

發明專利說明書 200410997

(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：02.1.1.1.1

※申請日期：P2.P.10

※IPC 分類：C08G 59/18

壹、發明名稱：(中文/英文)

用於環氧樹脂之硬化劑、其用途及使用該硬化劑硬化之環氧樹脂
Curing Agents for Epoxy Resins, Use Thereof And Epoxy Resin
Cured Therewith

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

施爾+賽拉赫股份公司/Schill+ Seilacher Aktiengesellschaft

代表人：(中文/英文)

霍斯特 理克爾特/RIECKERT, HORST

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國 7 1 0 3 2 百布林根，生奈赫街 2 0 5 號

Schönaicher Strasse 205, 71032 Böblingen, Germany.

國 籍：(中文/英文)

德國/German

參、發明人：(共 2 人)

發明人 1

姓 名：(中文/英文)

霍格 凱勒/KELLER, HOLGER

住居所地址：(中文/英文)

德國 71069 辛德爾芬根-達姆斯村，歐軋街 18 號

Olgastrasse 18, 71069 Sindelfingen-Darmsheim, Germany.

國 籍：(中文/英文)

德國/German

發明人 2

姓 名：(中文/英文)

烏 朵 葛 勞 內 爾 / GLAUNER, UDO

住居所地址：(中文/英文)

德 國 71065 辛 德 爾 芬 根， 莫 札 特 街 4 號

Mozartstrasse 4, 71065 Sindelfingen, Germany.

國 籍：(中文/英文)

德 國 / German

肆、聲明事項：

☐ 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，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☒ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 德國；2002.09.11；102 42 017.3

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於新的用於環氧樹脂之含磷硬化劑，其同時可提供燃燒抑制效果。

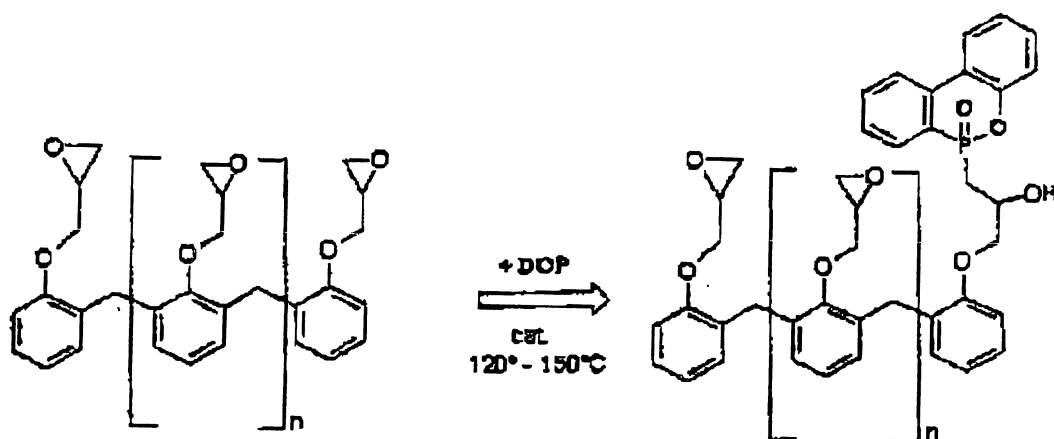
【先前技術】

商業上可取得之環氧樹脂通常為液態，黏稠，似玻璃或也為結晶狀之物質，彼等在使用之前係與合適的硬化劑混合且視情況需要使用溶劑，反應性稀釋劑（可降低環氧樹脂之黏度），軟化劑，填充料，或顏料予以改質。所用之硬化劑有，例如，二元羧酸酐硬化劑或胺硬化劑例如二乙三胺。有的環氧樹脂與硬化劑系統會於環氧樹脂與硬化劑混合在一起之後在室溫下立即硬化，且有的系統是只有在環氧樹脂與硬化劑混合在一起之後的某一段“操作時間”之後才硬化，或只有在超過相當高溫之後才硬化。由於在前述最後的系統中，硬化影響是在一段時間延遲之後才發生的，因此所用之硬化劑有時候稱為“潛硬化劑”。

先前製造在許多應用中所規定之環氧樹脂阻燃劑之方法，係經由摻入傳統防燃劑，例如三氧化銻或經高度溴化之有機化合物到環氧樹脂組成物中而進行的，（可參看，例如，“International Plastics Flammability Handbook”，2nd edition，Carl Hanser Publishing House，Munich，1990）。除了毒物的風險之外，此類傳統防燃劑的使用時常會導致有摻入此類試劑於其中之環氧樹脂所具有的機械性質及物理性質受到損傷。所以，先前有提議使

用會鍵結到環氧樹脂之聚合物結構上的反應性阻燃劑，例如 10-氧代-10H-9-氧雜-10-磷雜-菲，稱為 DOP 者，其也可稱為 9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜-菲-10-氧化物（參見 EP-B1-0 806 429，申請專利範圍第 24 項）。

在三官能環氧-酚醛清漆(Novolac)類樹脂中，DOP 係與該樹脂之縮水甘油基根據下面的反應圖解進行反應：



不過，上述使用 DOP 製造環氧樹脂阻燃劑之方法對於許多應用顯得有所不足，其理由如下：

- 關於環氧樹脂之標準防火改質，需要超過 2.2 重量%的磷含量（以經改質及經硬化環氧樹脂之總質量為基準）。為獲得此等磷含量，DOP 的比例必須佔有經改質樹脂的至少 60%。

- 如此高比例的阻燃劑會導致玻璃轉變溫度(T_g)之減低。因此，依據環氧樹脂而定，只能使用在玻璃轉變溫度(T_g)為 150°C 以下，此 T_g 係用 Dynamic Scanning Calometry ("DSC")所測量的。用於此類系統之典型 T_g 為

135°C (DSC)。但是對用於製備印刷電路板基板之環氧樹脂或用於其他電子用目的者例如鑄造樹脂或嵌入物質(embedding masses)之環氧樹脂而言，在與目前使用之具有熔點在約 185 到 205°C 之間的無鉛焊錫組成物有關下，其必須具有至少 150°C，較佳超過 160 或 165°C (DSC) 之玻璃轉變溫度。

- DOP 只能用在少數環氧樹脂中作為直接鍵結到縮水甘油基上之阻燃劑。不過，在樹脂之化學結構有輕微變化的情形之下，例如由酚-酚醛清漆樹脂改變為甲酚-酚醛清漆類，可能出現不相容性的問題。

DE-OS 100 06 592 揭示“潛型”組合化合物，其係由環氧樹脂所用之胺類硬化劑及阻燃劑（例如 DOP）所組成，以用來製備經硬化，經阻燃劑改質之環氧樹脂，其在呈現為單一成分系統時，展現出數小時之操作時間，於該期間沒有發生硬化反應，或只在超過某種相對當高之極限溫度之時才硬化。在這些已知的潛硬化劑中，胺類硬化劑所含胺基之氮原子係直接鍵結到 DOP 之磷原子。

【發明內容】

本發明所要解決之問題是要提供新穎的用於環氧樹脂之硬化劑，其可同時展現出硬化及燃燒抑制的特性，其可單獨使用或作為共硬化劑，具有所欲防火作用所需要之至少佔經硬化環氧樹脂重量的 2.2% 的磷含量，而不會將該樹脂之玻璃轉變溫度 T_g 降低到低於 150°C (DSC)。

根據本發明，此問題係藉由由以下諸步驟製成的用於

環氧樹脂的硬化劑予以解決：

(A) 將至少一種式 I 的醛或酮：



(其中 R^1 與 R^2 彼此獨立地為選自下列之中者：氫原子，視情況經取代的 $C_1 - C_8$ -烷基，芳基，烷芳基，或芳烷基) 加成到至少一種式 II 的亞磷酸衍生物：



其中 R^3 與 R^4 彼此獨立地為選自下列之中者：視情況經取代之 $C_1 - C_8$ -烷基，環烷基，芳基，烷芳基，芳烷基，或雜芳基，或 R^3 與 R^4 一起為選自單核或多核，視情況經取代之芳香系或非芳香系環系統（第一步驟）：及

(B) 將第一步驟中所得到的加成物與至少一種二胺基或多胺基化合物進行縮合反應（第二步驟）。

【實施方式】

令人訝異地發現，當使用本發明硬化劑於硬化及製造阻燃性環氧樹脂之時，可達到至少為 2.2 重量%的標準阻燃性改質作用所需之磷含量，而不會有害地降低樹脂之玻璃轉變溫度到 150°C 以下。相反地發現，於樹脂中磷含量為約 3 重量%時，玻璃轉變溫度會增加到高達 170°C (DSC)。因此，可滿足無鹵素，阻燃性及硬化環氧樹脂系統之需要，其可特別用於製備印刷電路板基板及與高熔點之無鉛焊

錫接觸的其它電子部件。

關於本發明之硬化劑，該醛類較佳地包括甲醛，低聚甲醛，甲醛再生性化合物(rendering compound)，例如 1,3,5-三噁烷，或可視情況經取代的苯甲醛，而有關該酮類，較佳者為視情況經取代的苯乙酮或二苯甲酮。

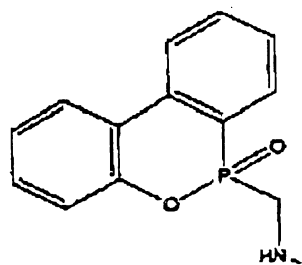
有關二胺基或多胺基化合物，較佳者可以使用乙二胺，4,4'-二胺基-二苯基甲烷，4-4'-二胺基-二苯基砷(DDS)，尿素，或三聚氰胺。

在製備本發明硬化劑的第一步驟中，加成反應可在較佳者從 50 到 150°C 溫度下進行，而在第二步驟中，縮合反應可在較佳者從 100 到 200°C 之溫度下，且視情況在催化劑的存在中進行。

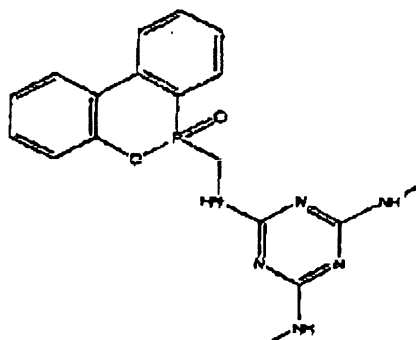
在製備本發明之硬化劑時，有關亞膦酸衍生物，較佳地係使用化合物 10-氧代-10H-9-氧雜-10-磷雜-菲（等於 9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜-菲-10-氧化物），習知為 DOP 者，及含有 DOP 和 2'-羥基二苯基-2-次膦酸的混合物，如可從例如 EP-B1-0833832 得知者。

在製備本發明之硬化劑時，成分(a) 醛或酮，(b) 亞膦酸衍生物以及(c) 二胺基或多胺基化合物之莫耳比例較佳者為從 $a:b:c=1:1:1$ 到 $a:b:c=x:x:1$ ，其中 x 係對應到在一分子的多胺基化合物中所含胺基的數目。

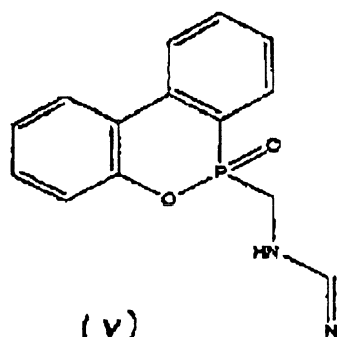
本發明硬化劑之較佳具體實例之特徵為，其分子結構包括至少一個式 III，IV，V，或 VI 之自由基：



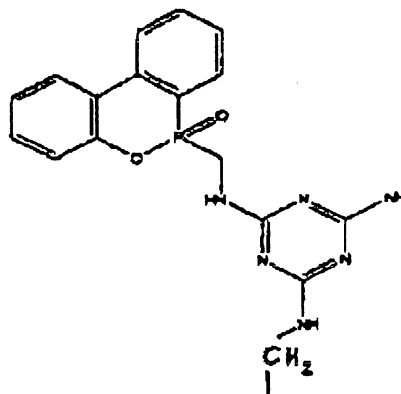
(III)



(IV)

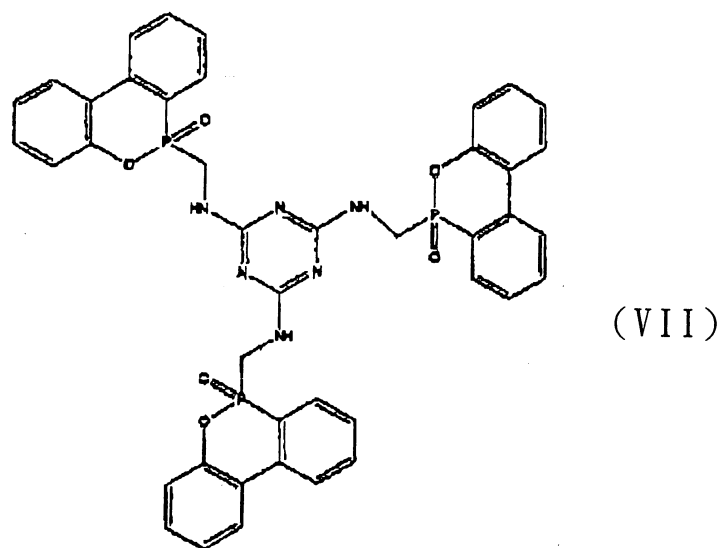


(V)



(VI)

本發明之一特別較佳之硬化劑為 N,N',N''-三-(10-氧代-10H-9-氧雜-10-磷雜-菲-10-基甲基)-[1,3,5]三嗪-2,4,6-三胺，其具有構造式 VII：



本發明之硬化劑可被用來作為環氧樹脂之單一硬化劑或作為共硬化劑，其意為與至少一種環氧樹脂所用之其它硬化劑一起使用，較佳者與胺類硬化劑一起使用，特別是一或多種選自下列組成的群組之中者：二伸乙基三胺，二甲胺基丙胺，異佛爾酮(isophoron)-二胺，雙氰胺(氰基胍)。

特別有利為使用本發明之硬化劑於提高經硬化環氧樹脂之玻璃轉變溫度到高於 150°C ，特別是高於 165°C (每一情況皆為 DSC)。

相同地，特別有利為使用本發明之硬化劑於環氧樹脂之防燃，特別較佳者為用以製備經改質為具有阻燃性且其磷含量為至少 2.2 重量%，較佳者 2.8 到 3.2 重量%之硬化環氧樹脂。

本發明之另一目的係由經使用本發明硬化劑硬化及改質為阻燃性之環氧樹脂所構成，該環氧樹脂較佳者為環氧

- 酚醛清漆樹脂。

根據本發明所硬化及改質為阻燃性之環提樹脂較佳係用來製造印刷電路板基板以及在微電子領域中其它產品，其中，由於與常具有在約 185°C 與 205°C 之間的熔點之熔融無鉛焊錫接觸之故，具有至少 150°C (DSC) 之玻璃轉變溫度且同時有效的防燃作用係特別重要者。

本發明要於下文中參考以下操作實施例予以詳細解說：

實施例

硬化劑之製備

A) 第一步驟

將 40 克 (185 毫莫耳) DOP 加熱到 130°C，在此溫度下於 45 分鐘內逐滴地攪拌加入 15 克福馬林 (Formaline) 溶液 (37 重量%)。再經 30 分鐘之後，形成白色固體，其在約 140°C 開始熔化。

B) 第二步驟

將在第一步驟中產生之加成物進一步加熱到約 150°C。於所得透明溶液中加入 7.8 克三聚氰胺 (61.7 毫莫耳) 且將該混合物於 2 小時內加熱到 200°C。將此混合物保持在 200°C 直到沒有水的生成為止。

環氧樹脂之硬化及防火

將 7 克環氧-酚醛清漆樹脂 (LER N 740，可得自 LG，Korea；環氧值：0.575 莫耳/100 克) 及 3 克環氧-酚醛清漆樹脂 (Ukanol EPUK，可得自 Schill + Seilacher，

Boeblingen; 環氧值：0.28 莫耳/100 克) 與 3 克本發明硬化劑，加熱到 160°C 且製備之，並攪拌直到形成一透明溶液為止。於此溶液中，摻入 2.4 克固體形式之二胺基-二苯基砒並攪拌直到形成一透明溶液為止。將該溶液保持在 160°C 歷時 15 分鐘，然後在 175°C 下 30 分鐘且最後在 195°C 下歷時 3 小時，藉此予以硬化。所得呈黃色透明之固體硬化環氧樹脂也同時經改質為具有阻燃性。該製得的樹脂之玻璃轉變溫度為 170°C (DSC) 且具有 2.9 重量%之磷含量。所得硬化樣品可滿足 Underwriters' Laboratories (USA) 之 UL94 V-0 防火標準。

伍、中文發明摘要：

用於環氧樹脂之硬化劑係經由 A) 將至少一種醛或酮加合於至少一種亞膦酸(phosphonous acid)衍生物，隨後 B) 將所得加合物與至少一種二胺基或多胺基化合物進行縮合反應，而得。

所得硬化劑可單獨地，或作為共硬化劑形式，用於環氧樹脂，且同時作為阻燃劑。使用本發明之硬化劑可製備出經改質成具有阻燃性的硬化環氧樹脂，其具有至少 2.2 重量%的磷含量而不會降低玻璃轉變溫度(T_g)到 150°C 以下。該硬化劑之用途及可使用該硬化劑製成之環氧樹脂為本發明之其他目的。

陸、英文發明摘要：

Curing agents for epoxy resins are obtained by A) an addition of at least one aldehyde or ketone to at least one phosphonous acid derivative, followed by B) a condensation reaction of the adduct obtained with at least one diamino or polyamino compound.

The resulting curing agents can be used alone or as co-curing agents for epoxy resins, and simultaneously as fire-retardants. Using the curing agents of the invention it is possible to prepare cured epoxy resins modified to be fire retardant which have a phosphorus content of at least 2.2% by weight without lowering the glass transition temperature (T_g) to below 150°C. Use of the curing agents and epoxy resins produceable therewith are other objects of the present invention.

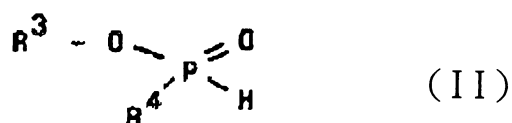
拾、申請專利範圍：

1. 一種用於環氧樹脂之硬化劑，其可由以下諸步驟製得：

(A) 將至少一種式 I 的醛或酮：



(其中 R^1 與 R^2 彼此獨立地為選自下列之中者：氫原子，視情況經取代的 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ -烷基，芳基，烷芳基，或芳烷基) 加成到至少一種式 II 的亞磷酸衍生物：



其中 R^3 與 R^4 彼此獨立地為選自下列之中者：視情況經取代之 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ -烷基，環烷基，芳基，烷芳基，芳烷基，或雜芳基，或 R^3 與 R^4 一起為選自單核或多核，視情況經取代之芳香系或非芳香系環系統（第一步驟）：及

(B) 將第一步驟中所得到的加成物與至少一種二胺基或多胺基化合物進行縮合反應（第二步驟）。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之硬化劑，其特徵在於係使用甲醛，低聚甲醛，甲醛再生性化合物，例如 1,3,5-三噁烷或視情況經取代之苯甲醛作為該醛。

3. 根據申請專利範圍第 1 項之硬化劑，其特徵在於使用一視情況經取代之苯乙酮或二苯甲酮作為該酮。

4. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之硬化劑，其特徵在於在該第一步驟中的加成反應係在從 50 到 150°C 之溫度下進行。

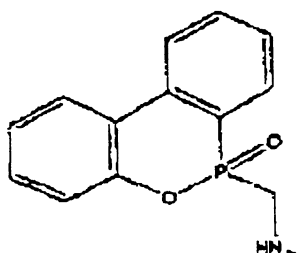
5. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之硬化劑，其特徵在於係使用乙二胺，4,4'-二胺基-二苯基甲烷，4,4'-二胺基-二苯基砒(DDS)，尿素，或三聚氰胺作為該二胺基或多胺基化合物。

6. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之硬化劑，其特徵在於在該第二步驟中，縮合反應係在從 100 到 200°C 之溫度下，且視情況於催化劑存在中進行。

7. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之硬化劑，其特徵在於使用 10-氧代-10H-9-氧雜-10-磷雜-菲(9,10-二氧-9-氧雜-10-磷雜-菲-10-氧化物)("DOP")或含 DOP 與 2'-羥基二苯基-次膦酸之混合物作為該亞膦酸衍生物。

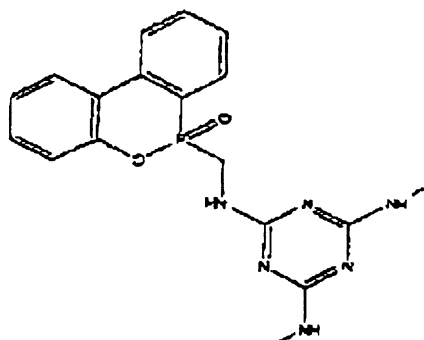
8. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之硬化劑，其特徵在於其係經由將成分(a) 醛或酮，(b) 亞膦酸衍生物及(c) 二胺基或多胺基化合物，以從 $a:b:c=1:1:1$ 到 $a:b:c=x:x:1$ 之莫耳比反應而製得，其中 x 係對應到在一分子該多胺基化合物中所含胺基的數目。

9. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之硬化劑，其特徵在於其具有包括至少一式 III 之自由基的分子結構：



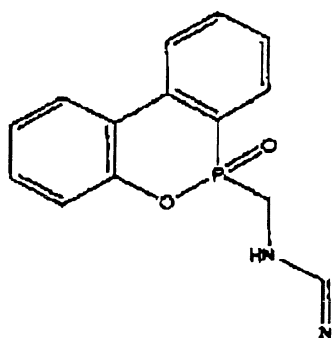
(III)

10. 根據申請專利範圍第 9 項之硬化劑，其特徵在於其具有包括至少一式 IV 之自由基的分子結構：



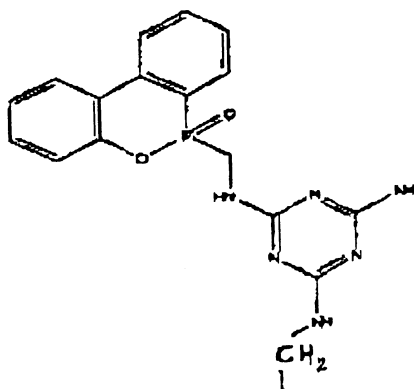
(IV)

11. 根據申請專利範圍第 9 項之硬化劑，其特徵在於其具有包括至少一式 V 之自由基的分子結構：



(V)

12. 根據申請專利範圍第 10 項之硬化劑，其特徵在於其具有包括至少一式 VI 之自由基的分子結構：



(VI)

13. 申請專利範圍第 12 項之硬化劑，其即為 N,N'N"-三-(10-氧代-10H-9-氧雜-10-磷雜-菲-10-基甲基)-[1,3,5]三嗪-2,4,6-三胺。

14. 一種根據申請專利範圍第 1 至 13 項中任一項之硬化劑、連同至少一種環氧樹脂用之其它硬化劑來作為環氧樹脂之共硬化劑的應用。

15. 根據申請專利範圍第 14 項之應用，其係與胺類硬化劑連同使用，特別是與一或多種選自由下列組成的群組之中者一起：二仲乙基三胺，二甲胺基丙胺，異佛爾酮(isophoron)-二胺，雙氰胺(氰基胍)。

16. 根據申請專利範圍第 14 或 15 項之應用，其係用以將硬化環氧樹脂之玻璃轉變溫度(T_g)提高到高於 150°C (DSC)。

17. 根據申請專利範圍第 16 項之應用，其中係用以將硬化環氧樹脂之玻璃轉變溫度(T_g)提高到高於 165°C (DSC)。

18. 根據申請專利範圍第 14 或 15 項之應用，其中係用於使環氧樹脂耐火。

19. 根據申請專利範圍第 18 項之應用，其係用以製造經改質為具有阻燃性且具有至少 2.2 重量%的磷含量之硬化環氧樹脂。

20. 根據申請專利範圍第 19 項之應用，其係用以製造經改質為具有阻燃性且具有從 2.8%到 3.2 重量%的磷含量之硬化環氧樹脂。

21. 一種經使用根據申請專利範圍第 1 至 13 項中任一項之硬化劑予以硬化且改質為具有阻燃性之環氧樹脂。

22. 根據申請專利範圍第 21 項之環氧樹脂，其特徵在於其為一種環氧-酚醛清漆型樹脂(epoxy-Novolac resin)。

23. 根據申請專利範圍第 21 或 22 項之環氧樹脂，其特徵在於其為印刷電路板基板。

拾壹、圖式：

無

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

