

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910086788.1

[51] Int. Cl.

C07F 9/6593 (2006.01)

C08L 63/04 (2006.01)

C08L 61/14 (2006.01)

C08K 13/02 (2006.01)

C08K 5/5399 (2006.01)

[43] 公开日 2009年12月9日

[11] 公开号 CN 101597308A

[22] 申请日 2009.6.30

[21] 申请号 200910086788.1

[71] 申请人 广东榕泰实业股份有限公司

地址 522000 广东省揭阳市榕城区新兴北二路1号

共同申请人 北京石油化工学院

[72] 发明人 杨明山 李林楷 丁洁 羽信全  
罗海平 刘阳

[74] 专利代理机构 北京凯特来知识产权代理有限公司  
代理人 郑立明

权利要求书2页 说明书8页 附图1页

[54] 发明名称

六苯胺基环三磷腈及无卤阻燃环氧树脂组合物的制备方法

[57] 摘要

本发明公开一种六苯胺基环三磷腈及无卤阻燃环氧树脂组合物的制备方法。该六苯胺基环三磷腈的制备方法包括：将溶剂、六氯环三磷腈、苯胺、缚酸剂加入反应装置内，搅拌，通入氮气保护，加热至50~120℃，再向反应装置内加入催化剂，反应5~16小时后冷却至室温，抽滤，对滤液进行减压蒸馏，蒸发除去溶剂，得到棕色粘稠状产物，置于干燥箱内，在真空下于40~70℃温度下干燥8小时后，粉碎得到粉末产物即为六苯胺基环三磷腈。将制得的六苯胺基环三磷腈与邻甲酚醛环氧树脂、硅微粉、固化促进剂、硅烷偶联剂、润滑剂、增韧剂和硬脂酸各原料混合后，经混炼，粉碎，消磁后，即制得用于大规模和超大规模集成电路封装用的无卤阻燃环氧树脂组合物。

1、一种六苯胺基环三磷腈的制备方法，其特征在于，包括：

将有机溶剂、六氯环三磷腈、苯胺、缚酸剂加入反应装置内，搅拌，通入氮气保护，加热至 50~120℃，再向反应装置内加入四丁基溴化胺类催化剂，反应 5~16 小时后冷却至室温，抽滤，对滤液进行减压蒸馏，蒸发除去所述有机溶剂，得到棕色粘稠状产物，置于干燥箱内，在真空度小于-0.09MPa 条件下于 40~70℃温度下干燥 8 小时后，粉碎得到粉末产物即为六苯胺基环三磷腈。

2、根据权利要求1所述的六苯胺基环三磷腈的制备方法，其特征在于，所述方法中采用的有机溶剂为四氢呋喃、苯中的任一种或两者的混合物。

3、根据权利要求1所述的六苯胺基环三磷腈的制备方法，其特征在于，所述方法中使用的六氯环三磷腈与苯胺的摩尔比为1：6。

4、根据权利要求1所述的六苯胺基环三磷腈的制备方法，其特征在于，所述方法中使用的六氯环三磷腈与苯胺中的一种采用滴加方式加入，另一种直接加入。

5、根据权利要求1所述的六苯胺基环三磷腈的制备方法，其特征在于，所述方法中使用的缚酸剂为三乙胺，缚酸剂的加入量为与苯胺等摩尔的量。

6、根据权利要求1所述的六苯胺基环三磷腈的制备方法，其特征在于，所述方法中使用的四丁基溴化胺类催化剂的加入量为六氯环三磷腈的摩尔量的0.1%~1%，优选0.3%~0.6%。

7、一种无卤阻燃环氧树脂组合物的制备方法，其特征在于，包括：

将利用上述权利要求1~6任一项所述方法制得的六苯胺基环三磷腈与邻甲酚醛环氧树脂、球形硅微粉、咪唑类固化促进剂、硅烷偶联剂、增韧剂和硬脂酸类或蜡类润滑剂各原料混合后，经混炼，粉碎，消磁处理后，即制得无卤阻燃环氧树脂组合物。

8、根据权利要求7所述的无卤阻燃环氧树脂组合物的制备方法，其特征在于，所述方法中，六苯胺基环三磷腈与环氧树脂、固化剂、固化促进剂、硅微粉、润滑剂、增韧剂和硬脂酸的质量配比为：

邻甲酚醛环氧树脂	10~30 质量份
六苯胺基环三磷腈	1~10 质量份
三聚氰胺改性线性酚醛树脂	5~25 质量份

---

球形硅微粉	100~150 质量份
硅烷偶联剂	1~2 质量份
咪唑类固化促进剂	0.1~2 质量份
增韧剂	2~10 质量份
硬脂酸类或蜡类润滑剂	1~5质量份。

9、根据权利要求7或8的无卤阻燃环氧树脂组合物的制备方法，其特征在于，所述方法中使用的咪唑类固化促进剂为2-甲基咪唑，4-甲基咪唑，2-苯基咪唑中的任一种；

使用的增韧剂为端羧基液体丁腈橡胶、端羟基液体聚丁二烯、液体硅橡胶中的任一种。

10、根据权利要求7或8的无卤阻燃环氧树脂组合物的制备方法，其特征在于，所述方法具体包括：

先将球形硅微粉加入高速混合机中，加入硅烷偶联剂，在500~1500转/分的高速搅拌状态下混合1分钟后放置5~10分钟，再在500~1500转/分的高速搅拌状态下混合1min，放置5~10分钟；

加入其它各原料组分，在500~1500转/分的高速搅拌状态下混合1~5分钟，然后将混合物加入到双螺杆挤出机中熔融混炼，混炼温度为95~100℃，混炼时间为3~5分钟，混炼后得到混炼产物；

利用滚筒将上述制得的混炼产物压制冷却成薄片状固体，粉碎，过筛，消磁后即得到无卤阻燃环氧树脂组合物。

## 六苯胺基环三磷腈及无卤阻燃环氧树脂组合物的制备方法

### 技术领域

本发明涉及高分子复合材料制备领域，特别是涉及一种六苯胺基环三磷腈及无卤阻燃环氧树脂组合物的制备方法。

### 背景技术

环氧树脂具有优良的物理机械性能和电气性能，同时具有良好的性能价格比，因此被广泛用作涂料、胶粘剂、复合材料树脂基体、电子封装材料等。尤其是环氧树脂在电子元件及集成电路（IC）封装中发挥了极大的作用。目前95%以上的电子元件及集成电路的封装是采用环氧树脂复合材料（EMC）。其中所使用的基体树脂主要是邻甲酚醛环氧树脂，所使用的填料主要为硅微粉。

目前封装技术的发展趋势为：封装向小、薄、轻、高密度方向发展，封装结构由单芯片向多芯片发展，并由二维向三维组装发展；封装材料由陶瓷向塑料及其复合材料发展。封装形式由传统的DIP（双列直插式）向QFP（针状平面阵列封装）和BGA（球栅阵列封装）方向发展，每个芯片的引脚数越来越多，引脚间距越来越小，封装过程向绿色无铅化发展。正是随着封装技术的发展，对环氧树脂封装材料提出了更加苛刻的要求，要满足下述几方法要求：高耐热好、高流动性、低吸水性（吸湿）性、低热膨胀性、高导热性及环保化。

传统的环氧树脂复合材料（EMC）是添加溴化环氧树脂和三氧化二锑来实现其阻燃的。然而，溴化环氧树脂在燃烧期间会产生有毒气体，并且三氧化二锑粉末有毒性，给人体健康和环境造成了负面影响。因此欧盟 RoHS 指令及 WEEE 指令均要求不含电子元件和集成电路不含有溴化物。所以为满足欧盟 RoHS 指令及 WEEE 指令的要求，开发绿色无卤阻燃是当务之急。

为了实现 EMC 的无卤环保化阻燃，许多研究者已进行了研究，主要是通过氢氧化物（如氢氧化铝、氢氧化镁）或含磷阻燃剂（如红磷和磷酸盐等）代替溴化环氧树脂和三氧化二锑。但氢氧化物的阻燃效果差，需要添加量大，随之带来环氧树脂复合材料（EMC）的粘度增加和脱模困难，引起封装缺陷。使用红磷或磷酸盐时，当封装元件

暴露于湿热环境时，所产生的磷酸会导致金属导线的腐蚀，降低其可靠性。

## 发明内容

本发明实施方式提供一种六苯胺基环三磷腈及无卤阻燃环氧树脂组合物的制备方法，制得六苯胺基环三磷腈可用于制备阻燃性好及粘度适中的环氧树脂组合物。

本发明是通过下述技术方案实现的：

本发明实施例提供一种六苯胺基环三磷腈的制备方法，包括：

将有机溶剂、六氯环三磷腈、苯胺、缚酸剂加入反应装置内，搅拌，通入氮气保护，加热至50~120℃，再向反应装置内加入四丁基溴化胺类催化剂，反应5~16小时后冷却至室温，抽滤，对滤液进行减压蒸馏，蒸发除去所述有机溶剂，得到棕色粘稠状产物，置于干燥箱内，在真空度小于-0.09MPa条件下于40~70℃温度下干燥8小时后，粉碎得到粉末产物即为六苯胺基环三磷腈。

本发明实施例还提供一种无卤阻燃环氧树脂组合物的制备方法，包括：

先将球形硅微粉加入高速混合机中，加入硅烷偶联剂，在500~1500转/分的高速搅拌状态下混合1分钟后放置5~10分钟，再在500~1500转/分的高速搅拌状态下混合1min，放置5~10分钟；

加入其它各原料组分，在500~1500转/分的高速搅拌状态下混合1~5分钟，然后将混合物加入到双螺杆挤出机中熔融混炼，混炼温度为95~100℃，混炼时间为3~5分钟，混炼后得到混炼产物；

利用滚筒将上述制得的混炼产物压制冷却成薄片状固体，粉碎，过筛，消磁后即得到无卤阻燃环氧树脂组合物。

由上述本发明实施方式提供的技术方案可以看出，本发明实施方式通过溶剂、六氯环三磷腈、苯胺、缚酸剂配合，在氮气保护下，反应制得一种六苯胺基环三磷腈。该六苯胺基环三磷腈与环氧树脂和固化剂等组分混合，可制备环保化的高性能的 EMC 材料，阻燃性能大大提高，可用于大规模集成电路的封装。

## 附图说明

图1为本发明实施例提供的环氧树脂组合物的制备工艺流程图。

## 具体实施方式

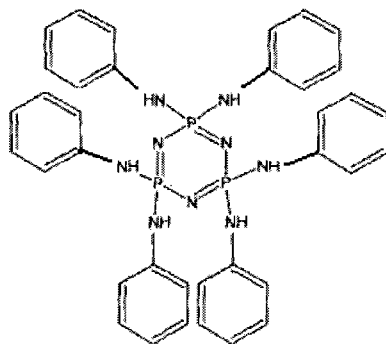
为便于理解，下面结合具体实施例对本发明作进一步说明。

### 实施例一

本发明实施例提供一种六苯胺基环三磷腈的制备方法，该方法包括：

将有机溶剂、六氯环三磷腈、苯胺、缚酸剂加入反应装置内，搅拌，通入氮气（采用纯度不低于 99.9% 的氮气）保护，加热至 50~120℃，再向反应装置内加入四丁基溴化胺类催化剂，反应 5~16 小时后冷却至室温，抽滤，对滤液进行减压蒸馏，蒸发除去所述溶剂，得到棕色粘稠状产物，置于干燥箱内，在真空下于 40~70℃ 温度下干燥 8 小时后，粉碎得到粉末产物即为六苯胺基环三磷腈。

制得的六苯胺基环三磷腈的结构式为：



上述制备六苯胺基环三磷腈的方法中使用的溶剂为四氢呋喃、苯中的任一种或两者的混合物；使用的六氯环三磷腈与苯胺的摩尔比为 1:6，并且六氯环三磷腈与苯胺只能是一种采用滴加方式加入，另一种则要采用直接加入。

上述方法中使用的缚酸剂为三乙胺，缚酸剂的加入量为与苯胺等摩尔的量。

上述方法中使用的四丁基溴化胺类催化剂的加入量为占六氯环三磷腈摩尔量的 0.1%~1%，优选为占六氯环三磷腈摩尔量的 0.3%~0.6%。

本实施例制备的六苯胺基环三磷腈是一种氮系阻燃剂，可取代目前的含溴环氧树脂，作为阻燃体系用于环氧树脂组合物（EMC）的制备，所制备的环氧树脂组合物（EMC）阻燃性能大大提高。作为氮系阻燃剂的该六苯胺基环三磷腈具有以下优点：（1）毒性较小，通过生物实验表明，使用卤系阻燃剂的毒性指数是氮系阻燃剂的 5 倍；（2）阻燃效率高；（3）腐蚀性很小，卤化物燃烧时会释放出 HX 气体，其腐蚀性很强，但含氮化合物在燃烧时产生的气体其腐蚀性很小，不会对电气产品产生大的腐蚀作用；（4）热分解温度较高，所以在材料加工或受热时不会造成阻燃剂的分解；（5）是一种环境友好型阻燃材料。

## 实施例二

本实施例提供一种用六苯胺基环三磷腈制备环氧树脂组合物的方法，主要是利用实施例一制得的六苯胺基环三磷腈来制备一种无卤阻燃环氧树脂组合物，该方法具体包括：

将利用上述实施例一中的制备方法制得的六苯胺基环三磷腈与邻甲酚醛环氧树脂、球形硅微粉、咪唑类固化促进剂、硅烷偶联剂、增韧剂和硬脂酸类或蜡类润滑剂各原料混合后，经混炼，粉碎，消磁处理后，即制得无卤阻燃环氧树脂组合物。其中，六苯胺基环三磷腈与环氧树脂、固化剂、固化促进剂、硅微粉、润滑剂、增韧剂和硬脂酸的质量配比为：

邻甲酚醛环氧树脂	10~30 质量份
六苯胺基环三磷腈	1~10 质量份
三聚氰胺改性线性酚醛树脂	5~25 质量份
球形硅微粉	100~150 质量份
硅烷偶联剂	1~2 质量份
咪唑类固化促进剂	0.1~2 质量份
增韧剂	2~10 质量份
硬脂酸（硬脂酸类润滑剂）	1~5质量份。

上述制备方法中使用的咪唑类固化促进剂为 2-甲基咪唑，4-甲基咪唑，2-苯基咪唑中的任一种；使用的增韧剂为端羧基液体丁腈橡胶（CTBN）、端羟基液体聚丁二烯、液体硅橡胶中的任一种。

上述制备方法的具体步骤为：

先将球形硅微粉加入高速混合机中，加入硅烷偶联剂，在500~1500转/分的高速搅拌状态下混合1分钟后放置5~10分钟，再在500~1500转/分的高速搅拌状态下混合1min，放置5~10分钟；

加入其它各原料组分，在500~1500转/分的高速搅拌状态下混合1~5分钟，然后将混合物加入到双螺杆挤出机中熔融混炼，混炼温度为95~100℃，混炼时间为3~5分钟，混炼后得到混炼产物；

利用滚筒将上述制得的混炼产物冷却成薄片状固体，粉碎，过筛，消磁后即得到无卤阻燃环氧树脂组合物。具体的工艺流程可参见图1。

利用本发明实施例制得的六苯胺基环三磷腈为原料，可制得一种无卤阻燃的环氧

树脂组合物，该环氧树脂组合物可用于大规模集成电路封装，具有阻燃性好、阻燃效率高且环保性好的优点。

### 实施例三

本实施例提供一种六苯胺基环三磷腈的制备方法，具体包括下述步骤：

取六氯环三磷腈 5g、四氢呋喃 80mL 放入 250mL 的三口烧瓶中，加入三乙胺 12 mL，充分搅拌、回流，水浴温度控制在 75℃，缓慢滴加 8mL 苯胺和 0.02g 四丁基溴化胺混合溶液，反应 13 h 后，冷却至室温，用真空泵抽滤得到浅黄色溶液，对浅黄色溶液进行常压蒸馏，除去溶剂，得到棕色粘稠物，将该物质置于真空干燥箱内（真空度小于-0.09MPa），于 60℃下干燥 8h 后，粉碎制得棕色粉末产物即为六苯胺基环三磷腈，得率 80.2%。

### 实施例四

本实施例提供一种用六苯胺基环三磷腈制备环氧树脂组合物的方法，具体包括下述步骤：

取 8mL 苯胺、四氢呋喃 80mL 放入 250mL 的三口烧瓶中，加入三乙胺 12 mL，并加入 0.02g 四丁基溴化胺，充分搅拌、回流，水浴温度控制在 75℃，取六氯环三磷腈 5g 溶解于 20ml 四氢呋喃中，缓慢滴加到反应器中，反应 8 h 后，冷却至室温，用真空泵抽滤得到浅黄色溶液，对浅黄色溶液进行常压蒸馏，除去溶剂，得到棕色粘稠物，将该物质置于真空干燥箱内（真空度小于-0.09MPa），于 60℃下干燥 8h 后，粉碎制得棕色粉末产物即为六苯胺基环三磷腈，得率 88.5%。

### 实施例五~六及对比实施例

本实施例五、六是利用上述实施例制得的六苯胺基环三磷腈来制备无卤阻燃环氧树脂组合物，而对比实施例是用溴化环氧树脂制备的有卤阻燃环氧树脂组合物，具体按下述表 1 的配方取各实施例的原料：

表 1 实施例五~六及对比实施例的环氧树脂组合物（EMC）配方

项目	质量份		
	对比实施例	实施例五	实施例六
邻甲酚醛环氧树脂	25	30	30
溴化环氧树脂	5		
实施例三制得的六苯胺基环三磷腈		5	8



三聚氰胺改性线性酚醛树脂	15	15	15
球形硅微粉 ( $D_{50}=30\mu\text{m}$ )	200	200	200
固化促进剂 2-甲基咪唑	0.5	0.5	0.5
增韧剂 CTBN	3	3	3
偶联剂 KH-560	2		
硬脂酸	0.8	0.8	0.8

环氧树脂组合物的制备方法：依次进行球形硅微粉的表面处理、组分的混合、熔融混炼、冷却、粉碎、压制成料饼、包装、低温储藏工序。  
其中球形硅微粉的表面处理采用稀释的硅烷偶联剂喷洒在硅微粉上，同时在高速混合机中进行高速混合，然后静置 2~5 分钟，再进行上述过程，如此反复进行 3~5 次，这样大大提高硅微粉的表面处理效果。采用双螺杆挤出机熔融混炼，也可采用双辊开炼机熔融混合，具体的工艺流程见图 1，性能见表 2。

采用下述方法对本发明实施例制得的环氧树脂组合物性能进行测试：

体积电阻率：按 GB/T 1410-2006 进行测试。

凝胶化时间：按照电子行业标准 SJ/P11197-1999 标准进行。

弯曲性能：按照 GB/T 9341-2000 标准进行。

冲击性能：按照 GB/T1043-1993 标准进行。

热变形温度：按照 GB/T1634-1979 标准进行。

吸水率：将圆片置于 100℃去离子沸水中煮沸 24 h，测试吸水后的重量即可计算出模塑料的吸水率。

导热系数：首先使用 DSC 测量材料比热，用耐驰公司激光导热仪测量热扩散系数，然后计算导热系数；

热膨胀系数：热机械 (TMA) 法，测试温度：25~300℃，升温速率：5℃/min。

阻燃性：垂直燃烧性能，按 UL-94 垂直燃烧标准进行测试，3.2mm 厚样条。

氧指数测试：按 GB/T2406 标准进行。

表 2 大规模集成电路封装用的无卤阻燃环氧树脂组合物的性能

项目	性能		
	对比实施例	实施例五	实施例六
螺旋流动 (175℃, 成型压力)	85	108	102

6.9MPa), cm			
熔融粘度 (175℃, 毛细管流变仪测定), Pa · S	110	80	82
冲击强度, kJ/m <sup>2</sup>	3.0	3.32	3.04
弯曲强度, MPa	121	136	142
体积电阻率, ×10 <sup>15</sup> Ω · m	4	6	6
热变形温度, °C	272	288.5	289
凝胶化时间, s	17.5	15.8	15.3
吸水率, %	0.412	0.419	0.416
弯曲弹性模量, MPa	12682	14583	14597
玻璃化温度, °C	172	180	182
线膨胀系数, ×10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>			
α <sub>1</sub>	21	8.2	10.3
α <sub>2</sub>	78	23.6	25.0
导热系数, W/m · K	0.92	0.951	0.96
阻燃性, UL 94 (3.2mm)	V0	V0	V0
氧指数, %	28.0	35.8	36.6

从表2可以看出, 采用六苯胺基环三磷腈 (HPACTPZ) 对EMC进行阻燃, 固化后的环氧树脂组合物EMC其氧指数达到35.8, 高于传统的溴系阻燃体系 (氧指数28.0) (参见对比实施例制得的环氧树脂组合物), 这表明六苯胺基环三磷腈 (HPACTPZ) 对环氧树脂固化后所形成的复合材料具有较好的阻燃性, 其阻燃机理为P、N协同作用, 体系在着火后会由于热分解作用使得材料产生不燃烧的挥发性物质 (CO<sub>2</sub>、氮氧化合物等), 在燃烧的表面很快形成稳定的泡沫层。同时, 由于六苯胺基环三磷腈 (HPACTPZ) 含有大量的苯环, 因此燃烧成炭率较高, 阻燃性优异。从表2还可以看出, 经六苯胺基环三磷腈 (HPACTPZ) 阻燃的环氧树脂组合物 (EMC) 材料具有较短的凝胶化时间, 较高的热变形温度、T<sub>g</sub>、弯曲强度、弯曲模量和体积电阻率, 表明六苯胺基环三磷腈 (HPACTPZ) 促进了环氧树脂的固化反应, 固化速度加快, 交联度较大。这主要是因为HPACTPZ含有较多的-NH基团, 大大促进了环氧树脂的固化反应, 这对于制备快速固化以及无后固化的环氧树脂组合物 (EMC) 材料极其有利, 而这类环氧树脂组合物 (EMC) 正是新型大规模集成电路封装工艺所要求的。

综上所述, 本发明实施例制备的环氧化合物具有较高的玻璃化转变温度, 提高了

耐热性。六苯胺基环三磷腈（HPACTPZ）对环氧树脂具有优异的阻燃作用，所制备的环氧树脂组合物（EMC）可达到UL-94 V0级阻燃性能，其氧指数达到35.8，阻燃性能大大优于传统含溴阻燃体系，同时六苯胺基环三磷腈（HPACTPZ）加快了环氧树脂的固化反应，可用于制备快速固化及无后固化的大规模集成电路封装用EMC，特别适合用于大规模和超大规模集成电路封装用的无卤阻燃环氧树脂组合物。

以上所述，仅为本发明较佳的具体实施方式，但本发明的保护范围并不局限于此，也不因各实施例的先后次序对本发明造成任何限制，任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内，可轻易想到的变化或替换，都应涵盖在本发明的保护范围之内。因此，本发明的保护范围应该以权利要求的保护范围为准。

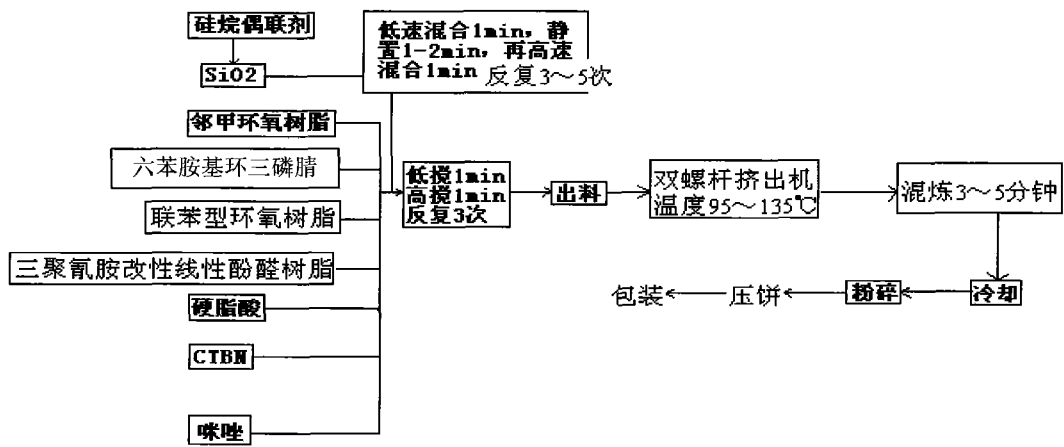


图 1