



(19) Országkód

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

214 671 B

(21) A bejelentés ügyszáma: P 95 02639
(22) A bejelentés napja: 1994. 03. 10.
(23) Módostási elsőbbség: 1994. 07. 01.
(30) P43 08 184.3 1993. 03. 15. DE
(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/EP 94/00749
(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 94/21705

(51) Int. Cl.⁶

C 08 G 59/14
H 05 K 1/03

(40) A közzététel napja: 1996. 06. 28.

(72) Feltalálók:

von Genztkow, Wolfgang, Kleinsendelbach (DE)
Huber, Jürgen, Erlangen (DE)
Kapitza, Heinrich, Fürth (DE)
Kleiner, Hans-Jerg, Kronberg (DE)
Rogler, Wolfgang, Möhrendorf (DE)

(73) Szabadalmasok:

Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt/Main (DE)
SIEMENS AG., München (DE)

(74) Képviselő:

ADVOPATENT Szabadalmi Iroda, Budapest

(54)

**Foszforral módosított epoxidgyanták, termékek,
eljárás ezek és a belőlük előállított termékek előállítására**

KIVONAT

A foszforral módosított epoxidgyanták olyan szerkezeti egységeket tartalmaznak, melyek poliepoxid-vegyüle-

tekből és pirofoszfonsavakból és/vagy foszfonsav-féleszterekből származnak.

A találmány új, foszforral módosított epoxidgyanták előállítására és az eljárással előállított epoxidgyantákra, valamint az ezekből előállított termékekre vonatkozik.

Az új, foszfortartalmú epoxidgyanták lángállóságuk mellett mindenekelőtt igen jó feldolgozhatósági viselkedésükkel tűnnek ki, minthogy egyebek között jó tárolási stabilitást mutatnak fel.

Epoxidgyantákat nagy mennyiségben alkalmaznak kiváló termikus, mechanikus és elektromos tulajdonsággal rendelkező formázóanyagok, rétegelt anyagok és lemezek előállításához. A kismolekulájú illetve oligomer kiindulási komponenseket a legkülönbözőbb keményítők, mint például karbonsavanhidridek, aminok, fenolok vagy izocianátok alkalmazásával, illetve ionos polimerizációval nagyértékű duroplasztikus anyagokká lehet átalakítani. Az epoxidgyanták további előnye a megmunkálási magatartásban rejlik. Kiindulási állapotban a gyanták kismolekulájúak illetve oligomerek, és a feldolgozási hőmérsékleten kis viszkozitással rendelkeznek. Ennélfogva igen alkalmasak komplex elektromos illetve elektronikus alkatrészek öntéséhez, továbbá átitató és impregnáló eljárásokhoz. Megfelelő reakció-gyorsító jelenlétében kielégítő fáziskidőt mutatnak fel. Ezenfelül nagy mértékben töltetők a szokásos szerves inerte töltőanyagokkal.

Annak érdekében, hogy tűz illetve zavar esetén az érintett személyeket megvédjék, valamint elektromos vagy elektronikus eszközöknél a működés fenntartását bizonyos időre garantálják, az elektrotechnikában az epoxidgyanta-formázóanyagoknál (keményített epoxidgyanták) ma már gyakori a lángállósággal szembeni követelmény. Ez azt jelenti, hogy az epoxidgyanta-formázóanyagoknak öneloltóknak kell lenniük és a tüzet nem szabad tovább vezetniük. A részletes követelményeket az adott termékekre vonatkozó szabványok írják elő. Az elektronikában illetve elektrotechnikában alkalmazott epoxidgyanta-formázóanyagokra vonatkozóan többségben az UL 94V szerinti éghetőségi vizsgálat érvényes.

Az epoxidgyanták lángállóságának beállítására vonatkozó lehetséges módszereket az irodalom ismerteti (például Troitzsch, J., „International Plastics Flammability Handbook”, 2. kiadás, Carl Hansen Verlag, München, 1990; Yehaskel, A., „Fire and Flame Retardant Polymers”, Noyes Data Corporation, New Jersey, USA, 1979).

Az epoxidgyanta-formázóanyagokat jelenleg általában halogéntartalmú, különösen brómtartalmú aromás komponensekkel történő kezeléssel teszik lángállóvá. Többnyire erősítő komponenseket, például töltőanyagokat vagy üvegszövetet tartalmazó formázóanyagokról van szó, amelyeknél gyakran alkalmaznak szinergistaként antimon-trioxidot. Ezeknél problémát jelent, hogy zavarok megjelenésénél, így izzás vagy égés esetén korrozív és kedvezőtlen feltételek között ökológiai vagy toxikológiai szempontból veszélyes bomlástermékek keletkeznek. Elégetéssel történő veszélytelen megoldáshoz jelentős technikai ráfordításra van szükség.

Fennáll tehát az igény olyan epoxidgyantákra, amelyek az éghetőségre vonatkozó szabványokba foglalt követelményeket halogénezett komponensek nélkül érik el.

Gyantaszerű anyagok lángállóságának eléréséhez szerves foszforvegyületek alkalmazása hatásosnak bizonyult. Megkísérelték már, hogy foszforsavészter alapú adalékokkal, mint például trifenil-foszfáttal módosítsanak epoxidgyantákat (DE 1287312). Ezek a vegyületek azonban a formázóanyagokból, különösen magasabb hőmérsékleten, a felületre migrálnak és a dielektromos tulajdonságok megváltozásához és E-korrozóhoz vezetnek.

Kémiaiilag kötött foszfort tartalmazó epoxidgyantákat úgy lehet előállítani, hogy a kereskedelemben kapható epoxidgyantákat különféle foszforsavak P-OH-csoportjaival alakítanak át, melynek során a P-OH-csoport az oxirán-gyűrűn addicionálódik és egyidejűleg résleges epoxid-polimerizáció megy végbe. Ennek során foszforral módosított epoxidgyanták keletkeznek, melyek még reakcióképesek és a keményítésnél bekötnek a térhálóba.

A 2541027 számú US szabadalmi leírásban példaként ismertetnek epoxidgyanták foszforsavval, savas foszforsavészterekkel és pirofoszfát-diészterekkel, mint savas térhálósítószerrel történő térhálósítására. Ennek során részben mindenekelőtt megfelelő átalakulási termékeket állítanak elő, melyeket végül térhálósítanak. Ezek az átalakulási termékek nem tekinthetők stabilan tárolható anyagoknak. Hasonló termékeket alkalmaznak katalitikus mennyiségben akár mint gyorsítókat az epoxid-keményítéshez (2008402 számú FR szabadalmi leírás).

Olyan kísérleteket is leírtak, melyeknél epoxidgyantákat foszforsavakkal térhálósítottak (6805283 számú ZA szabadalmi leírás).

Az US 4613661 sz. szabadalmi leírás foszforsav-monoészterekből és epoxidgyantából készült termékeket ismertet, melyek még szabad epoxidcsoportokat tartalmaznak és a szokásos térhálósítószerrel keményíthetők. Ezeknek a termékeknek bizonyos lakk- és bevonatrendszerknél van jelentőségük.

Találmányunk kidolgozásánál feladatként tűztük ki olyan, foszforral módosított epoxidgyanták előállítását, melyek a lángállóság mellett nagymértékű tárolási stabilitással rendelkeznek, lehetővé teszik a foszfortartalom változtatását, egyszerűen és kedvező költségigény mellett állíthatók elő, és amelyek mindenekelőtt megfelelnek az elektronikában és az elektrotechnikában való alkalmazásra, ahol szokásosan magas töltőanyag-tartalomra van szükség.

A találmány jó tárolási stabilitású, keményíthető, 0,02–1 mol/100 g epoxidértékű, 0,5–13 tömeg% foszfortartalmú, 200–10000 átlagos molekulatömegű, foszforral módosított epoxidgyanták előállítási eljárására és az eljárással előállított gyantákra vonatkozik. Ezeket az új típusú gyantákat a találmány értelmében úgy állítjuk elő, hogy

(A) molekulánként legalább két epoxidcsoportot tartalmazó 150 és 9000 közötti átlagos molekulatömegű poliepoxid-vegyületet,
(B) az (A) komponens 1 ekvivalensére számítva 0,1–0,8, előnyösen 0,1–0,4 ekvivalens I általános képletű pirofoszfonsavval – ahol R¹ jelentése

1–10 szénatomos szénhidrogéncsoport – és/vagy II általános képletű foszfonsav-monoészterrel – ahol R¹ jelentése a fenti és R² jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport –

reagáltatunk –20 °C és 130 °C közötti hőmérsékleten. (Elsőbbség: 1993. március 15.)

A találmány kiterjed az ilyen, foszforral módosított epoxidgyantákkal előállított formatestek, bevonatok és rétegelt anyagok előállítására, valamint magukra a tárgyakra is.

A találmány szerinti, foszforral módosított epoxidgyanták az epoxidgyantától függően általában 0,5–13 t% foszfortartalommal rendelkeznek a gyantára vonatkoztatva. Ezt a foszfortartalmat a poliepoxid-vegyület és a pirofoszfonsav/foszfonsav-félészter molaránya alapján igény szerint lehet beállítani. A felhasznált epoxidgyanta funkcionalitása révén azt a követelményt lehet realizálni, mely szerint legalább egy, előnyösen 1–3 epoxidcsoportot kell tartalmaznia a foszforsavval módosított epoxidgyanta egy molekulájára számítva.

Előnyösen a találmány szerinti, foszforral módosított epoxidgyanták 1–8 t%, különösen 2–5 t% foszfort tartalmaznak a gyantára vonatkoztatva. Ezek előnyösen keményíthetők, átlagban előnyösen legalább egy, különösen 1–3 epoxidcsoportot tartalmaznak molekulánként; az átlagos funkcionalitás ennek megfelelően előnyösen 1, különösen 1–3. Az epoxidérték célszerűen 0,02–1 mol/100 g, különösen előnyösen 0,02–0,6 mol/100 g. A találmány szerinti foszforral módosított epoxidgyanták általában 10000, előnyösen mintegy 200–5000 és különösen 400–2000 értékű átlagos molekulatömeggel rendelkeznek: $\bar{M}_n$ (számítlagérték; gélikromatográfiával meghatározva; polisztirolstandard).

Az (A) építőkövek $\bar{M}_n$ átlagos molekulatömege (számítlagérték; ugyancsak gélikromatográfiával meghatározva; polisztirolstandard) általában legfeljebb 9000, és előnyösen 150 és 4000, különösen 3000–1800 között van; ezek előnyösen olyan poliepoxid-vegyületekből származnak, melyek átlagban 2–6 epoxidcsoportot tartalmaznak molekulánként (2–6 funkcionalitás). Ezeknél a poliepoxid-vegyületeknél poliglicidil-éterekről van szó, aromás aminokon, többértékű fenolokon, ezeknek a fenoloknak hidrogénezett termékein és/vagy novolakokon alapulva (lásd a következőket).

A (B) szerkezeti egységek előnyösen az I általános képletű pirofoszfonsavak körébe tartoznak:



a képletben R¹ jelentése 1–10 szénatomos, előnyösen 1–6 szénatomos alifás és/vagy aromás jellegű szénhidrogén-maradék,

előnyösen telített vagy telítetlen, egyenesláncú vagy elágazó alifás csoport, mint alkil-, alkenil-, cikloalkil-csoport, előnyösen 1–8, különösen 1–6 szénatommal, mint metil-, etil-, n- és i-propil, n-, i- és terc-butilcsoport, különböző pentil- és hexilcsoport, vagy aril- vagy aralkilcsoport, mint telítetlen, vagy előnyösen

1–3 szénatomos, 1–3 alkilcsoporttal helyettesített fenil- vagy fenilalkil-csoport, az alkilmaradékban 1–4 szénatommal, például benzilcsoport.

A (B) szerkezeti egységek előnyösen a II általános képletű foszfonsav-félészterekből is származnak:



a képletben R¹ jelentése egyezik az I képletnél megadott jelentéssel, R² jelentése 1–6 szénatomos, előnyösen 1–4 szénatomos és különösen 1 vagy 2 szénatomos alkilcsoport.

A találmány szerinti foszforral módosított epoxidgyanták lángállóságuk mellett különösen a jó tárolási stabilitásukkal tűnnek ki.

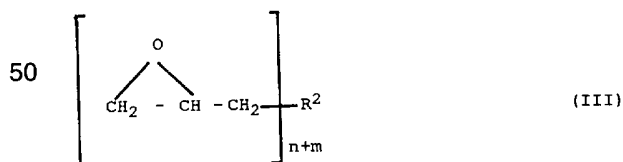
A tárolási stabilitás – melyet az epoxidérték változásával fejeznek ki, 96 óra után, szobahőmérsékleten és maximum 50% relatív légnedvesség mellett – nem éri el általában a 90%-ot és előnyösen a 95–100% tartományban mozog, a 100% kiindulási értékre vonatkoztatva.

A találmány szerinti foszforral módosított epoxidgyantákat az (A) szerinti poliepoxid-vegyületek és a (B) szerinti pirofoszfonsav- és/vagy foszfonsav-félészterek reagáltatásával, előnyösen inert oldó(hígító)szerben állíthatjuk elő, vagy megfelelő reakcióvezetéssel szubsztanciában is.

A találmánynak megfelelően alkalmazott poliepoxid-vegyületek, melyek előnyösen halogénmentesek, telítettek vagy telítetlenek, valamint alifások, cikloalifások, aromások és/vagy heterociklusosak lehetnek. Ezek a vegyületek továbbá olyan helyettesítőket tartalmazhatnak, melyek a keverési vagy reakció-feltételek között nem idéznek elő zavaró mellékreakciókat. Ilyen helyettesítők lehetnek például alkil- vagy arilcsoportok, étercsoportosulások vagy hasonlóak. Különböző poliepoxid-vegyületek keverékei is alkalmazásra kerülhetnek.

Ezeknek a poliepoxid-vegyületeknek $\bar{M}_n$ átlagos molekulatömege 9000 lehet, ez azonban általában 150–4000, előnyösen 300–1800 között van.

Ezek a poliepoxid-vegyületek előnyösen a VIII általános képletnek felelnek meg:



a képletben

n értéke 1 és 5, előnyösen 1 és 3 közötti egész szám;

m értéke 1 és 5, előnyösen 1 és 3 közötti egész szám, melynél n+m értéke 2–6 közötti, előnyösen 2–4 közötti egész szám;

R^2 = az alábbiak $(n+m)$ -értékű maradéka:

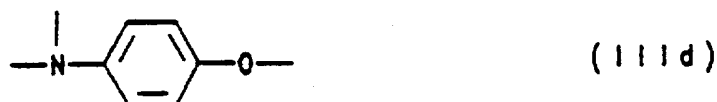
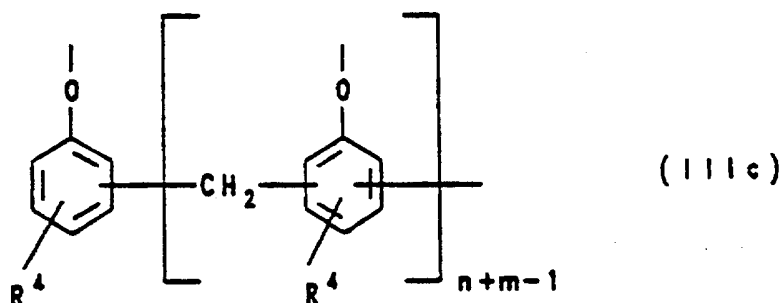
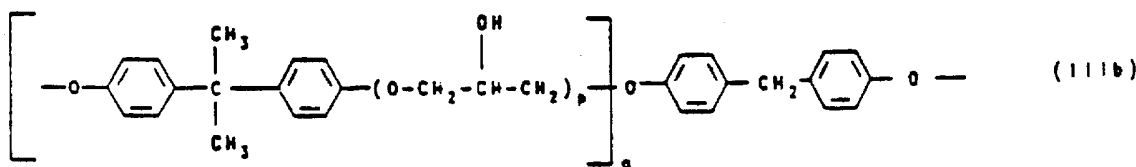
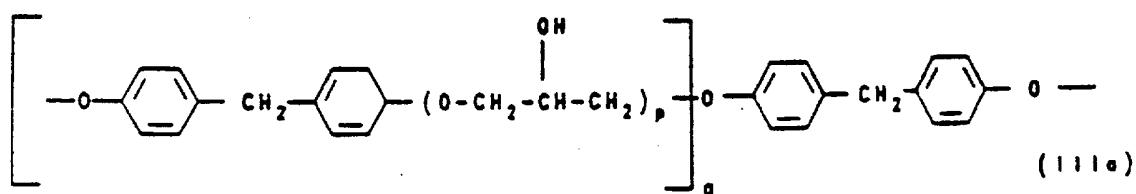
- poliéter, poliéter-poliol, poliészter vagy poliészter-poliol;
- szénhidrogén-maradék telített vagy telítetlen, alifás és/vagy aromás jelleggel, mely heteroatomokkal, mint oxigén és nitrogén, valamint heteroatom-csoportokkal, mint $-NR^1CO-$ (R^1 jelentése egyezik a fentebb megadottakkal) lehet megszakítva és/vagy ezeket tartalmazhatja, melynél ez a szénhidrogén-maradék, mely rendszerint legalább 6, előnyösen legalább 12–30 szénatomot tartalmaz, előnyösen aril-csoportokat, különösen fenilcsoportokat tartalmaz és ezek helyettesítettek, de előnyösen helyettesítetlenek lehetnek;
- valamely epoxid-vegyület poliaminokkal, poliolokkal, polikaprolakton-poliolokkal, OH-csoportot

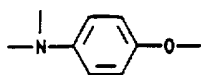
tartalmazó poliészterekkel, poliéterekkel, poliglikollokkal, hidroxil-, karboxil- és aminofunkcionális polimerolajokkal, polikarbonsavakkal, hidroxil- vagy aminofunkcionális politetrahidrofuranokkal képzett reakciótermékei.

Az R^2 jelentése e maradékok valamelyike is lehet.

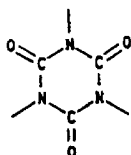
Az R^2 jelentése előnyösen valamely biszfenol-A-diglicidil-éter, biszfenol-F-diglicidil-éter vagy ezek oligomerjei, fenol/formaldehid- illetve krezol/formaldehid-novolak, tetrahidroftál-, ftál-, izoftál- vagy tereftálsav-diglicidil-észter megfelelő maradéka, valamint e maradékok keveréke.

Az alábbiakban az R^2 maradékok közül néhányat képszerűen bemutatunk:

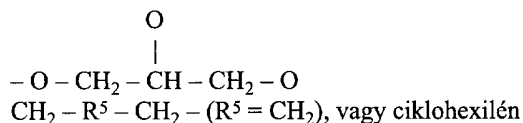




(III d)



(III e)



(III f)

(III g)

a képletekben R⁴ jelentése 1–10 szénatomszámú alkilcsoport és az n és m indexek jelentése egyezik a fentebb megadott jelentésekkel, a p index értéke 0 vagy 1, a q index értéke 0–40 közötti egész szám, előnyösen 0–10 és az r index értéke 4–8 közötti egész szám.

A poliepoxiid-vegyületek például a következők lehetnek: többértékű, előnyösen kétértékű alkoholokon, fenolokon, e fenolok és/vagy novolakok (egy- vagy többértékű fenolok, mint fenol és/vagy krezolok aldehidekkel, különösen formaldehiddel savas katalizátorok jelenlétében készült reakciótermékei) hidratált termékein alapuló poliglicidiléterek, melyeket ismert módon, például a mindenkor poliolok epiklórhidrinrel történő reakció útján lehet előállítani.

Többértékű fenolokként például a következőket említjük: rezorcin, hidrokinon, 2,2-bisz-(4-hidroxi-fenil)-propán (biszfenol A), a dihidroxi-difenil-metán (biszfenol F) izomerkeveréke, 4,4'-dihidroxi-difenil-ciklohexán, 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetil-difenil-propán, 4,4'-dihidroxi-difenil, 4,4'-dihidroxi-benzofenon, bisz-(4-hidroxi-fenil)-1,1-etán, bisz-(4-hidroxi-fenil)-1,1'-izobután, bisz-(4-hidroxi-terc-butil-fenil)-2,2-propán, bisz-(2-hidroxi-naftil)-metán, 1,5-dihidroxi-naftalin, trisz-(4-hidroxi-fenil)-metán, bisz-(4-hidroxi-fenil)-1,1'-éter. Biszfenol A és biszfenol F emellett előnyben részesül.

A többértékű alifás alkoholok poliglicidil-éterei is megfelelnek poliepoxiid-vegyületként. Ilyen többértékű alkoholok például az 1,4-butándiol, 1,6-hexán-diol, polialkilén-glikolok, glicerin, trimetilol-propán, bisz-(4-hidroxi-ciklohexil)-2,2-propán és pentaeritrit.

Poliepoxiid-vegyületekként továbbá (poli)glicidil-észterek is szóba kerülnek, amelyeket úgy lehet előállítani, hogy epiklórhidrint vagy hasonló epoxidgegyületet alifás, cikloalifás vagy aromás polikarbonsavval, mint oxálsavval, adipinsavval, glutársavval, ftál-, izoftál-, tereftál-, tetrahidroftál-, vagy hexahidroftálsavval, 2,6-dikarbonsavval és dimerizált zsírsavval reagáltatunk. Példaként

említjük a tereftálsav-diglicidilésztert és hexahidroftálsav-diglicidil-észtert.

Néhány esetben előnyösen alkalmazhatunk olyan poliepoxiid-vegyületeket, amelyek az epoxidgegyületeket statisztikus eloszlásban tartalmazzák a molekuláláncban, és amelyeket emulziós kopolimerizáció útján, olefinesen telítetlen, ezeket az epoxidgegyületeket tartalmazó vegyületek – mint például az akril- illetve metakril-sav glicidil-észtere – felhasználásával lehet előállítani.

További felhasználható poliepoxiid-vegyületek azok, amelyek heterociklusos gyűrűrendszereken alapulnak, mint például hidantoin-epoxidgegyanták, triglicidil-izocianurát és/vagy ezek oligomerjei, triglicidil-p-aminofenol, triglicidil-p-aminodietiléter, tetraglicidil-amin-difenil-metán, tetraglicidil-amino-difenil-éter, tetrakis(4-glicidoxi-fenil)-etán, urazol-epoxidgegyanták, oxazolidinonnal módosított epoxidgegyanták. További epoxidgegyanták aromás aminokon alapulnak, mint anilin, például N,N-diglicidil-anilin, diamino-difenil-metán, és N,N'-dimetil-amino-difenil-metán vagy -szulfon. További alkalmas poliepoxiid-vegyületeket ismertetnek a következőkben: Henry Lee és Kris Neville: „Handbook of Epoxy Resins”, McGraw-Hill Book Company, 1967; Henry Lee monográfiája: „Epoxy Resins”, American Chemical Society, 1970; Wagner/Sarx: „Lackkunstharze”, Carl Hauser Verlag (1971), 174 ff old.; „Angew. Makromol. Chemie”, 44 kötet (1975), 151–163 old.; DE 2757 733 sz., valamint EP O 384 939 sz. nyilvánosságra hozatali iratok, amelyekre ezennel hivatkozunk.

Előnyösen alkalmazott poliepoxiid-vegyületek azok a biszglycidil-éterek, melyek a következőkön alapulnak: biszfenol A, biszfenol F és biszfenol S (e biszfenolok és epiklór/halogén/hidrin átalakulási termékei) vagy ezek oligomerjei, fenol/formaldehid- és/vagy krezol/formaldehid-novolakok, valamint a ftál-, izoftál-, tereftál-, tetrahidroftál- és/vagy hexahidroftálsav, továbbá a trimellitsav diglicidilésztere, aromás aminok és heterocik-

lusos nitrogénbázisok, mint N,N-diglicidil-anilin, N,N,O-triglicidil-p-aminofenol, triglicidil-izocianurát és N,N,N',N'-tetraglicidil-bisz-(p-aminofenil)-metán N-glicidil-vegyületei, hidantoin-epoxidgyanták és uracil-epoxidgyanták, valamint többértékű alkoholok, mint 1,4-butándiol, trimetilol-propán és polialkilén-glikolok di- és poliglicidil-vegyületei. Ezenfelül oxazolidinonnal módosított epoxidgyanták is alkalmasak a kívánt célokra. Ilyenféle vegyületek már ismertté váltak (lásd „Angew. Makromol. Chemie”, Bd. 44 (1975), 151–163. oldalak, valamint US 3334 110 számú szabadalmi leírás); példaként említjük a biszfenol-A-diglicidil-éter és difenil-metán-diizocianát (megfelelő gyorsító jelenlétében készült) átalakulási termékét. A foszforral módosított epoxidgyanták előállításánál a poliepoxydgyanták egyenként vagy keverékben állhatnak rendelkezésre. Poliepoxydgyantaként előnyösen epoxidált novolak kerül felhasználásra.

A poliepoxyd-vegyületek átalakításához alkalmazott pirofoszfonsavak előnyösen az I általános képletnek felelnek meg, ilyenek a metán-pirofoszfonsav, propán-pirofoszfonsav, bután-pirofoszfonsav és fenil-pirofoszfonsav.

Foszfonsav-félészterként, melyek előnyösen a II általános képlet körébe tartoznak, például a következők jönnek szóba: metán-foszfonsav-monometil-észter, etán-foszfonsav-monoetil-észter és benzol-foszfonsav-monometil-észter.

Az I általános képlet szerinti pirofoszfonsav-anhidrideket például foszfonsavak dehidratálása útján, ismert módszerekkel lehet előállítani, például a következő szakirodalmi helyen leírtak alapján: Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. kiadás, XII/1. kötet (1963), 606. old. A foszfonsav-félésztereket a megfelelő foszfonsav-diészterek részleges hidrolízise – különösen nátrium-hidroxid alkalmazásával – révén (lásd „J. Organometallic Chem.”, 12. kötet (1960), 459. old.), vagy a szabad foszfonsavaknak megfelelő alkohollal történő részleges észterezésével lehet előállítani.

A poliepoxyd-vegyület és a pirofoszfonsav illetve foszfonsav-félészter ekvivalens-arányának variálásával lehet a találmány szerinti, foszforral módosított epoxidgyanta foszfortartalmát beállítani. A poliepoxyd-vegyület és a pirofoszfonsav- és/vagy foszfonsav-félészter közötti ekvivalens-arány szokásos módon 1:0,1 és 1:0,8 között, előnyösen 1:0,1 és 1:0,4 között lehet.

Amennyiben a találmány szerinti eljárásnál oldó(hígító)szert alkalmazunk, ezek aprotikusak és előnyösen poláris jellegűek. Példaként említjük a következőket: N-metil-pirrolidon, dimetilformamid, éter, mint dietiléter, tetrahydrofurán, dioxán, monoalkoholok, etilén-glikol-mono- illetve diétere, propilén-glikol-mono-, illetve diétere, butilén-glikol-mono- illetve diétere, adott esetben elágazó, 1–6 szénatomos alkilcsoporttal; ketonok, mint például acetón, metil-etil-keton, metil-izopropil-keton, metil-izobutil-keton, ciklohexanon és hasonló; észterek, mint etil-acetát, butil-acetát, etil-glikol-acetát, metoxi-propil-acetát; halogénezett szénhidrogének; (ciklo)alifás és/vagy aromás szénhidrogének, mint hexán, heptán, ciklohexán, toluol, a különféle xilolok, valamint

aromás oldószerek kb. 150–180 °C forrástartományban (magasabb forráspontú ásványolaj-frakciók, mint [®]Solvesso). Az oldószereket önmagukban vagy keverékben lehet alkalmazni.

5 A poliepoxyd-vegyület és a pirofoszfonsav és/vagy foszfonsav-félészter reakciója általában –20–130 °C, előnyösen 20–90 °C hőmérsékleten megy végbe.

10 A találmány szerinti, foszforral módosított epoxidgyanták jó lángállósággal és nagy tárolási stabilitással rendelkeznek; lehetővé teszik a foszfortartalom változtatását és egyszerűen, kedvező költségigény mellett állíthatók elő. E reakciógyantákat számos területen lehet előnyösen alkalmazni formatestek, preprégek (előre impregnált vázanyagok), bevonatok vagy rétegelt anyagok előállításához, különösen szigetelési célokra az elektrotechnikában. Megfelelnek például elektronikus szerkezeti elemek bevonásához, rétegezéséhez és burkolásához, elektromos tekercsek szigeteléséhez, szigetelőelemek, szálerősített szerkezeti anyagok előállításához, különösen rétegelt anyagok kialakításához a vezetőlemez technikában.

A következő kiviteli példával a találmányt még közelebbről kívánjuk megvilágítani.

25 Példa

Metil-etil-ketonban oldott epoxidált novolak (epoxidérték: 0,56 mol/100 g, átlagos funkcionalitás: 3,6) és pirofoszfonsav, valamint két különböző foszfonsav-félészter reagáltatásával foszforral módosított epoxidgyantákat állítunk elő. Az oldatokat 90 percig, 100 °C olajfürdő-hőmérsékleten visszafolyatás alkalmazása mellett keverjük.

Az oldatok összetétele:

- 35 a) 440 tr (=tömegrész) novolak, 170 tr metil-etil-keton és 60 tr propán-pirofoszfonsav;
- b) 400 tr novolak, 170 tr metil-etil-keton és 70 tr propán-foszfonsav-monometil-észter;
- c) 400 tr novolak, 156 tr metil-etil-keton és 56 tr metán-foszfonsav-monoetil-észter.

40 Az a), b), c) szerinti termékek tulajdonságai:

- a) epoxidérték (0, illetve 96 óra után): 0,35/0,34 mol/100 g, foszfortartalom 3,3%;
- b) epoxidérték (0, illetve 96 óra után): 0,36/0,34 mol/100 g, foszfortartalom 3,4%;
- 45 c) epoxidérték (0, illetve 96 óra után): 0,38/0,37 mol/100 g, foszfortartalom 3,4%.w

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

- 50 1. Eljárás tárolás során stabil, keményíthető, 0,02–1 mol/100 g epoxidértékű, 0,5–13 t% foszfortartalmú, 200–10000 átlagos molekulatömegű, foszforral módosított epoxidgyanta előállítására, *azzal jellemezve*, hogy
- 55 (A) molekulánként legalább két epoxidcsoportot tartalmazó 150 és 9000 közötti átlagos molekulatömegű poliepoxyd-vegyületet,
- (B) az (A) komponens 1 ekvivalensére számítva 0,1–0,8, előnyösen 0,1–0,4 ekvivalens (I) általános
- 60

képletű pirofoszfonsavval – ahol R^1 jelentése 1–10 szénatomos szénhidrogéncsoport – és/vagy (II) általános képletű foszfonsav-monoészterrel – ahol R^1 jelentése a fenti és R^2 jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport –

reagáltatunk $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ és $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ közötti hőmérsékleten. (Elsőbbség: 1993. március 15.)

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az (A) és (B) komponens reakcióját $20\text{--}90\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten folytatjuk le. (Elsőbbség: 1993. március 15.)

3. Foszforral módosított, 0,5–13 tömeg% foszfortartalmú, 0,02–1 mol/100 g epoxidértékű, 200–10000 közötti molekulatömegű epoxidgyanta, *azzal jellemezve*, hogy 1:0,1 és 1:0,8 közötti, előnyösen 1:0,1 és 1:0,4 közötti ekvivalens-arányban olyan szerkezeti egységeket tartalmaz, amelyek

A) legalább két epoxidcsoportot molekulánként tartalmazó poliepoxid-vegyületekből és

B) pirofoszfonsavakból és/vagy foszfonsav-félészterekből származnak. (Elsőbbség: 1994. július 1.)

4. A 3. igénypont szerinti foszforral módosított epoxidgyanta, *azzal jellemezve*, hogy átlagos molekulatömege 200 és 5000 között van. (Elsőbbség: 1994. július 1.)

5. A 3. vagy 4. igénypont szerinti foszforral módosított epoxidgyanta, *azzal jellemezve*, hogy (A) szerkezeti elemeinek átlagos molekulatömege 150 és 4000 között van. (Elsőbbség: 1994. július 1.)

6. A 3–5. igénypontok bármelyike szerinti foszforral módosított epoxidgyanta, *azzal jellemezve*, hogy (A) szerkezeti egységei molekulánként 2–6 epoxid-

csoportot tartalmazó poliepoxid-vegyületekből származnak. (Elsőbbség: 1994. július 1.)

7. A 3–6. igénypontok bármelyike szerinti foszforral módosított epoxidgyanta, *azzal jellemezve*, hogy (B) komponensében az (I) általános képletű pirofoszfonsav R^1 szubsztituensének jelentése 1–6 szénatomos szénhidrogéncsoport. (Elsőbbség: 1994. július 1.)

8. A 7. igénypont szerinti foszforral módosított epoxidgyanta, *azzal jellemezve*, hogy (B) komponensében az (I) általános képletű pirofoszfonsav R^1 szubsztituensének jelentése fenil- vagy benzilcsoport. (Elsőbbség: 1994. július 1.)

9. A 7. igénypont szerinti foszforral módosított epoxidgyanta, *azzal jellemezve*, hogy (B) komponensében az (I) általános képletű szerkezeti elemek mellett vagy helyett a (II) általános képletű foszfonsav-félészterekből – ahol R^1 jelentése 1–10 szénatomos szénhidrogéncsoport és R^2 jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport – származik. (Elsőbbség: 1994. július 1.)

10. Foszforral módosított epoxidgyantával készített termékek, így formatestek, bevonatok, vagy rétegelt anyagok, *azzal jellemezve*, hogy epoxidgyantaként a 3–9. igénypontok bármelyike szerinti foszforsavval módosított epoxidgyantát tartalmaznak. (Elsőbbség: 1994. július 1.)

11. Eljárás termékek, így formatestek, bevonatok vagy rétegelt anyagok előállítására epoxidgyanta felhasználásával, *azzal jellemezve*, hogy az önmagában ismert előállítási eljárás során epoxidgyantaként az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárással előállított, foszforral módosított epoxidgyantát alkalmazunk. (Elsőbbség: 1993. március 15.)