[19] 中华人民共和国国家知识产权局

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

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380105360.8

[45] 授权公告日 2008 年 7 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 100402605C

[22] 申请日 2003.11.7
[21] 申请号 200380105360.8
[30] 优先权
[32] 2002.11.8 [33] US [31] 60/425,196
[86] 国际申请 PCT/US2003/035519 2003.11.7
[87] 国际公布 WO2004/044054 英 2004.5.27
[85] 进入国家阶段日期 2005.6.8
[73] 专利权人 苏普雷斯塔有限责任公司
地址 美国纽约
[72] 发明人 谢尔盖·列夫奇克 马克·布切克
[56] 参考文献
JP2000226499A 2000.8.15
JP2001302879A 2001.10.31
WO03 029258A 2003.4.10
EP0451101A 1991.10.9
WO01 74960A 2001.10.11
JP2001019746A 2001.1.23
审查员 王名松
[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司
代理人 郭国清 樊卫民

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

含反应性阻燃剂膦酸酯低聚物和填料的环氧树脂组合物

[57] 摘要

本发明公开了环氧树脂组合物，所述的组合物包括环氧树脂、反应性膦酸酯固化剂、无机填料、任选的聚苯并恶嗪树脂和任选的共固化剂，与不含填料的组合物相比，无机填料的存在可降低膦酸酯的量。

1. 一种环氧树脂组合物，含有环氧树脂、反应性膦酸酯固化剂、无机填料、聚苯并噁嗪树脂和任选的共固化剂。

2. 如权利要求 1 的组合物，其中环氧树脂占组合物总重量的 10wt%~50wt%。

3. 如权利要求 1 的组合物，其中反应性膦酸酯固化剂占组合物总重量的 5wt%~30wt%。

4. 如权利要求 1 的组合物，其中聚苯并噁嗪树脂占组合物总重量的直至 50wt%。

5. 如权利要求 1 的组合物，其中共固化剂占组合物总重量的 5wt%~20wt%。

6. 如权利要求 1 的组合物，其中无机填料占组合物总重量的 10wt%~50wt%。

7. 如权利要求 1 的组合物，其中环氧树脂占组合物总重量的 10wt%~50wt%，反应性膦酸酯固化剂占组合物总重量的 5wt%~30wt%，无机填料占组合物总重量的 10wt%~50wt%，和苯并噁嗪树脂占组合物总重量的直至 50wt%。

8. 如权利要求 7 的组合物，进一步含有占组合物总重量的 5wt%~20wt%的共固化剂。

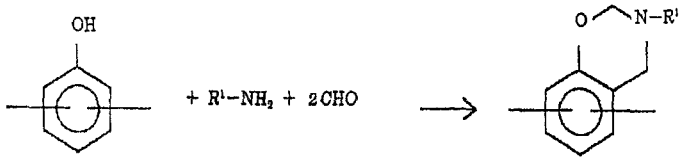
9. 如权利要求 1～6 和 8 任一项的组合物，其中共固化剂选自酚醛清漆、三聚氰胺酚醛清漆和含磷酚醛清漆组合物。

含反应性阻燃剂膦酸酯低聚物和填料的环氧树脂组合物

本发明涉及涉及一种环氧树脂组合物，所述的组合物例如能被使用在电子学应用场合的印刷布线板中，例如而且本发明的组合物相对于描述在 Shin Kobe Electric Manufacturing Co. Ltd./Hitachi Chemical Co. Ltd.的日本专利出版物 No.2001/302,879 中的组合物类型具有新颖的改进。

本发明的组合物包含作为主要成分的环氧树脂。该组份的含量为组合物总重量的约 20wt%~约 50wt%。优选，该组份是不含卤素的环氧树脂，比如双酚 A 类型环氧树脂，或者该一般类型的用于制造印刷线路板或者其他电子学的基底材料的类型的其他树脂(双酚 F 环氧基、苯酚酚醛清漆环氧基、甲酚酚醛清漆环氧基和/或双酚 A 酚醛清漆环氧树脂)。 可以使用这些树脂任何的相容的混合物。

另外任选的，但是优选的用于本发明组合物的组份是聚苯并噁恶嗪树脂，含量为组合物总重量的直至约 50wt%，优选为约 5wt%~约 20wt%。该组合物是热固性树脂，包含通过以下描述反应形成的二氢苯并恶嗪:



该组份和它的制造过程进一步描述在 US 5,945,222 中(栏 2、行 59~栏 3、行 62)，其在此引入作为参考。

然后另外任选的本发明组合物的组份是上述树脂组份的共固化剂。 相容的共固化剂的混合物能被使用。共固化剂含量为组合物总重量的约 0wt%~约 20wt%，优选为约 5wt%~约 15wt%。代表性的共固化剂包括苯酚甲醛、甲酚甲醛、酚醛清漆、酚醛清漆/三聚氰胺、磷酰化的酚醛清漆、三嗪改性的酚醛清漆树脂、双氰胺等。

本发明组合物同样包含一种或多种无机填料材料，含量为约 10wt%~约 50wt%。填充材料或者材料可选自这样已知的填料，例如滑石、二氧化硅、氧化铝、氢氧化铝、氢氧化镁、硼酸锌等。优选的用于本发明的材料是三水合氧化铝。

尽管 PCT 出版的专利申请 No.WO03/029258 教导那些环氧树脂可包含羟基封端的低聚膦酸酯作为阻燃剂，但 PCT 申请一般地说明这样的膦酸酯含量需要在环氧树脂约 20wt%~约 30wt%附近，或者对于可接受的结果含量更高。在这样的组合物中没有提到使用填料。 根据本发明，另外存在的填料可允许使用较低含量的膦酸酯添加剂。在如下表 1 中，实施例 7 说明仅需要 10%的膦酸酯。不管是否使用较低含量的膦酸酯阻燃剂，使用填料可生产阻燃足够的环氧树脂组合物，同时仍然可生产具有良好物理性质(比如较高 Tg、更好的水解稳定性等等)的产品。

本发明组合物每一上述的组分单独而言，本领域普通技术人员熟知有可能作为本发明类型环氧树脂组合物的组分，在此以前它们已经用于不同的组合物，上述日本专利出版物 No.2001/302,879 作为举例说明。

与现有技术依靠前面描述组分不同组合的方法相比，形成本发明新颖和重要添加剂的反应性膦酸酯固化剂的含量为组合物总重量的约 3wt%~约 40wt%，优选为约 5wt%~约 20wt%。如更充分地描述在 PCT 出版物 No.WO03/029258 中的阻燃剂固化剂是低聚膦酸酯，含有-

OP(O)(R)-O-亚芳基-重复单元，而且磷含量大于约 12wt%。组合物中的膦酸酯物种包括那些含 OH 端基，也可能不含 OH 端基的那些。优选的 R 基团是甲基，但是可以是任何低级烷基。

就“亚芳基”来说，意思是任何的二羟酚基团。该二羟酚优选在不相邻位置具有两个羟基。例子包括间苯二酚、对苯二酚；和双酚比如双酚 A、双酚 F、4,4'-双苯酚、酚酞、4,4'-硫代双酚或者 4,4'-磺酰基双酚。亚芳基基团是 1,3-亚苯基、1,4-亚苯基，或者双酚双自由基单元，但是优选是 1,3-亚苯基。

本发明的环氧树脂组合物的组份可以如描述于 PCT 专利申请 03/029258 中的几种路线的任一种制备: $RPOC1_2$ 与 HO-芳基-OH 或者其盐反应，其中 R 是低级烷基优选甲基；(2) 联苯磷酸烷基酯优选膦酸甲酯与 HO-亚芳基-OH 在酯交换条件下反应；(3) 具有结构-OP(OR')-O-亚芳基-重复单元的低聚亚磷酸酯在阿尔布佐夫重排催化剂存在下进行重排反应，其中 R'是低级烷基优选甲基；或者(4) 具有结构-OP(O-Ph)-O-亚芳基-重复单元的低聚亚磷酸酯与亚磷酸三甲基酯和阿尔布佐夫催化剂进行反应，或者与二甲基膦酸甲酯及任选阿尔布佐夫催化剂进行反应。-OH 端基，如果连接到亚芳基，可以通过在反应介质中控制 HO-亚芳基-OH 摩尔过量而产生。-OH 端基，如果是酸类型(P-OH)，可以通过水解反应形成。优选低聚物的端基主要是-亚芳基-OH 类型。

本发明的环氧树脂组合物也可包含任选的添加剂，包括以下类型的材料：纤维和/或布增强添加剂；脱模制；着色剂等。

实施例

材料

环氧化合物—双酚 A 类型环氧树脂

酚醛清漆—苯酚-甲醛树脂(酚醛清漆类型)(助固化剂)

三聚氰胺-酚醛清漆—苯酚、三聚氰胺和甲醛的共聚物(助固化剂)

含磷-酚醛清漆—磷酰化的苯酚-甲醛树脂(助固化剂)

ATH—三水合铝

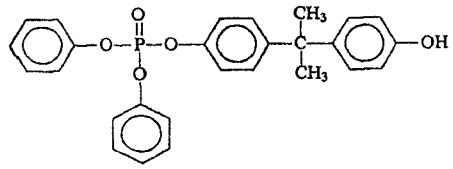
膦酸酯—反应性膦酸酯固化剂，其中“亚芳基”是间苯二酚

DICY—双氰胺(助固化剂)

AMI-2—2-甲基咪唑(催化剂)

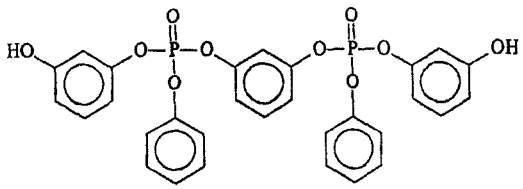
BDP—双酚 A 双(磷酸二苯酯) Akzo Nobel 商标，FYROLFLEX BDP

BDP(OH)—双酚 A 磷酸二苯酯



如描述于 US 3,090,799 中的方法制造。

$RDP(OH)_2$ 间苯二酚双(磷酸苯基间羟苯基酯)



如描述于 US 5,508,462 中的方法制造。

试验

Tg—玻璃化转变温度，如 IPC-TM-650 规程中描述的 TMA 试验测量。

UL 94—易燃性评价，根据 UL 94 垂直规程评价(V-0、V-1、V-2)

PCT—根据 IPC-TM-650 规程接触加压蒸煮器试验中蒸汽的时间。吸水率在除去高压釜样品以后测定。

脱层—如 IPC-TM-650 规程描述的在 260 或者 288°C 下 TMA 试验中测定。

CTE—热膨胀系数，在玻璃转化温度以下和超出玻璃转化温度下(分别<Tg 和>Tg)在 TMA 试验中测定。 遵循 IPC-TM-650 规程。

以下描述的表 I 和 II 列出许多代表本发明实施方式的制剂。表 III 列出一套比较制剂。

表 1

实施例	1	2	3	4	5	6	7	8
组分								
wt.% 环氧树脂	45	45	40	40	40	40	40	40
wt.% 酚醛清漆	10	10	5	5				
ATH, wt.%	25	25	35	35	35	30	50	50
磷酸酯 wt.%	20	20	20	20	25	30	10	9
DICY								1
AMI-2, wt.%	0.25	0.5	0.25		0.25	0.1	0.25	0.25
物理性质								
T_g, °C	130	130	110	120	140	110	120	130
UL-94, 等级	–	–	V-1	V-0	–	–	V-0	V-0
PCT, 时间(min)/通过(失败)	60/F	60/F	30/F	60/F	60/F	60/P	30/P	30/F
吸水率 %	0.4	0.4	0.3	0.3	0.1		0.2	0.3
脱层 260°C, min			>60					
288°C, min			>60	>60	>60	>60	>60	
CTE, $<T_g$, 10^6 mm			50	40	40		30	40
$>T_g$, 10^6 mm			250	250	200		160	195

表 2

实施例	9	10	11	12	13	14	15	16
组分								
wt.% 环氧树脂	30	20	20	20	40	35	20	20
wt.% 酚醛清漆	10	10	5	5				
三聚氰胺酚醛清漆 wt.%					15	10	10	5
PBZ, wt.%	15	15	15	15			15	15
ATH, wt.%	25	35	50	50	25	35	35	50
磷酸酯 wt.%	20	20	10	10	20	20	20	10
AMI-2, wt.%	0.25	0.25	0.25		0.25	0.25	0.25	0.25
物理性质								
T_g, °C		140	150	190	130	120	160	
UL-94, 等级	–	V-1	V-0	V-0	–	V-1	V-1	V-0
PCT, 时间(min)/通过(失败)	60/P	90/P	90/P	90/F	120/P	120/P	90/P	90/F
吸水率 %	0.8	1.2	0.3	0.5	1.0	0.9	1.2	0.2
脱层 260°C, min					5	5		
288°C, min		>60		>60			>60	
CTE, $<T_g$, 10^6 mm		30	30	30	40	35	40	
$>T_g$, 10^6 mm		160	130	160	160	200	165	

表 3（对比）

实施例	17	18	19	20	21
组分					
wt. % 环氧树脂	40	35	35	35	35
含磷酚醛清漆 wt. %	15	10			
三聚氰胺酚醛清漆 wt. %			10	10	10
BDP, wt. %			20		
BDP(OH), wt. %				20	
$BDP(OH)_2$ wt. %					20
磷酸酯 wt. %	20	20			
ATH, wt. %	25	35	35	35	35
AMI-2, wt. %	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
物理性质					
T_g, °C		100	115	120	120
UL-94, 等级	-	V-1	-	-	-
PCT, 时间 (min)/通过(失败)	60/F	60/F	30/F	60/F	120/P
吸水率 %	0.4	0.4	0.2	0.3	0.6
脱层 260°C, min		>60			
288°C, min		20	>60	>60	>60
CTE, $< T_g$, 10^6 mm		50	50	65	60
$> T_g$, 10^6 mm		230	240	210	200