

(21)申請案號：099129530

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 01 日

(51)Int. Cl. : C07F9/535 (2006.01) C08G59/40 (2006.01)

(30)優先權：2009/09/11 美國 61/241,562

2010/08/17 美國 12/857,994

(71)申請人：科聚亞公司 (美國) CHEMTURA CORPORATION (US)

美國

(72)發明人：汀柏雷 賴瑞 D TIMBERLAKE, LARRY D. (US)；韓森 馬克 V HANSON, MARK

V. (US)；西貝克 詹姆斯 D SIEBECKER, JAMES D. (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 28 頁

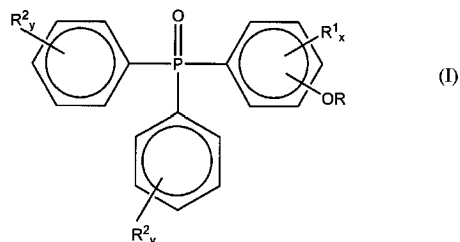
(54)名稱

羥基苯基膦氧化物混合物及其作為環氧樹脂之阻燃劑之用途

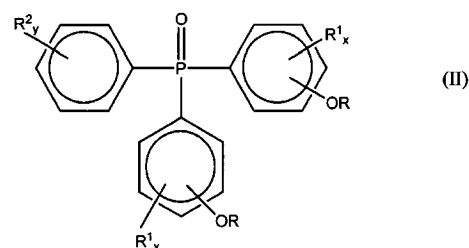
HYDROXYPHENYL PHOSPHINE OXIDE MIXTURES AND THEIR USE AS FLAME RETARDANTS FOR EPOXY RESINS

(57)摘要

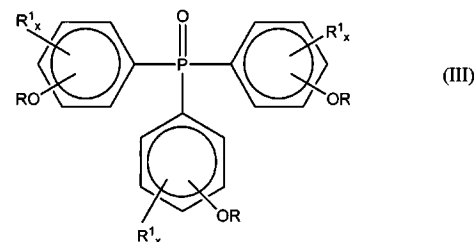
本發明係關於一種羥基苯基或烷氧基苯基膦氧化物組合物，其包括：(i)各具有式(I)之單-(羥基苯基)或(烷氧基苯基)膦氧化物異構體之第一混合物：



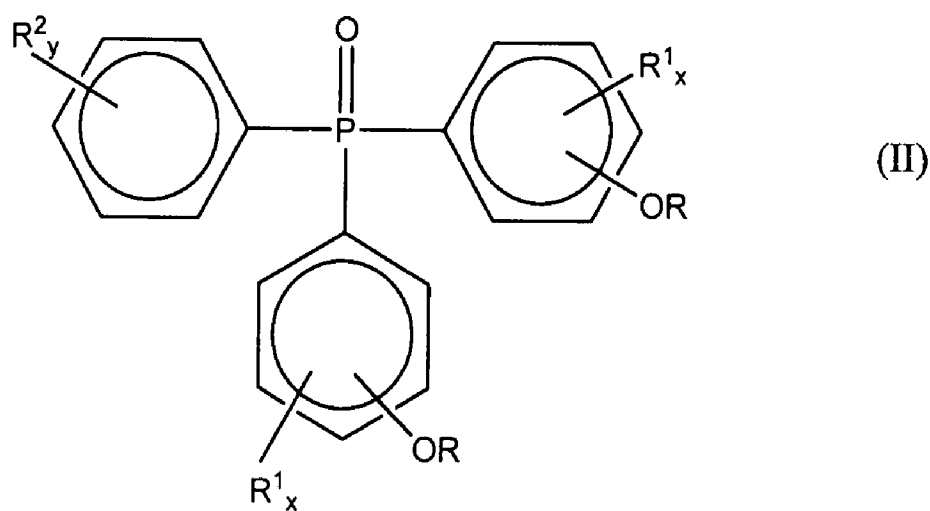
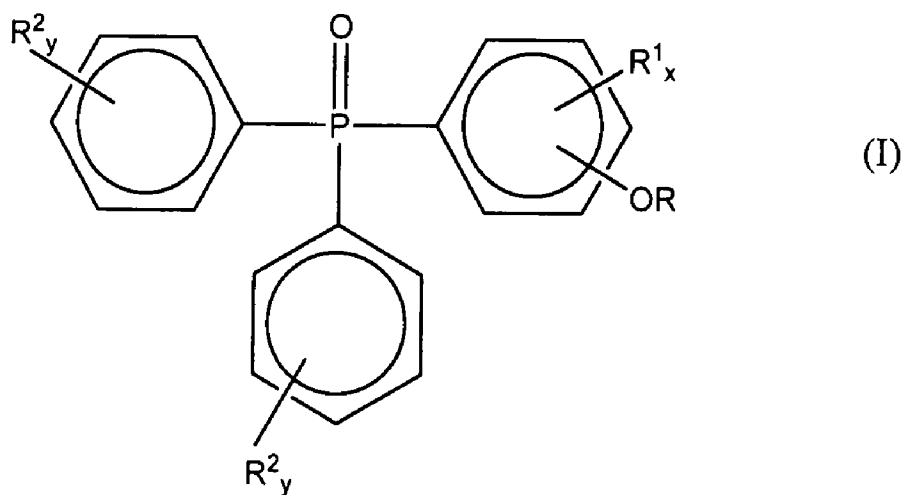
(ii)各具有式(II)之雙-(羥基芳基)或(烷氧基苯基)膦氧化物異構體之第二混合物：



及(iii)各具有式(III)之三-(羥基芳基)或(烷氧基苯基)膦氧化物異構體之第三混合物：



其中 R 係氫或含有 1 至 6 個碳原子之烷基； R^1 與 R^2 相同或不同且各自為含有 1 至 6 個碳原子之烷基；且各 x 及 y 係 0 與 4 之間之整數。各 OR 基團係位在相對於該 P 原子與該相關連苯基之間之鍵的鄰位或對位，以致對於各混合物(i)、(ii)及(iii)，相對於該 P 原子與該相關連苯基之間之鍵處於鄰位之 OR 基團之數量比相對於該 P 原子與該相關連苯基之間之鍵處於對位之 OR 基團之數量之比例係在約 50:50 與約 0.1:99.9 之間。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201125873 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：099129530

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 01 日

(51)Int. Cl. : C07F9/535 (2006.01) C08G59/40 (2006.01)

(30)優先權：2009/09/11 美國 61/241,562

2010/08/17 美國 12/857,994

(71)申請人：科聚亞公司 (美國) CHEMTURA CORPORATION (US)

美國

(72)發明人：汀柏雷 賴瑞 D TIMBERLAKE, LARRY D. (US)；韓森 馬克 V HANSON, MARK

V. (US)；西貝克 詹姆斯 D SIEBECKER, JAMES D. (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 28 頁

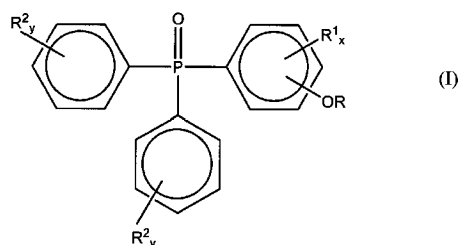
(54)名稱

羥基苯基膦氧化物混合物及其作為環氧樹脂之阻燃劑之用途

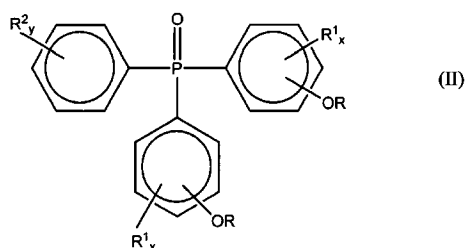
HYDROXYPHENYL PHOSPHINE OXIDE MIXTURES AND THEIR USE AS FLAME RETARDANTS FOR EPOXY RESINS

(57)摘要

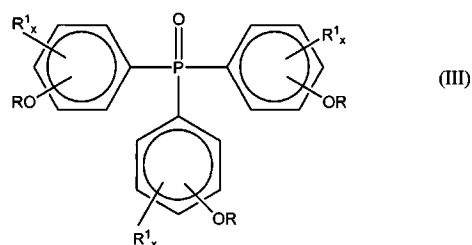
本發明係關於一種羥基苯基或烷氧基苯基膦氧化物組合物，其包括：(i)各具有式(I)之單-(羥基苯基)或(烷氧基苯基)膦氧化物異構體之第一混合物：



(ii)各具有式(II)之雙-(羥基芳基)或(烷氧基苯基)膦氧化物異構體之第二混合物：



及(iii)各具有式(III)之三-(羥基芳基)或(烷氧基苯基)膦氧化物異構體之第三混合物：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種羥基苯基及烷氧基苯基磷氧化物混合物及其等作為環氧樹脂之阻燃劑之用途。本申請案主張2009年9月11日申請之美國臨時申請案第61/241562號之申請日之權利，其全部內容以引用之方式併入本文中。

【先前技術】

基於環氧樹脂之複合材料被用於多種應用中且由於其等之多功能性而持續具有相當大的重要性。該應用之一特定實例係製造用於印刷電路板(印刷線路板，PWB)中之電學層壓板。此及其他許多應用之一關鍵需求係阻燃性。因此，在製造含有環氧基之層壓板時通常加入多種添加劑以提高所得層壓板之阻燃性。已使用多種類型之阻燃物質，然而，迄今商業最常使用的係含鹵素之化合物，如四溴雙酚A。通常，為達到所要求之阻燃水平(標準「Underwriters Laboratory」測試方法UL 94中之V-0)，要求該等含溴阻燃物質之含量提供占產品總重量之10重量百分比至25重量百分比之溴含量。

通常認為含鹵素之阻燃環氧樹脂(如該等含有四溴雙酚A者)安全且有效。然而，工業中對於利用不基於鹵素化學之阻燃環氧系統之興趣愈來愈高。然而，該等替代材料必須仍可滿足阻燃性之要求且表現出如目前使用之該等鹵化材料所提供之機械性能、韌性、及抗溶劑及防潮性之相同優勢。

一種替代方法係使用基於磷之阻燃劑。參見(例如)歐洲專利第0 384 939號及美國專利第5,817,736、5,759,690、5,756,638、5,648,171、5,587,243、5,576,357、5,458,978、5,376,453、及5,036,135號，所有該等專利之全部內容以引用之方式併入本文中。在所有該等參考文獻中，由自磷化合物衍生之阻燃劑與環氧樹脂之反應形成調配物，隨後利用胺基交聯劑(如二氰胺、磺胺)、或一些其他含氮元素之交聯劑使其固化以形成熱固性聚合物網路。

市售基於磷之阻燃添加劑之特定實例包含Antiblaze® 1045 (Albright and Wilson Ltd, 英國)，其係膦酸酯。磷酸酯亦被用作添加劑，例如(如)PX-200 (Diahachi, 日本)。經揭示適用於環氧樹脂之其他市售含磷反應性化合物包含Sanko HCA及Sanko HCA-HQ (Sanko Chemical Co., Ltd., 日本)。

經烷基及芳基取代之膦酸酯與環氧樹脂特別相容。然而，該等膦酸酯通常無法令人滿意地作為用於製造電學層壓板之環氧樹脂中之鹵化阻燃劑之替代物。例如，已知該等材料係可塑劑，且因此由其形成之層壓板傾向於表現不希望之低玻璃轉變溫度(Tg)。另一缺陷係使用足以提供必要之阻燃性之量之膦酸酯會增加所得固化環氧樹脂吸潮之傾向。固化層壓板之吸潮性非常重要，因為當進行在製造印刷線路板中通常使用之焊接操作時，含有高含量水分之層壓板易於起泡及失效。

文獻中描述多種其他基於磷之阻燃材料，其等或過於昂

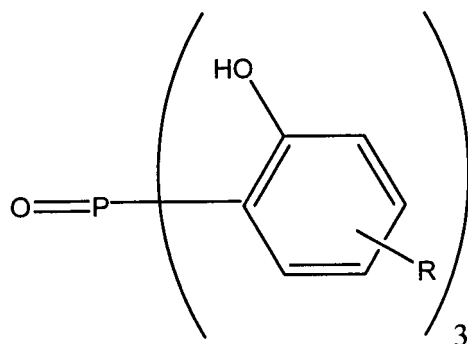
貴或具有某些低劣特性。例如，歐洲專利第0 754 728號揭示作為阻燃材料之環磷酸酯，其係併入環氧樹脂中。然而，該環磷酸酯必須以大量(例如超過18重量百分比)存在，以使該樹脂系統達到UL 94 V-0等級。該磷酸酯化合物之此負載量可導致Tg下降或更高之吸潮性。歐洲專利第1 116 774號利用磷酸氫鹽(hydrogen phosphinate)、(9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物)與三苯基磷氧化物結合。然而，該環氧樹脂基質需要使用非標準之環氧樹脂，即經二甲苯改質之清漆型酚醛樹脂及經伸萘基芳烷基與聯苯改質之環氧樹脂。

亦已使用多種其他磷化合物來製備可用於製造複合材料之無鹵素之阻燃環氧樹脂。例如，WO 01/42253、美國專利第4,345,059號、歐洲專利第1 116 774號、日本專利公開第2000186186及日本專利05057991B4號(所有其等之全部內容以引用之方式併入本文中)已揭示使用磷-碳鍵接之基團，例如磷氧化物。如WO 01/42253所揭示，該等磷氧化物與含有P-O鍵接基團之其他磷化合物相比，顯現提高對水分吸收之抵抗性之效益。然而，該等組合物之一主要缺點係其等之製備昂貴，因為其等使用獨特之原材料。例如，日本專利公開第2000186186號揭示使用純淨之雙(對羥基苯基)苯基-磷氧化物，其要求在其之製備中使用純淨之二氯苯基磷。相似地，日本專利第05057991B4號揭示藉由使純淨之間苯酚與表氯醇反應來製造三-(間縮水甘油基氧基苯基)磷氧化物。以類似的方式，WO 01/42253中使用

之該等磷氧化物需要鋰試劑及低溫反應條件，由此需要特殊設備來進行其製造。

美國專利第6,733,698號揭示一種包括(a)單(羥基芳基)磷氧化物、(b)雙(羥基芳基)磷氧化物、(c)三(羥基芳基)磷氧化物、及視需要(d)三-芳基、烷基或芳烷基取代之磷氧化物之羥基芳基磷氧化物之混合物。該混合物係藉由使混合Grignard試劑與磷鹵化氯反應而製造，且據稱可用於製備聚縮水甘油醚及作為可加工成樹脂浸漬複合物之環氧樹脂組合物中之阻燃劑。

美國專利第6,740,732號揭示基於具有以下一般化學結構之三(2-羥基苯基)磷氧化物之異構混合物之用於環氧樹脂組合物之含有磷元素之交聯劑：



其中R可獨立地為氫或C₁-C₁₀烷基。

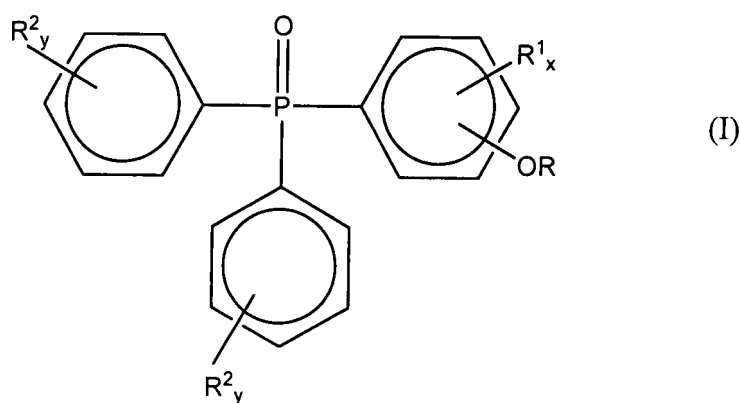
根據本發明，現已發展出一種包括單-、雙-及三-(羥基苯基)磷氧化物化合物之鄰位及對位異構體之混合物之新型組合物，且其已經證實可用作環氧樹脂調配物中之阻燃劑。該混合物可由自苯酚及溴甲烷製造苯甲醚之直接反應產物製得，且因此比製造先前技術中提出之許多含磷阻燃

劑明顯更便宜。

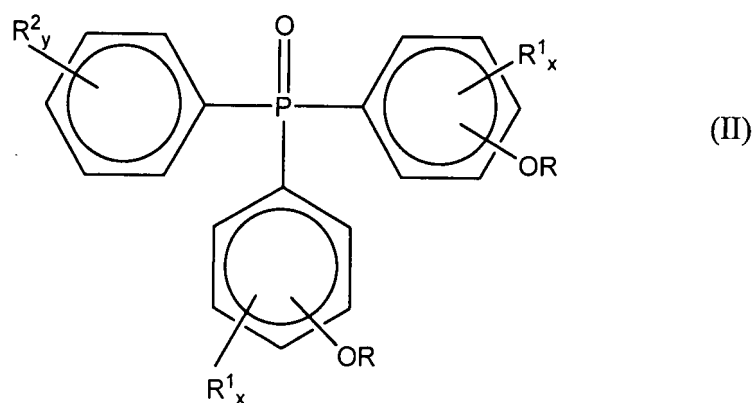
【發明內容】

在一態樣中，本發明在於一種羥基苯基或烷氧基苯基磷氧化物組合物，其包括：

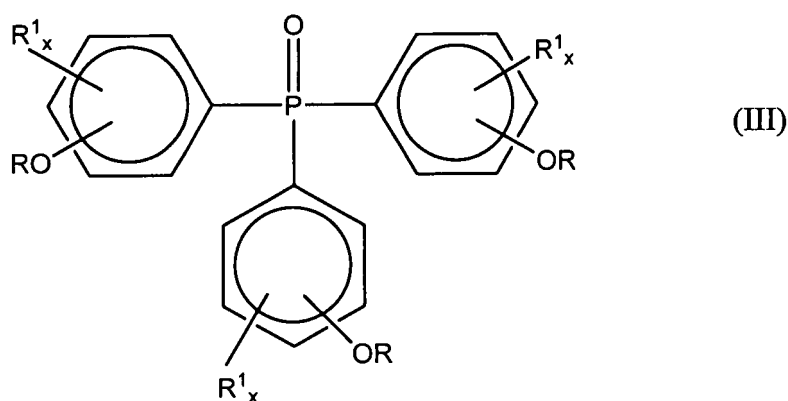
(i)各具有式(I)之單-(羥基苯基)或(烷氧基苯基)磷氧化物異構體之第一混合物：



(ii)各具有式(II)之雙-(羥基苯基)或(烷氧基苯基)磷氧化物異構體之第二混合物：



(iii)各具有式(III)之三-(羥基苯基)或(烷氧基苯基)磷氧化物異構體之第三混合物：



其中R係氫或含有1至6個碳原子之烷基； R^1 與 R^2 相同或不同且各自為含有1至6個碳原子之烷基；各x及y係0與4之間之整數；且各OR基團係位在相對於該P原子與該相關連苯基之間之鍵的鄰位或對位，以致對於各混合物(i)、(ii)及(iii)，相對於該P原子與該相關連苯基之間之鍵處於鄰位之OR基團之數量比相對於該P原子與該相關連苯基之間之鍵處於對位之OR基團之數量之比例係在約50:50與約0.1:99.9之間，較佳在約20:80與約1:99之間。

合宜地，各x及y為0且R為氫。

合宜地，該組合物包括約10至約50莫耳%之該第一混合物(i)、約30至約60莫耳%之該第二混合物(ii)及約10至約50莫耳%之該第三混合物(iii)。

在另一態樣中，本發明關於一種製造本文描述之烷氧基苯基磷氧化物組合物之方法，該方法包括：

(a)在鹼金屬鹼之存在下使苯酚與具有1至6個碳原子之鹵烷反應，以製造包括烷氧基苯及鹼金屬鹵化物之第一產物混合物；

(b)在使鹼金屬鹵化物與烷氧基苯反應之條件下使該第

一產物混合物與氧化劑接觸，以製造間位及對位鹵代烷氧基苯之第一混合物；

(c)將該第一混合物與鹵化苯結合以製造第二混合物；及

(d)使該第二混合物與鎂及與磷醯氯反應以製造該混合物，其中各式(I)、(II)及(III)中之R係含有1至6個碳原子之烷基。

合宜地，該鹵代烷包括溴甲烷且該氧化劑包括過氧化氫。

在一實施例中，該方法進一步包括使(d)之該產物與酸反應以製造其中各式(I)、(II)及(III)中之R係氫之相應羥基苯基膦氧化物組合物。

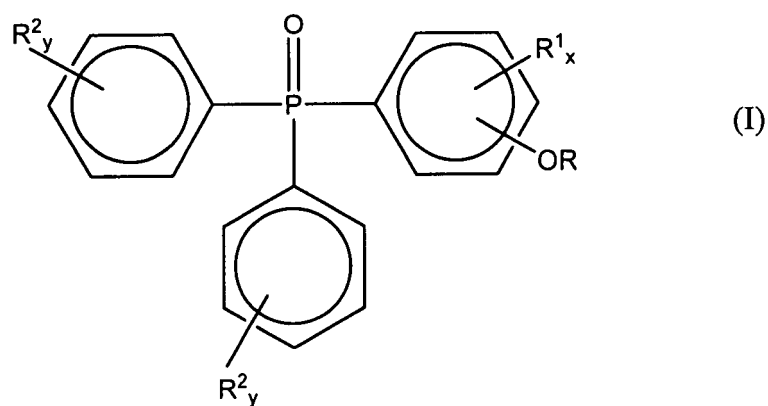
在又一態樣中，本發明關於一種包括製造本文描述之羥基苯基膦氧化物組合物之該反應產物(其中各式(I)、(II)及(III)中之R係氫)及表鹵醇之環氧樹脂組合物。

在又一態樣中，本發明關於一種可固化之環氧樹脂組合物，其包括(a)環氧樹脂及(b)包括本文描述之該羥基苯基膦氧化物組合物之交聯系統，其中各式(I)、(II)及(III)中之R係氫。

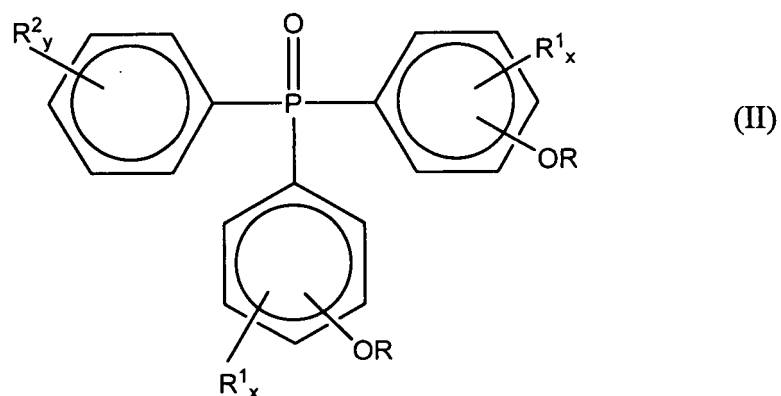
【實施方式】

本文描述一種羥基苯基或烷氧基苯基膦氧化物組合物，其包括：

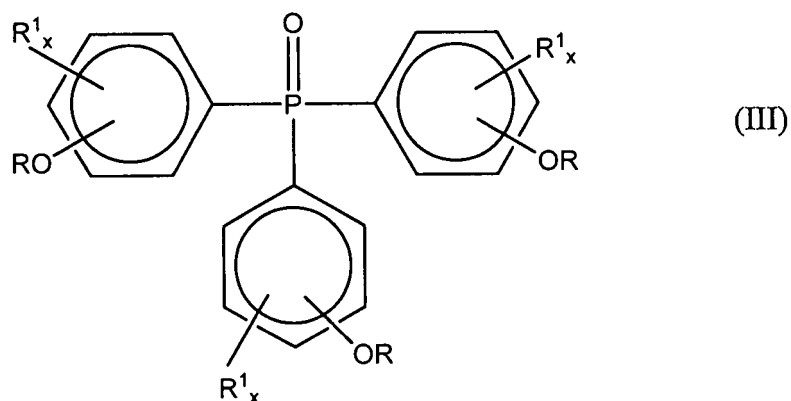
(i)各具有式(I)之單-(羥基苯基)或(烷氧基苯基)膦氧化物異構體之第一混合物；



(ii) 各具有式 (II) 之雙-(羥基芳基)或(烷氧基苯基)磷氧化物異構體之第二混合物：



(iii) 各具有式 (III) 之三-(羥基芳基)或(烷氧基苯基)磷氧化物異構體之第三混合物：



其中 R 係氫或含有 1 至 6 個碳原子之烷基； R^1 與 R^2 相同或不同且各自為含有 1 至 6 個碳原子之烷基；各 x 及 y 係 0 與 4 之間

之整數；且各OR基團係位在相對於該P原子與該相關連苯基之間之鍵的鄰位或對位，以致對於各混合物(i)、(ii)及(iii)，相對於該P原子與該相關連苯基之間之鍵處於鄰位之OR基團之數量比相對於該P原子與該相關連苯基之間之鍵處於對位之OR基團之數量之比例係在約50:50與約0.1:99.9之間，較佳在約20:80與約1:99之間，且最佳在約10:90與約2:98之間。

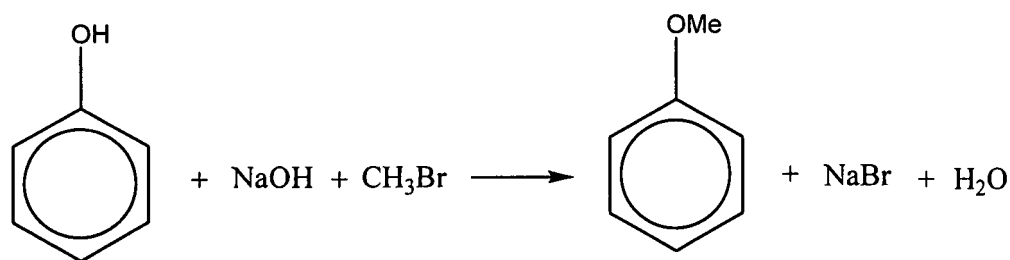
通常，各式(I)、(II)及(III)中之R係氫或含有1至3個碳原子之烷基，尤其係氫或甲基。如將由隨後討論所明白，在其合成得之形式中，本發明組合物通常將包括式(I)、(II)及(III)之異構體，其中R係烷基。然而，在將該組合物用於製造環氧樹脂之前，通常將該組合物轉變成其中部份或所有該等R基團係為氫的活性形式。該轉變係藉由以酸(如溴化氫)處理該組合物而輕易地實現。

通常，式(I)、(II)及(III)中之各 R^1 及 R^2 係含有1至3個碳原子之烷基，尤其係甲基。然而，式(I)、(II)及(III)中之各x及y通常係0或1，尤其係0。

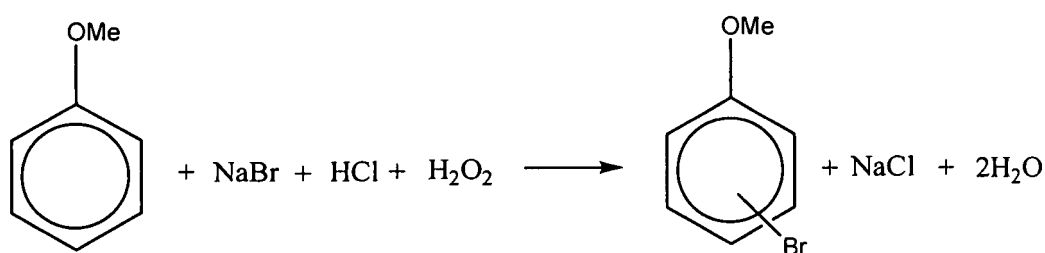
合宜地，本發明組合物包括約10至約50(如約15至約30)莫耳%之該第一混合物(i)、約30至約60(如約40至約55)莫耳%之該第二混合物(ii)及約10至約50(如約15至約30)莫耳%之該第三混合物(iii)。

本發明組合物可藉由以下方法輕易地製造：首先在鹼金屬鹼(如氫氧化鈉或鉀)之存在下，使苯酚與具有1至6個碳原子之鹵烷(通常係溴甲烷)反應，以製造包括烷氧基苯及

鹼金屬鹵化物之第一產物混合物。該反應通常係在約50℃至約90℃之溫度下進行約1至約3小時，且可表示如下：

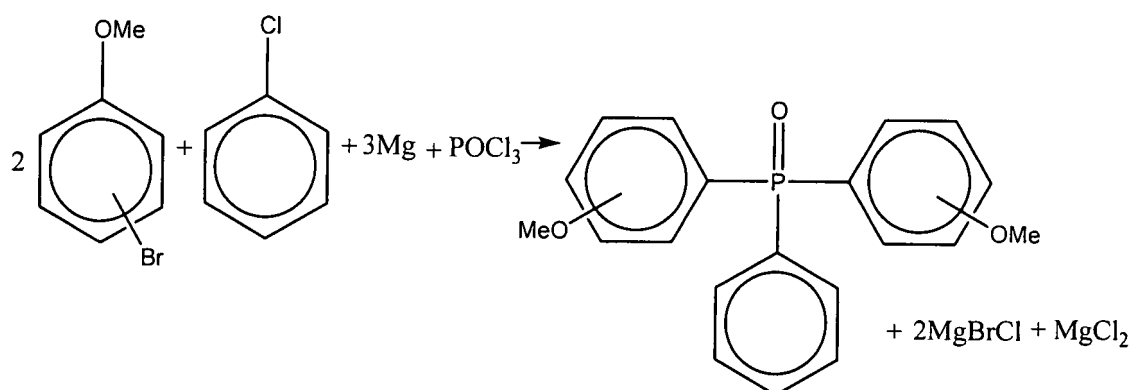


隨後在使鹼金屬鹵化物與烷氧基苯反應之條件下使該第一產物混合物與氧化劑(如過氧化氫)接觸，以製造間位及對位鹵代烷氧基苯之混合物。該氧化反應通常係在約20℃至約40℃之溫度下進行約1至約4小時，且可表示如下：

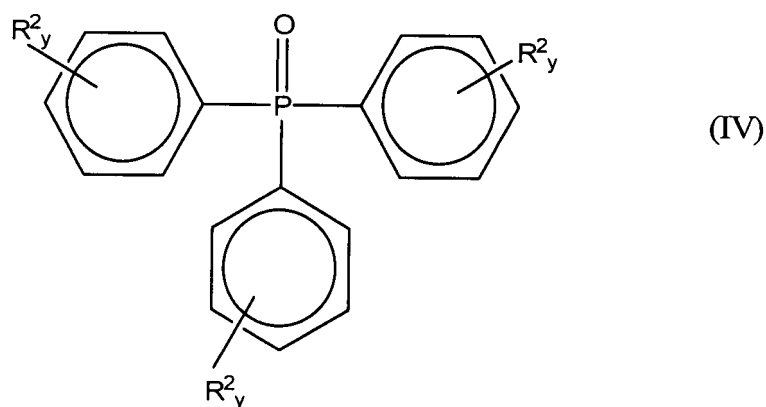


藉由相分離及(視需要)蒸餾分離所得之間位及對位鹵代烷氧基苯之混合物，而不分離個別的異構體，並隨後乾燥以移除微量水分。就間位及對位溴苯甲醚之情況而言，該等異構體具有相同之沸點。隨後使該間位及對位鹵代烷氧基苯之乾燥混合物與未經取代或經烷基取代之鹵代苯(如氯甲苯)混合。隨後使該所得之混合物與鎂接著與磷醯氯反應，以製造所要求之組合物，其中式(I)、(II)及(III)中之R係含有1至6個碳原子之烷基。該反應係Grignard類型之反應，且通常係藉由將該鹵代烷氧基苯/鹵代苯混合物

以1:1之莫耳比加入鎂於醚基溶劑中之懸浮液中而進行。隨後，以至少1:3(POCl_3 :Grignard)之莫耳比將該磷醯氯加至所形成之Grignard試劑。該反應之各步驟通常係在約 60°C 至約 110°C 之溫度下進行約1至約3小時。在混合物(ii)之情況下，整體反應可表示如下：



藉由改變與磷醯氯反應之該鹵代苯及間位及對位鹵代烷氧基苯之混合物之相對量，可控制該Grignard反應之產物中之第一、第二及第三混合物之相對量。另外，該Grignard產物通常亦將含有達該產物之5重量%之量之式IV之三苯基磷氧化物化合物：



雖然可藉由合適之操作製程將過量之三苯基磷氧化物移

除，但本發明組合物可含有達10重量%之三苯基膦氧化物，而不會對該組合物在製造環氧樹脂組合物中之效用產生實質上之有害作用。

可藉由使該合成得之產物與酸(通常為氫溴酸)反應將由Grignard反應形成之該烷氧基苯基膦氧化物異構體之混合物轉變成羥基苯基膦氧化物異構體之混合物。此係藉由將該等烷氧基苯基膦氧化物異構體與48%之HBr回流數小時而合宜地達成，且不僅將該產物轉變成其之活性羥基形式且亦生成溴烷，在此情況下為溴甲烷，可將其回收至最初與苯酚之反應中。

該形成之羥基苯基膦氧化物組合物可用於(a)直接形成可固化之阻燃性環氧樹脂或(b)作為交聯劑以形成固化之阻燃性環氧樹脂。

為形成可固化之阻燃性環氧樹脂，合宜地使本發明之羥基苯基膦氧化物組合物與表鹵醇(如表氯醇)反應，以形成相應之縮水甘油醚衍生物。該等醚衍生物係環氧樹脂且可藉由標準硬化劑(如雙氰胺與2-甲基咪唑之組合)固化。本發明之酚類混合物本身亦可作為硬化劑。其他酚類硬化劑包含(但不限於)由苯酚或經烷基取代之苯酚與甲醛反應所獲得之酚類樹脂，例如苯酚清漆型酚醛樹脂、甲酚清漆型酚醛樹脂、及可溶酚醛樹脂。其他硬化劑包含胺、酐、及包括胺與Lewis酸之組合。胺硬化劑包含(但不限於)烷基胺、芳基胺、鹽胺、雙胍衍生物、三聚氰胺及三聚氰二胺衍生物、亞甲基雙苯胺、二胺基二苯基砒、咪唑、乙二

胺、二仲乙三胺、聚醯胺、聚胺基胺、咪唑啉、聚醚胺、芳脂族胺、雙氰胺、及間苯二胺。含氮觸媒與Lewis酸之組合包含雜環第二及第三胺且Lewis酸包含鋅、錫、矽、鋁、硼、及鐵之氧化物及氫氧化物。其他固化劑包含羧酸及酐、胺基-甲醛樹脂、及胺-硼複合物。許多類型之可用之固化劑可見於任何的基礎環氧樹脂文獻中。另外，本文描述之該等樹脂可藉由另外之添加劑及填充劑調配，以影響固化速率、加強阻燃性、及增加該經固化之環氧樹脂組合物之物理性質。

通常，填充劑及增強劑包含雲母、滑石、高嶺土、膨潤土、矽灰石、玻璃纖維、玻璃布玻璃墊、碾碎之玻璃纖維、玻璃珠(實心或空心)、矽石、或碳化矽晶須等。在Encyclopedia of Materials Science and Engineering, Vol. # 3, pp. 1745-1759, MIT Press, Cambridge, Mass. (1986) (其揭示內容以引用之方式併入本文中)中列舉多種該等材料。在某些實施例中以填充劑之組合為較佳；而在其他實施例中，該增強劑構成大部分之最終混合物，如同用於印刷線路板中之半固化片及層壓板中之玻璃布之情況。

另外，可藉由作為共添加劑之其他阻燃材料來調配本文描述之該可固化之環氧樹脂以提高其等之性能。該等共-FR材料可為無機或有機且可為以反應物或添加劑為主之化合物。無機添加劑類型材料之實例包含(但不限於)三水合鋁(ATH)、氫氧化鎂、氫氧化鋁、碳酸鈣、二氧化鈦、及二氧化矽。以有機為主之添加劑或反應物之實例包含(但

不限於)磷酸三苯酯、間苯二酚雙(二-2,6-二甲苯基磷酸酯)、9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物(DOPO)、以DOPO為主之環氧樹脂、雙酚A雙(二苯基-磷酸酯)、三聚氰胺、磷酸三聚氰胺、硼酸三聚氰胺及熟悉本項技術者熟知之許多其他類型。

或者，本發明之羥基苯基磷氧化物組合物可單獨或與酚類共交聯組合物組合用作環氧樹脂之交聯劑。合適之酚類共交聯組合物包括酚醛清漆樹脂，如苯酚-甲醛樹脂、甲酚-甲醛樹脂、及其混合物。苯酚、氮雜芳基化合物及醛之聚合物亦適合。實例包含苯胍胺-苯酚-甲醛樹脂、乙醯胍胺-苯酚-甲醛樹脂、三聚氰胺-苯酚-甲醛樹脂、苯胍胺-甲酚-甲醛樹脂、乙醯胍胺-甲酚-甲醛樹脂、三聚氰胺-甲酚-甲醛樹脂、及其混合物。

Clayton A. May 編輯之 Epoxy Resins Chemistry and Technology，第二版 (Marcel Dekker, Inc. New York, 1988)；B. Ellis 編輯之 Chemistry and Technology of Epoxy Resins (Blackie Academic & Professional, Glasgow, 1993)；H. E. Lee 與 K. Neville 之 Handbook of Epoxy Resins (McGraw Hill, New York, 1967)；及歐洲專利第 1116774 A2 號提出適合與本發明之羥基苯基磷氧化物組合物一同使用之代表性環氧樹脂。合適之環氧樹脂係(但不限於)基於雙酚及多酚(例如雙酚A、四甲基雙酚A、雙酚F、雙酚S、四羥苯基乙烷、間苯二酚、4,4'-聯苯、二羥基萘)之環氧樹脂、及衍生自清漆型酚醛樹脂之環氧樹脂(例

如，苯酚:甲醛清漆型酚醛樹脂；甲酚:甲醛清漆型酚醛樹脂；雙酚A清漆型酚醛樹脂；經聯苯-、甲苯-、二甲苯-、或三甲基苯改質之苯酚:甲醛清漆型酚醛樹脂；胺基三嗪清漆型酚醛樹脂)及衍生自對胺基苯酚與三聚氰酸之雜環環氧樹脂。另外，例如，衍生自1,4-丁二醇、丙三醇、及二環戊二醇骨架之脂肪族環氧樹脂為適合。可取得許多其他合適之環氧樹脂系統且其等亦可經熟悉本項技術者驗證為合適。

使用每分子平均具有多於1個且較佳至少1.8個、更佳至少2個環氧基團之環氧樹脂通常較佳。在最佳之情況下，該環氧樹脂係每分子具有至少2.5個環氧基團之清漆酚醛型環氧樹脂。在本發明之最寬態樣中，該環氧樹脂可為具有多於一個1,2-環氧基之任何飽和或不飽和之脂肪族、環脂族、芳香族或雜環化合物。雜環環氧化合物之實例係二縮水甘油基乙內醯脲或三縮水甘油基異氰尿酸酯(TGIC)。

雖然已藉由引用特定實施例描述及說明本發明，但該等熟悉此項技術者當明瞭本發明允許本文未必作描述之變化。因此，隨後應單獨參照隨附申請專利範圍來確定本發明之確實範圍。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99129530

※申請日：99.9.1

※IPC 分類：C07C

C07F 1/535 (2006.01)

C08G 5/40 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

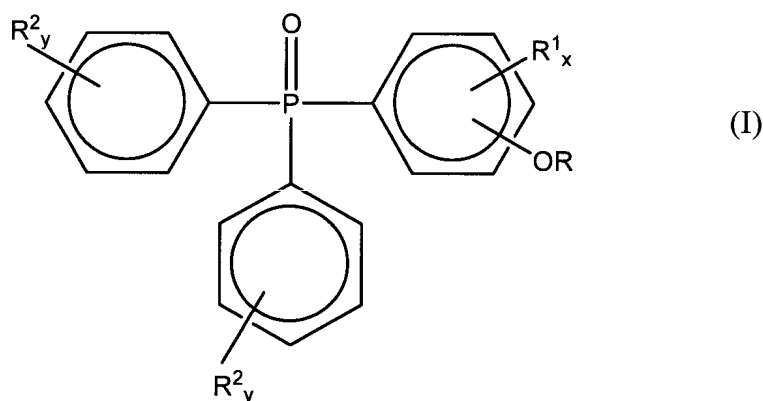
羥基苯基膦氧化物混合物及其作為環氧樹脂之阻燃劑之用途

HYDROXYPHENYL PHOSPHINE OXIDE MIXTURES AND THEIR
USE AS FLAME RETARDANTS FOR EPOXY RESINS

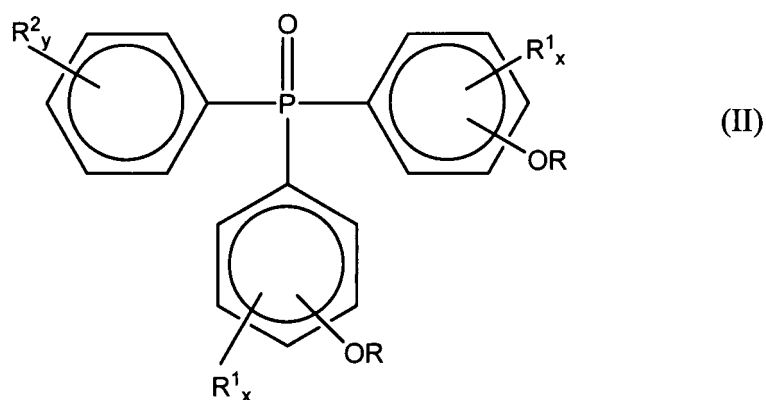
二、中文發明摘要：

本發明係關於一種羥基苯基或烷氧基苯基膦氧化物組合物，其包括：

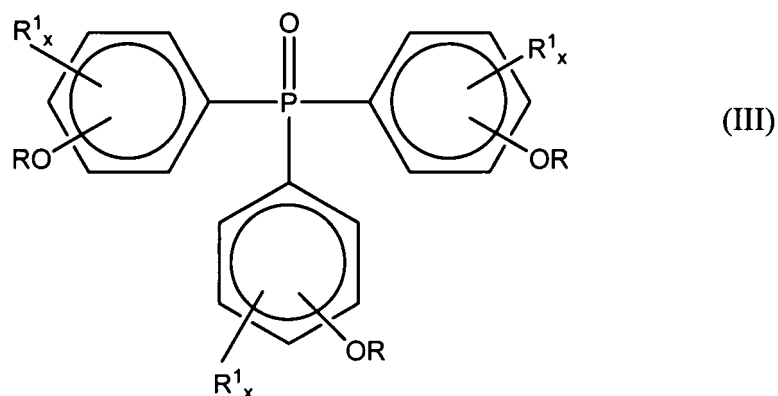
(i)各具有式(I)之單-(羥基苯基)或(烷氧基苯基)膦氧化物異構體之第一混合物：



(ii)各具有式(II)之雙-(羥基芳基)或(烷氧基苯基)膦氧化物異構體之第二混合物：



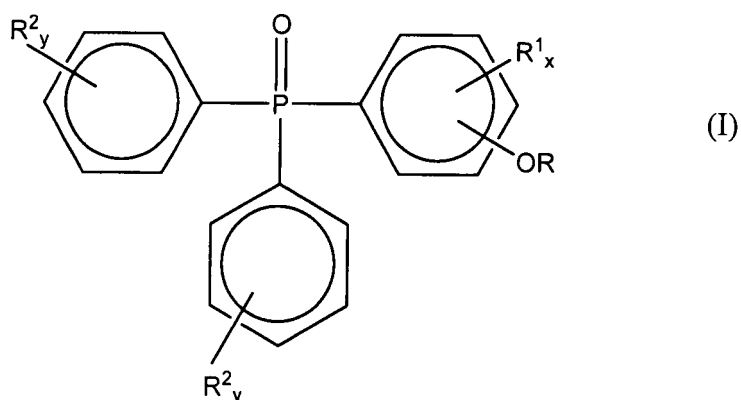
及 (iii) 各具有式 (III) 之三-(羥基芳基) 或 (烷氧基苯基) 磷氧化物異構體之第三混合物：



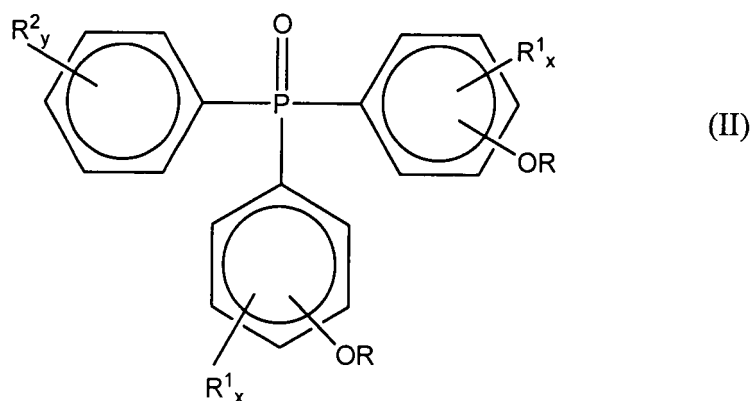
其中 R 係氫或含有 1 至 6 個碳原子之烷基； R^1 與 R^2 相同或不同且各自為含有 1 至 6 個碳原子之烷基；且各 x 及 y 係 0 與 4 之間之整數。各 OR 基團係位在相對於該 P 原子與該相關連苯基之間之鍵的鄰位或對位，以致對於各混合物 (i)、(ii) 及 (iii)，相對於該 P 原子與該相關連苯基之間之鍵處於鄰位之 OR 基團之數量比相對於該 P 原子與該相關連苯基之間之鍵處於對位之 OR 基團之數量之比例係在約 50:50 與約 0.1:99.9 之間。

三、英文發明摘要：

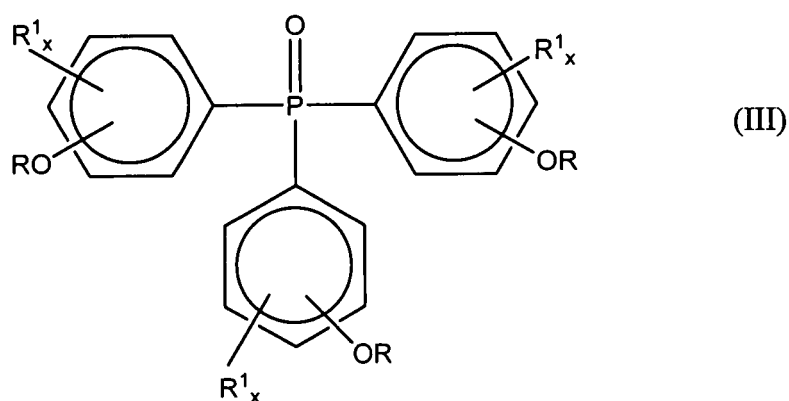
A hydroxyphenyl or alkoxyphenyl phosphine oxide composition comprises (i) a first mixture of mono-(hydroxyphenyl) or (alkoxyphenyl) phosphine oxide isomers each having the formula (I):



(ii) a second mixture of bis-(hydroxyaryl) or (alkoxyphenyl) phosphine oxide isomers each having the formula (II):



and (iii) a third mixture of tris-(hydroxyaryl) or (alkoxyphenyl) phosphine oxide isomers each having the formula (III):

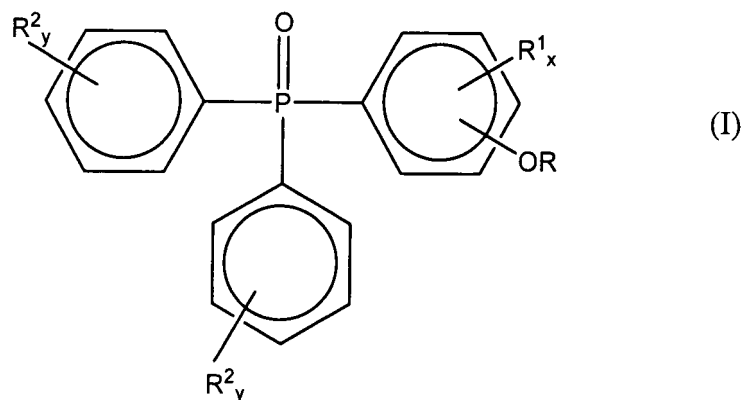


wherein R is hydrogen or an alkyl group containing from 1 to 6 carbon atoms, R^1 and R^2 are the same or different and each is an alkyl group containing from 1 to 6 carbon atoms, and each of x and y is an integer between 0 and 4. Each OR group is in the *ortho* or *para* position with respect to the bond between the P atom and the associated phenyl group such that, for each mixture (i), (ii) and (iii), the ratio of the number of OR groups in the *ortho*-position with respect to the bond between the P atom and the associated phenyl group to the number of OR groups in the *para*-position with respect to the bond between the P atom and the associated phenyl group is between about 50:50 and about 0.1:99.9.

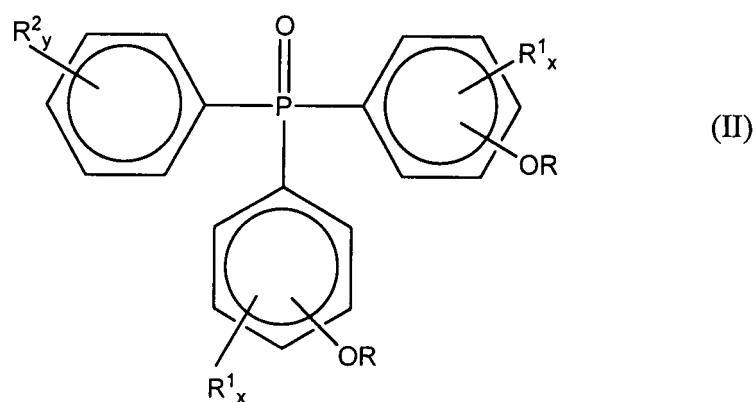
七、申請專利範圍：

1. 一種羥基苯基或烷氧基苯基磷氧化物組合物，其包括：

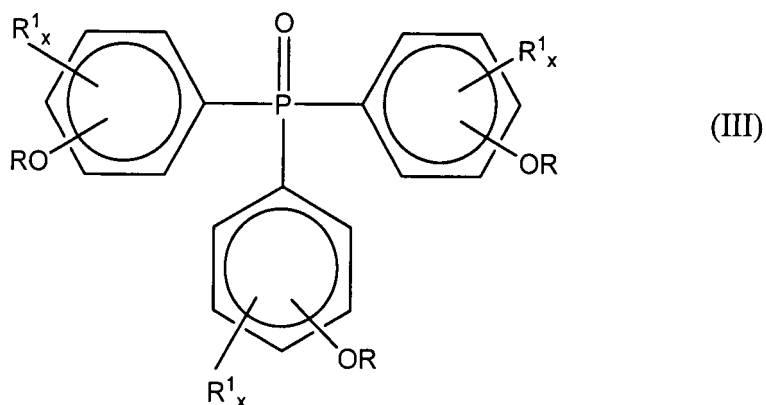
(i) 各具有式(I)之單-(羥基苯基)或(烷氧基苯基)磷氧化物異構體之第一混合物：



(ii) 各具有式(II)之雙-(羥基芳基)或(烷氧基苯基)磷氧化物異構體之第二混合物：

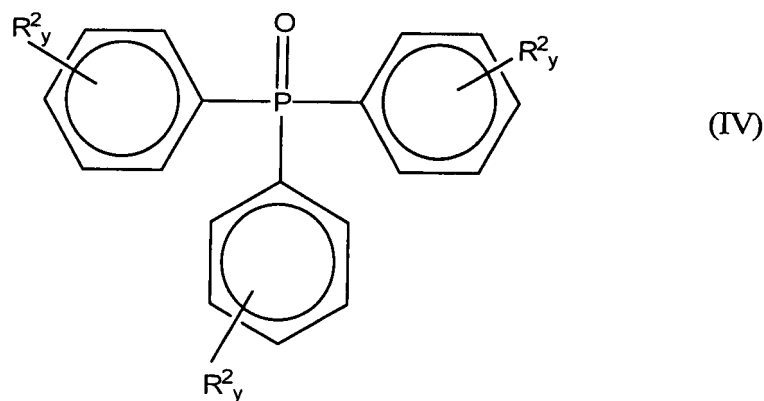


(iii) 各具有式(III)之三-(羥基芳基)或(烷氧基苯基)磷氧化物異構體之第三混合物：



其中R係氫或含有1至6個碳原子之烷基； R^1 與 R^2 相同或不同且各自為含有1至6個碳原子之烷基；各x及y係0與4之間之整數；且各OR基團係位在相對於該P原子與該相關連苯基之間之鍵的鄰位或對位，以致對於各混合物(i)、(ii)及(iii)，相對於該P原子與該相關連苯基之間之鍵處於鄰位之OR基團之數量比相對於該P原子與該相關連苯基之間之鍵處於對位之OR基團之數量之比例係在約50:50與約0.1:99.9之間。

2. 如請求項1之組合物，其中對於各混合物(i)、(ii)及(iii)，相對於該P原子與該相關連苯基之間之鍵處於鄰位之OR基團之數量比相對於該P原子與該相關連苯基之間之鍵處於對位之OR基團之數量之比例係在約20:80與約1:99之間。
3. 如請求項1之組合物，其中各x及y係0。
4. 如請求項1之組合物，其中R係氫。
5. 如請求項1之組合物，其包括約10至約50莫耳%之該第一混合物(i)、約30至約60莫耳%之該第二混合物(ii)及約10至約50莫耳%之該第三混合物(iii)。
6. 如請求項5之組合物，其包括達10wt%之式IV之三苯基膦氧化物：



7. 一種製造如請求項3之組合物之方法，該方法包括：
 - (a)在鹼金屬鹼之存在下使苯酚與具有1至6個碳原子之鹵烷反應，以產生包括烷氧基苯及鹼金屬鹵化物之第一產物混合物；
 - (b)在使該鹼金屬鹵化物與烷氧基苯反應之條件下使該第一產物混合物與氧化劑接觸，以產生間位及對位鹵代烷氧基苯之第一混合物；
 - (c)將該第一混合物與鹵化苯結合以產生第二混合物；及
 - (d)使該第二混合物與鎂及與磷醯氯反應以產生該烷氧基苯基磷氧化物組合物，其中各式(I)、(II)及(III)中之R係含有1至6個碳原子之烷基。
8. 如請求項7之方法，其中該鹵烷包括溴甲烷。
9. 如請求項7之方法，其中該鹵化苯包括氯苯或溴苯。
10. 如請求項7之方法，其中該氧化劑包括過氧化氫。
11. 如請求項7之方法，其進一步包括使(d)之該產物與酸反應以產生其中各式(I)、(II)及(III)中之R係氫之該羥基苯基磷氧化物組合物。
12. 一種環氧樹脂組合物，其包括如請求項4之組合物與表

鹵醇之反應產物。

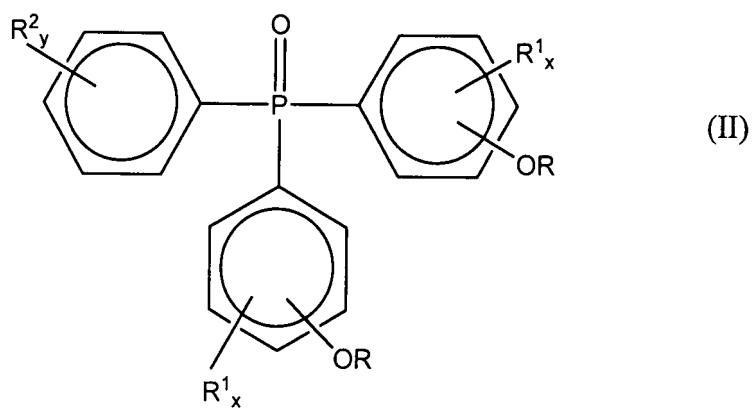
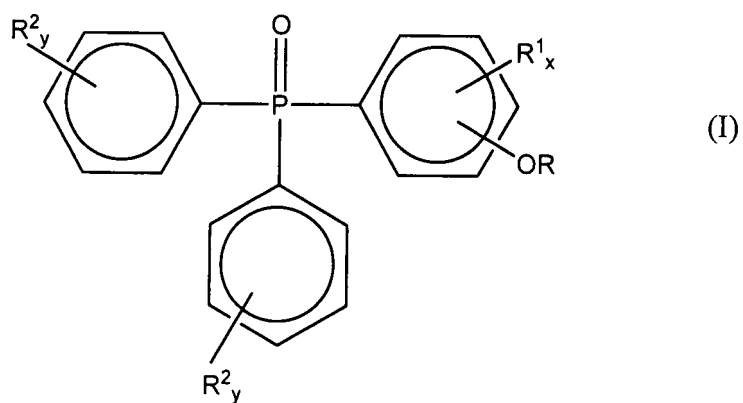
13. 一種可固化之環氧樹脂組合物，其包括(a)環氧樹脂及(b)
包括如請求項4之組合物之交聯系統。

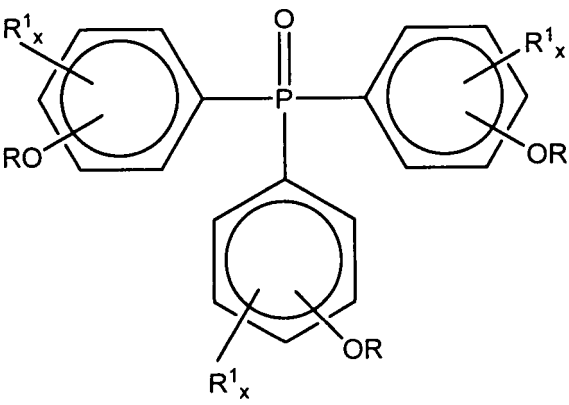
四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：





(III)