

J296001

96年9月9日
修正

修正

申請日期：91.10.22

IPC分類

補充

申請案號：91124299

C08K 5/49, C07C 69/74

公告本

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	製造含磷化合物之方法
	英文	
二、 發明人 (共4人)	姓名 (中文)	1. 黃坤源 2. 杜安邦 3. 朱祺義
	姓名 (英文)	1. 2. 3.
	國籍 (中英文)	1. 中華民國 ROC 2. 中華民國 ROC 3. 中華民國 ROC
	住居所 (中文)	1. 新竹縣湖口鄉新竹工業區中華路8號 2. 新竹縣湖口鄉新竹工業區中華路8號 3. 新竹縣湖口鄉新竹工業區中華路8號
	住居所 (英文)	1. 2. 3.
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓名 (中文)	1. 長春人造樹脂廠股份有限公司
	名稱或 姓名 (英文)	1.
	國籍 (中英文)	1. 中華民國 ROC
	住居所 (營業所) (中文)	1. 台北市松江路301號7樓 (本地址與前向貴局申請者不同)
	住居所 (營業所) (英文)	1.
	代表人 (中文)	1. 林書鴻
	代表人 (英文)	1.



申請日期：	IPC分類
申請案號： 91124299	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人 (共4人)	姓 名 (中文)	4. 林金忠
	姓 名 (英文)	4.
	國 籍 (中英文)	4. 中華民國 ROC
	住居所 (中 文)	4. 新竹縣湖口鄉新竹工業區中華路8號
	住居所 (英 文)	4.
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓 名 (中文)	
	名稱或 姓 名 (英文)	
	國 籍 (中英文)	
	住居所 (營業所) (中 文)	
	住居所 (營業所) (英 文)	
	代表人 (中文)	
	代表人 (英文)	



一、本案已向

國家(地區)申請專利

申請日期

案號

主張專利法第二十四條第一項優先權

無

二、☐主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

無

日期：

三、主張本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間

日期：

四、☐有關微生物已寄存於國外：

寄存國家：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

☐有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

☐熟習該項技術者易於獲得, 不須寄存。

五、發明說明 (1)

[發明領域]

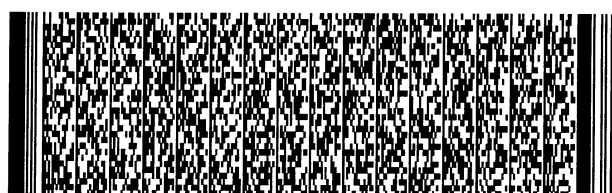
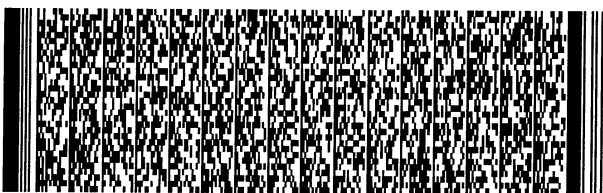
本發明係有關於一種製造含磷化合物之方法，尤指一種製造可直接進行反應以形成含磷環氧樹脂或用作為環氧樹脂組成物硬化劑之含磷化合物的方法。

[背景說明]

環氧樹脂具有耐溶劑性、機械強度、電氣絕緣性質和尺寸安定性等特性，且容易進行加工，已被廣泛應用於塗料、電氣絕緣材料、印刷電路積層板和電子封裝材料、土木和建築材料、接著劑以及航太工業等用途上。然而，耐熱性質不佳且容易燃燒，是環氧樹脂在應用上所面臨的主要缺點。近年來，隨著電子業的蓬勃發展，對環氧樹脂之難燃及耐熱的要求日漸升高，因此，如何有效地改善環氧樹脂之難燃及耐熱性質即成為業界致力發展之目標。

已知有許多方法可用來改善環氧樹脂的難燃性質，其中較常見的是將難燃劑導入環氧化合物或其硬化劑結構中；然而，目前所採用的方法中，大部份是將含鹵素之難燃劑導入環氧樹脂或其硬化劑中，雖然鹵素對抑燃有明顯的效果，但會產生具有腐蝕性和毒性的鹵化氫氣體，在難燃法規日益嚴格及環境保護的考量下，含鹵素之難燃劑已逐漸被禁用。因此，開發新的難燃劑是目前技術發展的重要關鍵。

有多項研究指出，磷系難燃劑具有毒性較低、加工性佳、添加量少、發煙量低且與樹脂相容性好等優點，已逐漸發展為新一代的難燃劑。磷系難燃劑在燃燒過程中，一



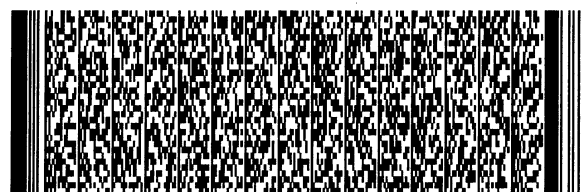
五、發明說明 (2)

方面促使高分子材料先進行脫水作用，使碳氫化合物之氫與空氣中的氧形成水，藉以降低周遭環境的溫度而達到難燃的效果；另一方面，在高溫加熱下會分解磷酸，促使高分子化合物的碳化，而形成不燃性焦炭層，同時，磷酸在高溫下會進一步脫水酯化形成聚磷酸，形成玻璃狀熔融體並覆蓋於燃燒物表面形成一保護層，阻止氧氣進入高分子未燃燒的內層以及抑制揮發性裂解物的釋放，進而阻止火焰的傳播以達到難燃的效果。

目前所使用的含磷物質可分為含有官能基的含磷化合物或一般非反應型的含磷化合物；其中，非反應型之含磷化合物的耐熱性較差，較不適宜用於需高耐熱之環氧樹脂組成物中，而具有反應性的含磷化合物由於與其他分子鍵結之故，而具有較高的熱安定性，因此，具有反應性的含磷化合物漸漸成為未來的主流。

現今具有反應性的含磷化合物中，最常使用者為直鏈型之含磷化合物，此種具有反應性的直鏈型含磷化合物常常因其主鏈上之 $-O-P-O-$ 鍵，導致其耐熱性較一般含鹵素或不含鹵素之環氧樹脂組成物差；另一方面，含磷之難燃性樹脂組成物不論具有直鏈型含磷化合物或非反應型含磷化合物，其應用上均較現行之含溴環氧樹脂組成物的加工性差。因此，較難同時兼顧該樹脂組成物之難燃性及耐熱性。

為有效改善環氧樹脂組成物之難燃性，同時兼顧該樹脂組成物之耐熱性，本發明人經研究發現一種新的含磷化



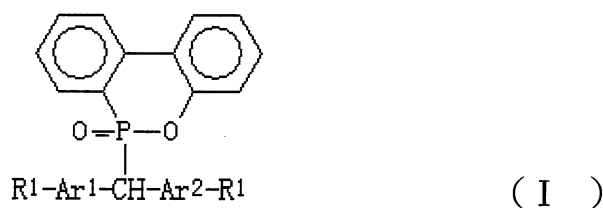
五、發明說明 (3)

合物及其製造方法。該種含磷化合物具有不同於一般習知直鏈型含磷化合物的側鏈型結構，除可經由各種加成或環氧化等反應形成含磷環氧樹脂之外，亦可直接用於環氧樹脂組成物中作為硬化劑。

[發明概述]

本發明之目的係提供一種可有效地改善該樹脂組成物的難燃性，更可同時兼顧該樹脂組成物的耐熱性，特別適合用於需高耐熱之環氧樹脂組成物中的含磷化合物及其製法：

為達上述及其他目的，本發明提供一種式 (I) 所示之含磷化合物及其製法：

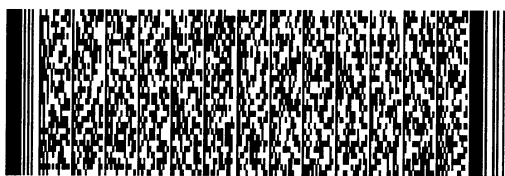


式中，各個符號係如下所定義。該化合物除可用於形成難燃性含磷樹脂外，亦可用作為難燃性環氧樹脂組成物之硬化劑。

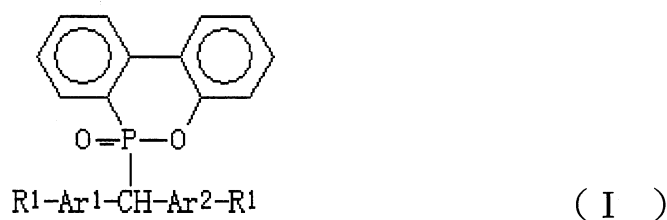
本發明製造該含磷化合物之方法，包括使有機環狀磷化合物與芳香族醛類化合物進行加成反應，再以有機酸作為觸媒與具有活性氫之芳香族化合物進行縮合反應，而製得本發明之含磷化合物。

[發明詳細說明]

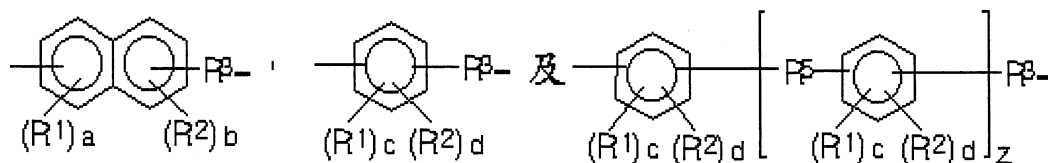
本發明之含磷化合物如式 (I) 所示：



五、發明說明 (4)

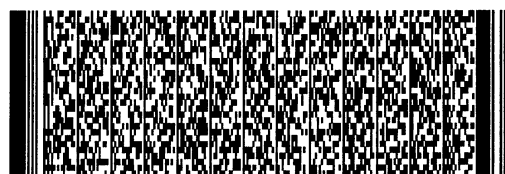


式中，R係選自 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-NH_2$ 、 $-CHO$ 、 $-SH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-CONH_2$ 、 $-NHCOR^4$ 以及酸酐等基團所構成之組群，其中R為氫或烷基；以及Ar¹與Ar²獨立地選自：



其中，R²係選自氫、烷基、烷氧基、硝基、鹵素及芳基所構成之組群；R³為化學鍵或伸烷基；R⁵係選自化學鍵、 $-CR^2R^4-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 及 $-SO_2-$ 所構成之組群；R與R⁵係如上所定義；a與b獨立為0至6之整數且 $a+b \leq 6$ ；c與d獨立為0至4之整數且 $c+d \leq 4$ ；以及z為1至20之整數。

上述R與R⁵所示之烷基係指直鏈、支鏈或環狀烷基，包括：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、2-戊基、3-戊基、2-甲基-1-丁基、異戊基、第二戊基、3-甲基-2-丁基、新戊基、己基、4-甲基-2-戊基、環戊基及環己基等。R⁵所示之伸烷基包括：伸甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊基及伸己基等。R⁵所示之烷氧基包括：甲氧基、乙氧基、丙氧

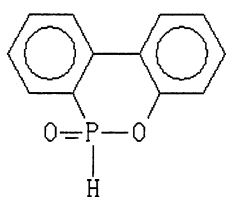


五、發明說明 (5)

基、異丙氧基、丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、戊氧基、異戊氧基、新戊氧基、己氧基及環己氧基等。R所示之芳基，包括：苯基、甲苯基、二甲苯基、苯甲基及萘基等。

本發明如式(I)所示之含磷化合物係由具有單官能基之反應性有機環狀磷化合物與芳香族醛類化合物進行加成反應，形成具有醇基之含磷化合物，再利用有機酸作為觸媒，使至少具有一個 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-NH_2$ 、 $-CHO$ 、 $-SH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-CONH_2$ 、 $-NHCOOR$ 或酸酐取代基之芳香族化合物與該具有醇基之含磷化合物進行縮合反應所形成者。

上述具有單官能基之反應性有機環狀磷化合物的實例為式(II)所示之9,10-二氫-9-氧雜-10-磷菲-10-氧化物：

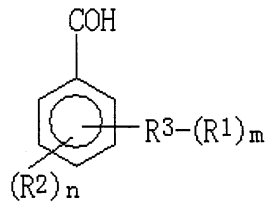


(II)

用於製造本發明之含磷化合物之芳香族醛類化合物至少具有一個取代基係選 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-NH_2$ 、 $-CHO$ 、 $-SH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-CONH_2$ 、 $-NHCOOR$ 或酸酐等基團所構成之組群，包括經取代或未經取代之苯醛類化合物或萘醛類化合物。該苯醛類化合物可為式(III)所示之苯甲醛類化合物：



五、發明說明 (6)

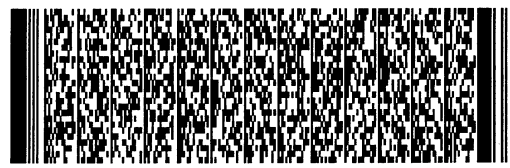
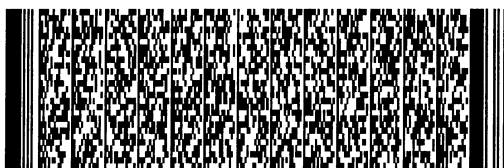


(III)

式中， R^1 、 R^2 與 R^3 係如上所定義； m 為 1 至 5 之整數；以及 n 為 0 至 4 之整數，其條件為 $m+n \leq 5$ 。

該等苯甲醛類化合物之實例包括，但非限於：經烷基、烷氧基、硝基、鹵素或芳基取代或未經取代之羥基苯甲醛、羥基甲基苯甲醛、羥基乙基苯甲醛、羥基異丙基苯甲醛、羧基苯甲醛、羧基甲基苯甲醛、羧基乙基苯甲醛、羧基異丙基苯甲醛、胺基苯甲醛、胺甲基苯甲醛、胺乙基苯甲醛、胺基異丙基苯甲醛、苯二醛、羥基苯二醛、羧基苯二醛、胺基苯二醛、以及在苯環上至少具有一個醛基之苯硫酚、羥基苯硫酚、羧基苯硫酚、胺基苯硫酚、苄硫酚、羥基苄硫酚、羧基苄硫酚、胺基苄硫酚、苯磺酸、羥基苯磺酸、羧基苯磺酸、胺基苯磺酸、苯甲醯胺、羥基苯甲醯胺、羧基苯甲醯胺、胺基苯甲醯胺、苯胺基甲酸甲酯、苯胺基甲酸乙酯、苯胺基甲酸異丙酯、苯甲胺基甲酸甲酯、苯甲胺基甲酸乙酯、苯二甲酸酐、苯二酚、苯二羧酸、苯二磺酸、苯二醯胺等。

亦可使用萘醛類化合物製備本發明之含磷化合物，該萘醛類化合物之實例包括，但非限於：經烷基、烷氧基、硝基、鹵素或芳基取代或未經取代之萘甲醛、羥基萘甲

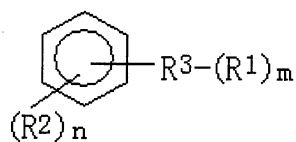


五、發明說明 (7)

醛、羥甲基萘甲醛、羥乙基萘甲醛、羥基異丙基萘甲醛、羧基萘甲醛、羧甲基萘甲醛、羧乙基萘甲醛、羧基異丙基萘甲醛、胺基萘甲醛、胺甲基萘甲醛、胺乙基萘甲醛、胺基異丙基萘甲醛、萘二醛、羥基萘二醛、羧基萘二醛、胺基萘二醛、以及在萘環上至少具有一個醛基之萘硫酚、羥基萘硫酚、羧基萘硫酚、胺基萘硫酚、萘甲硫酚、羥基萘甲硫酚、羧基萘甲硫酚、胺基萘甲硫酚、萘磺酸、羥基萘磺酸、羧基萘磺酸、胺基萘磺酸、萘甲醯胺、羥基萘甲醯胺、羧基萘甲醯胺、胺基萘甲醯胺、萘胺基甲酸甲酯、萘胺基甲酸乙酯、萘胺基甲酸異丙酯、萘甲胺基甲酸甲酯、萘甲胺基甲酸乙酯、萘二甲酸酐、萘二酚、萘二羧酸、萘二磺酸、萘二醯胺等。

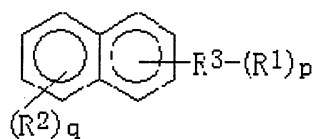
除上述之苯甲醛類化合物及萘甲醛類化合物外，在苯環上至少具有一個醛基的其他芳香族醛類化合物，亦可用於製造本發明之含磷化合物，該等化合物的實例包括，但非限於：在苯環上至少具有一個醛基之聯苯類化合物、二苯基烷類化合物、二苯基醚類化合物、二苯基甲酮類化合物、二苯基硫醚類化合物、二苯基亞砷類化合物以及二苯基砷類化合物等。

可與上述具有醇基之含磷化合物進行縮合反應之芳香族化合物係如下式 (IV) 或 (V) 所示之化合物：



(IV)

;



(V)



五、發明說明 (8)

式中， R^1 、 R^2 與 R^3 係如上所定義； m 為1至5之整數； n 為0至4之整數，其條件為 $m+n \leq 5$ ； p 為1至7之整數；以及 q 為0至6之整數，其條件為 $p+q \leq 7$ 。

除式(IV)與(V)所示之芳香族化合物外，亦可使用至少具有一個 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-NH_2$ 、 $-CHO$ 、 $-SH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-CONH_2$ 、 $-NHCOR$ 或酸酐取代基的聯苯類化合物、二苯基烷類化合物、二苯基醚類化合物、二苯基甲酮類化合物、二苯基硫醚類化合物、二苯基亞砷類化合物或二苯基砷類化合物與上述具有醇基之含磷化合物進行縮合反應。

可與具有醇基之含磷化合物進行縮合反應之芳香族化合物係以具有羥基、羧基或胺基者較佳，其實例包括，但非限於：酚、苯甲醇、苯乙醇、苯甲酸、苯乙酸、酞酸、羥基苯甲酸、苯胺、苯甲胺、胺基酚、胺基苯磺酸、胺基酚磺酸、羥甲基苯胺、羥乙基苯胺、胺基苯甲酸、萘酚、2,6-二羥基萘、萘甲酸、萘二甲酸、萘胺、萘二胺、胺基萘酚、胺基萘磺酸、胺基萘酚磺酸、羥甲基萘胺、羥乙基萘胺、胺基萘甲酸。

除上述芳香族化合物外，4-羥基聯苯、4,4'-二羥基聯苯、4-羧基聯苯、4,4'-二羧基聯苯、2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、2-(3-羥基苯基)-2-(4'-羥基苯基)丙烷、雙(4-羥基苯基)甲烷、2,2-雙(4-羧基苯基)丙烷、2-(3-羧基苯基)-2-(4'-羧基苯基)丙烷、雙(4-羧基苯基)甲烷、4-羥



五、發明說明 (9)

基苯醚、雙(2-羥基苯)醚、雙(3-羥基苯)醚、雙(4-羥基苯)醚、4-羧基苯醚、雙(2-羧基苯)醚、雙(3-羧基苯)醚、雙(4-羧基苯)醚、4-羥基二苯甲酮、雙(2-羥基苯)甲酮、雙(3-羥基苯)甲酮、雙(4-羥基苯)甲酮、4-羧基二苯甲酮、雙(2-羧基苯)甲酮、雙(3-羧基苯)甲酮、雙(4-羧基苯)甲酮、2-羥基-4-甲基二苯甲酮、2-羥基-4-甲氧基二苯甲酮、2,2'-二羥基-4,4'-二甲基二苯甲酮、4-羧基-2-甲基二苯甲酮、4-胺基二苯甲酮、4-羥基二苯硫醚、雙(2-羥基苯)硫醚、雙(3-羥基苯)硫醚、雙(4-羥基苯)硫醚、4-羧基二苯硫醚、雙(2-羧基苯)硫醚、雙(3-羧基苯)硫醚、雙(4-羧基苯)硫醚、2-羥基-4-甲基二苯硫醚、2-羥基-4-甲氧基二苯硫醚、2,2'-二羥基-4,4'-二甲基二苯硫醚、4-羧基-2-甲基二苯硫醚、4-胺基二苯硫醚、雙(2-羥基苯)亞砒、雙(3-羥基苯)亞砒、雙(4-羥基苯)亞砒、雙(2-羧基苯)亞砒、雙(3-羧基苯)亞砒、雙(4-羧基苯)亞砒、雙(2,3-二羥基苯)亞砒、雙(5-氯-2,3-二羥基苯)亞砒、雙(2,4-二羥基苯)亞砒、雙(2,4-二羥基-6-甲基苯)亞砒、雙(5-氯-2,4-二羥基苯)亞砒、雙(2,5-二羥基苯)亞砒、雙(3,4-二羥基苯)亞砒、雙(3,5-二羥基苯)亞砒、雙(2,3,4-三羥基苯)亞砒、雙(2,3,4-三羥基-6-甲基苯)亞砒、雙(5-氯-2,3,4-三羥基苯)亞砒、雙(2,4,6-三羥基苯)亞砒、雙(5-氯-2,4,6-三羥基苯)亞砒、雙(2-羥基苯)砒、雙(3-羥基苯)砒、雙(4-羥基苯)砒、雙(2-羧基苯)砒、雙(3-羧基苯)砒、雙(4-羧基苯)砒、雙(2,4-二羥基



五、發明說明 (10)

苯)𨾏、雙(3,4-二羥基苯)𨾏、雙(3,5-二羥基苯)𨾏、雙(3,6-二羥基苯)𨾏以及雙(3,5-二甲基-4-羥基苯)𨾏等芳香族化合物亦適合用於製造本發明之含磷化合物。

用作為製備本發明之含磷化合物之觸媒的有機酸可為經取代或未經取代之羧酸或磺酸。該等有機酸的實例包括，但非限於：甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、2-甲基丙酸、戊酸、3-甲基丁酸、2-甲基丁酸、己酸、庚酸、辛酸、乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、羥乙酸、乳酸、酒石酸、檸檬酸、蘋果酸、乙二胺四乙酸、柳酸環己烷羧酸、1,4-環己烷二羧酸、苯甲酸、酞酸、苯三羧酸、三氟甲烷磺酸、乙烷磺酸、丙烷磺酸、苯磺酸、苯二磺酸、萘磺酸、萘二磺酸、對-甲苯磺酸。

本發明之含磷化合物係由上述式(II)所示之有機環狀磷化合物與芳香族醛類化合物進行加成反應，形成具有醇基之含磷化合物，以1莫耳式(II)所示之有機環狀磷化合物計，該芳香族醛類化合物之用量係0.7至1.3莫耳，較佳為0.8至1.2莫耳，更佳為0.9至1.1莫耳；其中，進行該加成反應之條件並無特別限制，進行該反應之溫度一般係以80至160°C較佳，反應時間係以0.5小時以上較佳，惟進行該等加成反應之條件可由熟悉該項技術者依其經驗視需要進行調整。待該加成反應完成形成具有醇基之含磷化合物後，以有機酸作為觸媒，使至少具有一個-OH、-COOH、-NH₂、-CHO、-SH、-SO₃H、-CONH₂、-NHCOOR或酸酐取代基的芳香族化合物與加成反應所製得具有醇基之含磷化合物於



五、發明說明 (11)

物進行縮合反應，即可製得本發明如式(I)所示之含磷化合物；以上述加成反應所製得具有醇基之含磷化合物之1莫耳計，用於進行縮合反應之芳香族化合物之用量係0.8莫耳以上，較佳為1莫耳以上，又更佳為3.5至7莫耳以上；其中，用作為觸媒之有機酸之用量並無特別限制，以反應物總重計係以0.01至5重量%較佳，該縮合反應之條件亦無特別限制，該反應之溫度一般係以90°C以上較佳，以100°C以上更佳，反應時間係以2小時以上較佳，惟熟悉該項技術者均可依其經驗視需要進行調整。

因此，本發明亦提供一種製造式(I)所示之含磷化合物之方法，該方法包括：(1)使芳香族醛類化合物與式(II)所示之有機環狀磷化合物進行加成反應，形成具有醇基之含磷化合物，其中，以1莫耳式(II)所示之有機環狀磷化合物計，所使用之該芳香族醛類化合物係0.7至1.3莫耳；以及(2)以有機酸作為觸媒，使至少具有一個-OH、-COOH、-NH₂、-CHO、-SH、-SO₃H、-CONH₂、-NHCOOR或酸酐取代基之芳香族化合物與加成反應所製得具有醇基之含磷化合物進行縮合反應，其中，以上述加成反應所製得具有醇基之含磷化合物之1莫耳計，所使用之芳香族化合物係0.8莫耳以上。

以下茲藉由較佳具體實例，進一步詳述本發明之特點及功效。應了解，該等實施例僅係用以闡明本發明之精神，而非用以限制本發明之範疇：

[實施例]



五、發明說明 (12)

實施例 1

將 216 克之 9,10-二氫-9-氧雜-10-磷菲-10-氧化物與 216 克甲苯於玻璃反應釜中加熱溶解並攪拌，待溫度達 110℃ 時，加入 112 克之 4-羥基苯甲醛，反應歷時 3 小時以上。待溫度冷卻至室溫後，進行過濾並乾燥，得到具有醇基之有機環狀磷化合物 (9,10-二氫-9-氧雜-10-磷菲-10-氧化物-10-基)-(4-羥基苯基)甲醇 (以下簡稱為 HCAB)，熔點為 212℃。

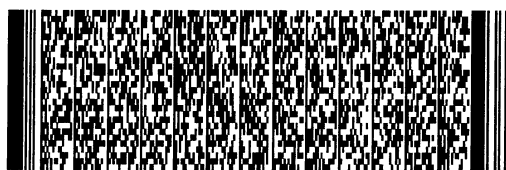
將 338 克之有機環狀磷化合物 HCAB 與 338 克之甲苯於玻璃反應釜中加熱溶解並攪拌，待溫度達 110℃ 時，加入 94 克之酚及 1.6 克之對-甲苯磺酸，反應歷時 3 小時以上。待溫度冷卻至室溫後，進行過濾並乾燥，得到本發明之含磷化合物 (9,10-二氫-9-氧雜-10-磷菲-10-氧化物-10-基)-二(4-羥基苯基)甲烷 (以下簡稱為 HPP)，熔點為 291℃。該含磷化合物 HPP 之元素分析如下：

	C%	H%	P%
測定值	72.7%	4.6%	7.4%
計算值	72.46%	4.59%	7.49%

($C_{25}H_{19}O_4P$ 化學式量 = 414)

實施例 2

將 216 克之 9,10-二氫-9-氧雜-10-磷菲-10-氧化物與 216 克甲苯於玻璃反應釜中加熱溶解並攪拌，待溫度達 110



五、發明說明 (13)

°C 時，加入 112 克之 4-羥基苯甲醛，反應歷時 3 小時以上。待溫度冷卻至室溫後，進行過濾並乾燥，得到具有醇基之有機環狀磷化合物 (9,10-二氫-9-氧雜-10-磷菲-10-氧化物-10-基)-(4-羥基苯基)甲醇 (以下簡稱為 HCAB)，熔點為 212°C。

將 338 克之有機環狀磷化合物 HCAB 與 338 克之甲苯於玻璃反應釜中加熱溶解並攪拌，待溫度達 110°C 時，加入 94 克之酚及 3.4 克之乙二酸，反應歷時 3 小時以上。待溫度冷卻至室溫後，進行過濾並乾燥，得到本發明之含磷化合物 (9,10-二氫-9-氧雜-10-磷菲-10-氧化物-10-基)-二(4-羥基苯基)甲烷 (以下簡稱為 HPP)，熔點為 291°C。該含磷化合物 HPP 之元素分析如下：

	C%	H%	P%
測定值	72.7%	4.6%	7.4%
計算值	72.46%	4.59%	7.49%

($C_{25}H_{19}O_4P$ 化學式量 = 414)

實施例 3

將 216 克 9,10-二氫-9-氧雜-10-磷菲-10-氧化物與 216 克甲苯於玻璃反應釜中加熱溶解並攪拌，待溫度達 110°C 時，加入 112 克之 4-羥基苯甲醛，反應歷時 3 小時以上。待溫度冷卻至室溫後，進行過濾並乾燥，得到具有醇基之有機環狀磷化合物 HCAB，熔點為 212°C。



五、發明說明 (14)

將 338克之有機環狀磷化合物 HCAB與 338克之甲苯於玻璃反應釜中加熱溶解並攪拌，待溫度達 110°C 時，加入 108克之鄰-甲酚及 1.6克之對-甲苯磺酸，反應歷時 3小時以上。待溫度冷卻至室溫後，進行過濾並乾燥，得到本發明之含磷化合物 (9,10-二氫-9-氧雜-10-磷菲-10-氧化物-10-基)-(4-羥基苯基)-(4-羥基-2-甲苯基)甲烷 (以下簡稱為 HPC)，熔點為 245°C。



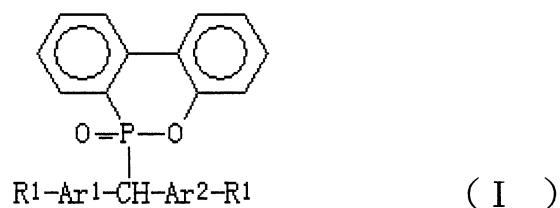
圖式簡單說明

本 案 無 圖 式 。



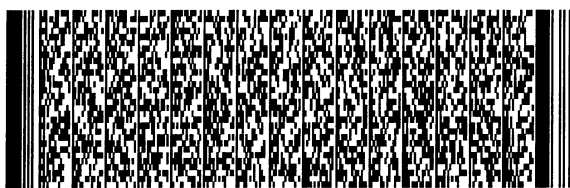
四、中文發明摘要 (發明名稱：製造含磷化合物之方法)

提供一種製造如式 (I) 所示之含磷化合物：



(式中各個符號係如下所定義)之方法，包括使有機環狀磷化合物與芳香族醛類化合物進行加成反應，再以有機酸作為觸媒與具有活性氫之芳香族化合物進行縮合反應，而製得本發明之含磷化合物。本發明之含磷化合物可用作為樹脂之硬化劑，且該化合物用於難燃性環氧樹脂組成物中作為硬化劑時，可同時改善該樹脂組成物之難燃性及耐熱性，特別適合用於該等製造電子或電氣產品之印刷電路板及多層電路板之樹脂組成物。

六、英文發明摘要 (發明名稱：)

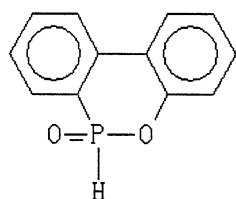


六、申請專利範圍

ab a 19

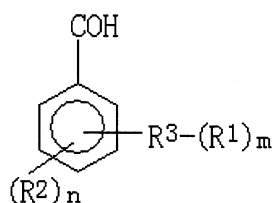
1. 一種製造含磷化合物之方法，包括下列步驟：

(1)使式(II)所示之有機環狀磷化合物



(II)

與式(III)所示之芳香族醛類化合物

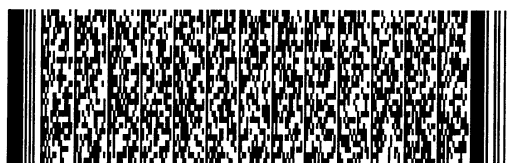


(III)

[式中， R^1 係選自 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-NH_2$ 、 $-CHO$ 、 $-SH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-CONH_2$ 、 $-NHCOOR^4$ (R^4 為氫或烷基)及酸酐等基團所構成之組群之一者； R^2 係選自氫、烷基、烷氧基、硝基、鹵素及芳基所構成之組群之一者； R^3 為化學鍵或伸烷基； m 為1至5之整數；以及 n 為0至4之整數，其條件為 $m+n \leq 5$]

進行加成反應，形成具有醇基之含磷化合物；以及

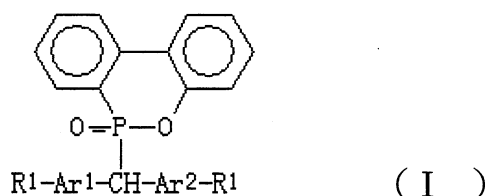
(2)以有機酸作為觸媒，使至少具有一個 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-NH_2$ 、 $-CHO$ 、 $-SH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-CONH_2$ 、 $-NHCOOR^4$ (R^4 為氫或烷基)或酸酐取代基之芳香族化合物與加成反應所製得具有醇基之含磷化合物進行縮合反應，形成含磷化合物；其中，以1莫耳有機環狀磷化合物計，



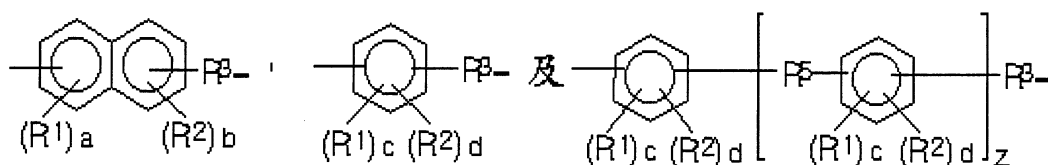
六、申請專利範圍

式(III)所示之芳香族醛類化合物用量為0.7至1.3莫耳，用以進行縮合反應之芳香族化合物之用量係0.8莫耳以上。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該形成之含磷化式具有(I)所示之結構：



式中， R^1 係選自 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-NH_2$ 、 $-CHO$ 、 $-SH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-CONH_2$ 、 $-NHCOOR^4$ 及酸酐等基團所構成之組群之一者，其中 R^4 為氫或烷基；以及 Ar^1 與 Ar^2 係獨立地選自：



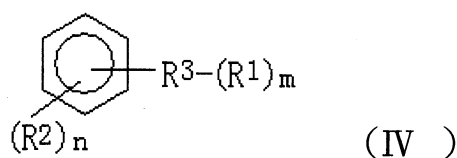
其中， R^2 係選自氫、烷基、烷氧基、硝基、鹵素及芳基所構成之組群之一者； R^3 為化學鍵或伸烷基； R^5 係選自化學鍵、 $-CR^2R^4-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 及 $-SO_2-$ 所構成之組群之一者； R^1 與 R^4 係如上所定義； a 與 b 獨立為0至6之整數且 $a+b \leq 6$ ； c 與 d 獨立為0至4之整數且 $c+d \leq 4$ ；以及 z 為1至20之整數。

3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該式(III)所示之芳香族醛類化合物係選自羥基苯甲醛、羧基苯甲醛、

六、申請專利範圍

羧基甲基苯甲醛、羧基乙基苯甲醛、二羧基苯甲醛、胺基苯甲醛、胺基甲基苯甲醛以及胺基乙基苯甲醛所構成之組群之一者。

4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該式(III)所示之芳香族醛類化合物為4-羥基苯甲醛。
5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該式(III)所示之芳香族醛類化合物為4-羧基苯甲醛。
6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，以1莫耳該有機環狀磷化合物計，該式(III)所示之芳香族醛類化合物之用量為0.8至1.2莫耳。
7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，以1莫耳該有機環狀磷化合物計，該式(III)所示之芳香族醛類化合物之用量為0.9至1.1莫耳。
8. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該用以進行縮合反應之芳香族化合物係具有式(IV)所示之結構：



式中， R^1 係選自 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-NH_2$ 、 $-CHO$ 、 $-SH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-CONH_2$ 、 $-NHCOOR^4$ (R^4 為氫或烷基)及酸酐等基團所構成之組群之一者； R^2 係選自氫、烷基、烷氧基、硝基、鹵素及芳基所構成之組群之一者； R^3 為化學鍵或伸烷基； m 為1至5之整數；以及 n 為0至4之整



六、申請專利範圍

數，其條件為 $m+n \leq 5$ 。

9. 如申請專利範圍第8項之方法，其中，該式(IV)所示之芳香族化合物中， R^1 係選自 $-OH$ 、 $-COOH$ 以及 $-NH^2$ 所構成之組群之一者。
10. 如申請專利範圍第8項之方法，其中，該式(IV)所示之芳香族化合物係選自酚、鄰甲酚、苯甲酸、苯乙酸、苯胺、苯甲胺以及苯乙胺所構成之組群之一者。
11. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該用以進行縮合反應之芳香族化合物之用量係1莫耳以上。
12. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該用以進行縮合反應之芳香族化合物之用量係3.5至7莫耳以上。
13. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該有機酸係選自羧酸或磺酸。
14. 如申請專利範圍第13項之方法，其中，該有機酸為磺酸。
15. 如申請專利範圍第14項之方法，其中，該磺酸為對-甲苯磺酸。
16. 如申請專利範圍第13項之方法，其中，該有機酸為羧酸。
17. 如申請專利範圍第16項之方法，其中，該羧酸為乙二酸。

