(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 08 548 T2** 2007.09.20

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 570 000 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 08 548.2**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US03/35519**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 783 227.6**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/044054**
(86) PCT-Anmeldetag: **07.11.2003**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **27.05.2004**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **07.09.2005**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **20.09.2006**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **20.09.2007**

(51) Int Cl.[8]: ***C08L 63/00*** (2006.01)
C08G 59/40 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
425196 P **08.11.2002** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR

(73) Patentinhaber:
Akzo Nobel N.V., Arnheim/Arnhem, NL

(74) Vertreter:
Viering, Jentschura & Partner, 81675 München

(72) Erfinder:
LEVCHIK, Sergei, Croton-on-Hudson, NY 10520, US; BUCZEK, Mark, Sleepy Hollow, NY 10591, US

(54) Bezeichnung: **EPOXIDHARZZUSAMMENSETZUNG ENTHALTEND REAKTIVES FLAMMHEMMENDES PHOSPHONAT OLIGOMER UND FÜLLSTOFF**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

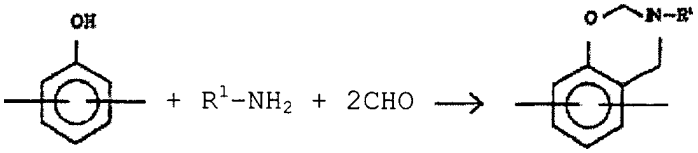
Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Epoxidharzzusammensetzung, die zum Beispiel in Leiterplatten (printed wiring boards) für elektronische Anwendungen verwendet werden kann, und stellt daher eine neue Verbesserung zum Beispiel gegenüber den Zusammensetzungstypen, die in der japanischen Patentveröffentlichung Nr. 2001/302,879 von Shin Kobe Electric Manufacturing Co. Lt./Hitachi Chemical Co. Ltd. beschrieben worden sind, dar.

[0002] Die Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung enthält ein Epoxidharz als eine wesentliche Komponente. Dieser Bestandteil ist mit von etwa 20% bis etwa 50% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung vorhanden. Bevorzugt ist dieser Bestandteil ein kein Halogen enthaltendes Epoxidharz, wie zum Beispiel ein Bisphenol A-Typ eines Epoxidharzes, oder andere Harze dieses allgemeinen Typs, die eine Verwendung für die Herstellung von Leiterplatten oder anderen elektronischen Substratmaterialien dieses Typs aufweisen (Bisphenol F-Epoxid, Phenol Novolak Epoxid-, Kresol Novolak Epoxid- und/oder Bisphenol A Novolak Epoxidharze). Kompatible Mischungen jedes dieser Harze können ebenfalls verwendet werden.

[0003] Eine zusätzliche Komponente für die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung ist ein Polybenzoxazinharz in einer Menge von bis zu etwa 50% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, bevorzugt von etwa 5% bis etwa 20% des Gewichts. Diese Zusammensetzung ein duroplastisches Harz, die einen Dihydrobenzoxazinring enthält, der durch die unten stehende Reaktion gebildet wird:



[0004] Diese Komponente und ihr Herstellungsverfahren wird weiter im U.S. Patent Nr. 5,945,222 (in Spalte 2, Zeile 59 bis Spalte 3, Zeile 62) beschrieben.

[0005] Die nächste zusätzliche optionale Komponente der Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung ist ein Co-Härtungsmittel für die zuvorgenannte(n) Harzkomponente(n). Mischungen kompatibler Co-Härtungsmittel können verwendet werden. Dieses Co-Härtungsmittel wird von etwa 0% bis etwa 20% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, bevorzugt von etwa 5% bis etwa 15% des Gewichts vorhanden sein. Repräsentative Co-Härtungsmittel schließen Phenol-Formaldehyd, Kresol-Formaldehyd, Novolak, Novolak/Melamin, phosphoryliertes Novolak, mit Triazin modifizierte Novolak Harze, Dizyandiamid und ähnliches ein.

[0006] Die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung enthalten auch ein oder mehrere anorganische (s) Füllmaterial(ien) von etwa 10% bis etwa 50% des Gewichts. Das Füllmaterial oder -materialien können aus den bekannten Füllmitteln ausgewählt werden, wie: Talk, Silika, Aluminium, Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Zinkborat und ähnliches. Ein bevorzugtes Material für die Verwendung hierin ist Aluminiumtrihydrat.

[0007] Während die veröffentlichte PCT Patentanmeldung Nr. WO 03/029258 lehrt, dass Epoxidharze ein auf Hydroxy endendes oligomeres Phosphonat als Flammenhemmer enthalten können, zeigt diese PCT Anmeldung im Allgemeinen, dass das Niveau eines solchen Phosphonates für akzeptable Ergebnisse in der Umgebung von etwa 20% bis etwa 30% des Gewichtes des Epoxidharzes oder höher liegen muss. Die Verwendung eines Füllmittels in solchen Zusammensetzungen wird nicht erwähnt. In Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung ermöglicht die zusätzliche Anwesenheit eines Füllmittels die Verwendung niedrigerer Mengen an Phosphonatadditiven. In Tabelle I, die weiter unten dargestellt wird, zeigt Beispiel 7, dass nur 10% des Phosphonates benötigt wurden. Trotz der Verwendung geringerer Mengen von Phosphonatflammenhemmern ermöglicht die Verwendung eines Füllmittels die Herstellung einer im wesentlichen flammenhemmenden Epoxidzusammensetzung, wobei immer noch ein Produkt hergestellt wird, das gute physikalische Eigenschaften (wie zum Beispiel höhere T_g, bessere hydrolytische Stabilität, etc) aufweist.

[0008] Alle vorgenannten Komponenten der vorliegenden Zusammensetzung sind dem Fachmann als mögliche Komponenten für Epoxidzusammensetzungen des vorliegenden Typs bekannt und sie sind zuvor bereits in verschiedenen Kombinationen verwendet worden, wie es in der zuvor genannten japanischen Patentveröffentlichung Nr. 2001/302,879 exemplarisch dargestellt worden ist.

[0009] Das reaktive Phosphonat-Härtungsmittel, das im Vergleich zu früheren Ansätzen im Stand der Tech-

nik, die von variierenden Zusammensetzungen der zuvor beschriebenen Komponenten abhingen, bildet hierin ein neues und wesentliches Additiv, das von etwa 3% bis etwa 40% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, bevorzugt von etwa 5% bis etwa 20% des Gewichts vorhanden. Dieses flammenhemmende Härtungsmittel, wie es in der internationalen PCT Patentveröffentlichung Nr. WO 03/029258 beschrieben wird, ist ein oligomeres Phosphonat, das die Wiederholungseinheit -OP(O)(R)-O-Arylen- umfasst und einen Phosphorgehalt von mehr als etwa 12 Gewichtsprozent aufweist. Die Phosphonatarten in der Zusammensetzung umfassen solche, die auch -OH-Endgruppen enthalten als auch möglicherweise solche, die keine -OH-Endgruppen enthalten. Die bevorzugte R-Gruppe ist Methyl, kann jedoch jede niedere Alkylgruppe sein.

[0010] Mit "Arylen" ist jedes Radikal eines Dihydrogenphenols gemeint. Die zwei Hydroxylgruppen sollten bevorzugt in nicht benachbarten Positionen des Dihydrogenphenols stehen. Beispiele schließen die Resorcinole, Hydrochinone und Bisphenole, wie zum Beispiel Bishpenol A, Bisphenol F und 4,4'-Biphenol, Phenolphthalein, 4,4'-Thiodiphenol oder 4,4'-Sulfonyldiphenol ein. Die Arylengruppe kann 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen oder eine Bisphenoldiradikaleinheit sein, ist jedoch bevorzugt 1,3-Phenylen.

[0011] Diese Komponente der Epoxidharzzusammensetzung dieser Erfindung kann auf irgendeinem der verschiedenen Wege hergestellt werde, wie sie in der PCT Patentanmeldung 03/029258 beschrieben werden: (1) die Reaktion eines $RPOCl_2$ mit HO-Aryl-OH oder einem Salz davon, wobei R ein niederes Alkyl, bevorzugt Methyl ist; (2) die Reaktion von Diphenylalkylphosphonat, bevorzugt Methylphosphonat, mit HO-Arylen-OH unter Umesterungsbedingungen; (3) die Reaktion eines oligomeren Phosphits mit Wiederholungseinheiten der Struktur-OP(OR')-O-Rrylen- mit einem Arbuzov Umlagerungskatalysator, wobei R' ein niederes Alkyl, bevorzugt Methyl, ist; oder (4) die Reaktion eines oligomeren Phosphits mit den Wiederholungseinheiten mit der Struktur -OP(O-Ph)-O-Alrylen mit Trimethylphosphit und einem Arbuzov Katalysator oder mit Dimethylmethylphosphonat mit wahlweise einem Arbuzov Katalysator. Die -OH-Endgruppen, wenn sie an Arylen angebunden sind, können dadurch hergestellt werden, dass ein kontrollierter molarer Überschuss von HO-Arylen-OH im Reaktionsmedium vorhanden ist. Die -OH-Endgruppen, wenn es säureähnliches (P-OH) ist, kann durch hydrolytische Reaktionen gebildet werden. Es wird bevorzugt, dass die Endgruppen der Oligomere hauptsächlich -Arylen-OH-Typen sind.

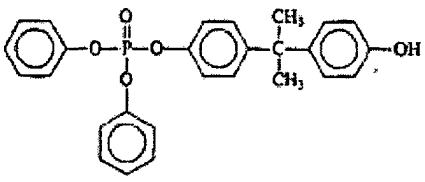
[0012] Die Epoxiharzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann wahlweise sowohl Additive als auch die folgenden Typen von Materialien einschließen: Glasfaser und/oder Kleidungsverstärkungsadditive, Freisetzungsagenzien, Färbemittel, und ähnliches.

Beispiele

Materialien

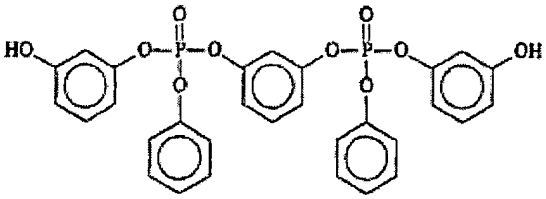
Epoxid – Bisphenol A Typ Epoxidharz
Novolak – Phenol-Formaldehydharz (Novolak Typ) (Hilfshärtungsmittel)
Melamin-Novolak – Phenolcopolymer, Melamin und Formaldehyd (Hilfshärtungsmittel)
Phosphor-Novolak – posphoryliertes Phenol-Formaldehydharz (Hilfshärtungsmittel)
ATH – Aluminiumtrihydrat
Phosphonat – reaktives Phosphonathärtungsmittel, wobei "Arylen" Resorcinol ist
DICY – Dicyandiamid (Hilfshärtungsmittel)
AMI-2 – 2-Methylimidazol (Katalysator)
BDP – Bisphenol A Bis(diphenylphosphat) Akzo Nobel Marke FYROLFLEX BDP

BDP(OH) – Bisphenol A diphenylphosphat



hergestellt, wie im U.S. Patent Nr. 3,090,799 beschrieben.

RDP(OH)$_2$ Resorcinol bis(phenylresolcinylphosphat)



hergestellt wie im U.S. Patent Nr. 5,508,462 beschrieben.

Experimentelles

T_g – Glasumwandlungstemperatur, die in TMA-Experimenten gemessen wurde, wie es im IPC-TM-650-Protokoll beschrieben wurde.
UL 94 – Brennbarkeitsbewertung gemäß UL 94 Vertikalprotokoll (V-0, V-1, V-2)
PCT – Aussetzungszeit gegenüber dem Dampf im Druckkochertest gemäß dem IPC-TM-650 Protokoll. Die Wasserabsorption wurde nach dem Entfernen der Probe aus dem Autoklaven gemessen.
Schichtspaltung – gemessen in den TMA Experimenten bei 260 oder 288°C, wie es im IPC-TM-650 Protokoll beschrieben wurde.
CTE – Koeffizient der Wärmeausdehnung, der in TMA-Experimenten bei den unten stehenden Temperaturen und über der Glasumwandlung ($<T_g$ bzw. $>T_g$) gemessen wurde. Das IPC-TM-650 Protokoll folgte.

[0013] Tabelle I und II, die weiter unten wiedergegeben werden, stellen etliche Formulierungen dar, die Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung darstellen. Tabelle III zeigt Sätze von Vergleichsformulierungen.

Tabelle I

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7	8
Komponente								
Epoxid, Gew.-%	45	45	40	40	40	40	40	40
Novolac, Gew.-%	10	10	5	5				
ATH, Gew.-%	25	25	35	35	35	30	50	50
Phosphonat, Gew.-%	20	20	20	20	25	30	10	9
DICY								1
AMI-2, Gew.-%	0.25	0.5	0.25		0.25	0.1	0.25	0.25
Physikalische Eigenschaft								
T_g, °C	130	130	110	120	140	110	120	130
UL-94, Bewertung	Fail	Fail	V-1	V-0	Fail	Fail	V-0	V-0
PCT, Zeit (min)/positiv (negativ)	60/F	60/F	30/F	60/F	60/F	60/P	30/P	30/F
Wasserabsorption, %	0.4	0.4	0.3	0.3	0.1		0.2	0.3
Schichtspaltung bei 260°C, min			>60					
288°C, min			>60	>60	>60	>60	>60	
CTE, $< T_g$, 10^6 mm			50	40	40		30	40
$> T_g$, 10^6 mm			250	250	200		160	195

Tabelle II

Beispiel	9	10	11	12	13	14	15	16
Komponente								
Epoxid, Gew.-%	30	20	20	20	40	35	20	20
Novolac, Gew.-%	10	10	5	5				
Melamin-novolac, Gew.-%					15	10	10	5
PBZ, Gew.-%	15	15	15	15			15	15
ATH, Gew.-%	25	35	50	50	25	35	35	50
Phosphonat, Gew.-%	20	20	10	10	20	20	20	10
AMI-2, Gew.-%	0.25	0.25	0.25		0.25	0.25	0.25	0.25
Physikalische Eigenschaft								
T_g, °C		140	150	190	130	120	160	
UL-94, Bewertung	Fail	V-1	V-0	V-0	Fail	V-1	V-1	V-0
PCT, Zeit (min)/positiv (negativ)	60/P	90/P	90/P	90/F	120/P	120/P	90/P	90/F
Wasserabsorption, %	0.8	1.2	0.3	0.5	1.0	0.9	1.2	0.2
Schichtspaltung bei 260°C, min					5	5		
288°C,min		>60		>60			>60	
CTE, < T_g, 10^6 mm		30	30	30	40	95	40	
> T_g, 10^6 mm		160	130	160	160	200	165	

Tabelle III (Vergleichend)

Beispiel	17	18	19	20	21
Komponente					
Epoxid,Gew.-%	40	35	35	35	35
Phosphor-novolac, Gew.-%	15	10			
Melamin-novolac, Gew.-%			10	10	10
BDP, Gew.-%			20		
BDP(OH), Gew.-%				20	
$RDP(OH)_2$, Gew.-%					20
Phosphonat, Gew.-%	20	20			
ATH, Gew.-%	25	35	35	35	35
AMI-2, Gew.-%	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Physikalische Eigenschaft					
T_g, °C		100	115	120	120
UL-94, Bewertung	Fail	V-1	Fail	Fail	Fail
PCT, Zeit (min)/positiv (negativ)	60/F	60/F	30/F	60/F	120/P
Wasserabsorption, %	0.4	0.4	0.2	0.3	0.6
Schichtspaltung bei 260°C, min		>60			
288°C, min		20	>60	>60	>60
CTE, $< T_g$, 10^6 mm		50	50	65	60
$> T_g$, 10^6 mm		230	240	210	200

Patentansprüche

1. Eine Epoxidharz-Zusammensetzung, die ein Epoxidharz, ein reaktives Phosphonat-Härtungsmittel, ein anorganisches Füllmittel, ein Polybenzoxazin-Harz und gegebenenfalls ein Co-Härtungsmittel umfasst.

2. Eine Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei das Epoxidharz von etwa 10 bis etwa 50 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung umfasst.

3. Eine Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei das reaktive Phosphonat-Härtungsmittel von etwa 5 bis etwa 30 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung umfasst.

4. Eine Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei das Polybenzoxazin-Harz bis etwa 50 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung umfasst.

5. Eine Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei das Co-Härtungsmittel von etwa 5 bis etwa 20 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung umfasst.

6. Eine Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei das anorganische Füllmittel von etwa 10 bis etwa 50 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung umfasst.

7. Eine Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei das Epoxidharz von etwa 10 bis etwa 50 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung umfasst, das reaktive Phosphonat-Härtungsmittel von etwa 5 bis etwa 30 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung umfasst, und das anorganische Füllmittel von etwa 10 bis etwa 50 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung umfasst und das Benzoxazin-Harz bis zu etwa 50 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung umfasst.

8. Eine Zusammensetzung gemäß Anspruch 7, die weiter ein Co-Härtungsmittel von etwa 5 bis etwa 20 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung umfasst.

9. Eine Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 und 8, wobei das Co-Härtungsmittel aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Novolak-, Melamin-Novolak- und Phosphor-Novolak-Zusammensetzungen besteht.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen