

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08G 59/14

H05K 1/03

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 94191472.0

[45]授权公告日 2000 年 4 月 12 日

[11]授权公告号 CN 1051325C

[22]申请日 1994.3.10 [24]颁证日 2000.1.22

[21]申请号 94191472.0

[30]优先权

[32]1993.3.15 [33]DE [31]P4308185.1

[32]1994.2.16 [33]DE [31]P4404906.4

[86]国际申请 PCT/EP94/00748 1994.3.10

[87]国际公布 WO94/21704 德 1994.9.29

[85]进入国家阶段日期 1995.9.15

[73]专利权人 西门子公司

地址 联邦德国慕尼黑

共同专利权人 赫彻斯特股份公司

[72]发明人 W·V·根特兹科 J·胡博

H·卡皮特萨 W·罗格勒

H·J·克莱纳

U·施奥纳斯格鲁博

[56]参考文献

US4267125 1981.5.12 CO7F9/30

US4952646 1990.8.28 CO8G59/40

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 陈季壮

审查员 高胜华

权利要求书 6 页 说明书 21 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 磷改性的环氧树脂及其制备方法和应用

[57]摘要

本发明涉及具有环氧值为 0 至 1 摩尔/100 克的磷改性环氧树脂,包括由下列化合物衍生的结构单元;(A)每分子具有至少两个环氧基的聚环氧化物,和 (B)次磷酸酐和/或磷酸酐。本发明还提供了制备这种磷改性环氧树脂的方法并提供了这些树脂在生产模压件、涂料或层压制件方面的应用。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1.一种具有环氧值为 0.02 至 1 摩尔/100 克的可固化磷改性环氧树脂，包括由下列化合物衍生的结构单元

(A) 每分子具有至少两个环氧基的聚环氧化物，

和

(B) 次膦酸酐和/或膦酸酐。

2.根据权利要求 1 的磷改性环氧树脂，其中以该树脂为基准，磷含量为 0.5 - 13 % (以重量计)。

3.根据权利要求 1 或 2 的磷改性环氧树脂，该树脂每分子平均含至少一个环氧基。

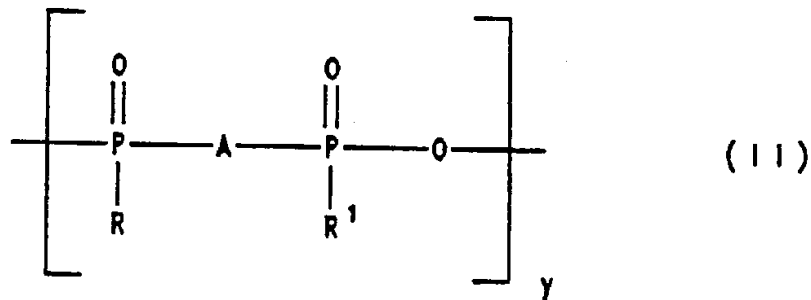
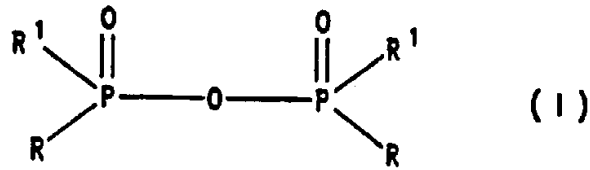
4.一种根据权利要求 1 或 2 的磷改性环氧树脂，其中该树脂的平均分子量 M_n 具有 200 - 5000 的值。

5.一种根据权利要求 1 或 2 的磷改性环氧树脂，其中结构单元 (A) 平均分子量 M_n 为 150 - 4000。

6.一种根据权利要求 1 或 2 的磷改性环氧树脂，其中结构单元 (A) 由每分子具有 2 - 6 环氧基的聚环氧化物衍生的。

7.一种根据权利要求 6 的磷改性环氧树脂，其中结构单元 (A) 由基于多元酚、这些酚的氢化产物，和/或酚醛清漆的聚缩水甘油醚衍生。

8.一种根据权利要求 1 或 2 的磷改性环氧树脂，其中结构单元 (B) 是由式 (I) 和/或式 (II) 的次膦酸酐衍生的



式中

R 和 R¹ 各自独立为具有 1 - 20 个碳原子的烃基,

A 是具有 1 - 10 个碳原子的二价烃基, 和

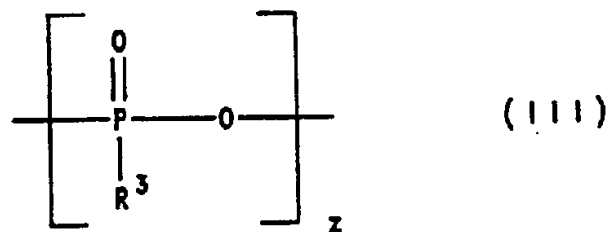
y 是至少为 1 的整数。

9. 一种根据权利要求 8 的磷改性环氧树脂, 其中 R 和 R¹ 独立地为有 1 - 6 个碳原子的烃基,

A 是 1 - 6 个碳原子的二价烃基, 和

y 是 1 - 100。

10. 根据权利要求 1 或 2 的磷改性环氧树脂, 其中结构单元 (B) 是由式 (III) 的磷酸酐衍生的

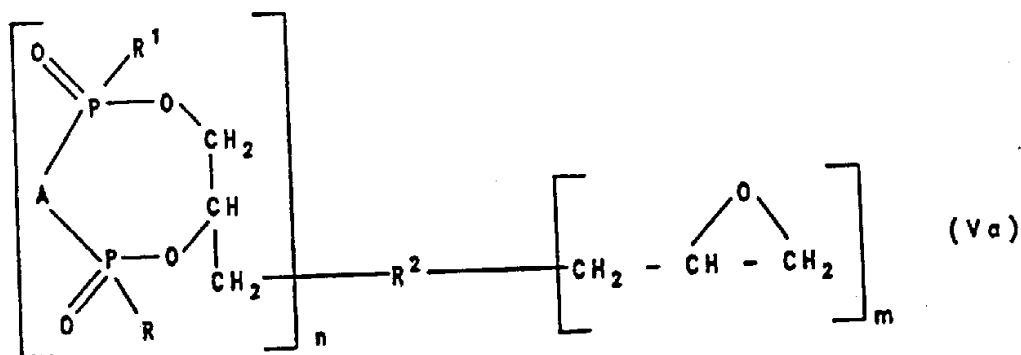
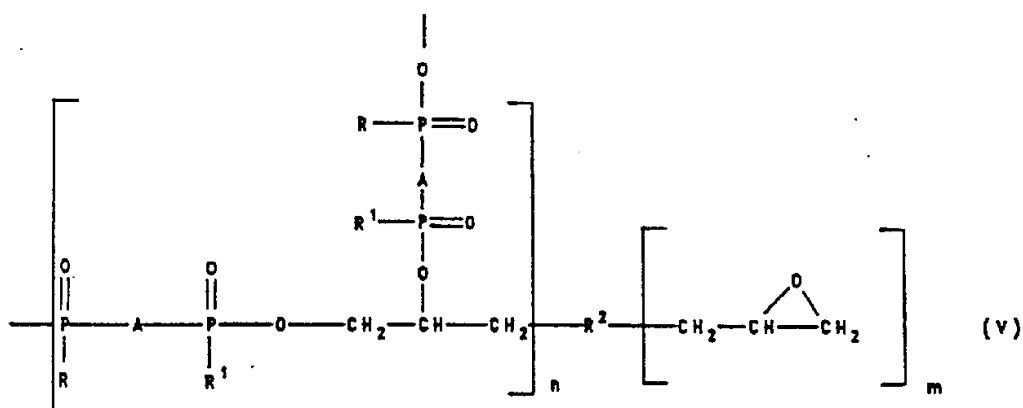
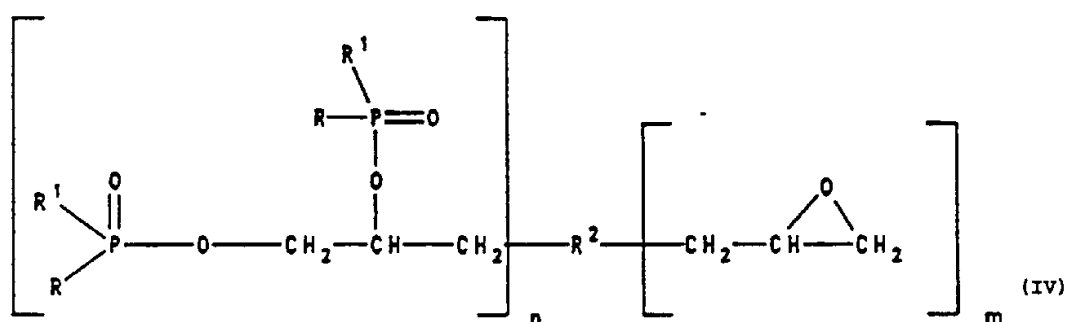


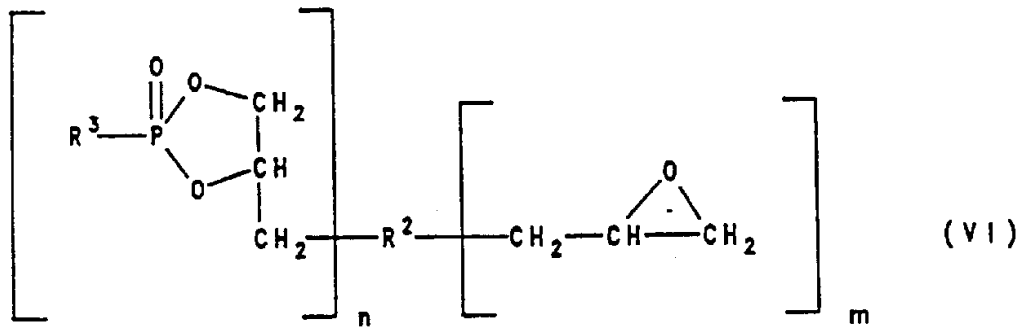
式中 R^3 与式 (I) 和 (II) 中 R/R^1 的定义相同, 且 z 至少为 3.

11. 根据权利要求 10 的磷改性环氧树脂, 其中 $z = 3 - 100$.

12. 根据权利要求 8 的磷改性环氧树脂, 其中结构单元 (B) 是附加地由权利要求 10 中的式 (III) 的磷酸酐衍生的.

13. 一种根据权利要求 1 或 2 的磷改性环氧树脂, 该树脂基本上具有式 (IV)、(V) 和/或 (VI) 的结构





式中

R 、 R^1 和 R^3 与上述式 (I) - (III) 的定义相同;

R^2 是没有缩水甘油基的聚环氧化物的基团;

$n = 1 - 5$ 的整数;

$m = 1 - 5$ 的整数, $n + m$ 之和必须为 $2 - 6$ 的整数。

14. 一种根据权利要求 13 的磷改性环氧树脂, 该树脂基本上具有式 (VI) 的结构。

15. 一种制备根据权利要求 1 - 14 中任一项的磷改性环氧树脂的方法, 该方法包括将聚环氧化物 (A) 与次膦酸酐和/或膦酸酐 (B) 相互在惰性稀释剂中或在没有稀释剂/溶剂的情况下反应。

16. 根据权利要求 15 的方法, 其中该反应在温度 -20 至 130°C 下进行。

17. 根据权利要求 15 或 16 的方法, 其中聚环氧化物与次膦酸酐和/或膦酸酐的当量比为 $1:0.1$ 至 $1:0.8$ 。

18. 一种制备根据权利要求 1 - 14 中任一项的磷改性环氧树脂

的方法，其中结构单元（B）仅由膦酸单酯衍生，该方法包括在温度至少 80 °C 下，从包括衍生自下列化合物的结构单元的磷改性环氧化合物（IX）中脱醇

- （A）每分子具有至少两个环氧基的聚环氧化物，和
- （C）膦酸单酯。

19.根据权利要求 18 的方法，其中脱醇在温度为 80 - 250 °C 进行。

20.根据权利要求 19 的方法，其中脱醇在 100 - 150 °C 下进行。

21.根据权利要求 18 - 20 任一项的方法，其中脱醇在减压下进行。

22.根据权利要求 21 的方法，其中脱醇在压力 $1.33 \times 10^4 - 13.3$ 帕下进行。

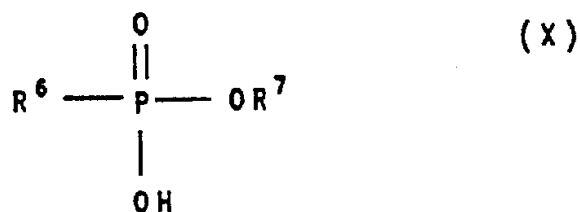
23.根据权利要求 18 的方法，其中磷改性环氧树脂（IX）的磷含量以该树脂为基准为 0.5 - 13 %（以重量计）。

24.根据权利要求 18 的方法，其中磷改性环氧树脂（IX）的环氧值为 0.02 - 1 摩尔/100 克。

25.根据权利要求 18 的方法，其中磷改性环氧树脂（IX）的平均分子量 M_n 具有 200 - 5000 的值。

26.根据权利要求 18 的方法，其中脱醇在酯基转移催化剂存在下进行。

27.根据权利要求 18 的方法，其中磷改性环氧树脂（IX）的结构单元（B）由式（X）的膦酸单酯衍生



其中

R^6 是 1 - 20 个碳原子的烃基, 和

R^7 是 1 - 10 个碳原子的烃基。

28. 根据权利要求 27 的方法, 其中 R^6 是 1 - 6 个碳原子的烃基和 R^7 是 1 - 4 个碳原子的烃基。

29. 根据权利要求 27 或 28 的方法, 其中 R^6 和 R^7 各自为烷基。

30. 根据权利要求 1 - 14 中任一项的磷改性环氧树脂或根据权利要求 15 - 29 中任一项的方法所得的磷改性环氧树脂用于生产模压件、涂料或层压制件, 优选用于电气工程。

31. 采用根据权利要求 1 - 14 中任一项的磷改性环氧树脂或根据权利要求 15 - 29 中任一项的方法所得的磷改性环氧树脂生产的模压件、涂料或层压制件。

说 明 书

磷改性的环氧树脂及其制备方法和应用

本发明涉及新型的含磷环氧树脂及其制备方法和应用。该新型的含磷环氧树脂除了具有抗燃性之外，还特别易于加工，因为它们尤其具有非常好的储藏稳定性。

目前，环氧树脂大规模地应用于制备具有高质量的热、机械以及电气特性的模压件和涂料，而且还可以生产层压制件。利用各种硬化剂例如羧酸酐、胺、酚或异氰酸酯，可以使低分子量的或低聚的起始组分反应生成高级的热固性材料。环氧树脂的另一个优点是它们的加工性能。在起始状态，它们是低分子量的或低聚的，且在加工温度下具有低粘度。因此，它们非常适宜于密封复杂的电气或电子元件，而且还适用于浸渍法。在适宜的反应加速剂存在下它们具有令人满意的适用期。它们还可以用常规的无机填料充填。

为了在万一失火或事故情况下人员能得到保护，连续运转的电气或电子器件能安全地保持一定时间，在电气工程中常常需要固化的环氧树脂材料具有抗燃性能。这意味着，固化的环氧树脂模压件必须具有自熄性，而且必须不使火势蔓延。详细的要求在应用于有关产品的标准中均作了规定。用于电子或电气工程的固化的环氧树脂必须首要地符合 *UL 94V* 的燃烧性试验要求。

关于使环氧树脂具有抗燃性的一些方法的综述，可以在文献中查到(例如，*Troitzsch, J., "International Plastics Flammability Handbook", 2nd edition, Carl Hanser Verlag, Munich, 1990;*

Yehaskel, A., "Fire and Flame Retardant Polymers", Noyes Data Corporation, New Jersey, USA, 1979).

目前,通常采用含卤素的,特别是含溴的芳族组分使环氧树脂具有抗燃性。上述树脂通常含有填料或玻璃纤维且通常含有作为增效剂的三氧化锑。这种树脂的问题在于,万一偶然碳化或燃烧会产生腐蚀,且在不利的环境下会产生生态学或毒物学上不安全的分解产物。因此,大量技术工作的精力都花费在采用焚化的安全处置上。

因此,非常需要一种能达到标准中要求的抗燃性而又不添加卤化组分的环氧树脂。

已发现了一种在树脂类基材中使用有机磷化合物实现抗燃性的有效方法。因此,已试验了采用基于磷酸脂类例如磷酸三苯酯的添加剂使环氧树脂改性(DE 1,287,312)。然而,这些化合物特别是在高温下往往从固化的材料中迁移到表面上,影响介电性且导致电腐蚀。

具有化学键合磷的环氧树脂可以通过将工业环氧树脂与各种磷酸的 $P-OH$ 基团反应而制得, $P-OH$ 基团被加成到环氧乙烷环上且同时引起部分环氧聚合。这样,就产生磷改性的环氧树脂,它仍然具有活性并且在固化时结合到网络中。

用磷酸、磷酸脂和焦磷酸二酯作为酸性交联剂交联环氧树脂的实施例在美国专利 US 2,541,027 中作了叙述。这里,首先制备了部分相应的反应产物,这些反应产物随后进行交联。这些反应产物的储藏性能不稳定。类似的产物事实上按催化剂的量用作环氧树脂固化的加速剂(法国专利 FR 2,008,402)。

用膦酸交联环氧树脂的研究也已公开(ZA 专利 6805283)。

美国专利 US 4,613,661 还公开了磷酸单酯和环氧树脂的反应产物,它仍含有自由环氧基且能用常规交联剂固化。这些产物对某些油漆和涂料系统是重要的。

因此,本发明的目的是提供磷改性的环氧树脂,该环氧树脂除了具有抗燃性之外,还具有高度的储藏稳定性,可以改变磷含量,其制备方法简单、便宜,而且还特别适用于通常要求填料含量高的电子和电气工程。

本发明提供了具有环氧值为 0 至约 1 摩尔/100 克的磷改性环氧树脂,它包括由下列化合物衍生的结构单元

(A) 每分子具有至少两个环氧基,优选末端环氧基的聚环氧化物,和

(B) 次膦酸酐和/或膦酸酐。

本发明还提供了制备这类磷改性环氧树脂的方法以及它们在生产成形物体、涂层和层压制件(复合材料)中的应用,而且可以提供这些制件本身。

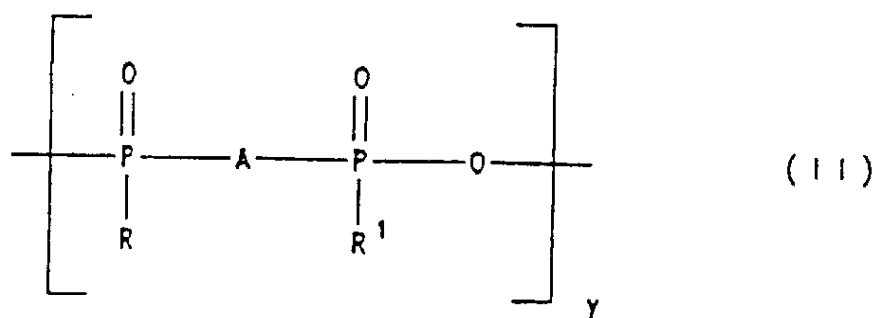
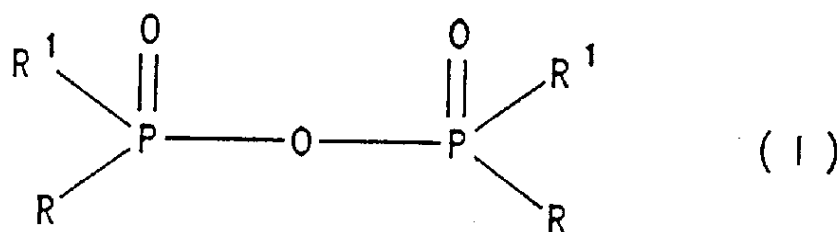
本发明的磷改性环氧树脂,取决于环氧树脂,通常具有磷含量为约 0.5—13%(以重量计),以该树脂为基准。磷含量可以按聚环氧化物与次膦酸酐/膦酸酐的摩尔比的需要确定。此外,采用的环氧树脂的官能度应符合每分子磷改性环氧树脂最好平均至少有一个环氧基的要求。

本发明的磷改性环氧树脂优选具有磷含量以树脂为基准为约 1—8%(以重量计),特别优选约 2—5%(以重量计)。它们优选可固化的且优选每分子平均含至少一个环氧基,特别优选 1—3 个环氧

基；因此，平均官能度优选至少为1，特别优选1—3。环氧值优选为约0.02—1摩尔/100克，特别优选约0.02—0.6摩尔/100克。此外，本发明的磷改性环氧树脂通常具有平均分子量 $\bar{M}_n$ （数均分子量；采用凝胶色谱法测定；聚苯乙烯标准）至多为约10,000，优选约200—5000，且特别优选约400—2000。

结构单元(A)的平均分子量 $\bar{M}_n$ （数均分子量；同样采用凝胶色谱法测定；聚苯乙烯标准）通常至多约为9000，且优选约150—4000，特别优选约300—1800；它们最好是由每分子平均具有2—6环氧基（官能度2—6）的聚环氧化物衍生的。这些聚环氧化物优选基于芳族胺的聚缩水甘油醚、多元酚、这些酚和/或酚醛清漆的氢化产物（参阅下文）。

结构单元(B)最好是式(I)和/或式(II)的次膦酸酐衍生的



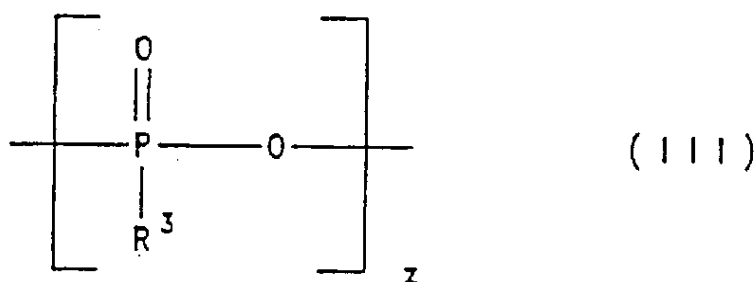
式中

R 和 R^1 各自独立为具有1—20个碳原子的烃基，优选1—10个碳

原子，它们可以具有脂族和/或芳族特性且可以被杂原子或杂原子基团间隔，优选饱和的或不饱和的、直链或支链的脂族基团，例如烷基、链烯基、环烷基，优选具有1—8个碳原子，特别优选1—6个碳原子，例如甲基、乙基、正和异丙基、正、异和叔丁基、各种戊基和己基，或芳基或芳烷基例如苯基或萘基，它是未取代的或优选被具有1—6个碳原子的1—3个烷基取代的，或例如在烷基中具有1—6个碳原子苯烷基，例如苄基；

A是具有1—10个碳原子的二价烃基，优选1—6个碳原子，且特别优选1—4个碳原子，它可以具有脂族和/或芳族特性且可以被杂原子或杂原子基团间隔，优选二价饱和的或不饱和的，直链或支链的脂族基团，且特别优选亚烷基例如亚甲基、亚丙基和类似的基团；Y是至少为1的整数，优选1—100，且特别优选1—30，在Y=1的情况下，优选具有至少2个碳原子桥基A。

此外，优选式(III)的膦酸酐衍生的结构单元(B)



式中 R^3 与式(I)和(II)中 R/R^1 的定义相同，且Z至少为3，优选3—100，特别优选20—60。除了这些结构单元之外，必要时也可以具有上述式(I)和/或(II)的由次膦酸酐衍生的结构单元。

根据本发明优选的实施方案，本发明的磷改性环氧树脂主要

$$\left[\begin{array}{c} R^1 \\ | \\ R-P(=O)-O-CH_2-CH-CH_2 \\ | \\ R^2-P(=O)(R^1)O- \\ | \\ R^3 \end{array} \right]_n - \left[CH_2-CH \begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \end{array} \right]_m \quad (IV)$$
$$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P} - \text{A} - \text{P} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \mid \qquad \qquad \mid \\ \text{R} \qquad \qquad \text{R}^1 \end{array} \right]_n \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R} - \text{P} = \text{O} \\ \mid \\ \text{A} \\ \mid \\ \text{R}^1 - \text{P} = \text{O} \\ \mid \\ \text{O} \\ \mid \\ \text{CH} \end{array} \right]_m \left[\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \right]_p \quad (\text{V})$$
$$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P} - \text{O} - \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{A} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} - \text{O} - \text{CH}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{R}^1 \\ \\ \\ \\ \\ \text{R} \end{array} \right]_n - \text{R}^2 - \left[\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \right]_m \quad (\text{Va})$$
$$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}^1 - \text{P} - \text{O} - \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{CH} \\ \quad \quad \quad \mid \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2 \end{array} \right]_n - \text{R}^2 - \left[\text{CH}_2 - \text{CH} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \quad \quad \quad \end{array} \text{CH}_2 \right]_m \quad (\text{VI})$$

式中

R 、 R^1 和 R^3 与上述式(I)–(III)的定义相同;

R^2 是没有缩水甘油基的聚环氧化物的基团;

$n=1-5$ 的整数, 优选 1–3;

$m=1-5$ 的整数, 优选 1–3, $n+m$ 之和必须为 2–6 的整数, 优选 2–4。

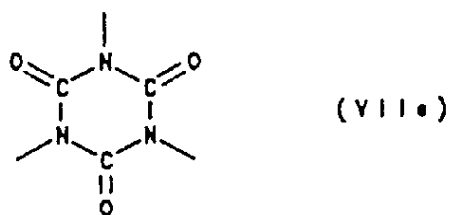
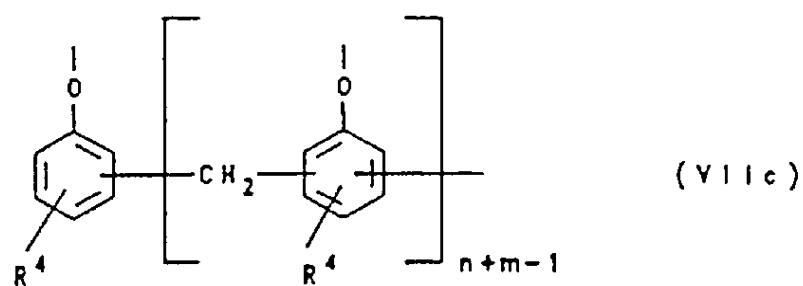
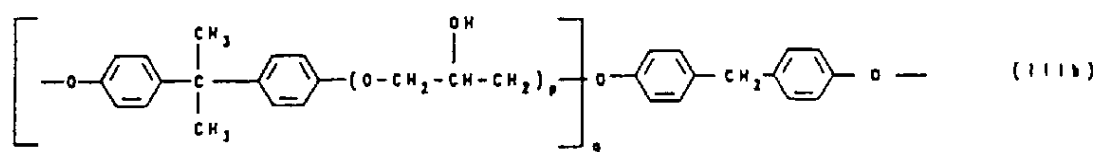
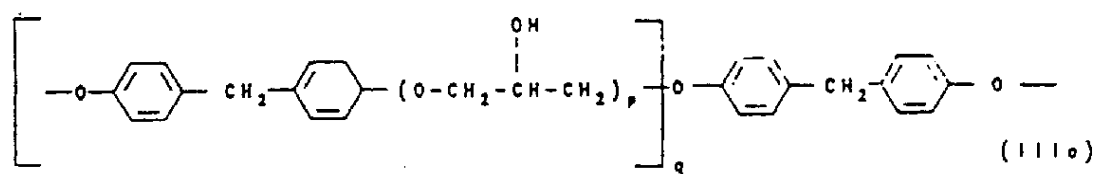
例如, R^2 是以下的没有缩水甘油基的($n+m$)价基团

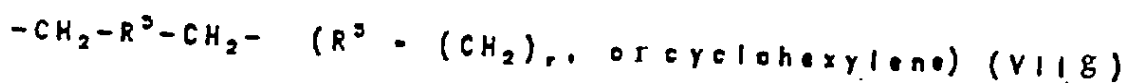
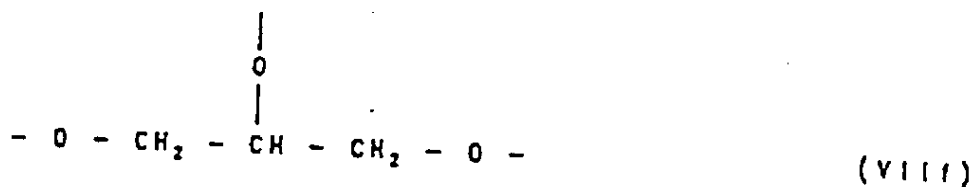
- 聚醚、聚醚多醇、聚酯或聚酯多醇;
- 烃基, 它们可以具有饱和的或不饱和的脂族特性和/或芳族特性, 且可以被杂原子间隔和/或含杂原子, 例如氧和氮, 以及杂原子基团例如 $-NR^1CO-$ (R^1 的定义同上), 这些烃基通常含至少 6 个碳原子, 优选至少 12–30 个碳原子, 优选含芳基, 特别优选苯基, 它们可以是被取代的, 但优选未取代的;
- 环氧化合物与多胺、多醇、聚己酸内酯多醇、含 $OH-$ 的聚酯、聚醚、聚二醇、羟基—、羧基—和氨基官能的聚合物油、聚羧酸、羟基—或氨基官能的聚四氢呋喃的反应产物。

R^2 也可以是一些上述的基团。

R^2 优选下列相应的基团: 双酚—A—二环氧甘油醚、双酚—F—二环氧甘油醚或其低聚物、酚/甲醛或甲酚/甲醛酚醛清漆的聚缩水甘油醚、四氢化邻苯二甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、或对苯二甲酸的二环氧甘油酯以及这些基团的混合物。

一些上述的基团 R^2 通过以下各式示出:





其中 R^4 是氢和/或 C_1-C_{10} 的烷基, 下标 n 和 m 与式 (IV) — (VI) 中的定义相同, 下标 p 是 0 或 1, 下标 q 是 0—40 的整数, 优选 0—10, 以及下标 r 是 4—8 的整数。

根据制备方法和所用的次膦酸酐/膦酸酐的纯度, 本发明的磷改性环氧树脂也可以包括一定量的(以混合物总量为基准)通常不大于 20%(以重量计), 优选不大于 15%(以重量计), 特别优选不大于 5—10%(以重量计)的其它结构单元。

按照上述指出的量, 这些副产品不会明显影响本发明产品的外观特性。

如上所述, 本发明的磷改性环氧树脂特别具有很好的储藏稳定性。

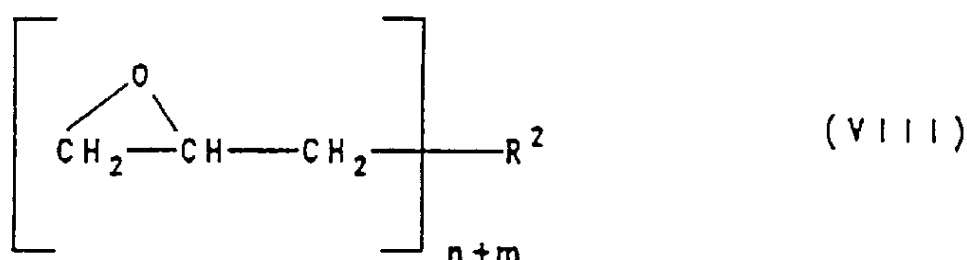
以在室温和大气相对湿度至多 50% 的情况下, 96 小时后环氧值的变化表示的储藏稳定性, 以起始值 100% 为基准通常不低于 90%, 优选变化范围在 95—100% 之间。

本发明磷改性环氧树脂的制备可以按如下进行, 例如将聚环氧化物(A)与次膦酸酐和/或膦酸酐(B)反应, 优选在惰性溶剂(稀释剂)中或也可以不用溶剂(稀释剂)。

为此, 根据本发明所用的优选不采用卤素改性的聚环氧化物

可以是饱和的或不饱和的，且可以是脂族、环脂族、芳族和/或杂环的。此外，它们可以含有在混合或反应条件下不造成任何干扰副反应的取代基，例如烷基或芳基取代基，醚基或类似的基团。也可以使用各种聚环氧化物的混合物。

这些聚环氧化物优选具有下式(VIII)



式中 R^2 以及下标 n 和 m 与式(IV)–(VI)的定义相同。

例如，这些聚环氧化物是基于多羟基(优选二羟基)的醇、酚、这些酚的氢化产物，和/或酚醛清漆(一元或多元酚例如酚和/或甲酚与醛特别是甲醛在酸性催化剂存在下的反应产物)的聚缩水甘油醚，它们是按已知的方法，例如通过相应的多醇与表氯醇反应制得的。

可以在此提及的多元酚的实例是：间苯二酚、氢醌、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚A)、二羟基二苯基甲烷的异构体混合物(双酚F)、4,4'-二羟基二苯基环己烷、4,4'-二羟基-3,3'-二甲基二苯基丙烷、4,4'-二羟基二苯基、4,4'-二羟基二苯甲酮、双(4-羟基苯基)-1,1-乙烷、双(4-羟基苯基)-1,1'-异丁烷、双(4-羟基-叔丁基-苯基)-2,2-丙烷、双(2-羟基苯基)甲烷、1,5-二羟基亚萘基、三(4-羟基苯基)甲烷、1,1'-氧双(4-羟基苯基)

基)。双酚 A 和双酚 F 是本发明优选的。

多元脂族醇的聚缩水甘油醚也适宜为聚环氧化物。可以提及的这样的多醇的实例是 1,4-丁二醇、1,6-己二醇、聚亚烷基二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷、双(4-羟基环己基)-2,2-丙烷和季戊四醇。

另一些适宜的聚环氧化物是(聚)缩水甘油酯,它们是通过表氯醇或类似的环氧化合物与脂族的、环脂族的或芳族的多羧酸例如草酸、己二酸、戊二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、四氢化邻苯二甲酸或六氢化邻苯二甲酸、2,6-萘二甲酸和二聚脂肪酸的反应制得的。这些酯的实例是对苯二甲酸二环氧丙酯和六氢化邻苯二甲酸二环氧丙酯。

在某些情况下采用下述聚环氧化物也是有利的,在这些聚环氧化物中,环氧基无规地分布在分子链上;且这些聚环氧化物可用含有这些环氧基的烯属不饱和化合物例如丙烯酸或甲基丙烯酸的缩水甘油酯通过乳液聚合进行制备。

另一些可以采用的聚环氧化物是,例如基于杂环系统的聚环氧化物例如海因环氧树脂、异氰脲酸三缩水甘油酯和/或它的低聚物、三缩水甘油基-*p*-氨基苯酚、三缩水甘油基-*p*-氨基二苯醚、四缩水甘油基二氨基二苯甲烷、四缩水甘油基二氨基二苯醚、四(4-缩水甘油氧苯基)乙烷、尿唑环氧化物、尿嘧啶环氧化物、噁唑烷酮-改性的环氧树脂。此外,基于芳族胺例如苯胺的聚环氧化物,例如 *N,N*-缩水甘油苯胺、二氨基二苯甲烷和 *N,N'*-二甲基氨基二苯甲烷或-砒。另一些适宜的聚环氧化物叙述于"*Handbook of Epoxy Resins*" by Henry Lee and Kris Neville, McGraw—

Hill Book Company, 1967, in the monograph by Henry Lee "Epoxy Resins", *American Chemical Society*, 1970, in Wagner/Sarx, "Lackkunstharze", *Carl Hanser Verlag* (1971), pp. 174 ff, in "Angew. , Makromol. Chemie", Volume 44 (1975), pp. 151—163, in DE—A 2,757,733 and in EP—A 0,384,939, 这些文献在此并入本文作为参考。

优选采用的聚环氧化物是基于双酚 A、双酚 F 和双酚 S 的二环氧甘油醚(这些双酚和表氯(卤)醇的反应产物)或其低聚物、酚/甲醛和/或甲酚/甲醛酚醛清漆的聚缩水甘油醚以及邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、四氢化邻苯二甲酸和/或六氢化邻苯二甲酸的缩水甘油酯。

用于与聚环氧化物反应的次膦酸酐优选具有式(I)和/或(II)。可以在此提及的实例是：二甲次膦酸酐、乙基甲基次膦酸酐、二乙次膦酸酐、二丙次膦酸酐、乙基苯基次膦酸酐和二苯基次膦酸酐。适宜的双次膦酸酐的实例是：乙烷—1,2—双甲基次膦酸酐、乙烷—1,2—双苯基次膦酸酐、丙烷—1,3—双甲基次膦酸酐、丁烷—1,4—双甲基次膦酸酐、己烷—1,6—双甲基次膦酸酐以及癸烷—1,10—双甲基次膦酸酐。

具有式(III)的膦酸酐的实例是：甲基膦酸酐、乙基膦酸酐、正一和/或异一丙基膦酸酐、己基膦酸酐、辛基膦酸酐、癸基膦酸酐以及苯基膦酸酐。

式(I)的膦酸酐的制备，例如在 DE—A 2,129,583 中作了叙述，在制备链烷双烷基次膦酸酐(II)的同时，可获得膦酸酐(III)，例如，根据 EP—A 0,004,323。关于后者，可参考 Houben—Weyl,

Meth. d. Organ. Chem. (1963), *Volume XII/1*, page 612 and DE-A 2,758,580 and 4,126,235。在式(II)和(III)的情况下,相应的酐具有环状结构和/或链结构。

本发明所用的酐,根据其制备方法可以含一定量的游离酸,但是,一般不大于20%(以重量计),优选不大于15%(以重量计)且特别优选不大于10%(以重量计)。

改变聚环氧化物与次膦酸酐/膦酸酐的当量比,可以调节本发明的磷改性环氧树脂的磷含量。通常,聚环氧化物与次膦酸酐和/或膦酸酐的当量比为1:0.1至1:1,优选1:0.1至0.8,且特别优选1:0.1至1:0.4。

如果在本发明方法中使用溶剂(稀释剂),这些溶剂是质子惰性的,且优选具有极性特征。这些溶剂的实例是:*N*-甲基吡咯烷酮;二甲基甲酰胺;醚,如乙醚、四氢呋喃、二噁烷、支链或非支链 C_1-C_6 单醇的乙二醇单醚或二醚、丙二醇单醚或二醚、丁二醇单醚或二醚;酮,例如丙酮、甲基·乙基酮、甲基·异丙基酮、甲基·异丁基酮、环己酮和类似的酮;酯,例如乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸乙二醇酯、乙酸甲氧基丙酯;卤代烃类;(环)脂族和/或芳族烃例如己烷、庚烷、环己烷、甲苯、各种二甲苯以及沸程为约150—180℃的芳族溶剂(高沸点矿物油的馏分例如[®]Solvesso)。这些溶剂可以单独使用或以混合物形式使用。

聚环氧化物与次膦酸酐和/或膦酸酐的反应通常发生于温度—20至130℃,优选20—90℃。

根据本发明方法的其它变体,其中的结构单元(B)仅从膦酸酐衍生的磷改性环氧树脂可以通过在至少80℃从含有衍生自下列

结构单元的磷改性的环氧化合物(IX)中脱醇而制备

(A) 每分子具有至少两个环氧基的聚环氧化物, 和

(C) 膦酸单酯。

脱醇优选在温度 80—250℃, 特别优选 100—150℃下, 以及在减压, 优选 1.33×10^4 -13.3 帕(100 - 0.1 托), 特优选 665 -66.5 帕下进行。

脱醇可以间断或连续进行, 后者, 例如借助薄膜蒸发器进行。

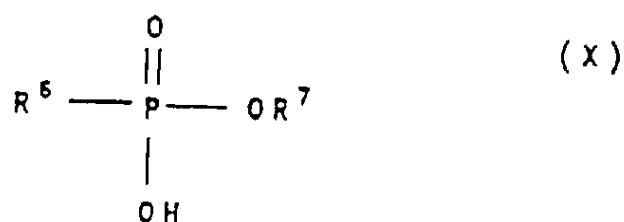
脱醇可以通过添加酯基转移催化剂加速。钛和锡的酯、羧酸的金属盐、金属氟化物、醇盐、有机酸和无机酸以及金属氧化物通常都可以采用。适宜的化合物的实例是钛酸四丁酯、锡酸四异丙酯、乙酸和其它羧酸的钠、钾、锌、镁、钙、钴和镉盐、氟化钠和氟化钾、脂族醇的钠和钾的醇盐、甲苯磺酸和硫酸以及锑和锆的氧化物。催化剂按浓度 0.01—2%(以重量计)、优选 0.05—1%(以重量计)使用, 每种情况均以磷改性环氧树脂为基准。

作为起始物料用于本发明方法变体的磷改性的环氧树脂(IX)通常具有的磷含量以该树脂为基准为 0.5—13%(以重量计), 优选 1—8%(以重量计), 且特别优选 2—5%(以重量计)。它们的环氧含量基本上为 0—1 摩尔/100 克, 优选 0.02—1 摩尔/100 克, 特别优选 0.02—0.6 摩尔/100 克, 它们的平均分子量 $\bar{M}_n$ (数均分子量, 采用凝胶色谱法测定; 聚苯乙烯标准)至多约为 10,000, 优选约 900—5000, 且特别优选约 400—2000。该磷改性的环氧树脂(IX)优选每分子含至少一个环氧基, 特别优选 1—3 个环氧基。

结构单元(A)的平均分子量 $\bar{M}_n$ (数均分子量, 同样采用凝胶色谱法测定; 聚苯乙烯标准)通常至多约为 9000, 优选约 150—4000, 特别优选约 300—1800; 它们优选衍生自每分子平均具有 2

—6个环氧基(官能度为2—6)的聚环氧化物。这些聚环氧化物优选基于芳族胺的多元酚、这些酚的氢化产物,和/或酚醛清漆的聚缩水甘油醚(参阅下文)。

这种工艺变体用的起始化合物的结构单元(C)由式(X)的磷酸单酯衍生



其中

R^6 是1—20个碳原子,优选1—6个碳原子的烷基,和

R^7 是1—10个碳原子,优选1—4个碳原子的烷基。

R^6/R^7 中的烷基可以具有脂族和/或芳族特性且可以被杂原子或杂原子基团间隔。优选饱和的或不饱和的、直链或支链的脂族基团,例如烷基、链烯基、环烯基,优选具有1—8个碳原子,特别优选1—6个碳原子,例如甲基、乙基、正和异丙基、正、异和叔丁基、各种戊基和己基,或芳基或芳烷基例如未取代的苯基或优选被具有1—6个碳原子的1—3个烷基取代的苯基或例如在烷基中具有1—6个碳原子苯烷基,例如苄基。

这种工艺变体用的起始化合物(IX)可以通过相应于(A)的聚环氧化物与相应于(C)的磷酸单酯(X)在温度为—20℃至150℃,优选10—100℃并在聚环氧化物与磷酸单酯的当量比为1:0.1至1:1,优选1:0.1至1:0.8的条件下反应进行制备。该反应优选在

不妨碍反应的溶剂存在下进行。适宜的溶剂是上述用于其它工艺变体的溶剂。

用于制备起始化合物(IX)的聚环氧化物也与上述的相同。

膦酸单酯(X)的实例是：甲基膦酸单甲酯、乙基膦酸单甲酯、丙基膦酸单甲酯以及苯基膦酸单甲酯。这些膦酸单酯的制备可从例如 *J. Organometallic Chem.*, Volume 12(1960), page 459 得知。

本发明的磷改性环氧树脂可以有利地在许多应用领域中作为树脂用来生产模压件、半固化片、涂料或层压制件(复合材料)，特别是在电气工程中用于绝缘。它们适用于例如覆盖、涂覆以及屏蔽电子元件，适用于电绕组的绝缘，适用于生产绝缘元件以及掺入纤维成分的复合材料，特别是用于印刷线路板的层压制件。

下面，将通过一些实施例具体说明本发明的实施方案。

实施例 1

通过将次膦酸酐添加到环氧化的酚醛清漆中制备磷改性的环氧树脂。

将 300 质量份(*pbm*)具有环氧值为 0.56 摩尔/100 克的环氧化的酚醛清漆溶于 86 质量份乙基·甲基酮中，并与不同份数(以重量计)的乙基甲基—或二甲基次膦酸酐(参见表 1)混合。将所得溶液先在室温下搅拌 60 分钟，然后，在油浴温度为 100℃，回流条件下搅拌 90 分钟。制备后立即测定和储存 96 小时后测定的反应产物的环氧值列于表 1 中。96 小时后的环氧值表明该反应产物在储藏时间中非常稳定。

表 1

混合物 编号	$\begin{array}{c} R \\ \diagup \\ P \\ \diagdown \\ R^1 \end{array} \begin{array}{c} O \\ \\ P \end{array} - O - \begin{array}{c} O \\ \\ P \end{array} \begin{array}{c} R \\ \diagup \\ P \\ \diagdown \\ R^1 \end{array}$			产品		
	R	R^1	pbm	环氧值 ¹⁾ 0 小时后 ($mol/100g$)	环氧值 ¹⁾ 96 小时后 ($mol/100g$)	磷含量 ¹⁾ (%)
1	C_2H_5	CH_3	90	0.30	0.29	6.4
2	CH_3	CH_3	80	0.32	0.30	6.8

1): 以固体组分为基准

实施例 2

通过将正丙基膦酸酐添加到不同的环氧树脂中制备磷改性的环氧树脂。

将不同的环氧树脂(参见表 2)溶于 140 质量份乙基·甲基酮中, 并与乙酸乙酯中的 50% 丙基膦酸酐浓溶液, 按表 2 给出的质量份数混合。将所得溶液先在室温下搅拌 60 分钟, 然后, 在油浴温度为 $100^{\circ}C$, 回流条件下搅拌 90 分钟。制备后测定和储存 96 小时后测定的反应产物的环氧值列于表 2 中。

表 2

混合物 编号	环氧树脂 (<i>pbm</i>) ¹⁾				丙基 膦酸酐 溶液 (<i>pbm</i>)	产品		
	A	B	C	D		环氧值 ²⁾ 0 小时后 (<i>mol</i> /100 <i>g</i>)	环氧值 ²⁾ 96 小时后 (<i>mol</i> /100 <i>g</i>)	磷含量 ²⁾ (%)
3	400	—	—	—	100	0.34	0.34	3.2
4	—	400	—	—	100	0.32	0.31	3.2
5	—	—	300	—	60	0.30	0.27	2.7
6	—	—	—	300	60	0.37	0.35	2.7

A: 双酚 F—缩水甘油醚, 环氧值 0.61(*mol*/100*g*)

B: 环氧化的酚醛清漆, 环氧值 0.56(*mol*/100*g*), 官能度 3.6

C: 环氧化的酚醛清漆, 环氧值 0.51(*mol*/100*g*), 官能度 5.5

D: 环氧化的酚醛清漆, 环氧值 0.55(*mol*/100*g*), 官能度 4.1

1): 纯树脂的 *pbm*

2): 以固体组分为基准

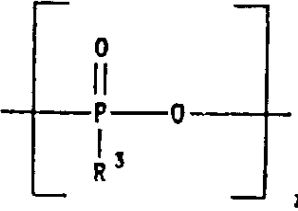
实施例 3

通过将不同的膦酸酐添加到环氧化的酚醛清漆中制备磷改性

的环氧树脂。

将乙酸乙酯中的 50% 各种膦酸酐浓溶液(参见表 3)添加到不同质量份数溶于乙基·甲基酮中的 75% 环氧树脂浓溶液(同样参见表 3)中。将所得溶液先在室温下搅拌 60 分钟,然后,在油浴温度为 100℃,回流条件下搅拌 90 分钟。制备后测定和储存 96 小时后测定的反应产物的环氧值列于表 3 中。

表 3

混合物 编号			环氧 树脂 1)	产品		
	R^3	溶液 (pbm)	溶液 (pbm)	环氧值 ²⁾ 0 小时后 (mol/100g)	环氧值 ²⁾ 96 小时后 (mol/100g)	磷含量 ²⁾ (%)
7	C_3H_7	175	530	0.27	0.26	5.3
8	C_4H_9	200	530	0.27	0.26	5.2
9	C_6H_5	250	530	0.22	0.22	5.2

1): 环氧化的酚醛清漆, 纯树脂的环氧值 0.56 mol/100g ,

官能度 3.6

2): 以固体组分为基准

实施例 4

a) 制备磷改性的环氧树脂(IX)

将 200 pbm (=质量份数) 环氧化的酚醛清漆(环氧值: 0.56 摩尔/100 克 , 平均官能度: 3.6) 和 50 pbm 甲基·乙基酮加热到 40°C 。然后, 在同时搅拌下, 在 30 分钟内滴加 27.5 pbm 甲基膦酸单甲酯。1 小时后, 将该混合物再回流 1.5 小时, 然后冷却并在浴温 60°C 和真空下除去溶剂。得到 227.5 pbm 化合物(IX)。

b) 制备本发明的磷改性环氧树脂

将根据 a) 的 227.5 *pbm* 化合物(IX)在 66.5 帕下加热到内部温度为 150℃。除去甲醇，在装置下游的冷阱中收集。除去完全后，将反应混合物冷却到 80℃。这样，就产生 220 *pbm* 磷改性的环氧树脂。在 80℃下，添加 36 *pbm* 甲基·乙基酮和 18.5 *pbm* 乙酸乙酯得到 80% 浓溶液：环氧值(0 小时和 96 小时后)：0.29 摩尔/100 克；磷含量：2.83%。

实施例 5

a) 制备磷改性的环氧树脂(IX)

将 200 *pbm* 环氧化的酚醛清漆(环氧值：0.56 摩尔/100 克，平均官能度：3.6)和 50 *pbm* 甲基·乙基酮加热到 40℃。然后，在同时搅拌下，在 40 分钟内滴加 36 *pbm* 丙基膦酸单甲酯和 29 *pbm* 乙酸乙酯的混合物；然后，将该混合物再搅拌 1 小时，其后，回流 1.5 小时。然后，将该混合物冷却并在浴温 60℃和真空下蒸馏除去溶剂。得到 236 *pbm* 化合物(IX)。

b) 制备磷改性的环氧树脂

将根据 a) 的 236 *pbm* 化合物(IX)在 106.4 帕加热到内部温度为 150℃。除去的甲醇，在装置下游的冷阱中收集。除去完全后，将反应混合物冷却。这样，就产生 227 *pbm* 磷改性的环氧树脂。添加 37 *pbm* 甲基·乙基酮和 16 *pbm* 乙酸乙酯得到 80% 浓溶液：环氧值(0 小时和 96 小时后)：0.28 摩尔/100 克；磷含量：2.9%。