

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480031610.2

[51] Int. Cl.

C08L 63/10 (2006.01)

C08G 59/30 (2006.01)

C08G 59/32 (2006.01)

C09K 21/14 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 10 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 100549092C

[22] 申请日 2004.9.8

[21] 申请号 200480031610.2

[30] 优先权

[32] 2003.10.1 [33] US [31] 10/678,019

[86] 国际申请 PCT/US2004/029566 2004.9.8

[87] 国际公布 WO2005/040277 英 2005.5.6

[85] 进入国家阶段日期 2006.4.26

[73] 专利权人 阿尔伯麦尔公司

地址 美国路易斯安那州

[72] 发明人 保罗·F·兰肯

雷内·G·E·赫尔比特

[56] 参考文献

US6143816A 2000.11.7

EP0118031A 1984.9.12

EP1059329A 2000.12.13

审查员 王东涛

[74] 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

代理人 钟 晶

权利要求书 3 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

具有增强的热稳定性的阻燃性环氧半固化片、层压板、和印刷布线板

[57] 摘要

本发明公开了，当勃姆石(一水氧化铝)与用磷促进的典型的环氧树脂使用时有可能改善由使用这种强化树脂制成的半固化片形成的层压板的热稳定性并增加点火时间。这种层压板具有特别高的热稳定性，并且表现出与其中使用三水合氧化铝的相应树脂相比同样更长的点火时间。

1. 适合涂覆或浸渍衬底的基本上不含卤素的环氧树脂制剂，所述环氧树脂是用磷促进的环氧树脂并且在所述制剂中分散有增加热稳定性的量的细碎勃姆石，所述量在每百重量份环氧树脂中的勃姆石重量份数为 5 到 100，不包括制剂中的其它组分。

2. 权利要求 1 的制剂，其中所述量在每百重量份环氧树脂中的勃姆石重量份数为 10 到 50，不包括制剂中的其它组分。

3. 权利要求 1 的制剂，其中所述量在每百重量份环氧树脂中的勃姆石重量份数为 30 到 50，不包括制剂中的其它组分。

4. 适合形成半固化片的组合物，所述组合物包括用权利要求 1-3 中任一项的制剂浸渍和/或涂覆的为纤维、毛状物、织物、或纺织材料形式的无机或有机增强剂。

5. 权利要求 4 的组合物，其中所述增强剂为织物或纺织材料的形式。

6. 权利要求 4 的组合物，其中所述组合物为包括玻璃纤维的织造或非织造纤维垫的形式。

7. 由权利要求 4 的组合物形成的半固化片。

8. 由权利要求 5 的组合物形成的半固化片。

9. 由权利要求 6 的组合物形成的半固化片。

10. 由权利要求 5 的组合物形成的复合材料。

11. 由权利要求 6 的组合物形成的印刷线路板。

12. 由权利要求 4 的组合物形成的层压板。

13. 形成具有增加的热稳定性的半固化片的方法，该方法包括：

A) 用环氧树脂制剂施用和/或浸渍作为纤维、毛状物、织物、或纺织材料形式的无机或有机增强剂，所述环氧树脂是用磷促进的环氧树脂，其包括溶剂，并且已经在形成制剂之前、过程中和/或之后向所述溶剂中加入增加热稳定性的量的勃姆石，所述量在每百重量份环氧树脂中的勃姆石重量份数为 5 到 100，不包括制剂中的其它组分，并且在该制剂中固体已被分散和/或悬浮，从而形成覆层的或浸渍的片状衬底；和

B) 在足够从制剂排出溶剂并任选部分地固化环氧制剂的温度下加热 A) 中形成的衬底，使得从所述经过浸渍的衬底形成可以方便地处理的半固化片。

14. 形成具有增加的热稳定性的层压板的方法，该方法包括：

A) 用环氧树脂制剂施用和/或浸渍作为织造或非织造纤维垫、毛状物、织物、或纺织材料形式的无机或有机增强剂，所述环氧树脂是用磷促进的环氧树脂，其包括溶剂，并且已经在形成制剂之前、过程中和/或之后向所述溶剂中加入增加热稳定性的量的勃姆石，所述量在每百重量份环氧树脂中的勃姆石重量份数为 5 到 100，不包括制剂中的其它组分，并且在该制剂中固体已被分散和/或悬浮，从而形成覆层的或浸渍的片状衬底；和

B) 在足够从制剂排出溶剂并任选部分地固化环氧制剂的温度下加热 A) 中形成的衬底，使得从所述经过浸渍的衬底形成可以容易地处理的片状半固化片；

C) 形成包括多个在 B) 中形成的片状半固化片的层叠体；和
D) 在足够使树脂固化并形成层压板的高温、高压和时间条件下压缩在 C) 中形成的层叠体。

15. 权利要求 14 的方法，其中所述层叠体另外包括一个或多个导电物质片以形成电子层压板。

16. 权利要求 14 的方法，其中对所述层压板辊涂或喷涂导电印刷线路。

17. 权利要求 13-16 中任一项的方法，其中所述增加热稳定性的量在每百重量份环氧树脂中的勃姆石重量份数为 10 到 50，不包括制剂中的其它组分。

18. 权利要求 13-16 中任一项的方法，其中所述增加热稳定性的量在每百重量份环氧树脂中的勃姆石重量份数为 30 到 50，不包括制剂中的其它组分。

具有增强的热稳定性的阻燃性环氧
半固化片、层压板、和印刷布线板

发明背景

已知与活性有机磷化合物部分地反应(被促进的(advanced))的环氧树脂具有比基础树脂降低的可燃性。迄今为止,已经使用三水合氧化铝(ATH)作为某些被促进的环氧树脂中的填料以改善由这种树脂生产的层压板和印刷布线板的性质。

虽然如此配制的阻燃性树脂在许多方面令人满意,但是存在对已经部分地与活性有机磷化合物反应的新配制的环氧树脂的需要,该配制的树脂比已经掺合了三水合氧化铝的相应树脂具有更大的热稳定性,特别是如果可以实现改善的热稳定性而阻燃性不显著损失并且成本不显著增加。认为本发明满足了这些需要。

如本领域中已知的,可以通过与包含活性氢原子的多种不同类型的化合物反应对环氧树脂进行改性。本发明只涉及已经部分地与活性有机磷化合物反应的环氧树脂。这种活性有机磷化合物包含活性氢原子,其为:(i)直接连接到磷酸二烷基酯、磷酸二芳基酯、亚磷酸二烷基酯、亚磷酸二芳基酯、或二芳基磷中的磷上;(ii)与直接连接到磷的氧原子连接(如,次磷酸、磷酸二烷基酯、或磷酸二芳基酯);或(iii)位于连接到芳香环并由此被活化的取代基(如羟基)中,并且该芳香环与磷结合。因此,为了方便起见,术语“用磷促进的环氧树脂”用于表示由环氧树脂与包含活性氢原子的共活性(co-reactive)有机磷化合物部分地反应形成的可固化环氧树脂组合物,所述活性氢原子直接连接到磷上或者位于与芳香环连接的取代基中,并且取代基中的氢原子被芳香环活化。类似地,术语“多种用磷促进的环氧树脂”是指超过一种的这种用磷促进的环氧树脂。

发明内容

依据本发明,勃姆石(一水氧化铝),当与典型的用磷促进的环氧树脂使用时,有可能改善热稳定性和增加由这种强化树脂制成的半固化片形成的层压板的点火时间。这种层压板具有特别高的热稳定性,并且表现出与其中使用三水合氧化铝的相应树脂相比类似的更长的点火时间。

本发明的实施方案之一为含环氧的制剂(也称为“A-阶段制剂”),可由其形成用磷促进的环氧树脂,并且可以在形成制剂的其余部分的适当阶段之前、阶段中、和/或之后将勃姆石引入到该制剂中。另一个实施方案为在树脂制剂的其余部分形成之前、过程中、和/或之后的适当阶段将勃姆石引入到其中的用磷促进的环氧树脂。另一个实施方案为形成半固化片的方法,其中(i)将勃姆石引入到可用于形成用磷促进的环氧树脂的制剂中,所述引入发生在制剂的其余部分已经存在之前、过程中、和/或之后;(ii)将(i)中形成的制剂施用于适当的衬底,形成覆层衬底或浸渍衬底;和(iii)对在(ii)中形成的至少一个覆层衬底或浸渍衬底加热以生产半固化片。另一个实施方案为对从多个半固化片生产层压片的改进,所述半固化片为纤维衬底的片或垫(mat)的形式,所述衬底涂覆有或浸渍有用磷促进的环氧树脂的制剂。所述改进包括通过在形成制剂的其余部分之前、过程中、和/或之后将增加热稳定性的量的勃姆石引入到制剂中而增加层压板的热稳定性。

通过随后的说明书、以及权利要求可使本发明的上述和其它实施方案变得更加显而易见。

发明详述

用于生产用磷促进的环氧树脂及其应用包括它们在形成半固化片、层压板、和覆铜层压板如电层压板线路板中的应用为本领域中公知的。参见例如美国专利 5,036,135、5,364,893、5,376,453、5,587,243、

5,759,690、5,817,736、6,291,626B1、6,291,627B1、6,296,940B1、6,353,080B1、6,403,220B1、6,403,690B1、6,486,242B1、和在2001年6月14日以英文公开的WO 01/42359 A1。所有上述文献的全部公开都被并入本文作为参考。

有多种有机磷化合物可被用于形成用磷促进的环氧树脂。如上所述,这些有机磷化合物包含以下的活性氢原子:(i)直接连接到磷酸二烷基酯、磷酸二芳基酯、亚磷酸二烷基酯、亚磷酸二芳基酯、或二芳基膦中的磷;(ii)与直接连接到磷的氧原子连接(如,次磷酸、磷酸二烷基酯、或磷酸二芳基酯);或(iii)位于与芳香环连接并由此被活化的取代基(如羟基)中,并且该芳香环与磷结合。这种有机磷化合物的非限制性例子包括二苯膦、二甲苯膦、双(3,5-二甲基苯基)膦、双(2,5-二乙基苯基)膦、二萘膦、二(联苯基)膦、苯基甲苯基膦、萘基苯基膦、4-羟基苯基二苯基膦、4-羟基苯基二甲基膦、2-羟基-1-萘基二乙基膦、亚磷酸二甲酯、亚磷酸二乙酯、亚磷酸二丙酯、亚磷酸二丁酯、亚磷酸二苯基酯、亚磷酸二辛酯、磷酸二苯基酯、二苯基次磷酸、二苄基次磷酸、二甲基次磷酸、二甲基氧化膦、二庚基次磷酸、二丙基次磷酸、苯基甲苯基次磷酸、甲氧基苯基次磷酸、甲基庚基次磷酸、乙氧基苯基次磷酸、苯基二甲苯基次磷酸、二苯基膦苯甲酸、二辛基次磷酸、羟基苯基苯基次磷酸、磷酸二辛酯、6H-二苯并[c,e][1,2]oxaphosphorin-6-氧化物、羟基苯基(氧膦基(phosphinoyl))苯甲酸、羟基苯基二甲基膦酸酯、羟基苯基二乙基膦酸酯、羟基苯基-二丙基膦酸酯、二羟基苯基二甲基膦酸酯、二羟基苯基二乙基-膦酸酯、二羟基苯基二丙基膦酸酯、二(羟基苯基)苯基磷酸酯、二(羟基苯基)甲基磷酸酯、二(羟基苯基)乙基磷酸酯、2-(6-环氧-6H-二苯并[c,e][1,2]oxaphosphorin-6-基)-1,4-苯二酚、和2-(6-环氧-6H-甲基苯并[c,e][1,2]oxaphosphorin-6-基)-1,4-苯二酚。

形成印刷布线板用的半固化片和层压板的典型过程包括如下操作:

A) 通过辊涂、浸涂、喷涂、其它已知的技术和/或其组合将含环氧树脂的制剂施用于衬底或

浸渍入衬底中。衬底为纤维、毛状物(fleece)、织物、或纺织材料形式的无机或有机增强剂，如典型地为包含例如玻璃纤维或纸的织造或非织造纤维垫(fiber mat)。

B) 将浸渍过的衬底经过“B-阶段”，通过在足够排出环氧树脂制剂中的溶剂的温度下加热并选择性地使环氧树脂制剂部分地固化，使得浸渍后的衬底在触摸时是干燥的并可以容易进行处理。“B-阶段”步骤通常在 90℃到 210℃的温度下进行 1 分钟到 15 分钟的时间。由 B-阶段产生的浸渍后的衬底被称为“半固化片”。对于复合材料的温度最通常为 100℃，对于电子层压板温度最通常为 130℃到 200℃。

C)如果期望电子层压板，将一片或多片半固化片与一片或多片传导性物质如铜箔以交替层的形式层叠或叠层(laid up)。

D) 在足够使树脂固化并形成层压板的高温、高压和时间条件下压缩层叠片。该层压步骤的温度通常为 100℃到 230℃，最经常为 165℃到 190℃。层压步骤也可分为两个或多个阶段进行，例如在 100℃到 150℃进行第一阶段，在 165℃到 190℃进行第二阶段。压力通常为 50 N/cm²到 500 N/cm²。层压步骤通常进行 1 分钟到 200 分钟，最经常为 45 分钟到 90 分钟。层压步骤可以选择性地在更高的温度下进行较短时间(例如在连续层压方法中)或在较低的温度下进行较长时间(例如在低能压缩方法中)。

E) 选择性地，可通过在高温和环境压力下加热一定的时间将得到的层压板例如覆铜层压板进行后处理。后处理的温度通常为 120℃到 250℃。后处理通常进行 30 分钟到 12 小时。

F)通常对覆铜层压板施加导电性印制电路。

应该理解，对向上述步骤 A)所用的制剂中加入勃姆石可以在已经

形成制剂的其余部分之前、过程中、和/或之后进行。因此，例如，可以在引入任何其它组分之前将勃姆石加入到并分散在溶剂中。或者，可以在加入制剂的一种或多种其它组分之后将勃姆石加入到并分散在溶剂中。至少在加入勃姆石的过程中或之后，使得到的混合物经过高速、高剪切混合，使得固体粒子分散并悬浮在液相中。优选地，这种混合发生在已经将适当的表面活性剂引入到液相中之后，因为这样将有助于形成固体在流体中良好分散并适当悬浮的混合物。在这方面，并且不期望束缚于理论，假设由在某些适当的阶段向液相中加入勃姆石产生的固体仍然至少部分地包括勃姆石。然而，本发明不要求勃姆石必须作为勃姆石保留在制剂中。得到的固体在制剂中无论以何种方式存在，其都在本发明的范围内，条件只是最终由制剂生产的半固化片和层压板具有由于这些固体在所用制剂中的存在而产生的增加的热稳定性。

勃姆石添加剂典型地以细碎的颗粒粉状形式被加入到液相中，使得其可以更容易地悬浮或分散在流体制剂中。然而，如果来自所用的混合器的剪切量足够高到粉碎更大粒子，可以使用具有更大粒径的勃姆石作为添加剂。典型地，勃姆石添加剂的平均粒径为 0.1 到 120 微米，并且通常 50 重量%的粒子具有至少 50 微米的粒径。优选平均粒径为 0.1 到 60 微米的勃姆石。更优选平均粒径为 0.1 到 30 微米的勃姆石。最优选平均粒径为 0.1 到 10 微米的勃姆石，特别是当 100 重量%的粒子具有最大 10 微米的粒径，90 重量%的粒子具有最大 3.3 微米的粒径，50 重量%的粒子具有最大为 1.3 微米的粒径，和 10 重量%的粒子具有最大 0.6 微米的粒径。

用于生产本发明制剂的勃姆石的量可以随着例如所需的热稳定性改进量而不同。总的来说，可以使用任何改善热稳定性的量的勃姆石，并且这个量可以在任何已知的情况下通过进行一些使用若干个不同的剂量水平并记录固化组合物的热分解温度的初步实验容易地确定。典型地，该量为 5 到 100 phr 的范围内(不包括任何其它组分)。更期望地，

以重量计的量通常为相对于 100 份的环氧树脂为 10 到 50 份(phr)的范围内(不包括任何其它组分)。优选地, 这个量为 30 到 50 phr 的范围内。

用于实践本发明优选的勃姆石添加剂(Martoxal BN-2)可购自 Albemarle Corporation。其具有以下标准规格:

Na ₂ O 总计	≤0.10
CaO	≤0.03
Fe ₂ O ₃	≤0.03
SiO ₂	≤0.06
燃烧失重(%)	17±2
比表面积(BET), m ² /g	15±5
堆密度(kg/m ³)	700±100
粒径 d ₅₀ (μm)	1±0.2
粒径 d ₁₀₀ (μm)	10±2

可以在制剂中使用适于形成用于生产层压板的半固化片、特别是用于印刷布线板和复合材料的层压板中的任何用磷促进的环氧树脂。这种环氧树脂优选为预先形成的, 但是可以通过使用不含磷的环氧树脂和与其共活性的含磷的化合物就地形成。还有可能使用预先形成的用磷促进的环氧树脂、不含磷的环氧树脂、和与不含磷的环氧树脂共活性的含磷化合物的混合物。例如上述引用并并入本文的文献描述了可用于实践本发明的许多不同的用磷促进的环氧树脂。

可用于制剂中的用磷促进的环氧树脂的一个类型的例子为在上述提及并并入本文的美国专利 5,376,453 中形成的树脂。这种类型由(i)和(ii)形成, (i)不含磷的芳香族和/或杂环的聚环氧化物树脂, 其选择性地与脂肪族的环氧树脂混合; (ii)含环氧基的磷化合物如烷基或芳基缩水甘油基磷酸酯或磷酸酯。与就地生成的用磷促进的环氧树脂的这种类型一起使用的固化剂为芳香族多胺固化剂, 如通过甲苯-2,4-二异氰酸酯和甲苯-2,6-二异氰酸酯的 4:1 混合物的三聚化, 随后水解产生 NH₂ 值为

8.7%的产物而制备的那些。

可用于制剂中的用磷促进的环氧树脂的类型的另一个非限制性例子为在上述提及并并入本文的美国专利 6,291,626 中形成的树脂。这个类型通过将具有两个末端缩水甘油基的线性环氧树脂与含磷的二元苯酚或萘酚如 2-(6-环氧-6H-二苯并[c,e][1,2]oxaphosphorin-6-基)-1,4-苯二酚反应形成。

制剂中可使用的用磷促进的环氧树脂的类型的另一个非限制性例子为在上述提及并并入本文的美国专利 6,291,627 中形成的树脂。这个类型通过将具有直接与磷原子连接的含活性氢原子的含磷化合物如 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物与二或多官能的环氧树脂通过在活性氢原子和环氧化物基团之间的加成反应而形成。

制剂中可使用的用磷促进的环氧树脂的类型的另一个非限制性例子为在上述提及并并入本文的美国专利 6,353,080 中形成的树脂。这个类型由特定量的(i)、(ii)、(iii)、和(iv)形成，(i)环氧树脂，(ii)磷酸酯如甲磷酸与乙二醇或多元醇的酯，(iii)具有至少两个胺官能度的含氮交联剂，(iv)路易斯酸如硼酸。优选的用于该系统中的催化剂为苄基二甲胺、三(二甲氨基甲基)苯酚、或 2-苯基咪唑。

制剂中可使用的用磷促进的环氧树脂的类型的又一个的非限制性例子为在上述提及并并入本文的美国专利 6,403,220 中形成的树脂。这个类型由可固化型环氧树脂和三(邻羟基苯基)磷形成，在三(邻羟基苯基)磷中，任选地，一个或多个苯基可被烷基取代，因此这些组分可以部分地预反应并将预反应产物引入到制剂中，或将反应物本身引入到制剂中，以就地形成树脂。

制剂中可使用的用磷促进的环氧树脂的类型的另一个非限制性例子为在上述提及并并入本文的美国专利 6,486,242 中形成的树脂。这个

类型由线型酚醛清漆环氧树脂、酚醛清漆树脂、和可与环氧树脂或酚醛清漆树脂反应的磷化合物如 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物或三(4-氨基苯基)氧化膦形成。

现在，其它适当的用磷促进的环氧树脂或形成其的组分对于本领域技术人员来说是显而易见了。

期望被引入制剂中的其它组分为一种或多种表面活性剂、润湿剂、或分散剂、一种或多种固化剂和一种或多种用于固化剂的促进剂。

适当的表面活性剂、润湿剂或分散剂为实现添加剂最佳润湿使得各个单个粒子表面覆盖有树脂的那些试剂。这些典型地购自供应商如 BYK Chemie 和 Avecia Additives。对特定类型的表面活性剂、润湿剂或分散剂的选择取决于树脂和层压板或印刷布线板的所需性质而定。

尽管表面活性剂的量可以不同，但是通常，加入到制剂中的量以重量计为无活性添加剂的重量的 1%到 4%，优选为 1.0%到 2%。

可使用的适当的固化剂的非限制性例子包括间苯二胺、二氨基二苯基砵、二氨基二苯基甲烷、二氨基苯基三嗪、双氰胺、和磺胺。这其中，双氰胺为优选的固化剂。被引入到制剂中的固化剂的量为树脂的环氧当量重量(EEW)、固化剂的官能度、和固化剂的分子量的函数。通常用于计算固化剂的适合使用量的方程式如下：

$$\text{phr 固化剂} = \frac{(\text{固化剂分子量/固化剂官能度}) \times 100}{\text{树脂的 EEW}}$$

可用于生产制剂的促进剂包括例如 2-苯基咪唑、苄基二甲胺、N-甲基咪唑、和 2-乙基-4-甲基咪唑。通常，可使用每份促进剂为 4 到 15 份固化剂的重量比，优选的重量比为 15:1。

通常，用磷促进的环氧树脂所用的溶剂为酮，例如丙酮。然而，可使用形成这些制剂通常使用的溶剂的任何其它适当的类型。这种其它溶剂的例子包括甲乙酮(MEK)、甲基异丁基酮(MIBK)、2-甲氧基乙醇、1-甲氧基-2-丙醇、丙二醇单甲醚、乙二醇单乙基醚乙酸酯、甲苯、N,N-二甲基甲酰胺。

如果期望，可以在制剂中包括无活性磷的阻燃剂例如有机磷酸酯、亚磷酸酯、膦酸酯、或磷酰胺酯，及其金属盐，其不含可与环氧基团反应的取代基。可被包括在制剂中的其它非必要组分包括磷酸铵、三聚氰胺、三聚氰胺氰尿酸盐、三聚氰胺焦磷酸盐、三聚氰胺多聚磷酸盐。

以下实施例只是说明性的，其不用于将本发明的整个范围限制到其中使用的具体方式和材料。在这些实施例中，使用的用磷促进的环氧树脂为有享有专利权的已经与共活性的有机磷化合物相互作用的环氧树脂酚醛清漆树脂。这些树脂被认为是现在的用磷促进的环氧树脂的代表性例子。

实施例 1

从用磷促进的环氧树脂和勃姆石(50 phr)制备 4-层和 8-层的层压板

制备 8 g 的双氰胺(DICY)和 0.52g 的 2-甲基咪唑(2-MI)在 72g 的 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中的溶液。将溶液与在 1L 一次性烧杯中的用磷促进的环氧树脂(260 g 树脂; EEW = 330)和 2.6 g 的 LP W20037 分散剂(BYK Chemie)的 320g 溶液合并。向该混合物中加入 130g (50 phr)的勃姆石(BN-2; Martinswerk GmbH)和 50g 的丙酮，并将得到的混合物用 Silverson L4RT 实验室搅拌器以 6000 rpm 搅拌 30 分钟。用涂料刷将充分分散的混合物施用于 13 片 12" x 12"的织造玻璃丝布(由 BGF Industries 生产，商品名为 7628)。将每个片悬挂在通风良好的 170°C 烘箱中 3.5 分钟，冷却并修剪到 10" x 10"。测定每个片包含 50%的树脂混

合物。将四个 10" x 10"片彼此层叠并钉在一起。将八个 10" x 10"片彼此层叠并钉在一起。将 4 层的层叠体置于 DuPont Tedlar®剥离膜的双层片上并用具有同样膜的双层片覆盖。然后将层叠体置于两个金属板之间。将 8 层的层叠体置于 DuPont Tedlar 剥离膜的双层片上并用具有同样膜的双层片覆盖。然后将层叠体置于金属板上覆盖 4 层的层叠体。使用第三个金属板覆盖 8 层层叠的顶部。然后将整个“层叠册(book)”在以 21,000psi 下 Carver 压缩机中在 170℃加热 60 分钟。除去压力取出层压板并使用湿锯切割 UL-94 条带。从两个层压板得到 V-0 的 UL-94 评定等级。表 1 总结了得自这些试验的数据，其中数值为第一和第二次点火之后的燃烧持续时间。

表 1

	8-层		8-层 (重复)		4-层	
	1 st 点火	2 nd 点火	1 st 点火	2 nd 点火	1 st 点火	2 nd 点火
1	2.97	0.77	4.74	7.59	8.64	3.87
2	2.13	0.90	0.91	1.53	4.78	3.83
3	0.97	2.77	2.57	6.79	4.67	3.18
4	1.29	1.59	0.81	1.34	6.22	1.31
5	2.96	23.27	1.29	3.84	4.85	4.61
总时间	10.32	29.3	10.32	21.09	29.16	16.80
评级	V-1(再运行)		V-0(31.41)		V-0(45.96)	

实施例 2

从用磷促进的环氧树脂和勃姆石(30 phr)制备层压板

重复实施例 1 的方法，除了制剂包含 320g 的用磷促进的环氧树脂溶液、8g 的 DICU、0.52g 的 2-MI、79.4g 的 DMF、2.6g 的 LPW 20037 分散剂、78g 的勃姆石和 14g 的丙酮之外。从两个层压板得到 UL-94 V-0 的评定等级。这些试验的数据总结在表 2 中。如上所述，给出的数值为第一和第二次点火之后的以秒计的燃烧持续时间。

表 2

	1 st 点火(秒)	2 nd 点火(秒)	1 st 点火(秒)	2 nd 点火(秒)
1	1.23	4.53	4.45	5.49
2	0.73	7.03	8.05	1.91
3	1.64	1.80	4.03	4.81
4	2.38	4.17	4.14	0.97
5	2.27	6.05	4.18	1.91
总时间	8.25	23.58	24.85	15.09
评级	V-0(31.83 秒)		(39.94 秒)	

实施例 3

从用磷促进的环氧树脂和勃姆石(10 phr)制备层压板

再次重复实施例 1 的方法,除了制剂包含 320g 的用磷促进的环氧树脂溶液、8g 的 DICY、0.52g 的 2-MI、79.4g 的 DMF、2.6g 的 LPW 20037 分散剂、26g 的勃姆石和 19g 的丙酮之外。从 4-层层压板得到 UL-94 V-0 的评定等级,从 8-层层压板得到 V-1 的评定等级。表 3 总结了这些 UL-94 试验的结果。

表 3

	8-层		4-层	
	1 st 点火(秒)	2 nd 点火(秒)	1 st 点火(秒)	2 nd 点火(秒)
1	2.25	8.07	2.82	0.88
2	4.29	6.93	2.60	0.89
3	2.65	9.47	2.03	0.89
4	2.67	8.13	4.03	3.32
5	5.73	11.15	3.08	7.60
总时间	17.59	43.75	14.56	13.58
评级	V-1 (61.34 秒)		V-0 (28.14 秒)	

比较例 A

从用磷促进的环氧树脂制备层压板

重复实施例 1 的方法，除了制剂只包含用磷促进的环氧树脂的 350g 溶液、8.75g 的 DICY、0.57g 的 2-MI、和 78.8g 的 DMF 之外。从 8-层的 4-层的层压板都得到 UL-94 V-0 的评定等级。这些 UL-94 试验的结果总结在表 4 中。

表 4

	1 st 点火(秒)	2 nd 点火(秒)	1 st 点火(秒)	2 nd 点火(秒)
1	4.94	3.93	2.36	1.12
2	6.03	9.01	6.49	1.99
3	1.03	4.22	5.44	2.23
4	2.69	3.29	3.94	0.99
5	6.49	5.31	4.23	2.25
总时间	21.21	25.76	22.46	8.58
评级	V-0 (46.97 秒)		V-0 (31.04 秒)	

比较例 B

从用磷促进的环氧树脂和三水合氧化铝(50 phr)制备 4-层和 8-层层压板

向 1L 的一次性烧杯中加入包含 320g 的用磷促进的环氧树脂溶液、8g 的双氰胺(“DICY”)、0.52g 的 2-甲基咪唑(“2-MI”)和 72g 的 N,N-二甲基甲酰胺(“DMF”)的溶液。向该溶液中加入 2.6g 的 LPW 20037 分散剂(BYK Chemie)、130g 的三水合氧化铝(TS-601; Martinswerk GmbH.)和 50g 丙酮。用 Silverson L4RT 实验室搅拌器将混合物在 5500-6000 rpm 搅拌 30 分钟。用涂料刷将充分分散的混合物施用于 12 片 12" x 12" BGF Industries 7628 的织造玻璃丝布。将每个块悬挂在通风良好的 170℃烘箱中 3.5 分钟，冷却并修剪到 10" x 10"。测定每片包含 50%的树脂混合物。将四个 10" x 10"片彼此层叠并钉在一起。将八个 10" x 10"片彼此层叠并钉在一起。将 4 层的层叠体置于 DuPont Tedlar 剥离膜的双层片上并用具有同样膜的双层片覆盖。然后将层叠体置于两个金属板之间。将 8 层的层叠体置于 DuPont Tedlar 剥离膜的双层胶片上并用同样的膜的双层胶片覆盖。然后将层叠体置于金属板上覆盖 4

层的层叠体。使用第三个金属板覆盖 8 层层叠体的顶部。然后将整个“层叠册(book)”在以 21,000psi 下的 Carver 压缩机中在 170℃加热 60 分钟。除去压力取出层压板并使用湿锯切割 UL-94 条带。从两个层压板得到 V-0 的 UL-94 评定等级。表 5 总结了这些 UL-94 试验的结果。

表 5

	8-层		4-层	
	1 st 点火(秒)	2 nd 点火(秒)	1 st 点火(秒)	2 nd 点火(秒)
1	0.77	3.01	0.89	3.70
2	0.76	1.17	1.09	4.82
3	0.73	0.91	0.76	2.50
4	0.87	0.83	1.63	4.92
5	0.79	0.93	1.17	3.69
总时间	3.92	6.85	5.54	19.63
评级	V-0(10.14 秒)		V-0(25.17 秒)	

实施例 4

进行比较实验以确定几种不同层压板的热稳定性。在这些实验中，将从(i)、(ii)、(iii)制备的层压板进行比较，(i)比较例 A 的不含添加剂的基础树脂，(ii)已经与 50 phr 三水合氧化铝(TS-601)混合的相同的不含添加剂的基础树脂，和(iii)已经掺合 50 phr 勃姆石(Martoxal BN-2)的相同的不含添加剂的基础树脂。热稳定性的测定结果总结在表 6 中。

表 6

层压板	5%失重所需温度(℃)
基础树脂(比较例 A)	372
基础树脂+TS-601(比较例 B)	358
基础树脂+勃姆石	391

可以看出，与加入三水合氧化铝降低组合物的热稳定性相反，根据本发明使用勃姆石引起显著的热稳定性增加。

在本文中描述为化学名称或化学式的化合物，无论为单数或是复数，都被看作是它们在与由化学名称或化学型描述的另一种物质(如，另一个组分、溶剂)接触之前存在。重要的不是在得到的混合物或溶液中发生了什么化学变化，如果有什么化学变化的话，因为这种变化为将指定物质在本公开要求的条件下放在一起的自然结果。

另外，即使权利要求可能以现在时描述物质，这种描述是指该物质根据本发明的公开在即将与一种或多种其它物质首次接触、掺合、或混合之前存在。

除非可能被另外明确地表明，如果和如同本文中使用的制品的“一”或“一个”不用于限制，也不应该被认为是将说明书或权利要求限制到所指制品的单个成分。而是，除非正文明确地另外表明，如果和如同本文中使用的制品的“一”或“一个”意图是覆盖一个或多个这种成分。

本文中参考的所有文献都如同在本文件中完全地阐述那样被完全并入本文作为参考。

本发明还包括在权利要求的精神实质和范围内值得考虑的变体。