



(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 202144372 A

(43)公開日：中華民國 110 (2021) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：110119407

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 05 月 28 日

(51)Int. Cl.：

*C07F9/12 (2006.01)**C07F9/22 (2006.01)**C07F9/6574 (2006.01)**C08F290/06 (2006.01)**C08F226/06 (2006.01)**C08F230/02 (2006.01)**C08L71/12 (2006.01)**C08L39/04 (2006.01)**C08L43/02 (2006.01)**C08K5/14 (2006.01)**H05K1/03 (2006.01)*

(30)優先權：2020/05/29

世界智慧財產權組織

PCT/CN2020/093358

(71)申請人：美商藍立方知識產權有限責任公司(美國) BLUE CUBE IP LLC (US)

美國

(72)發明人：王伊森 WANG, ETHAN (TW)；葉思宇 YE, SIMON (CN)；鮑E BAO, EMERSON (CN)

(74)代理人：謝佩玲；王耀華

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：32 項 圖式數：0 共 66 頁

(54)名稱

反應型磷酸鹽及其製造方法

(57)摘要

本文提供了磷系阻燃劑化合物，當其併入 PCB 組合物時會提供良好的電特性和良好的耐熱特性。尤其是本文提供了含有 C=C 雙鍵的新的有機磷系聚合物，其可與其他組分(例如，C=C 鍵封端的聚苯醚、不飽和烴樹脂、雙馬來酸亞胺等)反應以形成網狀交聯。

Provided herein are phosphorus-based flame retardant compounds that provide both good electrical characteristics and good heat resistance characteristics when incorporated into PCB compositions. In particular, provided herein are new organophosphorus-based polymers that contain C=C double bonds, which allows them react with other components (for example, C=C bond capped polyphenyl ether, unsaturated hydrocarbon resin, bismaleic imide, etc.) to form a crosslinked network.



202144372

【發明摘要】**【中文發明名稱】** 反應型磷酸鹽及其製造方法**【英文發明名稱】** REACTIVE TYPE PHOSPHATE AND PREPARATION
PROCESS**【中文】**

本文提供了磷系阻燃劑化合物，當其併入PCB組合物時會提供良好的電特性和良好的耐熱特性。尤其是本文提供了含有C=C雙鍵的新的有機磷系聚合物，其可與其他組分(例如，C=C鍵封端的聚苯醚、不飽和烴樹脂、雙馬來酸亞胺等)反應以形成網狀交聯。

【英文】

Provided herein are phosphorus-based flame retardant compounds that provide both good electrical characteristics and good heat resistance characteristics when incorporated into PCB compositions. In particular, provided herein are new organophosphorus-based polymers that contain C=C double bonds, which allows them react with other components (for example, C=C bond capped polyphenyl ether, unsaturated hydrocarbon resin, bismaleic imide, etc.) to form a crosslinked network.

【指定代表圖】 無**【代表圖之符號簡單說明】** 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 反應型磷酸鹽及其製造方法

【英文發明名稱】 REACTIVE TYPE PHOSPHATE AND PREPARATION
PROCESS

【技術領域】

【0001】 本公開總體涉及反應型磷酸鹽及其製造方法。

【先前技術】

【0002】 電腦工程的不斷進步已增加高速、低損耗的印刷電路板(PCB)材料的需求。與前幾代的PCB材料相比，高速、低損耗的PCB材料展示出隨著傳輸頻率的增加而介電常數(Dk)變化較小，並且展示出相對低的介電損耗。

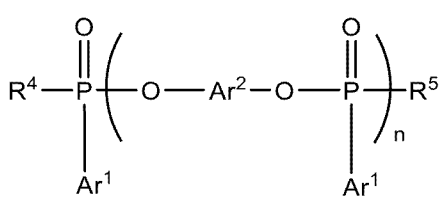
【0003】 最近，開發無鹵素且展現出卓越的低耗散係數(Df)的高速、低損耗的PCB材料變得尤其重要。本領域已知的製劑通常基於徹底地固化的樹脂系統，例如包括含有豐富的C=C雙鍵的烴樹脂、丙烯酸酯封端的聚苯醚(PPE)和/或具有豐富的C=C雙鍵的交聯劑的系統。

【0004】 不幸地，缺乏具有足夠低的Df以在這些高性能的PCB系統中有用的磷系阻燃劑。目前已知的反應型阻燃劑不提供所需的電性特徵。雖然某些添加劑型阻燃劑，比如間苯二酚雙[二(2,6-二甲基苯基)磷酸酯]，將提供所需的電性特性，但這些添加劑型阻燃劑將顯著降低組合物的耐熱性，包括玻璃化轉變溫度(Tg)和分解溫度(Td)。

【0005】 因此，期望開發出現有磷系阻燃劑的替代品，其提供良好的電特性和良好的耐熱特性。尤其，本領域需要可替選的磷系阻燃劑，其提供與間苯二酚雙[二(2,6-二甲基苯基)磷酸酯]相當的(或相比更好的)電性特性，同時也提供相對於間苯二酚雙[二(2,6-二甲基苯基)磷酸酯]改善的耐熱特性。

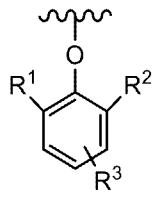
【發明內容】

【0006】 本文提供了式A的化合物，



式 A，

其中每個 Ar¹ 獨立地為結構(1)的部分；

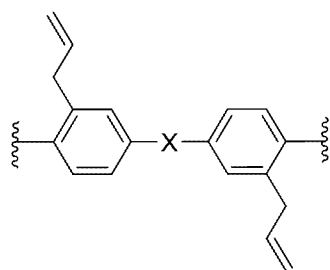


(1)，

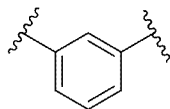
R¹、R²和 R³ 各自獨立地選自由氫、烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基和羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

R⁴和 R⁵ 各自獨立地為包括至少一個 C=C 雙鍵的部分；

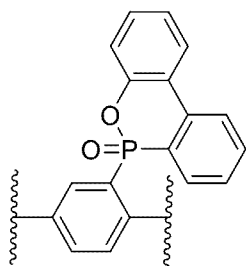
每個 Ar² 獨立地選自由結構(4)、結構(5)、結構(6)、結構(7)、結構(8)和結構(9)所組成群組；



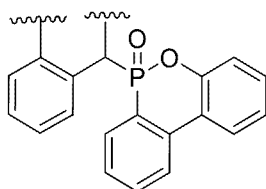
(4)、



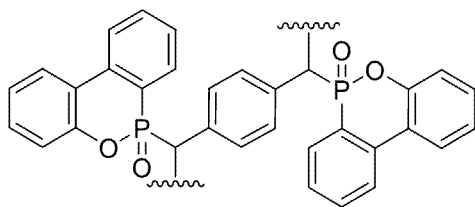
(5)、



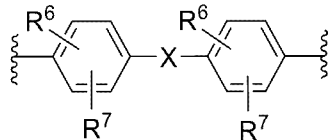
(6)、



(7)、



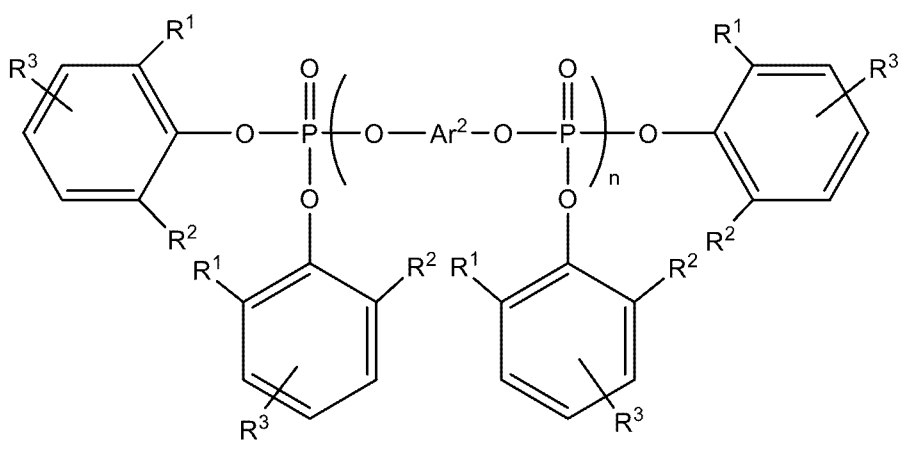
(8)、



(9)、

每個 X 獨立地選自由-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-S-、-SO₂-、-O-和-CO-所組成群組；R⁶和 R⁷各自獨立地選自由氫和烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基和羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；並且 n 是大於或等於 1 的整數。

【0007】 本文還提供了式I的化合物，



式 I，

其中 R¹、R²和 R³ 各自獨立地選自由氫、烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基和羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

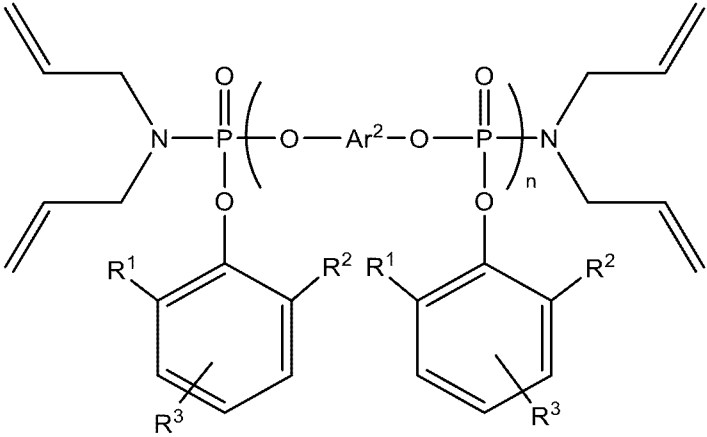
每個 Ar²獨立地選自由結構(4)、結構(5)、結構(6)、結構(7)、結構(8)和結構(9)所組成群組；

每個 X 獨立地選自由-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-S-、-SO₂-、-O-和-CO-所組成群組；

R⁶和 R⁷ 各自獨立地選自由氫和烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基和羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

並且 n 是大於或等於 1 的整數。

【0008】 本文還提供了式II的化合物，



式 II，

其中 R¹、R²和 R³ 各自獨立地選自由氫、烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基和羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

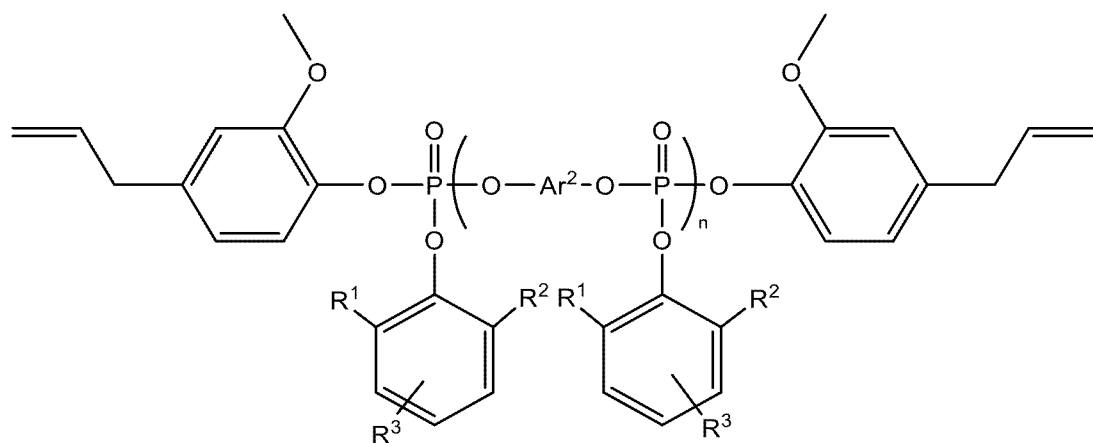
每個 Ar² 獨立地選自由結構(4)、結構(5)、結構(6)、結構(7)、結構(8)和結構(9)所組成群組；

每個 X 獨立地選自由-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-S-、-SO₂-、-O-和-CO-所組成群組；

R⁶和 R⁷ 各自獨立地選自由氫和烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基和羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

並且 n 是大於或等於 1 的整數。

【0009】 本文進一步提供了式III的化合物，



式 III，

其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自獨立地選自由氫、烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基和羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

每個 Ar^2 獨立地選自由結構(4)、結構(5)、結構(6)、結構(7)、結構(8)和結構(9)所組成群組；

每個 X 獨立地選自由 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 和 $-\text{CO}-$ 所組成群組；

R^6 和 R^7 各自獨立地選自由氫和烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基和羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

並且 n 是大於或等於 1 的整數。

【0010】 本文還提供了可固化的不飽和樹脂組合物，其中組合物包括至少一種不飽和樹脂和阻燃劑化合物，阻燃劑化合物選自由式A、式I、式Ia、式II、式IIa、式IIb、式IIc、式IId、式IIf、式III、式IIIa、式IIIb、式IIIc、式IIId、式IIIe和式IIIf所組成群組。

【0011】 如本文使用的，專有名詞「不飽和樹脂」指包括至少一個C=C雙鍵的樹脂。

【0012】 本文還提供了固化的不飽和樹脂組合物，其中不飽和樹脂組合物包括阻燃劑化合物，阻燃劑化合物選自由式A、式I、式Ia、式II、式IIa、式IIb、式IIc、式IId、式IIe、式IIf、式III、式IIIa、式IIIb、式IIIc、式IIId、式IIIe和式IIIf所組成群組。

【0013】 本文還提供了包括固化的不飽和樹脂組合物的印刷電路板，其中不飽和樹脂組合物包括阻燃劑化合物，阻燃劑化合物選自由式A、式I、式Ia、式II、式IIa、式IIb、式IIc、式IId、式IIe、式IIf、式III、式IIIa、式IIIb、式IIIc、式IIId、式IIIe和式IIIf所組成群組。

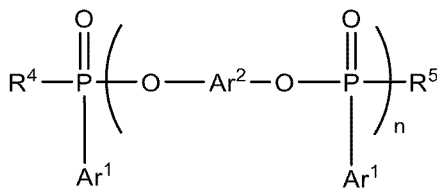
【0014】 其他目標和特徵將在下文中部分是顯而易見的並且部分被指出。

【實施方式】

【0015】 本文提供了磷系阻燃劑化合物，其提供了良好的電特性和良好的耐熱特性。

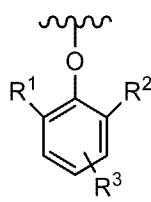
【0016】 尤其，本文提供了含有C=C雙鍵的新的有機磷系聚合物，其允許它們與其他組分(例如，C=C雙封端的聚苯醚、不飽和烴樹脂、雙馬來酸亞胺等)反應，以形成網狀交聯。令人吃驚地，已經發現當併入PCB組合物時這些反應型化合物提供良好的介電性和耐熱性。

【0017】 例如，本文提供了式A的化合物，



式 A，

其中每個 Ar¹ 獨立地為結構(1)的部分；

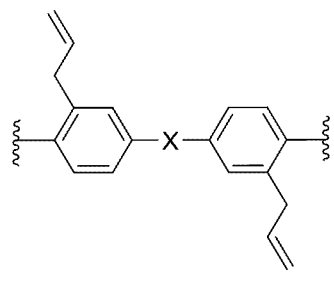


(1) ,

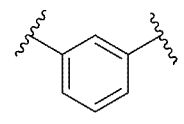
R¹、R²和 R³ 各自獨立地選自由氫、烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基和羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

R⁴和 R⁵ 各自獨立地為包括至少一個 C=C 雙鍵的部分；

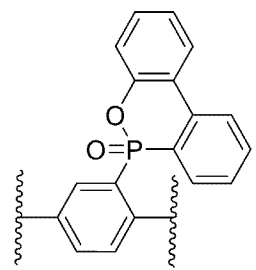
每個 Ar² 獨立地選自由結構(4)、結構(5)、結構(6)、結構(7)、結構(8)和結構(9)所組成群組；



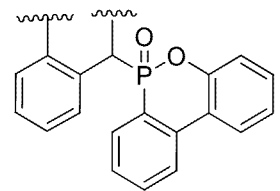
(4) 、



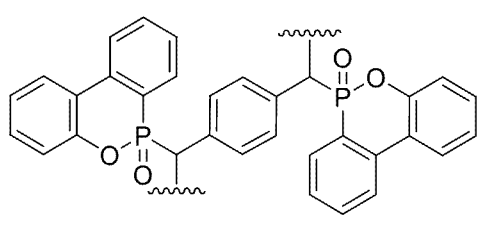
(5) 、



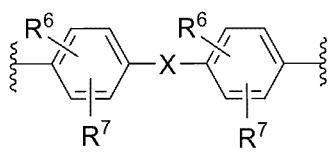
(6) 、



(7) 、



(8)、



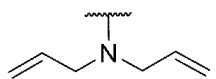
(9)、

每個 X 獨立地選自由-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-S-、-SO₂-、-O-和-CO-所組成群組；

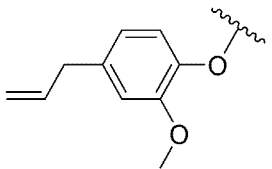
R⁶和 R⁷各自獨立地選自由氫和烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基和羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

並且 n 是大於或等於 1 的整數。

【0018】 在較佳實施方式中，R⁴和R⁵各自獨立地選自由結構(1)、結構(2)和結構(3)所組成群組；



(2)、



(3)。

【0019】 如本文使用的，專有名詞「烷基」指包括至多(up to)10個碳原子的直鏈或支鏈部分。合適的烷基的非限制性示例包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基和己基。烷基可以是直鏈烷基或支鏈烷基(例如異丙基)。在一些實施方式中，烷基任選地獨立地用選自由甲氧基、羧基所組成群組的一個或多個取代基取代。

【0020】 如本文使用的，專有名詞「芳基」指包括6至14個碳原子的芳香族部分。在一些實施方式中，芳基任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基和羧基所組成群組的一個或多個取代基取代。合適的芳基的非限制性示例包括苯基、萘基、苄基、甲苯基和甲苄基。

【0021】如本文使用的，專有名詞「烷氧基」指形成 $-OR'$ 的基團，其中 R' 是如本文定義的烷基。例如，基團 $-OCH_3$ 本文可被稱為「甲氧基」。基團 $-OCH_2CH_3$ 本文可被稱為「乙氧基」。

【0022】如本文使用的，專有名詞「芳氧基」指形成 $-OR'$ 的基團，其中 R' 是如本文定義的芳基。例如，基團 $-O(C_6H_5)$ 本文可被稱為「苯氧基」。

【0023】如本文使用的，專有名詞「氫」包括氫的兩種穩定同位素，即 ^1H (也稱為氕)和 ^2H (也稱為氘)。

【0024】如本文使用的，專有名詞「羧基」指形成 $-C(O)OH$ 的基團。

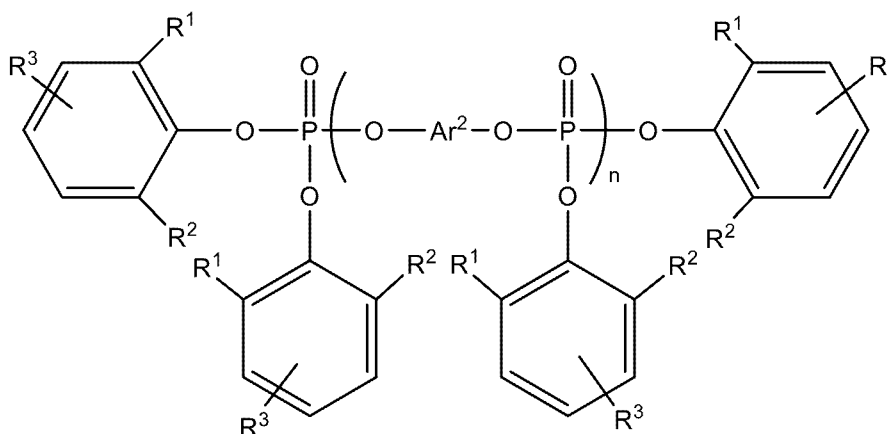
【0025】在較佳實施方式中， R^1 、 R^2 和 R^3 各自獨立地選自由氫和 C_1-C_6 烷基所組成群組。例如， R^1 、 R^2 和 R^3 可各自獨立地選自由氫和甲基所組成群組。在較佳實施方式中， R^1 和 R^2 各自獨立地選自由 C_1-C_6 烷基所組成群組並且 R^3 是氫。

【0026】在一些實施方式中，每個 Ar^2 是相同的。例如，每個 Ar^2 可以是結構(4)的部分，其中每個 X 是相同的。在其他實施方式中，每個 Ar^2 是結構(5)的部分。

【0027】在較佳實施方式中， X 選自由 $-CH_2-$ 和 $-C(CH_3)_2-$ 所組成群組。例如， X 可以是 $-C(CH_3)_2-$ 。

【0028】在較佳實施方式中， n 是1至10的整數。例如， n 可以是1、2、3、4、5、6、7、8、9或10。在一個示例性實施方式中， n 是1。

【0029】例如，本文提供了式I的化合物，



式 I，

其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自獨立地選自由氫、烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

每個 Ar^2 獨立地選自由結構(4)、結構(5)、結構(6)、結構(7)、結構(8)和結構(9)所組成群組；

每個 X 獨立地選自由 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 和 $-CO-$ 所組成群組；

R^6 和 R^7 各自獨立地選自由氫和烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基和羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

並且 n 是大於或等於 1 的整數。

【0030】 一般而言，每個 R^1 、 R^2 、 R^3 、 Ar^2 、X 和 n 可以如上述關於式 A 選擇。

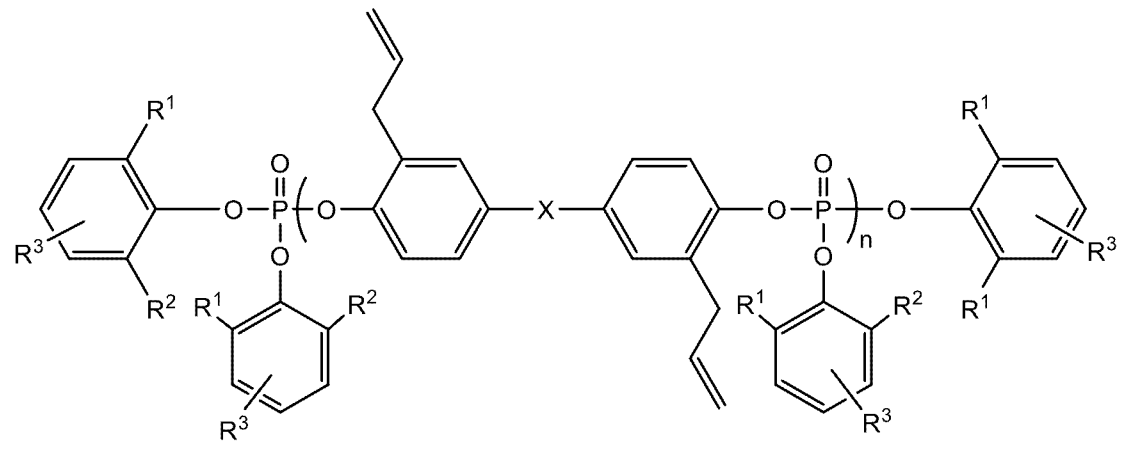
【0031】 在式 I 的化合物的較佳實施方式中， R^1 、 R^2 和 R^3 各自獨立地選自由氫和 C_1-C_6 烷基所組成群組。例如， R^1 、 R^2 和 R^3 可各自獨立地選自由氫和甲基所組成群組。在較佳實施方式中， R^1 和 R^2 各自獨立地選自由 C_1-C_6 烷基所組成群組並且 R^3 是氫。

【0032】 在式 I 的化合物的較佳實施方式中， Ar^2 選自由結構(4)和結構(5)所組成群組，並且每個 Ar^2 是相同的。

【0033】 在式 I 的化合物的示例性實施方式中， Ar^2 是結構(4)的部分，和 X 選自由 $-CH_2-$ 和 $-C(CH_3)_2-$ 所組成群組。例如，X 可以是 $-C(CH_3)_2-$ 。

【0034】 在式 I 的化合物的較佳實施方式中，n 是 1。

【0035】 例如，當 Ar^2 是結構(4)的部分時，化合物具有式 Ia，



式 Ia，

其中 R¹、R²和 R³ 各自獨立地選自由氫、烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基和羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

每個 X 獨立地選自由-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-S-、-SO₂-、-O-和-CO-所組成群組；

並且 n 是大於或等於 1 的整數。

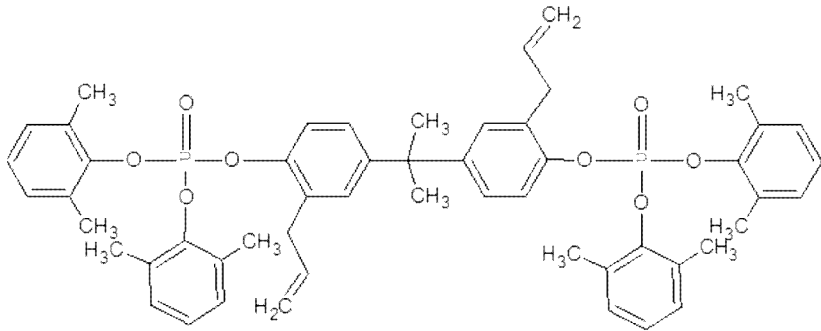
【0036】 一般而言，R¹、R²、R³、X和n各自可如上述關於式A和/或式I選擇。

【0037】 在式Ia的化合物的較佳實施方式中，R¹、R²和R³各自獨立地選自由氫和C₁-C₆烷基所組成群組。例如，R¹、R²和R³可各自獨立地選自由氫和甲基所組成群組。在較佳實施方式中，R¹和R²各自獨立地選自由C₁-C₆烷基所組成群組並且R³是氫。

【0038】 在式Ia的化合物的較佳實施方式中，X選自由-CH₂-和-C(CH₃)₂-所組成群組。例如，X可以是-C(CH₃)₂-。

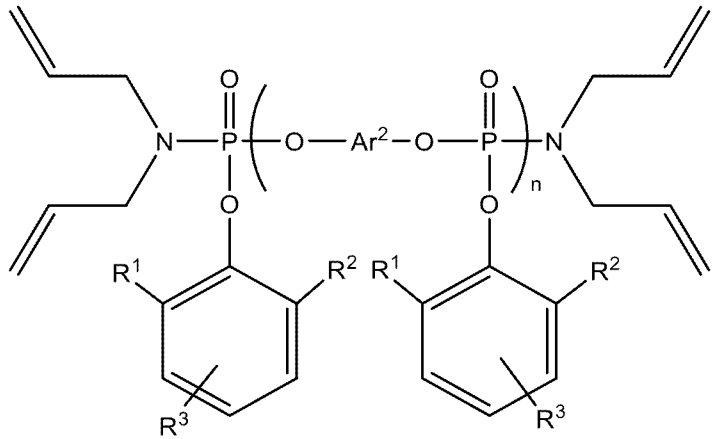
【0039】 在式Ia的化合物的較佳實施方式中，n是1。

【0040】 在示例性實施方式中，R¹和R²是甲基，R³是氫，X是-C(CH₃)₂-，n是1，並且化合物是式Ia-i。



式 Ia-i。

【0041】 本文進一步提供了式II的化合物，



式 II，

其中 R¹、R²和 R³ 各自獨立地選自由氫、烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基和羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

每個 Ar² 獨立地選自由結構(4)、結構(5)、結構(6)、結構(7)、結構(8)和結構(9)所組成群組；

每個 X 獨立地選自由-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-S-、-SO₂-、-O-和-CO-所組成群組；

R⁶和 R⁷ 各自獨立地選自由氫和烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基和羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

並且 n 是大於或等於 1 的整數。

【0042】 一般而言， R^1 、 R^2 、 R^3 、 Ar^2 、 X 和 n 各自可如上述關於式A選擇。

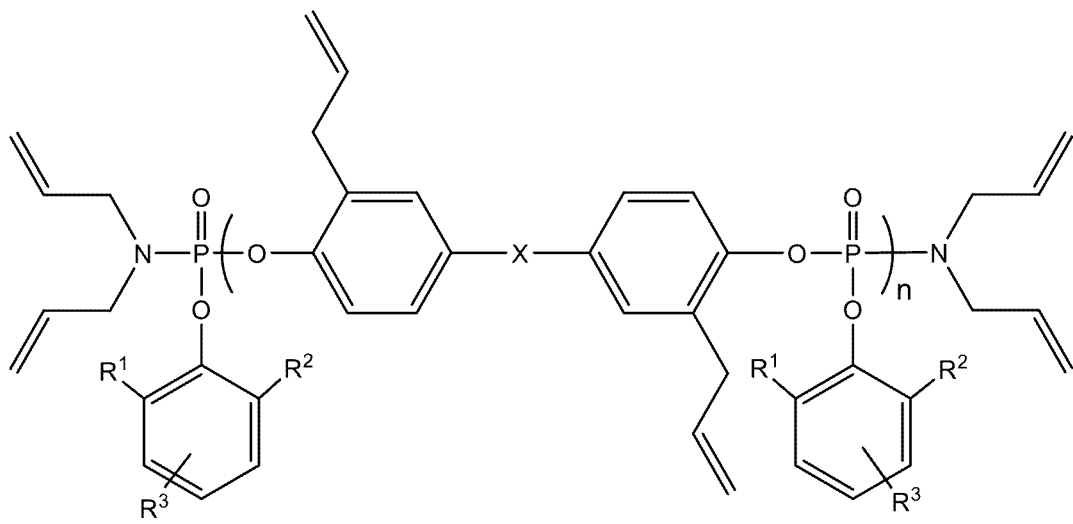
【0043】 在式II的化合物的較佳實施方式中， R^1 、 R^2 和 R^3 各自獨立地選自由氫和 C_1 – C_6 烷基所組成群組。例如， R^1 、 R^2 和 R^3 可各自獨立地選自由氫和甲基所組成群組。在較佳實施方式中， R^1 和 R^2 各自獨立地選自由 C_1 – C_6 烷基所組成群組並且 R^3 是氫。

【0044】 在式II的化合物的較佳實施方式中， Ar^2 選自由結構(4)和結構(5)所組成群組，並且每個 Ar^2 是相同的。

【0045】 在式II的化合物的示例性實施方式中， Ar^2 是結構(4)的部分，和 X 選自由– CH_2 –和– $C(CH_3)_2$ –所組成群組。例如， X 可以是– $C(CH_3)_2$ –。

【0046】 在式II的化合物的較佳實施方式中， n 是1。

【0047】 例如，當 Ar^2 是結構(4)的部分時，化合物具有式IIa，



式 IIa，

其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自獨立地選自由氫、烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基和羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

X 選自由– CH_2 –、– $C(CH_3)_2$ –、– S –、– SO_2 –、– O –和– CO –所組成群組；

並且 n 是大於或等於 1 的整數。

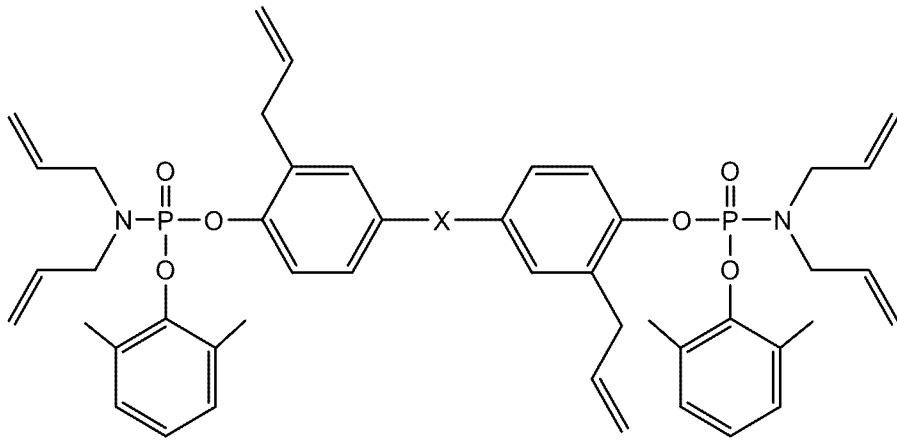
【0048】 一般而言， R^1 、 R^2 、 R^3 、 X 和 n 各自可如上述關於式A和/或式II選擇。

【0049】 在式IIa的化合物的較佳實施方式中， R^1 、 R^2 和 R^3 各自獨立地選自由氫和 C_1 - C_6 烷基所組成群組。例如， R^1 、 R^2 和 R^3 可各自獨立地選自由氫和甲基所組成群組。在較佳實施方式中， R^1 和 R^2 各自獨立地選自由 C_1 - C_6 烷基所組成群組並且 R^3 是氫。

【0050】 在式IIa的化合物的較佳實施方式中， X 選自由 $-CH_2-$ 和 $-C(CH_3)_2-$ 所組成群組。例如， X 可以是 $-C(CH_3)_2-$ 。

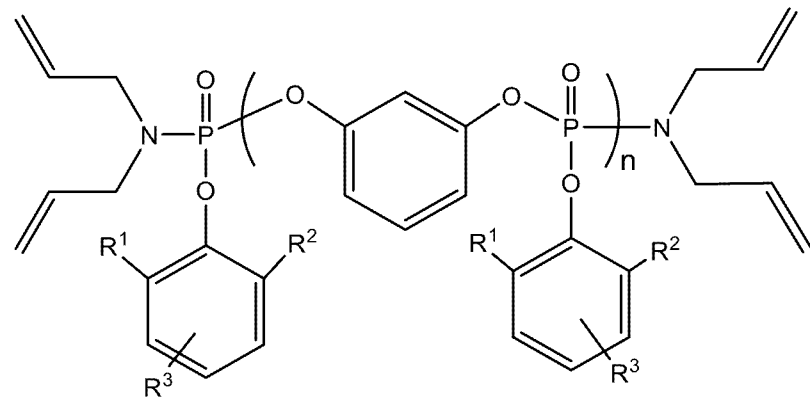
【0051】 在式IIa的化合物的較佳實施方式中， n 是1。

【0052】 在示例性實施方式中， R^1 和 R^2 是甲基， R^3 是氫， X 是 $-C(CH_3)_2-$ ， n 是1，並且化合物是式IIa-i。



式 IIa-i。

【0053】 本文還提供了式IIb的化合物，



式 IIb，

其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自獨立地選自由氫、烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基和羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

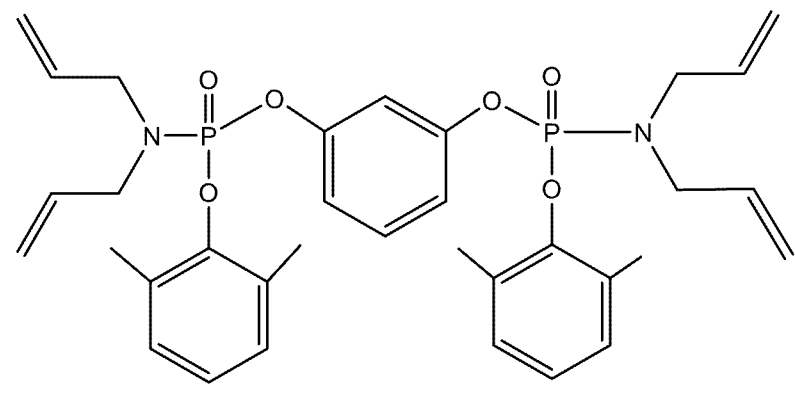
並且 n 是大於或等於 1 的整數。

【0054】 一般而言， R^1 、 R^2 、 R^3 和 n 各自可如上述關於式 A 和/或式 II 選擇。

【0055】 在式 IIb 的化合物的較佳實施方式中， R^1 、 R^2 和 R^3 各自獨立地選自由氫和 C_1 - C_6 烷基所組成群組。例如， R^1 、 R^2 和 R^3 可各自獨立地選自由氫和甲基所組成群組。在較佳實施方式中， R^1 和 R^2 各自獨立地選自由 C_1 - C_6 烷基所組成群組並且 R^3 是氫。

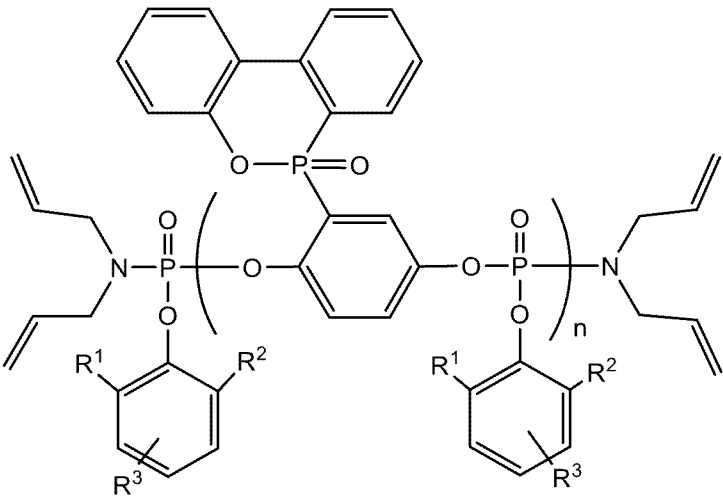
【0056】 在式 IIb 的化合物的較佳實施方式中， n 是 1。

【0057】 在示例性實施方式中， R^1 和 R^2 是甲基， R^3 是氫， n 是 1，並且化合物是式 IIb-i。



式 IIb-i。

【0058】 本文還提供了式IIc的化合物，



式 IIc，

其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自獨立地選自由氫、烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基和羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

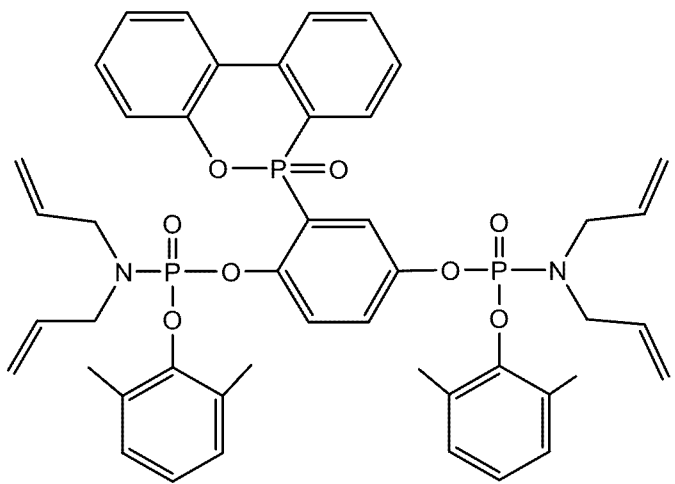
並且 n 是大於或等於 1 的整數。

【0059】 一般而言， R^1 、 R^2 、 R^3 和 n 各自可如上述關於式A和/或式II選擇。

【0060】 在式IIc的化合物的較佳實施方式中， R^1 、 R^2 和 R^3 各自獨立地選自由氫和 C_1-C_6 烷基所組成群組。例如， R^1 、 R^2 和 R^3 可各自獨立地選自由氫和甲基所組成群組。在較佳實施方式中， R^1 和 R^2 各自獨立地選自由 C_1-C_6 烷基所組成群組並且 R^3 是氫。

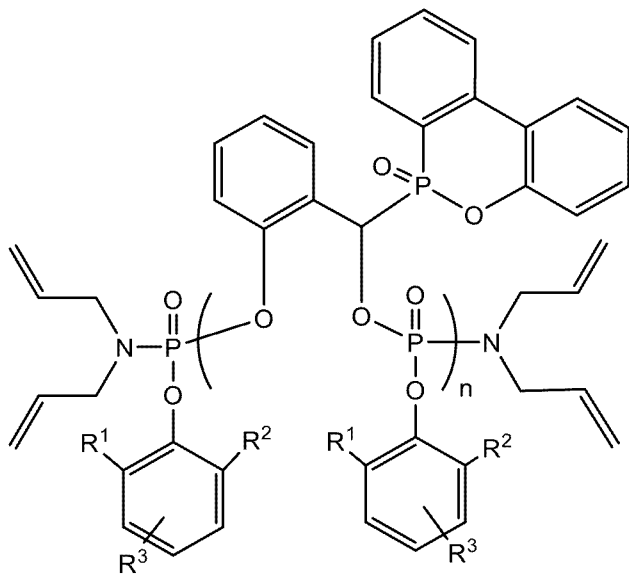
【0061】 在式IIc的化合物的較佳實施方式中， n 是 1。

【0062】 在示例性實施方式中， R^1 和 R^2 是甲基， R^3 是氫， n 是 1，並且化合物是式IIc-i。



式 IIc-i。

【0063】 本文還提供了式IIId的化合物，



式 IIId，

其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自獨立地選自由氫、烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基和羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

並且 n 是大於或等於 1 的整數。

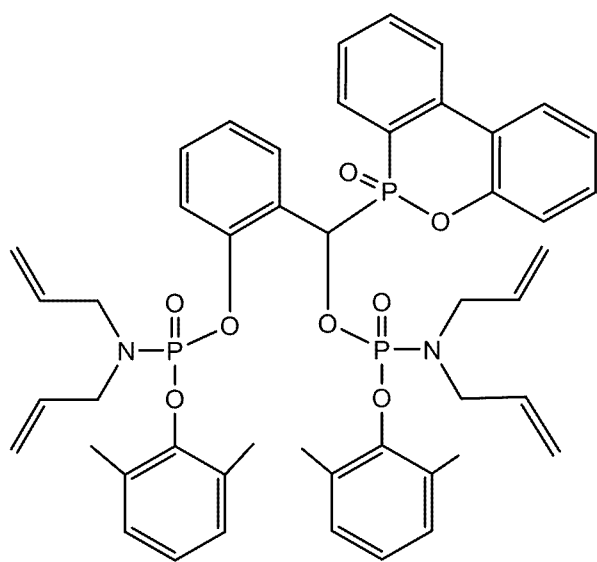
【0064】 一般而言， R^1 、 R^2 、 R^3 和 n 各自可如上述官於式A和/或式II選擇。

【0065】 在式IIId的化合物的較佳實施方式中， R^1 、 R^2 和 R^3 各自獨立地選自由氫和 C_1 - C_6 烷基所組成群組。例如， R^1 、 R^2 和 R^3 可各自獨立地選自由氫和甲基

所組成群組。在較佳實施方式中， R^1 和 R^2 各自獨立地選自由 C_1 - C_6 烷基所組成群組並且 R^3 是氫。

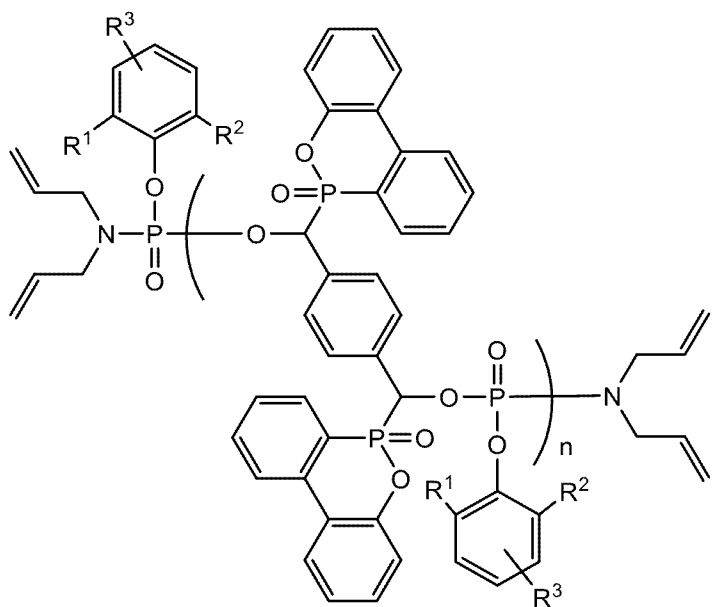
【0066】 在式IIId的化合物的較佳實施方式中， n 是1。

【0067】 在示例性實施方式中， R^1 和 R^2 是甲基， R^3 是氫， n 是1，並且化合物是式IIId-i。



式 IIId-i。

【0068】 本文還提供了式IIe的化合物，



式 IIe，

其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自獨立地選自由氫、烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基和羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

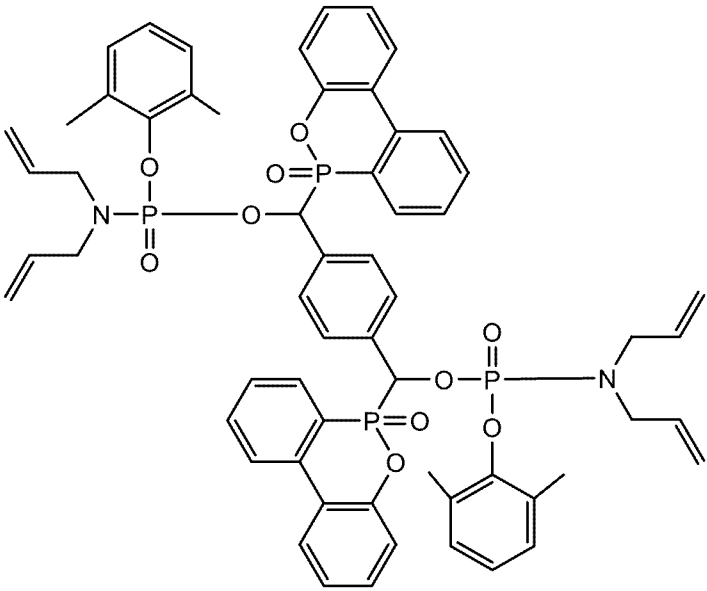
並且 n 是大於或等於 1 的整數。

【0069】 一般而言， R^1 、 R^2 、 R^3 和 n 各自可如上述關於式 A 和/或式 II 選擇。

【0070】 在式 IIe 的化合物的較佳實施方式中， R^1 、 R^2 和 R^3 各自獨立地選自由氫和 C_1 - C_6 烷基所組成群組。例如， R^1 、 R^2 和 R^3 可各自獨立地選自由氫和甲基所組成群組。在較佳實施方式中， R^1 和 R^2 各自獨立地選自由 C_1 - C_6 烷基所組成群組並且 R^3 是氫。

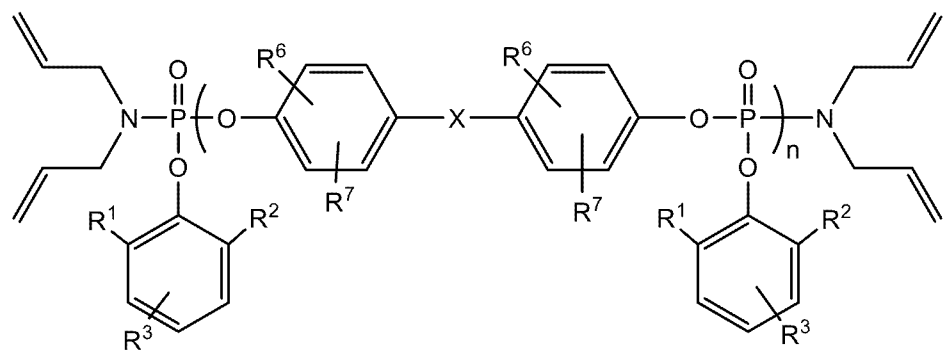
【0071】 在式 IIe 的化合物的較佳實施方式中， n 是 1。

【0072】 在示例性實施方式中， R^1 和 R^2 是甲基， R^3 是氫， n 是 1，並且化合物是式 IIe-i。



式 IIe-i。

【0073】 本文還提供了式 II f 的化合物，



式 II f，

其中 R¹、R²和 R³ 各自獨立地選自由氫、烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基和羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

每個 X 獨立地選自由-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-S-、-SO₂-、-O-和-CO-所組成群組；

R⁶和 R⁷ 各自獨立地選自由氫和烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基和羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

並且 n 是大於或等於 1 的整數。

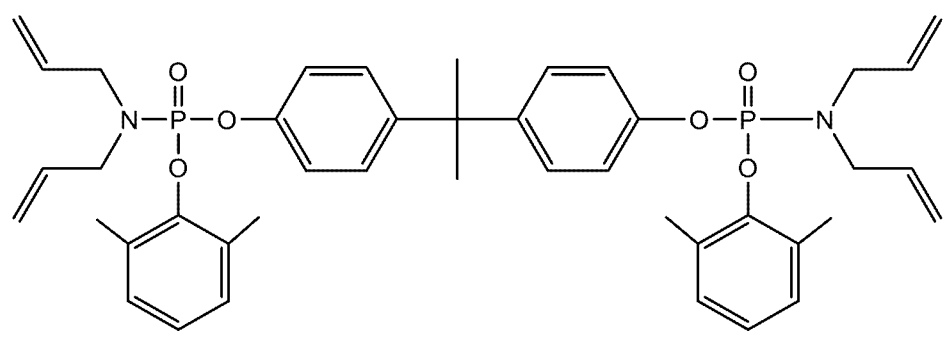
【0074】 一般而言，R¹、R²、R³、R⁶、R⁷、X和n各自可如上述關於式A和/或式II選擇。

【0075】 在式II f的化合物的較佳實施方式中，R¹、R²和R³各自獨立地選自由氫和C₁-C₆烷基所組成群組。例如，R¹、R²和R³可各自獨立地選自由氫和甲基所組成群組。在較佳實施方式中，R¹和R²各自獨立地選自由C₁-C₆烷基所組成群組並且R³是氫。

【0076】 在式II f的化合物的較佳實施方式中，X選自由-CH₂-和-C(CH₃)₂-所組成群組。例如，X可以是-C(CH₃)₂-。

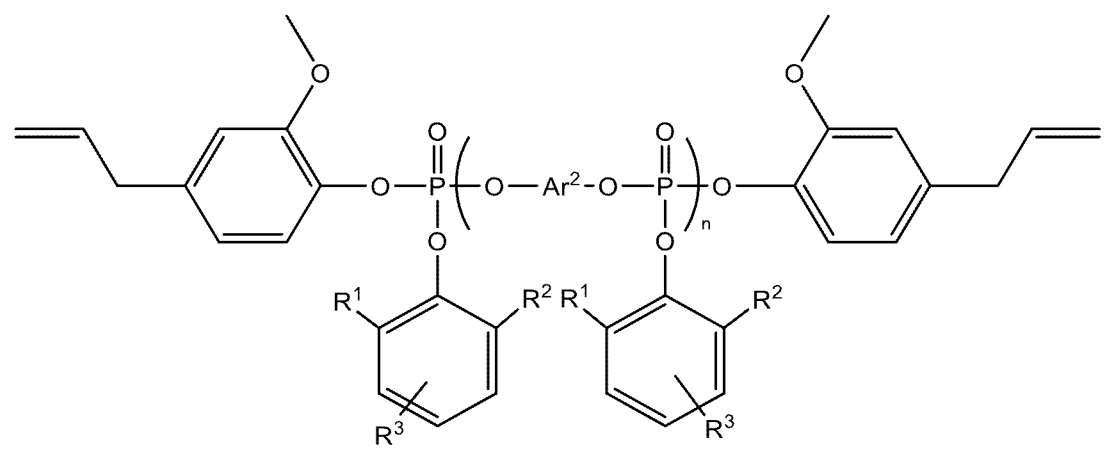
【0077】 在式II f的化合物的較佳實施方式中，n是1。

【0078】 在示例性實施方式中， R^1 和 R^2 是甲基， R^3 、 R^6 和 R^7 各自是氫，X是 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ，n是1，並且化合物是式IIf-i，



式 II f-i。

【0079】 本文進一步提供了式III的化合物，



式 III，

其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自獨立地選自由氫、烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基和羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

每個 Ar^2 獨立地選自由結構(4)、結構(5)、結構(6)、結構(7)、結構(8)和結構(9)所組成群組；

每個 X 獨立地選自由 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 和 $-\text{CO}-$ 所組成群組；

R^6 和 R^7 各自獨立地選自由氫和烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基和羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

並且 n 是大於或等於 1 的整數。

【0080】 一般而言， R^1 、 R^2 、 R^3 、 Ar^2 、 X 和 n 各自可如上述關於式 A 選擇。

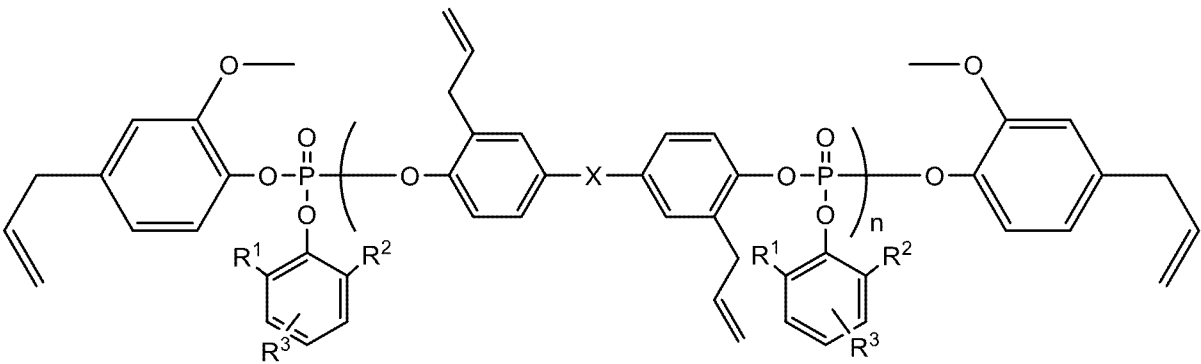
【0081】 在式 III 的化合物的較佳實施方式中， R^1 、 R^2 和 R^3 各自獨立地選自由氫和 C_1 - C_6 烷基所組成群組。例如， R^1 、 R^2 和 R^3 可各自獨立地選自由氫和甲基所組成群組。在較佳實施方式中， R^1 和 R^2 各自獨立地選自由 C_1 - C_6 烷基所組成群組並且 R^3 是氫。

【0082】 在式 III 的化合物的較佳實施方式中， Ar^2 選自由結構 (4) 和結構 (5) 所組成群組，並且每個 Ar^2 是相同的。

【0083】 在式 III 的化合物的示例性實施方式中， Ar^2 是結構 (4) 的部分，和 X 選自由 $-CH_2-$ 和 $-C(CH_3)_2-$ 所組成群組。例如， X 可以是 $-C(CH_3)_2-$ 。

【0084】 在式 III 的化合物的較佳實施方式中， n 是 1。

【0085】 例如，當 Ar^2 是結構 (4) 的部分時，化合物具有式 IIIa，



式 IIIa，

其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自獨立地選自由氫、烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基和羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

X 選自由 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 和 $-\text{CO}-$ 所組成群組；

並且 n 是大於或等於 1 的整數。

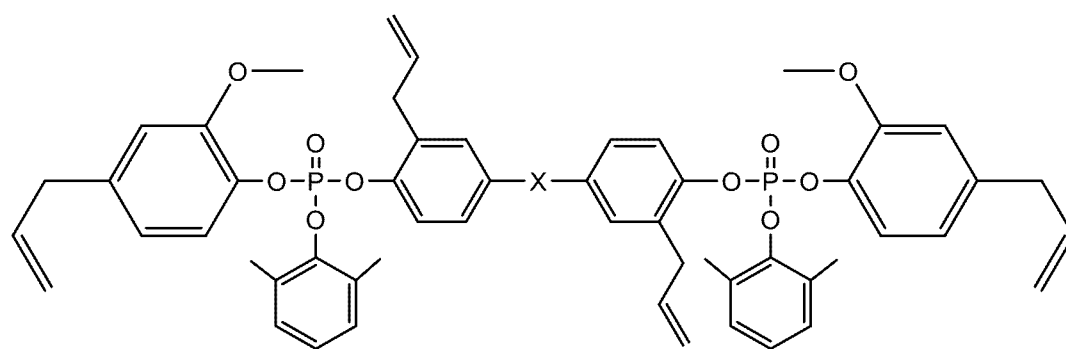
【0086】 一般而言， R^1 、 R^2 、 R^3 、X 和 n 各自可如上述關於式 A 和/或式 III 選擇。

【0087】 在式 IIIa 的化合物的較佳實施方式中， R^1 、 R^2 和 R^3 各自獨立地選自由氫和 C_1 - C_6 烷基所組成群組。例如， R^1 、 R^2 和 R^3 可各自獨立地選自由氫和甲基所組成群組。在較佳實施方式中， R^1 和 R^2 各自獨立地選自由 C_1 - C_6 烷基所組成群組並且 R^3 是氫。

【0088】 在式 IIIa 的化合物的較佳實施方式中，X 選自由 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 所組成群組。例如，X 可以是 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 。

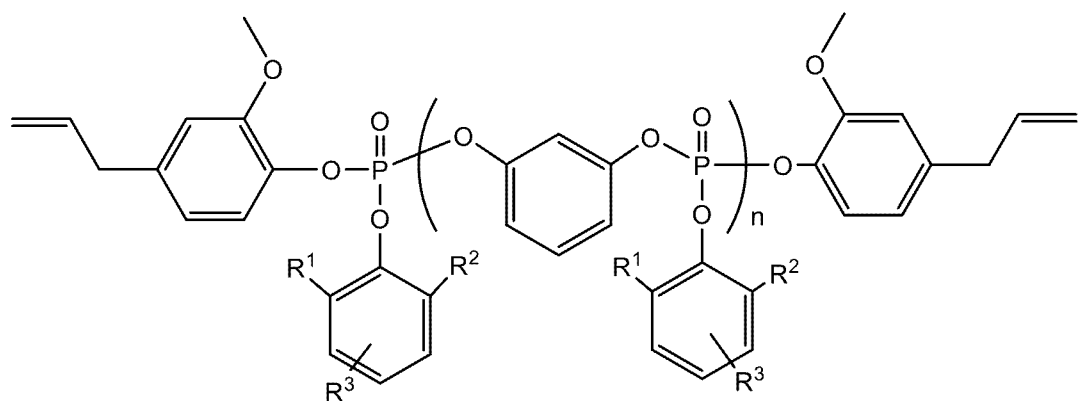
【0089】 在式 IIIa 的化合物的較佳實施方式中，n 是 1。

【0090】 在示例性實施方式中， R^1 和 R^2 是甲基， R^3 是氫，X 是 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ，n 是 1，並且化合物是式 IIIa-i。



式 IIIa-i。

【0091】 本文還提供了式 IIIb 的化合物，



式 IIIb，

其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自獨立地選自由氫、烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基、羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

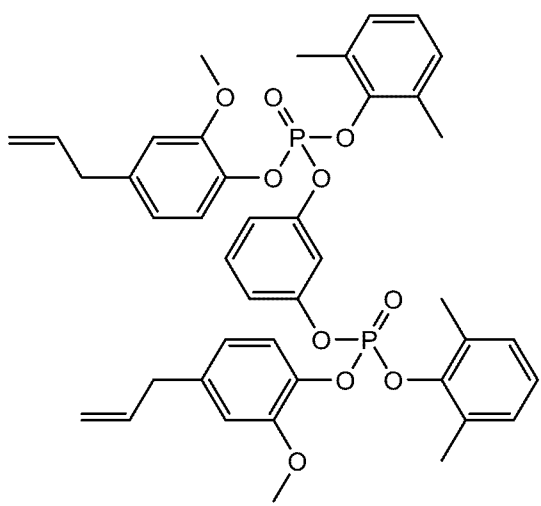
並且 n 是大於或等於 1 的整數。

【0092】 一般而言， R^1 、 R^2 、 R^3 和 n 各自可如上述關於式 A 和/或式 III 選擇。

【0093】 在式 IIIb 的化合物的較佳實施方式中， R^1 、 R^2 和 R^3 各自獨立地選自由氫和 C_1 – C_6 烷基所組成群組。例如， R^1 、 R^2 和 R^3 可各自獨立地選自由氫和甲基所組成群組。在較佳實施方式中， R^1 和 R^2 各自獨立地選自由 C_1 – C_6 烷基所組成群組並且 R^3 是氫。

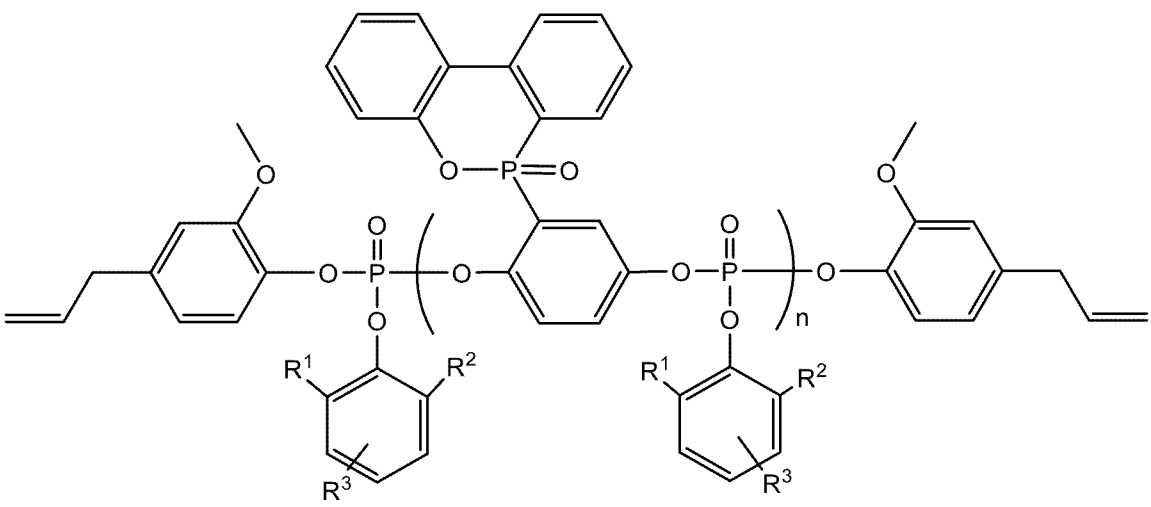
【0094】 在式 IIIb 的化合物的較佳實施方式中， n 是 1。

【0095】 在示例性實施方式中， R^1 和 R^2 是甲基， R^3 是氫， n 是 1，並且化合物是式 IIIb-i。



式 IIIb-i。

【0096】 本文還提供了式IIIc的化合物，



式 IIIc，

其中 R¹、R²和 R³ 各自獨立地選自由氫、烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基、羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

並且 n 是大於或等於 1 的整數。

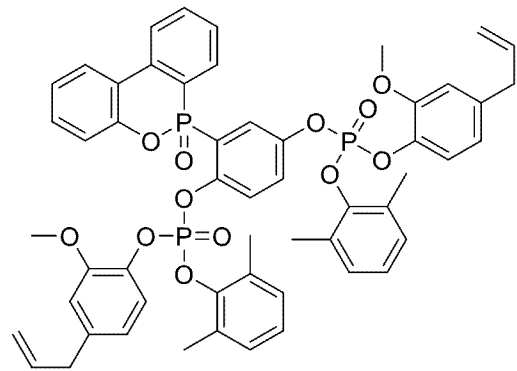
【0097】 一般而言，R¹、R²、R³和n各自可如上述關於式A和/或式III選擇。

【0098】 在式IIIc的化合物的較佳實施方式中，R¹、R²和R³各自獨立地選自由氫和C₁-C₆烷基所組成群組。例如，R¹、R²和R³可各自獨立地選自由氫和甲基

所組成群組。在較佳實施方式中， R^1 和 R^2 各自獨立地選自由 C_1 - C_6 烷基所組成群組並且 R^3 是氫。

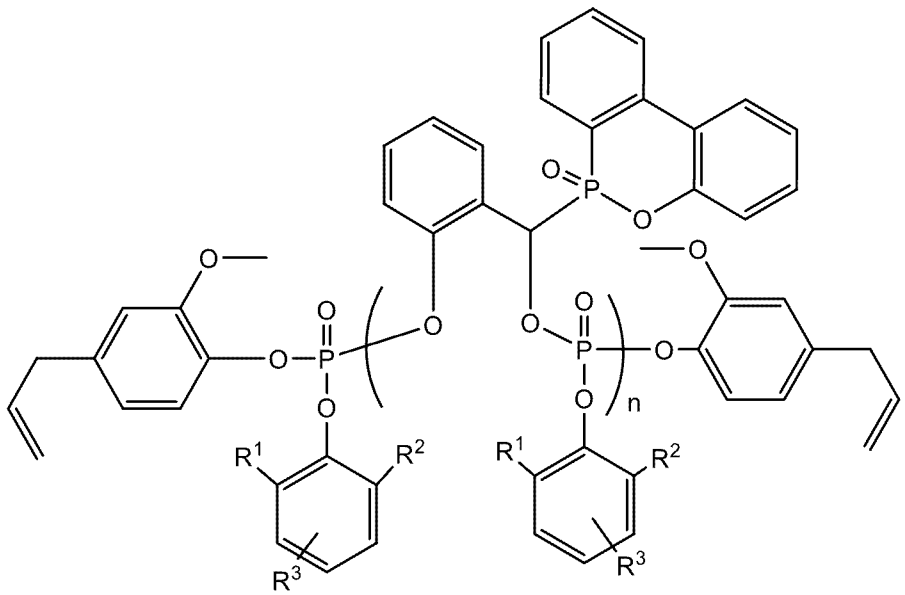
【0099】 在式IIIc的化合物的較佳實施方式中， n 是1。

【0100】 在示例性實施方式中， R^1 和 R^2 是甲基， R^3 是氫， n 是1，並且化合物是式IIIc-i。



式 IIIc-i。

【0101】 本文還提供了式IIIId的化合物，



式 IIIId，

其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自獨立地選自由氫、烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基和羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

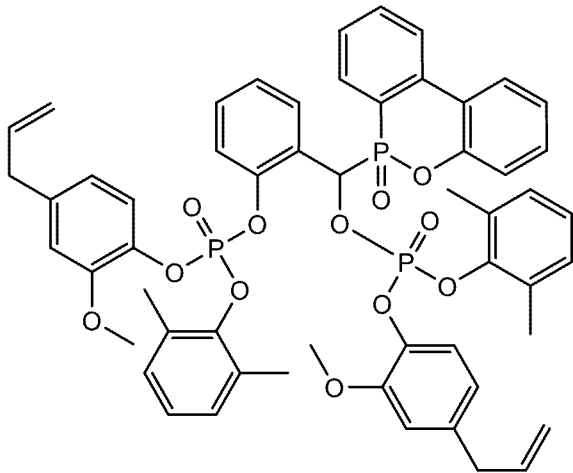
並且 n 是大於或等於 1 的整數。

【0102】 一般而言， R^1 、 R^2 、 R^3 和 n 各自可如上述關於式A和/或式III選擇

【0103】 在式Id的化合物的較佳實施方式中， R^1 、 R^2 和 R^3 各自獨立地選自由氫和 C_1 - C_6 烷基所組成群組。例如， R^1 、 R^2 和 R^3 可各自獨立地選自由氫和甲基所組成群組。在較佳實施方式中， R^1 和 R^2 各自獨立地選自由 C_1 - C_6 烷基所組成群組並且 R^3 是氫。

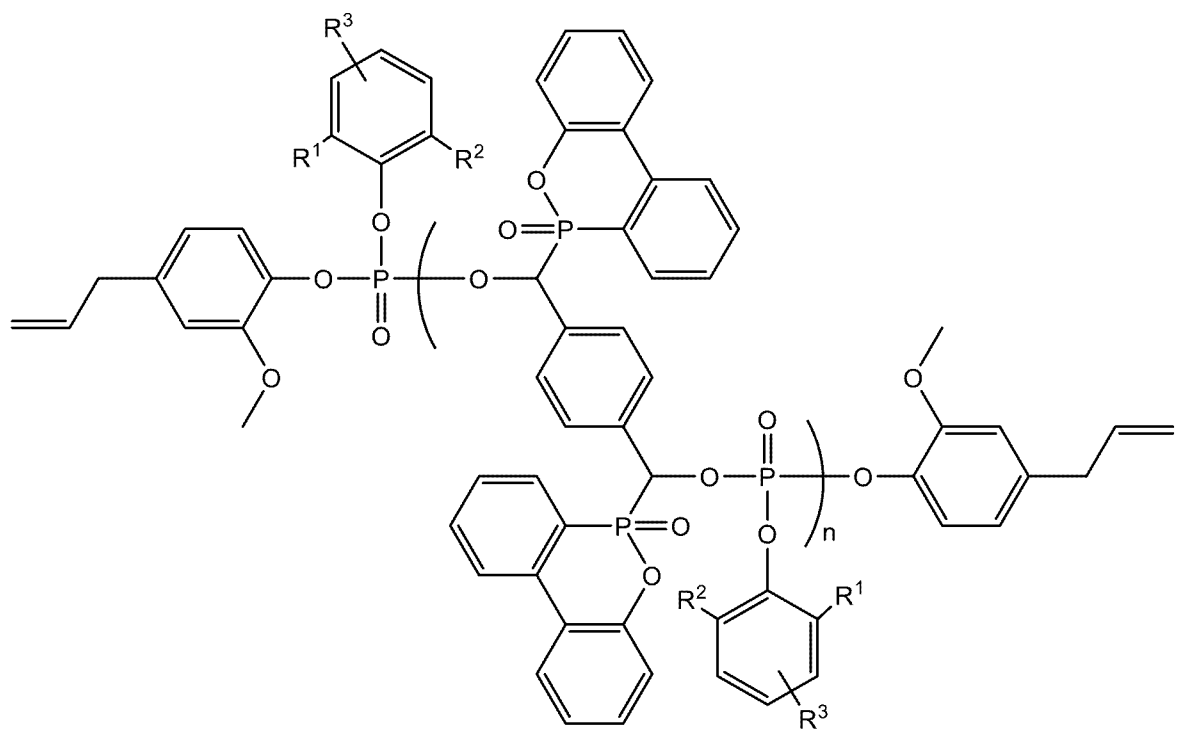
【0104】 在式IIIId的化合物的較佳實施方式中， n 是1。

【0105】 在示例性實施方式中， R^1 和 R^2 是甲基， R^3 是氫， n 是1，並且化合物是式IIIId-i。



式 IIIId-i。

【0106】 本文還提供了式IIIe的化合物，



式 IIIe，

其中 R¹、R²和 R³ 各自獨立地選自由氫、烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基和羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

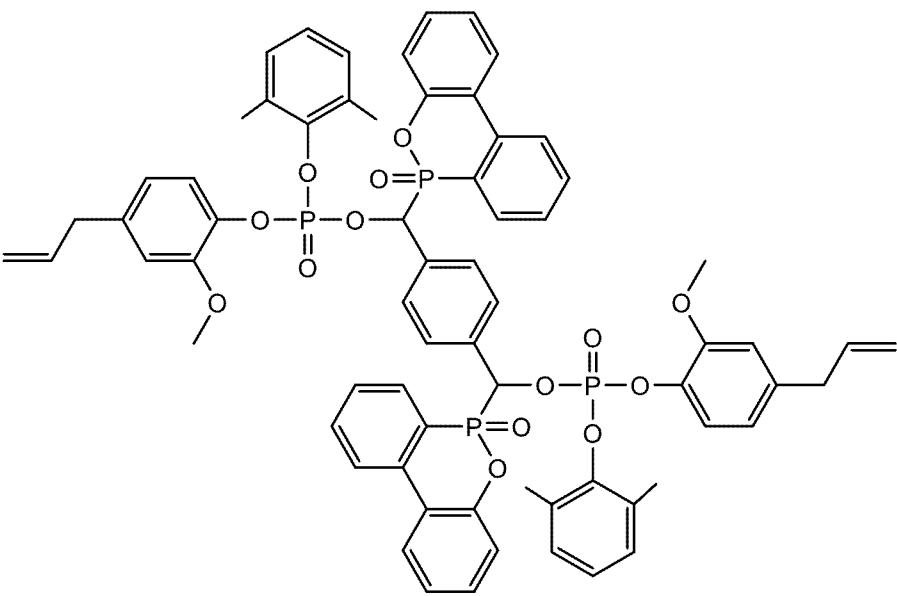
並且 n 是大於或等於 1 的整數。

【0107】 一般而言，R¹、R²、R³和n各自可如上述關於式A和/或式III選擇。

【0108】 在式IIIe的化合物的較佳實施方式中，R¹、R²和R³各自獨立地選自由氫和C₁–C₆烷基所組成群組。例如，R¹、R²和R³可各自獨立地選自由氫和甲基所組成群組。在較佳實施方式中，R¹和R²各自獨立地選自由C₁–C₆烷基所組成群組並且R³是氫。

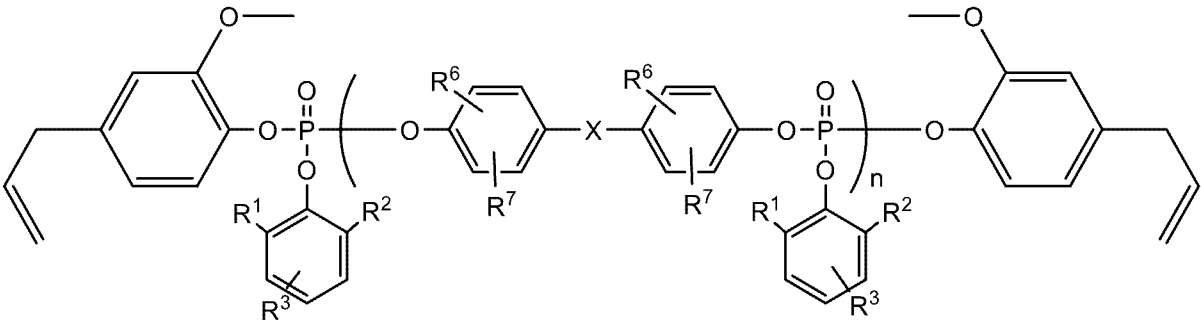
【0109】 在式IIIe的化合物的較佳實施方式中，n是1。

【0110】 在示例性實施方式中，R¹和R²是甲基，R³是氫，n是1，並且化合物是式IIIe-i。



式 IIIe-i。

【0111】 本文還提供了式IIIf的化合物，



式 IIIf

其中 R¹、R²和 R³ 各自獨立地選自由氫、烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基和羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

每個 X 獨立地選自由-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-S-、-SO₂-、-O-和-CO-所組成群組；

R⁶和 R⁷ 各自獨立地選自由氫和烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基和羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

並且 n 是大於或等於 1 的整數。

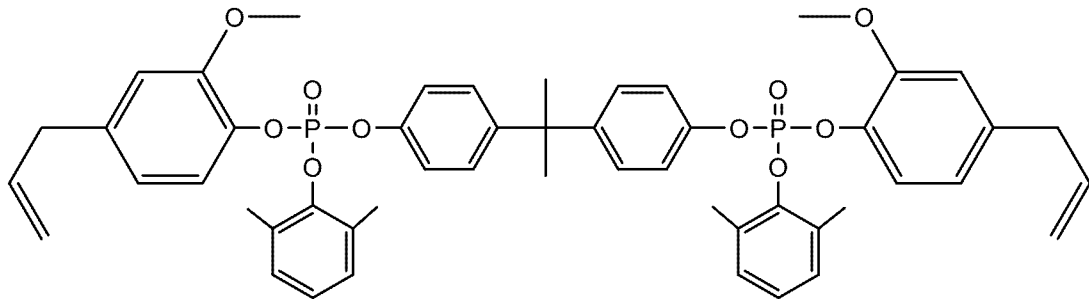
【0112】 一般而言， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 、 X 和 n 各自可如上述關於式 A 和/或式 III 選擇。

【0113】 在式 IIIf 的化合物的較佳實施方式中， R^1 、 R^2 和 R^3 各自獨立地選自由氫和 C_1 - C_6 烷基所組成群組。例如， R^1 、 R^2 、和 R^3 可各自獨立地選自由氫和甲基所組成群組。在較佳實施方式中， R^1 和 R^2 各自獨立地選自由 C_1 - C_6 烷基所組成群組並且 R^3 是氫。

【0114】 在式 IIIf 的化合物的較佳實施方式中， X 選自由 $-CH_2-$ 和 $-C(CH_3)_2-$ 所組成群組。例如， X 可以是 $-C(CH_3)_2-$ 。

【0115】 在式 IIIf 的化合物的較佳實施方式中， n 是 1。

【0116】 在示例性實施方式中， R^1 和 R^2 是甲基， R^3 、 R^6 和 R^7 各自是氫， X 是 $-C(CH_3)_2-$ ， n 是 1，並且化合物是式 IIIf-i。



式 IIIf-i。

組合物和印刷電路板

【0117】 本文還提供了可固化的不飽和樹脂組合物，其中組合物包括至少一種不飽和樹脂和阻燃劑化合物，阻燃劑化合物選自由式 A、式 I、式 Ia、式 Ib、式 Ic、式 Id、式 Ie、式 If、式 II、式 IIa、式 IIb、式 IIc、式 IId、式 IId、式 IIe、式 IIf、式 III、式 IIIa、式 IIIb、式 IIIc、式 IIId、式 IIIe 和式 IIIf 所組成群組。

【0118】 本文還提供了固化的不飽和樹脂組合物，其中不飽和樹脂組合物包括阻燃劑化合物，阻燃劑化合物選自由式A、式I、式Ia、式Ib、式Ic、式Id、式Ie、式If、式II、式IIa、式IIb、式IIc、式IId、式Ile、式IIIf、式III、式IIIa、式IIIb、式IIIc、式IIId、式IIIe和式IIIf所組成群組。

【0119】 本文還提供了包括固化的不飽和樹脂組合物的印刷電路板，其中不飽和樹脂組合物包括阻燃劑化合物，阻燃劑化合物選自由式A、式I、式Ia、式Ib、式Ic、式Id、式Ie、式If、式II、式IIa、式IIb、式IIc、式IId、式Ile、式IIIf、式III、式IIIa、式IIIb、式IIIc、式IIId、式IIIe和式IIIf所組成群組。

【0120】 其他目標和特徵將在下文中是部分顯而易見的並且被部分指出。

實施例

【0121】 提供以下非限制性實施例以進一步闡釋本公開。

【0122】 實施例1：實驗材料

【0123】 本文提供的化合物可使用所屬技術領域中具有通常知識者已知的的典型技術合成。以下陳述可用於合成本公開範圍內的特定化合物的方法的代表性實施例在。

【0124】 除非另外指示，以下描述的材料可在以下實施例的每個中使用。

【0125】 SA9000 (獲得自SABIC)是丙烯酸酯封端的聚苯醚。

【0126】 TAIC (獲得自Tokyo Chemical Industry Co.)是異氰尿酸三烯丙酯。

【0127】 SPB100 (獲得自Otsuka Chemical Co.)是六苯氧基環三磷腈。

【0128】 PX200 (獲得自Daihachi Chemical Industry Co.)是間苯二酚雙[(2,6-二甲基苯基)磷酸酯]。

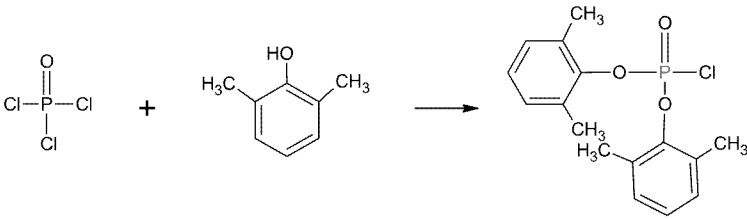
【0129】 DCP (獲得自Sinopharm Chemical Reagent Co.)是過氧化二異丙苯。

【0130】如本文使用的，縮寫(tBuO)₂指二第三丁基過氧化物(獲得自 Sinopharm Chemical Reagent Co.)。

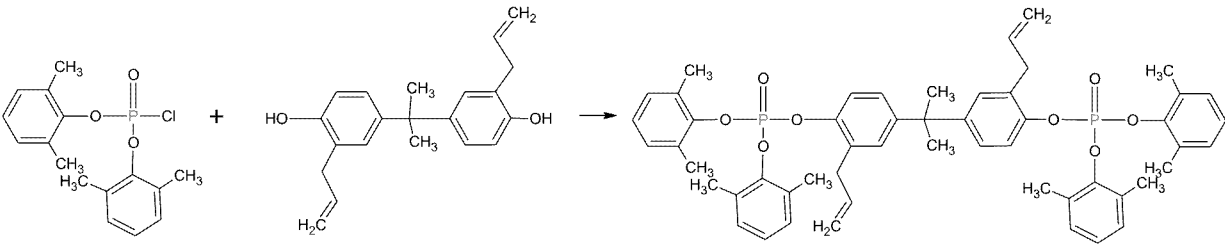
【0131】實施例2：式Ia的化合物的合成

【0132】本文提供的化合物可使用所屬技術領域中具有通常知識者已知的典型技術合成。以下提供了式Ia的化合物的示例性合成。

【0133】在合成的第一步驟(步驟A)中，將244克的2,6-二甲基苯酚(起始材料)、50克的二甲苯(溶劑)和2克的無水氯化鎂(催化劑)在反應器中組合。將反應器的溫度增加至100°C。在反應器中慢慢裝入153克的磷酰氯，並在100°C保持4小時。然後將溫度增加至160°C進行4小時，其產生步驟A的粗製品。



【0134】在合成的第二步驟(步驟B)中，將154.5克的二烯丙基雙酚A與步驟A的粗製品組合，並且在160 °C的溫度保持4小時，產生式Ia的終產物。



【0135】實施例3：式Ia的化合物的評估

【0136】如以下表1描述的，製備了兩種比較製劑和兩種發明製劑。

表 1

製劑	比較實施例 1	比較實施例 2	發明實施例 1	發明實施例 2
SA9000	61.5	52.9	60	63.5

TAIC	15.4	13.9	--	9.2
式 Ia 的化合物	--	--	40	27.3
SPB100	23.1	--	--	--
PX200	--	33.2	--	--
DCP	1.5	1.0	2.0	1.5
(tBuO) ₂	1.5	1.0	2.0	1.5

【0137】 實施例3a：透明鑄件(clear casting)應用

【0138】 測試如實施例3中描述的製備的發明實施例在透明鑄件應用中的用途。

【0139】 通過將如實施例3中描述的製備的製劑與甲乙酮溶劑(按重量計混合樹脂組合物的50%)組合來製備混合樹脂組合物。向鋁板倒入2~3克的混合樹脂。然後將鋁板放在100°C熱板上，以緩慢地去除溶劑。在去除溶劑後，將熱板加熱至200°C，用於後固化1小時。在後固化後，將固化的樹脂小心地從鋁板上剝離，並且測試以下表2顯示的特性。

【0140】 表2顯示，含有式Ia的新穎化合物的組合物在當用於透明鑄件應用時展示出超低損耗的性能。

表 2

透明鑄件特性	發明實施例 1	發明實施例 2
Tg (°C，DSC)	143	169
Td (°C，N ₂ 的 5% wt 損耗)	352	385
Dk (1 GHz)	2.75	2.67/2.66
Df (1 GHz)	0.0040	0.0027/0.0030

【0141】 實施例3b：層壓板應用

【0142】 測試如實施例3中描述的製備的比較實施例和發明實施例在層壓板中的應用。

【0143】 通過將實施例3中描述的製備的製劑與甲乙酮溶劑(按重量計清漆組合物的50%)組合來製備清漆。向托盤倒入約200克的清漆。將一塊7628玻璃布(約30 cm × 30 cm)浸入清漆中，然後用手拉住通過一對有間隙的輥以控制厚度。製備的玻璃布的一個邊緣用夾子固定，然後掛在通風櫥裡，以允許清漆均勻地擴散並促進溶劑蒸發。然後將玻璃布在小型處理機(具有良好的通風能力)中在升高的溫度下烘烤足以去除溶劑並且產生合理的預浸料凝膠時間的一段時間，所以溫度和時間可以根據具體情況進行調整。烘烤之後，獲得了所期望的預浸料。

【0144】 將兩塊所得預浸料堆疊在一起，將頂部和底部表面的一半以35um的標準銅箔片覆蓋。然後將堆疊在200°C 在壓機中層壓1.0小時。然後對所得層壓板組合物進行測試以下表3所示的特性。

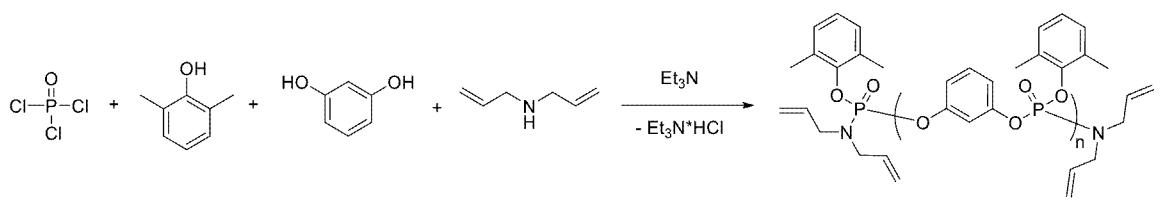
【0145】 表3表明，包括式Ia的化合物的組合物當用於層壓板時，在Tg、Td和Df之間提供了理想的平衡。

表 3

層壓板特性	比較實施例 1	比較實施例 2	發明實施例 2
Tg (°C，DSC)	151	113 (by TMA)	167/169
Td (°C，N ₂ 的 5% wt 損耗)	395	359	385
Df (1 GHz)	0.0046	0.0022	0.0030

【0146】 實施例4：式IIb的化合物的合成

【0147】 以下提供了式IIb的化合物的示例性合成。



【0148】 在N₂保護下，在具有機械攪拌的2 L燒瓶中，在0°C在2小時內將122g 2,6-二甲基苯酚、111.1g Et₃N和122g EtOAc的溶液緩慢添加入153.5g POCl₃和307g EtOAc的溶液中。之後，在室溫下攪拌反應混合物1 h。在0°C在1小時內緩慢添加77 g間苯二酚、155.54 g Et₃N和77 g EtOAc的溶液。之後，在室溫下攪拌反應混合物1 h。添加 61.1 g 二烯丙胺和66.8 g Et₃N的混合物。在室溫下攪拌反應混合物過夜。用400 mL水淬滅反應。有機相用150 mL稀釋的HCl洗滌一次，和100 mL水洗滌3次，並且在Na₂SO₄上乾燥。去除溶劑後，獲得300 g終產物。

【0149】 實施例5：式IIb的化合物的評估

【0150】 如以下表4描述的製備了包括式IIb的化合物的發明製劑。

表 4

配方	發明實施例 3 (3.3% P)	發明實施例 4 (3.3% P)	發明實施例 5 (4.7% P)	發明實施例 6 (6.0% P)
SA9000 (PPO)	53.3	80.0	60.0	40.0
TAIC	13.3	20.0	20.0	20.0
式 IIb 的化合物	33.4	50.0	70.0	95.0
過氧化二異丙苯/二 第三丁基過氧化物	3.0	4.5	4.5	3.0
填料	--	225	225	105

【0151】 測試以上表中顯示的發明實施例3在層壓板應用中的用途(用2116玻璃布)。

【0152】 通過將發明實施例3的製劑與甲乙酮溶劑(按重量計清漆組合物的50%)組合來製備清漆。向托盤中倒入約200克的清漆。將一塊2116玻璃布(約30 cm × 30 cm)浸入清漆中，然後用手拉住通過一對有間隙的輥以控制厚度。製備的玻璃布的一個邊緣用夾子固定，然後掛在通風櫥裡，以允許清漆均勻地擴散，並促進溶劑蒸發。然後將玻璃布在小型處理機(具有良好的通風能力)中在升高的溫度下烘烤足以去除溶劑並且產生合理的預浸料凝膠時間的一段時間，所以溫度和時間可以根據具體情況進行調整。烘烤之後，獲得所期望的預浸料。

【0153】 將六塊所得預浸料堆疊在一起，將頂部和底部表面的一半以35um的標準銅箔片覆蓋。然後將堆疊在200°C 在壓機中層壓1.0小時。然後對所得層壓板組合物測試以下表5所示的特性。

【0154】 表5顯示了對發明實施例3的製劑的層壓板性能評估(用2116玻璃布)的結果。該製劑實現了178 °C的相對高的Tg和在10GHz下0.0054的相對低的Df。

表 5

層壓板，6 ply @2116	發明實施例 3 (3.3% P)
Tg (°C，DSC)	178
Td (°C，N ₂ 的 5% wt 損耗)	373
UL94 等級	比 V-1 更差
Dk (1 GHz)	3.48
Df (1 GHz)	0.0028
Dk (10 GHz)	3.98
Df (10 GHz)	0.0055

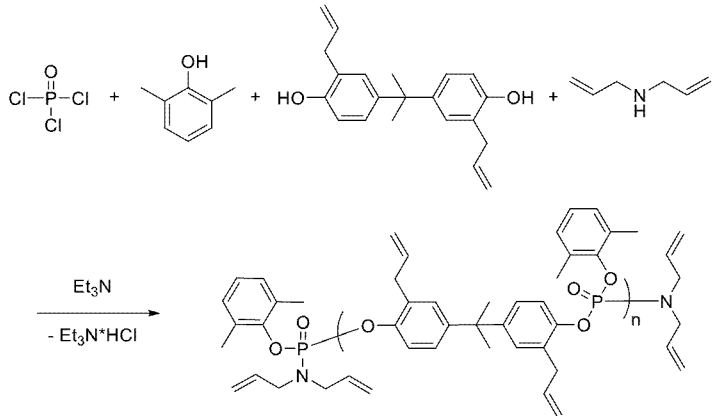
【0155】 以發明實施例3的製劑中3.3%總磷含量，層壓板的UL94阻燃等級比V-1更差。相信可以通過增加製劑中的填料充填來改善阻燃性。如發明實施例4中顯示的，以相同的3.3%磷含量和增加的填料充填，層壓板實現了V-1阻燃等級。具體地，以高填料充填和增加至6.0%的總磷含量，阻燃性實現了V-0等級。

表 6

層壓板，4 ply @7628	發明實施例 4 (3.3% P)	發明實施例 5 (4.7% P)	發明實施例 6 (6.0% P)
UL94 等級	V-1 (87 s)	V-1 (79 s)	臨界(marginal) V-0 (49 s)

【0156】 實施例6：式IIa的化合物的合成

【0157】 以下提供了式IIa的化合物的示例性合成。



【0158】 在N₂保護下，在具有機械攪拌的2 L燒瓶中，在0°C下在2小時內將122g 2,6-二甲基苯酚、111.1g Et₃N和122g EtOAc的溶液緩慢添加入153.5g POCl₃和307g EtOAc的溶液中。之後，在室溫下攪拌反應混合物1 h。在室溫下在2 h內緩慢添加215.90 g 二烯丙基雙酚A、155.54 g Et₃N和216 g EtOAc的溶液。之後，在70 °C加熱反應混合物1 h。添加61.1 g二烯丙胺和66.8 g Et₃N的混合物。在室溫下攪拌反應混合物過夜。用400 mL水淬滅反應。有機相用150 mL稀釋的HCl洗滌

一次，和100 mL水洗滌3次，並且在Na₂SO₄上乾燥。去除溶劑後，獲得400 g終產物。

【0159】 實施例7：式IIa的化合物的評估

【0160】 如以下表7描述的製備了包括式IIa的化合物的發明製劑。

表 7

配方	發明實施例 7 (3.3% P)
SA9000 (PPO)	80.0
TAIC	--
式 IIa 的化合物	70.0
過氧化二異丙苯/二第三丁基過氧化物	4.5
填料	--

【0161】 測試以上表中顯示的發明實施例7在層壓板應用中的用途(用2116玻璃布)。

【0162】 通過將發明實施例7的製劑與甲乙酮溶劑(按重量計清漆組合物的50%)組合來製備清漆。向托盤中倒入約400克的清漆。將一塊2116玻璃布(約30 cm × 30 cm)浸入清漆中，然後用手拉住通過一對有間隙的輥以控制厚度。製備的玻璃布的一個邊緣提供夾子固定，然後掛在通風櫥裡，以允許清漆均勻地擴散，並促進溶劑蒸發。然後將玻璃布在小型處理機(具有良好的通風能力)中在升高的溫度下烘烤足以去除溶劑並且產生合理的預浸料凝膠時間的一段時間，所以溫度和時間可以根據具體情況進行調整。烘烤之後，獲得所期望的預浸料。

【0163】 將六塊所得預浸料堆疊在一起，並且將頂部和底部表面的一半用35um的標準銅箔片覆蓋。然後將堆疊在200°C在壓機中層壓1.0小時。然後對所得層壓板組合物測試以下表8所示的特性。

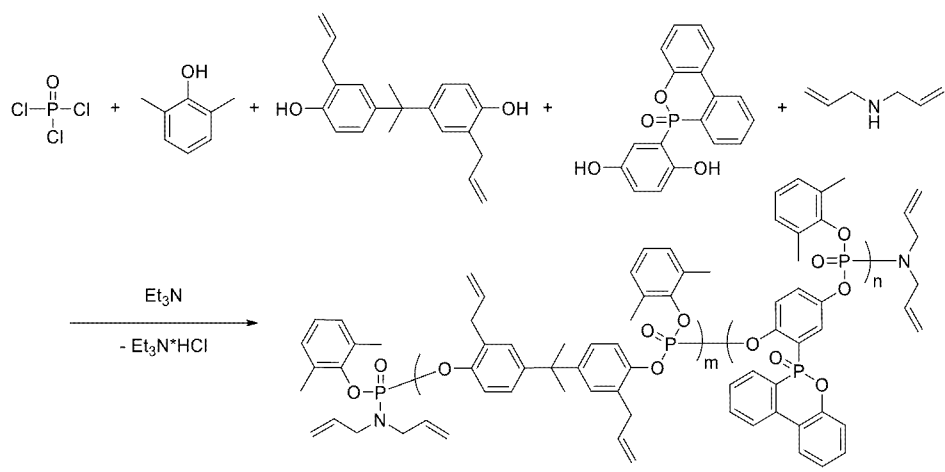
【0164】 該製劑實現了182 °C的高Tg和在10 GHz下0.0054的低Df。然而，阻燃性比V-1等級更差。

表 8

層壓板，6 ply @2116	發明實施例 7 (3.3% P)
Tg (°C，DSC)	182
Td (°C，N ₂ 的 5% wt 損耗)	380
UL94 等級	比 V-1 更差
Dk (1 GHz)	3.53
Df (1 GHz)	0.0028
Dk (10 GHz)	3.49
Df (10 GHz)	0.0054

【0165】 實施例8：式II的化合物的合成

【0166】 以下提供了式II的化合物的示例性合成。



【0167】 在N₂保護下，在具有機械攪拌的2 L燒瓶中，在0°C在40 min內將24.43 g 2,6-二甲基苯酚、22.24 g Et₃N和100 mL EtOAc的溶液緩慢添加入30.67 g POCl₃和50 mL EtOAc的溶液中。之後，再在室溫下攪拌反應混合物40 min。在室溫下在50 min內緩慢添加30.99 g 二烯丙基雙酚A、22.25 g Et₃N和50 mL EtOAc的

溶液。之後，在70 °C加熱反應混合物1 h。30 min內添加19.45 g DOPHQ、13.33 g Et₃N和100 mL NMP的熱溶液。之後，在70 °C下繼續加熱反應混合物1.5 h。添加8.02 g 二烯丙胺和9.03 g Et₃N的混合物。在室溫下攪拌反應混合物過夜。用200 mL水淬滅反應並且用300 mL EtOAc提取兩次。組合的有機相用150 mL稀釋的HCl洗滌一次，和150 mL水洗滌3次，並且在Na₂SO₄上乾燥。去除溶劑後，獲得83.74 g終產物。

【0168】 實施例9：式II的化合物的評估

【0169】 如以下表9中描述的製備了包括式II的化合物的發明製劑。

表 9

配方	發明實施例 8 (3.5% P)
SA9000 (PPO)	60.4
TAIC	--
式 II 的化合物	39.6
過氧化二異丙苯/過氧化二第三丁基	3.0
填料	--

【0170】 測試以上表中顯示的發明實施例8在層壓板應用中的用途(用2116玻璃布)。

【0171】 通過將發明實施例8的製劑與甲乙酮溶劑(按重量計清漆組合物的50%)組合來製備清漆。向托盤倒入約200克的清漆。將一塊2116玻璃布(約30 cm × 30 cm)浸入清漆中，然後用手拉住通過一對有間隙的輥以控制厚度。製備的玻璃布的一個邊緣通過夾子固定，然後掛在通風櫥裡，以允許清漆均勻地擴散，並促進溶劑蒸發。然後將玻璃布在小型處理機(具有良好的通風能力)中在升高的溫

度下烘烤足以去除溶劑並且產生合理的預浸料凝膠時間的一段時間，所以溫度和時間可以根據具體情況進行調整。烘烤之後，獲得所期望的預浸料。

【0172】 將六塊所得預浸料堆疊在一起，並且將頂部和底部表面的一半用 35um 的標準銅箔片覆蓋。然後將堆疊在 200°C 在壓機中層壓 1.0 小時。然後對所得層壓板組合物測試以下表 5 所示的特性。

【0173】 與發明實施例 7 相比，該製劑實現了更好的阻燃性，幾乎接近 V-0 (50 s)。層壓板也具有 169 °C 的相對高的 Tg，而在 10 GHz 的 0.0068 的 Df 比發明實施例 7 更差。

表 10

層壓板，6 ply @2116	發明實施例 8 (3.5% P)
Tg (°C，DSC)	169
Td (°C，N ₂ 的 5% wt 損耗)	344
UL94 等級	V-1 (55 s)
Dk (1 GHz)	3.51
Df (1 GHz)	0.0040
Dk (10 GHz)	3.57
Df (10 GHz)	0.0068

【0174】 當引入本公開的要素或其較佳實施方式時，冠詞「一個/一種」(a)、「一個/一種」(an)、「該」和「所述」代表有一個或多個要素。專有名詞「包括/包含」(comprising)、「包括/包含」(including)和「具有」意在包含，並且代表可能存在除所列元素之外的另外元素。

【0175】 鑒於以上情況，將看出，本公開的幾個目標已經實現，並且取得了其他有利的結果。

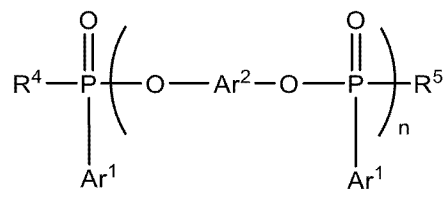
【0176】 由於在不偏離本公開的範圍的情況下可以對以上產品和方法進行各種改變，其目的是以上描述中含有的所有事項應被解釋為說明性的，而不是限制性的。

【符號說明】

【0177】 無

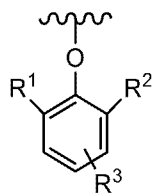
【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種式A的化合物，



式A，

其中每個Ar¹獨立地為結構(1)的部分；

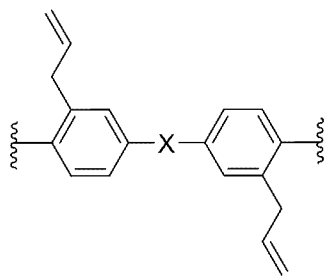


(1)，

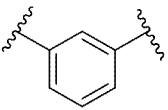
R¹、R²和R³各自獨立地選自由氫、烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基和羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

R⁴和R⁵各自獨立地為包括至少一個C=C雙鍵的部分；

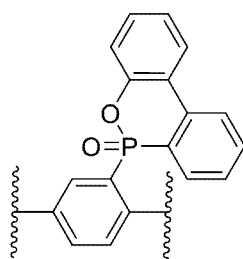
每個Ar²獨立地選自由結構(4)、結構(5)、結構(6)、結構(7)、結構(8)和結構(9)所組成群組；



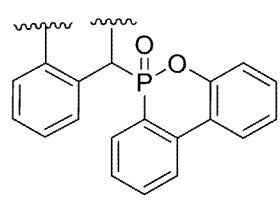
(4)、



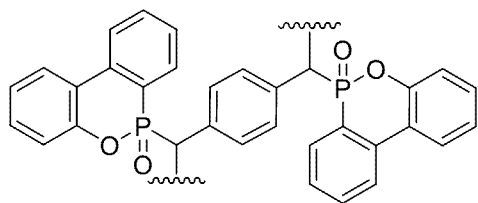
(5)、



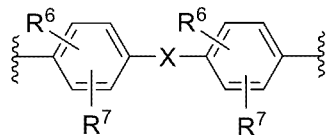
(6)、



(7)、



(8)、



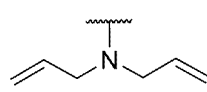
(9)、

每個X獨立地選自由-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-S-、-SO₂-、-O-和-CO-所組成群組；

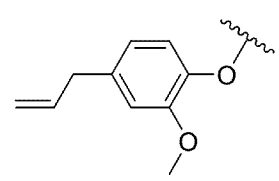
R⁶和R⁷各自獨立地選自由氫和烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基和羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

並且n是大於或等於1的整數。

【請求項2】 如請求項1所述的化合物，其中R⁴和R⁵各自獨立地選自由結構(2)和結構(3)下述所組成群組：

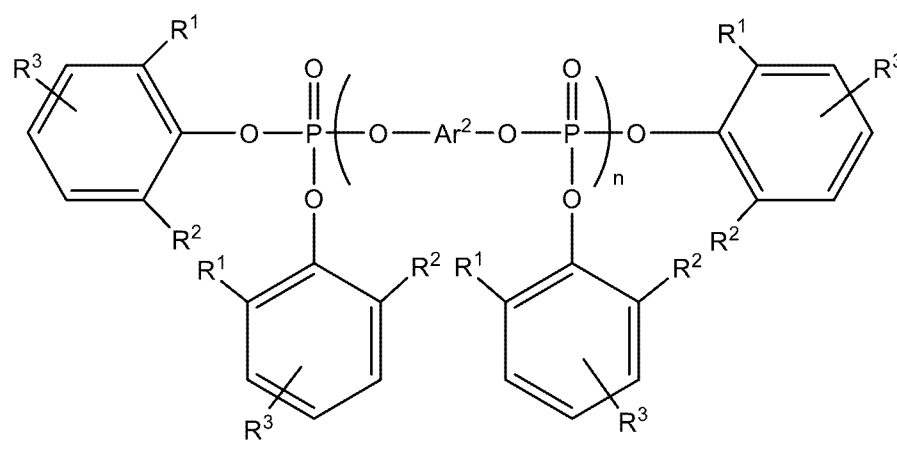


(2)、



(3)。

【請求項3】 一種式I的化合物，



式I，

其中R¹、R²和R³各自獨立地選自由氫、烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基、羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

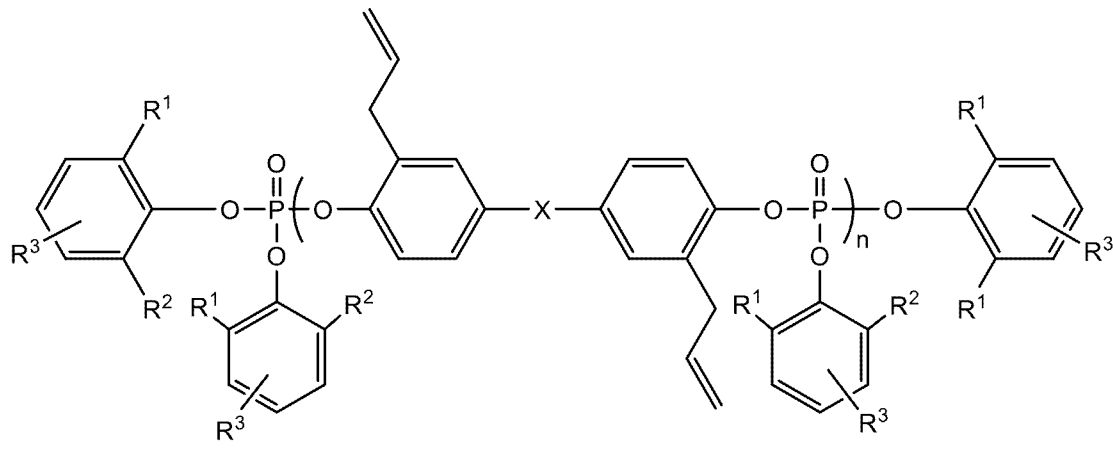
每個Ar²是包括至少一個C=C雙鍵的部分；

每個X獨立地選自由-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-S-、-SO₂-、-O-和-CO-所組成群組；

R⁶和R⁷各自獨立地選自由氫和烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基和羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

並且n是大於或等於1的整數。

【請求項4】 如請求項3所述的化合物，其中化合物具有式Ia，



式Ia，

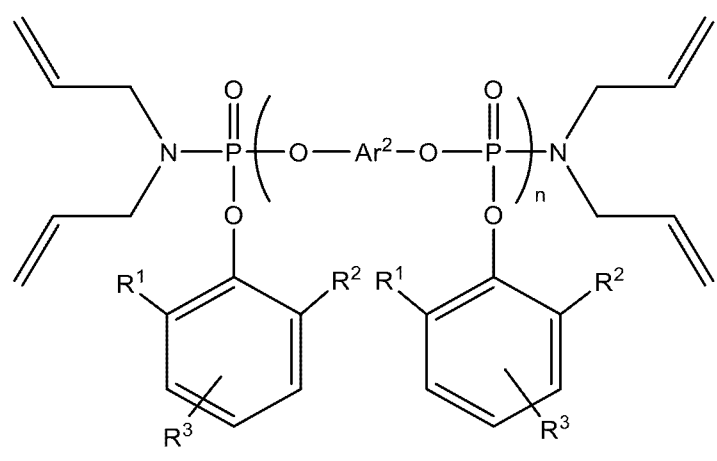
其中R¹、R²和R³各自獨立地選自由氫、烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基、羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

X選自由-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-S-、-SO₂-、-O-和-CO-所組成群組；

並且n是大於或等於1的整數。

【請求項5】 如請求項4所述的化合物，其中X選自由-CH₂-和-C(CH₃)₂-所組成群組。

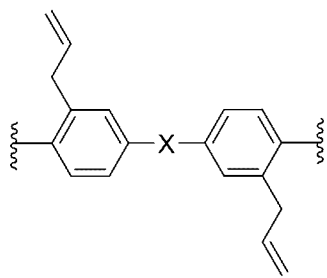
【請求項6】 一種式II的化合物，



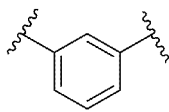
式II，

其中R¹、R²和R³各自獨立地選自由氫、烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基、羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

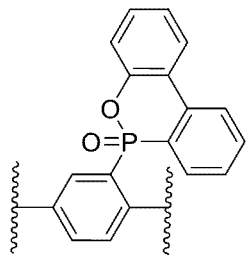
每個Ar²獨立地選自由結構(4)、結構(5)、結構(6)、結構(7)、結構(8)和結構(9)所組成群組；



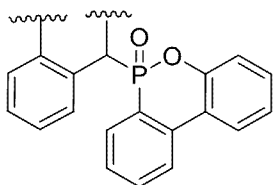
(4)、



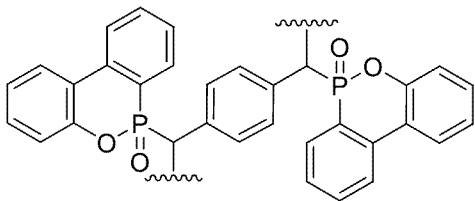
(5)、



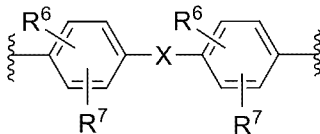
(6)、



(7)、



(8)、



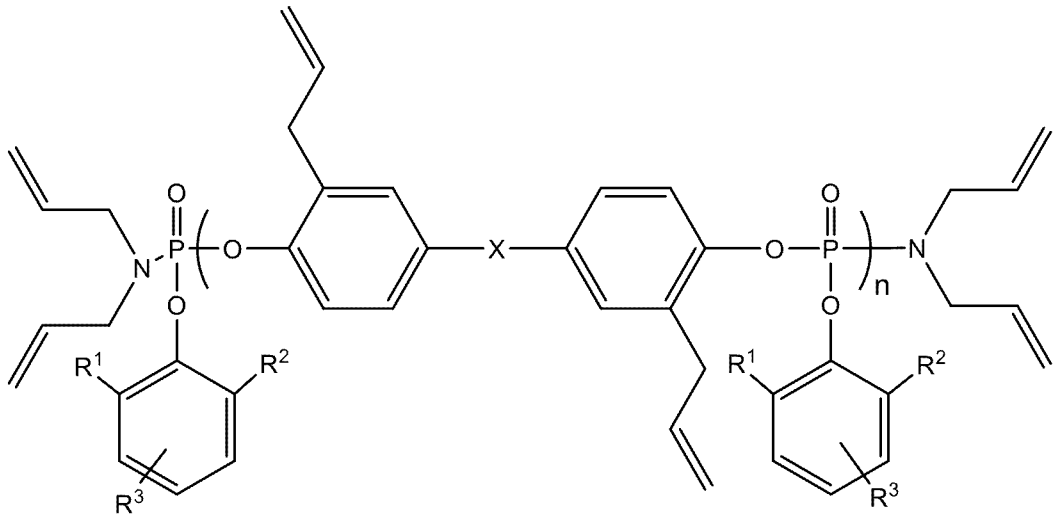
(9)、

每個X獨立地選自由-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-S-、-SO₂-、-O-和-CO-所組成群組；

R^6 和 R^7 各自獨立地選自由氫和烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基、羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

並且 n 是大於或等於1的整數。

【請求項7】 如請求項6所述的化合物，其中化合物具有式IIa，



式IIa，

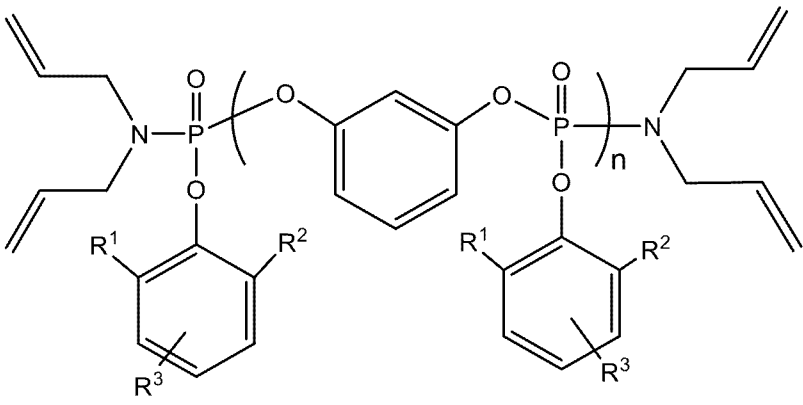
其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自獨立地選自由氫、烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基、羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

X 選自由 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 和 $-CO-$ 所組成群組；

並且 n 是大於或等於1的整數。

【請求項8】 如請求項7所述的化合物，其中 X 選自由 $-CH_2-$ 和 $-C(CH_3)_2-$ 所組成群組。

【請求項9】 如請求項6所述的化合物，其中化合物具有式IIb，

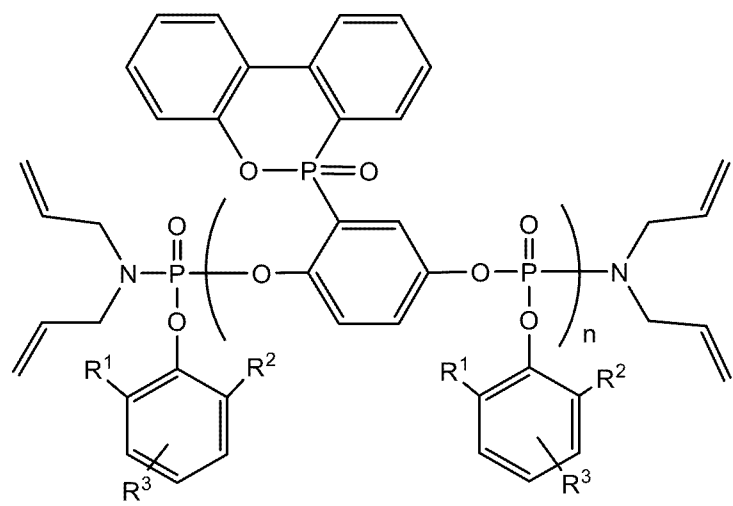


式IIb，

其中R¹、R²和R³各自獨立地選自由氫、烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基、羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

並且n是大於或等於1的整數。

【請求項10】 如請求項6所述的化合物，其中化合物是式IIc的化合物，

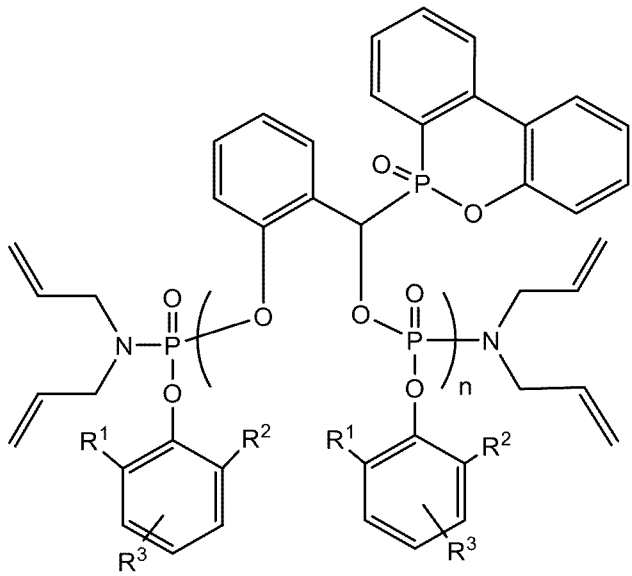


式IIc，

其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自獨立地選自由氫、烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基、羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

並且 n 是大於或等於1的整數。

【請求項11】 如請求項6所述的化合物，其中化合物具有式IIId，

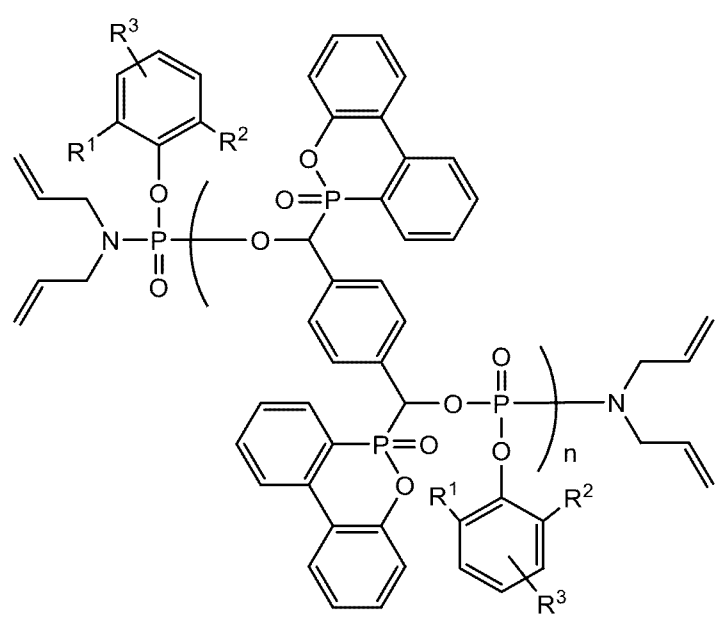


式IIId，

其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自獨立地選自由氫、烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基、羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

並且 n 是大於或等於1的整數。

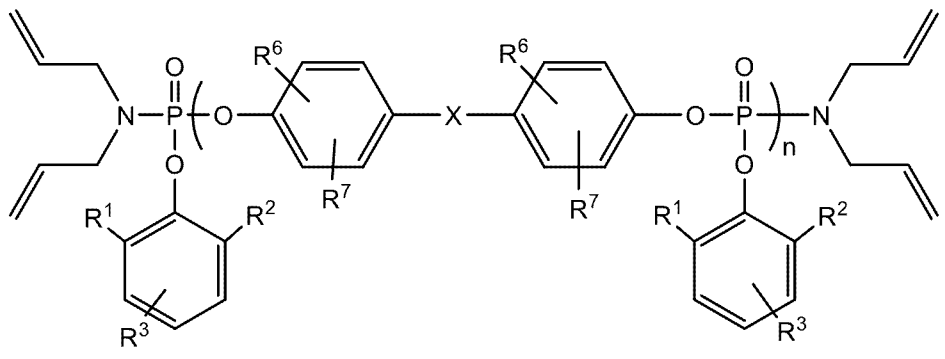
【請求項12】 如請求項6所述的化合物，其中化合物具有式IIe，



式IIe，

其中R¹、R²和R³各自獨立地選自由氫、烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基、羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；
並且n是大於或等於1的整數。

【請求項13】 如請求項6所述的化合物，其中化合物具有式IIf，



式IIf，

其中R¹、R²和R³各自獨立地選自由氫、烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基、羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

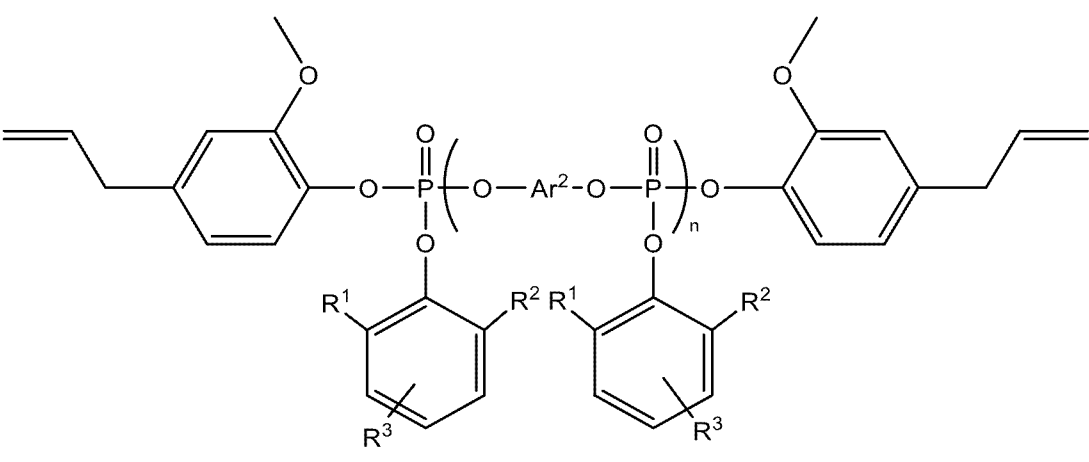
每個X獨立地選自由-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-S-、-SO₂-、-O-和-CO-所組成群組；

R⁶和R⁷各自獨立地選自由氫和烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基、羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

並且n是大於或等於1的整數。

【請求項14】 如請求項13所述的化合物，其中X選自由-CH₂-和-C(CH₃)₂-所組成群組。

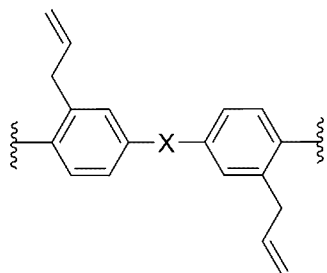
【請求項15】 一種式III的化合物，



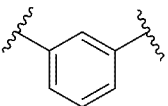
式III，

其中R¹、R²和R³各自獨立地選自由氫、烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基、羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

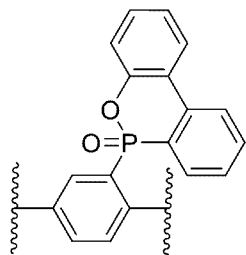
每個Ar²獨立地選自由結構(4)、結構(5)、結構(6)、結構(7)、結構(8)和結構(9)所組成群組；



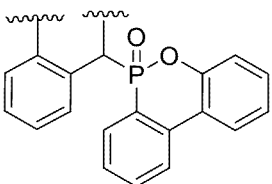
(4)、



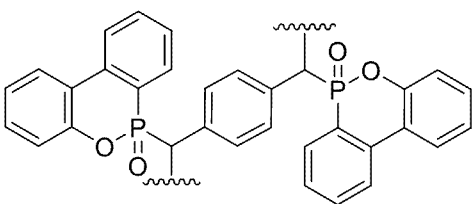
(5)、



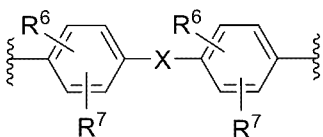
(6)、



(7)、



(8)、



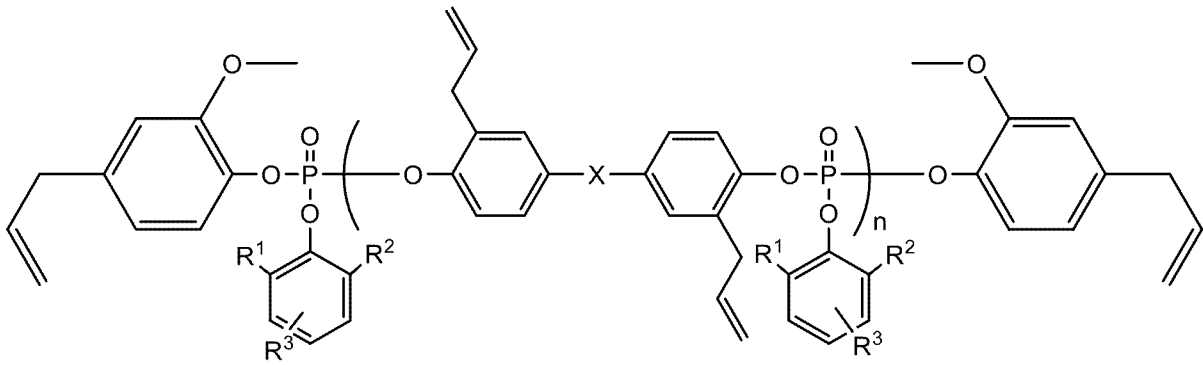
(9)、

每個X獨立地選自由-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-S-、-SO₂-、-O-和-CO-所組成群組；

R⁶和R⁷各自獨立地選自由氫和烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基、羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

並且n是大於或等於1的整數。

【請求項16】 如請求項15所述的化合物，其中化合物具有式IIIa，



式IIIa，

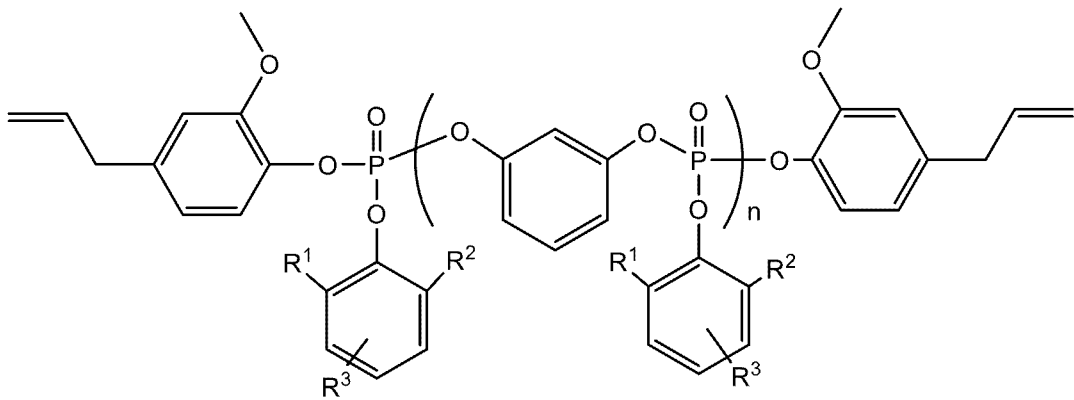
其中R¹、R²和R³各自獨立地選自由氫、烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基、羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

X選自由-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-S-、-SO₂-、-O-和-CO-所組成群組；

並且n是大於或等於1的整數。

【請求項17】 如請求項16所述的化合物，其中X選自由-CH₂-和-C(CH₃)₂-所組成群組。

【請求項18】 如請求項15所述的化合物，其中化合物具有式IIIb，

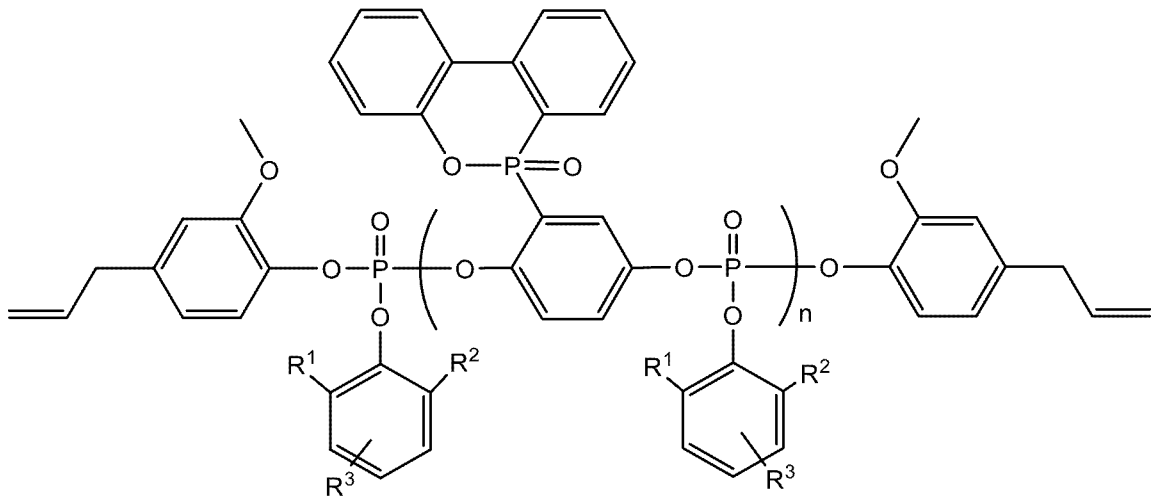


式IIIb，

其中R¹、R²和R³各自獨立地選自由氫、烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基、羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

並且n是大於或等於1的整數。

【請求項19】 如請求項15所述的化合物，其中化合物具有式IIIc，

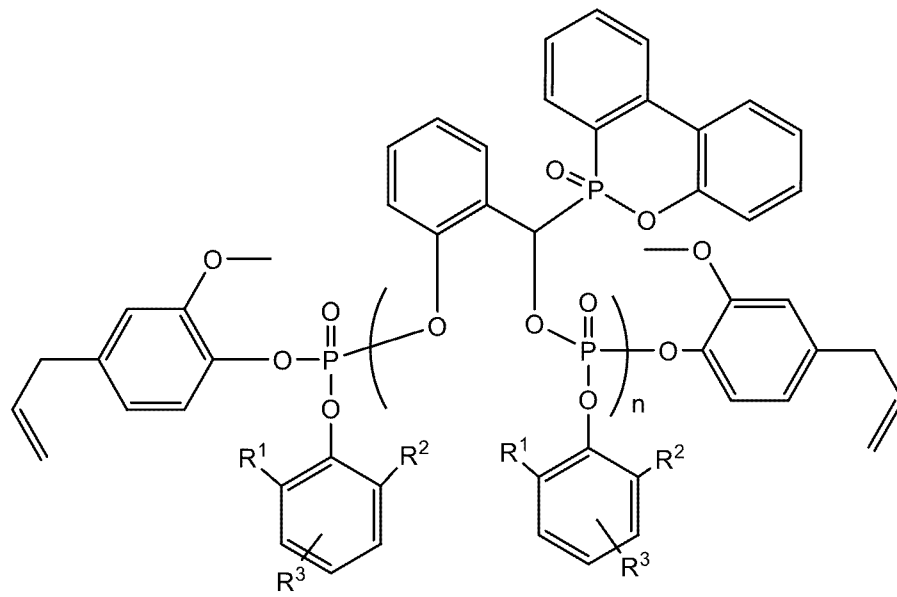


式IIIc，

其中R¹、R²和R³各自獨立地選自由氫、烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基、羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

並且n是大於或等於1的整數。

【請求項20】 如請求項15所述的化合物，其中化合物具有式III_d，

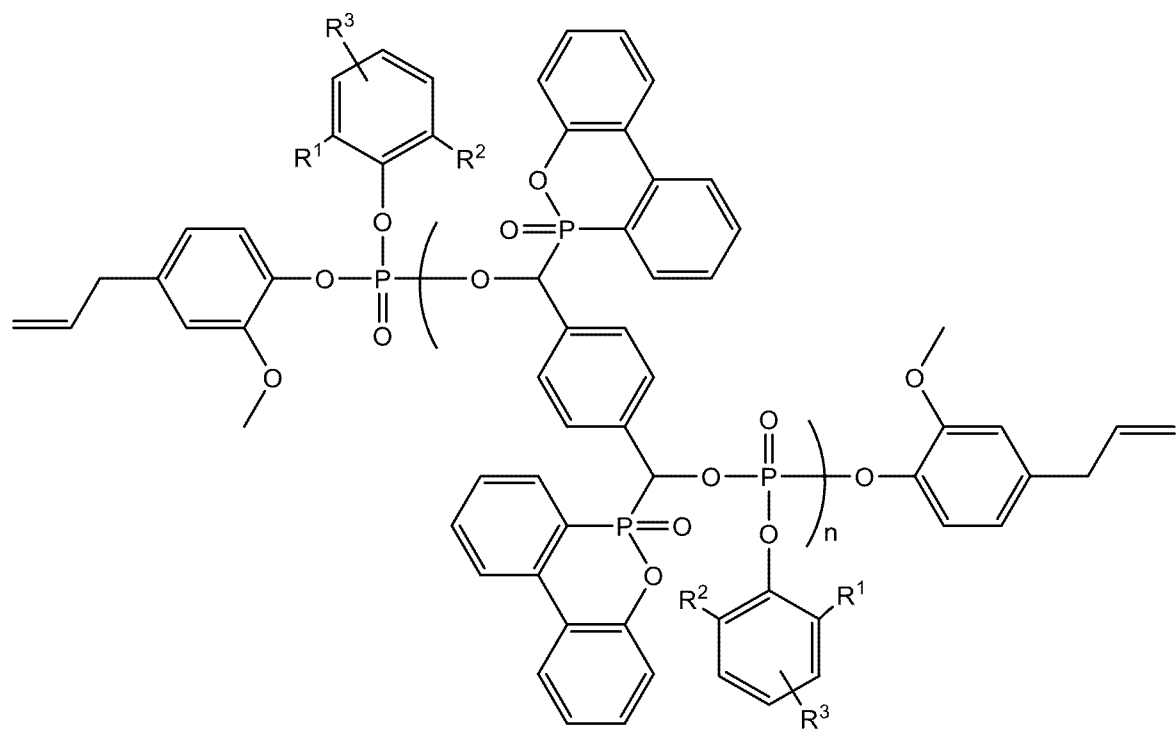


式III_d，

其中R¹、R²和R³各自獨立地選自由氫、烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基、羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

並且n是大於或等於1的整數。

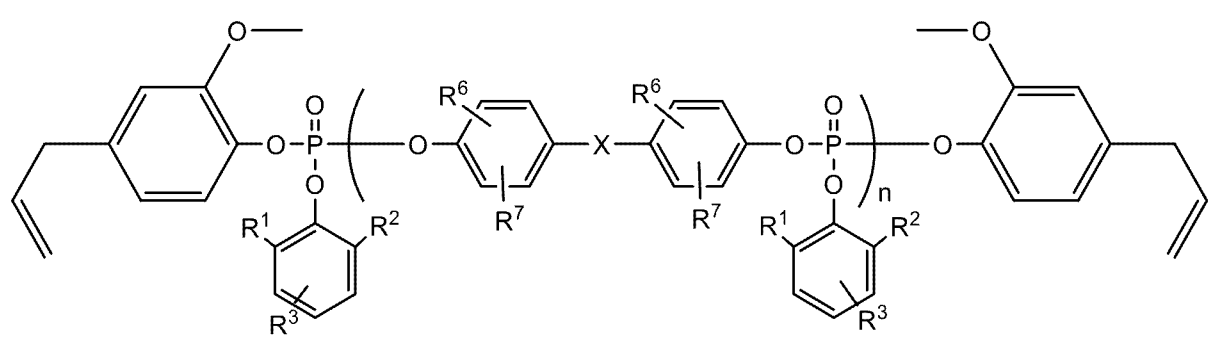
【請求項21】 如請求項15所述的化合物，其中化合物具有式III_e，



式IIIe，

其中R¹、R²和R³各自獨立地選自由氫、烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基、羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；
並且n是大於或等於1的整數。

【請求項22】 如請求項15所述的化合物，其中化合物具有式III f，



式III f

其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自獨立地選自由氫、烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基和羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

每個X獨立地選自由 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 和 $-CO-$ 所組成群組；

R^6 和 R^7 各自獨立地選自由氫和烷基、芳基、烷氧基和芳氧基所組成群組，其每個可任選地獨立地用選自由甲基、乙基、甲氧基、羧基所組成群組的一個或多個取代基取代；

並且n是大於或等於1的整數。

【請求項23】 如請求項22所述的化合物，其中X選自由 $-CH_2-$ 和 $-C(CH_3)_2-$ 所組成群組。

【請求項24】 如請求項1至23中任一項所述的化合物，其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自獨立地選自由氫和 C_1-C_6 烷基所組成群組。

【請求項25】 如請求項24所述的化合物，其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自獨立地選自由氫和甲基所組成群組。

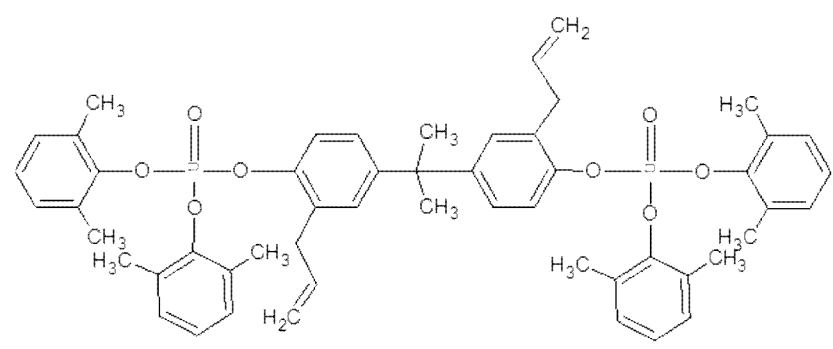
【請求項26】 如請求項24所述的化合物，其中 R^3 是氫。

【請求項27】 如請求項1至23中任一項所述的化合物，其中n是1至10的整數。

【請求項28】 如請求項27所述的化合物，其中n是1。

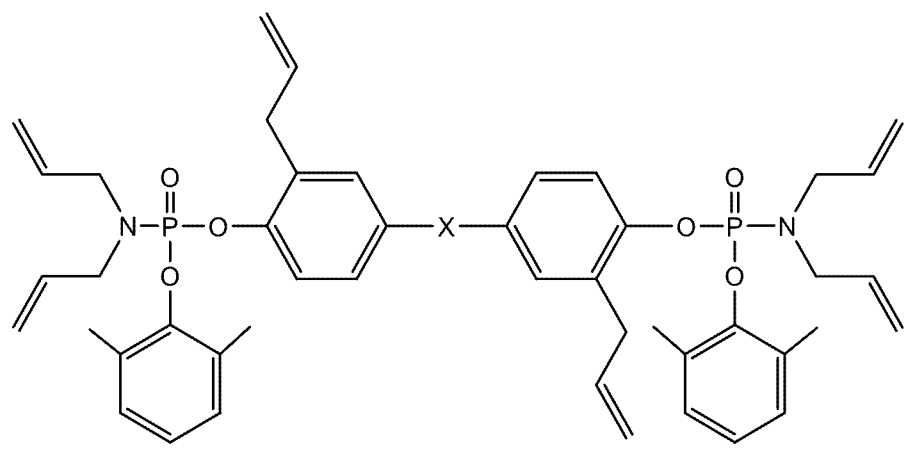
【請求項29】 一種化合物，其選自由以下所組成群組：

式Ia-i：



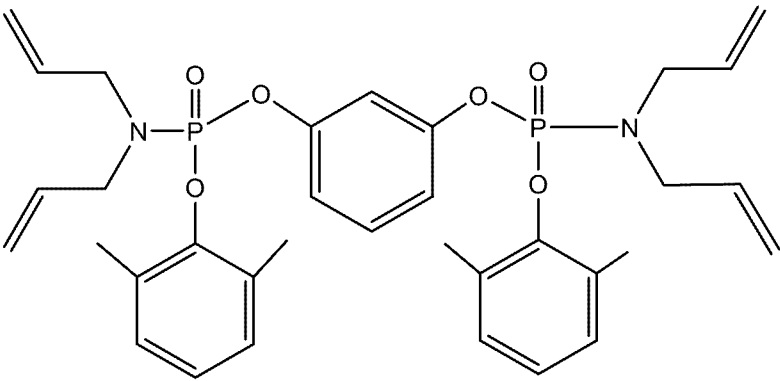
式Ia-i；

式IIa-i：



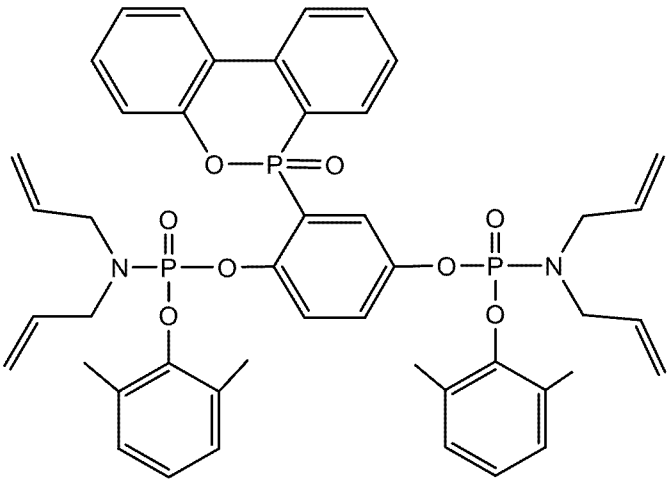
式IIa-i；

式IIb-i：



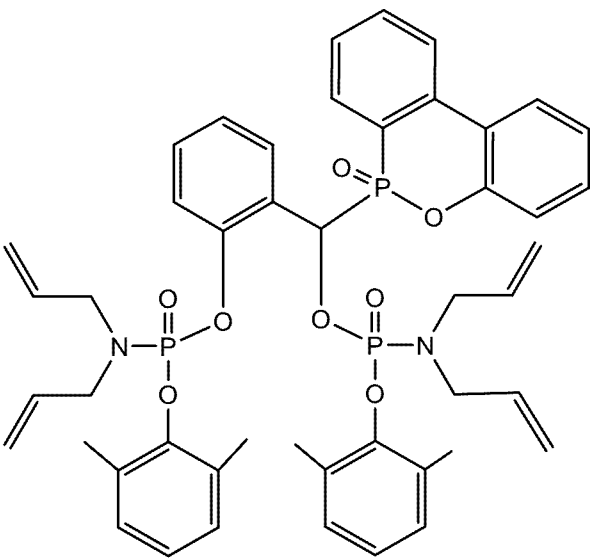
式IIb-i；

式IIc-i：



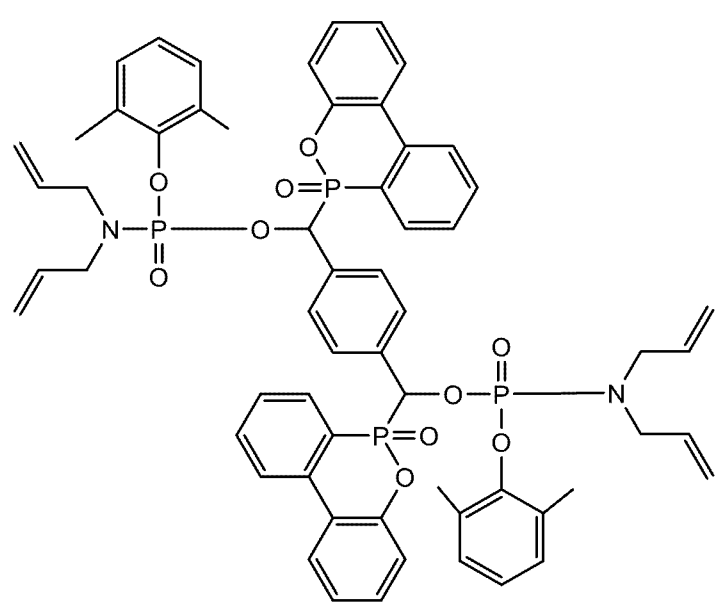
式IIc-i；

式IId-i：



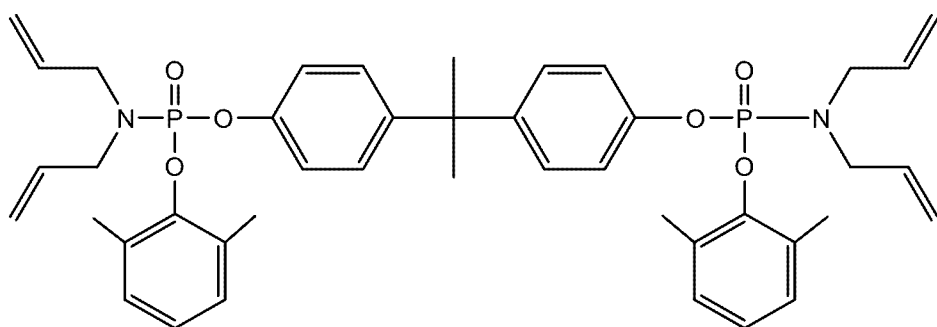
式IId-i；

式IIe-i :



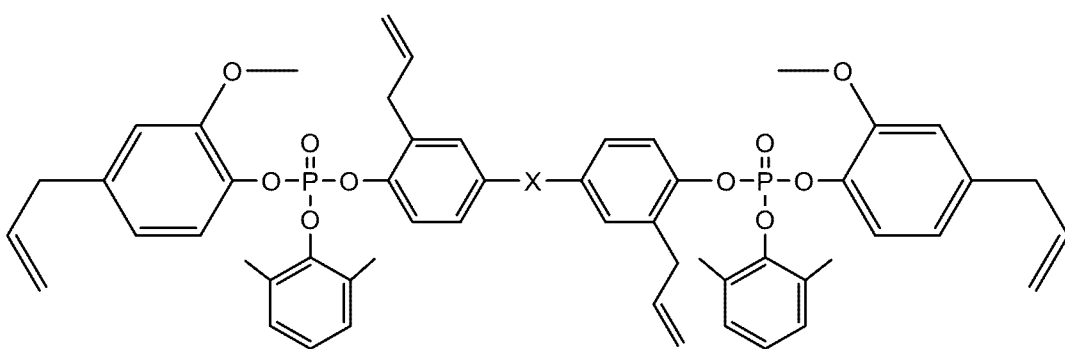
式IIe-i ;

式IIf-i :



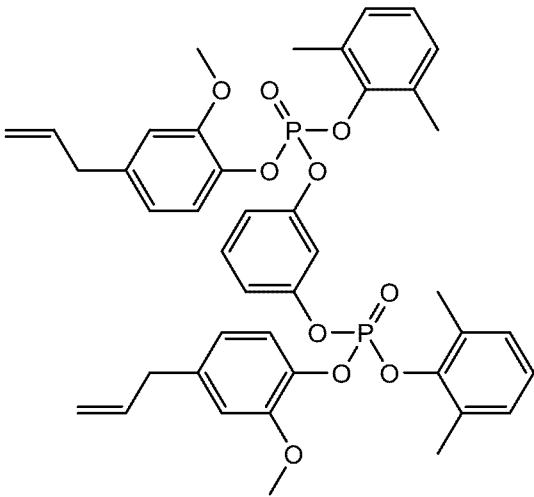
式IIf-i ;

式IIIa-i :



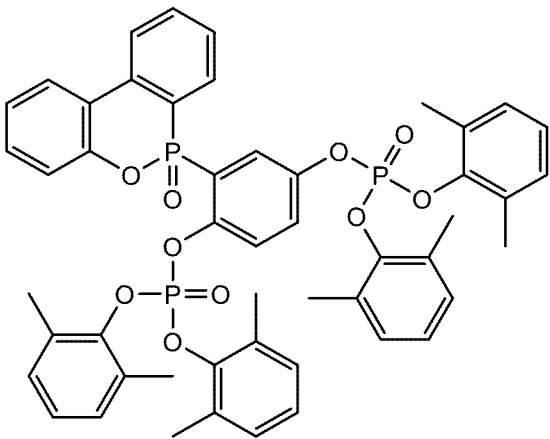
式IIIa-i ;

式IIIb-i :



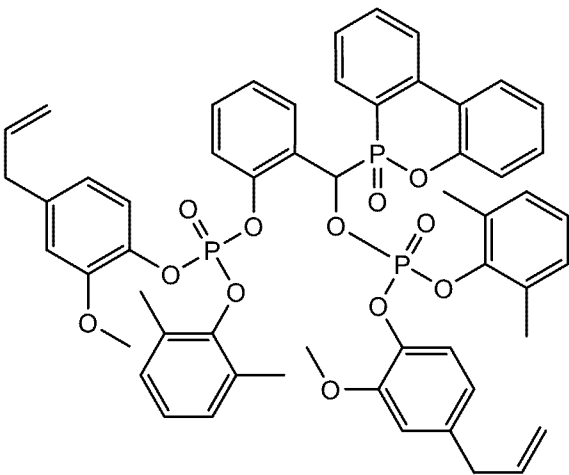
式IIIb-i；

式IIIc-i：



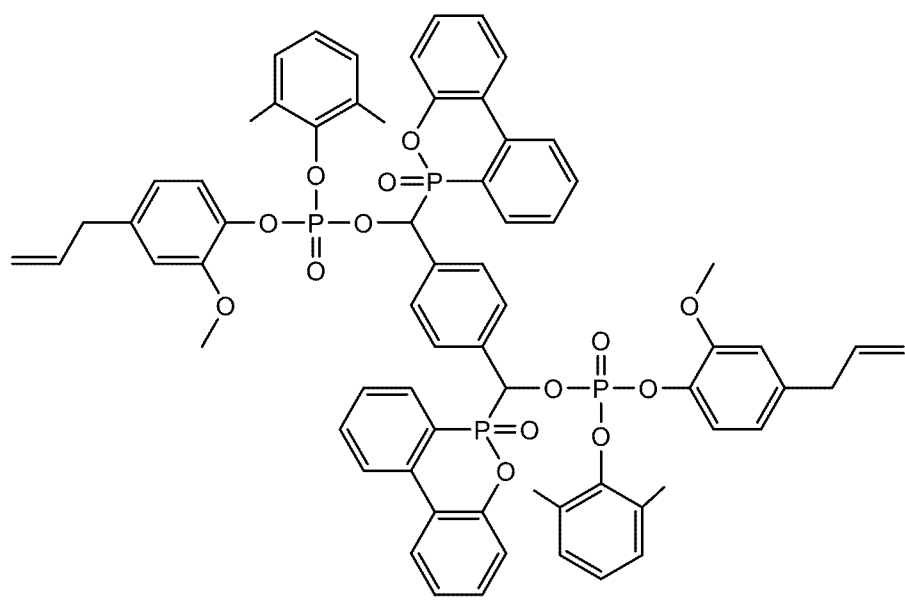
式IIIc-i；

式IIId-i：



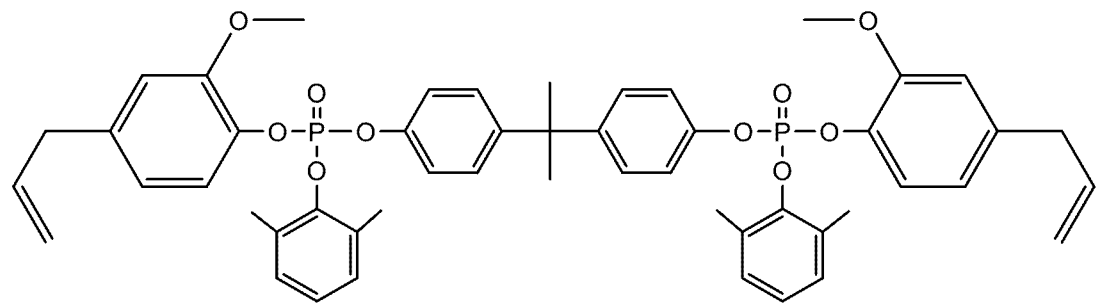
式IIId-i；

式IIIe-I：



式IIIe-i；

和式IIIf-I：



式IIIf-i。

【請求項30】 一種可固化的不飽和樹脂組合物，其包括請求項1至23或29中任一項所述的化合物和至少一種不飽和樹脂。

【請求項31】 一種固化的不飽和樹脂組合物，其包括請求項1至23或29中任一項所述的化合物和至少一種固化的不飽和樹脂。

【請求項32】 一種印刷電路板，其包括請求項31的固化的不飽和樹脂組合物。