



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I550003 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：101117264

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 15 日

(51)Int. Cl. : C08K3/24 (2006.01)

C08K5/5313 (2006.01)

C08K5/5317 (2006.01)

C08L63/00 (2006.01)

C08J5/24 (2006.01)

(30)優先權：2011/05/19 美國

61/487,851

2012/04/25 美國

13/455,414

(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)；波爾 肯尼斯 BOL, KENNETH (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 101283029A

US 2003/0148109A1

審查人員：林佳慧

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 33 頁

(54)名稱

作為環氧樹脂固化抑制劑之鋁磷酸鹽

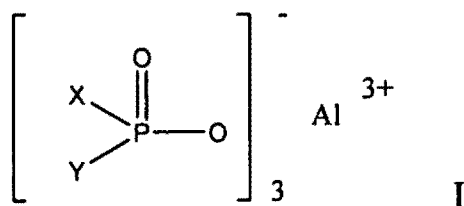
ALUMINUM PHOSPHORUS ACID SALTS AS EPOXY RESIN CURE INHIBITORS

(57)摘要

發現某些有機磷酸之鋁鹽具有強的抑制環氧調配物中之環氧固化速率之效應。該等物質起到催化作用且可以低含量用於環氧調配物中以調節樹脂調配物之反應性，從而產生較長膠凝時間。本發明揭示組合物及製備及使用該等組合物之方法。

Certain aluminum salts of organic phosphorus acids are found to have a strong effect on inhibiting the epoxy cure rate in epoxy formulations. The substances act catalytically and can be used at a low level in an epoxy formulation to adjust the reactivity of a resin formulation to give longer gel times. Compositions and methods of preparing and using the compositions are disclosed.

特徵化學式：



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) (2006.01)

※申請案號：101117264

※申請日：101.5.15

※IPC 分類：C08L63/60

C08L63/60 (2006.01)
5313 (2006.01)
5317 (2006.01)
5317 (2006.01)
5317 (2006.01)
5317 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

作為環氧樹脂固化抑制劑之鋁磷酸鹽

ALUMINUM PHOSPHORUS ACID SALTS AS EPOXY RESIN CURE
INHIBITORS

二、中文發明摘要：

發現某些有機磷酸之鋁鹽具有強的抑制環氧調配物中之環氧固化速率之效應。該等物質起到催化作用且可以低含量用於環氧調配物中以調節樹脂調配物之反應性，從而產生較長膠凝時間。本發明揭示組合物及製備及使用該等組合物之方法。

三、英文發明摘要：

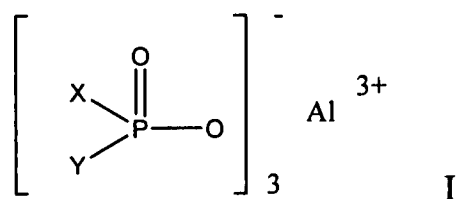
Certain aluminum salts of organic phosphorus acids are found to have a strong effect on inhibiting the epoxy cure rate in epoxy formulations. The substances act catalytically and can be used at a low level in an epoxy formulation to adjust the reactivity of a resin formulation to give longer gel times. Compositions and methods of preparing and using the compositions are disclosed.

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：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於藉由向可固化環氧組合物中添加少量鋁膦酸鹽、鋁次膦酸鹽或鋁磷酸鹽固化抑制劑抑制環氧組合物固化之方法，及含有該等鋁鹽(例如阻燃劑、不含鹵素之環氧組合物，例如彼等用於產生電壓層物者)之具有控制固化速率的環氧組合物。

本申請案主張於2011年5月19日提出申請之美國臨時申請案第61/487,851號之35 USC 119(e)下的權益，該案件之揭示內容以引用方式併入本文中。

【先前技術】

基於環氧樹脂之複合材料用於多種應用中且由於其通用性繼續具有相當大之重要性。該應用之具體實例係產生用於印刷電路板(印刷線路板，PWB)中之電壓層物。該等電壓層物通常係自(例如)纖維增強及含環氧之基質樹脂在多步驟製程中製得。

舉例而言，美國專利6,403,220及美國專利6,645,631闡述適於製備電壓層物之一般方法，其中(1)將含環氧之調配物施加至或浸漬至基材(例如，含有(例如)玻璃纖維或紙之織造或不織纖維墊片)中，隨後將基材(2)在足以自環氧調配物抽出溶劑並視情況部分固化環氧調配物之溫度下加熱。此加熱步驟稱作「B-階」且產物稱作「預浸材」，由於「B-階」，該「預浸材」在後續製造步驟中更易於操作，其中(3)若期望電壓層物，則以交替層形式將預浸材之一或

多個片與導電材料(例如銅箔)之一或多個片堆疊或疊置，並在足以固化樹脂並形成壓層物之高溫及壓力下壓製足夠時間。

「B-階」步驟之普通溫度係約90°C至約210°C達約1分鐘至約15分鐘範圍內之時間，但可使用其他溫度及時間。

至於許多其他應用，該等壓層物通常需要耐火性，且通常期望標準「Underwriters Laboratory」測試方法UL 94中之阻燃值為V-0。為獲得此值，通常需要向環氧樹脂中納入阻燃化合物，在製備施加或浸漬於上述步驟(1)中之環氧調配物時，此可方便地進行。廣泛使用含有鹵素之化合物(例如四溴雙酚A)。使用此材料獲得之壓層物遞送充分瞭解之性質及性能特性。

人們對不含鹵素之阻燃劑的興趣正不斷增大。然而，該等替代材料必須仍能夠既滿足阻燃要求，而且亦滿足個別應用之物理要求，例如鹵化材料可使用獲得之環氧組合物中期望的機械性質、韌性及溶劑及水分耐性。

基於磷之阻燃劑已用作鹵化阻燃劑之替代物。已知許多該等化合物，其中許多有市售。為避免與阻燃劑損失(例如經由滲出等)相關之問題，已知可反應至聚合物樹脂中之磷阻燃劑之反應衍生物且其用於環氧調配物中。舉例而言，具有諸如羥基、胺基、環氧、乙烯基、甲酸酯等基團之基於磷之阻燃劑已用於耐火環氧樹脂之製備中。

已藉由直接反應向環氧樹脂中納入含有反應性磷之阻燃劑，以產生含磷之環氧樹脂，隨後使用交聯劑及標準方法

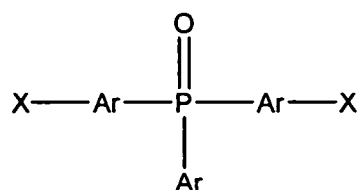
對其進行固化。或者，可將基於磷之阻燃劑摻和至作為反應組份之可固化環氧調配物(例如交聯劑)中，並在固化期間將其納入樹脂中。

烷基及芳基取代之磷酸酯與環氧樹脂相容，但亦係已知增塑劑。自其形成之壓層物往往呈現低玻璃化轉變溫度，其對於電壓層物中之使用經常不令人滿意。此外，使用足以提供必需阻燃性之量之磷酸酯會增加所得固化環氧樹脂吸收水分之趨勢。固化壓層物之水分吸收性係顯著的，此乃因含有高水分含量之壓層物在經受通常用於印刷線路板之製造中之焊接操作時往往起泡並失效。

各種其他基於磷之阻燃劑材料闡述於文獻中，例如，EP 0 754 728揭示環狀磷酸酯，EP 1 116 774使用次磷酸氫酯、9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物，結合三苯基氧化磷，但其在印刷線路板之製造中之使用往往產生上述困難或具有大大增加製造費用之特定要求。

氧化磷亦已用作諸如環氧樹脂等樹脂中之阻燃劑。亦已知含有能夠反應至聚合物樹脂中之基團(例如環氧化物、聚酯、聚醯胺、聚碳酸酯等)的氧化磷，如其作為阻燃劑及交聯劑之用途。

美國專利4,973,631揭示下式之三苯基氧化磷固化劑



其中每一Ar係經取代或未經取代之苯基環且X係具有活性氫之環氧反應取代基，例如胺、羥基、羧基、酞及硫醇部分。

JP 2000186186 A揭示包含環氧樹脂、交聯劑及具有一或多個P-C共價鍵及2個或更多個羥基之有機磷化合物(例如雙(對-羥基苯基)苯基氧化膦及叁-(對-羥基苯基)氧化膦)的組合物。

美國專利6,403,220揭示包含未經取代及烷基取代之叁-(鄰-羥基苯基)氧化膦之異構體混合物的混合物，及其作為交聯劑在環氧樹脂組合物中之用途。JP 05057991揭示包含環氧樹脂及間-羥基苯基氧化膦之組合物。

美國專利第6,733,698號揭示包含以下物質之羥基芳基氧化膦之混合物：(a)單(羥基芳基)氧化膦、(b)雙(羥基芳基)氧化膦、(c)叁(羥基芳基)氧化膦、及視情況(d)三-芳基、烷基或芳烷基取代之氧化膦，其可用作(例如)環氧樹脂中之交聯劑/阻燃劑。

上述化合物亦可在納入環氧樹脂之前進行衍生。舉例而言，苯氧基與環氧氯丙烷之間之反應提供有用之環氧官能化材料。

羥基芳基氧化膦之混合物(例如彼等參見美國專利6,733,698及同在申請中之美國專利申請案第12/807,642號及第12/857,994號中者)可有效用作環氧樹脂(例如彼等用於電壓層物中者)中之阻燃劑及交聯劑。舉例而言，通常可容易地將其與含有酚之硬化劑及胺觸媒一起調配成用於

形成壓層預浸材之可固化環氧組合物。該等調配物之固化速率可極快且在一些情況下太快以致於不能達成穩健處理條件。對固化時間之較大控制將容許減緩固化速率，從而提供較大製造彈性，並容許更充分地最佳化製造過程。舉例而言，增加預浸材保持部分固化且易於操作期間之時間(即「膠凝時間」)可大大改進對壓層物產生之過程控制。

胺與路易士酸(Lewis acid)(尤其硼化合物，例如 BF_3 、硼酸及其衍生物)之組合已長期用於固化環氧樹脂。美國專利6,645,631闡述路易士酸(較佳硼路易士酸)在與胺觸媒一起使用時係作為抑制劑，此可能表明路易士酸之作用係藉由抑制觸媒活性來減緩固化速率。

發現某些有機磷酸之鋁鹽(並非先前揭示為固化抑制劑)係環氧調配物之十分有效之固化抑制劑。

【發明內容】

藉由添加少量磷酸之鋁鹽增加包含交聯劑或硬化劑之環氧調配物的固化時間。本文提供含有該等鹽之可固化環氧組合物、用於製備該等組合物之方法及用於製備包含固化環氧組合物之物件的方法。

本發明組合物包含

- a) 環氧樹脂，
- b) 交聯劑，例如酚系交聯劑，及
- c) 鋁膦酸鹽、鋁次膦酸鹽或鋁磷酸鹽固化抑制劑，其通常以小於5 phr (即，每100份環氧樹脂之份數)之量存在，且使用4 phr或更少固化抑制劑(例如約0.01 phr至約3 phr)

經常獲得良好結果。

本發明亦係關於可固化環氧樹脂組合物，其進一步包含

d) 含磷之阻燃劑，其包括含磷之阻燃化合物，該化合物經可與環氧樹脂反應之基團取代，例如亦可起交聯功能之含磷之阻燃劑。組合物中亦可存在諸如觸媒或加速劑等其他材料。

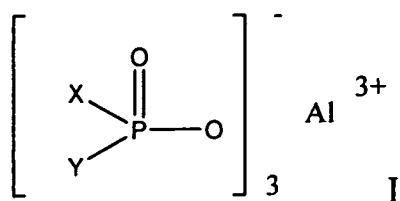
術語「交聯劑」在業內及本文中可與術語「硬化劑」或「固化劑」互換使用且如本文所用亦涵蓋在加熱時形成交聯劑(例如酚系交聯劑)之材料或化合物。同樣，如關於可固化環氧樹脂使用之術語「觸媒」可與術語「加速劑」互換使用。

本發明可用於(例如)電壓層物(例如彼等用於(例如)印刷電路板中者)之形成中。

【實施方式】

本發明之一個實施例提供可固化環氧樹脂組合物，其包含：

- a) 環氧樹脂，
- b) 交聯劑，及
- c) 每100份環氧樹脂(phr)約0.01至約4份式(I)之鋁磷酸鹽、鋁次磷酸鹽或鋁磷酸鹽固化抑制劑



其中 X 及 Y 獨立地選自 C₁₋₁₀ 烷氧基、C₁₋₁₀ 烷基、C₆₋₁₀ 芳基、經一或多個 C₁₋₁₀ 烷基取代之 C₆₋₁₀ 芳基、C₆₋₁₀ 芳基氧基及經一或多個 C₁₋₁₀ 烷基取代之 C₆₋₁₀ 芳基氧基。

舉例而言，X 及 Y 獨立地選自 C₁₋₆ 烷氧基及 C₁₋₆ 烷基。在一個實施例中，X 與 Y 相同，在另一實施例中，X 及 Y 二者均係烷基，例如甲基、乙基或丙基，例如，X 及 Y 二者可均為乙基。

亞膦酸鋁鹽之實例(例如，其中 X 及 Y 二者均為烷基之式 I 化合物)參見文獻，例如美國專利 6,207,736 及 6,420,459 中，其中揭示該等化合物作為阻燃劑之用途。然而，在用作阻燃劑時，組合物中之鋁/磷酸鹽之量高於本發明中用作固化抑制劑時之量。舉例而言，6,420,459 揭示每 100 份環氧樹脂 5-60 份亞膦酸鹽，而本發明利用少於 5 phr 式 (I) 化合物，例如，使用 4 phr 或更少獲得良好結果，例如，已發現每 100 份環氧樹脂小於 3 phr 份數十分有效。

一般而言，本發明組合物中之鋁磷酸鹽之量將為每 100 份環氧樹脂約 0.01 至約 4 份，經常為約 0.01 至約 3 份 phr，例如約 0.1 至約 2.5 phr 或約 0.1 至約 1.5 phr。可以 2 phr 或更少或 1 phr 或更少之量獲得良好結果。

另一實施例提供包含以下之組合物：

- a) 環氧樹脂，
- b) 交聯劑，及
- c) 約 0.01 至約 4 phr 上式 (I) 之鋁膦酸鹽、鋁次膦酸鹽或鋁磷酸鹽固化抑制劑，及

d) 含磷之阻燃劑。

基於磷之阻燃劑可包含任一已知磷阻燃劑，例如彼等上文提及者，且以有效提供期望阻燃性之量使用。舉例而言，常見量係約5至約60 phr。

交聯劑b)係(例如)酚系交聯劑，例如酚醛清漆交聯劑。在本發明之許多實施例中，含磷之阻燃劑d)將包含含磷之化合物，該等化合物亦含有可與環氧樹脂反應之官能基(例如羥基)。

在含磷之阻燃劑不含有環氧可反應官能基之實施例中，交聯劑b)(其通常不含磷)係以固化環氧樹脂所需之化學計量量的約50%至約150%之量存於組合物中，例如，在一些實施例中，交聯劑之量係固化環氧樹脂所需之羥基之化學計量量的約80%至約125%。

舉例而言，交聯劑b)可為羥基官能基交聯劑，例如酚醛清漆樹脂等，且組合物包含約50%至約150%化學計量量的固化環氧樹脂所需之羥基。在一些實施例中，交聯劑之量係固化環氧樹脂所需之羥基之化學計量量的約80%至約125%。

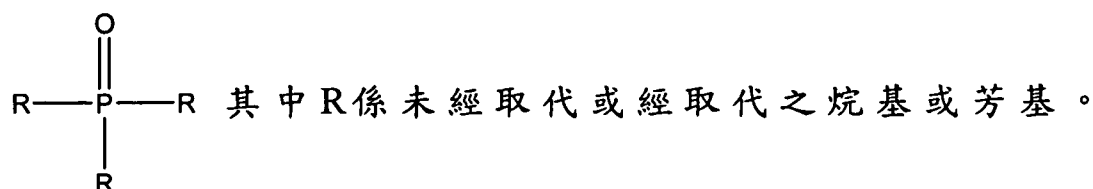
在含磷之阻燃劑d)不含有環氧可反應官能基之實施例中，調節交聯劑b)之量以反映額外反應性官能基之存在，以使由組份b)及d)一起構成之總環氧反應性官能基係固化環氧樹脂所需之化學計量量的約50%至約150%，例如約80%至約125%。

在一特定實施例中，交聯劑b)包含酚系交聯劑(例如酚

醛清漆交聯劑)，且阻燃劑d)包含羥基取代之含磷之阻燃劑，且組份b)及d)在合併在一起時佔固化環氧樹脂所需之羥基之化學計量量的約50%至約150%，例如約80%至約125%。

在本發明之一些實施例中，組份a)包含含有賦予樹脂阻燃性之磷部分的環氧樹脂。包含該樹脂之組合物中可存在或可不存在含磷之阻燃劑d)。

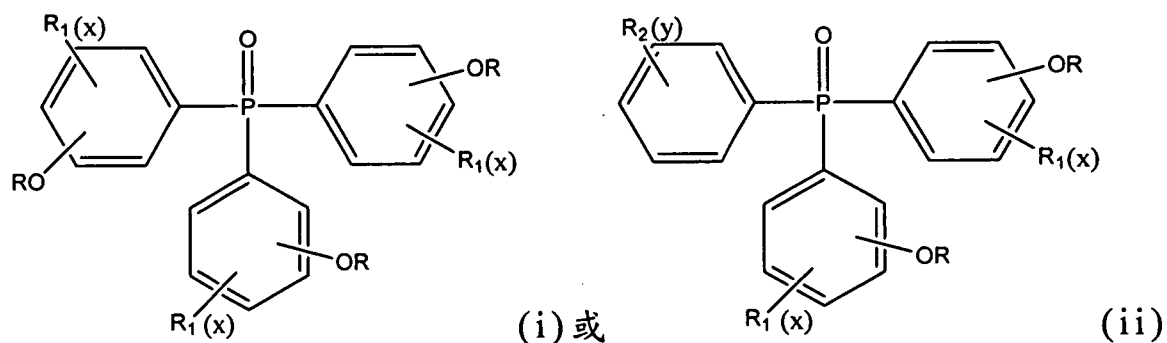
在本發明之許多實施例中，期望含磷之阻燃劑包含一或多種氧化磷，即，下式化合物



在一個實施例中，R係未經取代或經一或多個羥基、胺基、烷基或烷氧基取代之苯基環，其中該等烷基或烷氧基可進一步經羥基、胺基或環氧基團取代。在一特定實施例中，R係視情況經羥基取代之烷基、或視情況經烷基、羥基及/或羥基烷基取代之苯基環。

在許多實施例中，含磷之阻燃劑d)包含一或多種羥基取代之含磷之化合物。如上文所提及，已知含有兩個或更多個羥基之含磷之阻燃劑且其能夠起交聯劑及阻燃劑之作用。在此處使用該等交聯阻燃劑之大多數實施例中，亦具有作為組份b)存在之不含磷之交聯劑。

在一個實施例中，含磷之阻燃劑包含至少一種下式化合物



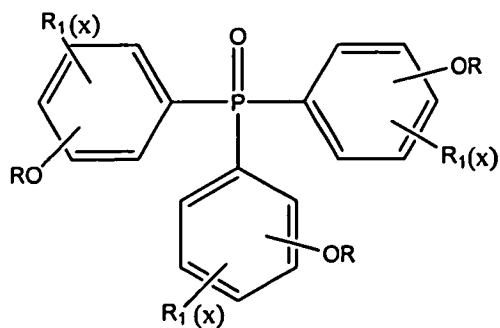
其中每一R獨立地係氫或含有1至6個碳原子之烷基， R_1 與 R_2 相同或不同且各自係含有1至6個碳原子之烷基，x及y中之每一者係0至4之整數。式(i)、(ii)及(iii)中之基團OR經常相對於P-苯基鍵在鄰位或對位。應理解，在特定碳原子處不存在取代基OR、 R_1 或 R_2 下，碳原子鍵結至氫原子。

烷基係(例如)具有指定碳原子數之直鏈或具支鏈烷基，舉例而言， C_{1-6} 烷基係選自甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第二丁基、異丁基、第三丁基、戊基、異戊基、第三戊基、新戊基、己基、甲基戊基異構體、乙基丁基異構體、1-丙基丙基。烷氧基係(例如)經由連接氧原子鍵結至磷原子之如上文所定義之烷基。

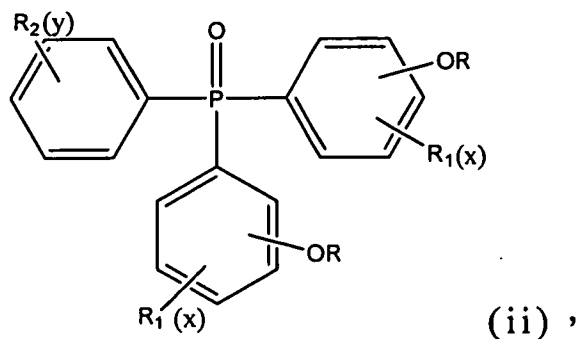
一個特定實施例提供組合物，其中交聯劑b)係酚系交聯劑且d)包含至少一種式(i)或(ii)化合物，其中交聯劑b)及阻燃劑d)在合併時包含固化環氧樹脂所需之羥基之化學計量量之約50%至約150%之量的羥基。

在另一實施例中，含磷之阻燃劑d)包含含有以下之混合物：

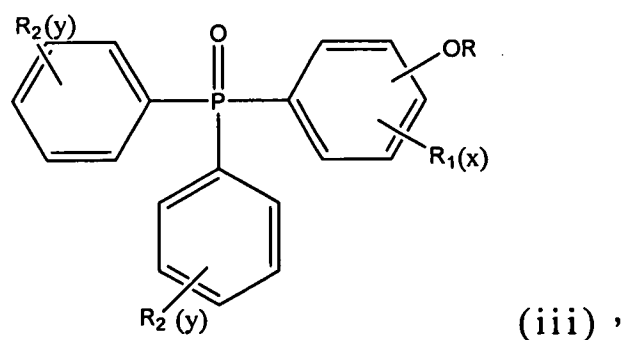
至少一種式(i)化合物：



至少一種式(ii)化合物：



及至少一種式(iii)化合物：



其中 OR、 R_1 、 R_2 、 x 及 y 係如上文所定義且如上文所述，式(i)、(ii)及(iii)中之基團 OR 經常相對於 P-苯基鍵在鄰位或對位，即，相對於 P 原子與相聯苯基之間之鍵處於鄰位。

在另一特定實施例中，含磷之阻燃劑包含至少一種式(i)、(ii)及(iii)中之每一者之化合物的混合物，其中 x 及 y 係 0，R 係氫，且混合物中相對於 P 原子與相聯苯基之間之鍵

在鄰位之OR基團的數目與相對於P原子與相聯苯基之間之鍵在對位之OR基團的數目之比率係約20:80至約1:99，例如約10:90至約2:98，例如約6:94至約3:97。

氧化膦之該混合物經常亦包含三-苯基氧化膦。

舉例而言，以式(i)、(ii)、(iii)化合物及三-苯基氧化膦之合併重量計，含磷之阻燃劑包含約10 wt %至50 wt %之一或多種式(i)化合物、約30 wt %至60 wt %之一或多種式(ii)化合物、約10 wt %至50 wt %之一或多種式(iii)化合物及0至約10 wt %三-苯基氧化膦。

已知本發明之羥基苯基氧化膦且其製備揭示於文獻中，例如，含有羥基之氧化膦參見US 6,733,698、美國專利6,403,220、美國專利公開申請案2011/0065838、20110065869及20110065870及其中之參考文獻，其相關部分以引用方式併入本文中。在上述實施例中，亦可使用羥基苯基氧化膦與含有環氧基之試劑(例如環氧鹵丙烷)之反應產物作為阻燃劑組份d)。

在本發明中用作交聯劑b)之材料包括具有至少2個官能基之酚系交聯劑且包括具有至少2個在高溫下能夠與環氧基團反應之酚系-OH(羥基)的聚合或單體化合物，例如：

a. 自酚或烷基酚及甲醛獲得之酚系樹脂，例如苯酚酚醛清漆樹脂或可溶酚醛清漆樹脂(resoles)；

b. 3,4,5-三羥基苯甲酸(亦稱作沒食子酸)或其衍生物、或連苯三酚(亦稱作1,2,3-三羥基苯)或1,2,4-三羥基苯(亦稱作羥基對苯二酚)；

- c. 1,8,9-三羥基蒽或1,2,10-三羥基蒽；
- d. 2,4,5-三羥基嘧啶；
- e. 叁(羥基苯基)甲烷；
- f. 二環戊二烯苯酚酚醛清漆；
- g. 四酚基乙烷；及
- h. 苯乙烯與羥基苯乙烯之共聚物。

舉例而言，藉由苯酚、甲酚、二甲苯酚或其他烷基酚與甲醛縮合獲得之酚醛清漆或甲酚酚醛清漆，其中之許多已眾所周知及/或有市售。

在加熱時形成交聯劑之化合物之實例包括苯并噁嗪及苯并噁嗪之衍生物。實例包括酚酞之苯并噁嗪、雙酚-A之苯并噁嗪、雙酚-F之苯并噁嗪、苯酚酚醛清漆之苯并噁嗪及諸如此類。

其他交聯劑可單獨使用或以與上述交聯劑之混合物形式使用，該等交聯劑係例如酐，例如羧酸酐、苯乙烯馬來酸酐共聚物、甲基環戊二烯之馬來酸酐加合物及諸如此類；胺基化合物，例如二環二醯胺、磺胺、2,4-二胺基-6-苯基-1,3,5三嗪、及諸如此類；羧酸，例如水楊酸、鄰苯二甲酸及諸如此類；氰酸酯，例如二環戊二烯基雙酚之二氰酸酯、雙酚-A之二氰酸酯及諸如此類；異氰酸酯，例如MDI、TDI及諸如此類；及雙馬來酸三嗪及諸如此類。本發明中有用之適宜含氮交聯劑之實例(例如聚胺、聚醯胺、磺胺、二胺基二苯基砒、二胺基二苯基甲烷、二氰基二醯胺、經取代二氰基二醯胺、2,4-二胺基-6-苯基-1,3,5-

三嗪及諸如此類)亦可參見WO 99/00451。

其他交聯劑闡述於美國專利申請案系列第09/008983號中，且包括(例如)分子量(Mw)在1500至50,000範圍內且酐含量超過15%之苯乙烯與馬來酸酐之共聚物。可獲得(例如)苯乙烯-馬來酸酐比率分別為1:1、2:1及3:1且分子量在6,000至15,000範圍內之該等材料之商業實例。

最經常地，交聯劑b)將包含酚系交聯劑作為唯一或主要交聯劑，且任何非酚系交聯劑將以較低量用作共交聯劑。

通常，本發明環氧樹脂(a)係非鹵化環氧樹脂材料，其每個分子平均具有1個以上、通常至少1.8個、經常至少2個環氧基團。在本發明之最寬泛態樣中，環氧樹脂材料可為任一飽和或不飽和脂族、環脂族、芳香族或雜環化合物，其具有1個以上1,2-環氧基團。

適用於本發明中之代表性環氧樹脂可參見標準文本，例如Epoxy Resins Chemistry and Technology(由Clayton A. May編輯之第二版，Marcel Dekker公司，New York, 1988)、Chemistry and Technology of Epoxy Resins(由B. Ellis編輯，Blackie Academic & Professional, Glasgow, 1993)、Handbook of Epoxy Resins(由H. E. Lee及K. Neville編輯，McGraw Hill, New York, 1967)。舉例而言，適宜環氧樹脂包括基於雙酚及多酚(例如雙酚A、四甲基雙酚A、雙酚F、雙酚S、四苯酚基乙烷、間苯二酚、4,4'-聯苯基、二羥基伸萘基)之環氧樹脂、及衍生自酚醛清漆之環氧樹脂(例如，酚：甲醛酚醛清漆、甲酚：甲醛酚醛清漆、雙

酚 A 酚醛清漆、聯苯基-、甲苯-、二甲苯、或三甲基苯修飾之酚：甲醛酚醛清漆、胺基三嗪酚醛清漆樹脂)及衍生自對-胺基苯酚及氰尿酸之雜環狀環氧樹脂。另外，舉例而言，衍生自 1,4-丁二醇、甘油及二環戊二烯骨架之脂族環氧樹脂適宜。許多其他適宜環氧樹脂系統可用且亦可由熟習此項技術者識別為適宜。

在環氧樹脂自身含有磷部分時，磷部分通常包含反應基團，例如酚系基團、酸基團、胺基、酸酐基團、亞磷酸酯基團或次磷酸酯基團，其可與不含磷元素之環氧樹脂化合物之環氧基團反應。含磷元素之部分亦可含有環氧基團。

舉例而言，含磷之環氧樹脂中可已納入諸如含有上述環氧反應性官能基之阻燃化合物等材料。環氧樹脂中亦可存在其他含磷部分，例如，美國專利 5,376,453 揭示納入諸如下等物質之環氧樹脂：磷酸甲基二縮水甘油基酯、磷酸乙基二縮水甘油基酯、磷酸丙基二縮水甘油基酯、磷酸丁基二縮水甘油基酯、磷酸乙烯基二縮水甘油基酯、磷酸苯基二縮水甘油基酯及磷酸聯苯基二縮水甘油基酯；磷酸甲基二縮水甘油基酯、磷酸乙基二縮水甘油基酯、磷酸正丙基二縮水甘油基酯、磷酸正丁基二縮水甘油基酯、磷酸異丁基二縮水甘油基酯、磷酸烯丙基二縮水甘油基酯、磷酸苯基二縮水甘油基酯、磷酸對-甲氧基苯基二縮水甘油基酯、磷酸對-乙氧基苯基二縮水甘油基酯、磷酸對-丙基氧基苯基二縮水甘油基酯、磷酸對-異丙基氧基苯基二縮水

甘油基酯、磷酸苯基硫代二縮水甘油基酯、磷酸三縮水甘油基酯、磷酸叁(縮水甘油基乙基)酯、磷酸對-縮水甘油基-苯基乙基縮水甘油基酯、硫代磷酸苄基二縮水甘油基酯。本發明中亦可使用該等樹脂。

有用之含磷環氧樹脂亦闡述於美國專利6,403,220及美國專利6,645,631中，其包括藉由以下操作獲得之樹脂：環氧樹脂(例如環氧酚醛清漆、二環戊二烯苯酚環氧酚醛清漆；四酚基乙烷之縮水甘油基；雙酚-A之二縮水甘油基醚；或雙酚-F之二縮水甘油基醚及諸如此類)與含磷元素之化合物(例如亞磷酸酯、亞膦酸或諸如以下等化合物：9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物、10-(2',5'-二羥基苯基)-9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物、雙(4-羥基苯基)氧化膦、叁(2-羥基苯基)氧化膦、磷酸二甲基-1-雙(4-羥基苯基)-1-苯基甲基酯、叁(2-羥基-4/5-甲基苯基)氧化膦、叁(4-羥基苯基)氧化膦、雙(2-羥基苯基)苯基氧化膦、雙(2-羥基苯基)苯基次膦酸酯、叁(2-羥基-5-甲基苯基)氧化膦及諸如此類)反應。

用於製備含磷之環氧樹脂之含磷元素的化合物包括(例如)P-H官能基化合物，例如9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物(稱作HCA或DOPO)、亞磷酸二甲酯、亞磷酸二苯基酯、乙基膦酸、二乙基亞膦酸、甲基乙基亞膦酸、苯基膦酸、苯基亞膦酸、乙烯基膦酸、酚系10-(2',5'-二羥基苯基)-9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物(稱作HCA-HQ、或DOPO-HQ)及諸如此類；及胺基官能基化合物，例

如磷酸雙(4-胺基苯基)苯基酯。

本發明中有用之市售樹脂包括基於9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物基環氧樹脂之含磷之環氧樹脂。

本發明中有用之環氧樹脂之其他實例包括彼等闡述於WO 99/00451及美國專利第5,112,931號中者，例如作為含有至少兩個環氧基團之環氧化合物與鏈延長劑之反應產物的環氧樹脂，例如，環氧-聚異氰酸酯加合物或環氧封端之聚噁唑啉酮。作為鏈延長劑之異氰酸酯化合物包括MDI、TDI及其異構體。

環氧樹脂經常將為非鹵化、不含磷元素之環氧樹脂，其無烷基脂族取代基或具有少量烷基脂族取代基，例如，苯酚酚醛清漆之縮水甘油基醚、或雙酚-F之縮水甘油基醚、雙酚-S、雙酚-A之縮水甘油基醚、或第9-雙苯基之二羥基醚；或叁環氧、或二環戊二烯修飾之酚環氧樹脂或其混合物。

舉例而言，環氧樹脂係有市售之環氧酚醛清漆樹脂(有時稱作環氧酚醛清漆樹脂，一個意欲涵蓋環氧苯酚酚醛清漆樹脂及環氧甲酚酚醛清漆樹脂之術語)。

通常，環氧樹脂(a)係以約30 wt%至約95 wt%之量使用。組合物中可存在一種以上環氧樹脂。

當然，除元素(a)、(b)、(c)及(d)外，本文組合物亦可與額外添加劑及填充劑一起調配以影響固化環氧樹脂組合物之固化速率、增強阻燃性並提高物理性質。舉例而言，組合物中通常使用諸如含有胺之觸媒等觸媒，例如

2-甲基咪唑或間-苯二胺二氰基二醯胺及甲基咪唑之混合物。

亦可使用含氮觸媒與路易士酸之組合，例如雜環狀二級及三級胺與路易士酸(例如鋅、錫、矽、鋁、硼及鐵之氧化物及氫氧化物)之組合。

通常，填充劑及增強劑包括雲母、滑石粉、高嶺土、膨潤土、矽灰石、玻璃纖維、玻璃織物玻璃氈、研磨玻璃纖維、玻璃珠粒(實心或空心)、氧化矽、或碳化矽晶須等等。該等材料中之許多闡述於標準工業文本中，例如 Encyclopedia of Materials Science and Engineering，第3卷，第1745-1759頁，MIT Press, Cambridge, Mass. (1986)。在用於印刷線路板之預浸材及壓層物中，諸如玻璃織物等增強劑可為施加至組合物之基材。

另外，本文所述可固化環氧樹脂可與作為共添加劑之其他阻燃材料一起調配以改良其性能。該等助阻燃材料可為無機或有機物且可為基於反應性或添加性之化合物。無機添加型材料之實例包括(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。基於有機物之添加劑或反應物之實例包括(但不限於)磷酸三苯基酯、間苯二酚雙(磷酸二-2,6-二甲苯基酯)、三聚氰胺、三聚氰胺磷酸酯、三聚氰胺硼酸酯及彼等熟習此項技術者熟悉之許多其他物質。

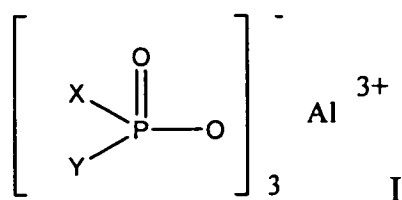
另外，亦可存在環氧樹脂中常見之其他添加劑，包括穩定劑、處理助劑、著色劑等。

上述組合物係藉由根據任一熟悉此項技術者熟知之技術組合各組份製得。惰性溶劑可用於製備組合物且在將其澆鑄、施加至基材或引入模具中時可存於組合物中。以常見方式藉由加熱組合物完成固化。在許多實用實施例中，在固化期間，組合物中存在固化觸媒。

舉例而言，將環氧樹脂 a)、交聯劑 b) 及含磷之阻燃劑 d) 以及其他可選組份(例如觸媒、填充劑等)組合在一起，且在施加或浸漬至基材上或其中之前之任一時間向環氧組合物中納入固化抑制劑 c)。隨後在一或多個加熱步驟中加熱經塗佈基材以產生固化環氧樹脂。

本發明之一個實施例係關於藉由添加少量鋁/磷酸鹽、磷酸鹽或次磷酸鹽減緩可固化環氧組合物之固化速率的方法且另一實施例係關於包含以下之組合物：

- a) 環氧樹脂，
- b) 交聯劑，及
- c) 用於減緩或抑制樹脂固化之構件，該構件包含每100份環氧樹脂0.1至3份選自具有結構I之化合物之鋁磷酸、鋁次磷酸或鋁磷酸鹽固化抑制劑：



其中 X 及 Y 獨立地選自 C₁₋₁₀ 烷氧基、C₁₋₁₀ 烷基、C₆₋₁₀ 芳基、經一或多個 C₁₋₁₀ 烷基取代之 C₆₋₁₀ 芳基、C₆₋₁₀ 芳基氧基

及經一或多個C₁₋₁₀烷基取代之C₆₋₁₀芳基氧基。

減緩某些環氧樹脂組合物之固化速率之價值的一個實例係關於在電壓層物(例如，壓層物及預浸材，例如彼等用於產生電路板者)之形成中提供環氧樹脂之足夠膠凝時間。在該等應用中，將組合物施加至或浸漬至基材(例如織造或不織纖維墊片，例如，玻璃纖維或紙)上。隨後藉由以下操作對經塗佈基材進行B-階處理：在足以自環氧調配物抽出溶劑並視情況部分固化環氧調配物之溫度下加熱以形成預浸材，之後以交替層形式將預浸材之片與導電材料之一或多個片堆疊或使預浸材之片與導電材料之一或多個片分層，之後進行處理以提供完全處理之壓層物。

業內在製備上述壓層物時遇到之一個困難係一些可固化環氧組合物具有如由撫熟(stroke cure)測試所觀察之小於(有時遠小於)180秒的膠凝時間，此使形成壓層物中之預浸材之產生複雜化。大於180秒(例如250秒，例如300秒或更大)之膠凝時間更合意且使用本發明易於獲得。

如實驗部分中所述，經顯示本發明固化抑制劑之存在對許多環氧組合物(例如環氧酚醛清漆組合物)之固化速率提供系統效應。舉例而言，經顯示添加三-(雙-C₁₋₆烷基亞膦酸)/鋁鹽作為固化抑制劑對可固化環氧樹脂調配物(例如包含環氧酚醛清漆樹脂、酚醛清漆硬化劑之調配物)之膠凝時間具有顯著效應。在一特定實例中，包含前述環氧樹脂、硬化劑、固化抑制劑及阻燃劑(其包含至少一種以上

式(i)、(ii)及(iii)中之每一者之化合物加上三苯基氧化磷的混合物)之組合物即使在施加熱10分鐘後亦不膠凝，而無鋁磷固化抑制劑之相同環氧系統在170℃下具有約180秒之膠凝時間。

在隨附實驗中，製備含有商業酚醛清漆環氧樹脂及商業酚系酚醛清漆之調配物，向其中添加少量、遞增增大量之叁-(二乙基亞磷酸酯)鋁，即約0.1 phr至約2.5 phr。在每次添加下，觀察到相應的膠凝時間增加，其隨著抑制劑之劑量增加而增加。除環氧樹脂及固化劑外，亦含有作為加速劑之2-甲基咪唑、阻燃劑混合物(含有至少一種式(i)、(ii)及(iii)化合物及三苯基氧化磷，下文稱作FRCL)及/或氫氧化鋁的調配物顯示類似效應。由於阻燃劑混合物FRCL亦起交聯劑之作用，故對酚醛清漆交聯劑濃度進行適當調節以保持兩個系統之羥基/環氧基化學計量比率相同且調節觸媒之量以允許不同交聯試劑具有不同固有活性。

由於該等組合物中存在固化觸媒係常見的，故本發明允許專業人員藉由調節本發明固化抑制劑之類型及/或量及添加之任一可選觸媒有效地控制膠凝時間。

因此，本發明之實施例包括形成、施加及固化本發明組合物；自該組合物製備預浸材及壓層物之方法；及如此產生之預浸材及壓層物。

實驗

二乙基次磷酸鋁 $\text{Al}(\text{Et}_2\text{PO}_2)_3$ 係已知化合物，其可在商業上獲得且亦可根據參見美國專利6,207,736及6,420,459

中之程序製得，該案件之相關部分以引用方式併入本文中。

乙基膦酸乙酯鋁係根據已知程序製得：

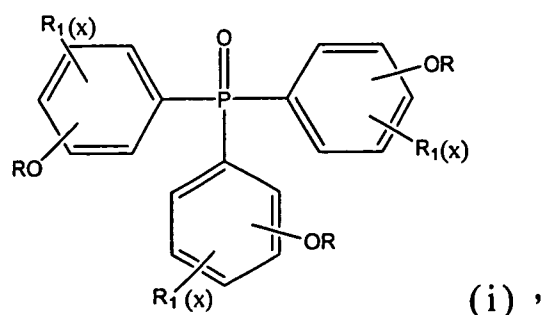
將乙基膦酸二乙酯(414 g)、氫氧化鈉(199.5)及水(2.4 L)回流4 h。隨後緩慢添加硫酸鋁水合物(261 g)存於水(830 mL)中之溶液以形成白色漿液。在過濾並乾燥後，獲得319.7 g白色固體狀乙基膦酸乙酯鋁。

乙基磷酸鋁係根據已知程序製得：

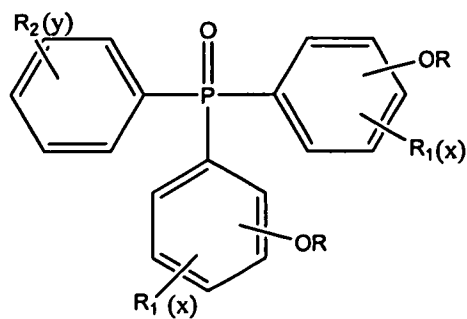
將磷酸三乙基酯(40 g)、氫氧化鈉(17.5 g)及水(0.4 L)回流2.5 h。隨後緩慢添加硫酸鋁水合物(23.8 g)存於水(300 mL)中之溶液以形成白色漿液。在過濾並乾燥後，獲得36.7 g白色固體狀乙基磷酸鋁。

FRCL係含有氧化膦阻燃劑之組合物，其中之一些亦係交聯劑，且FRCL包含：

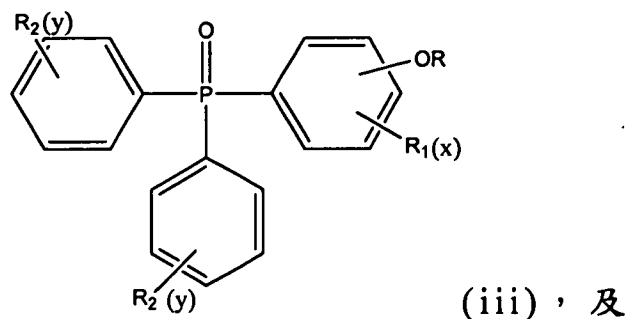
以氧化膦混合物之重量計，約10 wt %至約50 wt %之至少一種式(i)化合物



以氧化膦混合物之重量計，約30 wt %至約60 wt %之至少一種式(ii)化合物：



以氧化磷混合物之重量計，約 10 wt % 至約 50 wt % 之至少一種式 (iii) 化合物：



以氧化磷混合物之重量計，0 至約 10 wt % 之三苯基氧化磷，

其中每一 OR 獨立地相對於 P 原子與相聯苯基之間之鍵在鄰位或對位，R 係氫，x 及 y 係 0，且混合物中鄰位處之 OR 基團之數目與對位處之 OR 基團之數目的比率係約 20:80 至約 1:99。

固化速率

藉由根據標準撫熟測試(即，IPC 測試方法 IPC-TM-650-2.3.18)測定 170°C 下之膠凝點比較不同調配物之固化速率。

在以下調配物中，DEN 438 係來自 Dow Chemical 之酚醛清漆環氧樹脂；SD 1708 係來自 Hexion/Momentive 之酚系酚醛清漆固化劑；2-MI 係 2-甲基咪唑；且 FRCL 係上述氧

化磷組合物。由於FRCL之一些組份亦係交聯劑，故調節以下調配物以針對每一調配維持羥基/環氧比率為0.95。如說明書中之別處，phr係指以重量計每100份環氧樹脂(例如，每100份DEN 438)之份數。

調配物係根據標準一般程序製得，其中混合交聯劑SD 1708及/或FRCL與丙酮，加熱混合物以溶解交聯劑，隨後冷卻，且向丙酮中添加環氧樹脂DEN 438及ATH(若存在)。由於環氧調配物中通常出現微小變化，故藉由向上述調配物中添加測試量並量測反應性根據經驗確定2-MI觸媒(即，加速劑及/或固化抑制劑)之所需量。

環氧樹脂調配物1

根據一般程序在丙酮中加熱23.0 phr酚醛清漆樹脂SD 1708及53.5 phr混合物FRCL之混合物且在冷卻時添加存於丙酮中之100份環氧樹脂DEN 438。

環氧樹脂調配物2

遵循一般程序製備含有存於丙酮中之55.5 phr酚醛清漆樹脂SD 1708及100份環氧樹脂DEN 438之調配物。

如表2中所指示向調配物中添加加速劑(2-甲基咪唑，2-MI)及乙基次膦酸鋁(即， $\text{Al}(\text{Et}_2\text{PO}_2)_3$)以測定對膠凝時間之效應。在2-MI觸媒存在及不存在下固化調配物1。數據顯示乙基次膦酸鋁之含量增加，固化時間亦成比例增加。

表 1. 170°C 下乙基次膦酸鋁對膠凝時間(以秒表示)之效應。

調配物1. 無2MI		調配物1. 加上0.31 phr 2MI		調配物2. 加上0.05 phr 2MI	
Al(Et ₂ PO ₂) ₃ ,		Al(Et ₂ PO ₂) ₃		Al(Et ₂ PO ₂) ₃	
phr	膠凝 時間	OP 930 , phr	膠凝 時間	phr	膠凝 時間 ,
0	224 sec.	0	192 sec.	0	301 sec.
0.165	220	0.108	198	0.491	564
0.293	244	0.208	212		
0.397	260	0.331	224		
0.515	284	0.496	257		
0.634	323	0.655	270		
0.761	352	0.865	313		
0.946	439	1.147	362		
1.144	502	1.495	422		
1.348	598	1.897	526		
1.513	669	2.425	618		

在另一實驗系列中，向環氧樹脂調配物1中添加1.5 phr Al(Et₂PO₂)₃，隨後添加不同含量之2-MI並如表2中所示量測固化時間。在向調配物中添加2-MI時，所得膠凝時間減少，最終恢復至初始樹脂膠凝時間。

表 2. 170°C 下2-MI對膠凝時間之效應。

2-MI , phr	膠凝時間 , s
0	669
0.018	581
0.039	541
0.077	467
0.123	382
0.180	290
0.242	232
0.307	192

該等結果證實可藉由調節基於胺之加速劑及本發明固化抑制劑之含量達成固化時間內之一些撓性及控制。

鹽之含磷之酸組份的效應

比較含磷陰離子之鋁鹽(其中磷之氧化態不同)作為固化抑制劑之效率。所選陰離子係次磷酸根、磷酸根及磷酸根。使用調配物1(無2-MI)。製備調配物並分成不同批次用於此研究。每一鹽之膠凝點測試的結果列舉於表3中。在每一情形下，於170℃下膠凝時間針對每一膠凝點自190秒之基本樹脂值增加。向樹脂基質調配物中遞增添加鹽直至獲得約300秒之膠凝點。完成此，以便比較每一鹽彼此之效率。具有最大效應之鹽係次磷酸鹽。隨後向樹脂調配物中添加2-MI直至反應性類似於開始基本樹脂為止。隨後於190℃下後固化撫熟材料達90分鐘。數據顯示磷酸之鋁鹽以一般方式抑制環氧樹脂固化且對OP 930無特異性。

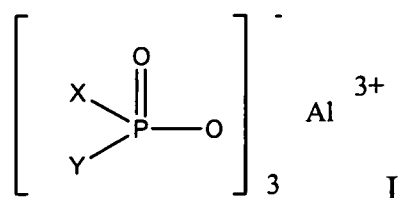
表3. 撫熟測試中磷氧化態對膠凝時間之效應。

	抑制劑 (phr)	膠凝時間 (sec)	2-MI (phr)	膠凝時間 (sec)
調配物1	0	190		
三-(次磷酸二乙酯)鋁	0.63	306	0.11	206
乙基磷酸乙酯鋁	1.27	323	0.12	220
乙基磷酸鋁	1.84	293	0.17	197

七、申請專利範圍：

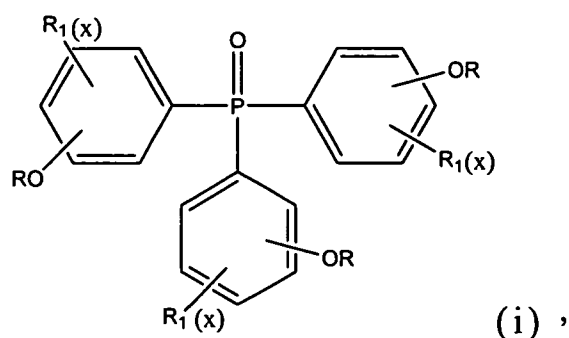
1. 一種組合物，其包含

- a) 環氧樹脂，
- b) 交聯劑，其包含酚系交聯劑，且其中該組合物包含固化該環氧樹脂所需之化學計量約 50% 至約 150% 之羥基，
- c) 每 100 份環氧樹脂 0.1 至 2 份選自式 I 化合物之鋁膦酸鹽、鋁次膦酸鹽或鋁磷酸鹽固化抑制劑：

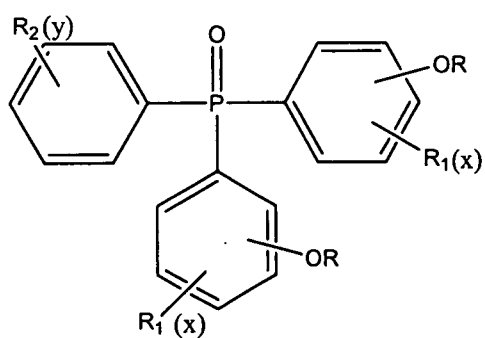


其中 X 及 Y 係獨立地選自 C₁₋₁₀ 烷氧基、C₁₋₁₀ 烷基、C₆₋₁₀ 芳基、經一或多個 C₁₋₁₀ 烷基取代之 C₆₋₁₀ 芳基、C₆₋₁₀ 芳基氧基及經一或多個 C₁₋₁₀ 烷基取代之 C₆₋₁₀ 芳基氧基，且

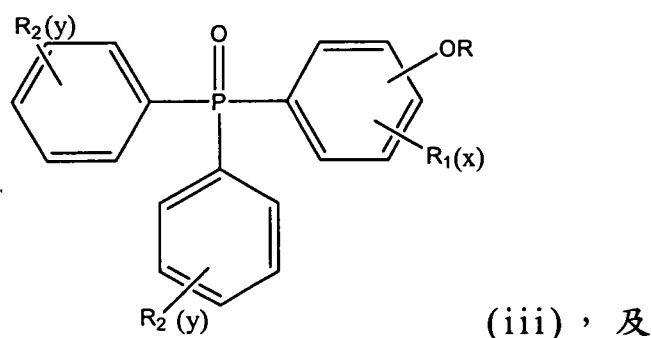
- d) 含磷之阻燃劑，其包含 10 至 50 wt% 之一或多個式 (i) 化合物：



30 至 60 wt% 之一或多個式 (ii) 化合物：



10至50 wt%之一或多個式(iii)化合物：

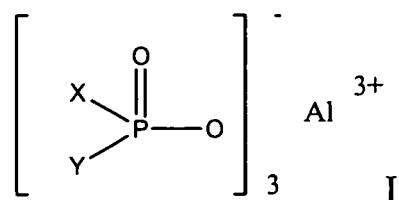


三-苯基氧化磷，其含量以式(i)、(ii)、(iii)化合物及三-苯基氧化磷之合併重量計為0至10 wt %，其中每一R獨立地係氫或含有1至6個碳原子之烷基， R_1 與 R_2 係相同或不同且各自係含有1至6個碳原子之烷基，x及y中之每一者係0至4之整數。

2. 如請求項1之組合物，其中式(i)、(ii)及(iii)群組之該等化合物中之每一OR係獨立地相對於P原子與相聯苯基之間之鍵在鄰位或對位。
3. 如請求項1之組合物，其中x及y係0，R係氫，且在該混合物中，相對於該P原子與該相聯苯基之間之鍵在鄰位之OR基團的數目與相對於該P原子與該相聯苯基之間之鍵在對位之OR基團的數目之比率係約20:80至約1:99。
4. 如請求項1之組合物，其中在該混合物中，相對於該P原子與該相聯苯基之間之鍵在鄰位之OR基團的數目與相對

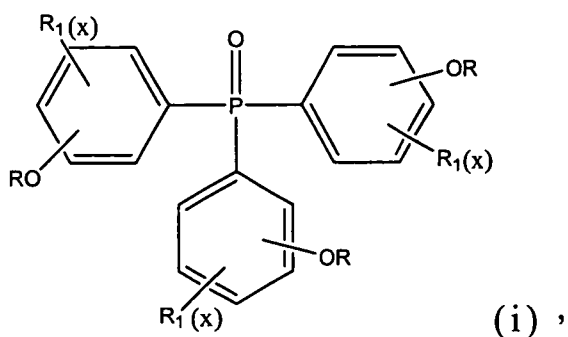
於該P原子與該相聯苯基之間之鍵在對位之OR基團的數目之比率係約10:90至約2:98。

5. 如請求項1之組合物，其中該固化抑制劑c)係式I之鋁次膦酸鹽，其中X及Y係獨立地選自C₁₋₁₀烷基、C₆₋₁₀芳基及經一或多個C₁₋₁₀烷基取代之C₆₋₁₀芳基。
6. 如請求項1之組合物，其中該環氧樹脂a)包含環氧酚醛清漆樹脂。
7. 如請求項1之組合物，其中該交聯劑b)包含酚醛清漆交聯劑。
8. 如請求項1之組合物，其進一步包含e)含胺之加速劑。
9. 一種減緩可固化環氧組合物之固化速率的方法，其係藉由向包含環氧樹脂及交聯劑及含磷之阻燃劑的環氧組合物中添加每100份環氧樹脂0.1至2份選自具有結構I化合物之鋁膦酸鹽、鋁次膦酸鹽或鋁磷酸鹽固化抑制劑來達成：

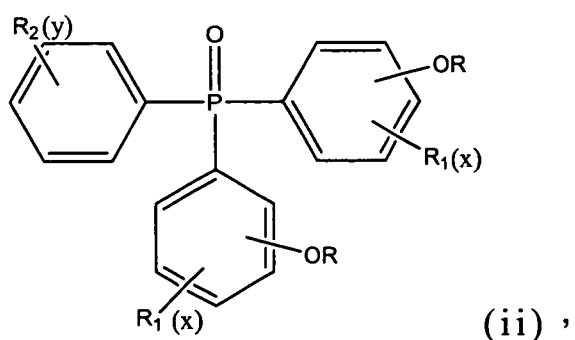


其中X及Y係獨立地選自C₁₋₁₀烷氧基、C₁₋₁₀烷基、C₆₋₁₀芳基、經一或多個C₁₋₁₀烷基取代之C₆₋₁₀芳基、C₆₋₁₀芳基氧基及經一或多個C₁₋₁₀烷基取代之C₆₋₁₀芳基氧基，且其中該含磷之阻燃劑包含10至50 wt%之一或多個式(i)化

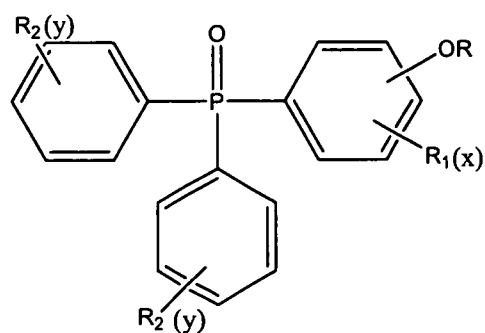
合物：



30至60 wt%之一或多個式(ii)化合物：



10至50 wt%之一或多個式(iii)化合物：



以式(i)、(ii)、(iii)化合物及三-苯基氧化磷之合併重量計為0至10 wt %，其中每一R獨立地係氫或含有1至6個碳原子之烷基，R₁與R₂係相同或不同且各自係含有1至6個碳原子之烷基，x及y中之每一者係0至4之整數。

10. 一種預浸材，其藉由將如請求項1之組合物施加至或浸漬至基材中以獲得環氧塗佈之基材，在足以自該組合物

抽出溶劑並部分固化該組合物之 90°C 至 210°C 之溫度下加熱該環氧塗佈之基材以形成該預浸材。

11. 如請求項10之預浸材，其中該可固化環氧組合物進一步包含含胺之加速劑。
12. 一種壓層物，其係藉由以交替層形式將如請求項10之預浸材之片與一或多片導電材料堆疊或使預浸材之片與一或多片導電材料分層，之後進行壓製以提供完全壓製之壓層物。