1 (phr) | 樹脂的磷含量 (wt%) | T_d (°C) | 難燃等級 (UL 94) |
|----|----------------|---------------|-------------|-----------------|---------------|-----------------|
| E1 | 100 | 7 | 5 | 0.52 | 321 | V1 |
| E2 | 100 | 7 | 10 | 0.99 | 317 | V0 |
| E3 | 100 | 7 | 15 | 1.42 | 312 | V0 |
| E4 | 100 | 7 | 20 | 1.82 | 320 | V0 |
| CE | 100 | 7 | 0 | 0 | 319 | 未通過 |

【0045】 由上表1可以得知,本發明的含磷化合物可有效提升難燃樹脂E1~E4的難燃等級(V0),且可確保難燃樹脂E1~E4的熱穩定性(T_d 可達到312~321°C)。

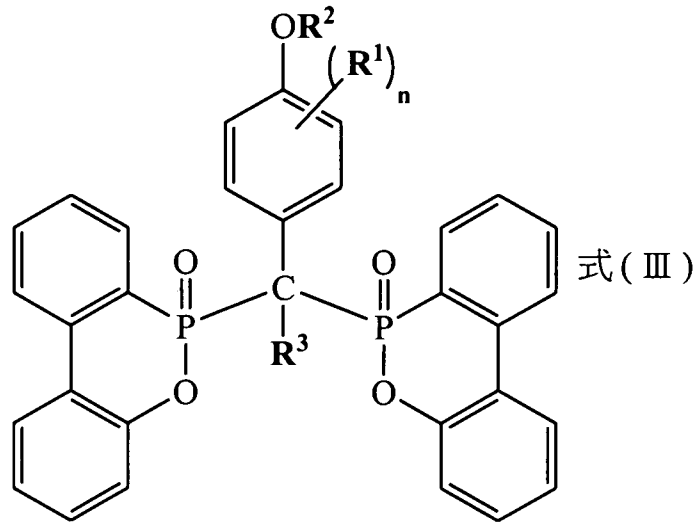
【0046】 綜上所述，本發明含磷化合物藉由1個具有反應基團的苯環帶有2個DOPO的核心結構及較高的磷含量，可有效提升所製得之樹脂的難燃性質及確保樹脂的熱穩定性，且其製程簡單，故確實能達成本發明之目的。

【0047】 惟以上所述者，僅為本發明之實施例而已，當不能以此限定本發明實施之範圍，凡是依本發明申請專利範圍及專利說明書內容所作之簡單的等效變化與修飾，皆仍屬本發明專利涵蓋之範圍內。

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種如下式(Ⅲ)所示的含磷化合物：

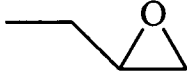
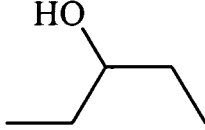
【化學式1】



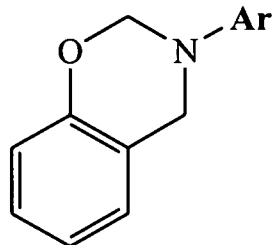
在式(Ⅲ)中，

n 為 1~4；

R^1 表示氫或 $C_1 \sim C_4$ 直鏈或支鏈烷基，當 $n \geq 2$ 時，多個 R^1 可為相同或不同；

R^2 表示氫、 或透過  連接的環氧

樹脂；

或  表示 ，其中， Ar 表示

$C_1 \sim C_{12}$ 直鏈或支鏈烷基或 $C_6 \sim C_{12}$ 芳基；及

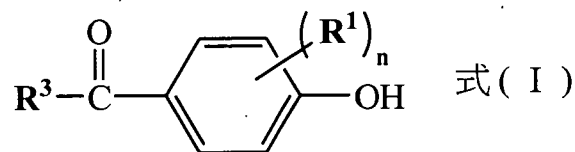
R^3 表示氫或甲基。

【第2項】 如請求項1所述的含磷化合物，其中， R^2 表示氫。

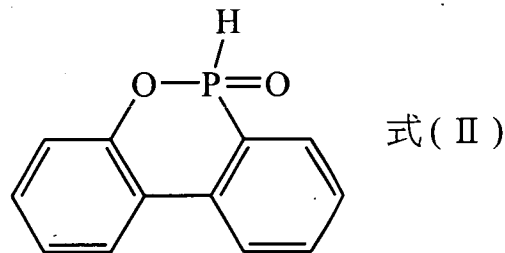
【第3項】 如請求項1所述的含磷化合物，其中， R^1 表示氫。

- 【第4項】如請求項1所述的含磷化合物，其中， R^3 表示氫。
- 【第5項】如請求項1所述的含磷化合物，其中， Ar 表示苯基。
- 【第6項】如請求項1所述的含磷化合物，其中，該環氧樹脂是選自於環氧改性(甲)酚醛樹脂、雙酚A環氧樹脂、雙酚F環氧樹脂、脂肪族環氧樹脂或縮水甘油胺樹脂。
- 【第7項】一種難燃樹脂組成物，包含如請求項1至6中任一項所述的含磷化合物及一樹脂。
- 【第8項】一種經硬化的難燃樹脂，包含由如請求項7所述的難燃樹脂組成物進行硬化而得的難燃樹脂。
- 【第9項】一種如請求項1所述的含磷化合物的製法，包含：使如下式(I)所示的對-羥基苯甲醯基衍生物與如下式(II)所示的氧雜磷雜菲氧化物在 $190\sim 250^\circ\text{C}$ 且無溶劑的環境下進行反應；

【化學式2】



【化學式3】



在式(I)中， n 、 R^1 及 R^3 的定義如請求項1所述，且該對-羥基苯甲醯基衍生物與該氧雜磷雜菲氧化物的莫耳數比範圍為 $1:2\sim 1:5.5$ 。

【第10項】如請求項9所述的含磷化合物的製法，其中，該反應的溫度範圍為200~220℃。

【發明圖式】

圖式

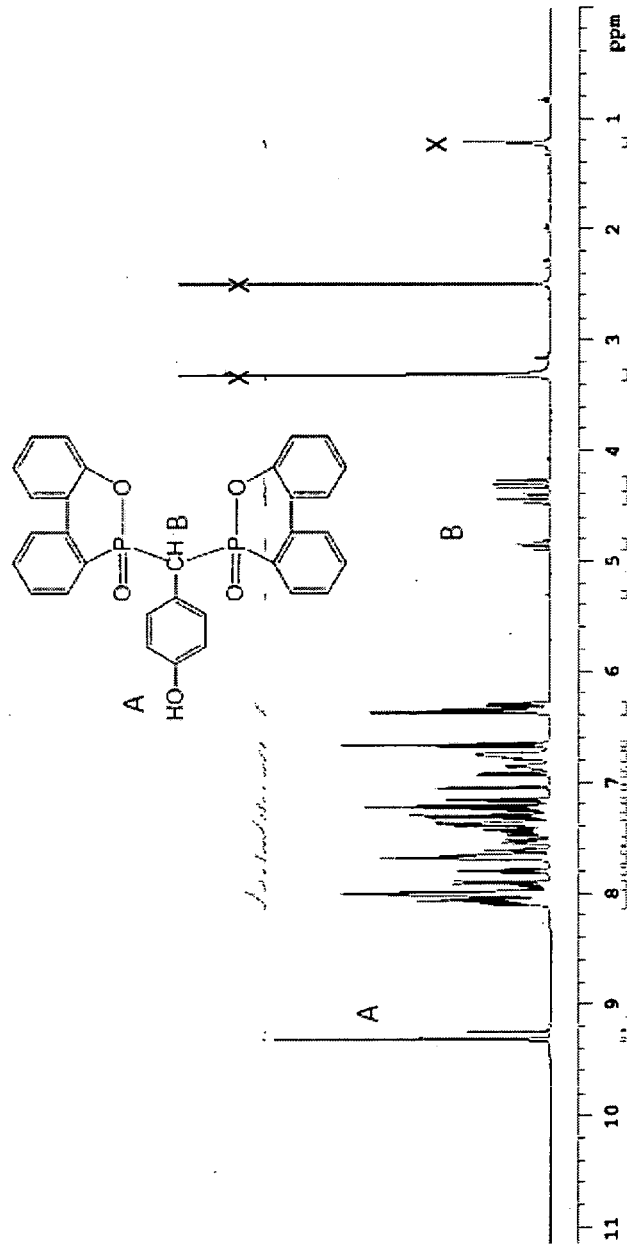


圖 1

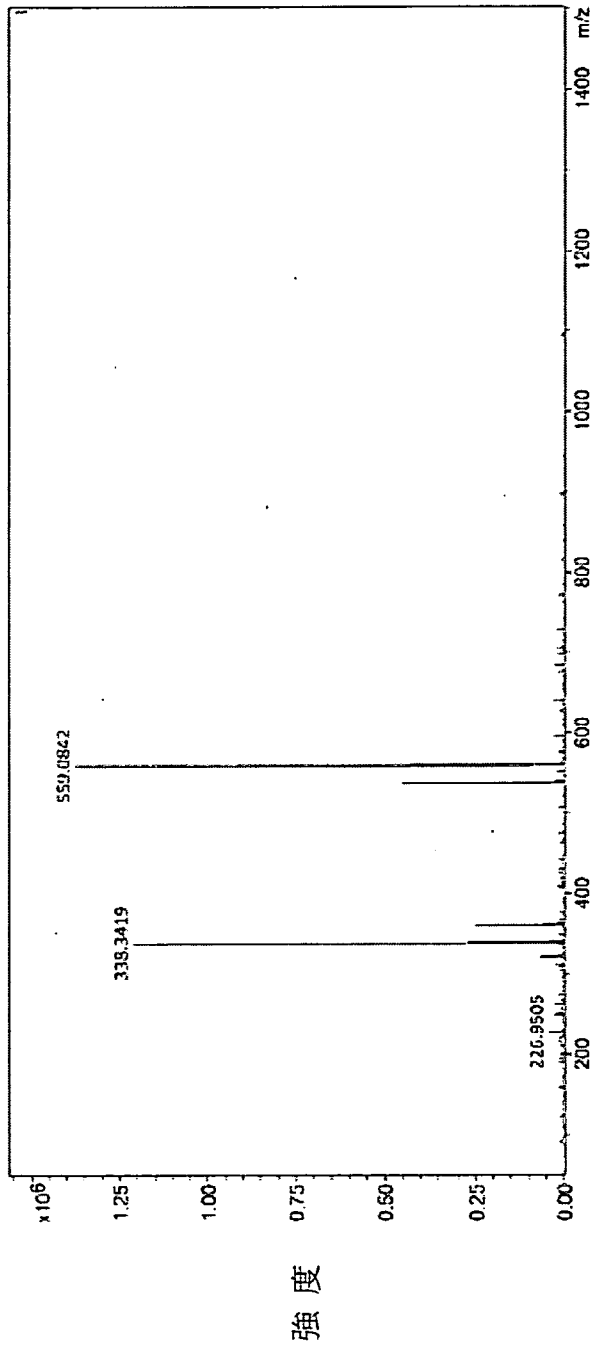


圖 2