



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102471534 B

(45) 授权公告日 2013. 10. 16

(21) 申请号 201080032560. 5

(22) 申请日 2010. 09. 09

(30) 优先权数据

61/241, 562 2009. 09. 11 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 01. 19

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/048235 2010. 09. 09

(87) PCT申请的公布数据

W02011/031834 EN 2011. 03. 17

(73) 专利权人 科聚亚公司

地址 美国康涅狄格州

(72) 发明人 L·D·泰姆波莱克 M·V·翰森

J·D·希贝克

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 王健

(51) Int. Cl.

C08K 5/5397(2006. 01)

C08L 63/00(2006. 01)

(56) 对比文件

US 6403220 B1, 2002. 06. 11, 说明书摘要, 权利要求 1, 7, 18.

CN 1659217 A, 2005. 08. 24, 说明书第 5 页第 4 行至第 9 页第 14 行.

CN 1743336 A, 2006. 03. 08, 说明书第 8 页第 3 段至第 18 页第 4 段, 权利要求 1 — 11, 19, 21.

审查员 杜亚梅

权利要求书3页 说明书13页

(54) 发明名称

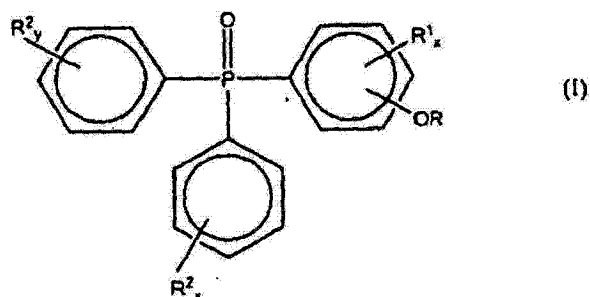
羟基苯基氧化膦混合物和它们作为用于环氧树脂的阻燃剂的应用

(57) 摘要

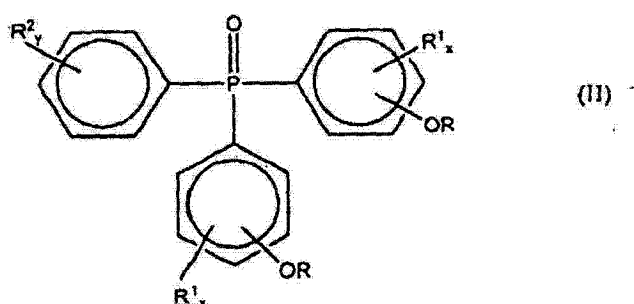
提供一种羟基苯基或烷氧基苯基氧化膦组合物, 包含:(i) 单-(羟基苯基) 或(烷氧基苯基) 氧化膦异构体的第一混合物, (ii) 双-(羟基苯基) 或(烷氧基苯基) 氧化膦异构体的第二混合物, (iii) 三-(羟基苯基) 或(烷氧基苯基) 氧化膦异构体的第三混合物, 和任选地 iv) 微量的非羟基或非烷氧基三苯基氧化膦。还提供了具有优良的阻燃性和物理性能的环氧树脂组合物, 所述树脂包含所述氧化膦组合物。

1. 羟基苯基或烷氧基苯基氧化膦组合物, 包含:

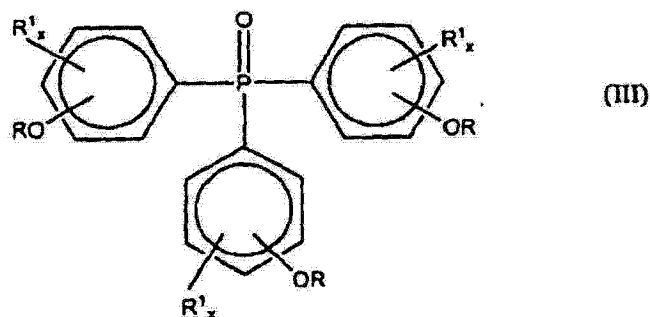
(i) 10-50wt% 各自具有式 (I) 的单-(羟基苯基) 或(烷氧基苯基) 氧化膦异构体的第一混合物:



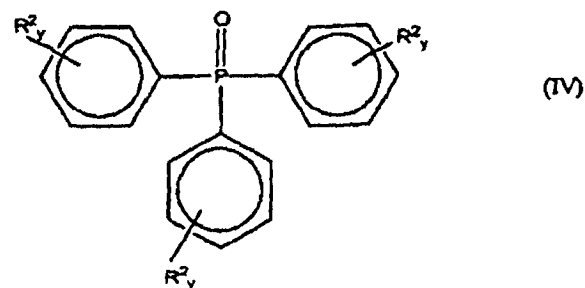
(ii) 30-60wt% 各自具有式 (II) 的双-(羟基苯基) 或(烷氧基苯基) 氧化膦异构体的第二混合物:



(iii) 10-50wt% 各自具有式 (III) 的三-(羟基苯基) 或(烷氧基苯基) 氧化膦异构体的第三混合物:



iv) 0-10wt% 式 IV 的三苯基氧化膦:



其中 R 是氢或包含 1-6 个碳原子的烷基, R^1 和 R^2 相同或不同并且各自是包含 1-6 个碳原子的烷基, 每一个 x 和 y 为 0-4 的整数, 并且每一个 OR 基团在相对于 P 原子与相连的苯基之间的键的邻或对位, 使得对于每一混合物 (i)、(ii) 和 (iii), 相对于 P 原子与相连的苯基之间的键的邻位上 OR 基团数目与相对于 P 原子与相连的苯基之间的键的对位上 OR 基团数目的比例为 20 : 80-1 : 99。

2. 权利要求 1 的组合物, 其中对于每一混合物 (i)、(ii) 和 (iii), 相对于 P 原子与相连的苯基之间的键的邻位上 OR 基团数目与相对于 P 原子与相连的苯基之间的键的对位上 OR 基团数目的比例为 10 : 80-2 : 98。

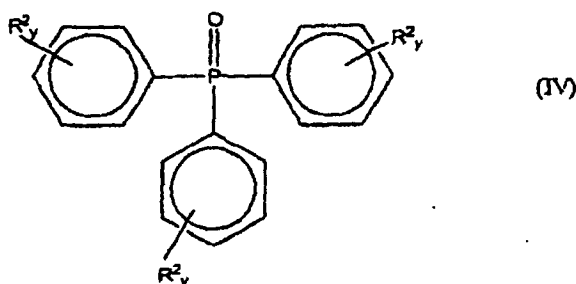
3. 权利要求 1 的组合物, 其中对于每一混合物 (i)、(ii) 和 (iii), 相对于 P 原子与相连的苯基之间的键的邻位上 OR 基团数目与相对于 P 原子与相连的苯基之间的键的对位上 OR 基团数目的比例为 6 : 94-3 : 97。

4. 权利要求 1 的组合物, 其中每一个 x 和 y 为 0。

5. 权利要求 1 的组合物, 其中 R 是氢。

6. 权利要求 1 的组合物, 其包含 15-30wt% 第一混合物 (i)、40-55wt% 第二混合物 (ii) 和 15-30wt% 第三混合物 (iii)。

7. 权利要求 5 的组合物, 其包含 1-10wt% 式 IV 的三苯基氧化膦:



8. 制备烷氧基苯基氧化膦组合物的方法, 包括:

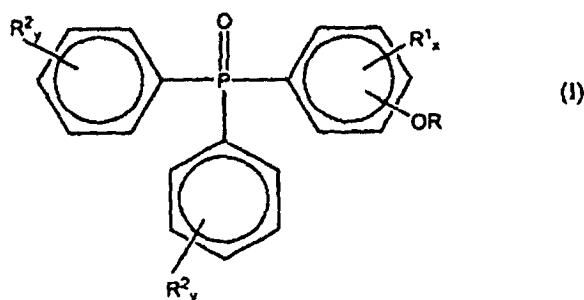
(a) 使苯酚与具有 1-6 个碳原子的烷基卤化物在碱金属碱的存在下反应, 制得包含烷氧基苯和碱金属卤化物的第一产物混合物;

(b) 使所述第一产物混合物与氧化剂在这样的条件下接触: 使得碱金属卤化物与烷氧基苯反应制得邻和对-卤代烷氧基苯的第一混合物;

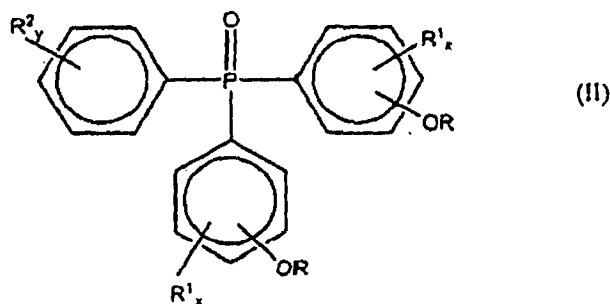
(c) 将所述第一混合物与苯卤化物合并制得第二混合物; 和

(d) 使所述第二混合物与镁和氧氯化磷反应制得所述烷氧基苯基氧化膦组合物, 所述组合物包含:

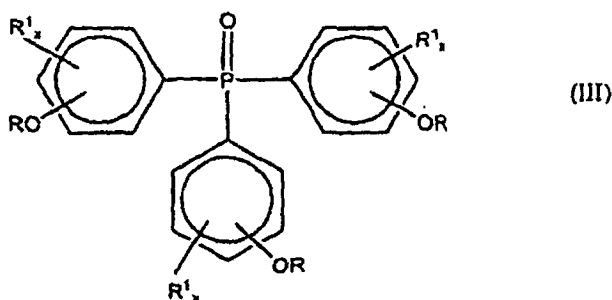
(i) 10-50wt% 各自具有式 (I) 的单-(羟基苯基) 或(烷氧基苯基) 氧化膦异构体的第一混合物:



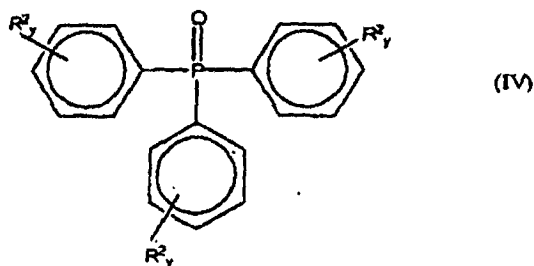
(ii) 30-60wt% 各自具有式 (II) 的双-(羟基苯基) 或(烷氧基苯基) 氧化膦异构体的第二混合物:



(iii) 10-50wt%各自具有式 (III) 的三-(羟基苯基)或(烷氧基苯基)氧化膦异构体的第三混合物:



iv) 0-10wt%式 IV 的三苯基氧化膦:



其中 x 和 y 各自为 0, R 是包含 1-6 个碳原子的烷基, 并且每一个 OR 基团在相对于 P 原子与相连的苯基之间的键的邻或对位, 使得对于每一混合物 (i)、(ii) 和 (iii), 相对于 P 原子与相连的苯基之间的键的邻位上 OR 基团数目与相对于 P 原子与相连的苯基之间的键的对位上 OR 基团数目的比例为 20 : 80-1 : 99。

9. 权利要求 8 的方法, 其中烷基卤化物包括甲基溴。

10. 权利要求 8 的方法, 其中苯卤化物包括氯苯或溴苯。

11. 权利要求 8 的方法, 其中所述氧化剂包括过氧化氢。

12. 权利要求 8 的方法, 进一步包括使 (d) 的产物与酸反应制得羟基苯基氧化膦组合物, 其中每一个式 (I)、(II) 和 (III) 中的 R 是氢。

13. 包含权利要求 1-7 任一项的组合物和表卤代醇的反应产物的环氧树脂组合物。

14. 可固化环氧树脂组合物, 包含 (a) 环氧树脂和 (b) 包含权利要求 1-7 任一项的组组物的交联体系。

羟基苯基氧化膦混合物和它们作为用于环氧树脂的阻燃剂的应用

[0001] 本申请要求了于 2009 年 9 月 11 日提交的 U. S. 临时申请 No. 61/241, 562 的优先权, 该申请的公开内容在此引入作为参考。

[0002] 领域

[0003] 本发明涉及某些羟基苯基和烷氧基苯基氧化膦混合物和它们作为用于环氧树脂的阻燃剂的应用。

[0004] 背景

[0005] 基于环氧树脂的复合材料用于各种应用并且由于它们的多用性而因此仍然具有显著的重要性。这种应用的具体例子是制备用于印刷电路板 (印刷接线板, PWB) 中的电层合物。该应用和许多其他应用的关键要求是阻燃性。因此, 在含环氧的层合物制备中通常引入各种添加剂以改进所得层合物的阻燃性。使用了许多类型的阻燃物质, 然而因此在商业上使用久远的最常用的是含卤素化合物, 例如四溴双酚 A。一般而言, 为了达到希望的阻燃水平 (在标准的“Underwriters Laboratory”试验方法 UL94 中为 V-0), 需要提供基于产品的总重量为 10 重量% -25 重量% 的溴含量的这种含溴阻燃物质的水平。

[0006] 一般而言, 含卤素的阻燃环氧树脂例如包含四溴双酚 A 的那些被认为安全且有效。然而, 在工业中对于使用不基于卤素化学物的阻燃环氧体系有越来越多的兴趣。然而, 这些替代材料仍然必须能够符合阻燃要求并且表现出由目前使用的卤代材料提供的机械性能、韧性以及耐溶剂性和耐水性的相同优点。

[0007] 一种替代方法使用磷基阻燃剂。参见例如 EP0384939 和 U. S. 专利 Nos. 5, 817, 736 ; 5, 759, 690 ; 5, 756, 638 ; 5, 648, 171 ; 5, 587, 243 ; 5, 576, 357 ; 5, 458, 978 ; 5, 376, 453 和 5, 036, 135 ; 所有这些以它们的整体在此引入作为参考。在所有这些参考文献中, 由得自于磷化合物和环氧树脂的阻燃剂反应形成配方, 其然后用氨基交联剂例如二氰基二酰胺、氨基磺胺或一些其他含氮元素的交联剂固化形成热固性聚合物网络。

[0008] 可商购获得的磷基阻燃添加剂的具体例子包括 **Antiblaze®** 1045 (Albright and Wilson Ltd, United Kingdom), 其是一种膦酸酯。还使用膦酸酯作为添加剂, 例如 PX-200 (Diahachi, 日本)。被公开适用于环氧树脂的其他可商购获得的反应性含磷化合物包括 Sanko HCA 和 Sanko HCA-HQ (Sanko Chemical Co., Ltd., 日本)。

[0009] 烷基和芳基取代的膦酸酯特别与环氧树脂相容。然而, 作为用于制备电层合物的环氧树脂中的卤代阻燃剂的替代物, 这些膦酸酯通常不令人满意。例如, 这些材料被已知为增塑剂并且因此由其形成的层合物容易表现出不希望的低玻璃转变温度 (T_g)。另一个缺陷是使用足以提供所需的阻燃性的量的膦酸酯增加了所得的固化环氧树脂吸收水分的趋势。固化层合板的吸水性非常重要, 因为当进行在印刷接线板制造中通常采用的焊接操作时, 包含高水分含量的层合物容易起泡和失效。

[0010] 在文献中描述了各种其他磷基阻燃材料, 这些材料过于昂贵或者特征在于某些差的性能。例如, EP 0754728 公开了一种引入环氧树脂的作为阻燃材料的环状膦酸酯。然而, 为了使树脂体系符合 UL 94V-0 等级, 环状膦酸酯必须以大量例如超过 18 重量% 存在。膦

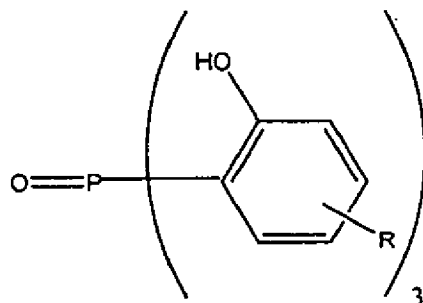
酸酯化合物的该装载量可能导致 Tg 降低或者更高的吸水性。EP1116774 将亚磷酸氢盐、9, 10- 二氢 -9- 氧 -10- 磷菲 -10- 氧化物与三苯基氧化膦组合使用。然而, 环氧树脂基质需要使用非标准的环氧树脂 ; 即二甲苯改性的酚醛清漆树脂和亚萘基芳烷基和联苯改性的环氧树脂。

[0011] 各种其他磷化合物也用于制备可用于制造复合材料的无卤素阻燃环氧树脂。例如, 磷 - 碳键接的部分例如氧化膦的使用公开于 W001/42253 ; U. S. 专利 No. 4, 345, 059 ; EP1116774 ; JP2000186186 和 JP05057991B4 中 ; 所有这些以它们的整体在此引入作为参考。这类氧化膦当与 W001/42253 中公开的包含 P-O 键接部分的其他磷化合物相比时表现出改进的耐吸水性的优点。然而, 这些组合物的关键缺点是制备昂贵, 因为它们使用独特的原料。例如, JP2000186186 公开了使用纯的双 (对 - 羟基苯基) 苯基氧化膦, 在其的制备中需要使用纯的二氯苯基膦。类似地, JP05057991B4 公开了通过使纯的间苯酚与表氯醇反应制备三 (间 - 缩水甘油氧基苯基) 氧化膦。以类似的方式, W001/42253 中使用的氧化膦需要锂试剂和低温反应条件, 由此需要特殊设备用于其的制备。

[0012] 在 U. S. 专利 No. 6, 733, 698 中公开了一种羟基芳基氧化膦混合物, 其包含 : (a) 单 (羟基芳基) 氧化膦、(b) 双 (羟基芳基) 氧化膦、(c) 三 (羟基芳基) 氧化膦, 和任选地 (d) 三 - 芳基、烷基或芳烷基取代的氧化膦。所述混合物通过使混合的格氏试剂与氧氯化磷反应制备, 并且被描述为可用于制备聚缩水甘油醚和用作可以加工成树脂浸渍的复合物的环氧树脂组合物中的阻燃剂。

[0013] U. S. 专利 No. 6, 740, 732 公开了用于环氧树脂组合物的含磷元素的交联剂, 其基于具有以下通式化学结构的三 (2- 羟基苯基) 氧化膦的异构体混合物 :

[0014]



[0015] 其中 R 可以独立地是氢或 C₁-C₁₀ 烷基。

[0016] 本发明提供一种可用作环氧树脂配方中的阻燃剂的包含单 -、双 - 和三 - (羟基苯基) 氧化膦化合物的邻和对异构体混合物的新组合物。所述组合物容易地由邻和对卤代酚醚的反应混合物, 例如 2- 和 4- 溴茴香醚的混合物制备, 所述混合物使用两步工艺便利并且廉价地获得, 其中将酚盐用烷基卤化物处理制得酚醚 / 卤化物盐混合物, 随后例如通过加入过氧化物氧化。因此本组合物与现有技术例如 US 专利 6, 733, 698 中提出的许多含磷阻燃剂相比制备显著更廉价, 当选择合适的邻和对位比例时仍然赋予聚合物组合物相同或更好的阻燃和物理性能。

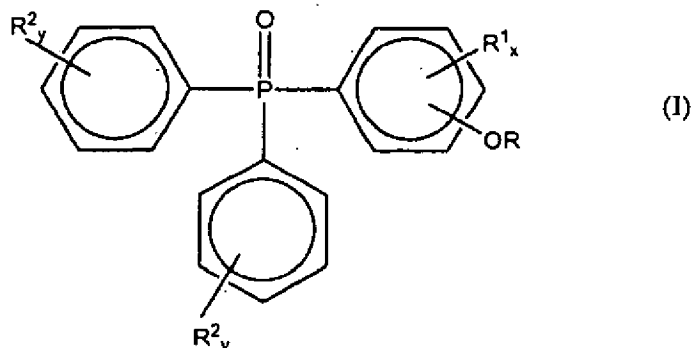
[0017] 可以制备类似于本发明的那些的仅含本发明的三 - (羟基苯基) 氧化膦、其中没有发现单和双 - (羟基苯基) 氧化膦的组合物, 然而该混合物不总是能提供当使用本组合物时得到的特别性能的全部赞扬。

[0018] 概述

[0019] 在一个方面中,本发明在于一种羟基苯基或烷氧基苯基氧化膦组合物,包含:

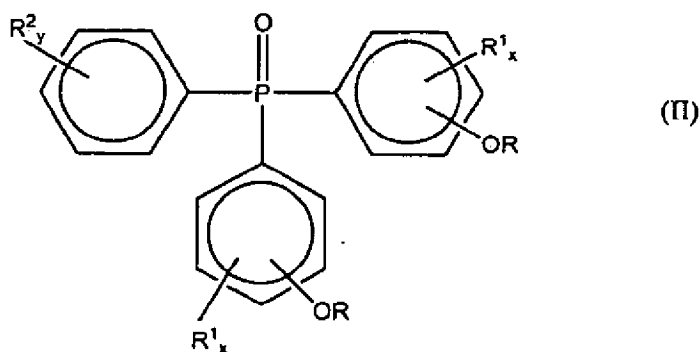
[0020] (i) 各自具有式 (I) 的单-(羟基苯基)或(烷氧基苯基)氧化膦异构体的第一混合物:

[0021]



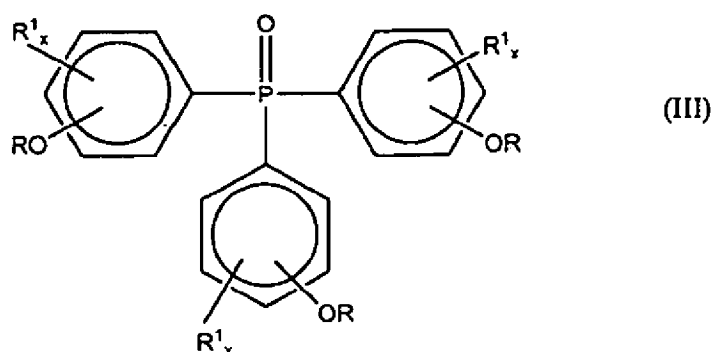
[0022] (ii) 各自具有式 (II) 的双-(羟基苯基)或(烷氧基苯基)氧化膦异构体的第二混合物:

[0023]



[0024] (iii) 各自具有式 (III) 的三-(羟基苯基)或(烷氧基苯基)氧化膦异构体的第三混合物:

[0025]



[0026] 其中 R 是氢或包含 1-6 个碳原子的烷基, R^1 和 R^2 相同或不同并且各自是包含 1-6 个碳原子的烷基, 每一个 x 和 y 为 0-4 的整数, 并且每一个 OR 基团在相对于 P 原子与相连的苯基之间的键的邻或对位, 使得对于每一混合物 (i)、(ii) 和 (iii), 相对于 P 原子与相连的苯基之间的键的邻位上 OR 基团数目与相对于 P 原子与相连的苯基之间的键的对位上 OR 基团数目的比例约为 20 : 80-约 1 : 99, 例如约 10 : 90-约 2 : 98, 例如约 6 : 94-约 3 : 97。一般而言, 所述组合物还将包含一定量的非烷氧基或非羟基三苯基氧化膦。

[0027] 便利地, 每一个 x 和 y 为 0 并且 R 是氢。

[0028] 便利地, 所述组合物包含约 10- 约 50wt% 第一混合物 (i)、约 30- 约 60wt% 第二混合物 (ii) 和约 10- 约 50wt% 第三混合物 (iii)。

[0029] 在另一个方面中, 本发明在于制备本文所述的烷氧基苯基氧化膦组合物的方法, 所述方法包括:

[0030] (a) 使苯酚与具有 1-6 个碳原子的烷基卤化物在碱金属碱的存在下反应, 制得包含烷氧基苯和碱金属卤化物的第一产物混合物;

[0031] (b) 使所述第一产物混合物与氧化剂在这样的条件下接触: 使得碱金属卤化物与烷氧基苯反应制得邻和对- 卤代烷氧基苯的第一混合物;

[0032] (c) 将所述第一混合物与苯卤化物合并制得第二混合物; 和

[0033] (d) 使所述第二混合物与镁和氧氯化磷反应制得所述组合物, 其中每一个式 (I)、(II) 和 (III) 中的 R 是包含 1-6 个碳原子的烷基。

[0034] 便利地, 烷基卤化物包括甲基溴化物和氧化剂包括过氧化氢。

[0035] 在一个实施方案中, 该方法进一步包括使 (d) 的产物与酸反应制得相应的羟基苯基氧化膦组合物, 其中每一个式 (I)、(II) 和 (III) 中的 R 是氢。

[0036] 在仍然另一个方面中, 本发明在于一种包含本文所述的羟基苯基氧化膦组合物和表卤代醇的反应产物的环氧树脂组合物, 其中每一个式 (I)、(II) 和 (III) 中的 R 是氢。

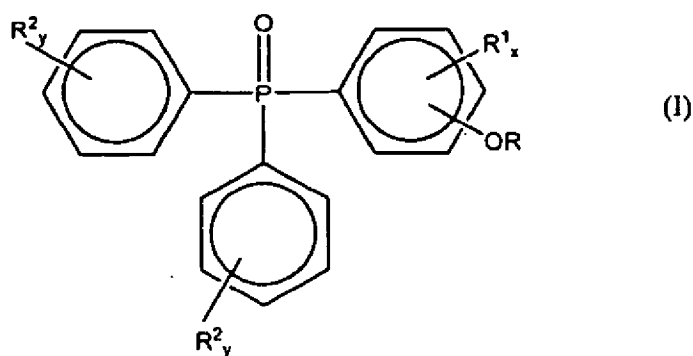
[0037] 在仍然另一个方面中, 本发明在于一种可固化环氧树脂组合物, 包含 (a) 环氧树脂和 (b) 包含本文所述的羟基苯基氧化膦组合物的交联体系, 其中每一个式 (I)、(II) 和 (III) 中的 R 是氢。

[0038] 详述

[0039] 本发明的羟基苯基或烷氧基苯基氧化膦组合物包含:

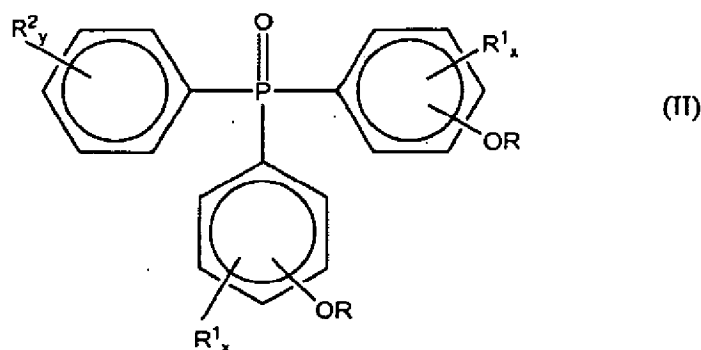
[0040] (i) 各自具有式 (I) 的单-(羟基苯基) 或(烷氧基苯基) 氧化膦异构体的第一混合物:

[0041]



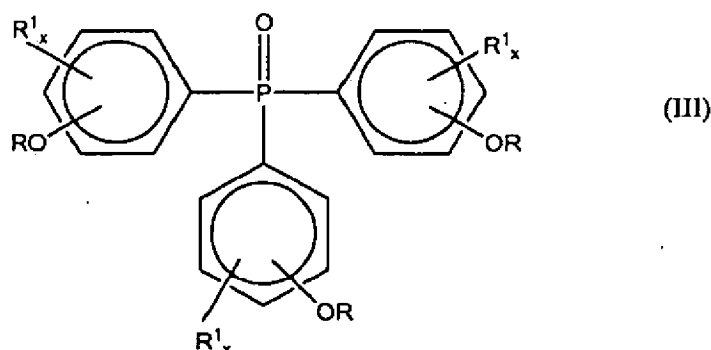
[0042] (ii) 各自具有式 (II) 的双-(羟基芳基) 或(烷氧基苯基) 氧化膦异构体的第二混合物:

[0043]



[0044] (iii) 各自具有式 (III) 的三-(羟基芳基) 或(烷氧基苯基) 氧化膦异构体的第三混合物：

[0045]



[0046] 其中 R 是氢或包含 1-6 个碳原子的烷基, R^1 和 R^2 相同或不同并且各自是包含 1-6 个碳原子的烷基, 每一个 x 和 y 为整数 0、1、2、3 或 4, 并且每一个 OR 基团在相对于 P 原子与相连的苯基之间的键的邻或对位, 使得对于每一混合物 (i)、(ii) 和 (iii), 相对于 P 原子与相连的苯基之间的键的邻位上 OR 基团数目与相对于 P 原子与相连的苯基之间的键的对位上 OR 基团数目的比例约为 20 : 80- 约 1 : 99, 例如约 10 : 90- 约 2 : 98, 例如约 6 : 94- 约 3 : 97。

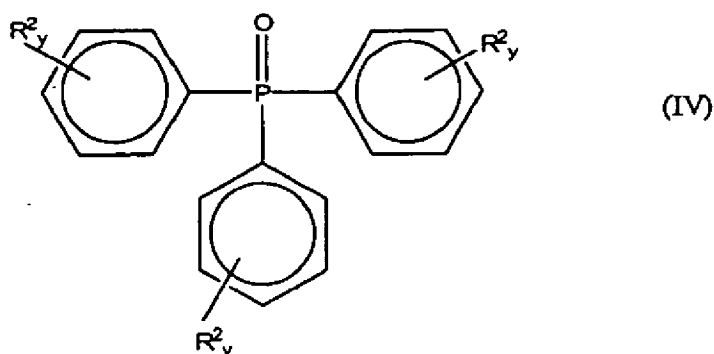
[0047] 一般而言, 每一个式 (I)、(II) 和 (III) 中的 R 是氢或者包含 1-3 个碳原子的烷基, 尤其是氢或甲基。将从随后的论述中明显看出, 在其的合成形式中, 本组合物将通常包含式 (I)、(II) 和 (III) 的异构体, 其中 R 是烷基。然而, 在所述组合物用于制备环氧树脂前, 组合物通常转化成活性形式, 其中一些或全部 R 基团是氢。该转化通过用酸例如溴化氢处理组合物容易地实现。

[0048] 一般而言, 式 (I)、(II) 和 (III) 中的每一个 R^1 和 R^2 是包含 1-3 个碳原子的烷基, 尤其是甲基。然而, 式 (I)、(II) 和 (III) 中的每一个 x 和 y 通常为 0 或 1, 尤其为 0。

[0049] 便利地, 本组合物包含约 10- 约 50, 例如约 15- 约 30wt% 第一混合物 (i), 约 30- 约 60, 例如约 40- 约 55wt% 第二混合物 (ii), 和约 10- 约 50, 例如约 15- 约 30wt% 第三混合物 (iii)。

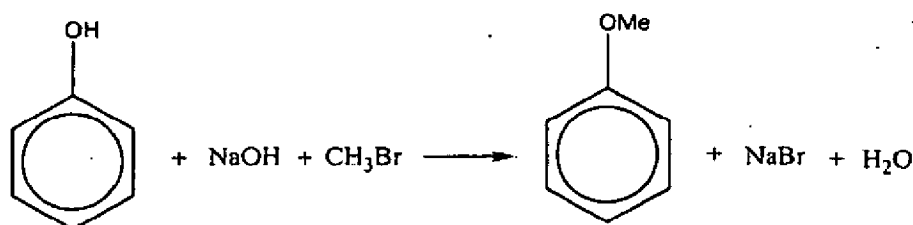
[0050] 另外如下面更详细所述, 所述组合物还将通常包含数量至多为产物的 10wt% 的式 IV 的三苯基氧化膦化合物：

[0051]



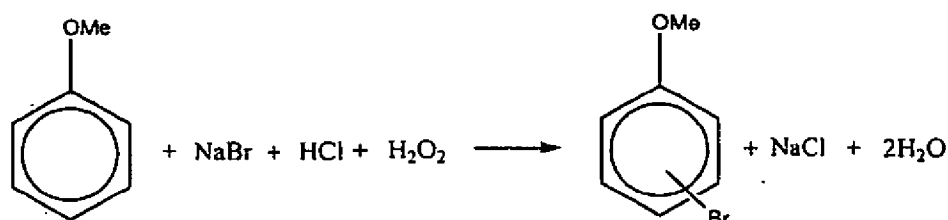
[0052] 本组合物可以容易地通过这样的方法制备：其中最初使苯酚与具有 1-6 个碳原子的烷基卤化物，通常是甲基溴化物，在碱金属碱例如氢氧化钠或氢氧化钾的存在下反应，制得包含烷氧基苯和碱金属卤化物的第一产物混合物。反应通常在约 50℃ - 约 90℃ 的温度下进行约 1- 约 3 小时，并且可以表示如下：

[0053]



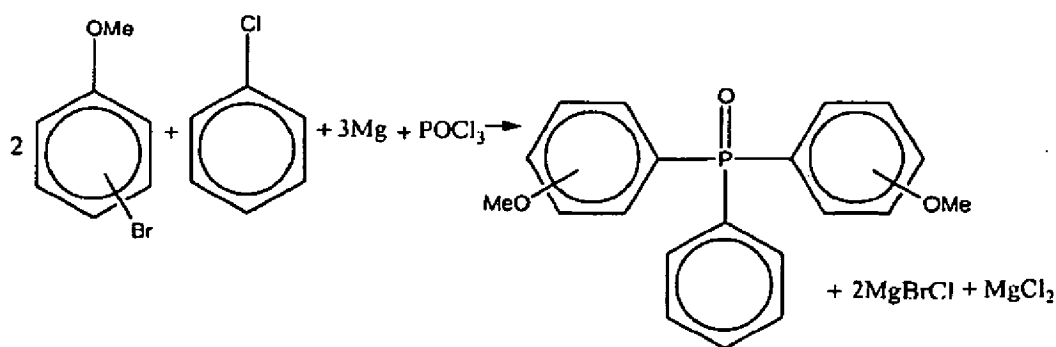
[0054] 然后使所述第一产物混合物与氧化剂例如过氧化氢在这样的条件下接触：使得碱金属卤化物与烷氧基苯反应制得邻和对 - 卤代烷氧基苯的混合物。氧化反应通常在约 20℃ - 约 40℃ 的温度下进行约 1- 约 4 小时，并且可以表示如下：

[0055]



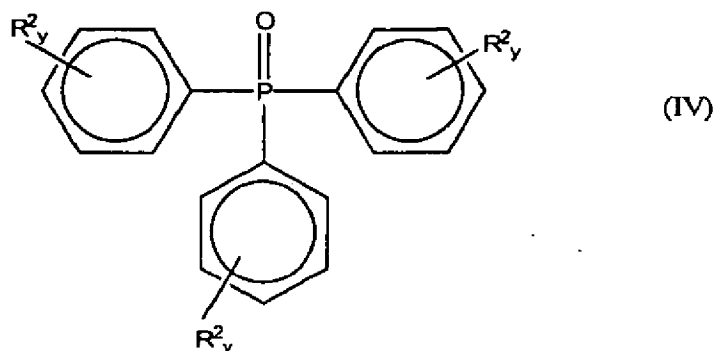
[0056] 将所得的邻和对 - 卤代烷氧基苯的混合物通过相分离和任选地蒸馏分离，而不分离单个异构体，并且然后干燥以除去痕量水分。对于邻和对 - 溴茴香醚的情形，异构体具有相同的沸点。然后将干燥的邻和对 - 卤代烷氧基苯的混合物与未取代或烷基取代的卤代苯，例如苄基氯混合。然后使所得混合物与镁，随后氧氯化磷反应制得所需的组合物，其中式 (I)、(II) 和 (III) 中的 R 是包含 1-6 个碳原子的烷基。反应是格氏类型反应并且通常通过将卤代烷氧基苯 / 卤代苯混合物加入镁于醚基溶剂中的 1 : 1 摩尔比的悬浮液进行。然后将氧氯化磷以至少 1 : 3 (POCl₃ : 格氏) 的摩尔比加入形成的格氏试剂。对于每一步骤，反应通常在约 60℃ - 约 110℃ 的温度下进行约 1- 约 3 小时。在混合物 (ii) 的情形中，总反应可以表示如下：

[0057]



[0058] 通过改变与氧氯化磷反应的卤代苯以及邻和对-卤代烷氧基苯的混合物的相对量,可以控制格氏反应产物中第一、第二和第三混合物的相对量。另外,格式产物还将通常包含数量至多为产物的 5 或 10wt% 的式 IV 的三苯基氧化膦化合物:

[0059]



[0060] 尽管过量的三苯基氧化膦可以通过合适的加工步骤除去,但本发明组合物可以包含至多 10wt% 三苯基氧化膦,在制备环氧树脂组合物中对于组合物的效用没有显著的有害影响。

[0061] 由格氏反应制备的烷氧基苯基氧化膦异构体的混合物可以通过使合成的产物与酸,通常是溴化氢反应而转化成羟基苯基氧化膦异构体的混合物。这便利地通过使烷氧基苯基氧化膦异构体与 48% HBr 回流几小时进行,并且不仅使产物转化成其的活性羟基形式而且产生烷基溴化物,在该情形中为甲基溴化物,其可以再循环到与苯酚的初始反应。

[0062] 所得的羟基苯基氧化膦组合物可以 (a) 直接用于制备可固化阻燃环氧树脂,或 (b) 用作交联剂以制备固化的阻燃环氧树脂。

[0063] 为了制备可固化的阻燃环氧树脂,便利地使本羟基苯基氧化膦组合物与表卤代醇例如表氯醇反应,制得相应的缩水甘油醚衍生物。这些醚衍生物是环氧树脂并且可以用标准固化剂例如二氰基二酰胺和 2-甲基咪唑的组合固化。本酚类混合物本身也可以充当固化剂。其他酚类固化剂包括,但不限于,由苯酚或烷基取代的苯酚与甲醛反应得到的酚类树脂,例如苯酚酚醛清漆、甲酚酚醛清漆和甲阶酚醛树脂。其他固化剂包括胺、酐,和涉及胺与路易斯酸的组合。胺固化剂包括,但不限于,烷基胺、芳基胺、酰胺、双胍衍生物、蜜胺和胍胺衍生物、亚甲基二苯胺、二氨基二苯砜、咪唑、亚乙基二胺、二亚乙基三胺、聚酰胺、聚酰氨基胺、咪唑啉、聚醚胺、芳脂族胺、二氰基二酰胺和间-亚苯基二胺。含氮催化剂与路易斯酸的组合包括杂环仲和叔胺,并且路易斯酸包括锌、锡、硅、铝、硼和铁的氧化物和氢氧化物。其他固化剂包括羧酸和酐、氨基-甲醛树脂和胺-硼络合物。可使用的许多类型的固化剂可以在任何基础环氧树脂课本中找到。另外,本文所述的树脂可与另外的添加剂和填料一起

配制以影响固化速率、增强阻燃性并且提高固化环氧树脂组合物的物理性能。

[0064] 一般而言,填料和增强剂包括云母、滑石、高岭土、膨润土、硅灰石、玻璃纤维、玻璃织物、玻璃垫、研磨的玻璃纤维、玻璃珠(实心或中空)、二氧化硅或碳化硅晶须等。许多这些材料列举在 Encyclopedia of Materials Science and Engineering, Vol. #3, pp. 1745-1759, MIT Press, Cambridge, Mass. (1986), 该公开内容在此引入作为参考。在一些实施方案中优选填料的组合;而在另一些实施方案中增强剂占最终复合物的的大多数,如同用于印刷接线板的预浸料和层合物中使用的玻璃织物的情形那样。

[0065] 另外,本文所述的可固化环氧树脂可与其他作为助添加剂的阻燃材料一起配制以改进它们的性能。这些助阻燃材料可以是无机或有机的并且可以是反应物或添加剂基的化合物。无机添加剂类型材料的例子包括,但不限于,三水合铝(ATH)、氢氧化镁、氢氧化钡、碳酸钙、二氧化钛和二氧化硅。有机基添加剂或反应物的例子包括,但不限于,磷酸三苯酯、间苯二酚双(二-2,6-亚二甲苯基磷酸酯)、9,10-二氢-9-氧-10-磷菲-10-氧化物(DOPO)、DOPO-基环氧树脂、双酚A双(磷酸二苯酯)、蜜胺、蜜胺磷酸盐、蜜胺硼酸盐和本领域技术人员熟知的许多其他物质。

[0066] 作为选择,本羟基苯基氧化膦组合物可以单独或者与酚类助交联组合物组合用作环氧树脂用的交联剂。合适的酚类助交联组合物包括酚醛清漆树脂,例如苯酚甲醛树脂、甲酚-甲醛树脂,和它们的混合物。苯酚、氮杂芳基化合物和醛的聚合物也是合适的。例子包括苯并胍胺-苯酚甲醛树脂、乙酰胍胺-苯酚-甲醛树脂、蜜胺-苯酚-甲醛树脂、苯并胍胺-甲酚-甲醛树脂、乙酰胍胺-甲酚-甲醛树脂、蜜胺-甲酚-甲醛树脂,和它们的混合物。

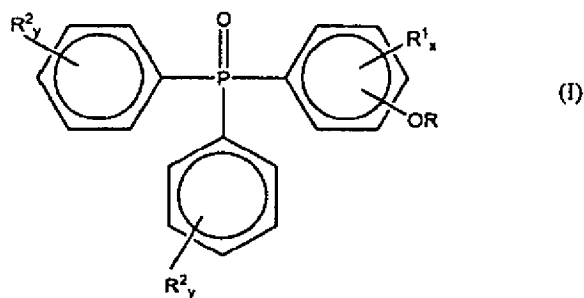
[0067] 适合于使用本羟基苯基氧化膦组合物的代表性环氧树脂在 Clayton A. May 编辑的 Epoxy Resins Chemistry and Technology, 第二版 (Marcel Dekker, Inc. 纽约, 1988)、B. Ellis 编辑的 Chemistry and Technology of Epoxy Resins (Blackie Academic & Professional, Glasgow, 1993)、H. E. Lcc 和 K. Neville 的 Handbook of Epoxy Resins (McGraw Hill, 纽约, 1967) 和 EP1116774A2 中示出。合适的环氧树脂是,但不限于,基于双酚和多酚例如双酚A、四甲基双酚A、双酚F、双酚S、四羟苯基乙烷、间苯二酚、4,4'-联苯、二羟基萘的环氧树脂,和衍生自酚醛清漆例如苯酚甲醛酚醛清漆、甲酚:甲醛酚醛清漆、双酚A酚醛清漆、联苯-、甲苯-、二甲苯或茱改性的苯酚甲醛酚醛清漆、氨基三嗪酚醛清漆树脂的环氧树脂,以及衍生自对-氨基酚和氰脲酸的杂环环氧树脂。另外,例如衍生自1,4-丁二醇、甘油和二环戊二烯骨架的脂族环氧树脂是合适的。许多其他合适的环氧树脂体系是可得到的并且也被本领域技术人员看作是合适的。

[0068] 通常有利地使用每分子具有平均多于1并且优选至少1.8,更优选至少2个环氧基的环氧树脂。在最优选的情形中,环氧树脂是每分子具有至少2.5个环氧基的酚醛清漆环氧树脂。在本发明的最宽方面中,环氧树脂可以是具有多于1个1,2-环氧基的任何饱和或不饱和脂族、环脂族、芳族或杂环化合物。杂环环氧化合物的例子是二缩水甘油基乙内酰脲或三缩水甘油基异氰脲酸酯(TGIC)。

[0069] 本发明的具体实施方案包括,例如羟基苯基或烷氧基苯基氧化膦组合物,其包含:

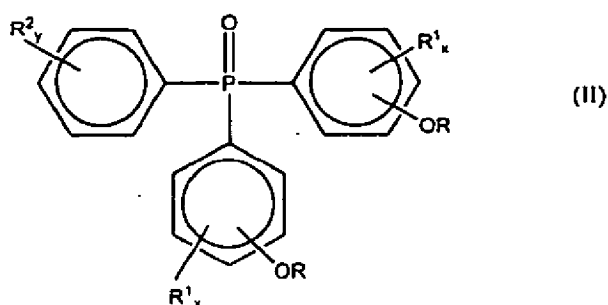
[0070] (i) 约10-约50wt%各自具有式(I)的单-(羟基苯基)或(烷氧基苯基)氧化膦异构体的第一混合物:

[0071]



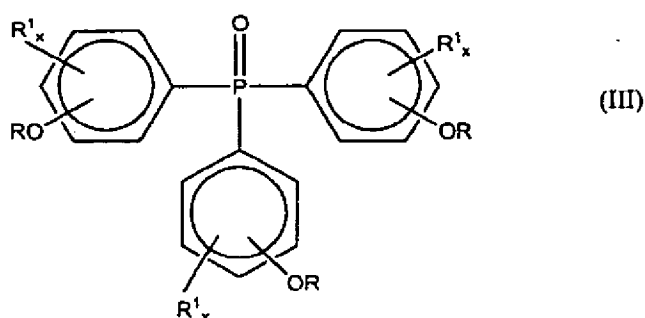
[0072] (ii) 约 30- 约 60wt%各自具有式 (II) 的双-(羟基苯基)或(烷氧基苯基)氧化膦异构体的第二混合物:

[0073]



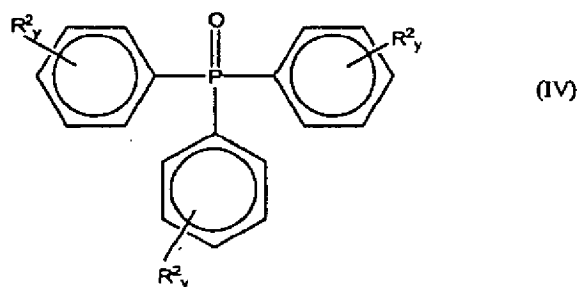
[0074] (iii) 约 10- 约 50wt%各自具有式 (III) 的三-(羟基苯基)或(烷氧基苯基)氧化膦异构体的第三混合物:

[0075]



[0076] iv) 0-10mol%式 IV 的三苯基氧化膦:

[0077]



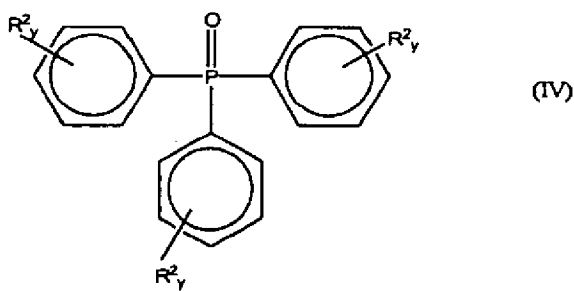
[0078] 其中 R 是氢或包含 1-6 个碳原子的烷基, R^1 和 R^2 相同或不同并且各自是包含 1-6 个碳原子的烷基, 每一个 x 和 y 为 0-4 的整数, 并且每一个 OR 基团在相对于 P 原子与相连的苯基之间的键的邻或对位, 使得对于每一混合物 (i)、(ii) 和 (iii), 相对于 P 原子与相连的苯基之间的键的邻位上 OR 基团数目与相对于 P 原子与相连的苯基之间的键的对位上 OR 基团数目的比例约为 20 : 80- 约 1 : 99。

[0079] 例如,上述组合物中对于每一混合物 (i)、(ii) 和 (iii),相对于 P 原子与相连的苯基之间的键的邻位上 OR 基团数目与相对于 P 原子与相连的苯基之间的键的对位上 OR 基团数目的比例约为 10 : 80- 约 2 : 98 ;例如,上述组合物中对于每一混合物 (i)、(ii) 和 (iii),相对于 P 原子与相连的苯基之间的键的邻位上 OR 基团数目与相对于 P 原子与相连的苯基之间的键的对位上 OR 基团数目的比例约为 6 : 94- 约 3 : 97。

[0080] 在上述组合物的许多实施方案中,每一个 x 和 y 为 0。并且在上述组合物的许多实施方案中,R 是氢。

[0081] 在一个实施方案中,氧化膦组合物包含约 15- 约 30wt% 第一混合物 (i)、约 40- 约 55wt% 第二混合物 (ii) 和约 15- 约 30wt% 第三混合物 (iii)。在该实施方案的具体方面中,所述组合物还包含 1-10wt% 式 IV 的三苯基氧化膦:

[0082]



[0083] 其他具体实施方案提供了制备上述羟基苯基或烷氧基苯基氧化膦组合物的方法,所述方法包括:

[0084] (a) 使苯酚与具有 1-6 个碳原子的烷基卤化物在碱金属碱的存在下反应,制得包含烷氧基苯和碱金属卤化物的第一产物混合物;

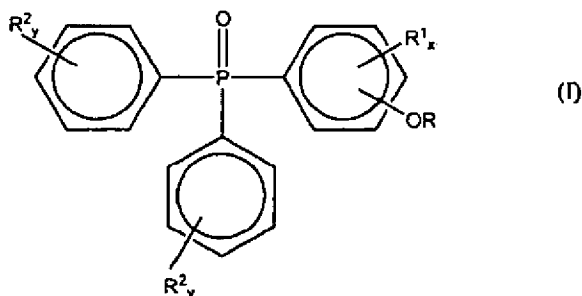
[0085] (b) 使所述第一产物混合物与氧化剂在这样的条件下接触:使得碱金属卤化物与烷氧基苯反应制得邻和对-卤代烷氧基苯的第一混合物;

[0086] (c) 将所述第一混合物与苯卤化物合并制得第二混合物;和

[0087] (d) 使所述第二混合物与镁和氧氯化磷反应制得所述烷氧基苯基氧化膦组合物,所述组合物包含:

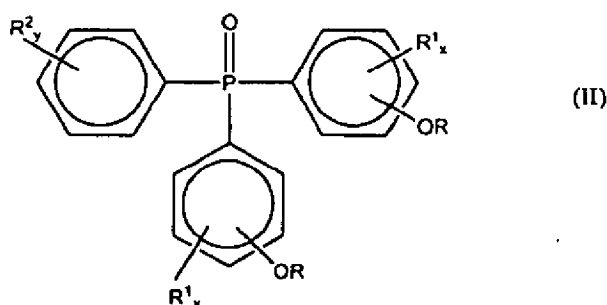
[0088] (i) 约 10- 约 50wt% 各自具有式 (I) 的单-(羟基苯基)或(烷氧基苯基)氧化膦异构体的第一混合物:

[0089]



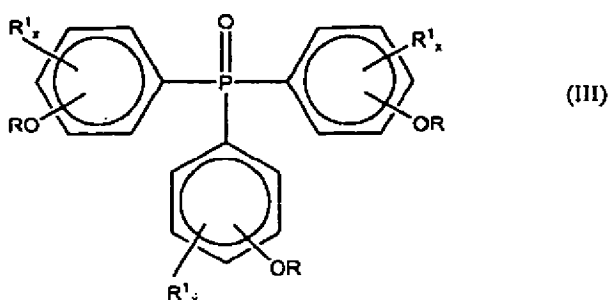
[0090] (ii) 约 30- 约 60wt% 各自具有式 (II) 的双-(羟基苯基)或(烷氧基苯基)氧化膦异构体的第二混合物:

[0091]



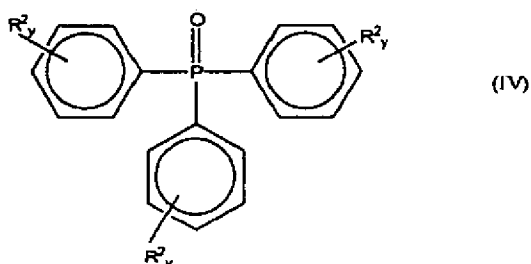
[0092] (iii) 约 10- 约 50wt%各自具有式 (III) 的三-(羟基苯基)或(烷氧基苯基)氧化膦异构体的第三混合物:

[0093]



[0094] iv) 0-10mol%式 IV 的三苯基氧化膦:

[0095]



[0096] 其中 x 和 y 各自为 0, R 是包含 1-6 个碳原子的烷基, 并且每一个 OR 基团在相对于 P 原子与相连的苯基之间的键的邻或对位, 使得对于每一混合物 (i)、(ii) 和 (iii), 相对于 P 原子与相连的苯基之间的键的邻位上 OR 基团数目与相对于 P 原子与相连的苯基之间的键的对位上 OR 基团数目的比例约为 20 : 80- 约 1 : 99。

[0097] 在一个具体实施方案中, 烷基卤化物包括甲基溴化物。在许多实施方案中, 苯卤化物包括氯苯或溴苯。在许多实施方案中, 所述氧化剂包括过氧化氢。例如, 上述方法中烷基卤化物是甲基溴化物, 苯卤化物是氯苯或溴苯并且氧化剂是过氧化氢。

[0098] 一种有价值的方法进一步包括使 (d) 的产物与酸反应制得所述羟基苯基氧化膦组合物, 其中每一个式 (I)、(II) 和 (III) 中的 R 是氢。

[0099] 其他具体实施方案包括包含任一种上述氧化膦组合物和表卤代醇的反应产物的环氧树脂组合物。还提供了一种可固化环氧树脂组合物, 其包含 (a) 环氧树脂和 (b) 包含任意的上述氧化膦组合物的交联体系。

实施例

[0100] 实施例 1 : 茴香醚的制备

[0101] 将苯酚 (150.0g) 装入搅拌的压力反应器并且将反应器用氮气清洗和密封。将氢

氧化钠 (50%, 127.7g) 与 163.3g 额外的水泵入反应器。在室温搅拌溶液 30 分钟形成钠酚盐, 该时间后在 $< -20^{\circ}\text{C}$ 在 1 小时内通过真空装入甲基溴 (182.0g)。然后将反应器加热至 $95-100^{\circ}\text{C}$ 并且保持 4h 以完成反应。使反应器冷却至室温, 然后用氮气清洗以除去任何过量的甲基溴。粗制的有机相具有以下通过 GC 的分析: 5.2% 苯酚、94.2% 茴香醚。

[0102] 实施例 2: 溴茴香醚异构体混合物的制备

[0103] 向装有机机械搅拌器、热电偶、冷凝器和与注射泵连接的 Teflon 进料管的 250mL 圆底 4- 颈烧瓶中装入得自上述茴香醚制备的反应混合物的一半。加入浓 HCl (97.2g) 并且在 $30-35^{\circ}\text{C}$ 搅拌混合物。在 1.5 小时内计量加入过氧化氢 (77.6g, 35% 溶液) 同时保持温度。将烧瓶内容物搅拌另外 2h 以完成反应。将反应用 5% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 溶液骤冷并且在分析前相分离。粗制的有机油层具有以下通过 GC 的分析: 29.5% 茴香醚、61.3% 4- 溴茴香醚、2.5% 2- 溴茴香醚、2.6% 2,4- 二溴茴香醚、4.1% 未知。这等同于 4- 溴茴香醚相对于二溴茴香醚的 96.1% 选择率。未反应的茴香醚可以回收用于再使用, 并且重质二溴茴香醚可以通过蒸馏从单溴茴香醚中分离。4- 溴茴香醚 (4-BA) 与 2- 溴茴香醚 (2-BA) 的比例为 96 : 4。以该方式的几次试验得到 94 : 6-97 : 3 的 4-BA/2-BA 比例。

[0104] 实施例 3: 具有 97 : 34-BA : 2-BA 比例的混合甲氧基苯基苯基氧化膦的制备

[0105] 向装有机机械搅拌器、热电偶、syltherm 冷凝器、加热套、滴加漏斗和氮气清洗的火焰干燥的 5L 4- 颈圆底烧瓶中装入镁片 (146.8g) 和 2- 甲基四氢呋喃 (MTHF) (1240.3g), 并且在氮气下加热至回流 1h。小心加入 692.1g 得自上面的 97/34-BA/2-BA 混合物进料的 20g 份额, 以确保反应安全开始, 然后当可以控制回流时随着时间加入余下的混合物。当 BA 加入结束时, 立刻加入 258.9g 氯苯并且将反应保持在回流下 6h 以完成反应。随后在回流下加入 306.7g POCl_3 , 并且将所得反应混合物保持在回流下 2h, 之后将反应混合物加入稀 HCl 并且分离产品有机溶液相 (2065.9g)。分析: 2.24% 溴化物; 0.57% 氯化物; 3.9% 水; 30.9% 固体。

[0106] 实施例 4: 具有 90 : 104-BA : 2-BA 比例的混合甲氧基苯基苯基氧化膦的制备

[0107] 使用 90 : 104-BA : 2-BA 比例重复实施例 3 的步骤, 得到 2058.2g 粗制产品溶液。分析: 2.32% 溴化物; 0.56% 氯化物; 4% 水; 31.3% 固体。

[0108] 实施例 5: 具有 97 : 34-BA : 2-BA 比例的混合羟基苯基苯基氧化膦的制备

[0109] 将 2031.9g 得自实施例 3 的产物溶液汽提以除去溶剂。然后在 $\sim 100-110^{\circ}\text{C}$ 将 48% HBr (1685.4g) 加入熔融的材料并且将混合物加热至回流。根据需要通过缓慢除去含水馏出物, 将反应回流温度保持在 $\sim 122^{\circ}\text{C}$ 。保持反应 20h。使用 20% 乙醇胺洗涤剂以除去甲基溴废气。然后将反应冷却至 100°C , 用水清洗, 在中性 pH 下重新溶于 MTHF 并且再次用水清洗以除去离子杂质。然后干燥溶液并且通过蒸发溶剂使产物分离得到固体产物 (484.8g)。分析: 171 羟基当量。

[0110] 实施例 6: 具有 90 : 104-BA : 2-BA 比例的混合羟基苯基苯基氧化膦的制备

[0111] 使用实施例 4 的产物作为起始材料重复实施例 5 的步骤。最终产物以 454g 产率得到。分析: 179 羟基当量。

[0112] 实施例 7: 具有 80 : 204-BA : 2-BA 比例的混合羟基苯基苯基氧化膦的制备

[0113] 使用 80 : 204-BA : 2-BA 比例作为起始材料重复实施例 3 和 5 的步骤。

[0114] 实施例 8: 使用表氯醇制备混合羟基苯基苯基氧化膦的环氧树脂

[0115] 将混合羟基苯基苯基氧化膦混合物 (961.0g, 3.10mol)、表氯醇 (2052.0g, 22.18mol) 和甲基溶纤剂 (100g) 加热至 80℃, 并且在 1.5h 内缓慢加入固体氢氧化钠 (260.4g, 6.51)。在加入期间如果必要, 通过冰浴冷却反应容器以控制放热。挥发物在真空下除去, 加入二氯甲烷 (3L) 并且过滤所得混合物以除去氯化钠。使有机物在真空下浓缩并且加入 Dowanol PM 溶剂 (258g) 得到树脂溶液。

[0116] 实施例 9 : 使用混合羟基苯基苯基氧化膦的环氧树脂制备可固化树脂清漆

[0117] 使用 Dowanol PM 作为溶剂将得自实施例 8 的缩水甘油基氧化膦 (200g, 0.947 当量) 与 DEN 438 (100g, 0.562 当量) 和 SD 1708 (158.5g, 1.51 当量) 混合, 形成可固化树脂清漆。

[0118] 实施例 10 : 基于混合羟基苯基苯基氧化膦作为助固化剂的层合物配制

[0119] 将得自实施例 5 的氧化膦混合物样品与酚醛清漆树脂 SD-1708 混合并且溶于 Dowanol PM。将该溶液加入 DEN 438 环氧树脂和 ATH 中以形成清漆。加入另外的溶剂以实现希望的树脂粘度。将清漆涂覆在 8 层的 7628 玻璃织物上, 在 170℃ 下 B- 分级, 与铜箔堆叠并且在 170℃ 压制得到层合板。对于实施例 6 和 7 的产物以及根据 US 专利 6, 733, 698 制备的产物, 重复该步骤, 得到描述于下表的体系。

[0120] 使用由不同的溴茴香醚异构体比例制备的混合羟基苯基苯基氧化膦 (HPPPO) 的层合物结果

[0121]

配方 No.	1	2	3	4
4-BA/2-BA 比例	100: 0 (US, 733, 698)	97: 3	90: 10	80: 20
配方, phr				
DEN 438	100	100	100	100
HPPPO	55	56.6	57.4	61.6
SD-1708	25	21.6	28.4	28.1
ATH	54	54.5	55.5	56.7
2-MI	0.06	—	—	—
层合物性能				
Tg, °C (DSC)	166	---	123	124
Tg, °C (TMA)	146	156	139/152pc	128/140pc
TGA, 5%	378	391	386	385
T-288, min.	N/A	>60min	>60	>60
UL-94	V-0	V-0	V-0	V-1

[0122] pc = 在 220℃ 后固化 4h 的层合物。

[0123] 在上表中看出, 由 97 : 3 对 / 邻 -BA 材料制备的层合物相对于 100% 对位情形而言没有表现出 Tg 降低 (因为在该层合物配方的 DSC 中不能看到 Tg, 需要比较 TMA 结果)。当使用该异构体混合物时, 热性能和燃烧结果没有损害。使用 90 : 10 和 80 : 20 混合物得到的结果表明当邻 -BA 的量变得更大时, 相关的物理性能开始退化。