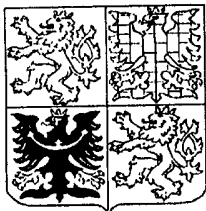


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLového
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 10.03.94
(32) 15.03.93, 16.02.94
(31) 93/4308185, 94/4404906
(33) DE, DE
(40) 17.01.96

(21) 2401-95

(13) A3

6(51)

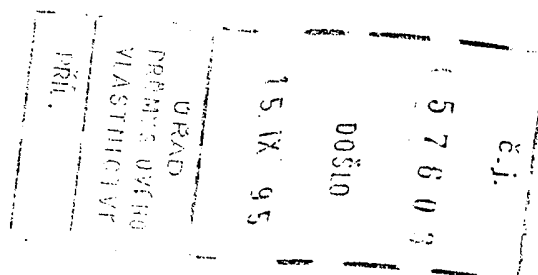
C 08 G 59/14
H 05 K 1/03
C 08 L 63/00

(71) SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT, München, DE;
Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt am Main, DE;

(72) Von Gentzkow Wolfgang, Kleinsendelbach, DE;
Huber Jürgen, Erlangen, DE;
Kapitza Heinrich, Fürth, DE;
Rogler Wolfgang, Möhrensdorf, DE;
Kleiner Hans Jerg, Kronberg, DE;
Schönamsgruber Uwe, Nürnberg, DE;

(54) Fosforem modifikované epoxidové pryskyřice,
způsob jejich výroby a jejich použití

(57) Řešení se týká nových fosfor obsahujících epoxidových pryskyřic s epoxidovou hodnotou 0 až 1 mol/100g, obsahujících strukturní jednotky odvozené od (A) polyepoxidových sloučenin s alespoň dvěma epoxidovými skupinami pro molekulu a (B) anhydridů kyseliny fosfinové a/nebo fosfonové, způsobu jejich výroby a jejich použití výhodně v elektrotechnice. Nové fosfor obsahující epoxidové pryskyřice se vyznačují vedle své samozhášivosti především velmi příhodnými vlastnostmi při zpracování a mimo jiné mají velmi dobrou stabilitu při skladování.



Fosforem modifikované epoxidové pryskyřice, způsob jejich výroby a jejich použití

Oblast techniky

Vynález se týká nových fosfor obsahujících epoxidových pryskyřic, způsobu jejich výroby a jejich použití. Nové fosfor obsahující epoxidové pryskyřice se vyznačují vedle své samozhášivosti především velmi příhodnými vlastnostmi při zpracování a mimo jiné mají velmi dobrou stabilitu při skladování.

Dosavadní stav techniky

Epoxidové pryskyřice se v současné době používají v širokém měřítku pro výrobu reaktivních pryskyřičných tvarových hmot a povlaků s vysokou úrovní tepelných, mechanických a elektrických vlastností, jakož i pro výrobu laminátů. Nízkomolekulární, popřípadě oligomerní výchozí komponenty se dají zreagovat za použití různých tužidel, jako jsou například anhydridy karboxylových kyselin, aminy, fenoly nebo isokyanáty, popřípadě iontovou polymerací, na vysoce cenné duroplastické materiály. Další výhodou epoxidových pryskyřic jsou jejich vlastnosti při zpracování. Ve výchozím stavu jsou nízkomolekulární, popřípadě oligomerní a vykazují při teplotě zpracování nízkou viskozitu. Jsou tedy velmi vhodné pro lití komplexních elektrických, popřípadě elektronických tvarových prvků, jakož i pro procesy sycení a impregnace. V přítomnosti vhodných urychlova-

čů reakce vykazují dostatečnou dobu zpracovatelnosti. Jsou také vysoce plnitelné obvyklými anorganickými inertními plnidly.

Aby se obsluhující osoby chránily před případem požáru, popřípadě případem poruchy, jakož i aby se v elektrických a elektronických přístrojích zajistilo dosažení funkce za určitou dobu, jsou v současné době kladeny v elektrotechnice na epoxidové tvarovací hmoty (vytvrzené epoxidové pryskyřice) často požadavky na odolnost proti plameni. To znamená, že tvarovací hmoty z epoxidových pryskyřic musí být samozhášivé a pžár nesmí být dále veden. Detailní požadavky jsou udávány v normách pro ten který produkt. Pro epoxidové tvarovací hmoty, které se používají v elektronice, popřípadě v elektrotechnice, přitom platí převážně zkouška hořlavosti podle UL 94V .

Shrnutí možných metod pro dosažení odolnosti epoxidových pryskyřic proti plameni je popsáno například v publikacích Troitzsch J., "International Plastics Flammability Handbook", 2. edice, Carl Hanser Verlag, München, 1990 a Yehasekel, A., "Fire and Flame Retardant Polymers, Noyes Data Corporation, New Jersey, USA, 1979 .

Epoxidové tvarovací hmoty se v současné době opatřují pro dosažení samozhášivosti halogeny obsahujícími, speciálně brom obsahujícími aromatickými komponentami. Jedná se při tom většinou o o tvarové prvky, obsahující vkladné komponenty, například plnidla nebo skelnou tkaninu, které často jako synergisty obsahují oxid antimonitý. Problematické při tom je, že v případě nehody vznikají karbonisací nebo hořením korosivní a za nevhodných podmínek ekologicky, popřípadě toxikologicky nebezpečné rozkladné produkty. Pro bezpečné

zneškodnění spalováním se musí vynaložit značné technické náklady.

Je tedy značná potřeba epoxidových pryskyřic, které by v normách požadovanou odolnost proti plameni dosahovaly bez přídavku halogenovaných komponent.

Efektivní postup pro dosažení odolnosti proti plameni u pryskyřičných substrátů vychází z použití organických sloučenin fosforu. Již bylo zkoušena modifikace epoxidových pryskyřic additivy na bázi esterů kyseliny fosforečné, jako je například trifenylfosfát (DE 1 287 312). Z tvarových těles migrují tyto sloučeniny však především při zvýšených teplotách na povrch a vedou k ovlivnění dielektrických vlastností a k E-korosi.

Epoxidové pryskyřice s chemicky vázaným fosforem by se mohly získat tak, že se komerční epoxidové pryskyřice nechají reagovat s P-OH-skupinami různých kyselin fosforu, přičemž se P-OH-skupiny adují na oxiranový kruh a současně částečně způsobují polymeraci epoxidu. Při tom vznikají fosforem modifikované epoxidové pryskyřice, které jsou ještě reaktivní a které se při vytvrzování zabudují do vytvářené sítě.

Příklady pro zesíťování epoxidových pryskyřic pomocí kyseliny fosforečné, kyselých esterů kyseliny fosforečné a diesterů kyseliny pyrofosforečné jako kyselých zesíťovacích činidel jsou popsány v patentovém spise US 2 541 027. Při tom se zčásti nejprve vyrobí odpovídající reakční produkty, které se potom zesítí. Tyto reakční produkty nepředstavují produkty stabilní při skladování. Podobné produkty se dokonce používají v katalytických množstvích jako urych-

lovače pro vytvrzování epoxidů (patentový spis FR 2 008 402).

Byly také již popsány pokusy zesíťovat epoxidové pryskyřice pomocí kyselin fosforečných (patentový spis ZA 6805283) .

Z patentového spisu US 4 613 661 jsou dále známé reakční produkty z monoesterů kyseliny fosforečné a epoxidových pryskyřic, které obsahují ještě volné epoxidové skupiny a jsou tvrditelné pomocí obvyklých tužidel. Tyto uvedené produkty mají význam pro určité lakové a potahové systémy.

Podstata vynálezu

Úkolem předloženého vynálezu tedy je příprava fosforem modifikovaných epoxidových pryskyřic, které by měly vedle oddolnosti proti plameni vysokou stabilitu při skladování, které by dovolovaly variace obsahu fosforu, které by byly jednoduše a cenově dostupně vyrobitelné a které by především byly vhodné také pro použití v elektronice a elektrotechnice, kde jsou obvyklé vysoké obsahy plnidel.

Předmětem předloženého vynálezu jsou tedy fosforem modifikované epoxidové pryskyřice s epoxidovou hodnotou 0 až asi 1 mol/100 g, obsahující strukturní jednotky, odvozené od

- (A) polyepoxidových sloučenin s alespoň dvěma epoxidovými skupinami, výhodně koncovými epoxidovými skupinami, pro molekulu a

(B) anhydridů kyseliny fosfinové a/nebo fosfonové.

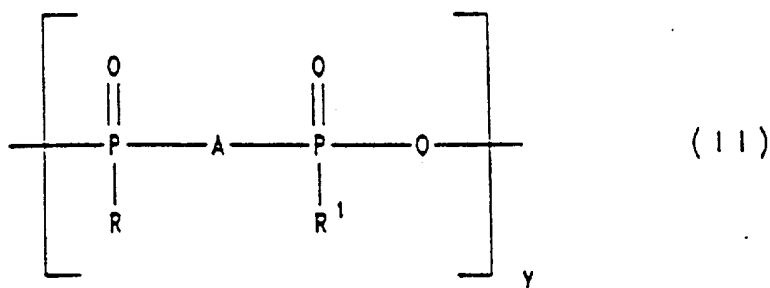
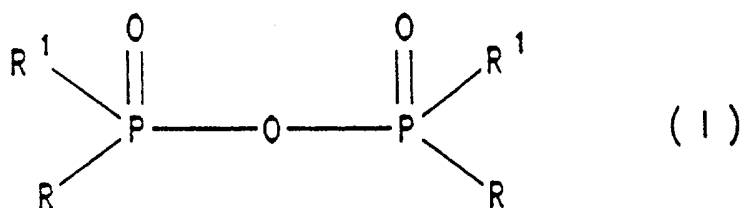
Dále je předmětem předloženého vynálezu také způsob výroby takovýchto fosforem modifikovaných epoxidových pryskyřic, jakož i jejich použití pro výrobu tvarových prvků, potahů a laminátů (vrstvených materiálů) a tyto předměty samotné.

Fosforem modifikované epoxidové pryskyřice podle předloženého vynálezu mají vždy podle epoxidové pryskyřice všeobecně obsah fosforu asi 0,5 až 13 % hmotnostních, vztaženo na pryskyřici. Tento obsah fosforu se dá vždy podle potřeby nastavit molárním poměrem polyepoxidové sloučeniny k anhydridu kyseliny fosfinové a/nebo anhydridu kyseliny fosfonové. Funkcionalitou použité epoxidové pryskyřice se dá dále realizovat požadavek, podle kterého má být v průměru přítomná výhodně alespoň jedna epoxidová skupina pro molekulu fosforem modifikované epoxidové pryskyřice.

Výhodně mají fosforem modifikované epoxidové pryskyřice podle předloženého vynálezu obsah fosforu asi 1 až 8 % hmotnostních, obzvláště asi 2 až 5 % hmotnostních, vztaženo na pryskyřici. Jsou výhodně tvrditelné. V průměru obsahují výhodně alespoň jednu epoxidovou skupinu, obzvláště alespoň 1 až 3 epoxidové skupiny pro molekulu ; střední funkcionalita činí tedy výhodně alespoň 1 , obzvláště 1 až 3 . Epoxidová hodnota je výhodně asi 0,02 až 1 mol/100 g , obzvláště výhodně asi 0,02 až 0,6 mol/100 g . Dále mají fosforem modifikované epoxidové pryskyřice podle předloženého vynálezu všeobecně střední molekulovou hmotnost M_n (číselný střed ; stanoveno pomocí gelové chromatografie ; polystyrenový standard) až asi 10000 , výhodně asi 200 až 5000 a obzvláště asi 400 až 2000 .

Střední molekulová hmotnost M_n (číselný střed ; stanoveno rovněž pomocí gelové chromatografie ; polystyrenový standard) stavební jednotky (A) činí všeobecně až asi 9000 , výhodně 150 až 4000 , obzvláště 300 až 1800 . Tato stavební jednotka se odvozuje výhodně od polyepoxidových sloučenin s průměrně 2 až 6 epoxidovými skupinami pro molekulu (funkcionalita 2 až 6) . Výhodně se jedná při tom u takovýchto polyepoxidových sloučenin o polyglycidylethery na basi aromatických aminů, vícemocných fenolů, hydrogenačních produktů těchto fenolů a/nebo novolaků (viz dále).

Strukturní jednotky (B) se odvozují výhodně od anhydridů kyseliny fosfinové obecných vzorců I a/nebo II



ve kterých

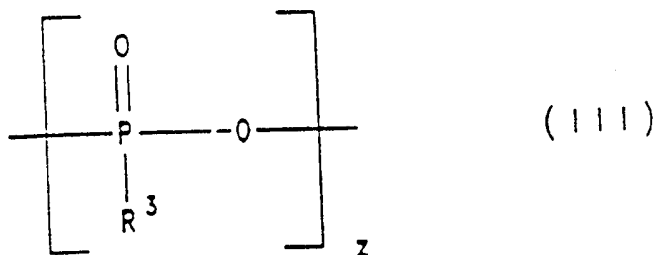
R a R^1 značí nezávisle na sobě uhlovodíkový zbytek s 1 až 20 uhlíkovými atomy, výhodně 1 až 10 uhlíkovými atomy, alifatického a/nebo aromatického charakteru, který může být přerušen heteroatomy nebo skupinami

heteroatomů, výhodně nasycený nebo nenasycený, přímý nebo rozvětvený alifatický zbytek, jako je alkylová skupina, alkenylová skupina a cykloalkylová skupina, výhodně s 1 až 6 uhlíkovými atomy, jako je methylová skupina, ethylová skupina, n-propylová a isopropylová skupina, n-butylová, isobutylová a terc.-butylová skupina, různé pentylové skupiny a hexylové skupiny, nebo arylový nebo aralkylový zbytek, jako je fenylová nebo naftylová skupina, které jsou nesubstituované nebo výhodně substituované 1 až 3 alkylovými skupinami s 1 až 6 uhlíkovými atomy, jako je fenylalkylová skupina s 1 až 6 uhlíkovými atomy v alkyly, například benzylová skupina,

- A značí dvojmocný uhlovodíkový zbytek s 1 až 10 uhlíkovými atomy, výhodně 1 až 6 uhlíkovými atomy a obzvláště 1 až 4 uhlíkovými atomy, který má alifatický a/nebo aromatický charakter a může být přerušen heteroatomy nebo skupinami heteroatomů, výhodně dvojmocný nasycený nebo nenasycený, přímý nebo rozvětvený alifatický zbytek a obzvláště alkylenovou skupinu, jako je methylenová skupina, propylenová skupina a podobně a
- y značí celé číslo alespoň 1, výhodně 1 až 100 a obzvláště 1 až 30, přičemž když $y = 1$, tak má můstkový člen A alespoň 2 uhlíkové atomy.

Výhodně se strukturní jednotky (B) odvozují také od anhydridů kyseliny fosfonové obecného vzorce III

ve kterém

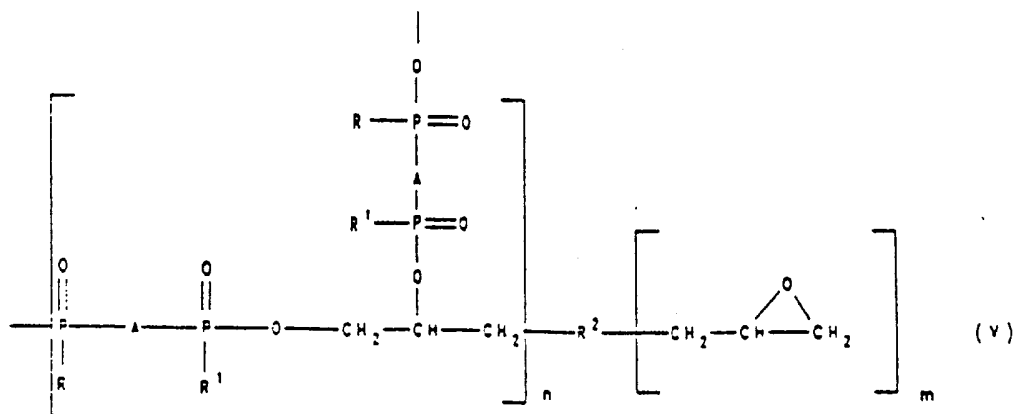
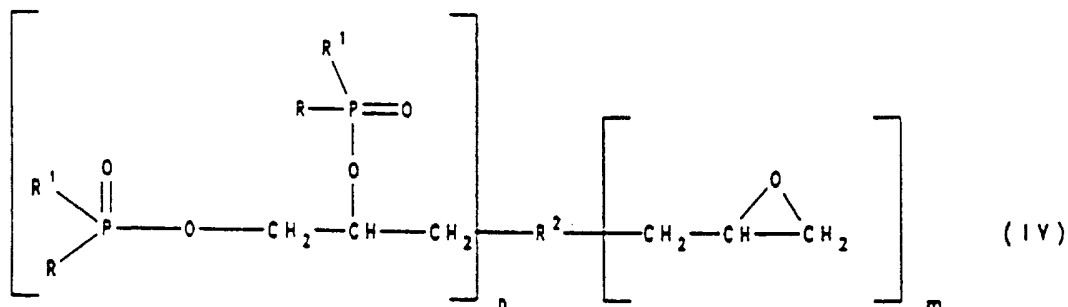


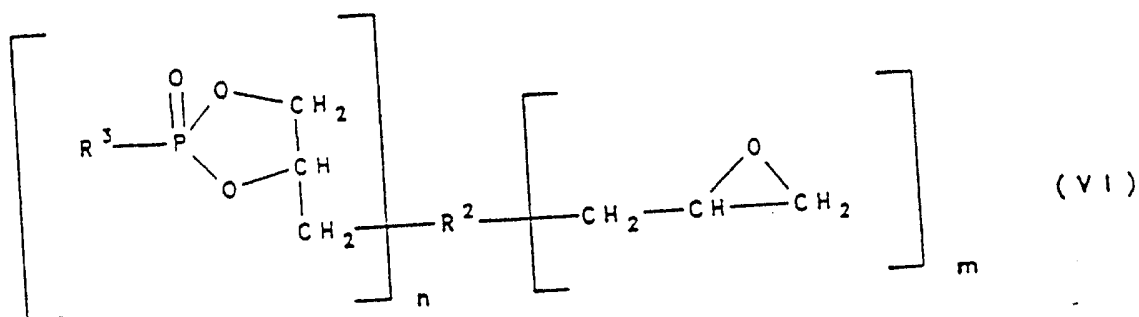
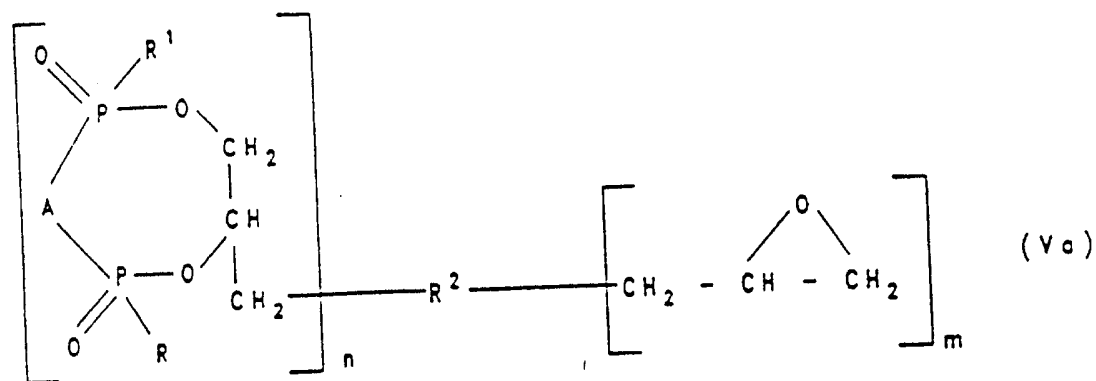
R^3 má stejný význam jako R a R^1 v obecných vzorcích I, popřípadě II a

z značí číslo alespoň 3, výhodně 3 až 100, obzvláště 20 až 60.

Popřípadě mohou být vedle těchto strukturních jednotek přítomné také takové, které se odvozují od anhydridů kyseliny fosfinové výše uvedených vzorců I a/nebo II.

Podle výhodné formy provedení předloženého vynálezu má fosforem modifikovaná epoxidová pryskyřice podle předloženého vynálezu v podstatě strukturu, znázorněnou následujícími vzorci IV, V, Va a/nebo VI.





ve kterých mají R , R^1 a R^3 výše uvedený význam,

R^2 značí zbytek polyepoxidové sloučeniny, zmenšený o glycidylové skupiny,

n značí celé číslo 1 až 5, výhodně 1 až 3 a

m značí celé číslo 1 až 5, výhodně 1 až 3, přičemž suma $n + m$ má být celé číslo 2 až 6, výhodně 2 až 4.

R^2 značí například o glycidylové skupiny zmenšený $(n+m)$ -mocný zbytek

- polyetheru, polyetherpolyolu, polyesteru nebo polyester-

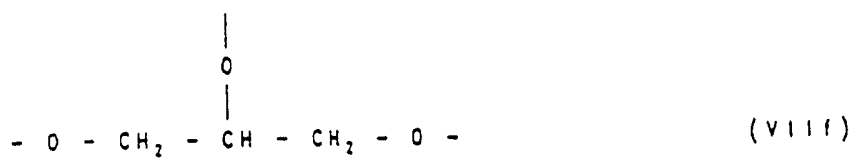
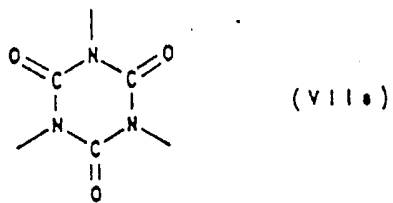
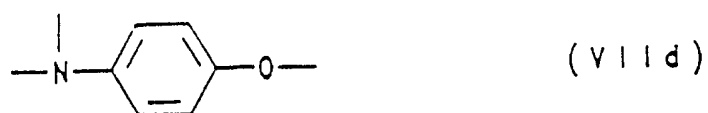
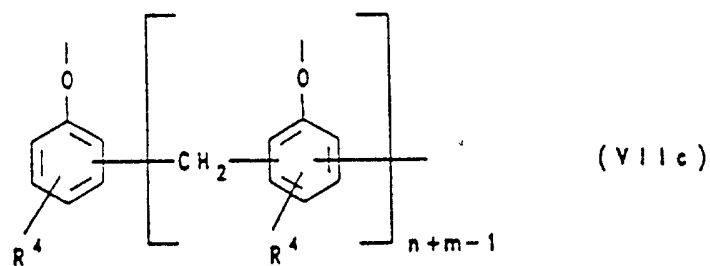
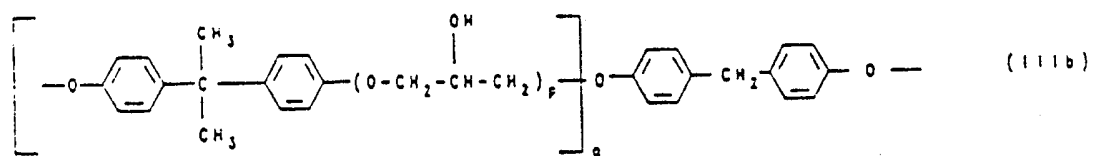
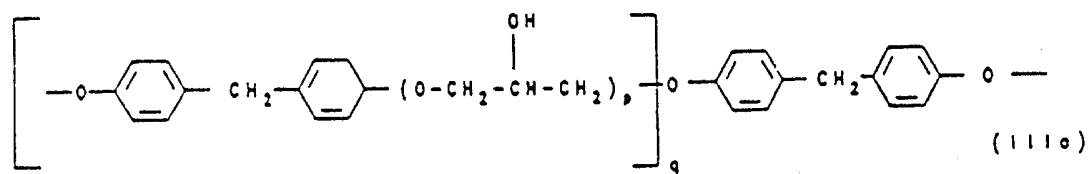
polyolu ;

- uhlovodíkového zbytku nasyceného nebo nenasyceného alifatického charakteru a/nebo aromatického charakteru a který může být přerušen heteroatomy, jako je kyslíkový a dusíkový atom, jakož i skupinami heteroatomů, jako je $\text{-NR}^1\text{CO-}$ (R^1 má výše uvedený význam) , a/nebo tyto může obsahovat, přičemž tento uhlovodíkový zbytek, který obsahuje zpravidla alespoň 6 uhlíkových atomů, výhodně alespoň 12 až 30 uhlíkových atomů, obsahuje výhodně arylové skupiny, obzvláště fenylové skupiny, které mohou být substituované, ale výhodně jsou nesubstituované ;
- reakčního produktu epoxysloučeniny s polyaminy, polyoly, polykaprolaktonpolyoly, hydroxylové skupiny obsahujícími polyestery, polyethery, polyglykoly, hydroxyfunkčními, karboxylfunkčními a aminofunkčními polymerními oleji, polykarboxylovými kyselinami a hydroxyfunkčními nebo aminofunkčními polytetrahydrofurany.

R^2 může také značit různé tyto zbytky.

Výhodně značí R^2 odpovídající zbytek bisfenol-A-diglycidyletheru, bisfenol-F-diglycidyletheru nebo jejich oligomerů, polyglycidyletheru feol/formaldehyd-novolaku, popřípadě kresol/formaldehyd-novolaku, diglycidyletheru kyseliny tetrahydroftalové, kyseliny ftalové, kyseliny isoftalové nebo kyseliny tereftalové, jakož i směsi těchto zbytků.

V následujícím jsou některé zbytky R^2 uvedeny ve formě vzorců :



nebo $-\text{CH}_2-\text{R}^5-\text{CH}_2-$ ($\text{R}_5 = (\text{CH}_2)_r$ nebo cyklohexylen) (VI Ig)

ve kterých

R^4 značí vodíkový atom a/nebo alkylovou skupinu s 1 až 10 uhlíkovými atomy

n a m mají stejný význam jako ve vzorcích IV až VI ,

p značí 0 nebo 1 ,

q značí celé číslo 0 až 40, výhodně 0 až 10 a

r značí celé číslo 4 až 8 .

Fosforem modifikované epoxidové pryskyřice podle předloženého vynálezu mohou vždy podle způsobu výroby a podle čistoty použitých anhydridů kyseliny fosfinové/kyseliny fosfonové obsahovat ještě určité množství, většinou ne více než 20 % hmotnostních, výhodně ne více než 15 % hmotnostních a obzvláště ne více než 5 až 10 % hmotnostních, jiných strukturních jednotek, vztaženo na celkovou směs.

Takovéto vedlejší produkty neovlivňují nijak podstatně v uvedených množstvích obraz vlastností produktů podle předloženého vynálezu .

Fosforem modifikované epoxidové pryskyřice podle předloženého vynálezu se vyznačují, jak již bylo výše uvažováno, obzvláště dobrou stabilitou při skladování.

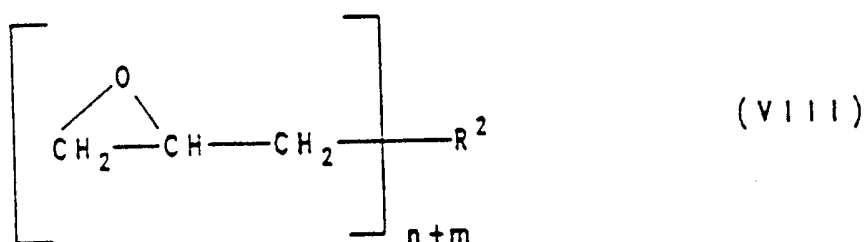
Stabilita při skladování, vyjádřená změnou epoxidové hodnoty po 96 hodinách při teplotě místnosti a při rela-

tivní vzdušné vlhkosti maximálně 50 % , se nesníží zpravidla pod hodnotu 90 % a pohybuje se výhodně v rozmezí asi 95 % až 100 % , vztaženo na výchozí hodnotu 100 % .

Předmětem předloženého vynálezu je také způsob výroby fosforem modifikované epoxidové pryskyřice, jehož podstata spočívá v tom, že se nechají reagovat polyepoxidové sloučeniny (A) s anhydridy kyseliny fosfinové a/nebo fosfonové (B) , výhodně v inertním rozpouštědle nebo zředěvadle nebo při přizpůsobeném vedení reakce také v substanci.

Pro tento způsob podle předloženého vynálezu použité polyepoxidové sloučeniny, které výhodně nejsou modifikované halogeny, mohou být nasycené nebo nenasycené, jakož i alifatické, cykloalifatické, aromatické a/nebo heterocyklické. Mohou dále obsahovat takové substituenty, které za směšovací nebo reakčních podmínek nezpůsobují žádné rušivé vedlejší reakce, například alkylové nebo arylové substituenty, etherové skupiny a podobně. Mohou se také použít směsi různých polyepoxidových sloučenin.

Výhodně mají tyto polyepoxidové sloučeniny vzorec VIII



ve kterém mají R^2 , n a m výše uvedený význam.

U těchto polyepoxidových sloučenin se jedná například o polyglycidylethery na basi vícemocných, výhodně dvojmocných, alkoholů, fenolů, hydrogenačních produktů těchto fenolů a/nebo novolaků (reakční produkty jednomocných nebo vícemocných fenolů, jako je fenol a/nebo kresoly, s aldehydy, obzvláště formaldehydem, za přítomnosti kyselých katalysátorů), které se získají známým způsobem, například reakcí odpovídajících polyolů s epichlorhydrinem.

Jako vícemocné fenoly je zde možno například jmenovat resorcin, hydrochinon, 2,2-bis-(4-hydroxyfenyl)-propan (bisfenol A), směsi isomerů dihydroxydifenylnmethanu (bisfenol F), 4,4'-dihydroxydifenylcyklohexan, 4,4'-dihydroxy-3,3'-dimethyldifenylpropan, 4,4'-dihydroxydifenyl, 4,4'-dihydroxybenzofenon, bis-(4-hydroxyfenyl)-1,1-ethan, bis-(4-hydroxyfenyl)-1,1'-isobutan, bis-(4-hydroxy-terc.-butylfenyl)-2,2-propan, bis-(2-hydroxynaftyl)-methan, 1,5-dihydroxynaftalen, tris-(4-hydroxyfenyl)-methan, bis-(4-hydroxyfenyl)-1,1'-ether. Jako výhodné je možno uvést bisfenol A a bisfenol F.

Jako polyepoxidové sloučeniny jsou také vhodné polyglycidylethery vícemocných alifatických alkoholů. Jako příklady takovýchto vícemocných alkoholů je možno uvést 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, polyalkylenglykoly, glycerol, trimethylolpropan, bis-(4-hydroxycyklohexyl)-2,2-propan a pentaerythritol.

Dále přicházejí jako polyepoxidové sloučeniny v úvahu také (poly)glycidylethery, které se získají reakcí epichlorhydrinu nebo podobných epoxysloučenin, s alifatickými, cykloalifatickými nebo aromatickými polykarboxylovými kyselinami, jako je kyselina šťavelová, kyselina adipová, kyselina

glutarová, kyselina ftalová, kyselina isoftalová, kyselina tereftalová, kyselina tetrahydroftalová nebo kyselina hexahydroftalová, kyselina 2,6-naftalendikarboxylová a dimerisované mastné kyseliny. Jako příklady je možno uvést diglycidylester kyseliny tereftalové a diglycidylester kyseliny hexahydroftalové.

V mnoha případech se mohou také výhodně použít polyepoxidové sloučeniny, které obsahují epoxidové skupiny ve statistickém rozdělení přes řetězec molekuly a které se mohou vyrobit emulsní kopolymerací za použití olefinicky nenasycených, epoxidové skupiny obsahujících sloučenin, jako je například glycidylester kyseliny akrylové, popřípadě kyseliny methakrylové.

Další použitelné polyepoxidové sloučeniny jsou například sloučeniny na bázi heterocyklických kruhových systémů, jako jsou například hydantoinepoxidové pryskyřice, triglycidylisokyanurát a/nebo jeho oligomery, triglycidyl-p-aminofenol, triglycidyl-p-aminodifenylether, tetraglycidyl-diaminodifenylmethan, tetraglycidyl-diaminodifenylether, tetrakis-(4-glycidylfenyl)-ethan, urazolepoxidy, uracilepoxidy a oxazolidinmonomodifikované epoxidové pryskyřice. Dále je možno uvést polyepoxidy na bázi aromatických aminů, jako je anilin, například N,N-diglycidylanilin, diaminodifenylmethan a N,N'-dimethylaminodifenylmethan nebo -sulfon. Další vhodné polyepoxidové sloučeniny jsou popsány v "Handbook of Epoxy Resins" od Henry Lee a Kris Neville, McGraw-Hill Book Company, 1967 ; v monografii od Henry Lee "Epoxy Resins", American Chemical Society, 1970 ; ve Wagner/Sarx, "Lack-kunstharze", Carl Hanser Verlag (1971), str. 174 a další ; v "Angew. Makromol. Chemie", díl 44 (1975), str. 151 až 163, V DE-OS 2 757 733, jakož i v EP-OS 0 384 939 , které se zde

také berou v úvahu.

Výhodně používané polyepoxidové sloučeniny jsou bisglycidylethery na basi bisfenolu A, bisfenolu F a bisfenolu S (reakční produkty těchto bisfenolů a epichlor(halogen)-hydrinu) nebo jejich oligomery, polyglycidylethery fenol/formaldehydových a/nebo kresol/formaldehydových novolaků, jakož i diglycidylethery kyseliny ftalové, kyseliny isoftalové, kyseliny tereftalové, kyseliny tetrahydroftalové a/nebo kyseliny hexahydroftalové.

Anhydridy kyseliny fosfinové, použité pro reakci s polyepoxidovou sloučeninou mají výhodně vzorec I a/nebo II. Jako zástupce těchto sloučenin je možno uvést anhydrid kyseliny dimethylfosfinové, anhydrid kyseliny ethylmethylfosfinové, anhydrid kyseliny diethylfosfinové, anhydrid kyseliny dipropylfosfinové, anhydrid kyseliny ethylfenylfosfinové a anhydrid kyseliny difenylfosfinové. Příklady vhodných anhydridů bis-fosfinových kyselin jsou anhydrid kyseliny ethan-1,2-bis-methylfosfinové, anhydrid kyseliny ethan-1,2-bis-fenylfosfinové, anhydrid kyseliny propan-1,3-bis-methylfosfinové, anhydrid kyseliny butan-1,4-bis-methylfosfinové, anhydrid kyseliny hexan-1,6-bis-methylfosfinové a anhydrid kyseliny dekan-1,10-bis-methylfosfinové.

Jako anhydridy kyseliny fosfonové, které mají vzorec III, přichází například v úvahu anhydrid kyseliny methanfosfonové, anhydrid kyseliny ethanfosfonové anhydrid kyseliny n-propanfosfonové a/nebo isopropanfosfonové, anhydrid kyseliny hexanfosfonové, anhydrid kyseliny oktanfosfonové, anhydrid kyseliny dekanfosfonové a anhydrid kyseliny benzenfosfonové.

Výroba anhydridů kyseliny fosfinové obecného vzorce I je například popsána v DE-OS 2 129 583 , zatímco výroba anhydridů kyseliny alkan-bis-alkylfosfinové obecného vzorce II a anhydridů kyseliny fosfonové obecného vzorce III vyplývá například z EP-OS 0 004 323 . Pro anhydridy kyseliny fosfonové je možno také citovat Houben-Veyl, Meth. d. Organ. Chem. (1963), díl XII/1, str. 612, jakož i DE-OS 2 758 580 a 4 126 235 . V případě vzorců II a III mají odpovídající anhydridy kruhovou strukturu a/nebo řetězovou strukturu.

Anhydridy, používané podle předloženého vynálezu mohou obsahovat, vždy podle svého způsobu výroby, určité množství volných kyselin, zpravidla však ne více než 20 % hmotnostních, výhodně ne více než 15 % hmotnostních a obzvláště ne více než 10 % hmotnostních.

Variací poměru ekvivalentů polyepoxidové sloučeniny k anhydridu kyseliny fosfinové/kyseliny fosfonové se dá nastavit obsah fosforu fosforem modifikované epoxidové pryskyřice podle předloženého vynálezu. Obvykle činí poměr ekvivalentů mezi polyepoxidovou sloučeninou a anhydridem kyseliny fosfinové a/nebo kyseliny fosfonové 1 : 0,1 až 1 : 1 , výhodně 1 : 0,1 až 1 : 0,8 a obzvláště 1 : 0,1 až 1 : 0,4 .

Pokud se při způsobu podle předloženého vynálezu používají rozpouštědla nebo zředovadla, tak jsou tato aprotická a mají výhodně polární charakter. Jako příklady je zde možno uvést N-methylpyrrolidon; dimethylformamid; ethery, jako je diethylether, tetrahydrofuran, dioxan, ethylenglykolmonoether nebo ethylenglykoldiether monoalkoholů s případně rozvětveným alkylovým zbytkem s 1 až 6 uhlíkovými

atomy; ketony, jako je například aceton, methylethylketon, methylisopropylketon, methylisobutylketon, cyklohexanon a podobně; estery, jako je ethylester kyseliny octové, butylester kyseliny octové, ethylglykolester kyseliny octové nebo methoxypropylester kyseliny octové; halogenované uhlovodíky, (cyklo)alifatické a/nebo aromatické uhlovodíky, jako je hexan, heptan, cyklohexan, toluen, různé xyleny, jakož i aromatická rozpouštědla s rozmezím teploty varu asi 150 až 180 °C (výševroucí frakce minerálního oleje, jako je ^RSolvesso). Rozpouštědla se mohou při tom používat jednotlivě nebo ve směsi.

Reakce polyepoxidové sloučeniny s anhydridem kyseliny fosfinové a/nebo kyseliny fosfonové se provádí všeobecně při teplotě v rozmezí -20 °C až 130 °C, výhodně 20 °C až 90 °C.

Při jiné variantě způsobu podle předloženého vynálezu se dají fosforem modifikované epoxidové pryskyřice, u kterých se strukturní jednotkym (B) odvozují pouze od anhydridů kyseliny fosfonové, vyrobit tak, že se z fosforem modifikovaných epoxidů (IX), obsahujících strukturní jednotky, které se odvozují

(A) od polyepoxidových sloučenin s alespoň dvěma epoxidovými jednotkami pro molekulu a

(C) od poloesterů kyseliny fosfonové,

při teplotě alespoň 80 °C odštěpí alkohol.

Výhodně se při tom provádí odštěpení alkoholu při teplotě v rozmezí 80 až 250 °C, obzvláště 100 až 150 °C

a při sníženém tlaku, výhodně 13,3 kPa až 13,3 Pa, obzvláště 666,5 až 66,65 Pa .

Odštěpování alkoholu se může provádět diskontinuálně nebo kontinuálně, přičemž kontinuální postup se například provádí pomocí odparky s tenkou vrstvou.

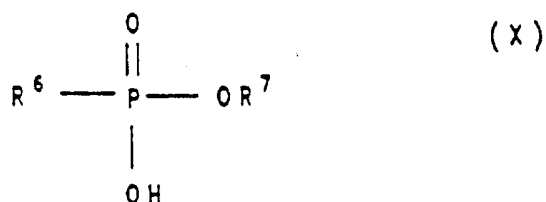
Odštěpování alkoholu se může urychlit přidavkem reesterifikačních katalysátorů. Obvykle se používá ester kyseliny titanu a cínu, kovové soli karboxylových kyselin, kovové kyanidy, alkoholáty, organické kyseliny, minerální kyseliny, jakož i oxidy kovů. Vhodý je například tetrabutyltitanát, tetraisopropylcínát, sodné, draselné, zinečnaté, hořečnaté, vápenaté, kobaltnaté a kademnaté soli kyseliny octové a jiných karboxylových kyselin, kyanid sodný, kyanid draselný, sodné a draselné alkoholáty alifatických alkoholů, kyselina toluensulfonová, kyselina sírová, oxid antimonitý a oxid germania. Katalysátory se používají v koncentraci 0,01 až 2 % hmotnostní, výhodně 0,05 až 1 % hmotnostní, vždy vztaženo na fosforem modifikovanou epoxidovou pryskyřici.

Fosforem modifikované epoxidové pryskyřice (IX) , používané pro tuto variantu způsobu podle předloženého vynálezu, mají všeobecně obsah fosforu 0,5 až 13 % hmotnostních, výhodně 1 až 8 % hmotnostních a obzvláště 2 až 5 % hmotnostních, vztaženo na pryskyřici. Jejich obsah epoxidu je většinou v rozmezí 0 až 1 mol/100 g , výhodně 0,02 až 1 mol/100 g , obzvláště 0,02 až 0,6 mol/100 g a jejich střední molekulová hmotnost M_n (číselný střed, stanoveno pomocí gelové chromatografie; polystyrenový standard) je až asi 10000 , výhodně asi 900 až 5000 a obzvláště asi 400 až 2000 . Výhodně obsahuje tato fosforem modifikovaná epo-

xidová pryskyřice (IX) alespoň jednu epoxidovou skupinu, obzvláště 1 až 3 epoxidové skupiny pro molekulu.

Střední molekulová hmotnost M_n (číselný střed, stanoveno pomocí gelové chromatografie; polystyrenový standard) strukturních jednotek (A) činí všeobecně až asi 9000 a výhodně je v rozmezí 150 až 4000, obzvláště 300 až 1800. Tyto se odvozují výhodně od polyepoxidových sloučenin s v průměru 2 až 6 epoxidovými skupinami pro molekulu (funkcionalitám 2 až 6). Výhodně se jedná u těchto polyepoxidových sloučenin o polyglycidylethery na bázi aromatických aminů, vícemocných fenolů, hydrogenačních produktů těchto fenolů a/nebo novolaků (viz v následujícím).

Strukturní jednotky (C) výchozích sloučenin pro tuto variantu způsobu se odvozují od poloesterů fosfonových kyselin obecného vzorce X



ve kterém

R^6 značí uhlovodíkový zbytek s 1 až 20 uhlíkovými atomy, výhodně 1 až 6 uhlíkovými atomy a

R^7 značí uhlovodíkový zbytek s 1 až 10 uhlíkovými atomy, výhodně 1 až 4 uhlíkovými atomy.

Uhlovodíkové zbytky R^6/R^7 mohou být alifatického a/nebo aromatického charakteru a mohou být přerušené hetero-

atomy nebo skupinami heteroatomů. Výhodně se zde jedná o nasycené nebo nenasycené, přímé nebo rozvětvené alifatické zbytky, jako je alkylová, alkenylová nebo cykloalkylová skupina s 1 až 8 uhlíkovými atomy, obzvláště 1 až 6 uhlíkovými atomy, například methylová skupina, ethylová skupina, n-propylová skupina, isopropylová skupina, n-butylová skupina, isobutylová skupina, terc.-butylová skupina, různé pentylové a hexylové skupiny, nebo o arylové nebo aralkylové zbytky, jako je nesubstituovaná fenylová skupina nebo tato skupina substituovaná výhodně 1 až 3 alkylovými zbytky s 1 až 6 uhlíkovými atomy, nebo jako je fenylalkylová skupina s 1 až 6 uhlíkovými atomy v alkylovém zbytku, například benzylová skupina.

Výroba výchozích sloučenin IX, používaných při této variantě způsobu, se provádí reakcí polyepoxidových sloučenin (A) s poloestery fosfonové kyseliny X_m podle (C) při teplotě v rozmezí $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, výhodně $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a při poměru ekvivalentů polyepoxidové sloučeniny k poloesteru fosfonové kyseliny 1 : 0,1 až 1 : 1, výhodně 1 : 0,1 až 1 : 0,8. Výhodně se tato reakce provádí za přítomnosti rozpouštědla, které reakci negativně neovlivňuje. Jako takováto rozpouštědla přicházejí rozpouštědla uvedená výše při jiné variantě způsobu.

Také polyepoxidové sloučeniny, používané pro výrobu výchozích sloučenin IX jsou stejné, jaké byly popsány výše.

Jako poloestery fosfonové kyseliny X přicházejí například v úvahu monomethylester kyseliny methanfosfonové, monoethylester kyseliny ethanfosfonové, monoethylester kyseliny propoanfosfonové a monomethylester kyseliny benzen-

fosfonové. Výroba poloesterů těchto fosfonových kyselin je například známá z J. Organometallic Chem., díl 12 (1960), str. 459 .

Fosforem modifikované epoxidové pryskyřice podle předloženého vynálezu se dají použít výhodně jako reaktivní pryskyřice v mnoha oblastech pro výrobu tvarových těles, prepregů, povlaků nebo laminátů (vrstvené hmoty) , obzvláště pro isolační účely v elektrotechnice. Jsou například vhodné pro pokrývání, potahování a obalování elektronických stavebních prvků, pro izolaci elektrických vinutí, pro výrobu isolačních dílů a vrstvených materiálů s vláknitými vložkami, obzvláště laminátů pro techniku vodivých desek.

Příklady provedení vynálezu

V následujícím je předložený vynález blíže vysvětlen pomocí příkladů provedení.

P ř í k l a d 1

Výroba fosforem modifikované epoxidové pryskyřice addicí anhydridu fosfinové kyseliny na epoxidovaný novolak

350 hmotnostních dílů novolaku s epoxidovou hodnotou 0,56 mol/100 g se rozpustí v 86 hmotnostních dílech ethylmethylketonu a smísí se s různými množstvími (viz následující tabulka 1) anhydridu kyseliny ethylmethylfosfinové, popřípadě dimethylfosfinové. Získané roztoky se nejprve míchají po dobu 60 minut při teplotě místnosti a po-

tom po dobu 90 minut na olejové lázni o teplotě 100 °C pod zpětným chladičem. Epoxidové hodnoty reakčních produktů se zjišťují ihned po výrobě a po době skladování 96 hodin a jsou rovněž uvedené v tabulce. Epoxidová hodnota po 96 hodinách ukazuje, že reakční produkty jsou dostatečně stabilní při skladování.

T a b u l k a 1

Směs č.				Produkt		
	R	R'	HD	epoxidová hodnota 1) po 0 h (mol/100 g)	epoxidová hodnota 1) po 96 h (mol/100 g)	obsah fosforu (%)
1	C ₂ H ₅	CH ₃	90	0,30	0,29	6,4
2	CH ₃	CH ₃	80	0,32	0,30	6,8

1) počítáno na pevné součásti

P ř í k l a d 2

Výroba fosforem modifikované epoxidové pryskyřice addicí anhydridu kyseliny n-propanfosfonové na různé epoxidové pryskyřice

Různé epoxidové pryskyřice (viz následující tabulka 2) se rozpustí ve 140 hmotnostních dílech ethylmethylketonu a smísí se s v tabulce 2 uvedeným množstvím 50% roztoku anhydridu kyseliny propanfosfonové v ethylesteru kyseliny octové. Získané roztoky se nejprve míchají po dobu 60 minut při teplotě místnosti a potom po dobu 90 minut na olejové lázni o teplotě 100 °C pod zpětným chladičem. Epoxidové hodnoty reakčních produktů se zjišťují ihned po výrobě a po době skladování 96 hodin a jsou rovněž uvedené v tabulce 2 .

T a b u l k a 2

Směs č.	epoxidová pryskyřice 1) (HD)				anhydrid kys. propanfosfonové roztok (HD)	P r o d u k t		
	A	B	C	D		epoxidová hodnota po 0 h (mol/100 g)	epoxidová hodnota po 96 h (mol/100 g)	obsah fosforu (%)
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 : bisfenol F-diglycidylether, epoxidová hodnota 0,61 mol/100g

B : epoxidovaný novolak, epoxidová hodnota 0,56 mol/100 g, funkcionalita 3,6

C : epoxidovaný novolak, epoxidová hodnota 0,51 mol/100 g, funkcionalita 5,5

C : epoxidovaný novolak, epoxidová hodnota 0,55 mol/100 g, funkcionalita 4,1

1) mol. hmotn. pryskyřice

2) počítáno na pevné součásti

P ř í k l a d 3

Výroba fosforem modifikované epoxidové pryskyřice addicí různých anhydridů fosfonových kyselin na epoxidovaný novolak

K 75% roztoku různých množství epoxidové pryskyřice (viz následující tabulka 3) v ethylmethyleketonu se přidá 50% roztok různých anhydridů fosfonových kyselin v ethylacetátu (viz následující tabulka 3). Získané roztoky se nejprve míchají po dobu 60 minut při teplotě místnosti a potom po dobu 90 minut na olejové lázni o teplotě 100 °C pod zpětným chladičem. Epoxidové hodnoty reakčních produktů se zjišťují ihned po výrobě a po době skladování 96 hodin a jsou rovněž uvedené v tabulce 2 .

T a b u l k a 3

Směs č.	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{P} \\ \\ \text{R}^3 \end{array} \right]_z$	epoxidová pryskyřice ¹⁾	P r o d u k t		
			epoxidová hodnota 2) po 0 h (mol/100 g)	epoxidová hodnota 2) po 96 h (mol/100 g)	obsah fosforu 2) (%)
7	C ₃ H ₇	roztok (HD)	0,27	0,26	5,3
8	C ₄ H ₉	530	0,27	0,26	5,2
9	C ₆ H ₅	530	0,22	0,22	5,2

1) epoxidovaný novolak, epoxidová hodnota čisté pryskyřice

0,56 molk/100 g, funkcionalita 3,6

2) počítáno na pevné součásti

P ř í k l a d 4

a) Výroba fosforem modifikované epoxidové pryskyřice IX

200 hmotnostních dílů epoxidovaného novolakum (epoxidová hodnota : 0,56 mol/100 g, střední funkcionalita : 3,6) a 50 hmotnostních dílů methylethylketonu se zahřeje na teplotu 40 °C , načež se za míchání v průběhu 30 minut přikape 27,5 hmotnostních dílů monomethylesteru kyseliny methanfosfonové. Po jedné hodině se reakční směs ponechá ještě po dobu 1,5 hodiny za varu pod zpětným chladičem, potom se ochladí a rozpouštědlo se při teplotě lázně 60 °C za vakua odstraní. získá se takto 227,5 hmotnostních dílů sloučeniny IX .

b) Výroba fosforem modifikované epoxidové pryskyřice podle předloženého vynálezu

227,5 hmotnostních dílů sloučeniny IX podle odst. a) se při 66,6 Pa zahřívá až do dosažení vnitřní teploty 150 °C . Odštěpí se methylalkohol, který se shromažďuje v chladiči, zařazeném za aparaturou. Po skončení odštěpování se reakční produkt ochladí na teplotu 80 °C , přičemž se získá 220 hmotnostních dílů fosforem modifikované epoxidové pryskyřice. Přídavkem 36 hmotnostních dílů methylethylketonu a 18,5 hmotnostních dílů ethylacetátu při teplotě 80 °C se získá 80% roztok. Epoxidová hodnota (po 0 hodinách, popř. 96 hodinách) : 0,29 mol/100 g ; obsah fosforu : 2,83 % .

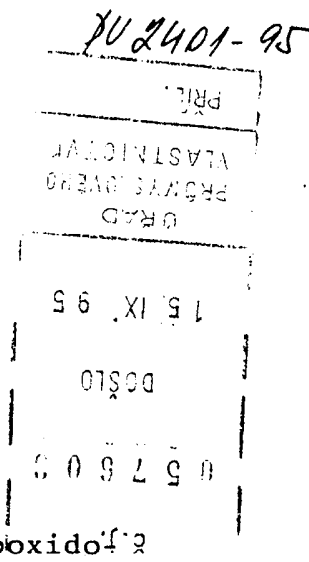
P ř í k l a d 5

a) Výroba fosforem modifikované epoxidové pryskyřice IX

200 hmotnostních dílů epoxidovaného novolaku (epoxidová hodnota : 0,56 mol/100 g, střední funkcionalita : 3,6) a 50 hmotnostních dílů methylethylketonu se zahřeje na teplotu 40 °C , načež se za míchání v průběhu 40 minut přikape směs 36 hmotnostních dílů monomethylesteru kyseliny propanfosfonové. Po jedné hodině se reakční směs ponechá ještě po dobu 1,5 hodiny za varu pod zpětným chladičem, potom se ochladí a rozpouštědlo se při teplotě lázně 60 °C za vakua odstraní. získá se takto 236 hmotnostních dílů sloučeniny IX .

- b) Výroba fosforem modifikované epoxidové pryskyřice podle předloženého vynálezu

236 hmotnostních dílů sloučeniny IX podle odst. a) se při 106,6 Pa zahřívá až do dosažení vnitřní teploty 150 °C . Odštěpí se methylalkohol, který se shromažďuje v chladiči, zařazeném za aparaturou. Po skončení odštěpování se reakční produkt ochladí, přičemž se získá 227 hmotnostních dílů fosforem modifikované epoxidové pryskyřice. Přídavkem 37 hmotnostních dílů methylethylketonu a 16 hmotnostních dílů ethylacetátu při teplotě se získá 80% roztok. Epoxidová hodnota (po 0 hodinách, popř. 96 hodinách) : 0,28 mol/100 g ; obsah fosforu : 2,9 % .



P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Fosforem modifikované epoxidové pryskyřice s epoxidovou hodnotou 0 až 1 mol/100 g , obsahující strukturní jednotky, odvozené od

(A) polyepoxidových sloučenin s alespoň dvěma epoxidovými skupinami pro molekulu a

(B) anhydridů kyseliny fosfinové a/nebo fosfonové.

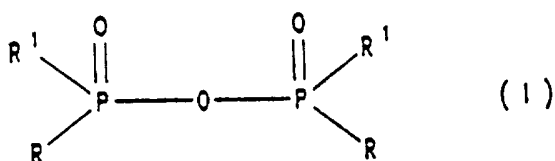
2. Fosforem modifikované epoxidové pryskyřice podle nároku 1 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsah fosforu činí 0,5 až 13 % hmotnostních, vztaženo na pryskyřici.

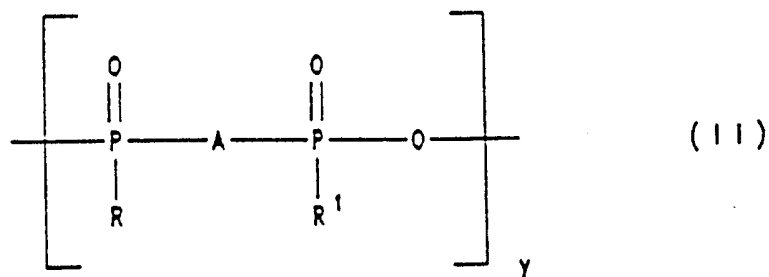
3. Fosforem modifikované epoxidové pryskyřice podle nároku 1 nebo 2 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že epoxidová hodnota je v rozmezí 0,02 až 1 mol/100 g .

4. Fosforem modifikované epoxidové pryskyřice podle jednoho nebo několika nároků 1 až 3 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že v průměru obsahují alespoň jednu epoxidovou skupinu pro molekulu.

5. Fosforem modifikované epoxidové pryskyřice podle jednoho nebo několika nároků 1 až 4 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že střední molekulová hmotnost M_n pryskyřice má hodnotu v rozmezí 200 až 5000.

6. Fosforem modifikované epoxidové pryskyřice podle jednoho nebo několika nároků 1 až 5 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že střední molekulová hmotnost M_n stavební jednotky (A) je v rozmezí 150 až 4000.
7. Fosforem modifikované epoxidové pryskyřice podle jednoho nebo několika nároků 1 až 6 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že stavební jednotka (A) je odvozena od polyepoxidové sloučeniny se 2 až 6 epoxidovými skupinami pro molekulu.
8. Fosforem modifikované epoxidové pryskyřice podle jednoho nebo několika nároků 1 až 7 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že stavební jednotka (A) je odvozena od polyglycidyletherů na bázi vícemocných fenolů, hydrogenačních produktů těchto fenolů a/nebo novolaků.
9. Fosforem modifikované epoxidové pryskyřice podle jednoho nebo několika nároků 1 až 8 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že strukturní jednotky (B) se odvozují od anhydridů kyseliny fosfinové obecných vzorců I a/nebo II





ve kterých

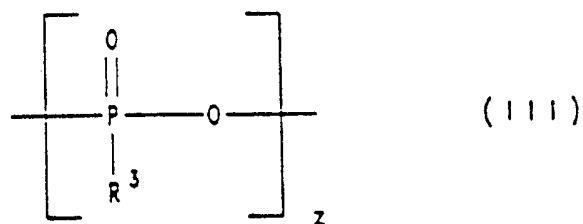
R a R¹ značí nezávisle na sobě uhlovodíkový zbytek s 1 až 20 uhlíkovými atomy, výhodně 1 až 10 uhlíkovými atomy,

A značí dvojmocný uhlovodíkový zbytek s 1 až 10 uhlíkovými atomy, výhodně 1 až 6 uhlíkovými atomy a

y značí celé číslo alespoň 1, výhodně 1 až 100.

10. Fosforem modifikované epoxidové pryskyřice podle nároku 9,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že strukturní jednotky (B) se alternativně nebo dodatečně odvozují od anhydridů kyseliny fosfonové obecného vzorce III



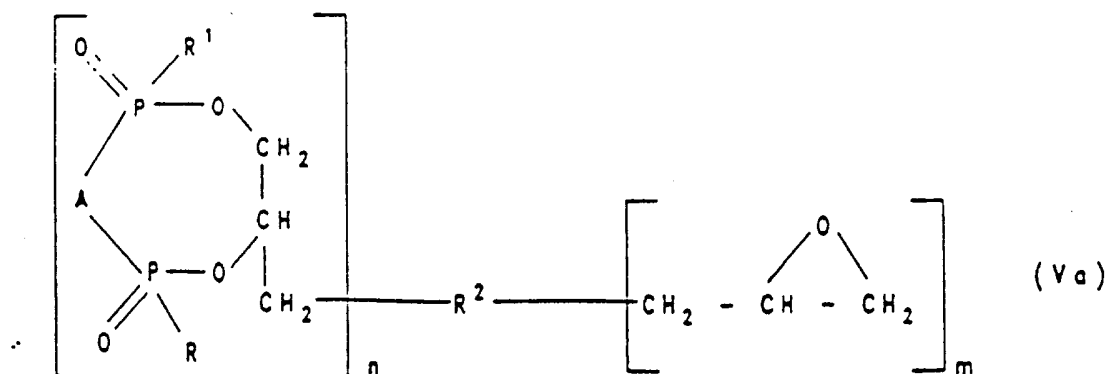
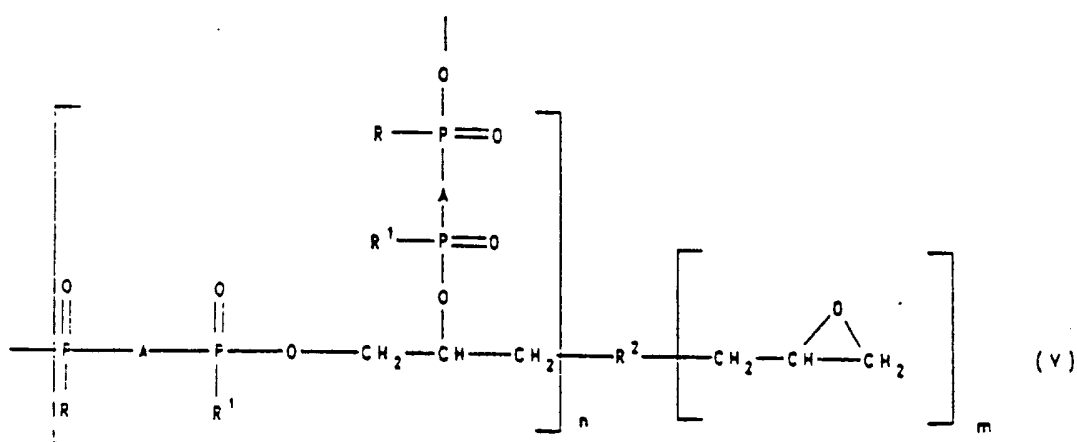
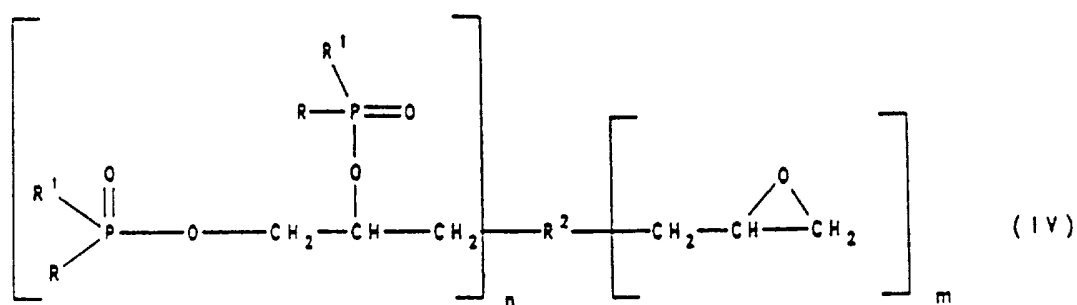
ve kterém

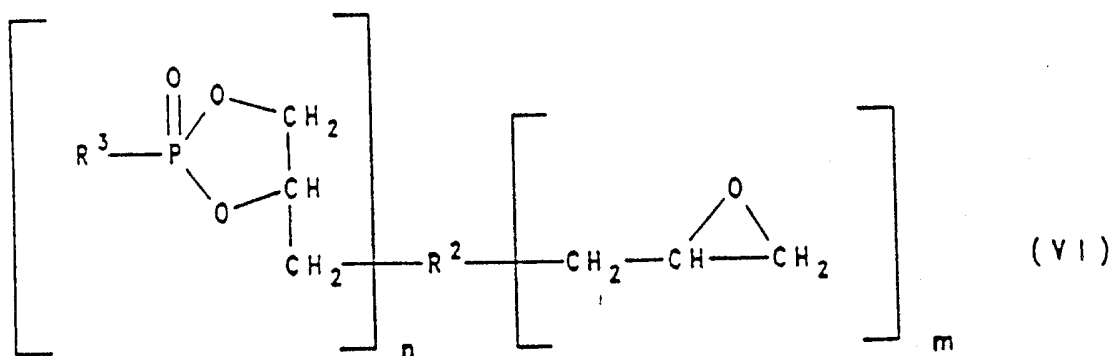
R³ má stejný význam jako R a R¹ v obecných vzorcích I,

popřípadě II a

z značí číslo alespoň 3 , výhodně 3 až 100 .

11. Fosforem modifikované epoxidové pryskyřice podle jednoho nebo několika nároků 1 až 10 , vyznačující se tím , že má v podstatě strukturu vzorce IV , V , Va a/nebo VI .





ve kterých mají R , R^1 a R^3 výše uvedený význam,

R^2 značí zbytek polyepoxidové sloučeniny, zmenšený o glycidylové skupiny,

n značí celé číslo 1 až 5 a

m značí celé číslo 1 až 5, přičemž suma $n + m$ má být celé číslo 2 až 6.

12. Fosforem modifikované epoxidové pryskyřice podle nároku 11,

v y z n a č u j í c í s e t í m, že mají v podstatě pouze strukturu vzorce VI.

13. Způsob výroby fosforem modifikovaných epoxidových pryskyřic podle jednoho nebo několika nároků 1 až 12,

v y z n a č u j í c í s e t í m, že se nechají reagovat polyepoxidové sloučeniny (A) s anhydridy kyseliny fosfinové a/nebo fosfonové (B) v inertním zředěvadle nebo v substanci.

14. Způsob podle nároku 13,

v y z n a č u j í c í s e t í m, že se reakce provádí

při teplotě v rozmezí -20 až 130 °C .

15. Způsob podle nároku 13 nebo 14 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že poměr ekvivalentů
polyepoxidové sloučeniny a anhydridů kyseliny fosfinové
a/nebo fosfonové činí 1 : 0,1 až 1 : 0,8 .

16. Způsob výroby fosforem modifikovaných epoxidových
pryskyřic podle jednoho nebo několika nároků 1 až 12 ,
přičemž se strukturní jednotky (B) odvozují pouze od polo-
esterů kyseliny fosfonové,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se z fosforem mo-
difikovaných epoxidů vzorce IX , obsahujících strukturní
jednotky, odvozené od

(A) polyepoxidových sloučenin s alespoň dvěma epoxidovými
skupinami pro molekulu a

(C) poloesterů fosfonových kyselin,

odštěpí při teplotě alespoň 80 °C alkohol.

17. Způsob podle nároku 16 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se odštěpení alko-
holu provádí při teplotě v rozmezí 80 až 250 °C , výhodně
100 až 150 °C .

18. Způsob podle nároku 16 nebo 17 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se odštěpení
alkoholu provádí za sníženého tlaku, výhodně při 13,3 kPa
až 13,3 Pa .

19. Způsob podle alespoň jednoho z nároků 16 až 18 ,

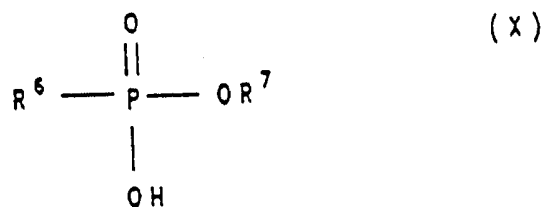
v y z n a ě u j í c í s e t í m , že obsah fosforu ve fosforem modifikované epoxidové pryskyřici IX činí 0,5 až 13 % hmotnostních, vztaženo na pryskyřici.

20. Způsob podle alespoň jednoho z nároků 16 až 19 , v y z n a ě u j í c í s e t í m , že epoxidová hodnota fosforem modifikované epoxidové pryskyřice IX je v rozmezí 0,02 až 1 mol/100 g .

21. Způsob podle alespoň jednoho z nároků 16 až 20 , v y z n a ě u j í c í s e t í m , že střední molekulová hmotnost M_n fosforem modifikované epoxidové pryskyřice IX má hodnotu v rozmezí 200 až 5000 .

22. Způsob podle alespoň jednoho z nároků 16 až 21 , v y z n a ě u j í c í s e t í m , že se odštěpování alkoholu provádí za přítomnosti reesterifikačních katalysátorů.

23. Způsob podle alespoň jednoho z nároků 16 až 22 , v y z n a ě u j í c í s e t í m , že se strukturní jednotka (B) fosforem modifikované epoxidové pryskyřice IX odvozuje od poloesterů fosfonových kyselin obecného vzorce X



ve kterém

R^6 značí uhlovodíkový zbytek s 1 až 20 uhlíkovými atomy,

výhodně 1 až 6 uhlíkovými atomy a

R^7 značí uhlovodíkový zbytek s 1 až 10 uhlíkovými atomy, výhodně 1 až 4 uhlíkovými atomy.

24. Způsob podle nároku 23 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že substituenty R^6
a R^7 značí vždy alkylový zbytek.

25. Použití fosforem modifikované epoxidové pryskyřice podle jednoho nebo několika nároků 1 až 12 , nebo získané způsobem podle jednoho nebo několika nároků 13 až 24 , pro výrobu tvarových těles, povlaků nebo laminátů, výhodně pro elektrotechniku.

26. Tvarová tělesa, povlaky nebo lamináty, vyrobené za použití fosforem modifikované epoxidové pryskyřice podle jednoho nebo několika nároků 1 až 12 , nebo získané způsobem podle jednoho nebo několika nároků 13 až 24 .