



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108350157 B

(45)授权公告日 2020.06.09

(21)申请号 201680065750.4

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

(22)申请日 2016.11.01

11105

(65)同一申请的已公布的文献号

代理人 孙梵

申请公布号 CN 108350157 A

(51)Int.Cl.

(43)申请公布日 2018.07.31

C08G 63/692(2006.01)

(30)优先权数据

B32B 27/38(2006.01)

62/254,847 2015.11.13 US

C08J 5/24(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C08G 59/42(2006.01)

2018.05.10

H05K 1/03(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

(56)对比文件

PCT/US2016/059878 2016.11.01

EP 2896653 A1, 2015.07.22,

(87)PCT国际申请的公布数据

EP 2090618 A2, 2009.08.19,

W02017/083136 EN 2017.05.18

CN 1423678 A, 2003.06.11,

(73)专利权人 爱思乐-艾博美国有限公司

CN 1960997 A, 2007.05.09,

地址 美国纽约州

CN 103694642 A, 2014.04.02,

(72)发明人 A.皮奥特罗夫斯基 J.齐尔伯曼

WO 2010114279 A2, 2010.10.07,

S.莱夫奇克 M.张 E.格卢兹

CN 101307171 A, 2008.11.19,

K.苏尔亚德瓦拉

审查员 王海

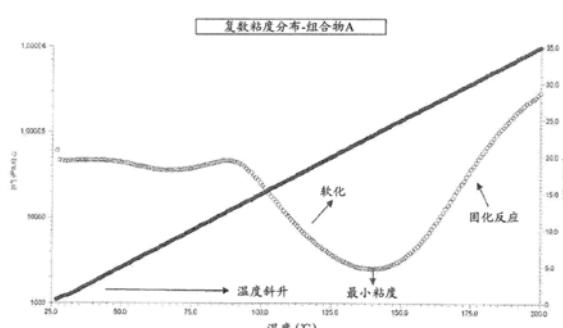
权利要求书3页 说明书24页 附图4页

## (54)发明名称

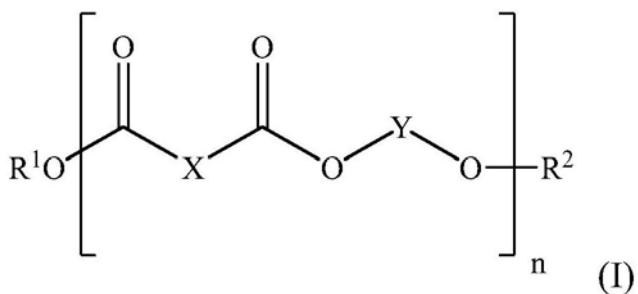
热固性树脂用的活性酯固化剂化合物、包括其的阻燃剂组合物和由其制成的制品

## (57)摘要

本文中提供用于使热固性树脂例如环氧树脂固化的阻燃和固化剂化合物、包括热固性树脂例如环氧树脂和所述固化剂的组合物、包括所述固化剂的制品、和制造所述固化剂的方法。

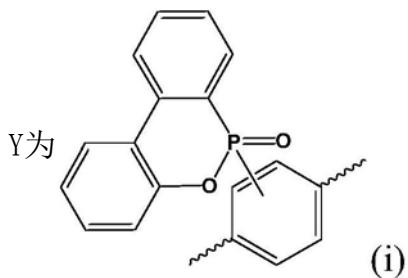


1. 环氧树脂组合物, 其包括热固性树脂和式(I)的含磷芳族聚酯, 所述含磷芳族聚酯兼为阻燃剂和活性酯固化剂

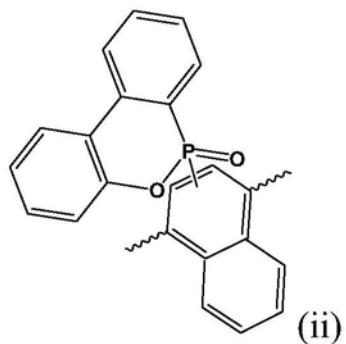


其中X为含6到12个碳原子且任选地被含至多6个碳原子的烷基或烷氧基所取代的二价的芳族烃基团, 或者

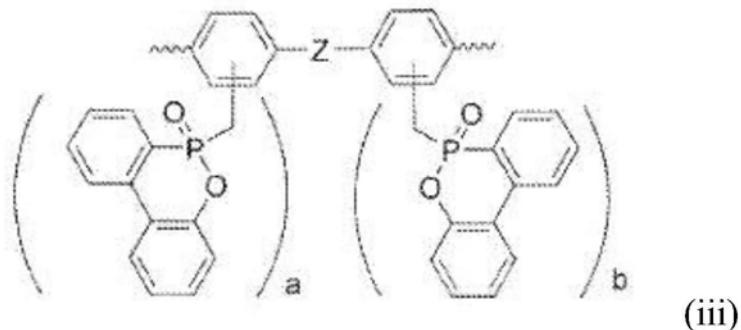
X为1-8个碳原子的二价的线型或支化的亚烷基、或者2-8个碳原子的二价的线型或支化的亚烯基,



或



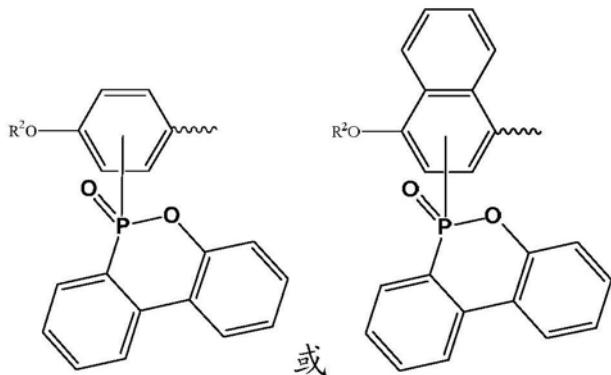
或



其中Z选自共价键、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、和 $-\text{CH}_2-$ ;  $a=0-2$ ;  $b=0-2$ , 且a和b不能均为零;

其中Y的各结构的波浪线表示对Y在通式(I)中所桥接的O原子的键;

$R^1$ 为H、1-4个碳原子的烷基、苯基、萘基、



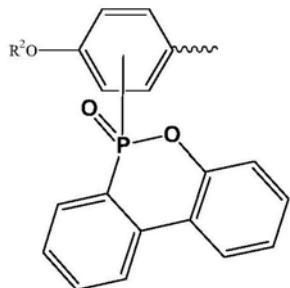
其中 $R^2$ 为H或 $-C(=O)R^3$ , 和其中 $R^3$ 选自1-4个碳原子的烷基、苯基、萘基和芳族酚基团，所述芳族酚基团选自苯酚基团、邻甲酚基团、间甲酚基团、对甲酚基团、 $\alpha$ -萘酚基团和 $\beta$ -萘酚基团，

和当 $R^2$ 为H时， $R^1$ 不能为苯基或萘基，

和 $n \geq 1$ ; 并且

其中所述热固性树脂包括至少一种环氧树脂。

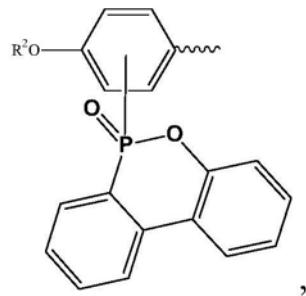
2. 如权利要求1所述的组合物，其中 $R^1$ 为



和其中X为6-12个碳原子的二价的芳族烃基团，其任选地被至多6个碳原子的烷基或烷氧基所取代。

3. 如权利要求1所述的组合物，其中 $R^1$ 为1-4个碳原子的烷基，和其中X为6-12个碳原子的二价的芳族烃基团，其任选地被至多6个碳原子的烷基或烷氧基所取代。

4. 如权利要求1所述的组合物，其中 $R^1$ 为



和其中X为1-8个碳原子的二价的线型或支化的亚烷基、或2-8个

碳原子的二价的线型或支化的亚烯基。

5. 如权利要求1所述的组合物，其中 $R^1$ 为H或1-4个碳原子的烷基，和其中X为1-8个碳原子的二价的线型或支化的亚烷基、或者2-8个碳原子的二价的线型或支化的亚烯基。

6. 如权利要求1所述的组合物，其中X为6-12个碳原子的二价的芳族烃基团，其任选地被至多6个碳原子的烷基或烷氧基所取代。

7. 如权利要求1所述的组合物,其中X为1-8个碳原子的二价的线型或支化的亚烷基、或者2-8个碳原子的二价的线型或支化的亚烯基。
8. 如权利要求1所述的组合物,其中n为1-100。
9. 如权利要求1所述的组合物,其中所述热固性树脂为环氧树脂。
10. 如权利要求1所述的组合物,其中所述热固性树脂为选自不含卤素的环氧化物、不含磷的环氧化物、和含磷的环氧化物及其混合物的环氧树脂。
11. 如权利要求1所述的组合物,其中固化剂化合物以相对于100份热固性树脂的10-150重量份的量存在。
12. 包括权利要求1的组合物的涂料配制物、包封剂、复合材料、胶粘剂、成型物、粘结片或叠层板的任一种。
13. 制品,其包括如权利要求1所述的组合物。
14. 如权利要求13所述的制品,其中所述制品能在无铅焊接应用和电子器件中使用。
15. 如权利要求13所述的制品,其中所述制品进一步包括铜箔。
16. 如权利要求13所述的制品,其中所述制品为印刷电路板。
17. 预浸料,其包括权利要求1的组合物。
18. 叠层体或粘结片,其包括权利要求1的组合物。
19. 印刷接线板,其包括权利要求17的预浸料。
20. 印刷接线板,其包括权利要求18的叠层体。
21. 制造权利要求18的包含组合物的叠层体的工艺,其包括将所述组合物浸渍到填料材料中以形成预浸料,随后将所述预浸料在升高的温度下处理以促进部分固化至B-阶段且然后将所述预浸料的两个或更多个在升高的压力和温度下叠层以形成叠层体。
22. 通过权利要求21的工艺制成的印刷电路板。

## 热固性树脂用的活性酯固化剂化合物、包括其的阻燃剂组合物和由其制成的制品

[0001] 本申请要求2015年11月13日提交的美国临时专利申请No. 62/254,847的优先权。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及用于电子应用例如印刷电路板的阻燃剂、特别地含磷阻燃剂的领域。

### 背景技术

[0003] 热固性树脂尤其因它们的耐化学性、机械强度和电性质而广泛地用在工业(industrial)和消费者两者的电子产品中。例如，热固性树脂可在电子产品中用作保护膜、胶粘剂材料和/或绝缘材料例如层间绝缘膜。为了可用于这些应用，所述热固性树脂必须提供处理的简易性且拥有某些物理、热、电绝缘和防潮性质。例如，具有低的介电损耗角正切的热固性树脂在维持足够低的介电常数的同时可拥有对于电子应用期望的性质组合，在需要增强的信号速度和频率的情形中尤其如此。

[0004] 然而，热固性树脂可为易燃的。因而，已经搭建不同的途径以赋予热固性树脂例如环氧树脂期望水平的阻燃性，这样的途径必然伴有不含卤素的阻燃剂化合物或含卤素的阻燃剂化合物的使用。然而，卤代化合物目前遭受额外的监督，而可得的多种非卤代化合物难以配制成提供可接受的性质。如下将是期望的：向热固性树脂例如环氧树脂提供期望水平的阻燃性和可接受的性质(例如高的玻璃化转变温度(Tg)和高的热稳定性)，同时仍然维持适用于电子应用的性质组合。

### 发明内容

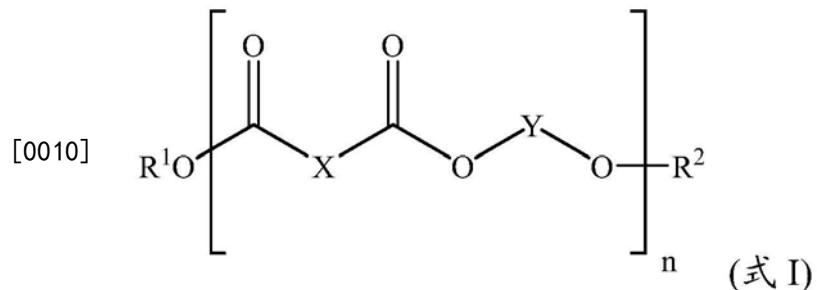
[0005] 因此，本发明的特征为，提供如下的化合物：其对于热固性树脂例如环氧树脂(固化的所述环氧树脂可在电子应用中使用)可同时起到阻燃剂和活性酯固化剂的作用，同时赋予高的耐热性和热稳定性、高的粘附力、低的吸水性、低的介电损耗角正切、和同时地足够低的介电常数。已知的是，很多含磷阻燃剂与环氧树脂进行反应，伴有高极性的羟基的形成。由于该原因，难以在固化的产物中实现良好的性质。另外，已知的环氧树脂用的阻燃剂的大多数是单官能的或双官能的，因此损害固化的树脂的交联密度，其最终在玻璃化转变温度降低方面得到体现。

[0006] 本发明提供用作多官能固化剂的含磷阻燃剂，其导致在固化的产物中高度令人满意的阻燃、机械和电的特性的组合。这些化合物是含磷的芳族聚酯。当它们作为固化剂使用时，可在固化反应期间减少不期望的羟基的形成。另外，本发明的固化剂的使用实现环氧树脂固化的制品的交联密度的增大，因为这些固化剂充当每分子可具有很多反应性酯基团的多官能固化剂。作为它们使用的结果，玻璃化转变温度是高的并且该材料可作为电绝缘材料使用。

[0007] 本发明进一步提供包括所述含磷的阻燃的多官能的固化剂化合物的环氧树脂组合物，其呈现优异的防火、机械和电的性质。

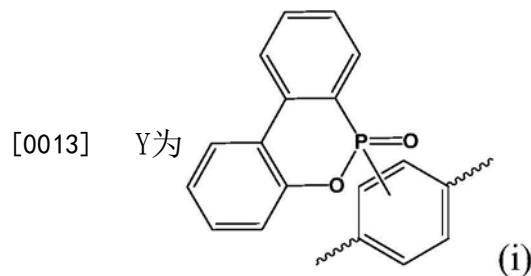
[0008] 在本文中会认识到,在一个非限制性的实施方式中,表述“活性酯固化剂化合物”可与“环氧树脂用的固化剂”、“环氧固化剂”、“环氧用的固化剂”、“环氧树脂固化剂”和“固化剂”等互换地使用。

[0009] 在本文中的一个实施方式中提供具有通式(I)的化合物:

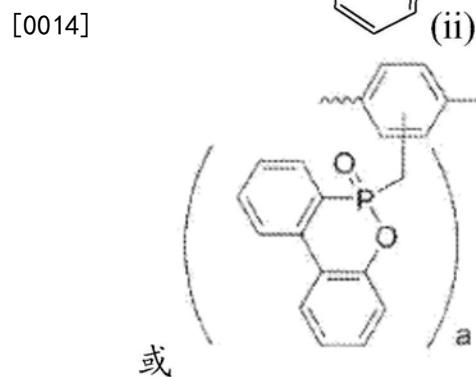
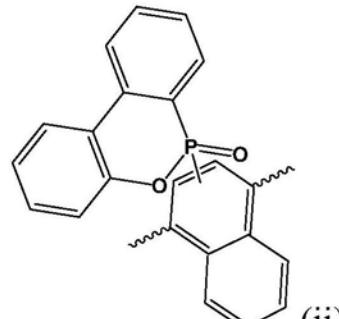


[0011] 其中X为含6到约12个碳原子的二价的芳族烃基团,且其包括非限制性实例的亚苯基、亚萘基、亚联苯基(biphenylene)等,该基团可任选地包括键合到芳环的取代基、例如包含至多6个碳原子的烷基或烷氧基,或者

[0012] X为1-8个碳原子的二价的线型或支化的亚烷基、或者2-约8个碳原子的二价的线型或支化的亚烯基,



或



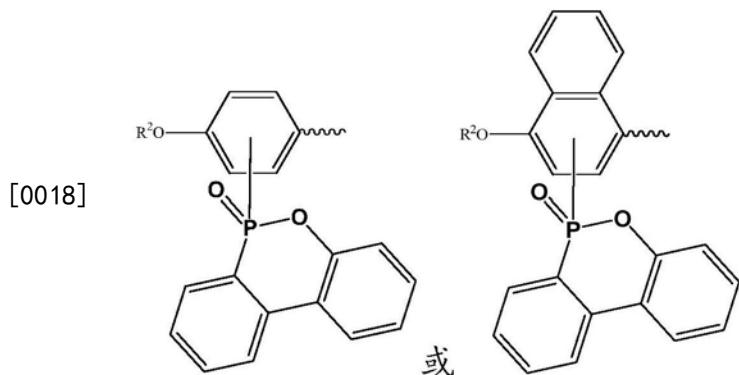
(iii)

或

[0015] 其中Z选自共价键、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 和 $-\text{CH}_2-$ ;a=0-2;b=0-2

[0016] 其中Y的各结构的波浪线表示对Y在通式(I)中所桥接的O原子的键;

[0017]  $R^1$ 为H、1-约4个碳原子的烷基、苯基、萘基、



[0019] 其中 $R^2$ 为H或 $-C(=O)R^3$ 且其中 $R^3$ 选自1-约4个碳原子的烷基、苯基、萘基和芳族酚基团,所述芳族酚基团选自苯酚基团、邻甲酚基团、间甲酚基团、对甲酚基团、 $\alpha$ -萘酚基团和 $\beta$ -萘酚基团,

[0020] 和当 $R^2$ 为H时, $R^1$ 不能为苯基或萘基,

[0021] 和 $n \geq 1$ 。

[0022] 在本文中的一个非限制性实施方式中,所述含磷的阻燃的多官能的固化剂可包括通式(I)的不同结构体的混合物,例如,所述混合物可包括如下的:其中至少50重量%的通式(I)的结构、和优选地大于70重量%的通式(I)的结构是Y选自如上指出的部分(i)和(ii)的,同时其余的另外的通式(I)的结构是Y选自如上指出的部分(iii)的。

[0023] 将认识到,如本文中所述的式(I)的化合物可起到既作为阻燃剂又作为用于使热固性树脂例如环氧树脂固化的固化剂两者的作用,如本文中所述的。

## 附图说明

[0024] 图1是在流变计中在连续的受控的应变和正常的(标准的,normal)力条件下以5°C/分钟的斜升(直线上升)速率(实心圆)的实施例11的包含组合物A的B-阶段预浸料的动态粘度(空心圆)分布的图表。

[0025] 图2是流变计中包含组合物A的B-阶段的树脂体系的储能模量( $G'$ -空心圆)、损耗模量( $G''$ -实心圆)和复数模量( $|\eta|$ -空心正方形)叠加的流变曲线的图表。

[0026] 图3是包含组合物A的叠层体(3°C/分钟)的Tg的DMA测量的图表。

[0027] 图4是包含组合物A的叠层体的T<sub>d</sub>的TGA测量(10°C/分钟)的图表。

## 具体实施方式

[0028] 本发明涉及如下化合物:其对于热固性树脂例如环氧树脂可同时充当阻燃剂和活性酯固化剂化合物,固化的环氧树脂可在电子应用中使用,同时维持高的耐热性和热稳定性、高的粘附力、低的吸水性、低的介电损耗角正切、和同时地足够低的介电常数。

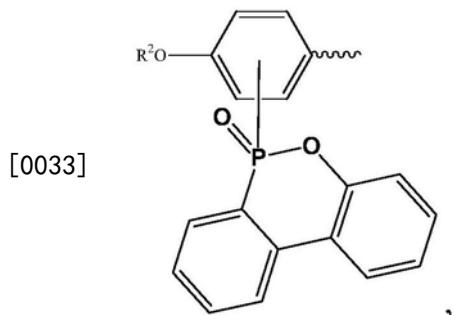
[0029] 有利地,对于热固性树脂例如环氧树脂充当活性酯固化剂化合物的化合物,当其与环氧树脂进行反应时,产生不具有或几乎不具有羟基例如仲羟基的产物,因此防止常规固化体系(其当与环氧树脂进行反应时产生包含这样的仲羟基的产物)的高吸水性和较高的介电常数。

[0030] 另外,它们是提供导致格外高的Tg和优异的热稳定性的高水平交联密度的多官能

固化剂。

[0031] 可作为用于使热固性树脂例如环氧树脂固化的固化剂化合物使用的一些更具体的实施方式为如上所述的通式(I)的化合物。

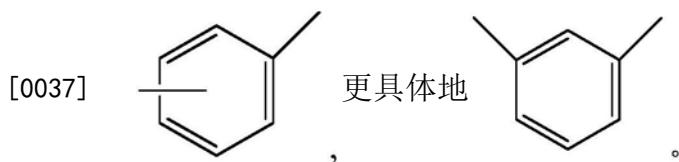
[0032] 在通式(I)的一个实施方式中,R<sup>1</sup>可为如下通式:



[0034] 其中R<sup>2</sup>为如上限定的。

[0035] 在本文中通式(I)的另一实施方式中,R<sup>1</sup>可为1-约4个碳原子的烷基、更具体地选自甲基或乙基。

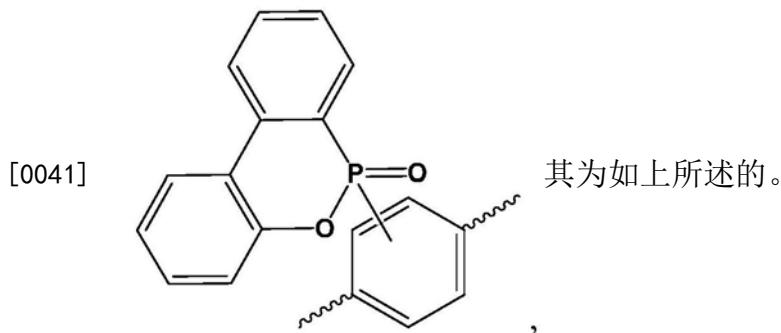
[0036] 在通式(I)的一种更具体的实施方式中,X可为如下通式:



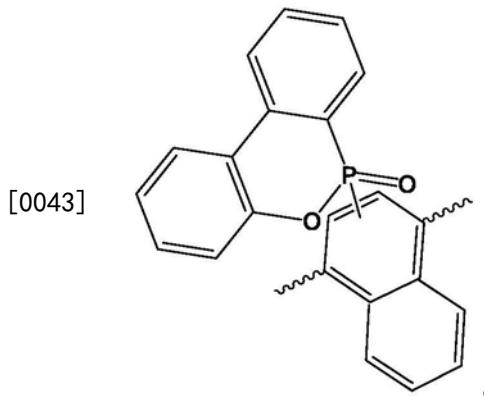
[0038] 在通式(I)的另一更具体的实施方式中,X可为1-8个碳原子的、更特别地1-约4个碳原子的、最特别地选自亚甲基、亚乙基、亚异丙基和亚丁基的二价的线型或支化的亚烷基。

[0039] 在以上所述的通式(I)的另一具体的实施方式中,X可为2-8个碳原子的、更特别地2-约4个碳原子的、最特别地选自亚乙烯基、亚丙烯基和亚异丙烯基的二价的线型或支化的亚烯基。

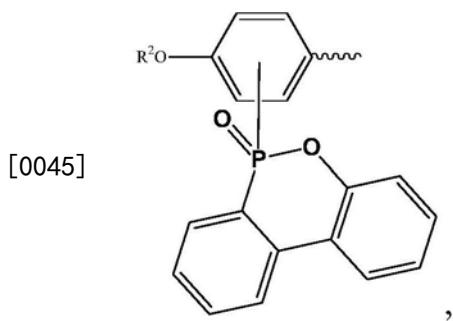
[0040] 在通式(I)的又一实施方式中,Y可为如下通式:



[0042] 在通式(I)的一个另外的实施方式中,Y可为如下通式:



[0044] 在本文中通式(I)的一个实施方式中,下标n的值可为1-约100、更特别地1-约15、和最特别地1-约7。在一个非限制性的实施方式中,n可为1,条件是R<sup>1</sup>为如下通式:

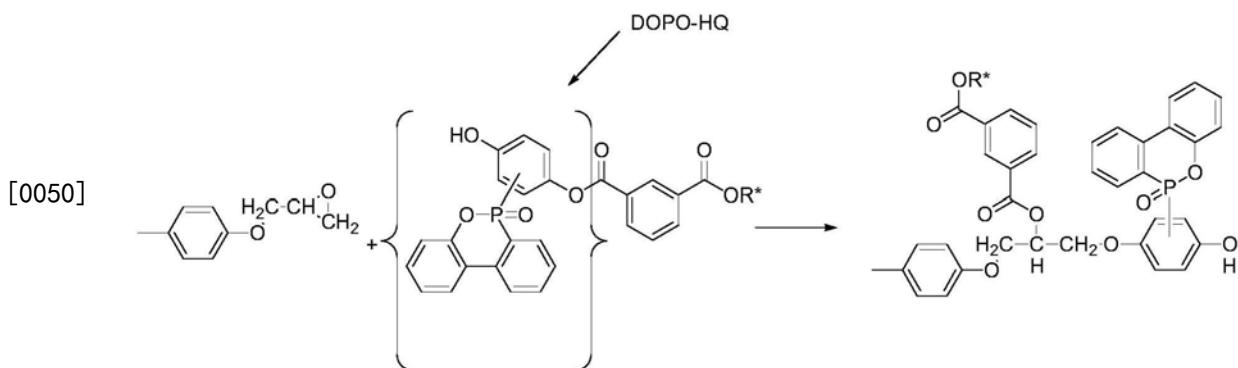


[0046] 其中R<sup>2</sup>为如上限定的。

[0047] 在另一实施方式中,可用作用于使热固性树脂例如环氧树脂固化的固化剂化合物的化合物(例如,本文中所述的环氧树脂用的活性酯固化剂)可为通式(I)的含磷化合物,例如每分子具有至少三个反应性基团的那些,其中所述反应性基团的至少两个为活性酯基团。更优选地,通式(I)的含磷化合物为每分子具有至少四个反应性基团的那些,同时活性酯基团的数量为至少三个。

[0048] 如本文中所述的通式(I)的化合物还可用作非反应性添加剂,例如当与其它的热固性体系例如除了环氧之外的使用时。例如,本文中指出的通式(I)的化合物可作为炭化剂使用以提供在升高的温度下用于热固性配制物的炭绝缘层。

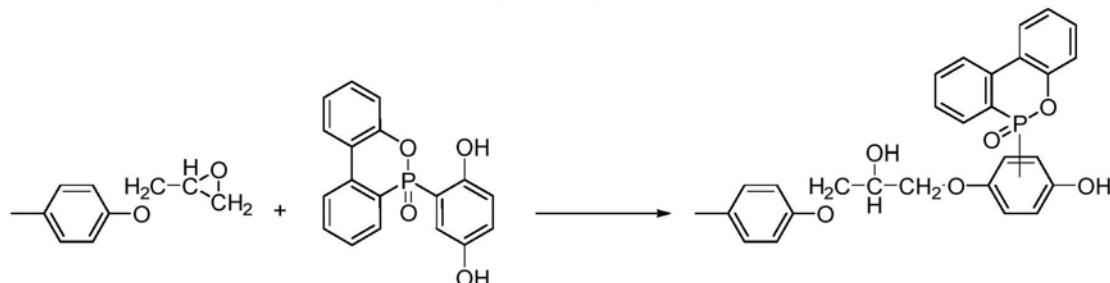
[0049] 术语活性酯指的是,根据以下方案可与环氧基团反应的芳族酯:



[0051] 与DOPO-HQ(10-(2',5'-二羟基苯基)-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物)的具体固化机理,其中R\*为包含至多12个碳原子的烷基或芳基;

[0052] 与之对比的如下的常规环氧固化方案:

[0053]



[0054] 由于所述固化剂充当多官能固化剂,由其固化的制品具有高的交联密度,这体现在格外高的Tg方面。因为在所述固化期间使高极性和热不稳定的(易受热影响的)羟基的形成最小化,所以固化的制品具有高的热稳定性和低的耗散因数。因为所述固化剂具有体积大的结构,所以防止分子链的结晶并且聚酯固化剂在环氧树脂组合物中的溶解性非常好。通过与EP 1416007A1的化合物对比,本发明的化合物还提供优异的阻燃性。

[0055] 在本文中的一个实施方式中,提供如下的化合物、组合物和/或配制物:其可通过使通式(I)的化合物与其它组分例如热固性树脂进行反应、共混或混合以形成多种抗点燃油性(ignition resistant)化合物、组合物或配制物(其可在多种应用例如预浸料、叠层体、涂料、成型制品和复合材料制品中使用)而获得。

[0056] 本文中的另一实施方式涉及含磷环氧树脂可固化的配制物,其包括:(i)通式(I)的化合物、(ii)环氧树脂或环氧树脂的混合物、(iii)任选的共交联剂、(iv)任选的固化催化剂、和(v)任选的路易斯酸。

[0057] 在本文中的又一实施方式中,提供可固化的阻燃的环氧树脂组合物,其包括:(i)通式(I)的化合物、(ii)任选的含苯并噁唑的化合物、(iii)每分子具有不止一个环氧基团的可交联的环氧树脂或者两种或更多种所述环氧树脂的共混物、(iv)任选的共交联剂、和(v)任选的固化催化剂,以获得可固化的阻燃的环氧树脂组合物。这样的可固化的阻燃的环氧树脂组合物可用于制造预浸料,该预浸料可用于制造叠层体和可在电子工业中使用的电路板。还可使用环氧树脂组合物涂覆金属箔例如铜箔以制造所谓的堆叠(build-up)技术用的树脂涂覆的铜箔。

[0058] 本文中所述的通式(I)的化合物及其衍生物还可与至少一种热固性体系(环氧和固化剂)组合以制造混杂的抗点燃油性的热固性组合物。

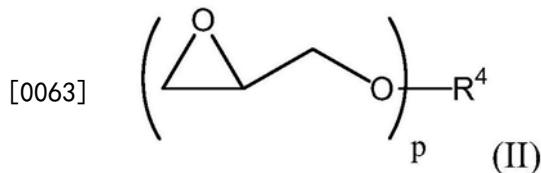
#### [0059] 抗点燃油性的环氧树脂组合物(环氧树脂组合物)

[0060] 在本发明的一个实施方式中,本文中所述的通式(I)的化合物以及在一个实施方式中它们的组合可作为可固化的(可交联的)含磷的阻燃的环氧树脂组合物的一种组分使用。在该实施方式中,可固化的含磷的阻燃的环氧树脂组合物包括:(i)本文中所述的通式(I)的化合物,(ii)至少一种环氧树脂,例如选自不含卤素的环氧化物(epoxies)、不含磷的环氧化物和含磷的环氧化物及其混合物的那些(其包括但不限于DEN 438、DER 330Epon 164(DEN和DER为The Dow Chemical Company的商标)、环氧官能的含聚噁唑烷酮的化合物、脂环族环氧化物、GMA/苯乙烯共聚物、以及DEN 438和DOP0树脂的反应产物);以及任选的(iii)至少一种共交联剂,和任选的固化催化剂、路易斯酸、阻聚剂(抑制物,inhibitor)和含苯并噁唑的化合物的一种或多种。可固化的含磷的阻燃的环氧树脂组合物可任选地包含至少一种另外的可交联的环氧树脂或者除了以上的组分(ii)之外且与其不同的两种或更

多种环氧树脂的共混物。可固化的含磷的阻燃的环氧树脂组合物还可任选地包含至少一种固化催化剂和至少一种阻聚剂。可将所有以上组分以任何次序共混或混合在一起以形成可固化的含磷的阻燃的环氧树脂组合物。

[0061] 根据本发明制备的通过使本文中所述的通式(I)的化合物、环氧树脂和任选的另外共交联剂(即另外的固化剂)的混合物进行反应制成的可固化的含磷的阻燃的环氧树脂组合物可用于制造预浸料、叠层体和电路板(其可在电子工业中使用)并且作为含磷的阻燃的环氧树脂组合物涂覆用于所谓的堆叠技术的金属箔,如上所述的。

[0062] 在本文中描述的方法中可使用的环氧树脂在一个实施方式中包括具有以下通式(II)的聚环氧化物:



[0064] 其中“R<sup>4</sup>”为具有化合价“p”的取代或未取代的芳族、脂族、脂环族或杂环的基团,其中“p”优选地具有1到小于约8的平均值。在本发明中可使用的聚环氧化物化合物的实例包括以下化合物的二缩水甘油基醚:间苯二酚、儿茶酚、氢醌、4,4'-双酚、双酚A、双酚AP(1,1-双(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷)、双酚F、双酚K、苯酚-甲醛线型酚醛树脂、烷基取代的苯酚-甲醛树脂、苯酚-羟基苯甲醛树脂、甲酚-羟基苯甲醛树脂、双环戊二烯-苯酚树脂、双环戊二烯-取代的苯酚树脂、四甲基双酚、以及它们的任意组合。

[0065] 在本发明中可使用的具体的聚环氧化物化合物的实例包括由The Dow Chemical Company以商品名D.E.R.330销售的具有介于177和189之间的环氧当量(EEW)的双酚A的二缩水甘油基醚;和不含卤素的环氧封端的聚𫫇唑烷酮树脂,含磷的环氧化合物;脂环族环氧化物;以及缩水甘油基甲基丙烯酸酯醚和苯乙烯的共聚物。

[0066] 优选的聚环氧化物化合物包括环氧线型酚醛树脂,例如D.E.N.438或D.E.N.439(The Dow Chemical Company的商品);甲酚环氧酚醛树脂,例如可获自Ciba Geigy的QUATREX 3310、3410和3710;得自Momentive的Epon 164;三环氧化合物,例如得自Ciba Geigy的TACTIX 742;环氧化的双酚A线型酚醛树脂,双环戊二烯苯酚环氧线型酚醛树脂;四苯酚乙烷的缩水甘油基醚;双酚-A的二缩水甘油基醚;双酚-F的二缩水甘油基醚;和氢醌的二缩水甘油基醚。

[0067] 在一个实施方式中,最优选的环氧化合物为环氧线型酚醛树脂(其有时被称为环氧化的线型酚醛树脂,旨在囊括环氧苯酚酚醛线型树脂和环氧甲酚线型酚醛树脂两者的术语)。环氧线型酚醛树脂(其包括环氧甲酚线型酚醛树脂)在工业上例如以商品名称D.E.N.(The Dow Chemical Company的商品)以及QUATREX和TACTIX 742(Ciba Geigy的商品)可容易地得到的。

[0068] 以上提到的类型的优选化合物具有150-400且最优选地160-300的环氧当量以及高于500且最优选地700-2500的分子量。

[0069] 可在本发明中使用的聚环氧化物优选地基本上不含(或完全不含)溴原子、且更优选地基本上不含(或完全不含)卤素原子。

[0070] 可在本发明中使用且基本上不含卤素原子的聚环氧化物的一个非限制性实例为

含磷环氧树脂,例如作为含至少两个环氧基团的环氧化合物和反应性含磷化合物(例如3,4,5,6-二苯并-1,2-氧杂磷杂菲-2-氧化物(3,4,5,6-dibenzo-1,2-oxaphosphane-2-oxide,DOP0)或10-(2',5'-二羟基苯基)-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOP0-HQ))的反应产物的那些。

[0071] 本文中所述的组合物(即可固化的含磷的阻燃的环氧树脂组合物、热固性组合物和混杂的组合物)中环氧(树脂)的量是这样的:在环氧的最终配制物中,本文中所述的量的基于本文中所述的通式(I)的化合物的任何任选的含磷环氧、和本文中所述的或对于本领域技术人员已知的量的任何其它组分使得所述组合物的总的磷含量为1重量百分比到约5重量百分比、更特别地约2-约3.5重量百分比。因此,本领域技术人员将配制环氧的量使其与这样的其它组分是相称的,从而具有如上所述的总的磷含量。

[0072] 最终组合物中这样的含磷环氧的量可在10-90份、优选地20-80份、和最优选地30-50份变化,基于100份环氧树脂。

[0073] 本文中所述的环氧树脂的量在一个非限制性的实施方式中可等于本文中所述的热塑性组合物中的热塑性树脂的量、本文中所述的热固性组合物中热固性树脂的量、和本文中所述的混杂的组合物中的树脂的加和量。

[0074] 在本文中所述的可固化的环氧树脂组合物中可用作使本文中的环氧树脂固化的化合物的本文中所述的通式(I)的化合物的阻燃有效量将取决于使用的特定环氧树脂和特定化合物以及如本领域技术人员已知的特定加工参数而变化。在一个非限制性的实施方式中,可用于使所述环氧树脂固化的本文中所述的通式(I)的化合物的阻燃有效量相对于100份的环氧树脂为约10-约150重量份、更特别地相对于100份的环氧树脂为约30-约100重量份、和最特别地相对于100份的环氧树脂为约50-约70重量份。为了提供足够的阻燃性,本文中的组合物将包含最终组合物中的1%-约5%的磷。在一个实施方式中,本文中所述的通式(I)的化合物的上述量可在本文中所述的环氧树脂组合物、热固性组合物和混杂的组合物的任一种中使用的本文中所述的通式(I)的化合物的量。

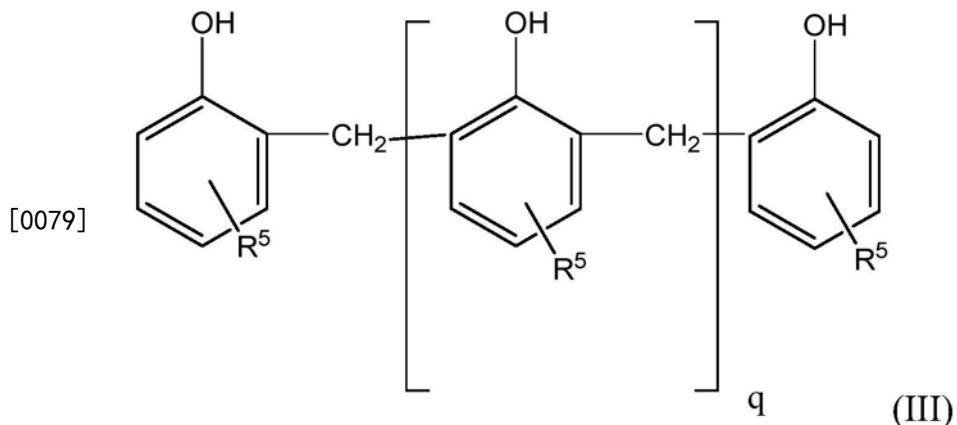
[0075] 如上所述,含磷的阻燃的环氧树脂组合物可通过将(i)本文中所述的通式(I)的化合物、(ii)至少一种可交联的环氧化合物、和任选的(iii)至少一种共交联剂、以及本文中所述的其它任选组分的任一种共混而形成;或者在另一实施方式中,含磷的阻燃的环氧树脂组合物可通过将(i)基于本文中所述的通式(I)的化合物的环氧化的化合物、至少一种可交联的含磷环氧化合物、和(iii)至少一种共交联剂、以及本文中所述的其它任选组分的任一种共混而形成。所述含磷的阻燃的环氧树脂组合物可任选地包括除了以上(ii)中的可交联的含磷环氧化合物之外的至少一种可交联的环氧树脂。在本文中的一个实施方式中,将认识到,可交联的含磷环氧化合物中的术语“可交联的”被理解为具有多于2个环氧官能团的含磷环氧化合物,如本领域技术人员将认识到的。

[0076] 在其中存在环氧树脂的以上组合物的任一种的情况下,还可任选地使用任意数量的共交联剂(即除了本文中所述的通式(I)的磷化合物之外)。可任选地与根据本发明的含磷环氧化合物以组合的方式存在的合适的共交联剂包括例如本领域技术人员已知的多官能的共交联剂。

[0077] 所述共交联剂包括例如,具有1,500-50,000范围内的分子量( $M_w$ )和大于15百分比的酸酐含量的苯乙烯和马来酐的共聚物。这些材料的商品实例包括可获自Elf At'Chem

S.A的SMA 1000、SMA 2000和SMA 3000和SMA 4000,它们分别具有1:1、2:1、3:1和4:1的苯乙烯-马来酐比率并且具有6,000-15,000范围内的分子量。

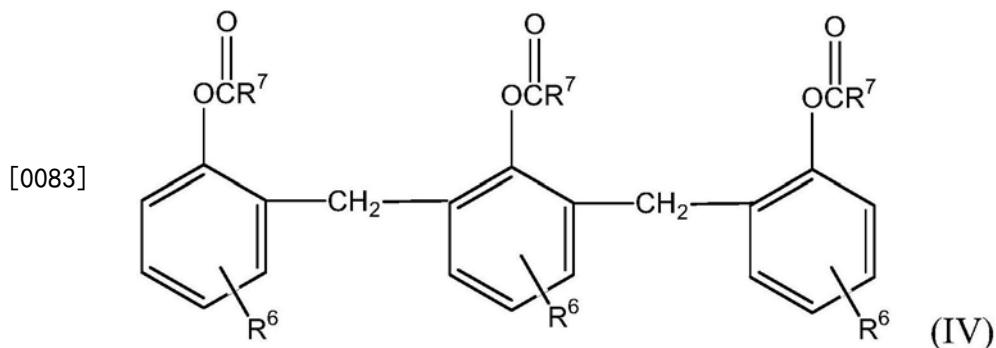
[0078] 可在本发明中使用的其它优选的共交联剂包括含羟基的化合物,例如由下式(III)表示的那些:



[0080] 其中“R<sup>5</sup>”为氢或具有1-20、优选地1-10、和更优选地1-5个碳原子的烷基且“q”为0-20、优选地1-10、和更优选地2-5的整数。

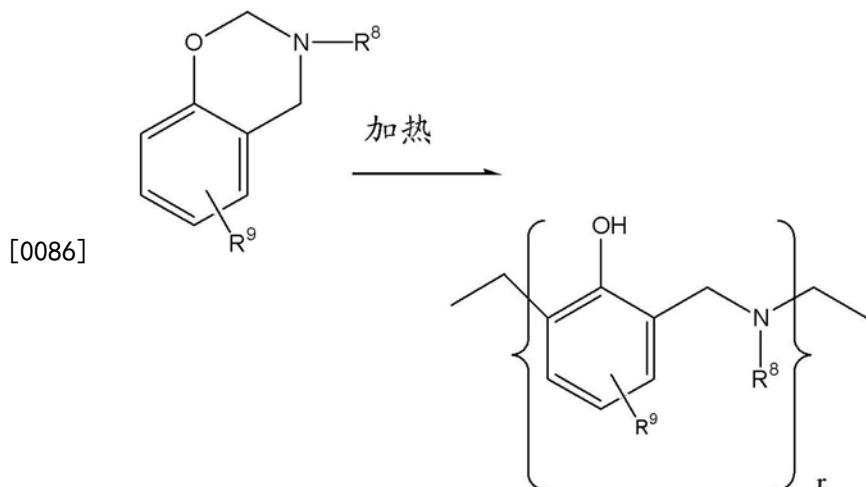
[0081] 具有上式(III)的市售的产品包括,例如,PERSTORP 85.36.28,其为由苯酚和甲醛获得的具有103°C的平均梅特勒(Mettler)软化点、在150°C的熔体粘度=1.2Pas和6-7的官能度的酚醛树脂。另一个实例包括SD1708(来自Momentive):在150°C下的粘度,2200-3800cps,软化点:110°C;HRJ13399(来自SI Group):比重1.20,软化点:90-105°C;HRJ12952(来自SI Group):比重1.25,软化点:97-107°C;FRJ425(来自SI Group):比重1.24,软化点:112-118°C;BRJ 473液体(来自SI Group):比重1.10,布鲁克菲尔德(Brookfield)粘度:1000-4500cps。

[0082] 在本文中所述的组合物中适合的共交联剂的一个实例为具有通式(IV)的活性酯酚醛树脂:



[0084] 其中R<sup>6</sup>为氢、1-10个碳原子的脂族部分、或者苯基或取代苯基;R<sup>7</sup>为1-4个碳原子的脂族部分、或者苯基或取代苯基。该类型的工业固化体系的一个实例为可获自日本DIC corporation的EPICLON HPC-8000-65T。

[0085] 适合作为共交联剂的其它的酚类官能的材料包括在加热时形成具有至少2的官能度的酚类交联剂的化合物。这些化合物的一些实例为包含苯并噁嗪基团的化合物。在加热时形成酚类交联剂的化合物的实例包括通过加热苯并噁嗪获得的酚类物种,例如,如以下化学方程式中所说明的:



[0087] 其中“r”大于1且优选为至多约100,000;和其中“R<sup>8</sup>”和“R<sup>9</sup>”可独立地且分别地为相同或不同的氢、1-约10个碳原子的烯丙基(烷基)例如甲基、6-20个碳原子的芳族基团例如苯基、或4-20个碳原子的脂环族基团例如环己烷。

[0088] 以上化合物的实例还包括酚酞的苯并噁唑、双酚-A的苯并噁唑、双酚-F的苯并噁唑、苯酚线型酚醛的苯并噁唑、及其混合物。这些化合物以及式(III)和/或(IV)的混合物还可在本发明中使用。来自Huntsman的工业苯并噁唑的非限制性实例包括诸如以下的实例：双酚A苯并噁唑(MT35600)；双酚F苯并噁唑(MT35700)；酚酞苯并噁唑(MT35800)；硫代二酚苯并噁唑(MT35900)，和双环戊二烯苯并噁唑(MT36000)。

[0089] 当在本发明中使用共交联剂时，共交联剂以用于使热固性树脂例如环氧树脂固化所需的化学计量量的小于50百分比、和更优选地以用于使热固性树脂例如环氧树脂固化的量的小于约40%、和最优选地以用于使热固性树脂例如环氧树脂固化所需的量的小于约35%的交联用量存在。

[0090] 本文中所述的本发明的可固化的组合物的任一种可包括固化催化剂。在本发明中可用的合适的固化催化剂材料(催化剂)的实例包括包含胺、膦、铵、𬭸、砷、锍或锍部分的化合物、或者它们的混合物。特别优选的催化剂为杂环的含氮化合物。

[0091] 催化剂(如与共交联剂相区别的)优选地平均包含每个分子不超过约1个活性氢部分。活性氢部分包括与胺基团、酚羟基、或羧酸基团成键的氢原子。例如，催化剂中的胺和膦部分优选为叔胺或膦部分；且铵和𬭸部分优选为季铵和𬭸部分。

[0092] 在可作为催化剂使用的优选的叔胺中的是具有开链或环状结构的使所有的胺氢被合适的取代基例如烃基自由基、优选地脂族、脂环族或芳族自由基取代的那些单-或多胺。

[0093] 这些胺的实例尤其包括1,8-二氮杂双环(5.4.0)十一碳-7-烯(DBU)、甲基二乙醇胺、三乙胺、三丁胺、二甲基苄基胺、三苯基胺、三环己基胺、吡啶和喹啉。优选的胺为三烷基、三环烷基和三芳基胺(例如三乙胺、三苯基胺、三-(2,3-二甲基环己基)胺)，和烷基二烷醇胺(例如甲基二乙醇胺)，和三烷醇胺(例如三乙醇胺)。弱的叔胺例如在水溶液中以1M浓度的水溶液得到pH小于10的胺是特别优选的。特别优选的叔胺催化剂为苄基二甲基胺和三-(二甲基氨基甲基)苯酚。

[0094] 在本文中可采用的合适的杂环的含氮催化剂的实例包括杂环的仲和叔胺或含氮的催化剂,其包括例如咪唑、苯并咪唑、咪唑烷、咪唑啉、噁唑、吡咯、噻唑、吡啶、吗啉、哒嗪、嘧啶、吡咯烷、吡唑、喹噁啉、喹唑啉、酞嗪(phthalazine)、喹啉、嘌呤、吲唑、吲哚、吩嗪、吩吡嗪、吩噻嗪、吡咯啉、二氢吲哚、哌啶、哌嗪、以及它们的组合。特别优选的是,烷基-取代咪唑;2,5-氯-4-乙基咪唑;和苯基-取代咪唑,及其混合物。甚至更优选的是,N-甲基咪唑;2-甲基咪唑;2-乙基-4-甲基咪唑;1,2-二甲基咪唑;2-甲基咪唑,及其混合物。尤其优选的是,2-苯基咪唑。

[0095] 所使用的固化催化剂的量取决于催化剂的分子量、催化剂的活性、和期望所述聚合进行的速度。通常,固化催化剂以0.01份/100份树脂(p.h.r.)到约1.0p.h.r.、更特别地约0.01p.h.r.-约0.5p.h.r.、和最特别地约0.1p.h.r.-约0.5p.h.r的量使用。在本文中的一个实施方式中,将认识到,树脂的份数相对于本文中所述的可固化的环氧树脂份数,即除了催化剂之外的可固化的组合物的总量(环氧树脂+本文中所述的通式(I)的化合物和除了固化催化剂之外存在的任何其它组分的总克数=100%,则取其100克等于100份树脂);将催化剂按以上范围加入到该100份总重量中。

[0096] 优选地,路易斯酸还在本文中所述的本发明的可固化的环氧树脂组合物的任一种中使用,当所述催化剂具体为杂环的含氮化合物时尤其如此。

[0097] 在本发明中可用的路易斯酸包括例如,锌、锡、钛、钴、锰、铁、硅、铝和硼的卤化物、氧化物、氢氧化物和烷氧化物的一种或者两种或更多种的混合物,例如硼的路易斯酸和硼的路易斯酸的酸酐,例如硼酸、偏硼酸、任选取代的硼氧烷(环硼氧烷,boroxine)(例如三甲氧基硼氧烷)、任选取代的硼氧化物、烷基硼酸盐、硼卤化物、锌卤化物(例如氯化锌)和趋于具有相对弱的共轭碱的其它路易斯酸。优选地,所述路易斯酸为硼的路易斯酸或硼的路易斯酸的酸酐,例如硼酸、偏硼酸、任选取代的硼氧烷(例如三甲氧基硼氧烷、三甲基硼氧烷或三乙基硼氧烷)、任选取代的硼氧化物、或烷基硼酸盐。最优选的路易斯酸为硼酸。这些路易斯酸当与以上所述及的杂环的含氮化合物组合时在使环氧树脂固化方面是非常有效的。

[0098] 为了制造固化催化剂组合,路易斯酸和胺可在混入到配制物之前或通过与催化剂原位混合而组合。

[0099] 所使用的路易斯酸的量优选地为每摩尔杂环的氮化合物至少0.1摩尔路易斯酸、更优选地为每摩尔杂环的含氮化合物至少0.3摩尔路易斯酸。

[0100] 本发明的可固化的组合物可任选地具有作为固化阻聚剂存在的硼酸和/或马来酸。在该情形中,所述固化剂优选为多胺或多酰胺。固化阻聚剂的量将是本领域技术人员所知晓的。

[0101] 本发明的可固化的组合物还可任选地包含一种或多种另外的阻燃剂添加剂,其包括例如红磷、包封的红磷或者液体或固体含磷化合物(例如,来自Clariant GmbH的“EXOLIT OP 930”、EXOLIT OP 910)和多磷酸铵(例如来自Clariant GmbH的“EXOLIT 700”)、亚磷酸盐或膦腈;含氮的防火剂和/或增效剂,例如三聚氰胺、蜜勒胺、氰尿酸、异氰脲酸和那些含氮化合物的衍生物;卤化的阻燃剂和卤化的环氧树脂(特别是溴化的环氧树脂);增效的含磷-卤素-的化学品或包含有机酸盐的化合物;无机金属水合物(氢氧化物,hydrate),例如Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、三氢氧化铝和氢氧化镁,例如来自德国Martinswerke GmbH的“ZEROGEN 30”,和更优选地三氢氧化铝,例如来自德国Martinswerke GmbH的“MARTINAL TS-610”;含硼化

合物；含锑化合物；二氧化硅，以及它们的组合。

[0102] 当包含磷的另外阻燃剂在本发明的组合物中存在时，含磷阻燃剂优选地以使得环氧树脂组合物的总的磷含量为0.2重量百分比到5重量百分比的量存在。

[0103] 本发明的可固化的组合物还可任选地包含常规类型的其它添加剂，其包括例如稳定剂、其它有机或无机添加剂、颜料、润湿剂、流动改性剂、遮UV光剂和荧光添加剂。这些添加剂可以0-5重量百分比的量存在且优选地以小于3重量百分比的量存在。

[0104] 阻燃的环氧树脂优选地不含溴原子、且更优选地不含卤素原子。

[0105] 上述的组合物可用于制造涂料配制物、包覆物(encapsulation)、复合材料、和胶粘剂、成型物、粘结片(bonding sheet)、和叠层板。可通过工业中公知的技术例如挤拉成型、模塑、包封(encapsulation)或涂覆使用本发明的组合物制造复合材料。作为说明，涂料配制物可包括(i)本文中所述的通式(I)的化合物、(ii)固体环氧树脂、和(iii)硬化剂例如胺或酚硬化剂。硬化剂的量将是本领域技术人员所知晓的。

[0106] 本发明可特别地用来通过工业中公知的技术制造B-阶段的预浸料、叠层体、粘结片和树脂涂覆的铜箔。

[0107] 抗点燃的热固性组合物(热固性组合物)

[0108] 在本发明的另一实施方式中，使用本文中所述的通式(I)的化合物制造含磷的抗点燃的热固性组合物，例如在其中热固性聚合物为除了环氧之外的或不同于环氧的一个非限制性的实施方式中。

[0109] 不含卤素的抗点燃的热固性组合物可通过将(i)本文中所述的通式(I)的化合物和(ii)至少一种热固性体系共混而获得。热固性体系的实例为环氧、聚氨酯、聚异氰酸酯、含苯并噁嗪环的化合物、含双或三键的不饱和的树脂体系、聚氰酸酯、双马来酰亚胺、三嗪、双马来酰亚胺及其混合物。

[0110] 本文中的热固性树脂组合物可包括本文中对于可固化的环氧树脂组合物或混杂的组合物描述的组分的任一种和/或这样的组分的量的范围，且反之亦然，对于热固性树脂组合物，即本文中所述的热固性组合物的组分的任一种和/或所述组分的量可在本文中所述的环氧组合物或混杂的组合物的任一种中使用。

[0111] 在本文中的一个实施方式中，提供包含本文中所述的组合物的任一种的制品。在一个实施方式中，本文中的制品可在无铅焊接应用和电子器件例如印刷电路板应用中使用。具体地，所述制品可为预浸料和/或叠层体。在一个具体的实施方式中，提供包含本文中所述的组合物的任意一种或多种的叠层体和/或预浸料。在一个另外的实施方式中，本文中提供印刷电路板、任选的多层印刷电路板，其包括一种或多种预浸料和/或叠层体(未固化的、部分固化的或完全固化的)，其中所述预浸料和/或叠层体包括本文中所述的组合物的任意一种或多种。在一个实施方式中，提供包括预浸料和/或叠层体的印刷电路板，其中所述预浸料和/或叠层体包括本文中所述的组合物的任意一种。

[0112] 如本文中使用的部分固化可包括达不到完全固化的任何水平的固化，并且取决于具体材料和制造条件以及期望的最终使用应用将大为不同。在一个具体的实施方式中，本文中的制品可进一步包括铜箔。在一个实施方式中，所述制品可包括印刷电路板。在一个实施方式中，提供包括本发明的预浸料和/或叠层体的FR-4叠层体。在一种更具体的实施方式中，提供包括FR-4叠层体的印刷电路板，其中所述FR-4叠层体包括本发明的预浸料或叠层

体。

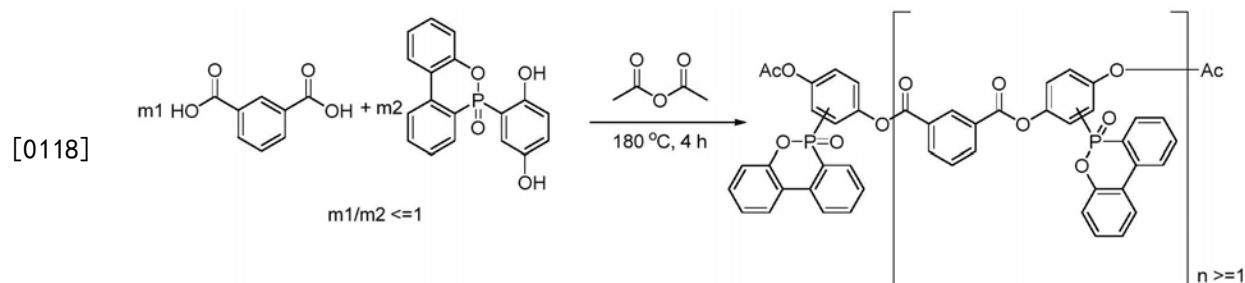
[0113] 在本文中的一个实施方式中,提供用于制造包含本文中所述的组合物的任一种的叠层体的工艺,该工艺包括将各自的组合物浸渍到填料材料例如玻璃纤维垫中以形成预浸料,随后将所述预浸料在升高的温度和/或压力下加工以促进部分固化直至B-阶段和然后使所述预浸料的两个或更多个进行叠层以形成所述叠层体。在一个实施方式中,所述叠层体和/或预浸料可在本文中所述的应用例如印刷电路板中使用。

[0114] 本文中提供(实现),本文中所述的组合物的任一种可用于制造预浸料和/或叠层体,其具有叠层体性质和热稳定性的良好平衡,例如高T<sub>g</sub>(即高于130°C)、330°C和更高的T<sub>d</sub>、5分钟和更长的t<sub>288</sub>、V-0的阻燃性等级、良好的韧性、和对铜箔良好的粘附性的一个或多个。近年来,T<sub>d</sub>已经成为最重要的参数之一,因为工业正在转变为无铅焊料(其在比传统的含铅焊料高的温度下熔融)。

[0115] 在本文中的一个实施方式中,本文中所述的组合物可在其它应用例如电子元件的包封剂、保护性涂层、结构胶粘剂、结构和/或装饰复合材料中以取决于特定应用而认为需要的量使用。

[0116] 在本文中又一实施方式中,提供用于制造热固性树脂例如环氧树脂用的活性酯固化剂的方法。

[0117] 在本文中的一个非限制性的实施方式中,本文中所述的通式(I)的化合物的活性酯固化剂的制造方法可包括以下通用反应机理:



[0119] 其中Ac=乙酰基部分

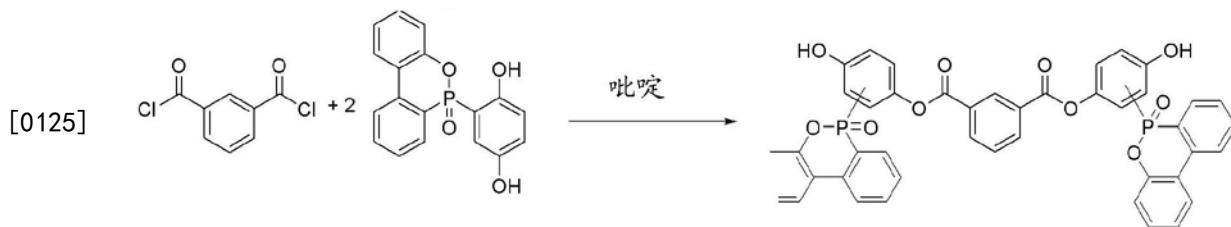
[0120] 该反应不需要使用任何另外的溶剂。乙酸酐既是溶剂又是反应试剂。其以相对于DOP0-HQ的1-10摩尔过量、和最优选地2-5摩尔过量使用。所述反应在170°C-260°C、和最优选地190°C-200°C进行1-16小时、和最优选地5-8小时的时期。

[0121] 在下面的实施例中描述用于制造热固性树脂用的活性酯固化剂的其它非限制性实施方式。

[0122] 尽管参考某些实施方式已经对本发明进行描述,但是本领域技术人员将认识到,对于其要素可做出多个改变并且可用等同物进行替代而不偏离本发明的范围。另外,可做出很多变更以使具体情景或材料适应本发明的教导而不偏离其实质范围。因此,希望本发明不限于作为用于实施本发明而联想到的最佳模式公开的具体实施方式,而是本发明将包括落在所附权利要求书的范围之内的所有实施方式。

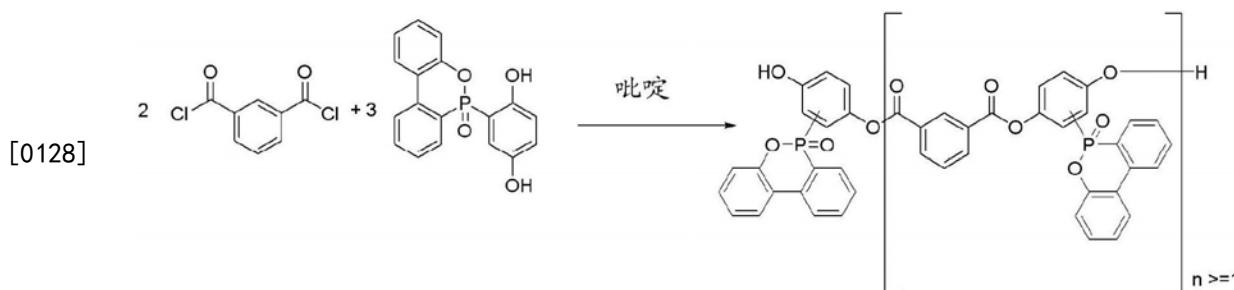
[0123] 实施例

[0124] 实施例1:DOP0-HQ的间苯二甲酰酯的合成



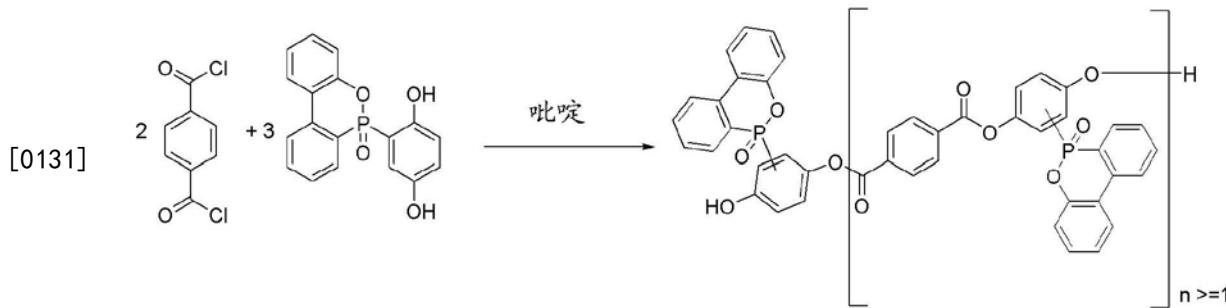
[0126] 将DOP0-HQ (3.2g, 10mmol) 和吡啶 (0.8g, 10mmol) 在50mL的丙酮/二𫫇烷中混合在一起。滴加在20mL丙酮中的间苯二甲酰氯 (1.0g, 5mmol)。将悬浮液加热到回流温度，且形成均匀溶液。在4h之后，在真空下除去溶剂。将余留的白色固体用水洗涤且将其在真空下干燥。最终产物为白色固体。 $^1\text{H}$  NMR (300MHz, 丙酮-d<sub>6</sub>, ppm) δ 8.69–6.90 (m, 26H)。 $^{31}\text{P}$  NMR (121MHz, 丙酮-d<sub>6</sub>, ppm) δ 28。HPLC表明DOP0-HQ的间苯二甲酰酯74%、其它更高的低聚物18%、低分子量的化合物8%。

[0127] 实施例2:低聚DOP0-HQ-间苯二甲酰-酯的合成



[0129] DOP0-HQ-间苯二甲酰-酯(五聚物混合物): 将DOP0-HQ (71.9g, 221.6mmol) 和吡啶 (25mL, 310.5mmol) 在200mL氯仿中混合在一起。滴加在50mL氯仿中的间苯二甲酰氯 (30.0g, 147.8mmol)。将悬浮液加热到回流温度，且形成均匀溶液。在3h之后，将所述溶液冷却到室温且将其用0.5M HCl水溶液和饱和盐水洗涤。收集有机层并且将其在硫酸钠上面进行干燥。在真空下除去溶剂。最终产物为白色固体。 $^1\text{H}$  NMR (300MHz, 氯仿-d, ppm) δ 9.00–6.78 (多重H)。 $^{31}\text{P}$  NMR (121MHz, 氯仿-d, ppm) δ 32.5–34, 多重峰18–19。HPLC表明三聚物12%、五聚物17%、七聚物和其它更高的低聚物66%。

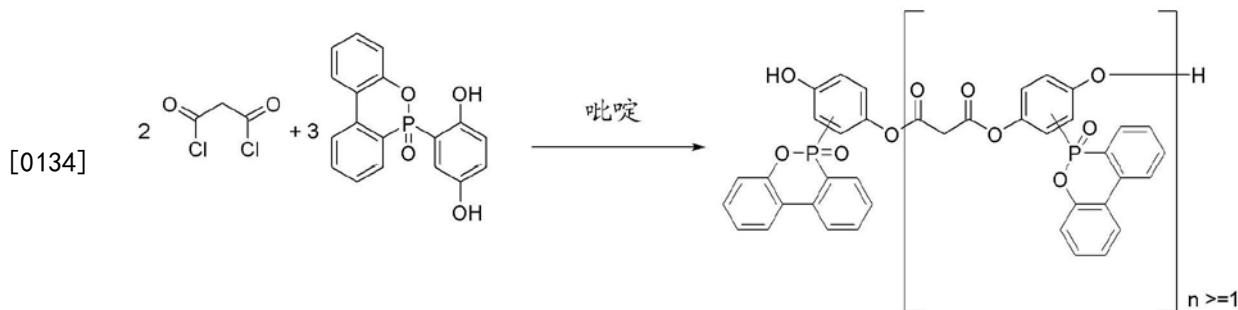
[0130] 实施例3:低聚DOP0-HQ-对苯二甲酰-酯的合成



[0132] 将DOP0-HQ (4.8g, 15.0mmol) 和吡啶 (2.0mL, 24.6mmol) 在50mL氯仿中混合在一起。滴加在20mL氯仿中的对苯二甲酰氯 (2.0g, 9.8mmol)。将悬浮液加热到回流温度3h。滤出不溶解的固体，且将溶液用0.5M的HCl水溶液和饱和盐水洗涤。收集有机层且将其在硫酸钠上面进行干燥。在真空下除去溶剂。最终产物为白色固体。 $^1\text{H}$  NMR (300MHz, 氯仿-d, ppm) δ 9.00–6.78 (多重H)。 $^{31}\text{P}$  NMR (121MHz, 氯仿-d, ppm) δ 32.5–34, 18–19。HPLC表明三聚物7.2%、

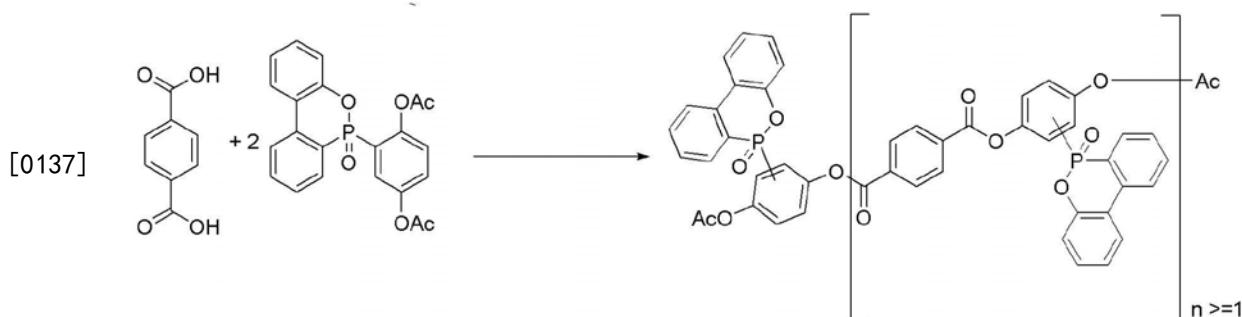
五聚物29%、七聚物和其它更高的低聚物60%。

[0133] 实施例4:低聚DOP0-HQ-丙二酰-酯的合成



[0135] DOP0-HQ-丙二酰-酯:将DOP0-HQ (6.9g, 21.3mmol) 和吡啶 (2.5mL, 28.4mmol) 在50mL氯仿中混合在一起。滴加在20mL氯仿中的丙二酰氯 (2.0g, 14.2mmol)。将悬浮液加热到回流温度6h。滤出不溶解的固体，且将深绿色溶液用0.5M的HCl水溶液和盐水洗涤。收集有机层并且将其在硫酸钠上面干燥。在真空下除去溶剂。最终产物为黄色泡沫。 $^{31}\text{P}$  NMR (121MHz, 氯仿-d, ppm)  $\delta$  32–33, 20。HPLC表明三聚物27%、五聚物14%、七聚物和其它更高的低聚物47%。

[0136] 实施例5低聚DOP0-HQ-对苯二甲酰-酯的合成



[0138] 向装备有机械搅拌器和氮气进口的100ml的4-颈烧瓶加入DOP0-HD-二乙酸酯 (10g, 0.0245mol) 并且将其加热到170 °C直至完全熔融。加入对苯二甲酸 (2.03g, 0.012mol) ,并且将混合物搅拌1小时的时期。然后将温度提高到190 °C持续1.5h。随着反应的继续,所述混合物变得更粘。在整个反应期间,使强的氮气流在反应混合物上方通过烧瓶以将形成的乙酸从反应区驱逐出。将所得的非常粘的热的液体迅速地倾倒到铝板上以避免在烧瓶中凝固。以定量的产率获得固体浅棕色产物。

[0139] 所述产物由式 (I) 的含磷的低聚对苯二甲酸酯组成。所述产物包含7.6%的DOP0-HQ-单乙酸酯和DOP0-HQ-乙酸酯-对苯二甲酸酯、13%的未反应的DOP0-HQ-二乙酸酯、和78.4%的具有主要级分为三聚物、五聚物和七聚物的低聚物 (HPLC面积%)。所述产物包含7.2重量%的磷。所述产物的主要成分借助LC-MS进行确认 (表1)。

[0140] LC-MS分析在装备有PDA 200–450nm UV检测器的Dionex,UHPLC,Ultimate 3000上进行。所使用的柱子为Phenomenex,Kinetex,Phenyl-Hexyl1100A,250x 4.6mm,5 $\mu$ 。

[0141] LC-MS条件:0.7ml/分钟,  $\lambda$ =210nm,洗脱剂A-水0.055FA,洗脱剂B-CAN 0.05%FA。

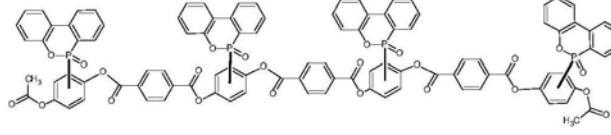
[0142]

时间 (分钟)	洗脱剂A%	洗脱剂B%
0	90	10

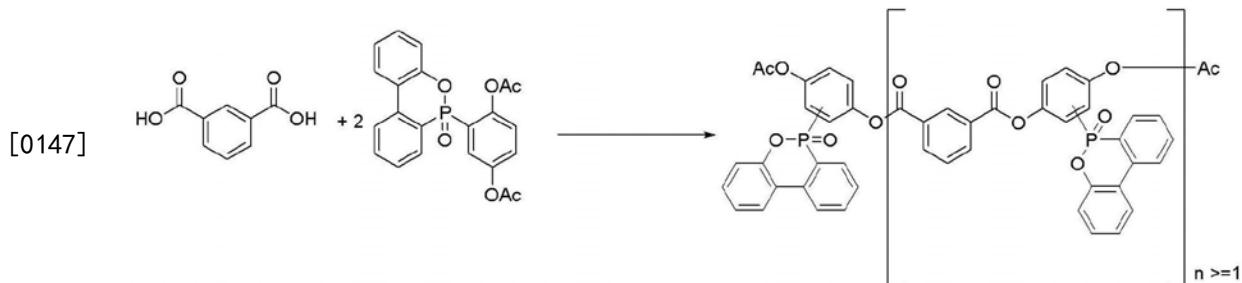
3	90	10
30	10	90
35	10	90
37	90	10
40	90	10

[0143] 表1:实施例5的色谱峰的LC-MS (Q-TOF ESI<sup>+</sup>) 解析

保留时间 (分钟)	面积%	Mw	化学结构
1.02	0.06	366.066	
1.28	4.8	514.082	
1.35	9.6	408.076	
3.35	2.4	820.126	
4.60 5.40	47.7	862.137	
7.70	17.8	1316.198	

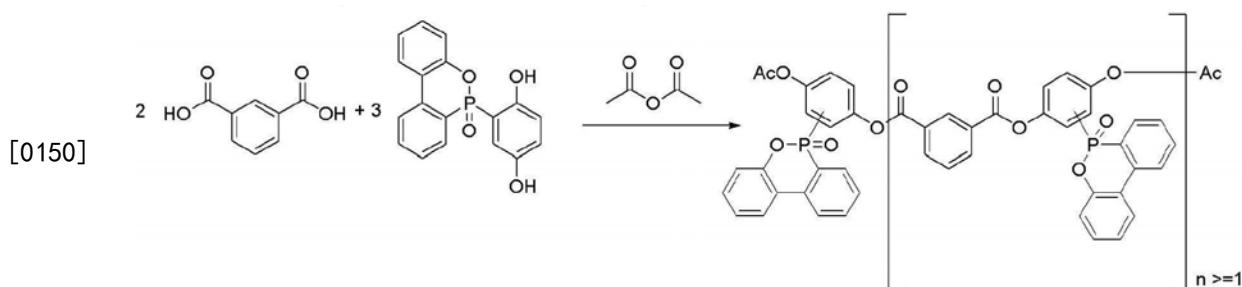
[0145]	10.10	7.4	1770.258	
--------	-------	-----	----------	--

[0146] 实施例6:低聚DOPO-HQ-间苯二甲酰-酯的合成



[0148] 向装备有机械搅拌器、温度计和氮气进口的250ml的4-颈烧瓶加入DOPO-HD-二乙酸酯(100g,0.245mol)并且将反应内容物在搅拌的情况下加热到170℃直至完全熔融。在整个过程期间使氮气通过所述烧瓶。加入间苯二甲酸(20.34g,0.12mol)并且将反应混合物在190℃下加热另外1h和在200℃下加热3h。此刻,施加真空以更高效地从反应区除去形成的乙酸,由此加快缩聚。所述混合物变得更粘。为此将真空从约30mm Hg逐渐提高到1mm Hg。将所得的非常粘的产物倾倒到铝板上。几乎立即发生凝固。所述产物由式(I)的含磷的低聚间苯二甲酸酯组成。将最终的固体产物研磨并且将其在137℃下在真空下进行干燥以除去残留的乙酸。TGA:1% 229℃,5% 322℃,10% 374℃。所述产物包含7.2重量%的磷并且在MEK(甲乙酮)中是完全可溶解的。

[0149] 实施例7:低聚DOPO-HQ-间苯二甲酰-酯的合成



[0151] 向装备有机械搅拌器、温度计和氮气进口的1L的4-颈烧瓶加入DOPO-HQ(293.9g,0.9mol)和乙酸酐(367.2g,3.6mol)。初始的浆料在140℃下在30分钟之后变成透明的,并且将溶液在回流下进一步加热另外2h。通过HPLC分析确认DOPO-HQ-二乙酸酯的形成。然后加入间苯二甲酸(100g,0.6mol)并且将反应混合物加热到200℃。此刻,施加真空以更高效地从反应区除去过量的乙酸酐和形成的乙酸,由此加快缩聚。将温度在3h的时期内逐渐提高到250℃。在此期间,为此目的将真空从约30毫巴逐渐提高到1毫巴。将所得的非常粘的液体产物倾倒到铝板上。在所述产物冷却时几乎立即发生凝固。以定量产率获得的最终固体产物具有浅棕色并且包含3.3%的DOPO-HQ单乙酸酯和DOPO-HQ-乙酸酯-间苯二甲酸酯、13%的未反应的DOPO-HQ-二乙酸酯、和83.1%的具有主要级分为三聚物、五聚物和七聚物的低

聚物 (HPLC 面积 %)。所述产物的成分的大部分通过 LC-MS 进行确认 (表 2)。TGA: 1% 304 °C, 2% 334 °C, 5% 365 °C, 10% 400 °C。产物中的磷含量为 6.8%。在真空下干燥的产物中乙酸的总含量为约 0.25% (GC 顶空 (head-space))。所述产物在 MEK 中具有优异的溶解性。高至 60% 的实施例 7 的低聚 DOP0-HQ-间苯二甲酸酯在 55 °C 的 MEK 中溶解。在冷却到室温时未观察到沉淀。

[0152] 实施例 8: 使用乙酸钾催化剂的低聚 DOP0-HQ-间苯二甲酰-酯的合成

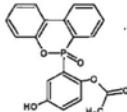
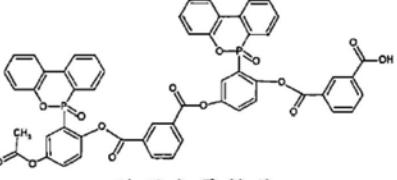
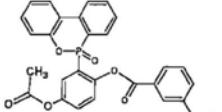
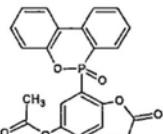
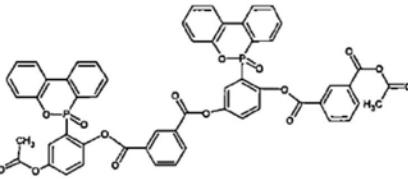
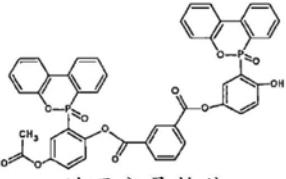
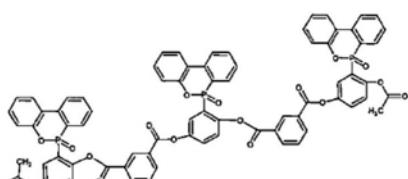
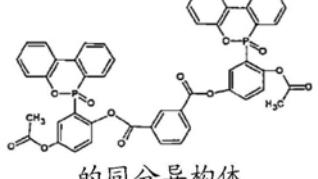
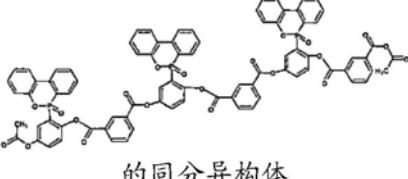
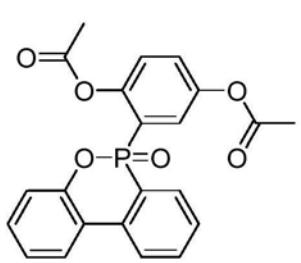
[0153] 使用催化剂例如乙酸钾或乙酸钠使得能够实现与在没有催化剂的情况下相同的结果,但是使用对放大生产 (scale-up) 更适合的较温和的条件例如较低的温度和较高的真空 (30 毫巴,而不是 1 毫巴)。

[0154] 向装备有机械搅拌器、温度计和氮气进口的 1L 的 4-颈烧瓶加入 DOP0-HQ (293.9g, 0.9mol) 和乙酸酐 (367.2g, 3.6mol)。初始的浆料在 140 °C 下在 30 分钟之后变成透明的,并且将溶液在回流下进一步加热另外 2h。然后加入间苯二甲酸 (100g, 0.6mol) 和 0.04g 乙酸钾并且将反应混合物加热到 220 °C。此刻,施加真空以更高效地从反应区除去过量的乙酸酐和形成的乙酸,由此加快缩聚。将温度提高到 230 °C。在此期间,真空为 30 毫巴。将所得的非常粘的液体产物倾倒到铝板上。以定量产率获得的最终固体产物具有浅棕色并且包含 4% 的 DOP0-HQ 单乙酸酯和 DOP0-HQ-乙酸酯-间苯二甲酸酯、10% 的未反应的 DOP0-HQ-二乙酸酯、和 86% 的具有主要级分为三聚物、五聚物和七聚物的低聚物 (HPLC 面积 %)。所述产物中的磷含量为 6.8%。

[0155] 实施例 9: 以 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂-菲-10-氧化物 (DOP0) 和苯醌开始 (作为原料) 的低聚 DOP0-HQ-间苯二甲酰-酯的合成

[0156] 向装备有机械搅拌器、温度计和氮气进口的 0.25L 的 4-颈烧瓶加入 DOP0 (21.6g, 0.1mol)、苯醌 (10.3g, 0.095mol) 和二甲氧基乙烷 (50ml)。将烧瓶加热回流并且将其在该温度下维持 3h 以获得在所述溶剂中的 DOP0-HQ 的浆料。随后,引入乙酸酐 (30.6g, 0.3mol),接着加热到 140 °C。在加热期间蒸馏掉二甲氧基乙烷。初始的浆料在 140 °C 下在 30 分钟之后变成透明的,并且将溶液在回流下进一步加热另外 2h。然后,加入间苯二甲酸 (10g, 0.06mol) 和 0.01g 乙酸钾并且将反应混合物加热到 220 °C。此刻,施加 30 毫巴的真空以更高效地从反应区除去过量的乙酸酐和形成的乙酸。将所得的非常粘的液体产物倾倒到铝板上。以定量产率获得的最终固体产物具有棕色并且包含 3% 的 DOP0-HQ 单乙酸酯和 DOP0-HQ-乙酸酯-间苯二甲酸酯、6% 的未反应的 DOP0-HQ-二乙酸酯、和 91% 的低聚物 (HPLC 面积 %)。所述产物中的磷含量为 6.7%。

[0157] 表 2. 实施例 7 的色谱峰的 LC-MS (Q-TOF ESI+) 解析

保留时间 (分钟)	Mw	化学结构	保留时间 (分钟)	Mw	化学结构
[0158]	1.02	366 	4.26 4.55	968 	的同分异构体
	1.16 2.61	514  的同分异构体			
[0159]	1.35	408 	5.17 5.88 6.19 6.37	1010 	的同分异构体
	2.80 4.51	820  的同分异构体	7.82 8.00 8.31	1316 	的同分异构体
	3.92 4.99	862  的同分异构体	8.80 9.00 9.40	1464 	的同分异构体
[0160]	对比例1:DOP0-HQ-二乙酸酯的合成				
[0161]					

[0162] DOP0-HQ-二乙酸酯:由DOP0-HQ和乙酸酐合成DOP0-HQ-二乙酸酯。该产物在MEK中具有非常有限的溶解度。

[0163] 实施例10:使用本发明固化剂的小规模(small scale)的环氧固化实验

[0164] 在小规模下将实施例1-4和8中制备的DOP0-HQ-衍生物的样品与环氧和线型酚醛树脂组合并且使其固化(所有的材料信息在表4中列出)。使用1:1比率的DEN438:EPON164、作为共固化剂的SD1708和0.2重量%的作为催化剂的2-甲基咪唑使样品固化。总P%为2.4-2.7%。使环氧在165-195°C固化2小时并且在180-210°C后固化1小时。使用DSC和TGA研究所述样品的热稳定性。为了制作用于Dk和Df测量的清漆铸件,将组合物A与1:1比率的DEN438:EPON164、共固化剂SD1708和催化剂2-甲基咪唑进行共混。使用样品-环氧共混物将10" x 10"的铝箔单面涂覆。在涂覆之后将所述箔进行空气干燥,随后在165°C下进行“B”-阶段化(3' 50")。将环氧从所述箔剥离,随后使其成型且在200°C下固化2-3小时和在210-220°C下后固化1小时。结果列在表3:

[0165] 表3:小规模固化实验的组成、Tg、TGA和电性质

化合物	组成(重量%)			T <sub>g</sub> , °C	在重量 98%/95%/90%下 的温度, °C	Dk/Df (1 GHz)
	EPON164	DEN438	SD1708			
[0166]	实施例 1	30.3	24.8	11.0	176	357 / 394 / 409
	实施例 2	29.6	24.3	10.2	173	341 / 390 / 407
	实施例 3	29.6	24.3	10.2	179	321 / 371 / 400
	实施例 4	29.5	24.1	10.7	178	324 / 383 / 406
	实施例 8	29.0	23.7	10.3	175	344 / 382 / 401
	对比例 1	29.7	24.3	10.0	161	358 / 389 / 405

[0167] 实施例11:使用DOP0-HQ-衍生物的叠层体的制作

[0168] 考察实施例2中合成的组合物A作为用于环氧叠层体应用的共固化剂。将组合物A与酚醛树脂一起用于使多官能的环氧树脂DEN 438和EPON 164固化。所有的材料信息列在表4中。通过加入MEK/Dowanol (80/20) 溶剂混合物将固体含量维持在66.67%。由此制备具有2.7%的磷含量的清漆配制物,并且组成含量列在表5中。

[0169] 表4:材料

商品名称(制造商)	概述	功能
SD-1708 (购自 Momentive)	酚类线型酚醛树脂	固化剂
DEN 438 (购自 Dow Chemicals)	苯酚线型酚醛环氧树脂	环氧树脂
EPON 164 (购自 Momentive)	甲酚酚醛环氧树脂	环氧树脂
甲乙酮(购自 Fluka)	丁-2-酮	溶剂
Dowanol (购自 Fluka)	1-甲氧基 2-丙醇	溶剂
二甲基甲酰胺(购自 Fluka)	N,N-二甲基甲酰胺	溶剂
2-MI (购自 Air Products)	2-甲基咪唑	催化剂
玻璃布(购自 BGF Industries)	E-玻璃	增强剂
铜箔(购自 Gould Electronics)	JTC, 1.0 oz./ft <sup>2</sup>	在温热环境中和对于精确蚀刻行为等的抗氧化性

[0171] 表5:实施例11的环氧树脂叠层体配制物

DEN 438 (重量%)	EPON 164 (重量%)	组合物 A (重量%)	SD-1708 (重量%)	2-mI (重量%)
24.30	29.70	35.84	10.15	0.02

[0173] 通过加入小增量的2-甲基咪唑(2-mI)溶液(在DMF中20重量%固体的溶液)小心地控制催化剂的加入以实现根据IPC-TM-650测试2.3.18的在171°C的270秒的最佳清漆凝胶时间。

[0174] 将玻璃织物(17英寸X 36英寸)连续地通过容纳所述清漆的槽且通过挤压辊,使得获得均匀的涂层。涂覆的织物部段(section)在通风柜中悬挂过夜以使溶剂慢慢蒸发。预浸料通过如下制成:将树脂涂覆的玻璃织物在160°C的预热空气循环的烘箱中干燥4' 30"(四分三十秒),其得到小于20.0%的树脂流(flow)。而且,将树脂含量控制在50-55%以内(over),其通过玻璃织物和预浸料之间的重量差测定。预浸料凝胶时间是通过经由将预浸料在拉锁包中压碎所收集的易熔的热塑性树脂而测定的。所收集的树脂放置在171°C的热板上并且测定凝胶时间。预浸料的性质示于下表6中:

[0175] 表6:使用如表5中所示的组合物A的预浸料的性质

[0176]

如表5中所示的组合物A的配制物	IPC-TM-650No.	值
树脂含量(重量%)	2.3.16.2	50-55
清漆凝胶时间(秒)	2.3.18	270
预浸料凝胶时间(秒)	2.3.18	81
树脂流动(%)	2.3.17	<20

[0177] 将有25mm直径的4个预浸料的圆形堆积体放置在一次性铝(A1)板之间以通过在AR2000ex流变计中将所述树脂以5°C/分钟电加热到200°C来研究B-阶段的预浸料的流变行为。通过改变温度使在所述预浸料的线性粘弹区域内连续受控的应变条件连同决定在所述树脂中发生的体积变化的法向力控制一起得以维持。

[0178] 基于流变曲线,选择高于179°C的所述叠层体的最终固化温度。基于流变曲线,设计固化循环以获得玻璃布的良好润湿。图1显示在振荡测试模式下随着B-阶段的树脂体系的温度上升的预浸料的复数粘度分布。图2显示B-阶段的树脂体系的储能模量(G')、损耗模量(G")和复数粘度(|η|)的叠加曲线。基于图1和2,设计固化循环以获得玻璃布的良好润湿。10psi的低初始压力在103-105°C(预浸料的复数粘度为大约17560pa·s)下施加并且足以使在多个实验的环氧叠层体的制作期间研究的玻璃织物润湿。随后,在140°C下施加20psi的压力,并且将该压力维持在20psi下直至165°C。在165°C下将所述压力再次升高到50psi并且一旦压机达到175°C就升高到100psi。在175°C下施加100psi的压力并且最后在195°C下施加220psi的压力。

[0179] 最后,将压机恒温维持在220psi和195°C下90分钟。叠层体呈现良好的树脂流动,且最终叠层体的厚度接近于1.3mm(不包括铜)。使用AtlasUL-94燃烧室通过按照ASTM D3801-10标准将叠层体评级为具有7秒的最大燃烧时间的边缘(borderline)V-0(V-0是最可能的等级)。

[0180] 通过在单-悬臂梁模式下以3°C/分钟的斜升速率的动力力学分析(DMA)测定多层叠层体的玻璃化转变温度(Tg)为192°C。复合材料在5重量%损失下的热分解温度为416°C,其通过以10°C/分钟的加热速率在氮气惰性气氛中的热重分析(TGA)测量。

[0181] 将用于高压锅测试(PCT)的四个试样从包含组合物A的环氧叠层体切下并且将其在高压锅中在121°C和15psi下放置30分钟。试片(test coupon)的吸水量为大约0.07~0.14重量%,平均值为约0.1%。三个测试试样未呈现任何起泡(产生气孔,blistering)并

且根据IPC测试标准将其评级为条件(状态)5。一个测试试样呈现起泡并且被评级为条件1。

[0182] 实施例12: 使用DOP0-HQ-衍生物的叠层体的制作

[0183] 考察实施例8中合成的组合物A作为用于环氧树脂叠层体应用的共固化剂。将所述组合物A和酚类线型酚醛树脂一起用于使多官能的环氧树脂DEN438和EPON 164固化。所有的材料信息列在表4中。通过加入MEK/Dowanol (80/20) 溶剂混合物将固体含量维持在65-66%。由此制备具有2.4%磷含量的清漆配制物，并且组成含量列在表7中。

[0184] 表7: 实施例12的清漆配制物

[0185]	DEN 438 (重量%)	EPON 164 (重量%)	组合物 A (重量%)	SD-1708 (重量%)	2-MI (重量%)
	24.0	29.4	35.3	11.3	0.02

[0186] 由为取样目的准备的材料配制清漆以确认其在玻璃填充的叠层体中的性能。使用MEK/Dowanol (80/20) 溶剂混合物制备清漆。在通过调整催化剂的水平测定FR清漆的凝胶时间之后，通过如下方式涂覆玻璃织物面板：使其通过包含所述清漆的槽、然后将其在预定间隔的辊之间拉出，从而迫使过量的材料除去而留下平滑均匀的涂层。所述清漆的固体含量越高使所述涂覆工艺越困难。悬挂涂覆的面板以风干过夜。在干燥之后，在强制空气烘箱中在165°C下的“B”阶段化之前将四个18”x 30”的面板切成8.5英寸的正方形。使用在两片35μm铜箔之间的8层各预浸料制成叠层体。然后，将堆积体放置在热压机中。按照由AR200ex流变仪获得的粘度分布升高温度和压力。对所述叠层体施加在195°C下的200psi的最终压力并且在冷却之前将其保持1小时15分钟。在将铜覆层除去之后，切割测试样品以测定所述叠层体的FR和热性质。按照UL94方案(规程)，所述叠层体被评级为V-0，燃烧时间为6s。所述叠层体的Tg为194°C。所述叠层体在1、1.5和2小时时通过PCT。所有表面被评级为条件5。

[0187] 表8: 使用如表7中所示的组合物A的预浸料和叠层体的性质

预浸料的性质	
树脂含量(重量%)	36
在 171°C 下的清漆凝胶时间(秒)	318
在 165°C 下的“B”阶段化(秒)	180
流动(%)	>5

叠层体的性质	
叠层体厚度(mm)	1.5
树脂含量(重量%)	31
玻璃化转变温度(DMA)	194
在 5 重量% 损失下的热分解	400
可燃性(UL-94)	V-0
总的燃烧时间(秒)	32
最大燃烧时间(秒)	6
在 PC 测试之后的吸水量(%)	0.3
高压锅测试	1 小时
	通过 100%
	1.5 小时
	通过 100%
	2 小时
	通过 100% <sup>1</sup>
剥离强度(磅/英寸)	8.2
T-288(分钟)	>60
CTE-Z(ppm/°C)α1/α2	41/185
CTE(%)， 50-260°C； TMA	2.2

[0188] [0189] <sup>1</sup> 使用组合物 A (36.8 重量%) 以及 DEN 438 (50.9 重量%)、SD 1708 (12.4 重量%) 和催化剂 2-ML 的配制物

[0190] 对比例 2 叠层体的制作

[0191] 表 9：来自对比例 1 (合成) 的 DOPO-HQ-二乙酸酯、以最终环氧清漆中 2.7% P、使用 Dowanol 作为溶剂的配制物。该产物由于受限的溶解度而难以配制。

[0192] 表 9

DEN 438	EPON 164	DOPO-HQ-二乙酸 酯	SD-1708	2-mI
24.3	29.7	35.8	10	0.065

[0194] 表 10：使用表 9 中所示的配制物的预浸料和叠层体的性质

预浸料的性质	IPC-TM-650 No.	值
树脂含量(重量%)	2.3.16.2	35-45
清漆凝胶时间(秒)[171°C]	2.3.18	390
预浸料凝胶时间(秒)	2.3.18	210
流动(%)[165°C, 2'02"]	2.3.17	3

[0196]

叠层体的性质	
玻璃化转变温度(DMA - 3°C/分钟)	150
可燃性(UL-94)	V-0, 最长燃烧时间 2 秒
热分解(5 重量%损失 - 10°C/分钟)	418
高压锅测试(30 分钟)	大约 0.22 重量%吸水量, 和 4 个样品中的 4 个通过该测试

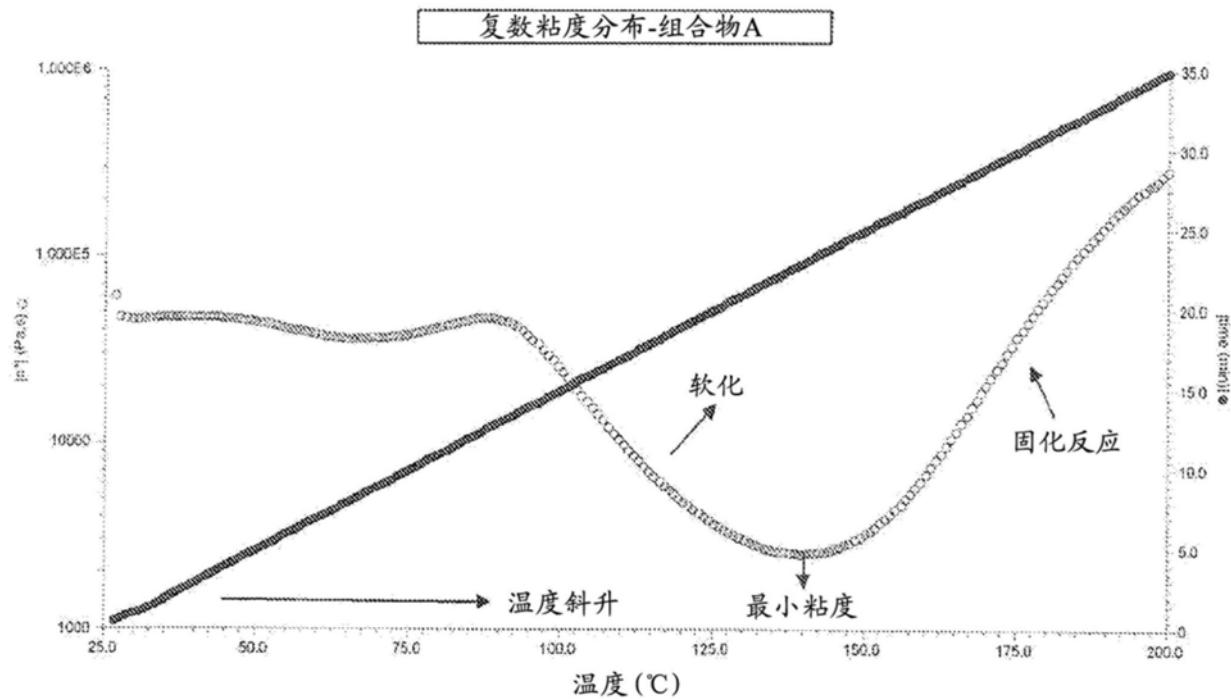
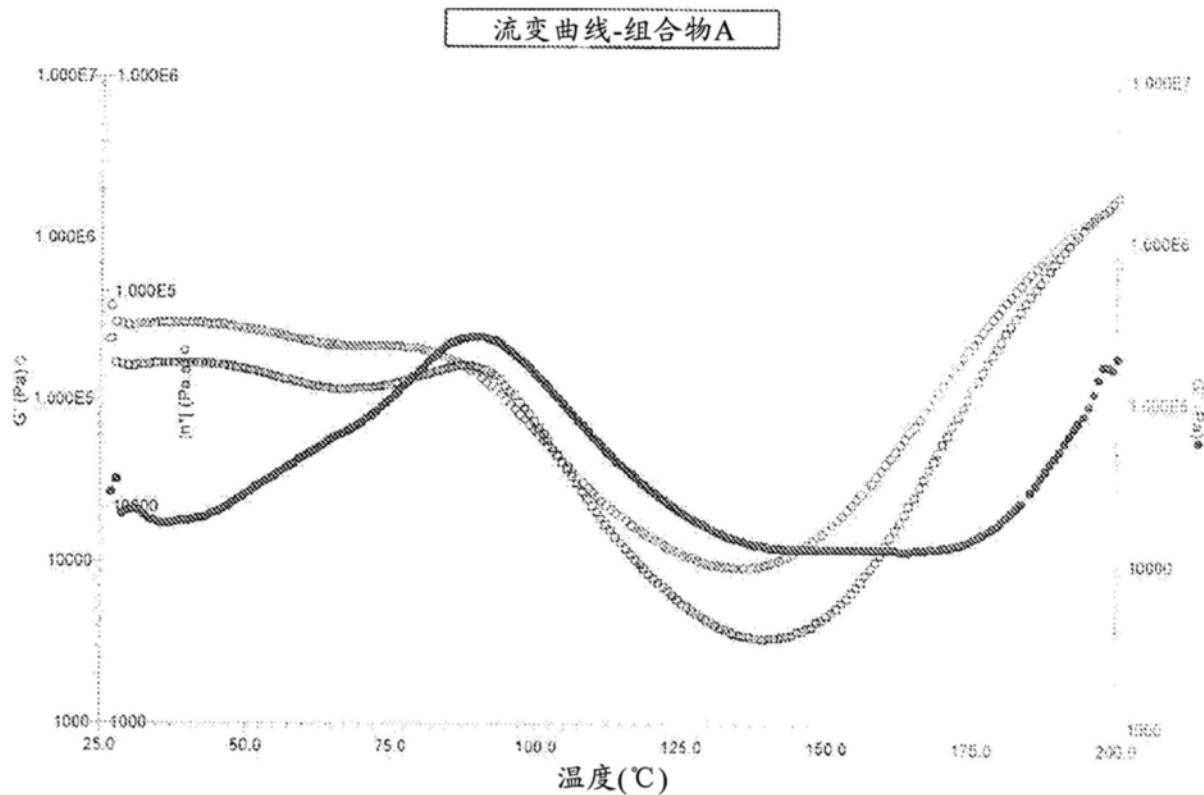


图1



在流变仪中B-阶段的树脂体系的储能模量( $G'$ -空心圆)、损耗模量( $G''$ -实心圆)和复数粘度( $|\eta|$ -空心正方形)的叠加

图2

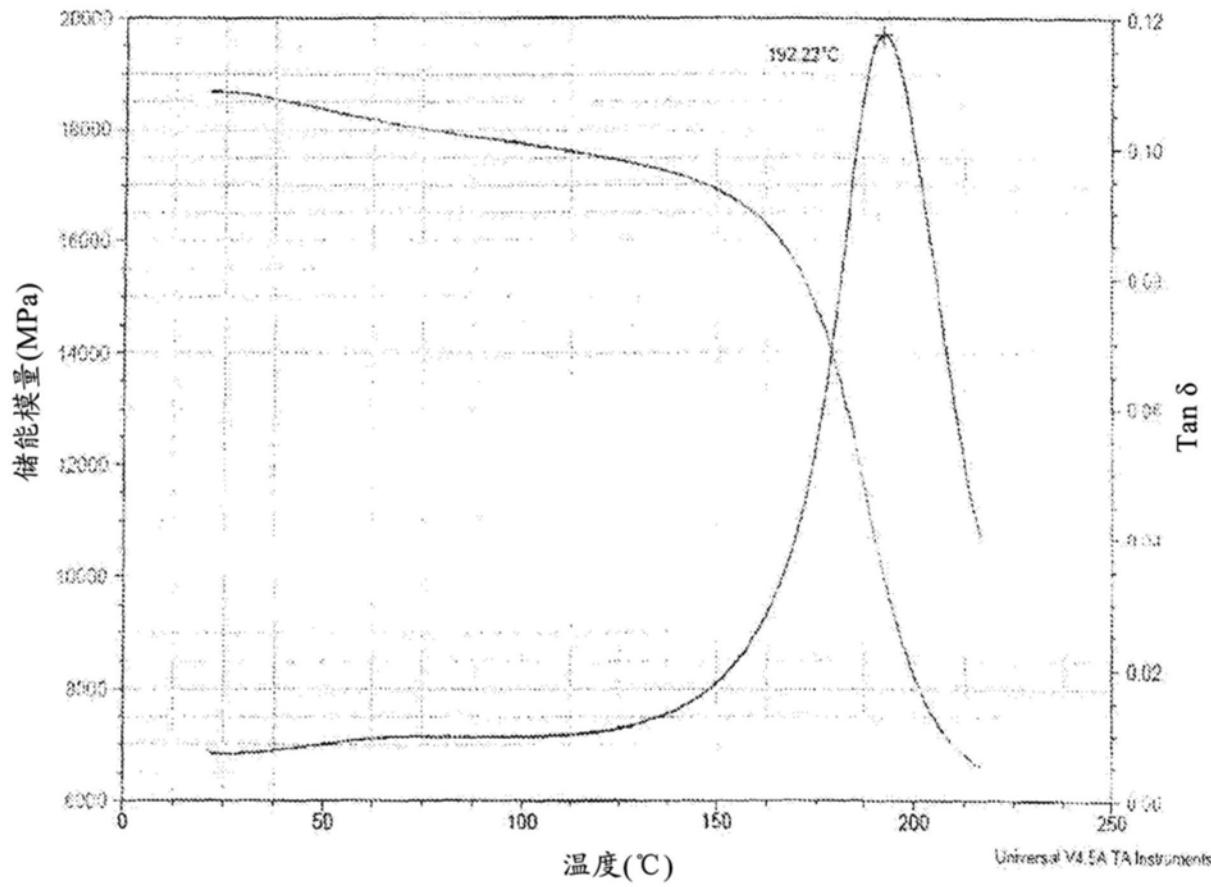


图3

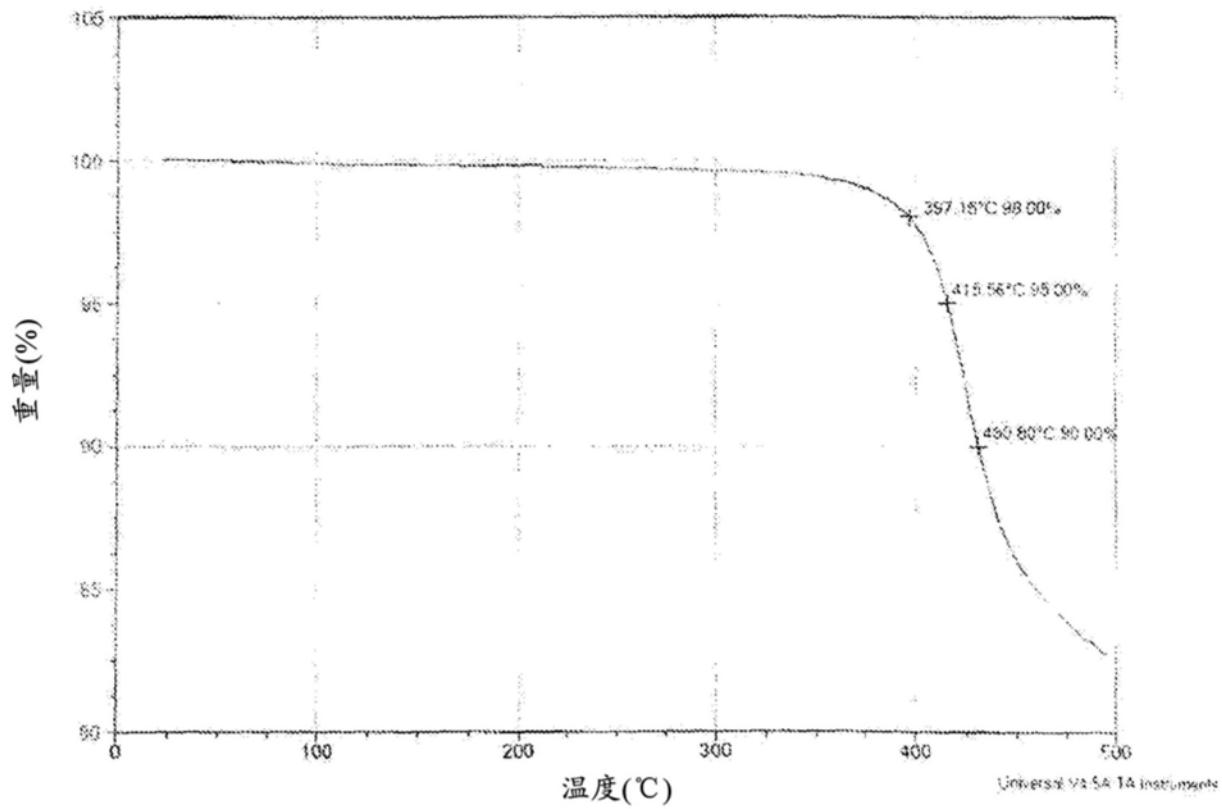


图4