



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 106986893 B

(45) 授权公告日 2021.05.04

(21) 申请号 201610962787.9

(51) Int.CI.

(22) 申请日 2016.11.04

C07F 9/6574 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C08G 59/40 (2006.01)

申请公布号 CN 106986893 A

C08L 63/00 (2006.01)

(43) 申请公布日 2017.07.28

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

CN 103122010 A, 2013.05.29

14/932,092 2015.11.04 US

US 2010004426 A1, 2010.01.07

15/066,745 2016.03.10 US

US 6441067 B1, 2002.08.27

US 6441067 B1, 2002.08.27

(73) 专利权人 长春人造树脂厂股份有限公司

审查员 吴洪雨

地址 中国台湾台北市

(72) 发明人 杜安邦 陈思坊 王炳杰 黄坤源

(74) 专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司

72003

代理人 冯志云 张福根

权利要求书12页 说明书27页

(54) 发明名称

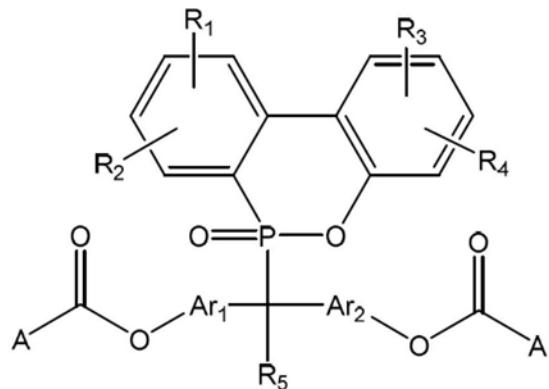
含磷化合物及其制造方法

(57) 摘要

本发明是有关于含磷化合物,可以用于形成阻燃含磷树脂,亦可作为阻燃环氧树脂组成物的硬化剂。特别是,该含磷化合物是经由酰氨基(-O-(C=O)-R)改性,如以下化学式所示。掺入酰氨基的树脂具有防水及改善其介电性的功效。



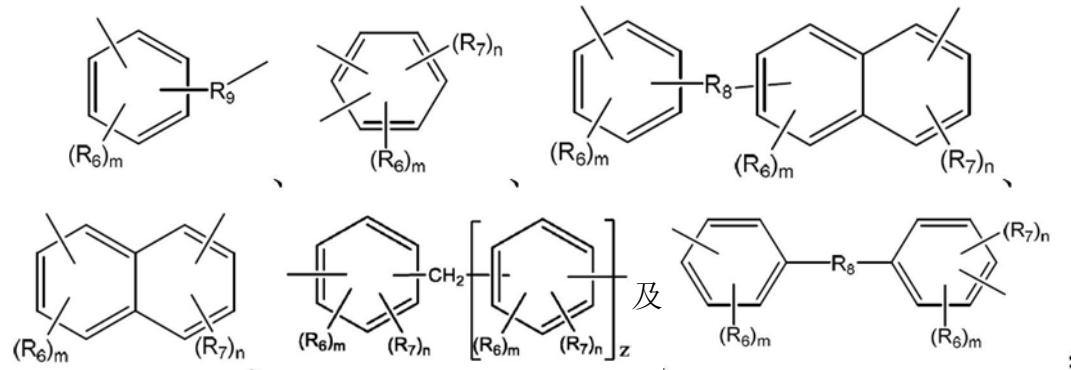
1. 一种式(I)的化合物：



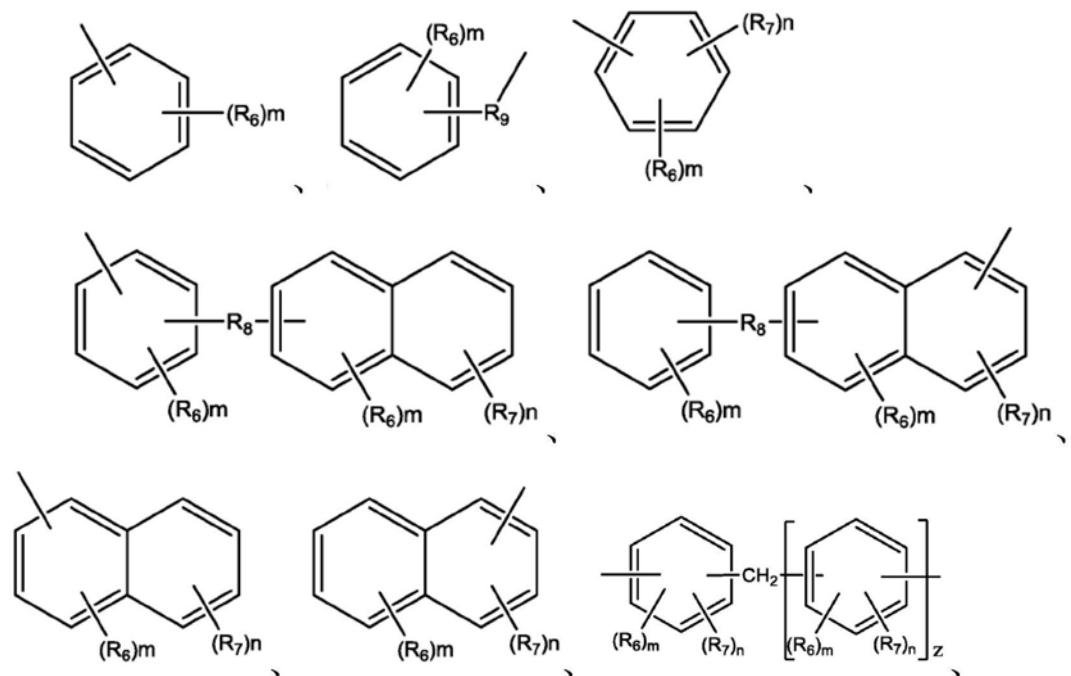
式(I)

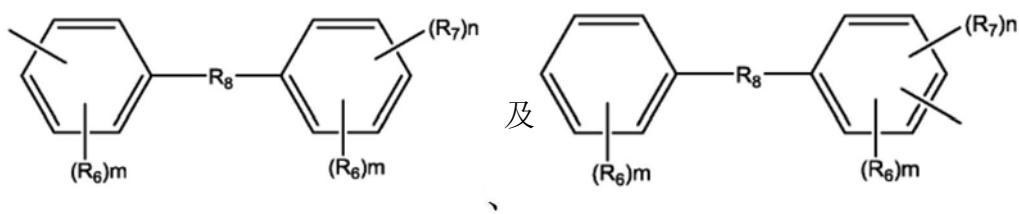
其中, R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 是独立选自H、 C_1-C_{10} 烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基及 C_3-C_{10} 环烷基所组成群组的一者；

R_5 是独立选自 C_1-C_{10} 烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基、 C_3-C_{10} 环烷基及 Ar_3 所组成群组的一者；以及 Ar_1 及 Ar_2 是独立选自下列所组成群组的一者：



Ar_3 是选自下列所组成群组的一者：





其中, R_6 及 R_7 是独立选自 H、 C_1-C_{10} 烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基及具有 3 至 10 个碳原子的环烷基所组成群组的一者;

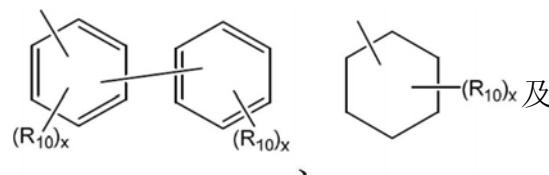
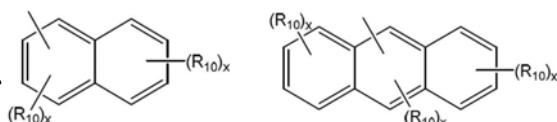
m 及 n 是独立为 0 至 4 的整数;

R_8 是不存在或选自 $-CH_2-$ 、 $-(CH_3)_2C-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 及 $-O-$ 所组成群组的一者;

R_9 是不存在或为 $-(CH_2)_p-$, 其中, p 是 1 至 20 的整数;

z 是 1;

A 是选自下列所组成群组的一者: C_1-C_{10} 烷基、



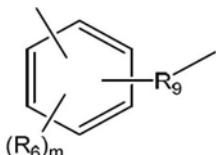
;

其中, 各 R_{10} 是独立为 H 或 C_1-C_{10} 烷基; 以及

x 为 0 至 4 的整数。

2. 如权利要求 1 所述的化合物, 其特征在于, R_5 是 C_1-C_{10} 烷基。

3. 如权利要求 1 所述的化合物, 其特征在于, Ar_1 及 Ar_2 是

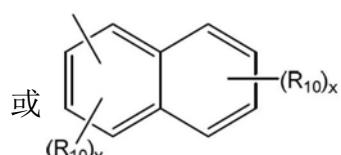


。

4. 如权利要求 3 所述的化合物, 其特征在于, R_9 是不存在。

5. 如权利要求 1 所述的化合物, 其特征在于, R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 是氢。

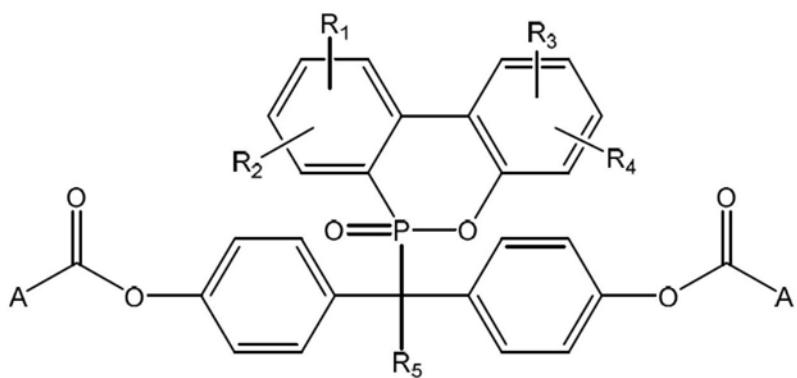
6. 如权利要求 1 所述的化合物, 其特征在于, A 是 C_1-C_{10} 烷基



。

7. 如权利要求 6 所述的化合物, 其特征在于, x 是 0。

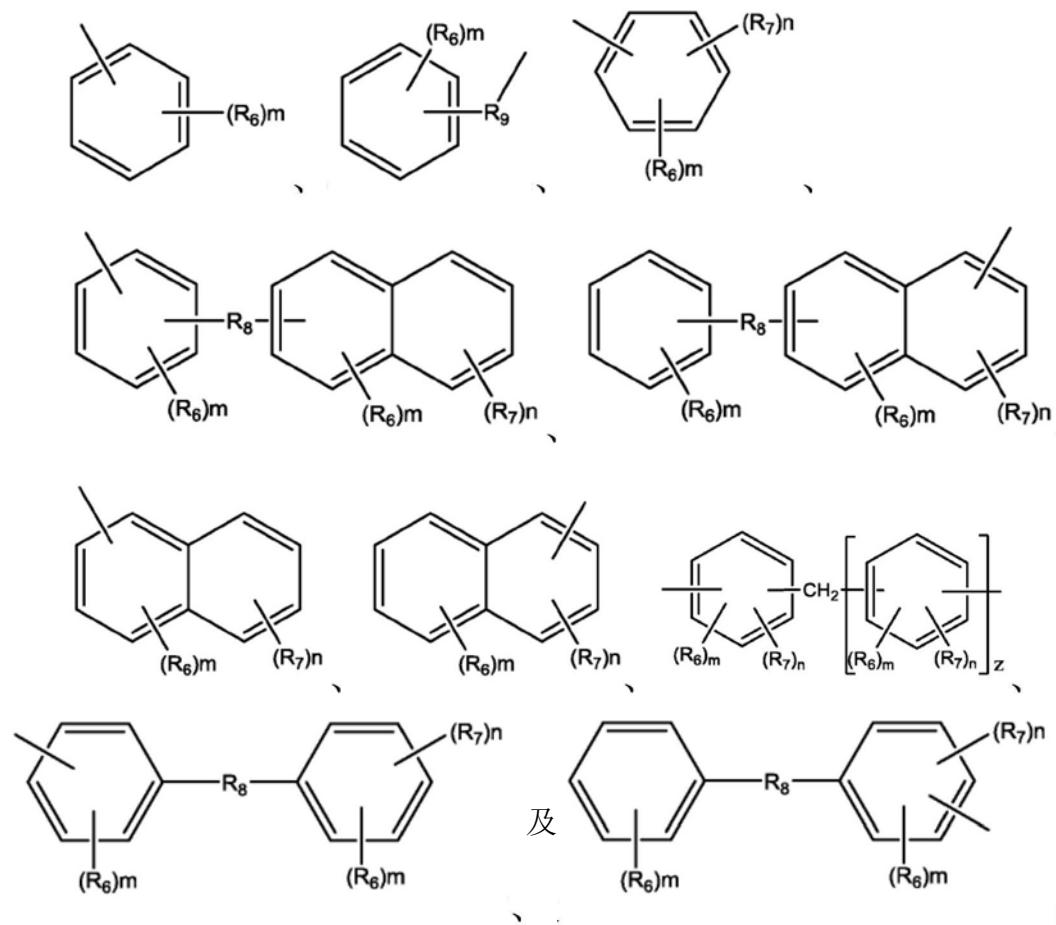
8. 一种式 (Ia) 的化合物,



式(Ia)

其中, R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 是独立选自H、 C_1-C_{10} 烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基及 C_3-C_{10} 环烷基所组成群组的一者;

R_5 是独立选自 C_1-C_{10} 烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基、 C_3-C_{10} 环烷基及 Ar_3 所组成群组的一者;以及
 Ar_3 是独立选自下列所组成群组的一者:



其中, R_6 及 R_7 是独立选自H、 C_1-C_{10} 烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基及具有3至10个碳原子的环烷基所组成群组的一者;

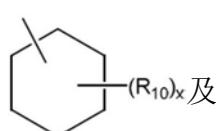
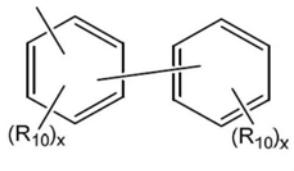
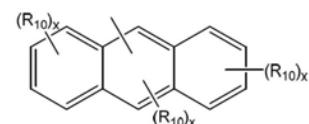
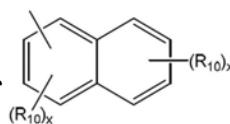
m 及 n 是独立为0至4的整数;

R_8 是不存在或选自 $-CH_2-$ 、 $-(CH_3)_2C-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 及 $-O-$ 所组成群组的一者;

R_9 是不存在或为 $-(CH_2)_p-$, 其中, p 是1至20的整数;

z 是1;以及

A是选自下列所组成群组的一者: C_1-C_{10} 烷基、



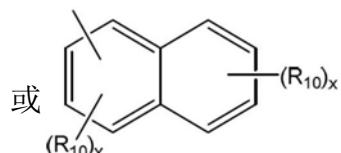
;

其中,各 R_{10} 是独立为H或 C_1-C_{10} 烷基;以及
 x 为0至4的整数。

9. 如权利要求8所述的化合物,其特征在于, R_5 是 C_1-C_{10} 烷基。

10. 如权利要求8所述的化合物,其特征在于, R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 是氢。

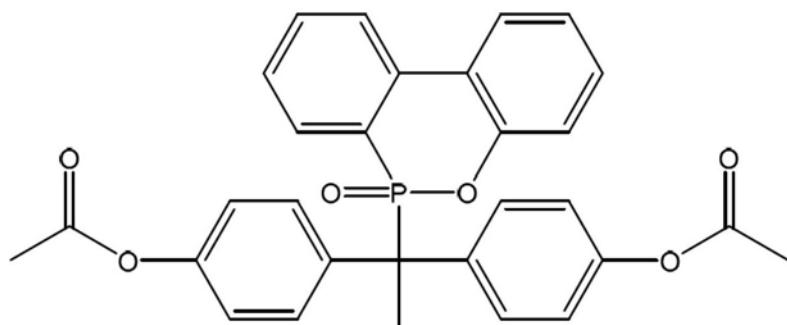
11. 如权利要求8所述的化合物,其特征在于, A是 C_1-C_{10} 烷基



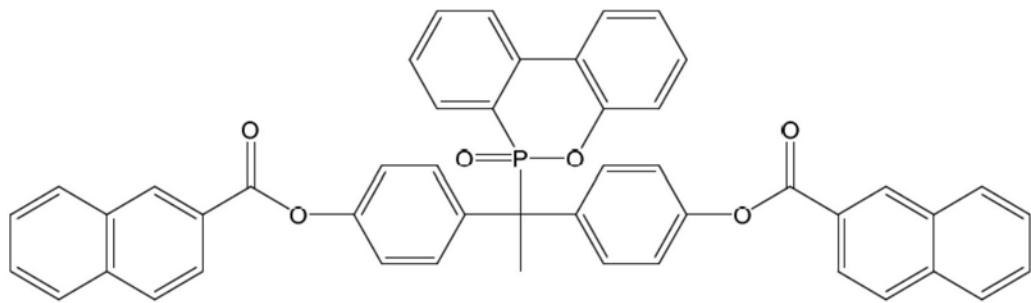
12. 如权利要求11所述的化合物,其特征在于, x 是0。

13. 如权利要求8所述的化合物,其特征在于, R_5 是甲基。

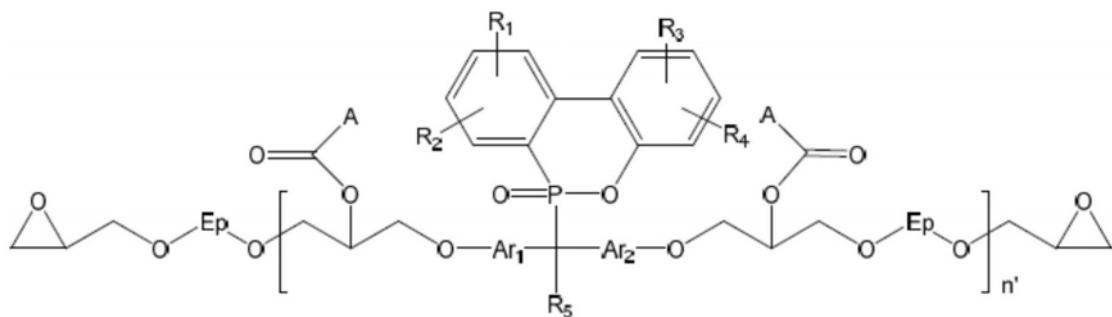
14. 一种如权利要求8所述的化合物,是选自下列所组成群组的一者:



及



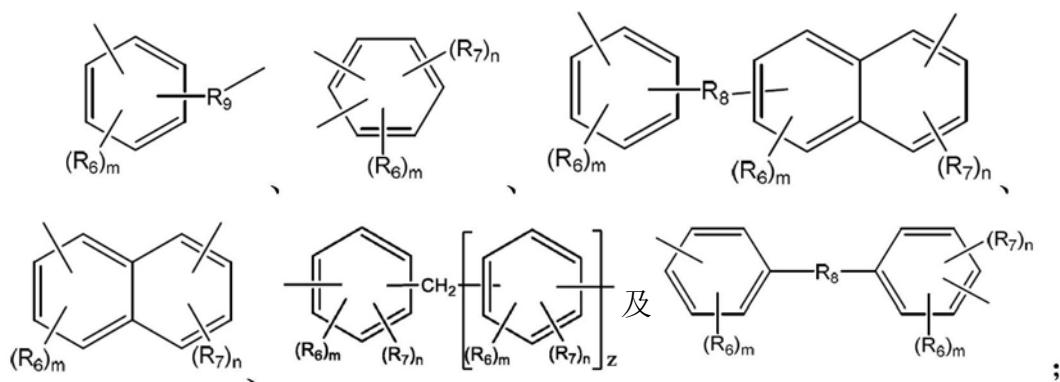
15. 一种式 (II) 的化合物,



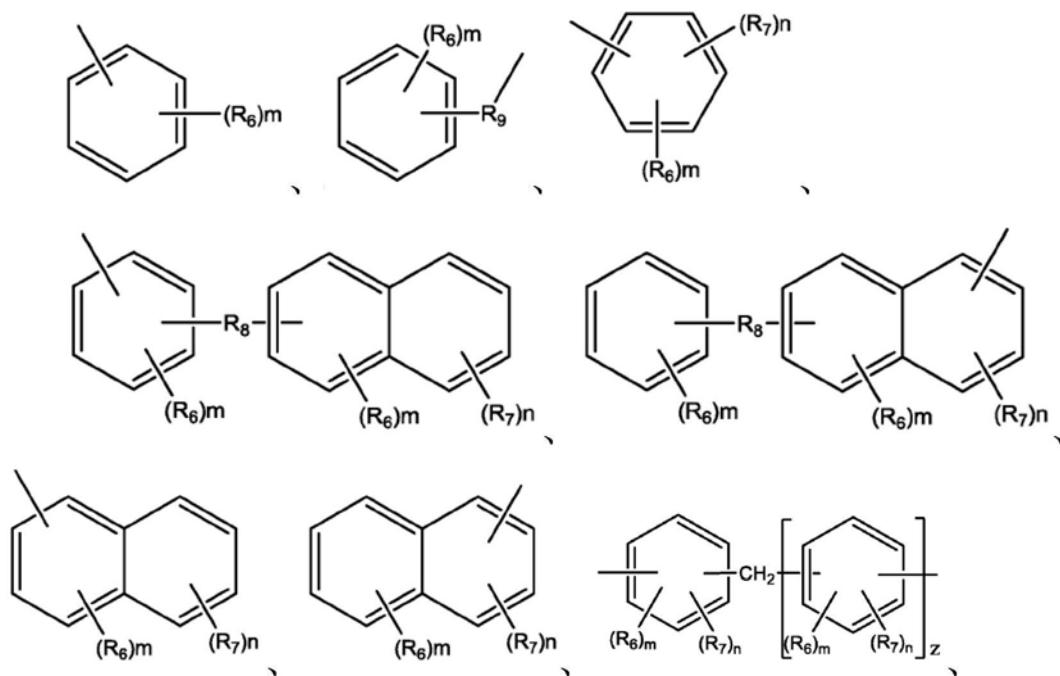
式 (II)

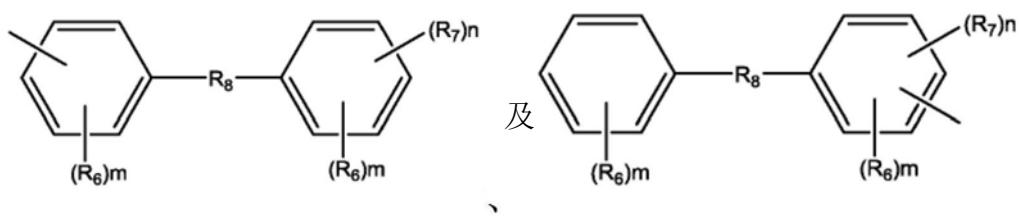
其中, n' 是选自1至4的整数, R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 是独立选自H、 C_1-C_{10} 烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基及 C_3-C_{10} 环烷基所组成群组的一者;

R_5 是独立选自H、 C_1-C_{10} 烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基、 C_3-C_{10} 环烷基及 Ar_3 所组成群组的一者;以及 Ar_1 及 Ar_2 是独立选自下列所组成群组的一者:



Ar_3 是选自下列所组成群组的一者:





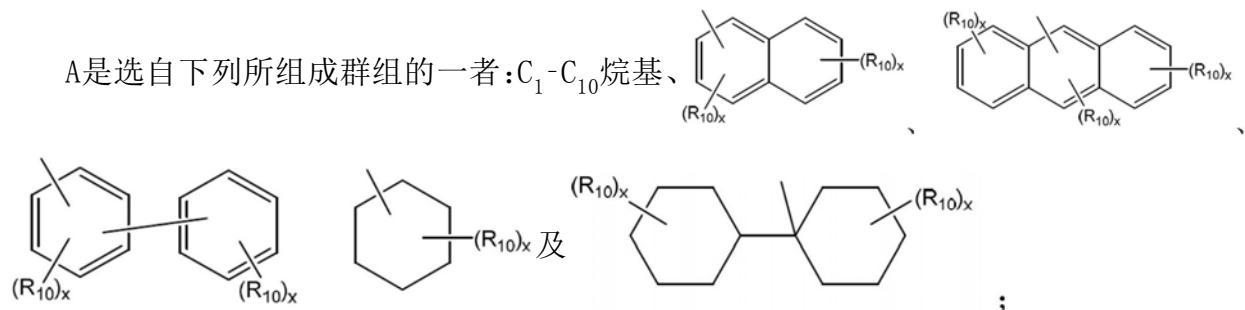
其中, R_6 及 R_7 是独立选自 H、 C_1-C_{10} 烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基及具有3至10个碳原子的环烷基所组成群组的一者;

m 及 n 是独立为0至4的整数;

R_8 是不存在或选自 $-CH_2-$ 、 $-(CH_3)_2C-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 及 $-O-$ 所组成群组的一者;

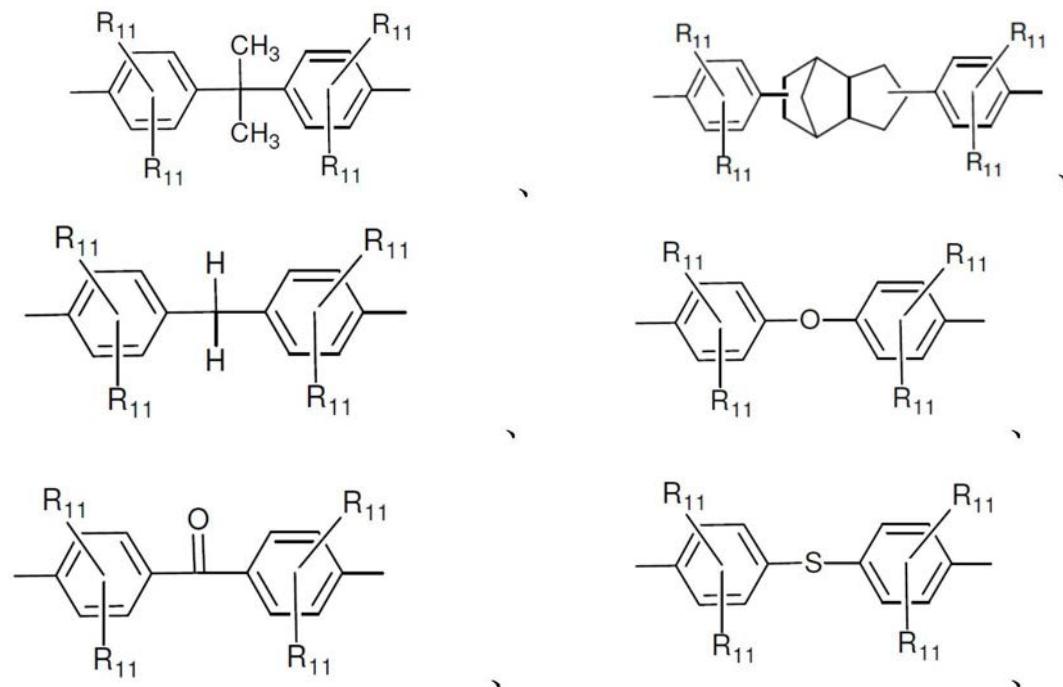
R_9 是不存在或为 $-(CH_2)_p-$, 其中, p 是1至20的整数;

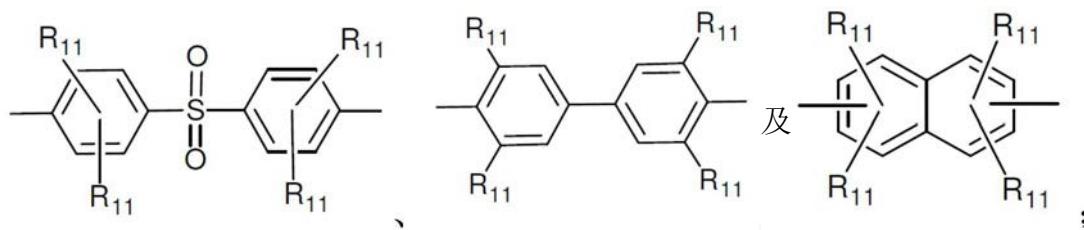
z 是1;



其中, 各 R_{10} 是独立为 H 或 C_1-C_{10} 烷基; x 为0至4的整数; 以及

Ep是选自下列化合物所组成群组的一者:

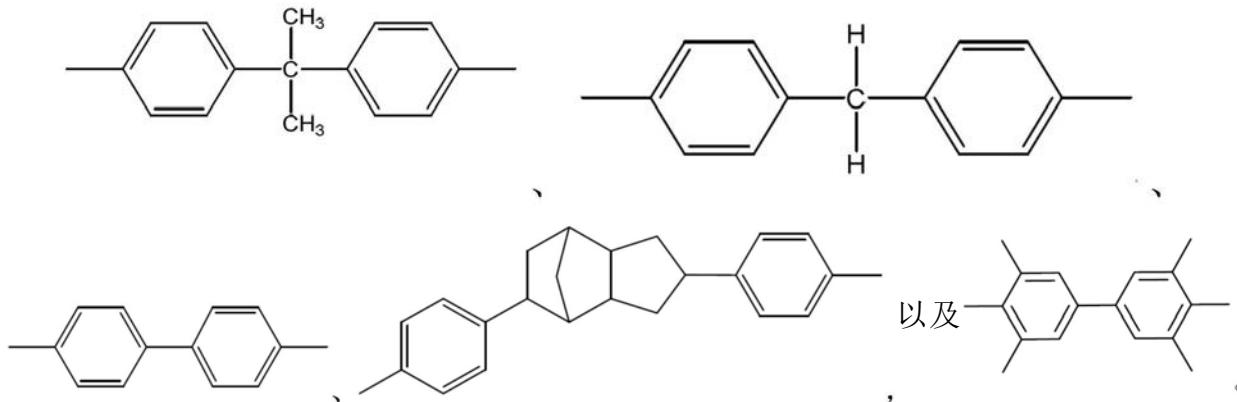




其中,各R₁₁是独立选自H、C₁-C₆烷基、C₁-C₆烷氧基,以及具有3-7个碳原子的环烷基、苯基及苯氧基所组成群组的一者。

16. 如权利要求15所述的化合物,其特征在于,各R₁₁是独立为H或C₁-C₆烷基。

17. 如权利要求15所述的化合物,其特征在于,Ep是选自下列所组成群组的一者:

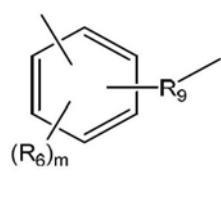


18. 如权利要求15所述的化合物,其特征在于,R₅是H。

19. 如权利要求15所述的化合物,其特征在于,R₅是C₁-C₁₀烷基。

20. 如权利要求15所述的化合物,其特征在于,R₅是甲基。

21. 如权利要求15所述的化合物,其特征在于,Ar₁及Ar₂是



。

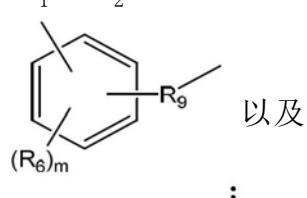
22. 如权利要求15所述的化合物,其特征在于,R₁、R₂、R₃及R₄是氢。

23. 如权利要求15所述的化合物,其特征在于,

R₁、R₂、R₃及R₄是氢;

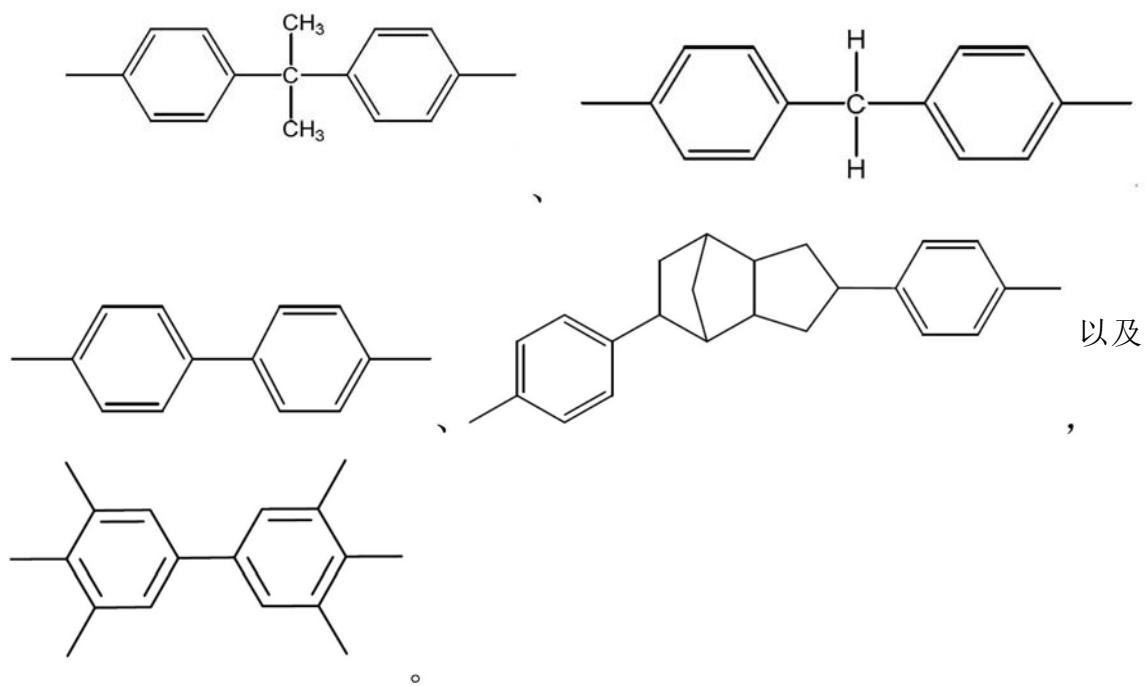
R₅是C₁-C₁₀烷基;

Ar₁及Ar₂是

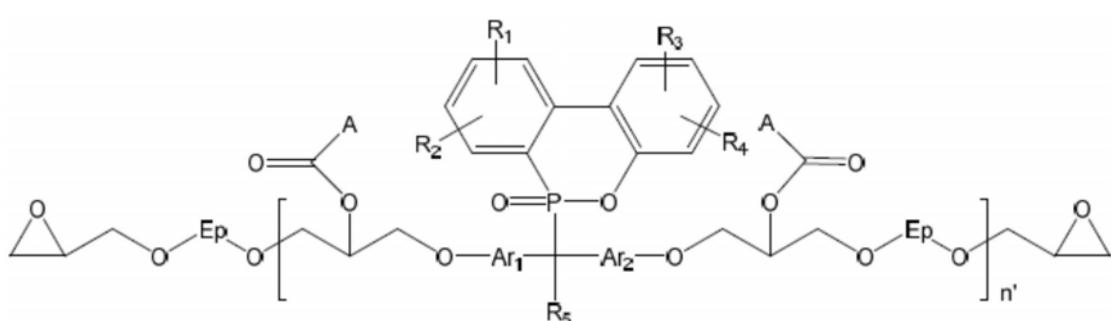


R₁₁是H。

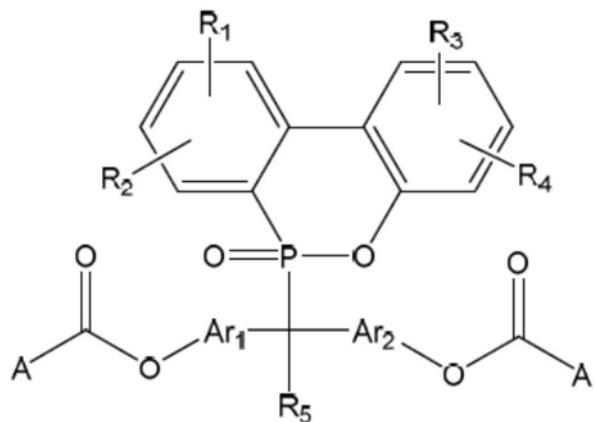
24. 如权利要求23所述的化合物,其特征在于,Ep是选自下列所组成群组的一者:



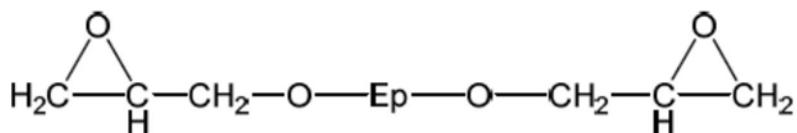
25. 如权利要求24所述的化合物,其特征在于, R_9 是不存在。
26. 如权利要求17所述的化合物,其特征在于, R_9 是不存在。
27. 一种阻燃树脂组成物,包括如权利要求1所示的式(I)化合物作为阻燃剂。
28. 一种固化的阻燃树脂,该树脂是经由交联如权利要求27所示的阻燃树脂组成物所制备而成。
29. 一种合成式(II)化合物的方法,其包括使式(I)化合物与式(III)的环氧单体进行催化反应:



式(II)



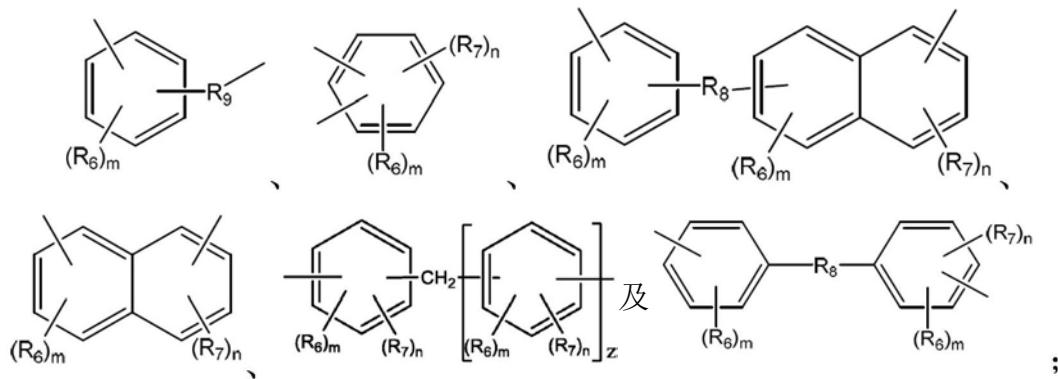
式(I)



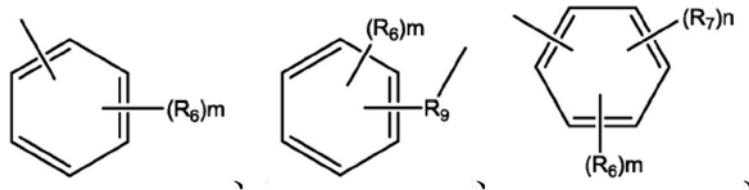
式(III)

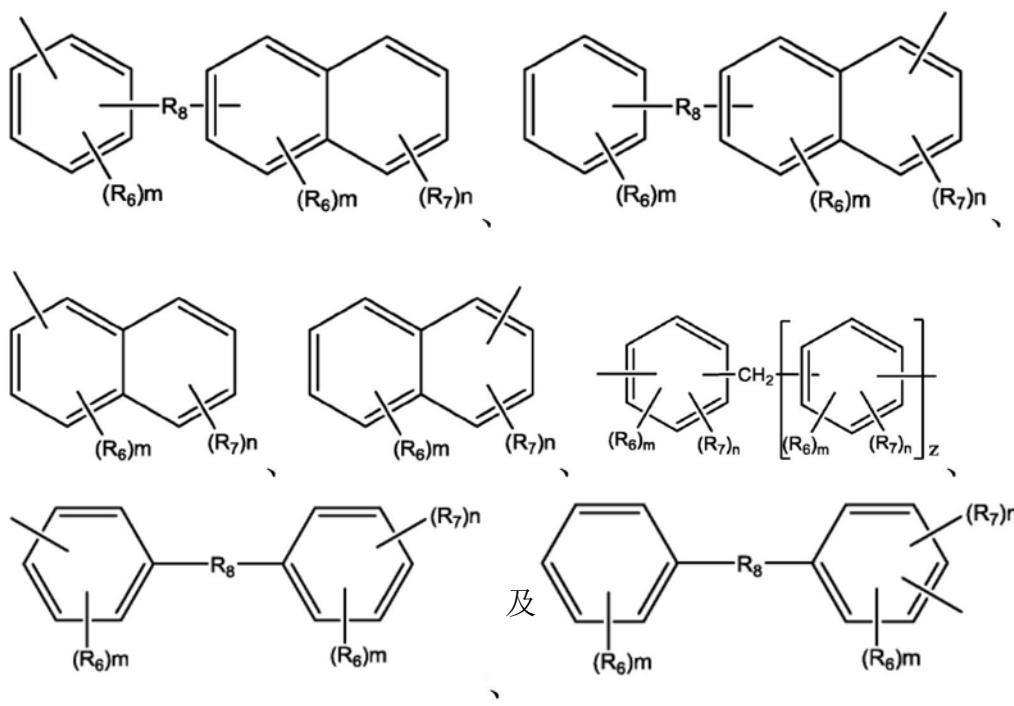
式(II)中, n' 是选自1至4的整数, R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 是独立选自H、 C_1-C_{10} 烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基及 C_3-C_{10} 环烷基所组成群组的一者;

R_5 是独立选自H、 C_1-C_{10} 烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基、 C_3-C_{10} 环烷基及 Ar_3 所组成群组的一者;以及 Ar_1 及 Ar_2 是独立选自下列所组成群组的一者:



Ar_3 是选自下列所组成群组的一者:





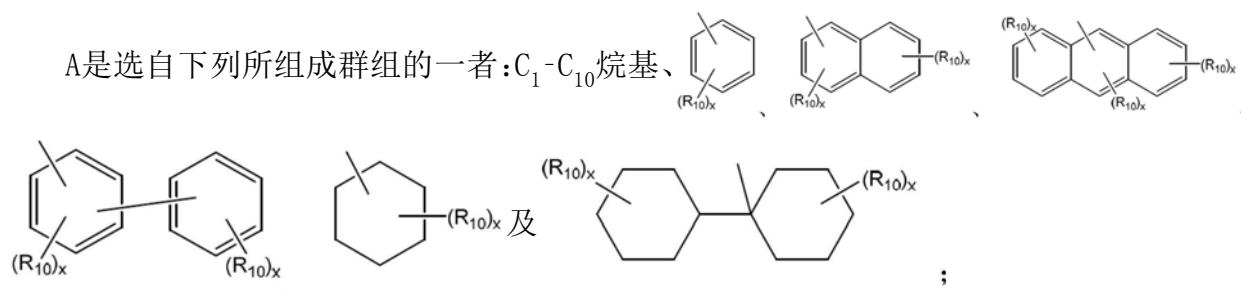
其中, R_6 及 R_7 是独立选自 H 、 C_1-C_{10} 烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基及具有3至10个碳原子的环烷基所组成群组的一者;

m 及 n 是独立为0至4的整数;

R_8 是不存在或选自 $-CH_2-$ 、 $-(CH_3)_2C-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 及 $-O-$ 所组成群组的一者;

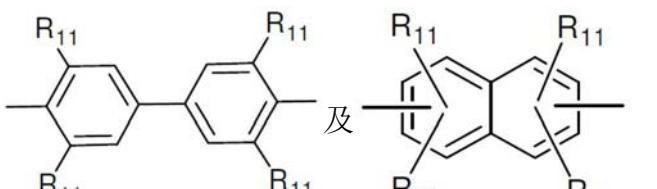
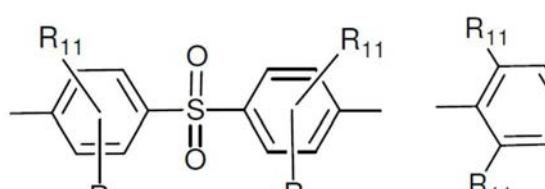
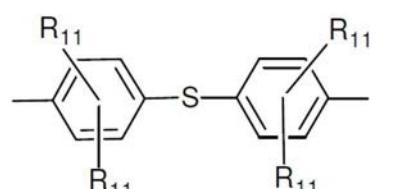
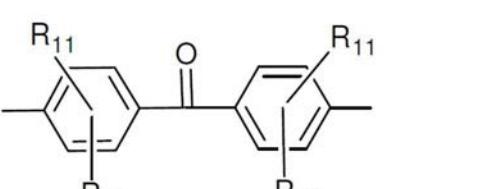
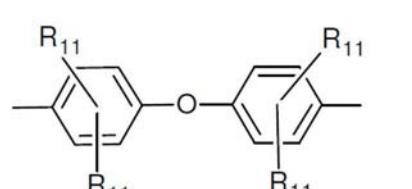
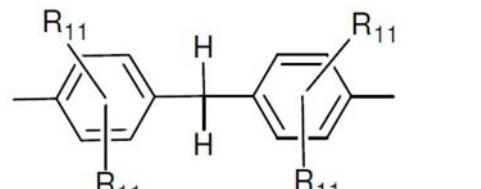
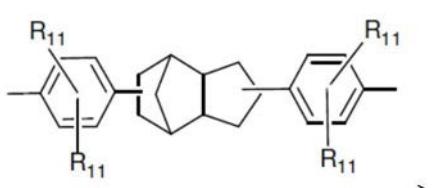
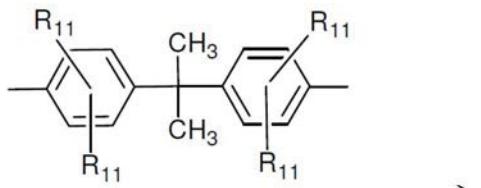
R_9 是不存在或为 $-(CH_2)_p-$, 其中, p 是1至20的整数;

z 是1;



其中, 各 R_{10} 是独立为 H 或 C_1-C_{10} 烷基; x 为0至4的整数; 以及

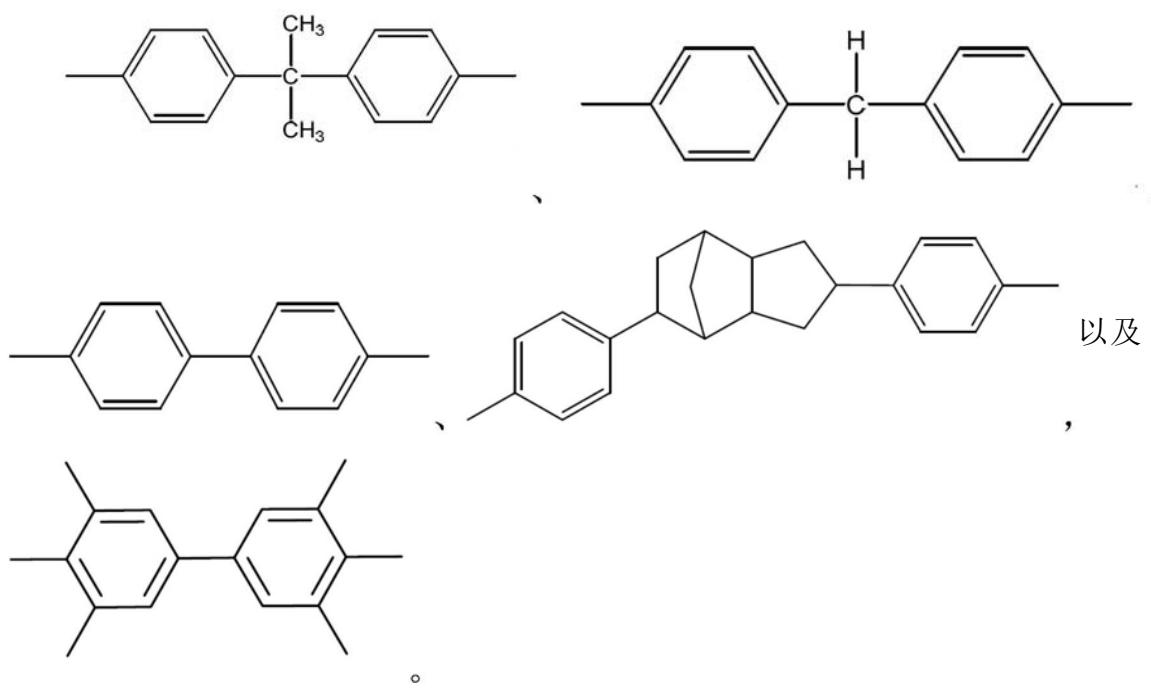
E_p 是选自下列化合物所组成群组的一者:



其中,各R₁₁是独立选自H、C₁-C₆烷基、C₁-C₆烷氧基,以及具有3-7个碳原子的环烷基、苯基及苯氨基所组成群组的一者。

30. 如权利要求29所述的方法,其特征在于, R₁ 是独立为 H 或 C₁ - C₆ 烷基。

31.如权利要求29所述的方法,其特征在于,Ep是选自下列所组成群组的一者:

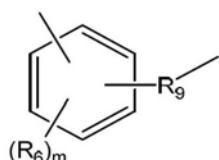


32. 如权利要求29所述的方法,其特征在于, R_5 是H。

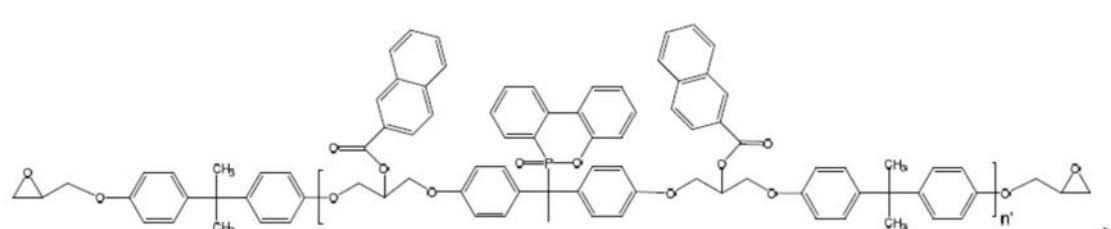
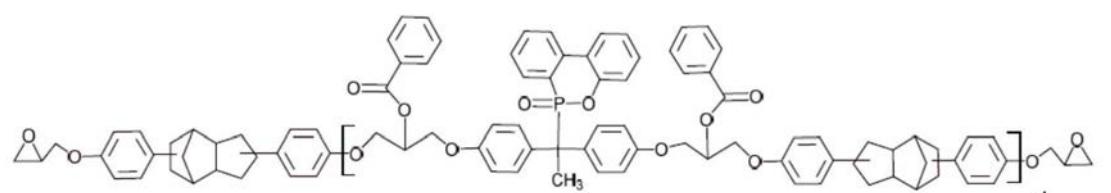
33. 如权利要求29所述的方法,其特征在于, R_5 是 C_1-C_{10} 烷基。

34. 如权利要求29所述的方法,其特征在于, R_5 是甲基。

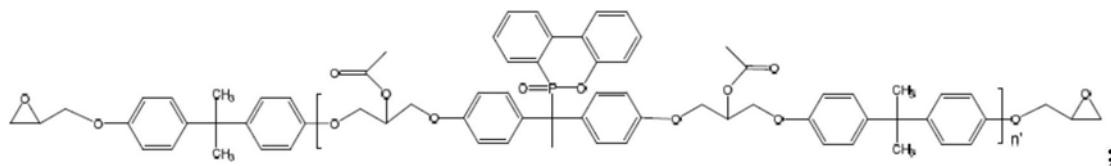
35. 如权利要求29所述的方法,其特征在于,Ar₁及Ar₂是



36. 一种化合物,是选自下列所组成的群组:



及



其特征在于, n' 是选自1至4的整数。

含磷化合物及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明是揭露有关于含磷化合物及其制备方法,特别是该含磷化合物可直接反应形成含磷环氧树脂或作为环氧树脂组成物的硬化剂。

背景技术

[0002] 由于环氧树脂对溶剂具有良好的阻隔性、优异的机械强度及电绝缘性能等,其已被广泛使用。举例而言,环氧树脂通常应用于涂覆材料、电绝缘材料、印刷电路层压板及电子封装材料、建筑及房屋材料、黏合剂及航运技术上。然而,环氧树脂耐热性差、易燃等性质,则显著限制环氧树脂的使用。因此,随着电子技术的发展,业界持续寻求改善环氧树脂的阻燃性能和耐热性。

[0003] 有许多技术可用于改善环氧树脂的阻燃性,最常见的是掺入阻燃剂于环氧树脂化合物中,通常,是使用含卤素的阻燃剂。卤素可有效阻燃,但会产生腐蚀性及有毒卤化氢气体。

[0004] 含磷阻燃剂具有毒性低、加工性能良好、低使用量并与树脂有良好兼容性的显著优势。在含磷阻燃剂的燃烧过程中,一方面,聚合材料通过碳水化合物的氢与空气中的氧反应以形成水,促使进行脱水反应,从而降低环境温度,进而提供阻燃效果。另一方面,磷酸在高温下分解,使得聚合化合物碳化以形成阻燃焦炭层;此外,磷酸将进一步脱水及在高温下酯化以形成类似玻璃熔融聚合磷酸,并覆盖于燃烧物质的表面,作为保护层,防止氧气进入到聚合物的未燃烧内部,并阻止挥发性分解物质的释放,从而抑制火焰蔓延扩散及达到阻燃效果。

[0005] 目前使用的含磷物质可分为具有官能基的反应性含磷化合物,以及一般非反应性的含磷化合物。非反应性的含磷化合物具有相对较差的耐热性,并且不适合应用于需高度耐热的环氧树脂组成物。反应性含磷化合物结合其他分子者具有相对较高的热稳定性,并因此成为使用上的主流。

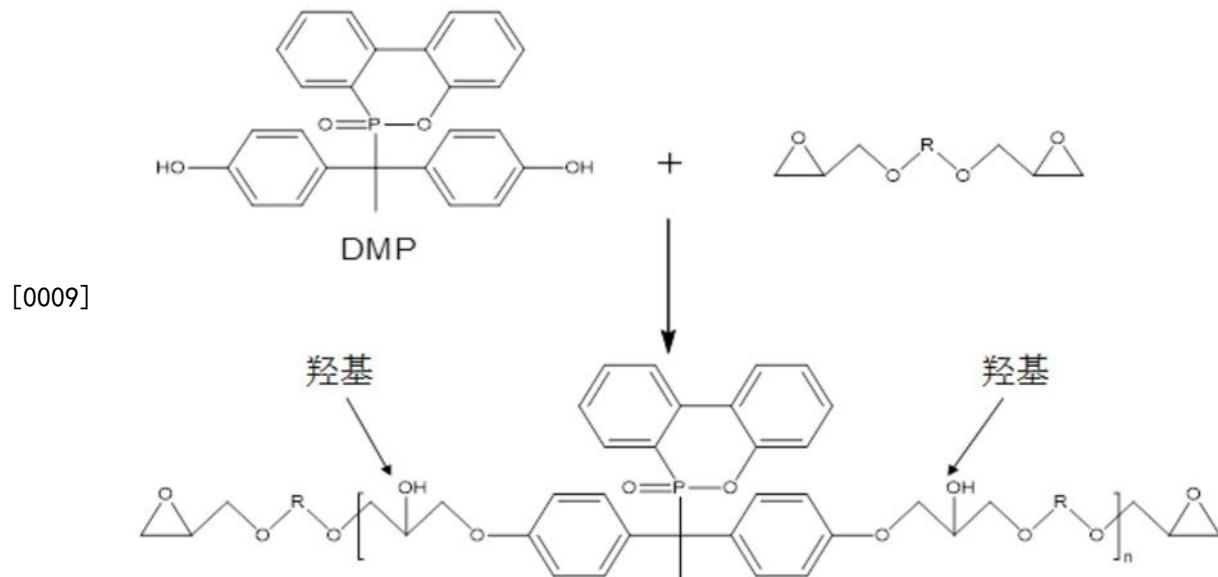
[0006] 在可得的反应性含磷化合物中,最常用的是直线性含磷化合物;然而,由于主链上的-O-P-O-键,致使该直线性含磷化合物比一般含卤素或无卤素环氧树脂组成物呈现较差的耐热性。从另一个观点来看,不管是直线性含磷化合物或是非反应性含磷化合物,含磷的阻燃树脂组成物都在实际应用中相较于含溴的环氧树脂组成物的加工性能来得差。因此,它被认为难以同时提高树脂组成物的阻燃性及耐热性。

发明内容

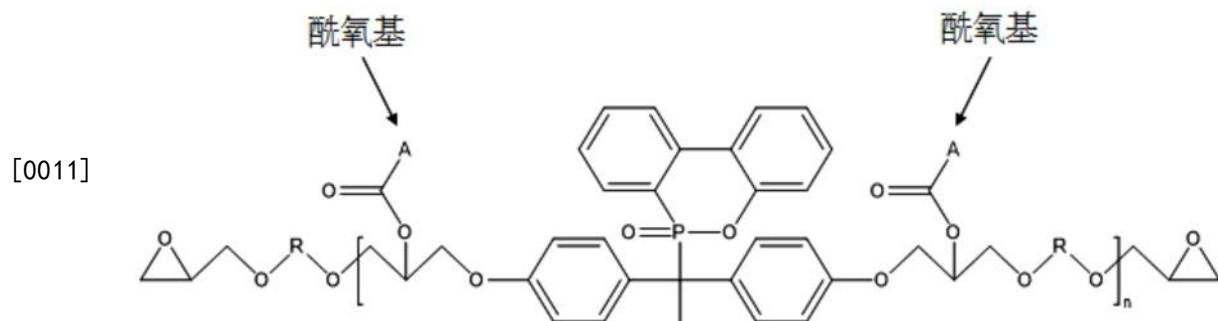
[0007] 本发明是揭露该含磷化合物可用于形成阻燃含磷树脂,亦可作为阻燃环氧树脂组成物的硬化剂。本发明也提供制备该含磷化合物的方法,并揭露该含磷化合物的树脂组成物,以及该含磷化合物的阻燃剂。

[0008] 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷菲-10-氧化物 (9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide,简称DOP0) 或6-(1,1-双(4-羟基苯基)乙基)二苯并[c,e]

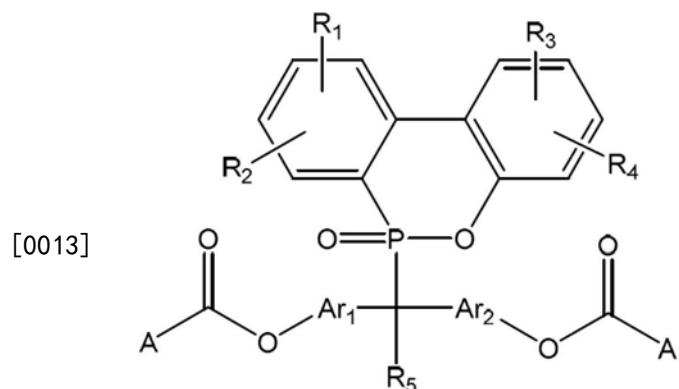
[1,2] 氧杂磷-6-氧化物(6-(1,1-bis(4-hydroxyphenyl)ethyl)dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinine 6-oxide,简称DMP)能够与环氧化合物反应,以合成含磷环氧树脂,DMP是如下所示。



[0010] DPO和DMP上的“羟基”基团,出现在含磷环氧树脂(如箭头所示)时,会导致该分子具有大的极性,造成高吸水性和低劣的介电性。为了防止“羟基”基团形成于含磷环氧树脂,所述起始物原料中的羟基可以被酰化,使“羟基”基团被转化为酰氨基(-O-(C=O)-R)。据此降低吸水性和提供较佳的介电性。



[0012] 因此,整体而言,本发明是揭露式(I)的化合物:



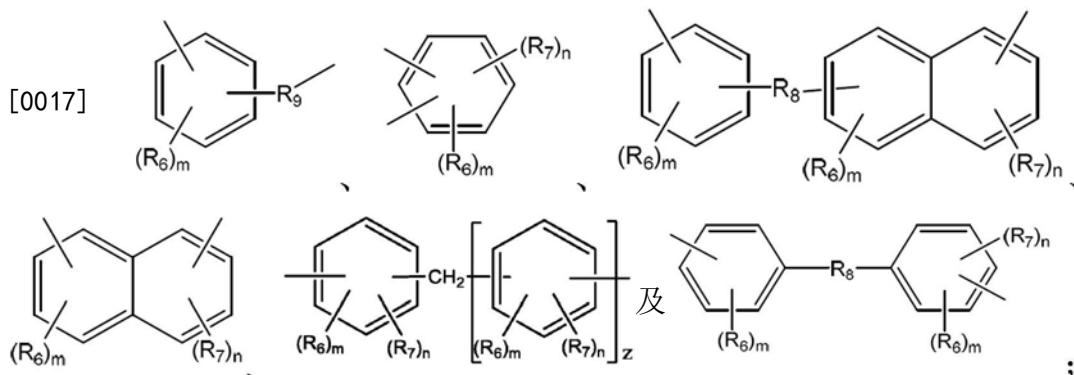
式(I)

[0014] 其中,R₁、R₂、R₃及R₄是独立选自H、C₁-C₁₀烷基、C₁-C₁₀烷氧基及C₃-C₁₀环烷基所组成

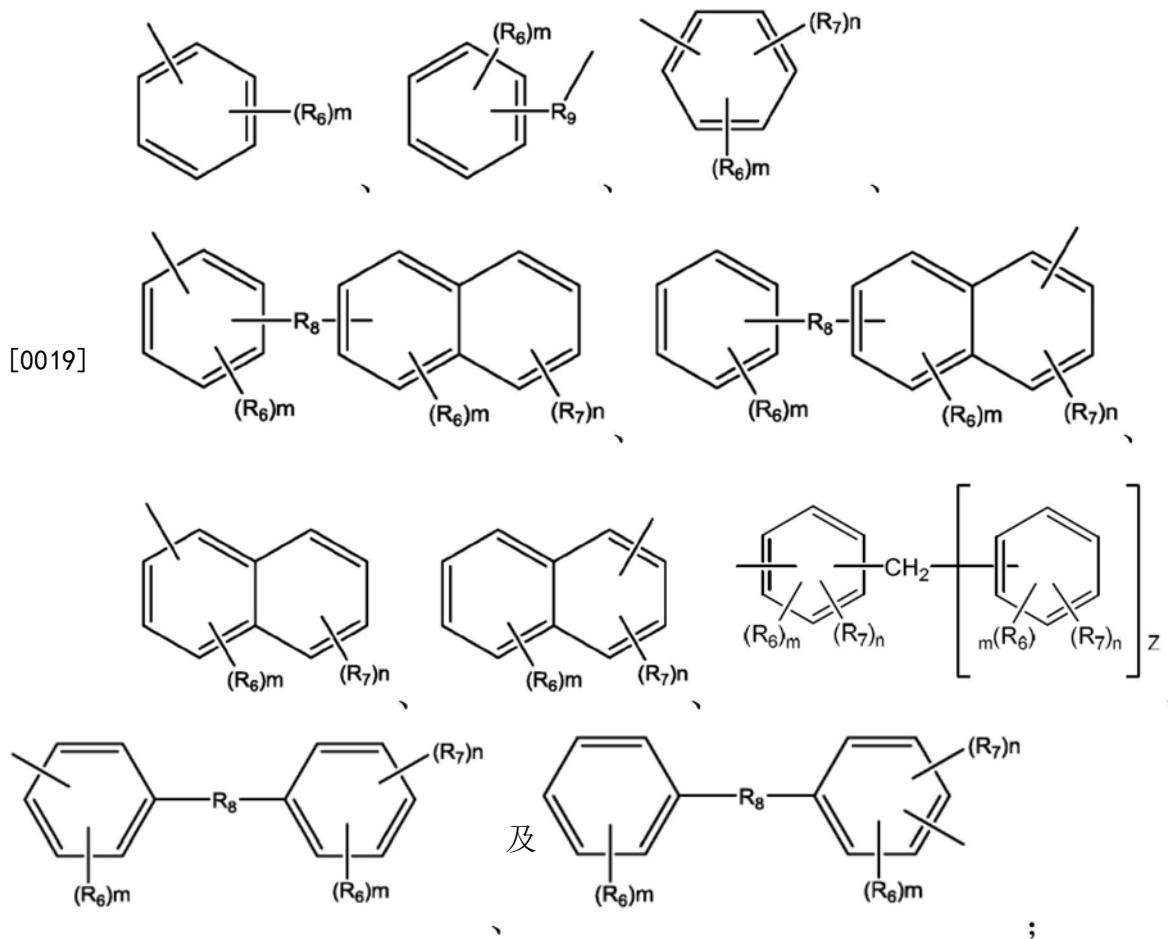
群组的一种；

[0015] R_5 是独立选自H、 C_1-C_{10} 烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基、 C_3-C_{10} 环烷基及 Ar_3 所组成群组的一种；以及

[0016] Ar_1 及 Ar_2 是独立选自下列所组成群组的一种：



[0018] Ar_3 是选自下列所组成群组的一种：



[0020] 其中， R_6 及 R_7 是独立选自H、 C_1-C_{10} 烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基及具有3至10个碳原子的环烷基所组成群组的一种；

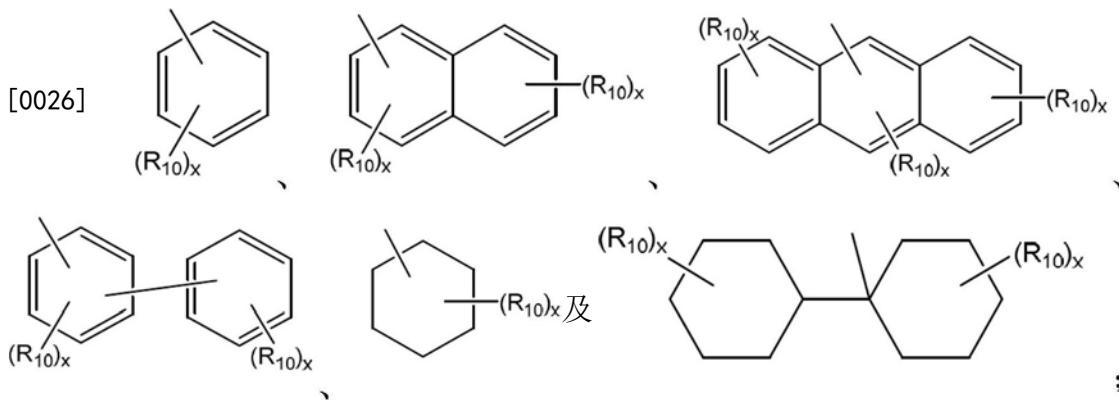
[0021] m 及 n 是独立为0至4的整数；

[0022] R_8 是不存在或选自 $-CH_2-$ 、 $-(CH_3)_2C-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 及 $-O-$ 所组成群组的一种；

[0023] R_9 是不存在或为 $-(CH_2)_p-$ ，其中， p 是1至20的整数；

[0024] z 是1;

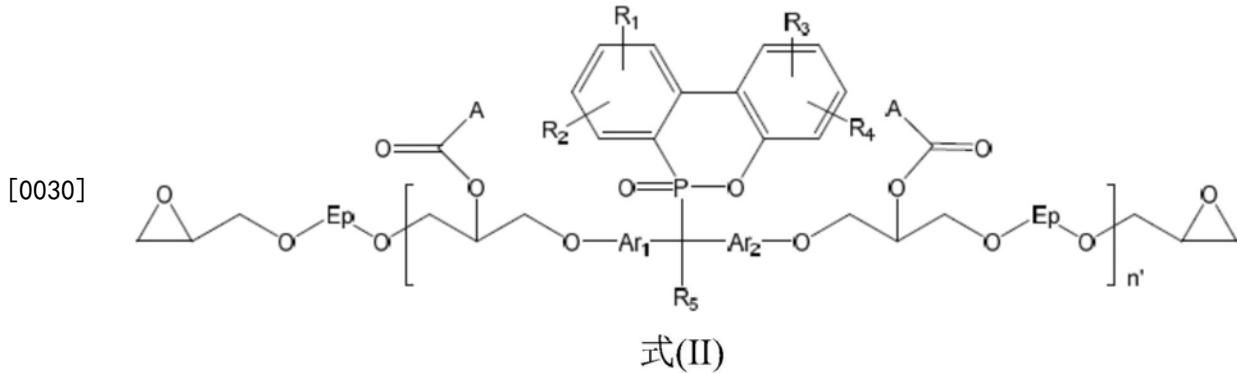
[0025] A是选自下列所组成群组的一种: C_1-C_{10} 烷基、



[0027] 其中,各 R_{10} 是独立为H或 C_1-C_{10} 烷基;以及

[0028] x 为0至4的整数。

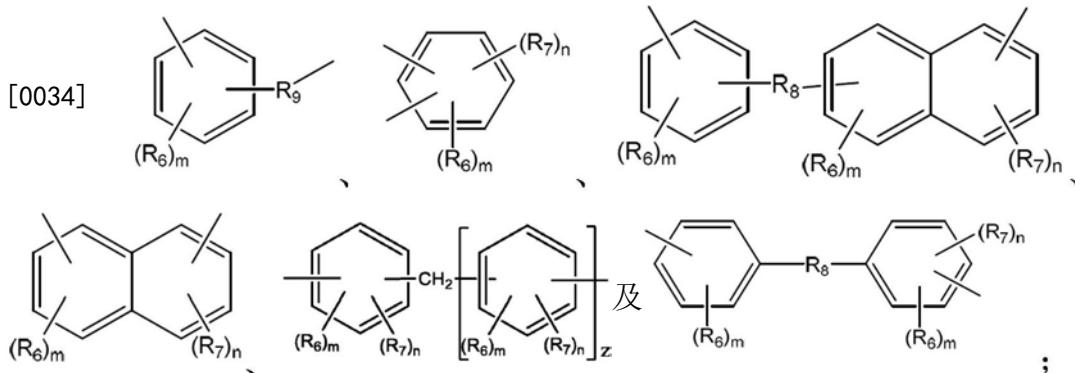
[0029] 本发明是揭露式(II)的化合物:



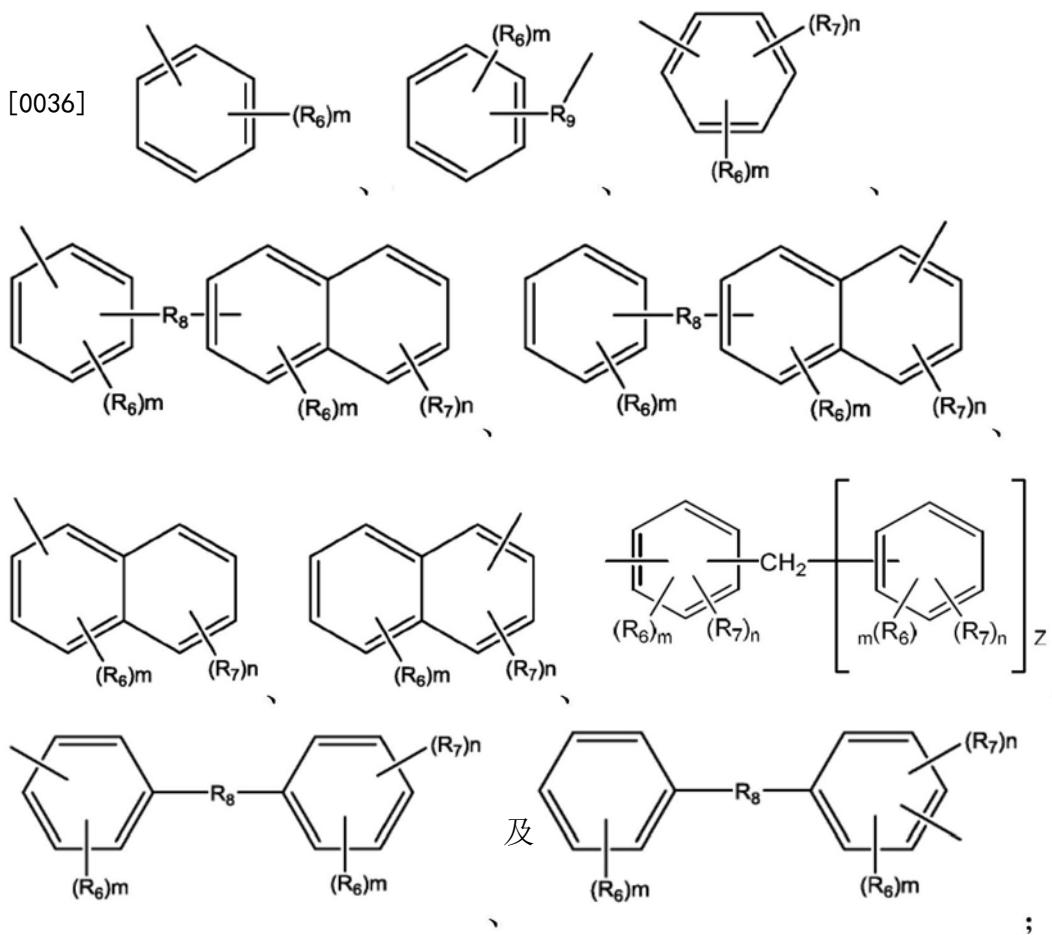
[0031] 其中, n' 是选自1至4的整数, R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 是独立选自H、 C_1-C_{10} 烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基及 C_3-C_{10} 环烷基所组成群组的一种;

[0032] R_5 是独立选自H、 C_1-C_{10} 烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基、 C_3-C_{10} 环烷基及 Ar_3 所组成群组的一种;以及

[0033] Ar_1 及 Ar_2 是独立选自下列所组成群组的一种:



[0035] Ar_3 是选自下列所组成群组的一种:



[0037] 其中, R_6 及 R_7 是独立选自 H、 C_1-C_{10} 烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基及具有 3 至 10 个碳原子的环烷基所组成群组的一种；

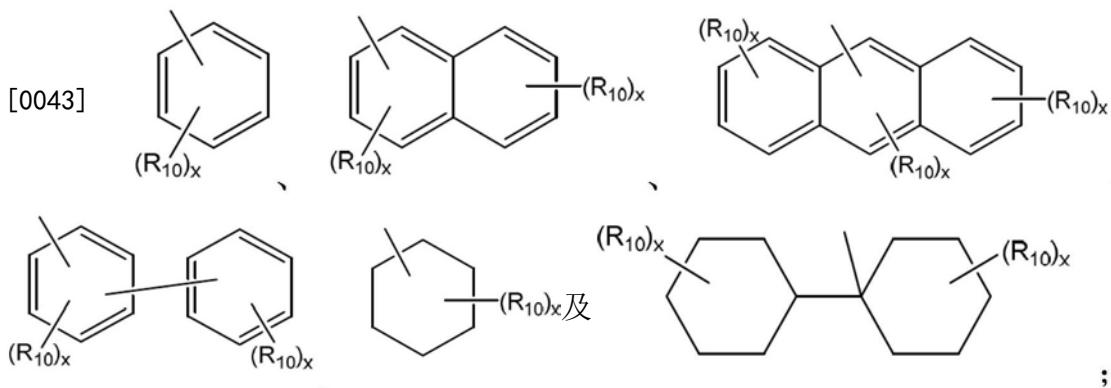
[0038] m及n是独立为0至4的整数；

[0039] R_8 是不存在或选自 $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_3)_2\text{C}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 及 $-\text{O}-$ 所组成群组的一种；

[0040] R_9 是不存在或为- $(CH_2)_p-$,其中,p是1至20的整数;

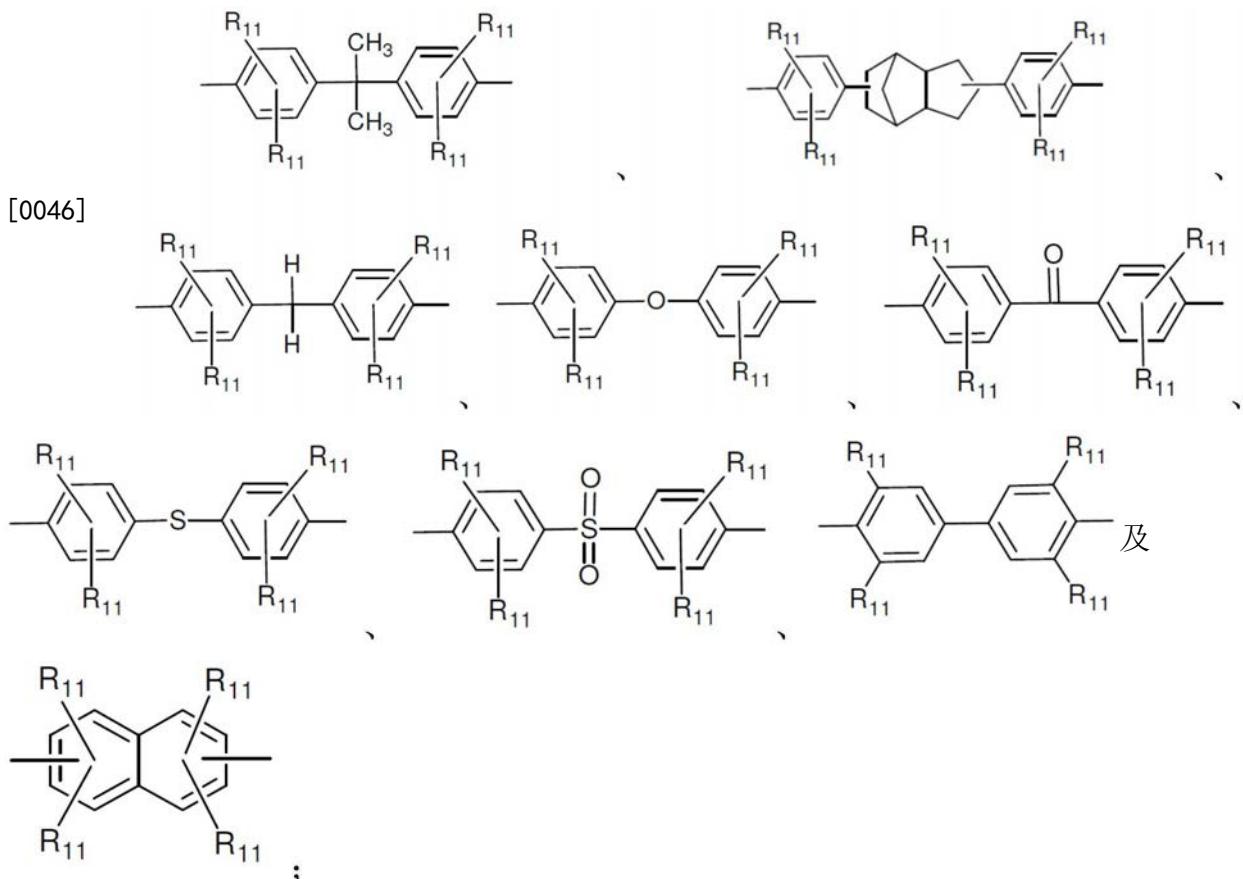
[0041] z是1;

[0042] A是选自下列所组成群组的一种: C_1-C_{10} 烷基、



[0044] 其中,各R₁₀是独立为H或C₁-C₁₀烷基;x为0至4的整数;

[0045] 以及Ep是选自下列所组成群组的一种：

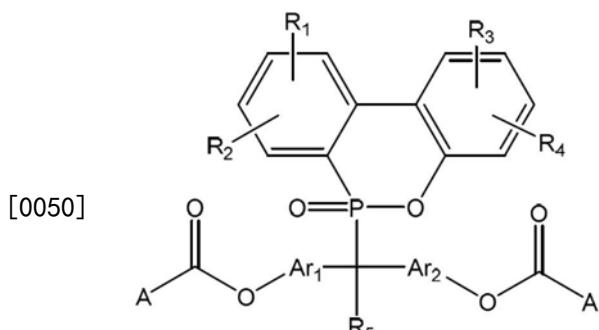


[0047] 其中,各R₁₁是独立选自H、C₁-C₆烷基、C₁-C₆烷氧基、具有3-7个碳原子的环烷基、苯基及苯氧基所组成群组的一种。在一些实施例中,R₁₁是独立为H或C₁-C₆烷基。

[0048] 最后,本发明是揭露用于合成本文所述化合物的方法,包含所述化合物的阻燃树脂组成物,以及经由交联该阻燃树脂组成物制备的固化阻燃树脂。

具体实施方式

[0049] 本发明是揭露涉及式(I)的化合物:

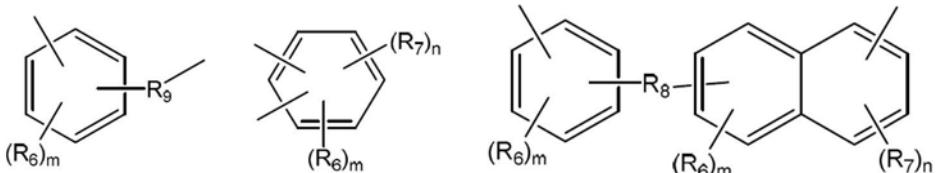


[0051] 其中,R₁、R₂、R₃及R₄是独立选自H、C₁-C₁₀烷基、C₁-C₁₀烷氧基及C₃-C₁₀环烷基所组成群组的一种;

[0052] R₅是独立选自H、C₁-C₁₀烷基、C₁-C₁₀烷氧基、C₃-C₁₀环烷基及Ar₃所组成群组的一种;以及

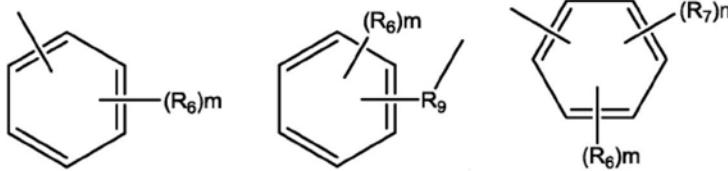
[0053] Ar_1 及 Ar_2 是独立选自下列所组成群组的一种：

[0054]

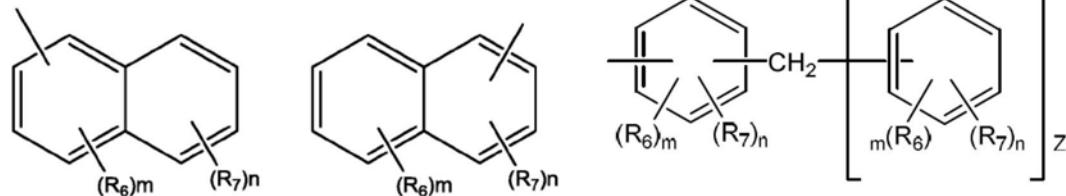
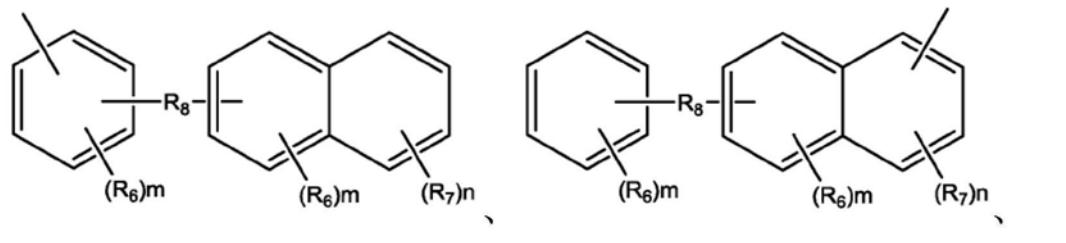


[0055]

Ar_3 是选自下列所组成群组的一种：



[0056]



[0057] 其中, R_6 及 R_7 是独立选自H、 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷氧基及具有3至10个碳原子的环烷基所组成群组的一种；

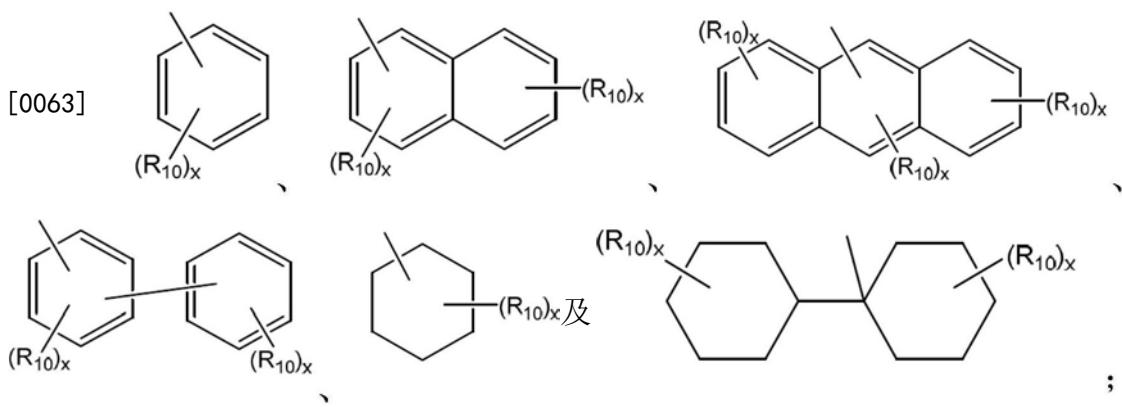
[0058] m 及 n 是独立为0至4的整数；

[0059] R_8 是不存在或选自 $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{C}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 及 $-\text{O}-$ 所组成群组的一种；

[0060] R_9 是不存在或为 $-(\text{CH}_2)_p-$, 其中, p 是1至20的整数；

[0061] z 是1；

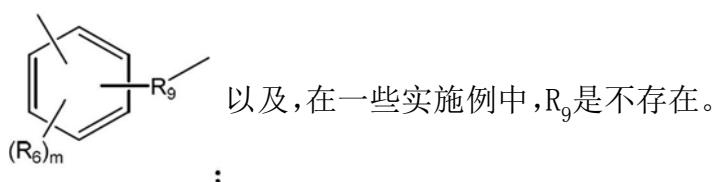
[0062] A是选自下列所组成群组的一种: $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基、



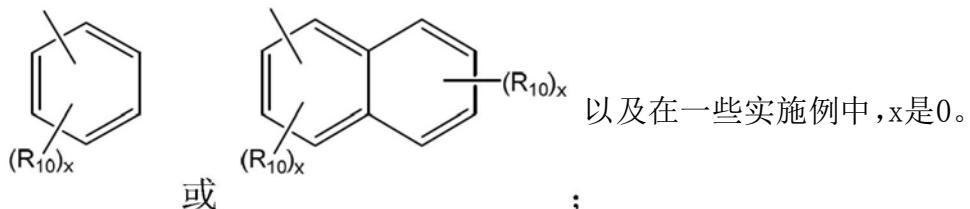
[0064] 其中,各R₁₀是独立为H或C₁-C₁₀烷基;以及

[0065] x为0至4的整数。

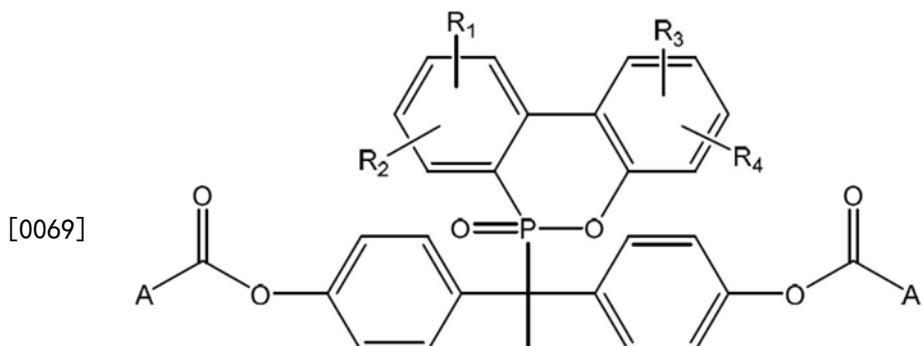
[0066] 在一些实施例中, R_5 是氢或 C_1-C_{10} 烷基。在另一些实施例中, Ar_1 、 Ar_2 是



[0067] 在一些实施例中, R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 是氢。在另一些实施例中, A 是 C_1-C_{10} 烷基、



[0068] 本发明是揭露式 (Ia) 化合物：

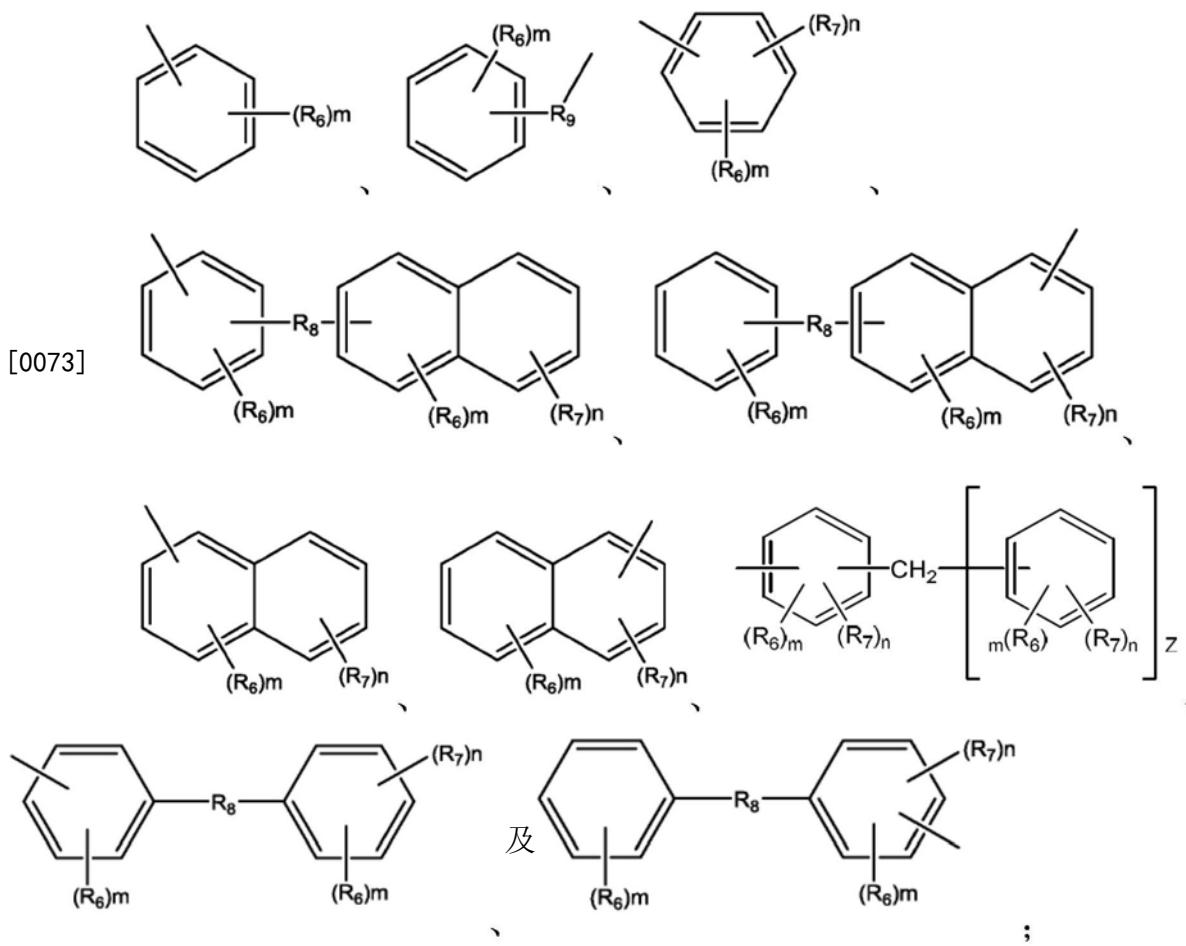


式(Ia)

[0070] 其中, R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 是独立选自 H、 C_1-C_{10} 烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基及 C_3-C_{10} 环烷基所组成群组的一种。

[0071] R_5 是独立选自H、 C_1-C_{10} 烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基、 C_3-C_{10} 环烷基及 Ar_3 所组成群组的一种；以及

[0072] Ar. 是独立选自下列所组成群组的一种：



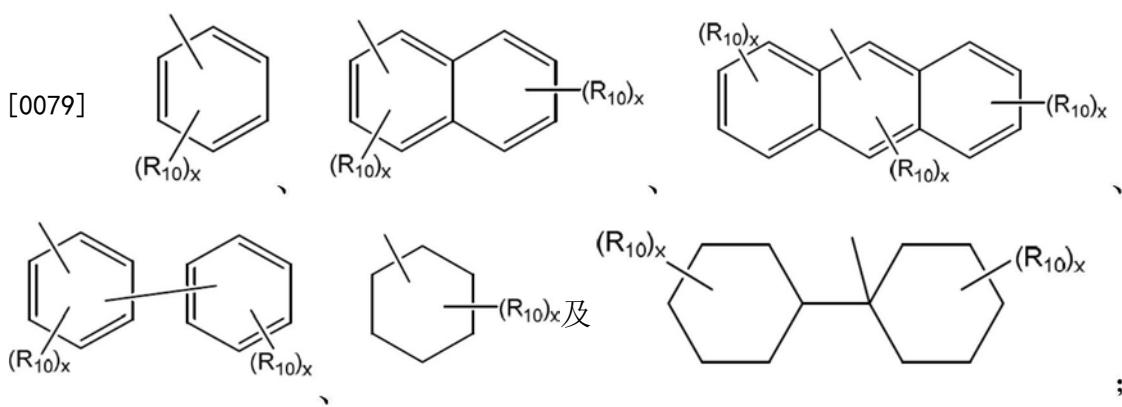
[0074] 其中, R_6 及 R_7 是独立选自 H、 C_1-C_{10} 烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基及具有 3 至 10 个碳原子的环烷基所组成群组的一种；

[0075] m及n是独立为0至4的整数；

[0076] R₈是不存在或选自-CH₂-、-(CH₃)₂C-、-CO-、-SO₂-及-O-所组成群组的一种；

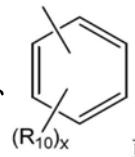
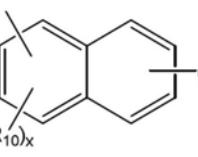
[0077] R_9 是不存在或为 $-(CH_2)_p-$,其中,p是1至20的整数;

[0078] z 是1;以及A是选自下列所组成群组的一种: C_1-C_{10} 烷基、



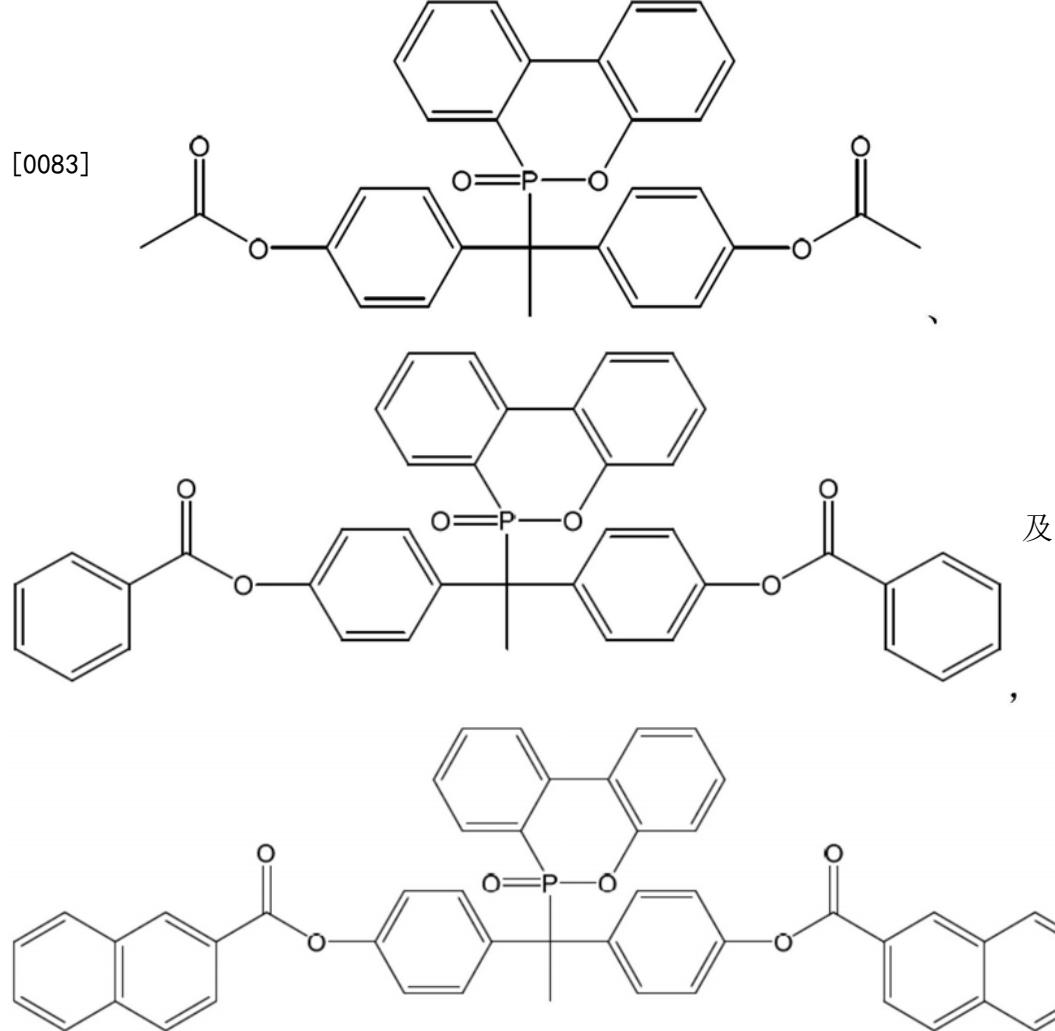
[0080] 其中,各R₁₀是独立为H或C₁-C₁₀烷基;以及x为0至4的整数。

[0081] 在一些实施例中, R_5 是H或 C_1-C_{10} 烷基, 以及在一些实施例中, R_5 为甲基。在一些实施

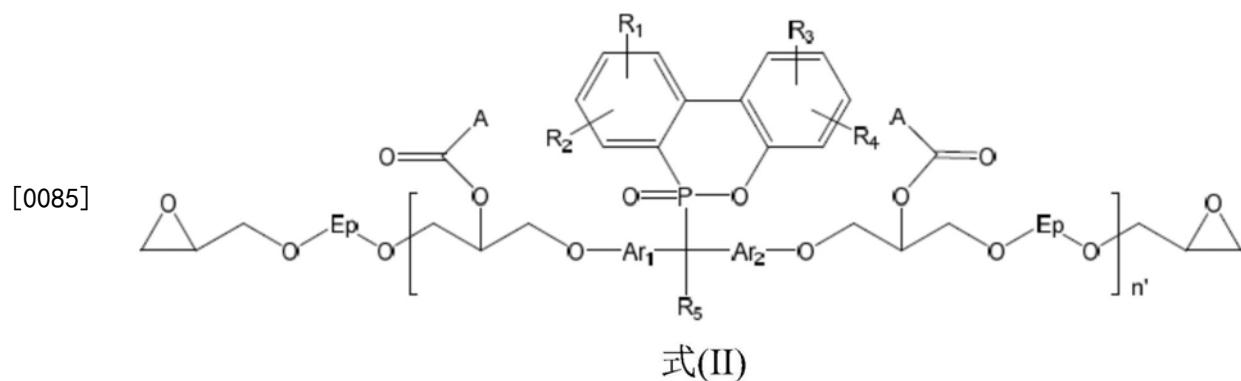
例中, R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 是氢。进一步而言, A 可以是 C_1-C_{10} 烷基、 或  ,

以及在一些实施例中, x 可为零。

[0082] 本发明是揭露进一步选自下列所组成群组的化合物:



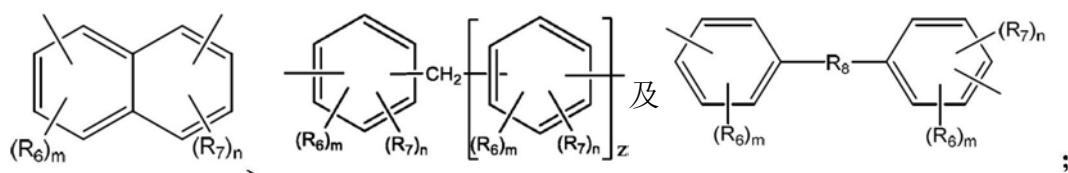
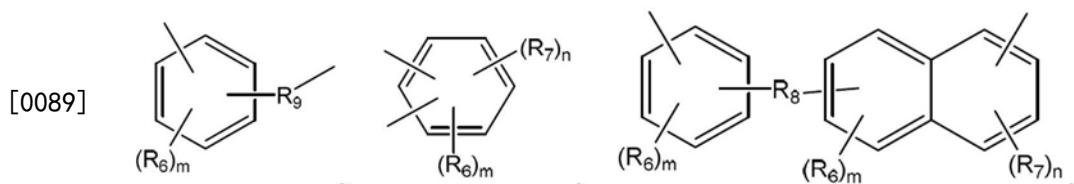
[0084] 本发明是揭露式 (II) 化合物



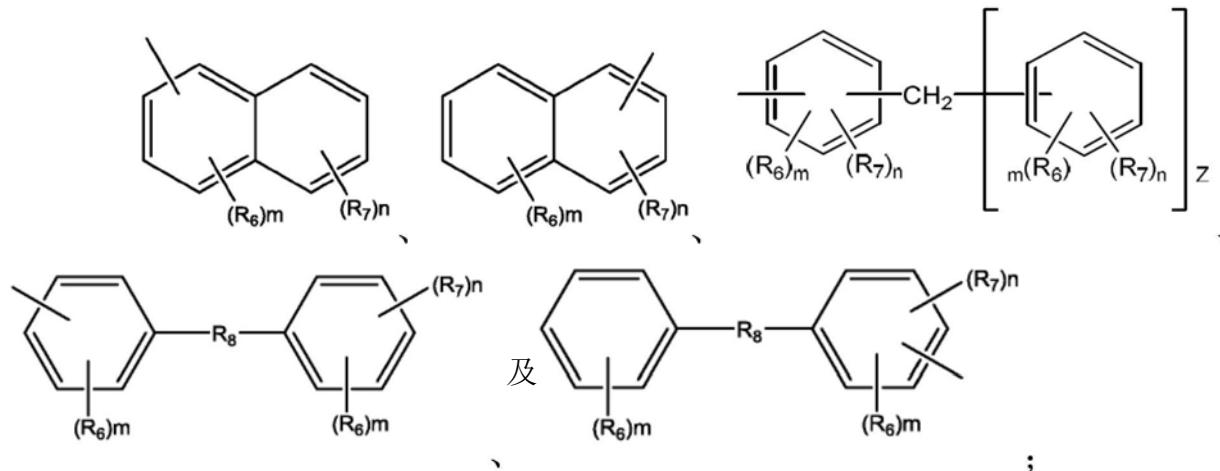
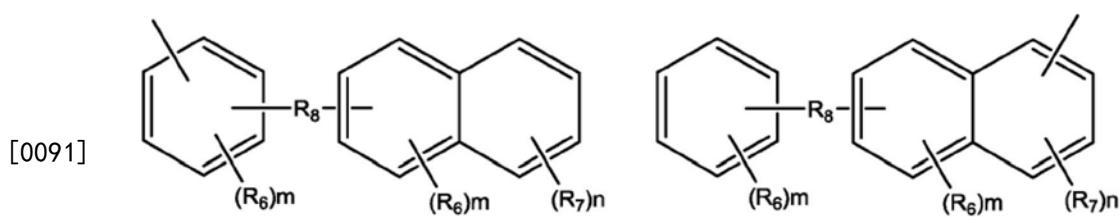
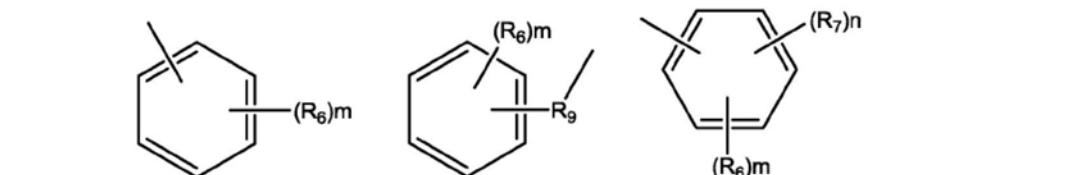
[0086] 其中, n' 是选自 1 至 4 的整数, R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 是独立选自 H、 C_1-C_{10} 烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基及 C_3-C_{10} 环烷基所组成群组的一种;

[0087] R_5 是独立选自H、 C_1-C_{10} 烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基、 C_3-C_{10} 环烷基及 Ar_3 所组成群组的一种；以及

[0088] Ar_1 及 Ar_2 是独立选自下列所组成群组的一种：



[0090] Ar_3 是选自下列所组成群组的一种：



[0092] 其中， R_6 及 R_7 是独立选自H、 C_1-C_{10} 烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基及具有3至10个碳原子的环烷基所组成群组的一种；

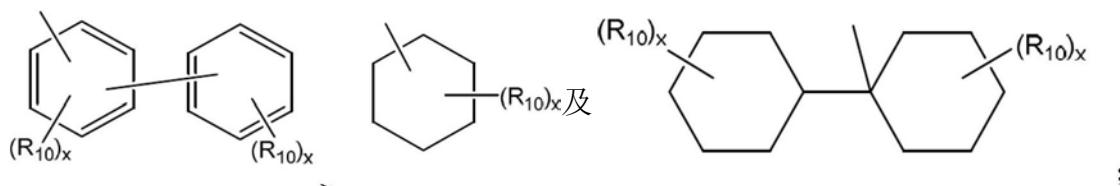
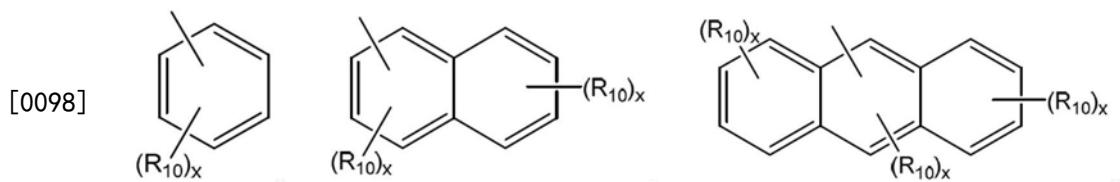
[0093] m 及 n 是独立为0至4的整数；

[0094] R_8 是不存在或选自 $-CH_2-$ 、 $-(CH_3)_2C-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 及 $-O-$ 所组成群组的一种；

[0095] R_9 是不存在或为 $-(CH_2)_p-$ ，其中， p 是1至20的整数；

[0096] z 是1；

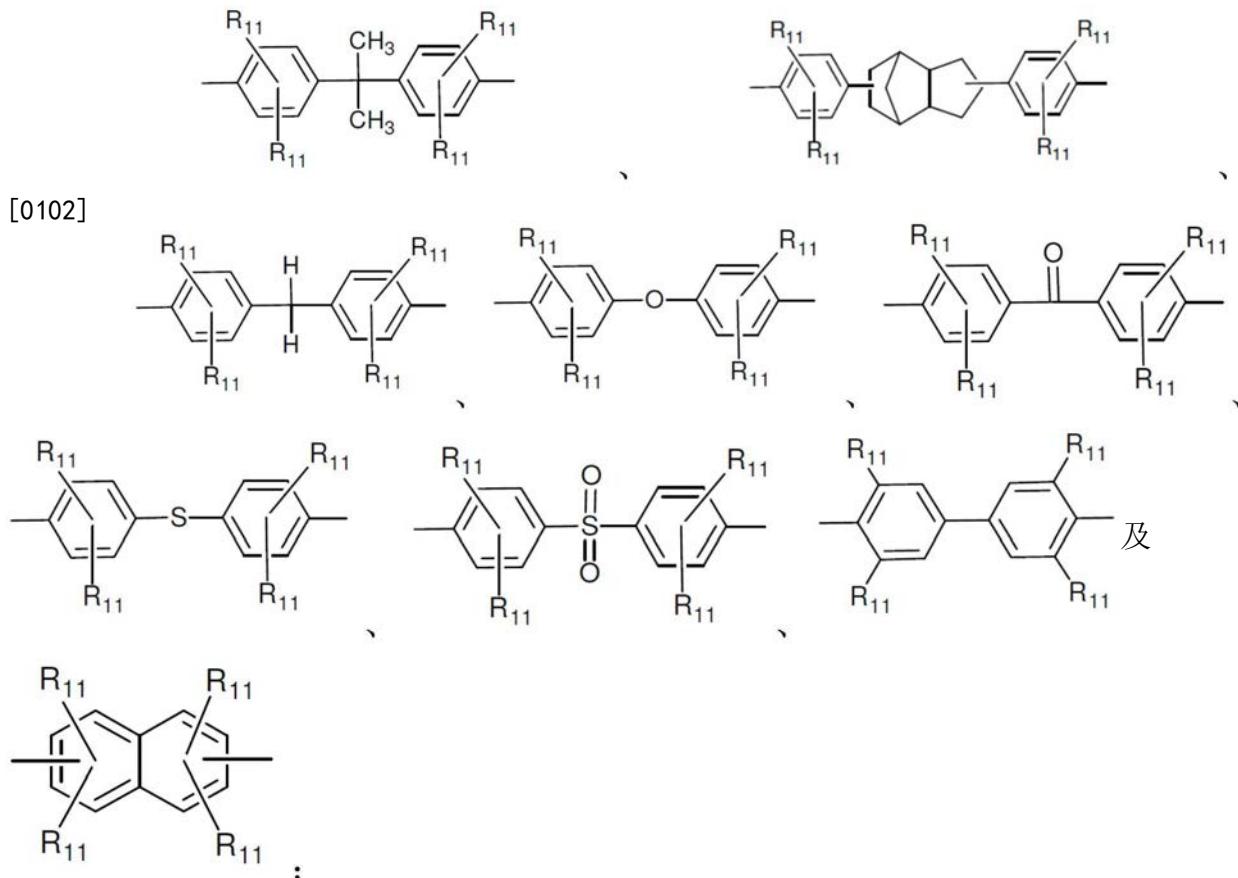
[0097] A是选自下列所组成群组的一种: C_1-C_{10} 烷基、



[0099] 其中,各 R_{10} 是独立为H或 C_1-C_{10} 烷基;

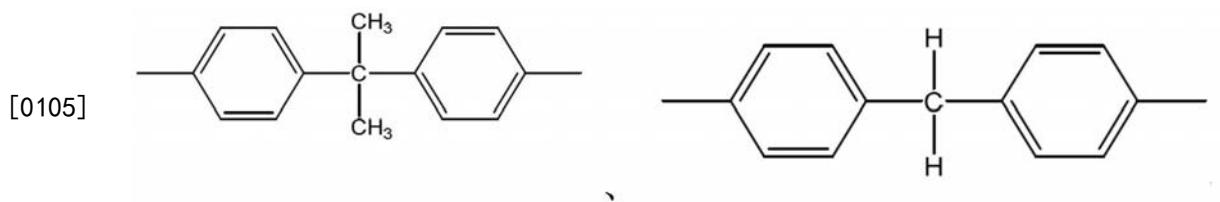
[0100] x为0至4的整数;以及

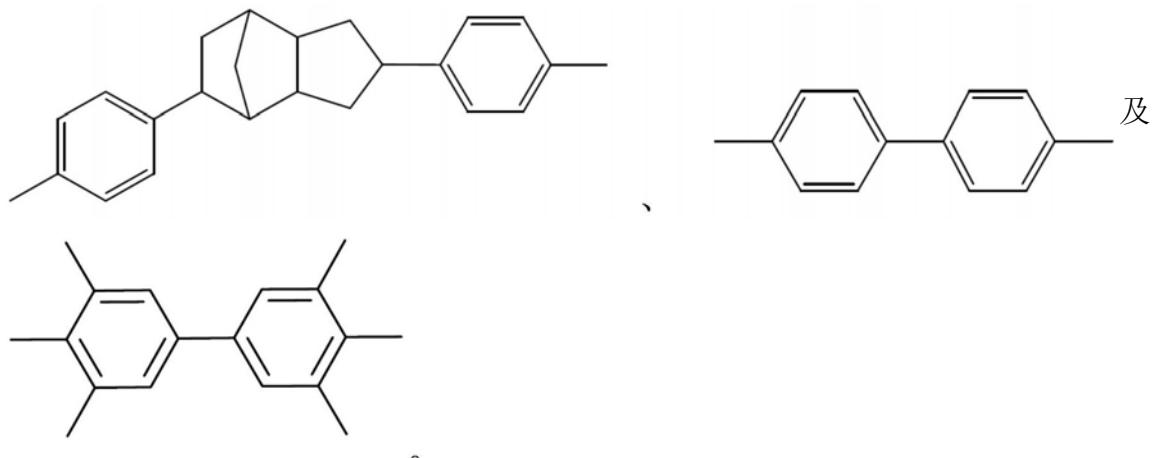
[0101] Ep是选自下列所组成群组的一种:



[0103] 其中,各 R_{11} 是独立选自H、 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 烷氧基、具有3-7个碳原子的环烷基、苯基及苯氧基所组成群组的一种。在一实施例, R_{11} 是独立为H或 C_1-C_6 烷基。

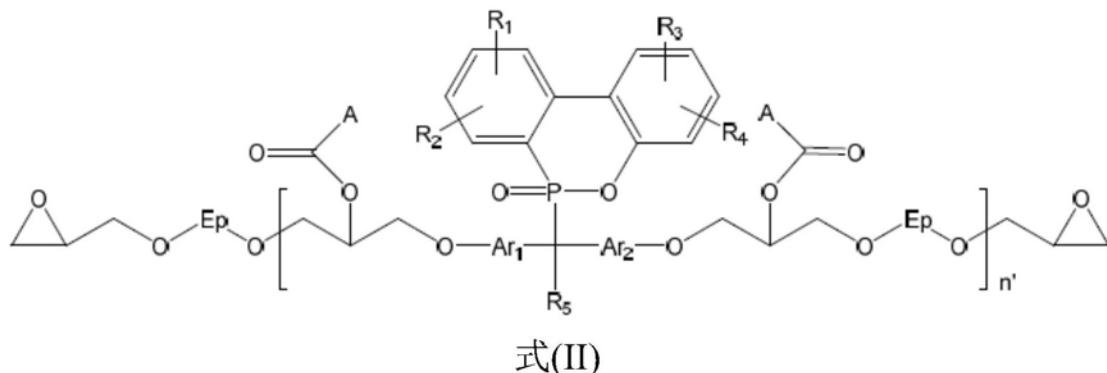
[0104] 式(I)化合物中,Ep可选自下列所组成群组的一种:



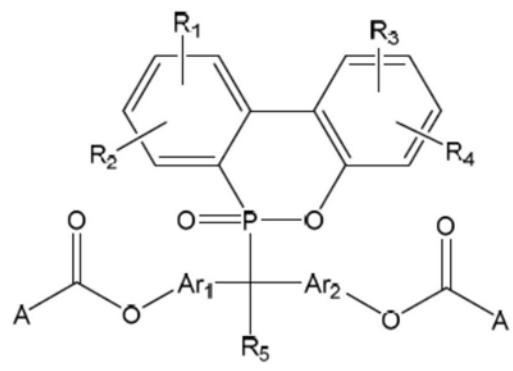


[0106] 本发明是揭露一种包含如上述所定义的式(I)化合物的阻燃树脂组成物,以及经由交联该阻燃树脂组成物所制备的固化阻燃树脂。

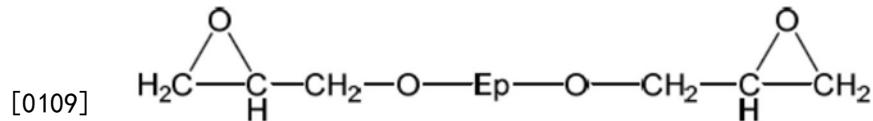
[0107] 最后,本发明是揭露一种用于合成式(II)化合物的方法,包括使式(I)化合物与式(III)的环氧单体进行催化反应。



[0108]



式(I)



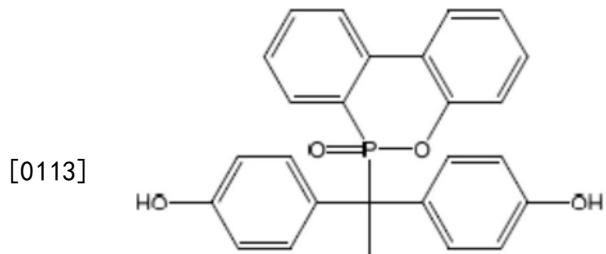
式(III)

[0110] 其特征在于,式(I)、(II)及(III)的取代基是如上述定义。在一些实施例,反应温度是100℃至200℃、100℃至150℃或120℃至160℃。式(III)的环氧单体与式(I)化合物的

当量比为1:1至10:1、1:1至5:1或1:2至5:1。用于催化反应的催化剂的量是基于式(III)所定义的环氧单体的量的0.1至5重量%、0.1至3重量%或0.2至0.5重量%。在一些实施例下,催化剂是咪唑、三级胺、三级膦、四级铵盐、四级𬭸盐、三氟化硼络合物或锂化合物。特别地是催化剂可以选自2-苯基咪唑和2-甲基咪唑所组成的咪唑群组,或者催化剂可以是三苯基膦(三级膦)。在一些实施例中,催化剂是选自苄基三甲基氯化铵、苄基三乙基氯化铵及四丁基氯化铵所组成群组的四级铵盐。最后,该催化剂可以是选自乙基三苯基𬭸醋酸盐和乙基三苯基卤化𬭸所组成群组的四级𬭸盐。

[0111] 实施例1

[0112] 含磷双酚化合物A1 (DMP) 的合成



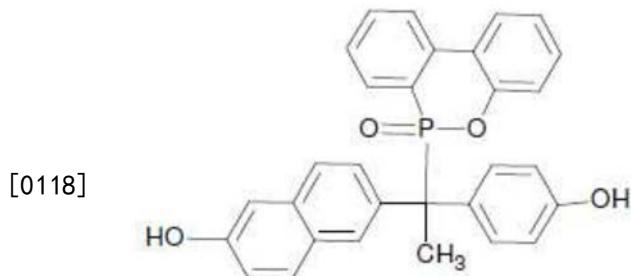
化合物 A1(DMP)

[0114] 将10.81克(0.05摩尔)9,10-二氢-9-氧杂-10-磷菲-10-氧化物(DOP0)、23.5克(0.25摩尔)苯酚、6.81克(0.05摩尔)4'-羟基苯乙酮,以及0.432克(以DOP0重量计为4重量%)对甲苯磺酸混合于250毫升三颈烧瓶反应器中,并预先在室温下进行搅拌。将反应物于130°C下,维持搅拌24小时,以形成混合物,然后将混合物冷却至室温。从冷却混合物中分离出来的粗产物用乙醇洗涤,然后进行过滤及干燥,以得到白色粉末。该白色粉末是含磷双酚A1。

[0115] 上述含磷双酚的产率是85%,其熔点为306°C。通过元素分析测定C、H、O元素值分别为72.48%,4.65%,和14.90%(理论值为C:72.89%;H:4.65%;O:14.94%)。

[0116] 实施例2

[0117] 含磷双酚化合物A2的合成



化合物 A2

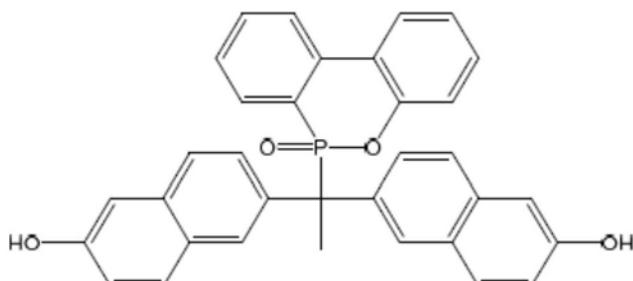
[0119] 将10.81克(0.05摩尔)DOP0、36克(0.25摩尔)2-萘酚、6.81克(0.05摩尔)4'-羟基苯乙酮,以及0.432克(以DOP0重量计为4重量%)对甲苯磺酸混合于250毫升三颈烧瓶反应器中,并预先在室温下进行搅拌。将反应物于130°C下,维持搅拌24小时,以形成混合物,然后将混合物冷却至室温。从冷却混合物中分离出来的粗产物用乙醇洗涤,然后进行过滤及干燥,以得到白色粉末。该白色粉末是含磷双酚A2。

[0120] 上述含磷双酚的产率是85%，其熔点为317℃。通过元素分析测定C、H、O元素值分别为75.54%，4.58%，和13.56% (理论值为C:75.31% ;H:4.85% ;O:13.38%)。

[0121] 实施例3

[0122] 含磷双酚化合物A3的合成

[0123]



化合物 A3

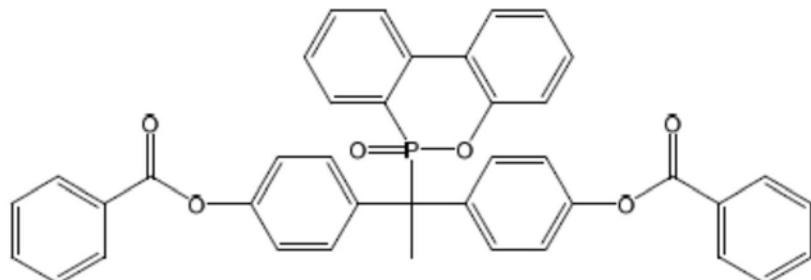
[0124] 将10.81克 (0.05摩尔) DOP0、36克 (0.25摩尔) 2-萘酚、9.01克 (0.05摩尔) 6-乙酰-2-萘酚，以及0.432克 (以DOP0重量计为4重量%) 对甲苯磺酸混合于250毫升三颈烧瓶反应器中，并预先在室温下进行搅拌。将反应物于130℃下，维持搅拌24小时，以形成混合物，然后将混合物冷却至室温。从冷却混合物中分离出来的粗产物用乙醇洗涤，然后进行过滤及干燥，以得到白色粉末。该白色粉末是含磷双酚A3。

[0125] 上述含磷双酚的产率是80%，其熔点为338℃。通过元素分析测定C、H、O元素值分别为77.69%，4.17%，和12.25% (理论值为C:77.26% ;H:4.76% ;O:12.11%)。

[0126] 实施例4

[0127] 酯取代含磷双酚化合物B1的合成

[0128]



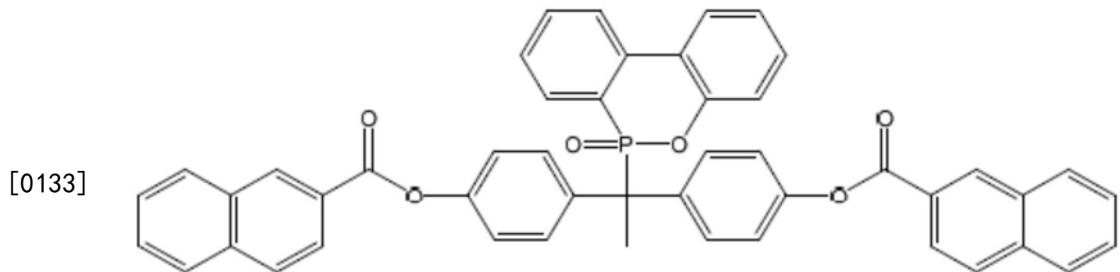
化合物 B1

[0129] 将428克 (1摩尔) DMP (含磷双酚化合物A1)、303.9克 (2.2摩尔) 碳酸钾，以及1000克丙酮，加入配备有电加热罩、温度控制器、电动搅拌机及搅拌棒、氮气入口、热电偶、水冷式冷凝器及加料漏斗的五颈玻璃反应器。首先，在50℃1小时内，滴入309.5克 (2.2摩尔) 苯甲酰氯至反应器中，接着反应4小时。之后，物质被冷却至室温。在同一时间内，该酯取代含磷双酚化合物与由加成反应所生成的副产物盐，于反应器中沉淀。为了除去反应所生成的副产物盐，即用水洗沉淀物，然后利用过滤分离产物。最后，产物于120℃的温度下进行干燥，白色粉末是酯取代含磷双酚化合物B1。

[0130] 经FT-IR分析，检测出于1700cm⁻¹吸收峰的羰基，以及并未检测出于3300cm⁻¹吸收峰的OH基。上述酯取代的含磷双酚化合物B1产率为88%，其熔点为180℃。

[0131] 实施例5

[0132] 酯取代含磷双酚化合物B2的合成



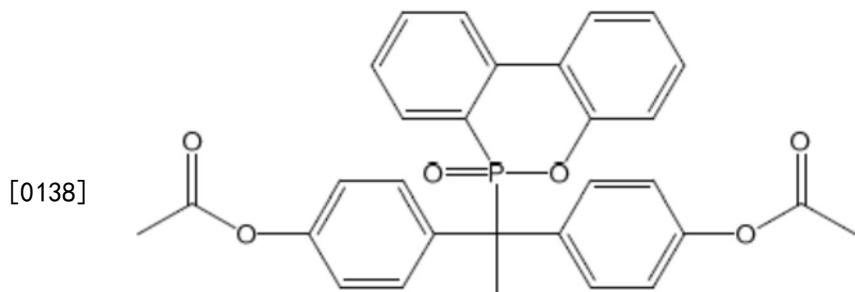
化合物 B2(二萘甲酰基-DMP)

[0134] 将428克(1摩尔)DMP(含磷双酚化合物A1)、303.9克(2.2摩尔)碳酸钾,以及1000克丙酮,加入配备有电加热罩、温度控制器、电动搅拌机及搅拌棒、氮气入口、热电偶、水冷式冷凝器及加料漏斗的五颈玻璃反应器。首先,在50°C 1小时内,滴入418克(2.2摩尔)萘甲酰氯至反应器中,接着反应4小时。之后,物质被冷却至室温。在同一时间内,该酯取代含磷双酚化合物与由加成反应所生成的副产物盐,于反应器中沉淀。为了除去反应所生成的副产物盐,即用水洗沉淀物,然后利用过滤分离产物。最后,产物于120°C的温度下进行干燥,白色粉末是酯取代含磷双酚化合物B2。

[0135] 经FT-IR分析检测出于1700cm⁻¹吸收峰的羰基,以及并未检测出于3300cm⁻¹吸收峰的OH基。上述酯取代的含磷双酚化合物B2产率为85%,其熔点为180°C。

[0136] 实施例6

[0137] 酯取代含磷双酚化合物B3的合成



化合物 B3(二乙酰基-DMP)

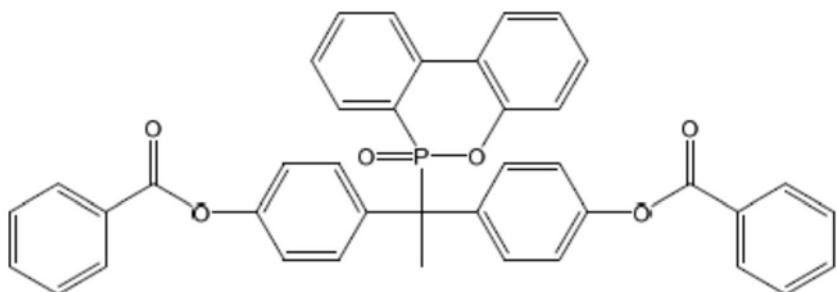
[0139] 将428克(1摩尔)DMP(含磷双酚化合物A1)、303.9克(2.2摩尔)碳酸钾,以及1000克丙酮,加入配备有电加热罩、温度控制器、电动搅拌机及搅拌棒、氮气入口、热电偶、水冷式冷凝器及加料漏斗的五颈玻璃反应器。首先,在50°C 1小时内,滴入172.7克(2.2摩尔)乙酰氯至反应器中,接着反应4小时。之后,物质被冷却至室温。在同一时间内,该酯取代含磷双酚化合物与由加成反应所生成的副产物盐,于反应器中沉淀。为了除去反应所生成的副产物盐,即用水洗沉淀物,然后利用过滤分离产物。最后,产物于120°C的温度下进行干燥,白色粉末是酯取代含磷双酚化合物B3。

[0140] 经FT-IR分析检测出于1700cm⁻¹吸收峰的羰基,以及并未检测出于3300cm⁻¹吸收峰的OH基。上述酯取代的含磷双酚化合物B3产率为89%,其熔点为180°C。

[0141] 实施例7

[0142] 酯取代含磷双酚化合物B1的合成

[0143]



化合物 B1

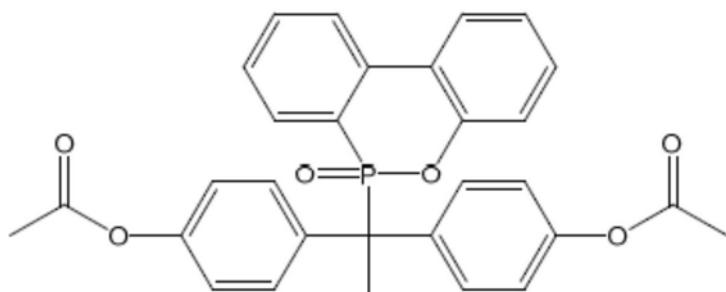
[0144] 将428克(1摩尔)DMP(含磷双酚化合物A1)、497.7克(2.2摩尔)苯甲酸酐,以及0.173克1-甲基咪唑,加入配备有电加热罩、温度控制器、电动搅拌机及搅拌棒、氮气入口、热电偶、水冷式冷凝器及加料漏斗的五颈玻璃反应器。首先,在50℃1小时内,滴入497.7克(2.2摩尔)苯甲酸酐至反应器中,接着反应4小时。之后,物质被冷却至室温。在同一时间内,该酯取代含磷双酚化合物与由加成反应所生成的副产物盐,于反应器中沉淀。为了除去反应所生成的副产物盐,即用水洗沉淀物,然后利用过滤分离产物。最后,产物于120℃的温度下进行干燥,白色粉末是酯取代含磷双酚化合物B1。

[0145] 经FT-IR分析检测出于1700cm⁻¹吸收峰的羰基,以及并未检测出于3300cm⁻¹吸收峰的OH基。上述酯取代的含磷双酚化合物B1产率为79%,其熔点为180℃。

[0146] 实施例8

[0147] 酯取代含磷双酚化合物B3的合成

[0148]



化合物 B3

[0149] 将428克(1摩尔)DMP(含磷双酚化合物A1)、340克(2.2摩尔)乙酸酐,以及0.173克1-甲基咪唑,加入配备有电加热罩、温度控制器、电动搅拌机及搅拌棒、氮气入口、热电偶、水冷式冷凝器及加料漏斗的五颈玻璃反应器。首先,在50℃1小时内,滴入340克(2.2摩尔)乙酸酐至反应器中,接着反应4小时。之后,物质被冷却至室温。在同一时间内,该酯取代含磷双酚化合物与由加成反应所生成的副产物盐,于反应器中沉淀。为了除去反应所生成的副产物盐,即用水洗沉淀物,然后利用过滤分离产物。最后,产物于120℃的温度下进行干燥,白色粉末是酯取代含磷双酚化合物B3。

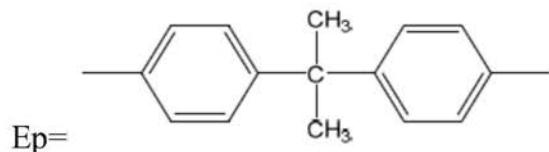
[0150] 经FT-IR分析,检测出于1700cm⁻¹吸收峰的羰基,以及并未检测出于3300cm⁻¹吸收峰的OH基。上述酯取代的含磷双酚化合物B3产率为81%,其熔点为180℃。

[0151] 实施例9-31

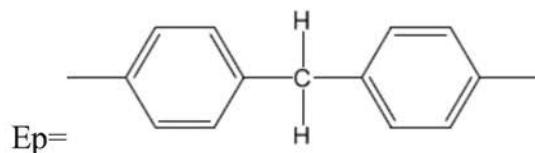
[0152] 下列组份为使用于实施例9至26:

[0153]

| | |
|--------|--|
| 环氧树脂 1 | 由长春人造树脂厂股份有限公司所生产, 以商品名 BE186LG 出售的双酚 A 的二缩水甘油醚, 其环氧当量为 175 至 185 克/当量, 可水解氯<200ppm, 黏度为 7000 至 10000 厘泊 |
|--------|--|

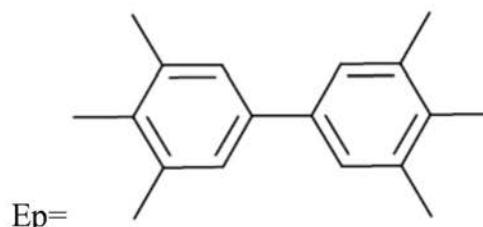


| | |
|--------|--|
| 环氧树脂 2 | 由长春人造树脂厂股份有限公司所生产, 以商品名 BFE170 出售的双酚 F 的二缩水甘油醚, 其环氧当量为 163 至 173 克/当量, 可水解氯<200ppm, 黏度为 2500 至 4500 厘泊 |
|--------|--|

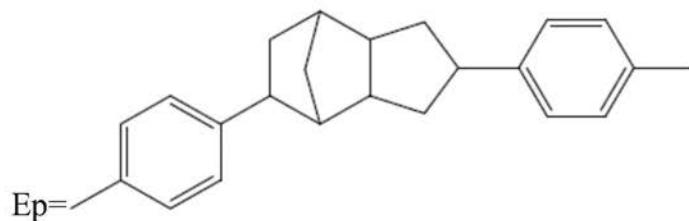


[0154]

| | |
|--------|---|
| 环氧树脂 3 | 由日本 Yuka Shell Epoxy 股份有限公司所生产, 以商品名 YX4000 出售的 3,3',5,5'-四甲基-4,4'-联苯酚缩水甘油醚, 环氧当量为 180 至 200 克/当量 |
|--------|---|

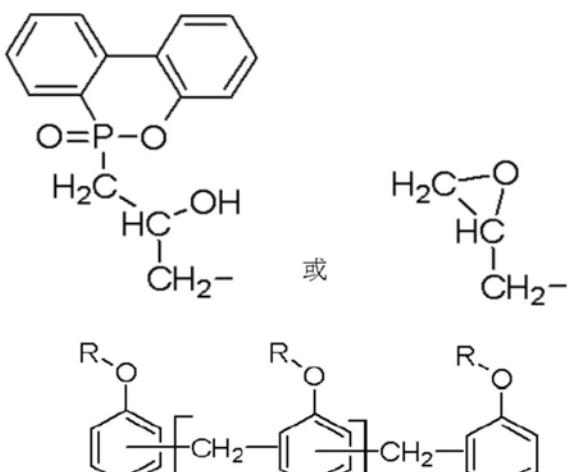
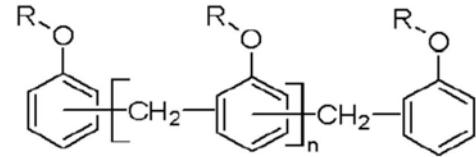


| | |
|--------|---|
| 环氧树脂 4 | 由长春人造树脂厂股份有限公司所生产, 以商品名 DNE260 出售的二环二戊二烯(dicyclopentadiene)缩水甘油醚, 其环氧当量为 240 至 270 克/当量 |
|--------|---|



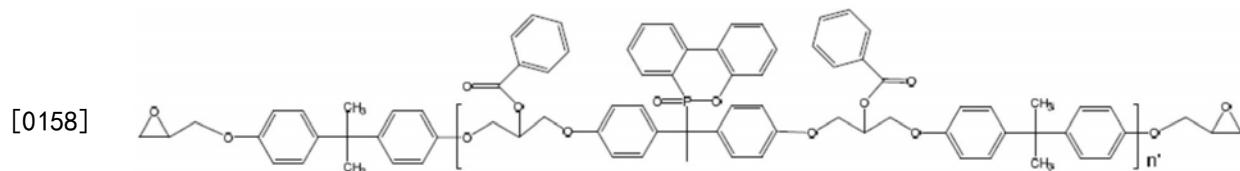
| | |
|--------|--|
| 环氧树脂 5 | 由长春人造树脂厂股份有限公司所生产, 以商品名 BEP280A75 出售的酚醛缩合物的含磷聚缩水甘油醚, 其环氧当量为 260 至 300 克/当量, 固含量为 75% |
|--------|--|



| | |
|--------|--|
| [0155] |  <p>或</p>  |
| 固化剂 A | 二氰二胺(DICY), 10 重量%溶于二甲基甲酰胺(DMF) |
| 固化剂 B | 含氮酚醛树脂, 溶解于环己醇, 固含量为 60% |
| 催化剂 A | 三苯膦(TPP), 10 重量%溶于甲乙酮 |
| 催化剂 B | 2-甲基咪唑(以下简称 2MI), 10 重量%溶于甲醇 |

[0156] 实施例9

[0157] 含磷环氧树脂C1的合成

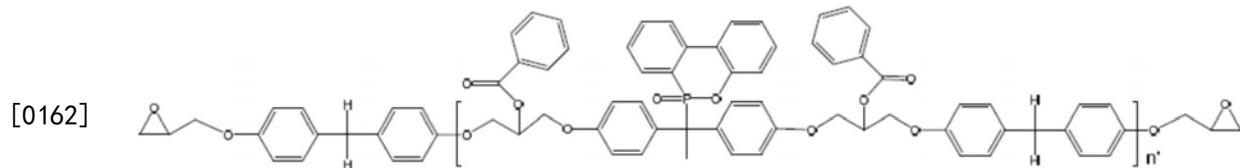


环氧树脂 C1

[0159] 将100克环氧树脂1和70克酯取代含磷化合物B1置于配备有电加热罩、温度控制器、电动搅拌机及搅拌棒、氮气入口、热电偶、水冷式冷凝器、加料漏斗的五颈玻璃反应器。将反应器加热至130℃,并导入氮气,待环氧树脂1和酯取代含磷化合物B1完全熔化后,将粗产物于真空下进行干燥。重复进行两次以上导入氮气和干燥的步骤。当反应器的温度自100℃下降,加入0.8克催化剂A。启动搅拌器,以混合树脂和催化剂,并同时导入氮气。将所得到的混合物加热至170℃,可以发现反应物有着缓慢的放热反应。将反应物于170℃下维持2.5小时,并得到含磷环氧树脂(环氧树脂C1),其当量为507.2,且理论磷含量为2.0wt%。为了使其均匀,将产物溶解在甲乙酮(MEK),并调整固含量至70%。

[0160] 实施例10

[0161] 含磷环氧树脂C2的合成

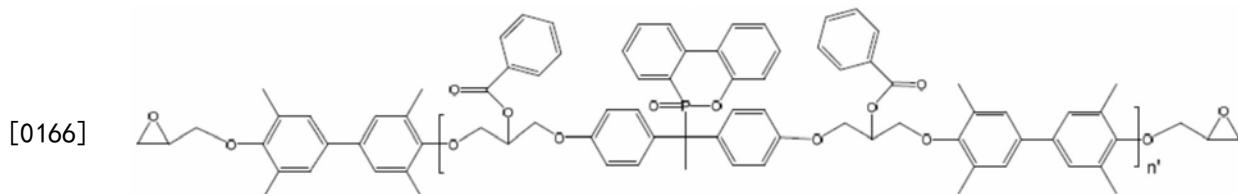


环氧树脂 C2

[0163] 将100克环氧树脂2和70克酯取代的含磷化合物B1置于配备有电加热罩、温度控制器、电动搅拌机及搅拌棒、氮气入口、热电偶、水冷式冷凝器、加料漏斗的五颈玻璃反应器。将反应器加热至130℃,并导入氮气,待环氧树脂2和酯取代的含磷化合物B1完全熔化后,将粗产物于真空下进行干燥。重复进行两次以上导入氮气和干燥的步骤。当反应器的温度自100℃下降,加入0.8克催化剂A。启动搅拌器,以混合树脂和催化剂,并同时导入氮气。将所得到的混合物加热至170℃,可以发现反应物有着缓慢的放热反应。将反应物于170℃下维持2.5小时,并得到含磷环氧树脂(环氧树脂C2),其当量为455.3,且理论磷含量为2.0wt%。为了使其均匀,将产物溶解在甲乙酮(MEK),并调整固含量至70%。

[0164] 实施例11

[0165] 含磷环氧树脂C3的合成

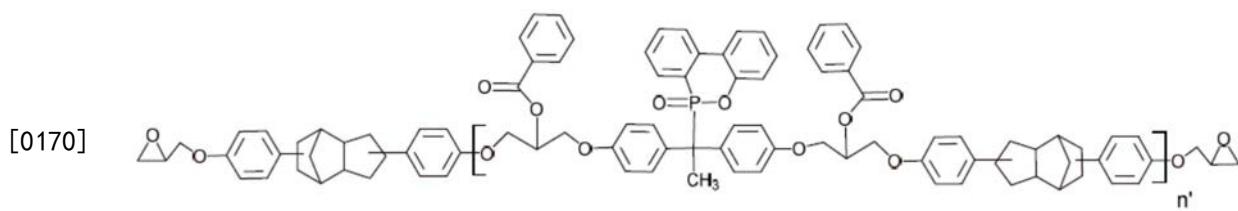


环氧树脂 C3

[0167] 将100克环氧树脂3和70克酯取代含磷化合物B1置于配备有电加热罩、温度控制器、电动搅拌机及搅拌棒、氮气入口、热电偶、水冷式冷凝器、加料漏斗的五颈玻璃反应器。将反应器加热至130℃,并导入氮气,待环氧树脂3和酯取代含磷化合物B1完全熔化后,将粗产物于真空下进行干燥。重复进行两次以上导入氮气和干燥的步骤。当反应器的温度自100℃下降,加入0.8克催化剂A。启动搅拌器,以混合树脂和催化剂,并同时导入氮气。将所得到的混合物加热至170℃,可以发现反应物有着缓慢的放热反应。将反应物于170℃下维持2.5小时,并得到含磷环氧树脂(环氧树脂C3),其当量为545.2,且理论磷含量为2.0wt%。为了使其均匀,将产物溶解在甲乙酮(MEK),并调整固含量至70%。

[0168] 实施例12

[0169] 含磷环氧树脂C4的合成



环氧树脂 C4

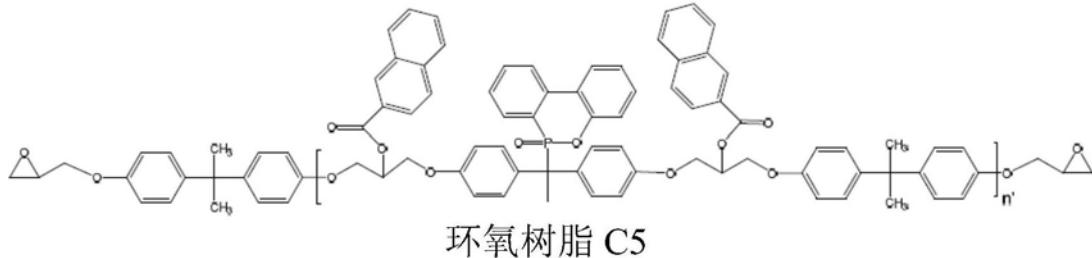
[0171] 将100克环氧树脂4和70克酯取代的含磷化合物B1置于配备有电加热罩、温度控制器、电动搅拌机及搅拌棒、氮气入口、热电偶、水冷式冷凝器、加料漏斗的五颈玻璃反应器。将反应器加热至130℃,并导入氮气,待环氧树脂4和酯取代的含磷化合物B1完全熔化后,将粗产物于真空下进行干燥。重复进行两次以上导入氮气和干燥的步骤。当反应器的温度自100℃下降,加入0.8克催化剂A。启动搅拌器,以混合树脂和催化剂,并同时导入氮气。将所得到的混合物加热至170℃,可以发现反应物有着缓慢的放热反应。将反应物于170℃下维持2.5小时,并得到含磷环氧树脂(环氧树脂C4),其当量为870,且理论磷含量为2.0wt%。为

了使其均匀,将产物溶解在甲乙酮(MEK),并调整固含量至70%。

[0172] 实施例13

[0173] 含磷环氧树脂C5的合成

[0174]

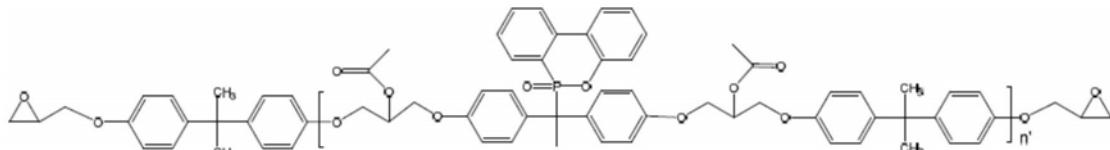


[0175] 将100克环氧树脂1和91克酯取代含磷化合物B2置于配备有电加热罩、温度控制器、电动搅拌机及搅拌棒、氮气入口、热电偶、水冷式冷凝器、加料漏斗的五颈玻璃反应器。将反应器加热至130℃,并导入氮气,待环氧树脂1和酯取代含磷化合物B2完全熔化后,将粗产物于真空下进行干燥。重复进行两次以上导入氮气和干燥的步骤。当反应器的温度自100℃下降,加入0.9克催化剂A。启动搅拌器,以混合树脂和催化剂,并同时导入氮气。将所得到的混合物加热至170℃,可以发现反应物有着缓慢的放热反应。将反应物于170℃下维持2.5小时,并得到含磷环氧树脂(环氧树脂C5),其当量为617.8,且理论磷含量为2.0wt%。为了使其均匀,将产物溶解在甲乙酮(MEK),并调整固含量至70%。

[0176] 实施例14

[0177] 含磷环氧树脂C6的合成

[0178]



环氧树脂 C6

[0179] 将100克环氧树脂1和50克酯取代含磷化合物B3置于配备有电加热罩、温度控制器、电动搅拌机及搅拌棒、氮气入口、热电偶、水冷式冷凝器、加料漏斗的五颈玻璃反应器。将反应器加热至130℃,并导入氮气,待环氧树脂1和酯取代的含磷化合物B3完全熔化后,将粗产物于真空下进行干燥。重复进行两次以上导入氮气和干燥的步骤。当反应器的温度自100℃下降,加入0.8克催化剂A。启动搅拌器,以混合树脂和催化剂,并同时导入氮气。将所得到的混合物加热至170℃,可以发现反应物有着缓慢的放热反应。将反应物于170℃下维持2.5小时,并得到含磷环氧树脂(环氧树脂C6),其当量为414.8,且理论磷含量为2.0wt%。为了使其均匀,将产物溶解在甲乙酮(MEK),并调整固含量至70%。

[0180] 实施例15

[0181] 含磷环氧树脂C7的合成

[0182]

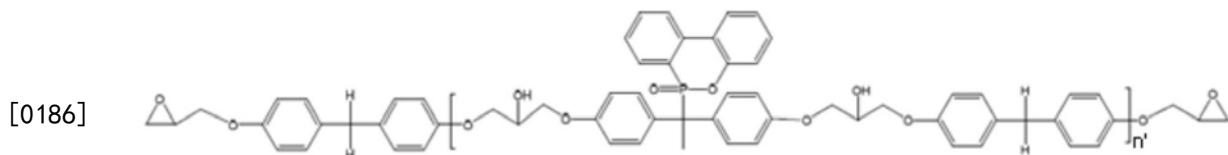


环氧树脂 C7

[0183] 将100克环氧树脂1和39克酯取代含磷化合物A1 (DMP) 置于配备有电加热罩、温度控制器、电动搅拌机及搅拌棒、氮气入口、热电偶、水冷式冷凝器、加料漏斗的五颈玻璃反应器。将反应器加热至130℃, 并导入氮气, 待环氧树脂1和酯取代含磷化合物A1完全熔化后, 将粗产物于真空下进行干燥。重复进行两次以上导入氮气和干燥的步骤。当反应器的温度自100℃下降, 加入0.7克催化剂A。启动搅拌器, 以混合树脂和催化剂, 并同时导入氮气。将所得到的混合物加热至170℃, 可以发现反应物有着缓慢的放热反应。将反应物于170℃下维持2.5小时, 并得到含磷环氧树脂(环氧树脂C7), 其当量为370.9, 且理论磷含量为2.0wt%。为了使其均匀, 将产物溶解在甲乙酮(MEK), 并调整固含量至70%。

[0184] 实施例16

[0185] 含磷环氧树脂C8的合成

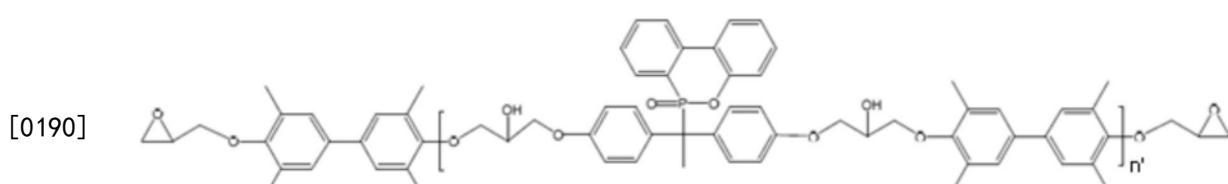


环氧树脂 C8

[0187] 将100克环氧树脂2和39克酯取代含磷化合物A1 (DMP) 置于配备有电加热罩、温度控制器、电动搅拌机及搅拌棒、氮气入口、热电偶、水冷式冷凝器、加料漏斗的五颈玻璃反应器。将反应器加热至130℃, 并导入氮气, 待环氧树脂2和酯取代含磷化合物A1完全熔化后, 将粗产物于真空下进行干燥。重复进行两次以上导入氮气和干燥的步骤。当反应器的温度自100℃下降, 加入0.7克催化剂A。启动搅拌器, 以混合树脂和催化剂, 并同时导入氮气。将所得到的混合物加热至170℃, 可以发现反应物有着缓慢的放热反应。将反应物于170℃下维持2.5小时, 并得到含磷环氧树脂(环氧树脂C8), 其当量为336.6, 且理论磷含量为2.0wt%。为了使其均匀, 将产物溶解在甲乙酮(MEK), 并调整固含量至70%。

[0188] 实施例17

[0189] 含磷环氧树脂C9的合成



环氧树脂 C9

[0191] 将100克环氧树脂3和39克酯取代含磷化合物A1 (DMP) 置于配备有电加热罩、温度控制器、电动搅拌机及搅拌棒、氮气入口、热电偶、水冷式冷凝器、加料漏斗的五颈玻璃反应器。将反应器加热至130℃, 并导入氮气, 待环氧树脂3和酯取代含磷化合物A1完全熔化后, 将粗产物于真空下进行干燥。重复进行两次以上导入氮气和干燥的步骤。当反应器的温度自100℃下降, 加入0.7克催化剂A。启动搅拌器, 以混合树脂和催化剂, 并同时导入氮气。将所得到的混合物加热至170℃, 可以发现反应物有着缓慢的放热反应。将反应物于170℃下维持2.5小时, 并得到含磷环氧树脂(环氧树脂C9), 其当量为395.6, 且理论磷含量为2.0wt%。为了使其均匀, 将产物溶解在甲乙酮(MEK), 并调整固含量至70%。

[0192] 实施例9至17的组成物的环氧当量 (EEW, Epoxy Equivalent Weight)、黏度, 是依下述测试法测定:

[0193] 环氧当量 (EEW) : 环氧树脂可根据ASTM D1652的方法测定。

[0194] 固成分: 取1克具有含磷环氧树脂的样品置于150℃烘箱中60分钟, 随后测定所得到的非挥发性组分的重量百分比。

[0195] 测试结果列于下表1:

[0196] 表1

| 编号 | 实施例 9 至 17 | | | | | | | | |
|--------|------------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 |
| 含磷环氧树脂 | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 | C6 | C7 | C8 | C9 |
| 环氧树脂 1 | 100 | | | | 100 | 100 | 100 | | |
| 环氧树脂 2 | | 100 | | | | | | 100 | |
| 环氧树脂 3 | | | 100 | | | | | | 100 |
| 环氧树脂 4 | | | | 100 | | | | | |
| 实施例 4 | 70 | 70 | 70 | 70 | | | | | |
| 实施例 5 | | | | | 91 | | | | |
| 实施例 6 | | | | | | 50 | | | |
| 实施例 1 | | | | | | | 39 | 39 | 39 |
| 催化剂 A | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.9 | 0.8 | 0.7 | 0.7 | 0.7 |
| 甲乙酮 | 73 | 73 | 73 | 73 | 82.2 | 64 | 60 | 60 | 60 |
| 环氧当量 | 507.2 | 455.3 | 545.2 | 870 | 617.8 | 414.8 | 370.9 | 336.6 | 395.6 |
| 磷含量 | 2.0% | 2.0% | 2.0% | 2.0% | 2.0% | 2.0% | 2.0% | 2.0% | 2.0% |
| 固含量 | 70% | 70% | 70% | 70% | 70% | 70% | 70% | 70% | 70% |

[0198] 实施例18至31

[0199] 将玻璃纤维含浸于该实施例9至17的含磷环氧树脂(含磷环氧树脂C1-C9), 并于160℃下进行干燥, 以形成预浸片。将五片预浸片重迭, 放置35μm的铜箔片于顶部和底部, 并于温度210℃、压力25kg/cm²下进行压合, 形成含磷环氧树脂和玻璃纤维织物的压合体。每个压合体的物性是依照以下方法分析:

[0200] 介电常数 (Dk) 与介电损耗 (Df) 是根据IPC-TM-650-2.5.5.9测定。

[0201] 剥离强度 (1 盎司 (oz) 铜) 是根据IPC-TM-650-2.4.8方式测定。

[0202] 玻璃转化温度 (Tg) : 根据IPC-TM-650-2.4.25使用示差扫描量热仪 (DSC) 量测 (扫描速度:20℃/min)。

[0203] 热膨胀系数 (CTE, ppm/K) : 根据IPC-TM-650-2.4.24, 利用TMA (热机械分析) 测定 (α_1 为Tg前的CTE值, α_2 为Tg后的CTE值)。

[0204] 热裂解温度 (Td, 5% 重量损失) : 根据IPC-TM-650-2.3.40利用热重分析仪 (TGA) (扫描速率:10℃/min)。

- [0205] 吸水性(重量%) : 将试片置于100℃沸水中2小时, 并测量重量增加比率(rof)。
- [0206] 耐热性(S-288) : 根据JIS-C-6481, 将压合体浸入288℃焊锡槽中, 并测量其脱层时间。
- [0207] 阻燃性是依据UL94测量。

| UL 94 可燃性等级总整理 | |
|----------------|-------------|
| [0208] | 5VA 表面燃烧 |
| | 5VB 表面燃烧 |
| | V-0 垂直燃烧 |
| | V-1 垂直燃烧 |
| | V-2 垂直燃烧 |
| | H-B 水平燃烧 |

- [0209] 实施例18至31的组成物揭示于表2和2(a), 以及测量结果揭示于表3和3(a)。
- [0210] 表2

| 实施例 | 实施例 18 至 26(本发明)(单位: 重量份) | | | | | | | | |
|--------|---------------------------|------|------|------|-----|------|------|------|------|
| | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 |
| [0211] | 含磷环氧树脂 C1 (实施例 9) | 100 | | | | | 100 | | |
| | 含磷环氧树脂 C2 (实施例 10) | | 100 | | | | | | |
| | 含磷环氧树脂 C3 (实施例 11) | | | 100 | | | | | |
| | 含磷环氧树脂 C4 (实施例 12) | | | | 100 | | | | |
| | 含磷环氧树脂 C5 (实施例 13) | | | | | 100 | | 100 | |
| | 含磷环氧树脂 C6 (实施例 14) | | | | | | 100 | | 100 |
| [0212] | 固化剂 A | 16.3 | 18.1 | 15.1 | 9.5 | 13.4 | 20.2 | | |
| | 固化剂 B | | | | | | | 51.7 | 41.8 |
| | 催化剂 B | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | 丙酮 | 5 | 5 | 5 | 10 | 7 | 0 | 25 | 22 |

[0212] 表2 (a)

| 实施例 | 实施例 27 至 31(比较例)(单位: 重量份) | | | | |
|-----------------------|---------------------------|-----|-----|-----|----|
| | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 |
| 含磷环氧树脂 C7 (实施例 15) | 100 | | | 100 | |
| 含磷环氧树脂 C8 (实施例 16) | | 100 | | | |
| 含磷环氧树脂 C9 (实施例 17) | | | 100 | | |

| | | | | | | | |
|--------|--------|------|------|------|------|-----|-----|
| [0214] | 环氧树脂 5 | | | | | | 100 |
| | 固化剂 A | 22.2 | 24.5 | 20.8 | | | 32 |
| | 固化剂 B | | | | 69.1 | | |
| | 催化剂 B | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | 丙酮 | 0 | 0 | 0 | 22.5 | 0 | |

[0215] 表3

| | 实施例 18 至 26(本发明) | | | | | | | | |
|-------------------------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 实施例 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 |
| Dk[1MHz] | 4.54 | 4.69 | 4.71 | 4.45 | 4.56 | 4.62 | 4.50 | 4.50 | 4.55 |
| Df[1MHz] | 0.013 | 0.010 | 0.012 | 0.011 | 0.015 | 0.013 | 0.011 | 0.013 | 0.010 |
| 剥离强度 (kgf/cm) | 1.8 | 1.9 | 1.9 | 1.8 | 1.7 | 1.8 | 1.9 | 1.8 | 1.9 |
| 吸水率 (重量%) | 0.24 | 0.26 | 0.25 | 0.28 | 0.21 | 0.26 | 0.20 | 0.16 | 0.15 |
| CTE α_1 (ppm) | 26.9 | 36.5 | 30.0 | 25.4 | 26.3 | 25.1 | 25.2 | 25.9 | 23.2 |
| CTE α_2 (ppm) | 232.0 | 260.0 | 245.0 | 219.0 | 230.0 | 235.0 | 215.6 | 221.0 | 210.5 |
| Tg | 137 | 123 | 150 | 145 | 141 | 129 | 150 | 156 | 140 |
| Td | 371 | 372 | 357 | 377 | 376 | 370 | 381 | 386 | 380 |
| 阻燃性 | V0 | V0 | V0 | V0 | V0 | V0 | V0 | V0 | V0 |
| 耐热性 s-288(秒) | >180 | >180 | >180 | >180 | >180 | >180 | >180 | >180 | >180 |

[0217] 表3 (a)

| 实施例 | 实施例 27 至 31(比较例) | | | | | |
|--------|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 | |
| [0218] | D _k [1MHz] | 4.85 | 4.89 | 5.01 | 4.83 | 5.05 |
| | D _f [1MHz] | 0.019 | 0.016 | 0.014 | 0.014 | 0.013 |
| | 剥离强度 (kgf/cm) | 2.1 | 2.1 | 2.1 | 2.1 | 1.5 |
| | 吸水率(重量%) | 0.34 | 0.35 | 0.32 | 0.23 | 0.32 |
| | CTE α_1 (ppm) | 40.6 | 47.4 | 39.2 | 34.0 | 32.0 |
| | CTE α_2 (ppm) | 260.2 | 265.5 | 253.0 | 243.0 | 253.0 |
| | T _g | 146 | 130 | 161 | 162 | 135 |
| | T _d | 371 | 373 | 350 | 380 | 367 |
| | 阻燃性 | V0 | V0 | V0 | V0 | V0 |
| | 耐热性 s-288(秒) | >180 | >180 | >180 | >180 | >180 |

[0219] 上述数据显示本发明的组成物提供优异的阻燃性和热稳定性。此外,基于上述比较,本发明的组成物相较于比较例,提供更好的耐水性和介电特性。

[0220] 上述实施例仅为示例性说明,而非用于限制本发明。任何该领域技术人员均可在不违背本发明的精神及范畴下,对上述实施例进行修饰与改变。因此,本发明的权利保护范围是由本发明所附的权利要求书所定义,只要不影响本发明的效果及实施目的,应涵盖于此公开技术内容中。

[0221] 本文所用术语“包括”、“具有”及“含有”的意义是开放,而非限制者。术语“一”及“该”亦应理解为含有复数或单数。术语“约”是指一参考值,具体是指由测量四舍五入后所得标准值,举例而言,“约1.5”为1.45至1.54。本文前述的术语“约”可被修改或其他用语,无论该术语“约”是否被具体地提出(或不存在)与任何特定的值。所有范围与本文所公开的值都是包含且可合并的。举例而言,当本文所述任何数值或点落入本文所述的范围时,则可以该点或数值做为下限或上限值而推导出次范围等。