

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08G 63/00 (2006.01)

C08L 67/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03817928.8

[45] 授权公告日 2006 年 11 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1285637C

[22] 申请日 2003.6.30 [21] 申请号 03817928.8

[30] 优先权

[32] 2002.7.1 [33] EP [31] 02014537.1

[86] 国际申请 PCT/EP2003/006907 2003.6.30

[87] 国际公布 WO2004/003054 英 2004.1.8

[85] 进入国家阶段日期 2005.1.26

[71] 专利权人 舒飞士特种化工有限公司

地址 比利时布鲁塞尔

[72] 发明人 L·德普维迪特 H·丹彼尔甘

M·德卡克斯 T·兰多克斯

审查员 李开扬

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 龙传红

权利要求书 3 页 说明书 48 页

[54] 发明名称

水稀释性聚合物前体,它们的制备和用途

[57] 摘要

本发明涉及水稀释性含磷聚合物前体,它们的制备和用途。 本发明的前体可在用于制备赋予和/或显示耐侵蚀性的涂层的组合物中使用,例如它们可用作阻燃涂层。

1、制备水稀释性含磷聚合物前体的方法，该聚合物前体是辐射固化性聚酯，该方法包括下列步骤：

(a) 提供包括次磷酸酯(P-O-C)键的辐射固化性聚酯和

(b) 水解至少一部分的所述次磷酸酯(P-O-C)键。

2、如权利要求1所要求的方法，其中至少一部分的所述次磷酸酯(P-O-C)键在没有水解聚合物前体的聚酯骨架的情况下选择性地被水解。

3、如权利要求1或2所要求的方法，其中至少一部分的所述次磷酸酯(P-O-C)键在醇类溶剂的存在下水解。

4、如权利要求3所要求的方法，其中醇类溶剂选自直链、支化或环状饱和或不饱和C₁₋₆-链烷醇。

5、如权利要求1所要求的方法，其中至少一部分的所述次磷酸酯(P-O-C)键在碱的存在下水解。

6、如权利要求1所要求的方法，其中聚酯包括至少两个(甲基)丙烯酸酯基团。

7、如权利要求1所要求的方法，其中聚合物前体是辐射固化性聚酯，该方法包括下列步骤：

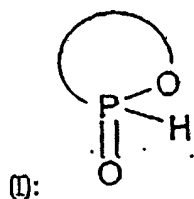
(a) 将下列组分一起混合：

(i) 含有至少一个烯叉基不饱和基团和多个羧基的化合物；

(ii) 任选的具有多个羧基和任选不含烯叉基不饱和基团的化合物，

(iii) 多元醇，和

(iv) 含氧磷的化合物(组分(iv))，其中磷原子具有至少一个P-C键和至少一个P-O-C结构部分，它们可耐受在步骤(b)和(c)的反应条件下的水解或酯交换：这种组分(iv)包括通式(I)的化合物和/或它们的有效异构体，盐和混合物：



其中

在通式 (I) 中：磷原子被至少一个碳原子取代，形成至少一个 P-C 键；P-O 键形成了有机环的一部分，该环任选被一个或多个有机基团取代和/或任选稠合于一个或多个其它有机环；

(b) 引发混合物聚合，形成羟基和/或羧基终端的含磷的聚酯低聚物（“第一聚合物”）；

(c) 让第一聚合物与至少一种丙烯酸酯化剂反应，形成辐射固化性聚合物前体（“第二聚合物”）；

(d) 水解在第二聚合物中的至少一部分的次磷酸酯 (P-O-C) 键。

8、如权利要求 7 所要求的方法，其中组分 (IV) 包括通式 II 的化合物，



其中：至少 R^1 和 R^2 独立表示被一个或多个羟基和/或羧基取代的 C_{1-20} 有机基团； R^3 表示 H 或任选取代的 C_{1-20} 有机基团。

9、如权利要求 1 所要求的方法，其中所述次磷酸酯 (P-O-C) 键在聚酯的侧链中并且所述次磷酸酯 (P-O-C) 键的磷原子形成了所述聚酯的骨架的一部分，或经由不属于所述次磷酸酯 (P-O-C) 键的键直接或间接地键接于所述聚酯的骨架。

10、如权利要求 1 所要求的方法，其中聚酯包括 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物残基。

11、如权利要求 4 所要求的方法，其中醇类溶剂选自甲醇，乙醇，正丙醇，异丙醇，正丁醇，异丁醇和叔丁醇。

12、如权利要求 5 所要求的方法，其中碱是强无机碱。

13、由如前述权利要求的任一项所要求的方法获得的水稀释性含磷聚合物前体。

14、包括如权利要求 13 所要求的聚合物前体的阻燃组合物。

15、包括在基材上的阻燃层（层(1)）的阻燃涂层，该层通过固化如权利要求 14 所要求的组合物获得。

16、如权利要求 15 所要求的阻燃涂层，包括在阻燃涂层上的至少一其它层（层(2)），所述其它层含有任选的亚层（2a, 2b...）。

17、如权利要求 16 所要求的阻燃涂层，其中至少层（2）是透明的。

18、如权利要求 16 所要求的阻燃涂层，其中层（2）赋予涂层以耐磨性。

19、如权利要求 16 - 18 的任一项所要求的阻燃涂层，其中层（2）含有至少一阻燃亚层。

20、如权利要求 13 所要求的聚合物前体用于制备阻燃组合物的用途。

21、如权利要求 14 所要求的阻燃组合物用于涂布基材的用途。

22、其至少一部分涂有如权利要求 15 - 19 的任一项所要求的涂层的基材。

23、根据权利要求 22 的涂覆基材，该基材包括木材，纺织品，纤维，金属或塑料。

水稀释性聚合物前体，它们的制备和用途

本发明涉及水稀释性含磷的聚合物前体，它们的制备和用途。本发明的前体可在用于制备赋予和/或显示耐侵蚀性的涂层的组合物中使用，例如它们可用作阻燃涂层。

对于显示改进的耐侵蚀性的新型材料，例如改进的阻燃剂存在不断的需求。此外，对于在拥有以上性能的同时可聚合，例如可以作为薄层或厚层的涂层形式聚合的材料存在着需求。聚合可以通过任何适合的方法来获得。优选的方法是热固化或照射，例如使用紫外线辐射和/或电离辐射，比如 γ 射线，X射线或电子束。

含磷材料作为阻燃剂的使用是公知的。据信，在焰源的存在下，它们例如通过形成低挥发性的磷酸和聚磷酸的来起作用，后者催化有机化合物分解为碳（炭）和水。非挥发性含磷化合物还可以覆盖炭，从而防止它进一步氧化，这可以起物理阻隔的作用和/或降低炭的渗透性，据信，一般，材料的磷含量越高，它的阻燃性越好。

可以认识到，对于通过引入增加的磷含量以赋予改进的阻燃性的需要还必须通过相应减少所处理或改性材料中的其它组分的比例来平衡。所得材料的总体物理化学和机械性能必须保持在对于它的终用途可接受的界限内。含卤素的单体的在制备阻燃组合物中的应用是不希望的。在着火时，卤素基团能够产生有毒和腐蚀性燃烧产物。除了它们的毒性以外，这些腐蚀性气体引起了对电子组件，尤其存在于计算机中的电子组件的显著损害，更通常导致了主要数据的丢失和不能挽回的破坏，通常比火灾本身造成的危害更大。由含卤素的材料产生的燃烧产物的危害甚至可以与由未用阻燃剂处理的材料产生的燃烧产物一样大。因为其它原因比如它们对环境的潜在的不良作用也不希望使用卤素化合物。

因此，优选地，本发明的聚合物和聚合物前体基本不含卤素。

许多现有的含磷阻燃剂是不能共聚的化合物和/或需要附加的卤化

物作为添加剂来改进阻燃性能。在普通塑料中，聚合物的阻燃通过使用阻燃剂作为添加剂来获得，它们作为与聚合物的混合物进行物理共混。然而，普通阻燃添加剂具有几个缺陷。现有技术添加剂常常以不希望有或不可预测的方式改变了聚合物的物理和机械性能。还可能存在添加剂和添加了它的聚合物的相容性问题。添加剂还能够对于某些应用，尤其对于涂层是不能接受的，因为它们能够穿过涂层迁移到表面，这能够导致起霜现象。添加剂还可以使组合物变色，这是透明涂层特有的问题。此外，某些添加剂的使用可以与辐射固化性材料不充分适应，因为高浓度的添加剂可以导致不完全的固化，因为添加剂吸收了辐射。

因为所有这些原因，已经开发了含有磷的可共聚的化合物，其中磷原子通过形成了共价键的化学反应连接于聚合物前体的骨架。引入磷的该方法是有利的，因为当磷结构部分永久地连接于所得聚合物的骨架上时，没有起霜效应和没有相容性问题，而当引入含磷添加剂时，就会出现上述两种情况。含磷聚合物前体的使用也对所得聚合物的物理和机械性能具有减低的影响。例如，固体阻燃添加剂能够不理想地增加添加了它们的聚合物的粘度。

聚酯（聚合物）是含有至少 2 个酯官能团的化合物（通常聚合物化合物）。

辐射固化性聚合物能够是丙烯酸酯聚合物，即含有辐射固化性丙烯酸酯官能团的聚合物。

聚酯丙烯酸酯（PEA）和聚酯型氨基甲酸酯丙烯酸酯（PEUA）代表了辐射固化性聚合物的一类重要聚合物，因为它们常常用作聚合物前体来制备热敏性基材比如木材或 MDF（中密度纤维）的聚合物涂层（比如 UV 固化性树脂和 VU 固化性粉末涂层）。因此，希望在聚酯丙烯酸酯中引入磷，以便为这些聚合物提供固有阻燃性能，尤其当安全规则变得更加严格时。

WO 00/52016 公开了可用于制备阻燃涂层的含磷的多元醇。没有公开聚酯。

US 2002/0013391 公开了包含阻燃基础树脂和透明树脂顶层的阻燃

树脂涂层。该基础树脂包括赋予涂层一定着色的有色颜料和优选大于2.5-50wt%的阻燃添加剂。基础树脂可以包含含磷的聚氨酯。水溶性树脂或树脂前体未被考虑。

WO 01/74826 描述了可共聚的含磷聚合物前体，它能够与其它单体聚合形成共聚物比如含磷的聚氨酯，例如可以用作阻燃剂，防腐剂，颜料分散剂和/或粘合促进剂。

在许多应用中，辐射固化性树脂需要低粘度。例如，当通过辊涂器将树脂施涂于基材时，组合物应该具有 500 - 10,000mPa.s 的粘度。当使用幕涂器时，150 - 250mPa.s 的粘度是优选的，对于喷枪施涂，粘度应该是 30 - 100mPa.s 和在使用真空涂布机的情况下，50 - 200mPa.s 的粘度是优选的。低粘度一般通过添加丙烯酸酯单体来获得（还称为稀释单体）。

另一方面，高阻燃性能需要高磷含量（优选 4wt%元素磷）。然而，添加作为稀释单体的丙烯酸酯单体降低了磷含量和因此降低了阻燃性能。

因此，不断地需要发现用于将磷引入到有机材料中的改进方法，以生产出具有有效用于这里所述的用途和/或应用的改进性能并且能够以工业规模经济地生产的材料。对于含有磷原子并且能够在制备具有用于这里所述的应用和/或用途（优选用于阻燃）的有效性能的更复杂的化合物中用作起始原料的化合物的简单而经济的制备方法存在需求。此外，对于例如涂层应用的低粘度辐射固化性树脂存在着需求。

低粘度一般通过添加丙烯酸酯单体（还称为稀释单体）来实现。

另一方面，高阻燃性能需要高磷含量。添加稀释单体将减低磷含量和因此减低阻燃性能。

希望找到在不减低磷含量的情况下降低和调节阻燃辐射固化性树脂的粘度的方法。

以下文件给出了用含磷组分制备的纺织产品/纤维织物：

· JP 2001-159050 (Toyobo Co Ltd) 描述了获取包括聚氨酯纤维和赋予了抗微生物效果的含磷化合物的水解残留物的抗微生物可拉伸纤维

维织物的方法。水解在氢氧化钠溶液中进行。

· JP 1980-6 524 (Toyobo Co Ltd) 描述了可用于纺织品的表面改性剂或粘合剂的水分散性聚酯。该聚酯通过将具有金属磺酸盐基团的化合物，聚亚烷基二醇化合物和含磷羧酸共聚来制备。由于可能对聚合物结构有害的离子磺酸盐官能团，获得了水分散性。

对于这两个文件，没有设想辐射固化。还有，所考虑的领域不是阻燃涂层。

本发明的目的是提供能够解决上述现有技术的一些或全部问题的改进的含磷材料。

申请人已经开发了可在这里所述的应用中利用，例如具有改进的阻燃性能的一类新型的改进含磷材料。申请人还发现了解决了现有技术的一些或全部问题，例如在这里所述的那些的此类材料的改进制备方法。而且，申请人已经发现，本发明的含磷材料是水稀释性的，使得它们的粘度能够容易地通过添加水来调节，无需使用稀释单体。因此，在最终聚合物中能够获得高磷含量，因为不需要稀释单体来降低粘度。水稀释性是指通过添加水作为稀释剂（降粘剂）而提高流动性。

申请人已经发现，以上问题的至少一部分能够通过水解在聚酯聚合物前体中的次磷酸酯（P-O-C）键来解决。

因此，本发明涉及制备水稀释性含磷聚合物前体的方法，该聚合物前体是辐射固化性聚酯，该方法包括下列步骤：(a) 提供包含次磷酸酯（P-O-C）键的聚酯和 (b) 水解至少一部分的所述次磷酸酯（P-O-C）键。此外，本发明涉及可由以上方法获得的水稀释性含磷聚合物前体以及含有以上聚合物前体的阻燃组合物和可通过固化所述组合物获得的阻燃涂层。

本发明可以制备对水解和沉降（decantation）具有高稳定性的水溶性不含卤素的阻燃 UV 固化性树脂。

- 1) 容易扩大规模：定量产率，无需任何提纯步骤。
- 2) 水解步骤以极短的时间/定量产率发生。
- 3) 不使用稀释单体就能够获得低粘度。

4) 能够获得高磷含量, 因为不使用稀释单体。

5) 磷基团保持以共价键连接于聚酯骨架。

本发明的其它可能的优点是:

1) 不使用除了磷衍生物以外的离子官能团(例如: DMPA: 二羟甲基丙酸; SSIP: 磺酸间苯二甲酸)就能够制备水稀释性聚酯丙烯酸酯。低成本和高 P 含量是可能的。

2) 能够获得透明溶液: 能够用于透明涂层。

3) 就时间和温度来说的均质性和稳定性: 没有发现沉降; 聚酯骨架没有水解。

4) 目标粘度能够通过添加水来获得, 对 FR 性能没有不利影响(水能够被蒸发)。

5) 使用无毒 P 衍生物(对于眼睛和皮肤无刺激)。一些文件描述了烟雾的分析结果: 它们被认为是无毒的。

可能的工业应用是:

- 木材, MDF, HPL, 塑料, 纸, 纸板, 电缆, 金属, 光学纤维的阻燃包皮,

- 防腐蚀涂层,

- 粘合促进剂,

- 油墨应用(良好的润湿颜料性能)。

本发明的意义上的“聚酯”能够是含有多个二或多羧酸残基和多个二醇或多元醇残基的聚合物和聚合物前体。聚酯可以另外包含其它共聚单体比如在聚酯丙烯酸酯或聚酯型氨基甲酸酯丙烯酸酯中。

用于本发明的方法的聚酯包括至少一个次磷酸酯(P-O-C)键。次磷酸酯是通式 $RR'P(O)(OR'')$ 的化合物。在本申请的意义上, 次磷酸酯键是在磷原子和 OR'' 结构部分的氧原子和 OR'' 结构部分的一个碳原子之间的键。

所述次磷酸酯(P-O-C)键能够优选在碱性介质中水解成 $RR'P(O)(O^-)$ 结构部分和 HOR'' 结构部分。这样形成的次磷酸酯盐残基为本发明的聚合物前体赋予了水溶性, 因此水稀释性。如果水解在没有碱

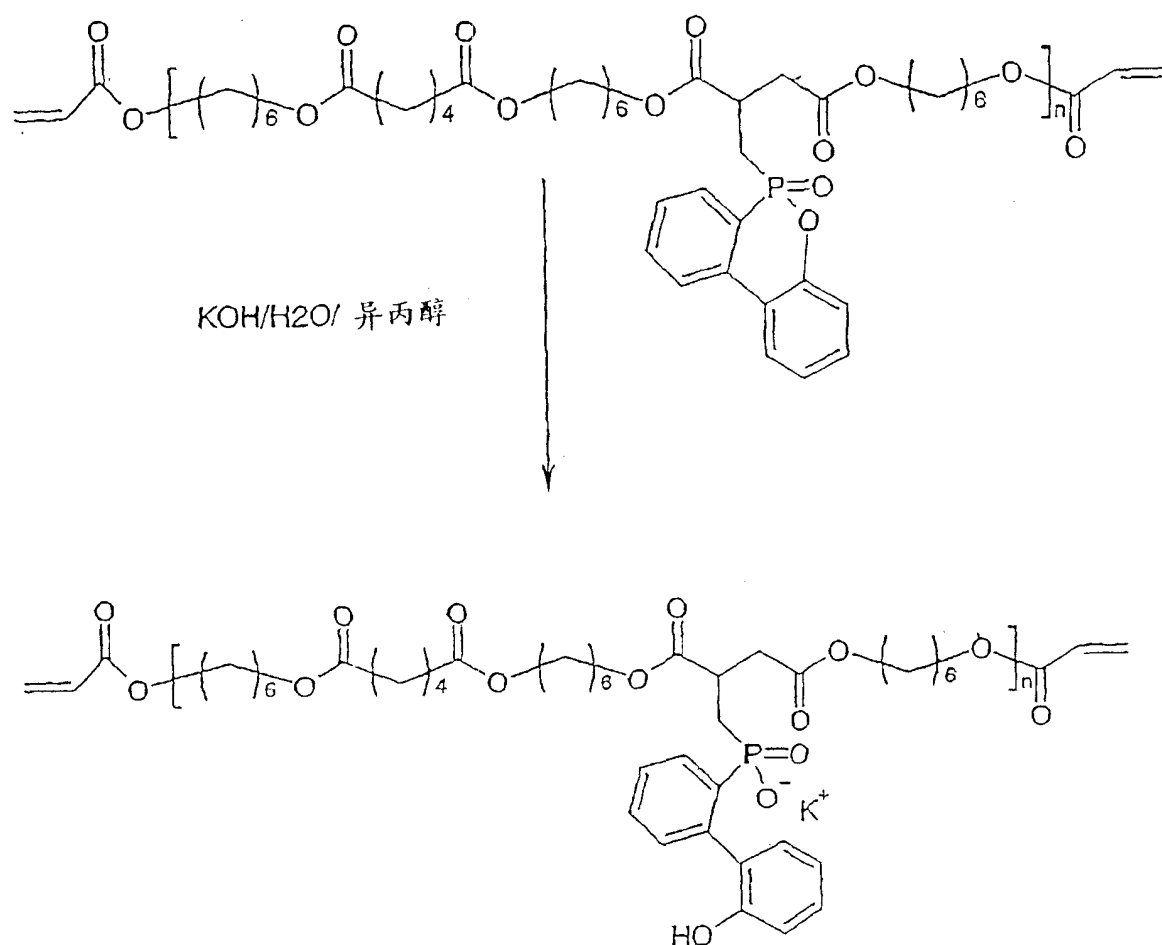
的水中进行,由于 P-OH(次膦酸)的酸特性, pH 将渐进地变成酸性(<7), 以及可以发生聚酯骨架的水解。

优选地, 次膦酸酯(P-O-C)键位于聚酯的一个或多个侧链, 以避免聚酯骨架在水解步骤过程中的裂解。如果次膦酸酯键(P-O-C)是在聚酯的侧链中, 那么所述次膦酸酯(P-O-C)键的磷原子形成了所述聚酯的骨架的一部分, 即在以上通式 $RR'P(O)(OR')'$ 中的基团 R 和 R' 形成了聚酯。另外, 次膦酸酯(P-O-C)键的磷原子直接或间接经由不是所述次膦酸酯(P-O-C)键的键而键接于所述聚酯的骨架。在后一种情况下, 次膦酸酯(P-O-C)键(包括它们的磷原子在内)位于聚酯的侧链内, 使得当进行水解步骤时, 磷原子将不从聚酯骨架上裂解下来, 进而, 仍然存在于在本发明的方法中获得的最终聚合物前体中, 以赋予所需的阻燃性能。

理想的是, 在本发明的方法中, 次膦酸酯(P-O-C)键的至少一部分被选择性水解, 不水解聚合物前体的聚酯骨架。还希望, 次膦酸酯的水解获得了水溶性产物(均匀; 不沉降), 并且是透明的。还希望, 水稀释性树脂的 pH 是 6-8, 以便避免聚酯骨架随时间的迁移而进一步水解。申请人已经发现, 这三种理想的性能能够通过存在醇类溶剂的存在下用碱进行水解步骤来获得。醇类溶剂例如能够选自直链、支化或环状饱和或不饱和 C_{1-8} 链烷醇。醇类溶剂的尤其优选的实例是甲醇, 乙醇, 正丙醇, 异丙醇, 正丁醇, 异丁醇和叔丁醇。

在本发明的方法中的次膦酸酯(P-O-C)键的水解通过存在优选溶于水的碱而被促进。碱是有机或无机碱, 优选无机碱和更优选强无机碱。优选地, 碱显示了低于 4 和更优选低于 2 的 pK_b 值。在这种情况下, 水解步骤在非常短的时间内以定量产率进行, 无需任何提纯步骤。优选的碱是碱金属氢氧化物, 比如氢氧化钠和氢氧化钾。还能够使用两种或多种不同碱和/或两种或多种不同醇类溶剂的混合物。

本发明的优选方法能够用以下反应路线来描述。该反应路线不是限制性的, 仅仅用来举例说明可能的反应和化合物。



由上述方法可获得的聚合物前体可用于制备具有高磷含量的阻燃组合物，因为无需稀释单体来获得低粘度，这是因为由于水解的次膦酸酯 (P-O-C) 键，聚合物前体是水溶性的，因此是水稀释性的。因此，目标粘度能够通过添加水来获得，对阻燃性能没有不利影响，因为当将阻燃组合物施涂于基材表面时，水被蒸发。通过本发明的方法获得的聚合物前体和因此本发明的阻燃组合物的粘度能够容易地通过添加水在例如 10.000mPa.s 到 50mPa.s 的范围内调节。

优选地，可通过本发明的方法获得的聚合物前体通过 UV 或电子束照射来固化，以便在基材的表面上形成阻燃涂层。因此，该聚酯聚合物前体优选包括至少两个丙烯酸或甲基丙烯酸基团，使得该前体能够通过 UV 或电子束照射来固化。可通过本发明的方法制备的聚合物前体优选是

聚酯型氨基甲酸酯丙烯酸酯和更优选聚酯丙烯酸酯。

据信，通过根据本发明的方法可获得新型有利的产品。的确，以磷型聚酯丙烯酸酯为基础的水稀释性辐射固化性树脂能够通过包括在醇类溶剂的存在下选择性水解次磷酸酯键的方法来获得，以便获得快速水解和水稀释性均匀而透明的树脂。这在没有水解聚酯骨架的情况下发生。

根据本发明的水稀释性聚酯丙烯酸酯的某些有利性能据信是：

1) 新类型的化合物（新化学结构）

2) 能够获得高磷含量，因为不需要稀释单体来降低粘度（施涂比如辊涂器所需的低粘度）。高 P 含量 = 良好的阻燃性能。

3) 优异的在木材基材上的粘合力。因此，它能够用作底漆（底涂层）。

4) 以水稀释性聚酯丙烯酸酯为基础的涂层能够用标准的涂层（非磷或卤化型）罩涂，而没有不利地影响所有体系的阻燃性能。因此，优异的阻燃性能能够与优异的耐磨损/划伤性结合。

5) 粘度能够被调至所需的值。例如，随添加水量而变的水稀释性聚酯丙烯酸酯的粘度分布（实施例 4）是：

（实施例 4）用水稀释	粘度（B, 25℃）（mPa.s）
30%	2440
40%	1250
50%	762
60%	316
80%	24

辐射固化性树脂在许多应用中需要低粘度:

施涂方法				
涂布技术	产品	涂布量	粘度	基材
辊涂器	100%UV	5-30g/m ²	500-10000mPa. s	平坦
	WB			均匀厚度
幕涂器	100%UV		150-250mPa. s	平坦或
	WB/PUD-UV	80-100g/m ²	(40-60" DIN4)	微 (slight) 结构
	(UV+溶剂 5-10%)			
喷枪	(100%UV)		30-100mPa. s	平坦或
	WB/PUD-UV	25-100g/m ²	(15-30" DIN4)	3-D
	(UV+溶剂 20-60%)			
真空涂布器	100%UV	20-30g/m ²	50-200mPa. s	型材

已经发现, 由该聚合物前体获得的阻燃组合物可以在基材比如木材上提供优异的粘合力。因此, 它可以有利地用于在基材上形成包括阻燃层的涂层, 这种层 (层(1)) 能够和优选是在基材上的底涂层 (底漆)。

赋予阻燃性的该底漆能够用其它层 (层(2)) 罩涂。所述其它层任选含有亚层。层(2) 常常含有一层或几层封闭漆和面漆。优选地, 至少层(2) 是透明的。当层(1) 和层(2) 均是透明的时, 该基材是可见的, 并且是许多应用比如木地板所希望有的。至少, 这些其它层的一些能够是没有不利影响全部体系的阻燃性能的非阻燃层, 比如非磷或非卤化涂层。因此, 优异的阻燃性能能够与优异的耐磨损和划伤性结合。用于本发明的阻燃涂层的具有一层或几层封闭漆和面漆的罩涂层例如描述在 EP-A-1 167 463 中, 它的内容引入到本申请供参考。

在本发明的另一个方面中, 赋予阻燃性的 FR 底漆能够用一层或几层 FR-封闭漆 (100 % 固体), 一层或几层封闭漆 (非磷型) 和面漆罩涂。优点是 FR-底漆能够以较薄厚度施涂并且所需蒸发的水更少。因此通过该底漆和第一封闭漆提供了阻燃性。

添加剂 (不能共聚) 也能够在一层或几层中引入。

常用的定义是:

基材是在其上施涂了一层或几层的任何材料。它能够是木材, MDF, HPL (高压层压件), 纸, 纸板, 塑料, 电缆, 金属, 光学纤维, 或这些材料的结合物。

MDF-木材基材指的是典型用于镶木地板应用的用桦木薄板 (+/-1mm 厚度) 层压的 MDF 层 (+/-8mm 厚度)。

体系被定义为涂有一层或几层的 MDF-木材基材。

层是底漆或封闭漆或面漆。

层施涂一次或多次, 例如通过辊涂器。

层能够通过 UV 或 EB 照射来固化。

底漆是在基材上施涂的第一层, 在以下实施例 (非限制性) 中, 基材是 MDF-木材基材。在以下实施例中, 它是以在本发明中所述的水稀释性聚合物为基础。水优选在 UV-EB 固化之前蒸发。

封闭漆是在底漆上施涂的第二层。当施涂两层不同的封闭漆 (即具有不同组成) 时, 第一封闭漆施涂于底漆上, 第二封闭漆施涂于第一封闭漆上。

面漆是施涂于封闭漆上的层。如果使用两层封闭漆, 面漆施涂于第二封闭漆上。

“FR”指的是阻燃剂组合物, 尤其含磷阻燃剂组合物。例如, “FR-底漆”指的是底漆含有磷。

在本发明的优选实施方案中, 封闭漆含有其组成不同于底漆水稀释层的至少一层。该至少一层能够是 FR 层或非 FR 层。在本发明的更优选的实施方案中, 根据本发明的水稀释性 FR 底漆用根据专利申请 PCT/EP02/02390 的 (封闭漆) FR 非水稀释层罩涂, 它的内容在本文引入供参考。封闭漆层然后优选用赋予涂层基材以所需外观的面漆罩涂。封闭漆和面漆能够提供所需的耐磨损性, 尤其对于地板应用。已经发现, 整个涂层可以一起提供与耐磨损性一样好的阻燃性, 即使在 FR 水稀释性底漆上的所有涂层不具有 FR 性能。在更优选的实施方案中, 涂层含有 2 层 FR 层, 水稀释性层能够具有较薄的厚度: 因此有利于制备方法

(很少的水需要蒸发)。

优选地,赋予涂层以耐磨损性的封闭漆和面漆是透明的。FR底漆还优选是透明的。

在又一个方面,本发明涉及如上所述的阻燃组合物用于涂布基材的用途以及至少部分涂有本发明的阻燃涂层的基材。作为基材,例如木材,MDF,HPL,塑料,纸,纸板,电缆,光学纤维和金属是适合的。而且,涂层不仅具有阻燃性能,而且可用作防腐蚀涂层,粘合促进剂(例如用于金属基材),并且由于它的良好颜料润湿性能,可应用于油墨。

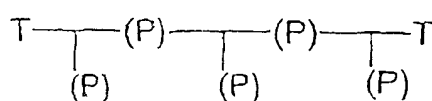
在优选的方法中,本发明的含磷聚合物前体能够用“第一个方法”制备,其中获得了某些含磷的可丙烯酸酯化(例如羟基和/或羧基终端的)反应性低聚物(“第一聚合物”)。这些第一聚合物能够在“第二个方法”中用于制备(作为“第二聚合物”)含磷的聚酯,比如聚酯丙烯酸酯和/或聚酯型氨基甲酸酯丙烯酸酯。这是因为在第一聚合物中的多个可丙烯酸酯化的官能团(例如在第一聚合物中的两个或多个羟基是OH-终端的)能够在氧磷键上进行丙烯酸酯化,不会出现水解或酯交换副反应。在水解至少一部分的次磷酸酯(P-O-C)键之后,该第二聚合物能够在其它(第三)方法中用于形成例如可用作涂层的第三聚合物(比如聚合的交联聚合物网络)。任选地,第三个方法在例如涂有一层或多层第二聚合物的制品上就地进行。

本文所述的某些多官能化试剂(参看以下组分(i)-(iv))在单罐缩聚中反应(第一个方法),形成第一聚合物。第一聚合物与至少一种丙烯酸酯化剂反应,形成辐射固化性聚合物前体(“第二聚合物”)。术语“丙烯酸酯化剂”在这里是指含有a)一个或多个任选烷基化丙烯酸酯基的化合物,例如(甲基)丙烯酸,(甲基)丙烯酸酯;一种或多种(烷基)丙烯酸烷基酯,例如(甲基)丙烯酸烷基酯,优选能够通过直接酯化与第一聚合物反应的(甲基)丙烯酸,或能够通过酯交换反应与所述试剂(或第一聚合物)反应的(甲基)丙烯酸甲酯和/或(甲基)丙烯酸乙酯。最优选的方法是使用丙烯酸(直接酯化)。

第一聚合物还能够与一种或多种环氧化剂和/或异氰酸酯化剂反

应。术语“环氧化剂”这里用来指含有一个或多个环氧基的化合物，例如环氧烷，如环氧乙烷(epoxide)和/或氧杂环丁烷。术语“异氰酸酯化剂”这里用来指含有一个或多个异氰酸酯基，例如-N=C=O的化合物。当文中描述时，属于可(烷基)丙烯酸酯化，环氧化和异氰酸酯化的所有物质在这里被称为“反应性”。

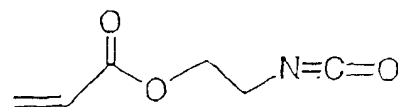
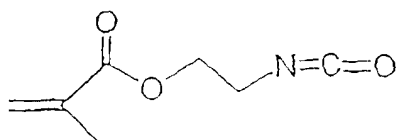
第一聚合物可以用以下通式来图解表示(它仅用来举例说明，不应被认为限制本发明的范围)：



其中 T 表示(至少两个)反应性基团比如羟基和/或羧基和(P)表示磷基团，它在任意位置在聚合物上例如可以侧挂于和/或引入聚合物主链(聚合物骨架)。第一聚合物优选是可以是二羟基或二羧基终端的含磷反应性聚酯低聚物。

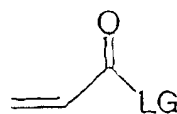
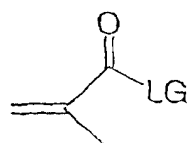
第一聚合物能够与许多试剂(第二试剂)在第二个方法中反应，形成第二聚合物。

为了形成丙烯酸酯聚氨酯的第二聚合物，第二试剂可以包括单异氰酸酯，例如异氰酸酯(烷基)丙烯酸烷基酯，比如：



甲基丙烯酸 2-异氰酸根乙酯 和/或 丙烯酸 2-异氰酸根乙酯

为了形成丙烯酸酯的第二聚合物，第二试剂可以包括例如(烷基)丙烯酸酯基：



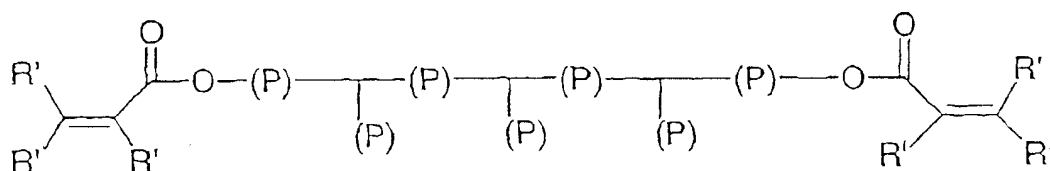
甲基丙烯酰基衍生物 和/或 丙烯酰基衍生物

其中在上面的两个通式中, LG 表示在第二个方法的条件下的离去基团, 比如卤素基团 (例如 OH, Cl)。在本发明的优选实施方案中, 第二试剂是丙烯酸。

为了形成在水中分散和/或稀释的脲烷丙烯酸酯和/或聚氨酯丙烯酸酯的第二聚合物, 第二试剂可以包括多个 (优选 2 个) 异氰酸酯基 (即包括多异氰酸酯)。

为了形成 UV 固化性粉末组合物的第二聚合物, 第二试剂可以包括 (甲基) 丙烯酸缩水甘油酯基。

在优选的第二个方法中, 第一聚合物能够优选用 (甲基) 丙烯酸进行 (甲基) 丙烯酸酯化 (直接酯化), 或用 (甲基) 丙烯酸烷基酯进行酯交换, 形成优选的第二聚合物, 它可以例如用以下结构式图解表示 (它仅用来举例说明, 不应被认为限制本发明的范围):



其中各 R' 通常独立地是 H 或烷基比如甲基。

第二聚合物包括本身可以是聚合物前体的一类新型含磷聚酯和/或脲烷丙烯酸酯。

第二聚合物能够进一步与许多试剂 (第三试剂) 在第三个方法中反应, 形成第三聚合物。

第二聚合物还能够第三聚合方法中用作起始原料 (例如通过辐射来引发), 从而形成作为第三聚合物的含磷聚酯衍生的聚合物。例如, 第三聚合物可以包括在 UV 照射之后的 UV 固化性聚酯丙烯酸酯或脲烷丙

烯酸酯的聚合产物。第三个方法可以任选原位进行（例如通过 UV 照射用含有第二聚合物的粉末组合物涂布的制品），形成作为第三聚合物的例如交联聚合物网络的涂层。因为这些涂层含有磷，它们可以赋予涂层制品以阻燃性能。

第一个方法

因此，广义地说，根据本发明的一个方面，提供了用于制备含磷聚合物前体的第一个方法，该聚合物前体是辐射固化性聚酯，该方法包括下列步骤：

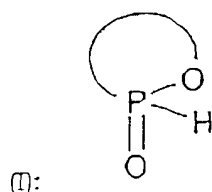
(a) 将下列组分一起混合：

(i) 含有至少一个烃叉基 (hydrocarbylidenically) 不饱和基团和多个羧基的化合物；

(ii) 任选的具有多个羧基和任选不含烃叉基不饱和基团的化合物，

(iii) 多元醇，和

(iv) 含氧磷的化合物（组分(iv)），其中磷原子具有至少一个 P-C 键，它可耐在这里的反应条件下的水解或酯交换：这种组分(iv)包括通式 (I) 的化合物和/或它们的有效异构体，盐和混合物：



其中

在通式 (I) 中：磷原子被至少一个碳原子取代，形成至少一个 P-C 键；P-O 键形成了有机环的一部分，该环任选被一个或多个有机基团取代和/或任选稠合于一个或多个其它有机环；

(b) 引发混合物聚合，形成羟基和/或羧基终端的含磷的聚酯低聚物（“第一聚合物”）。

优选的是，步骤 (a) 和 (b) 在单一容器内进行，更优选同时进行。

化合物 (i) - (iv) 不必全部是不同的化合物。例如, 可以使用同时含有羰氧基、烃叉基不饱和基团和氧-磷基团的化合物。使用衣康酸(化合物 (i)) 与含有氧-磷基团的化合物 (iv) 的加合物的情况就是如此。

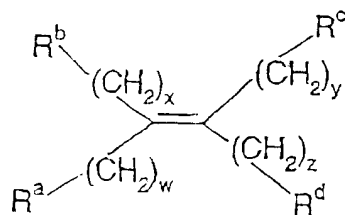
优选地, 在步骤 (b) 中, 聚合是缩聚。催化剂组分 (v) 可以在步骤 (a) 的过程中存在。如果存在, 它不是选自 PtCl_4 , NiCl_4 , PdCl_4 , 二乙烯基四甲基二硅氧烷铂, 环乙烯基甲基硅氧烷铂和它们的混合物中的一种。

优选地, 催化剂在步骤 (a) 的过程中存在, 该催化剂(组分 (v)) 包括锡配合物催化剂。

组分 (a) (i)

优选地, 在第一个方法的步骤 (a) 中, 组分 (i) 包括含双键的不饱和二羧酸; 酸酐; 酯; 其它可缩合的衍生物; 和/或它们的适合的混合物。

更优选的是, 组分 (i) 包括通式 1 的那些化合物:



通式 1

其中 w , x , y 和 z 独立地表示 0 或 1;

$\text{R}^a - \text{R}^d$ 的至少两个包括单价羧基或一起包括二价羰氧基羰基; 剩余基团 $\text{R}^a - \text{R}^d$ 独立表示 H 或任选取代的 C_{1-15} 烃基; 和/或它们的有效异构体, 酯和/或盐。

最优选的通式 1 的化合物是其中各变量如下定义的那些:

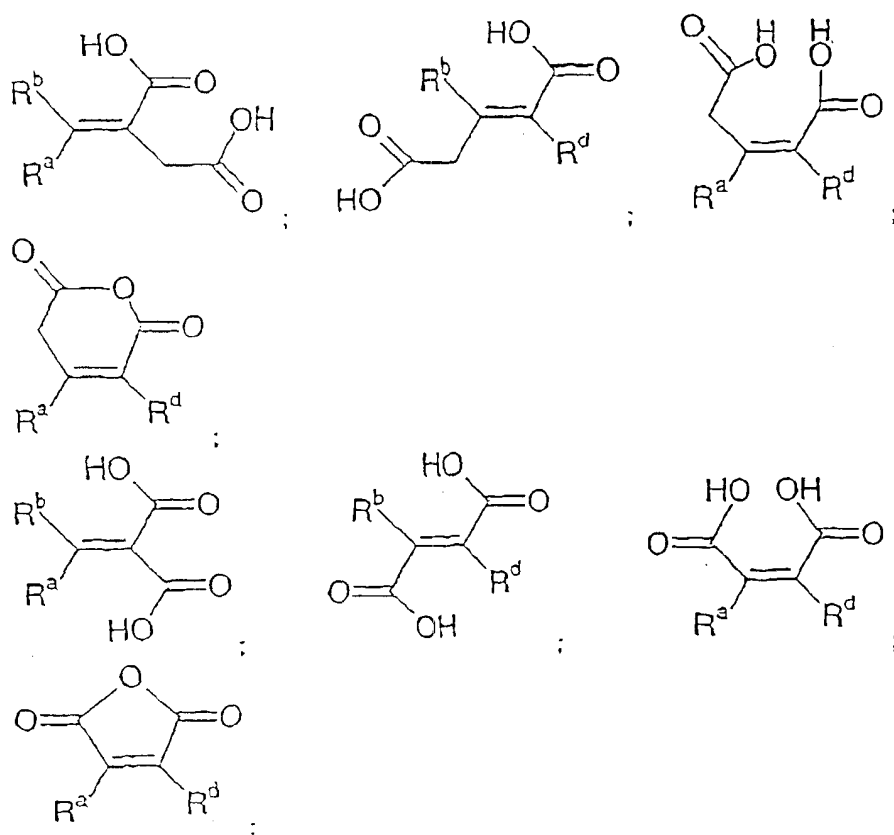
w , x , y 和 z 全部是 0 或

w , x , y 和 z 的一个是 1, 其余是 0;

其中包含单价羧基或一起包含二价羰氧基羰基的 $\text{R}^a - \text{R}^d$ 的至少两个与亚甲基毗连;

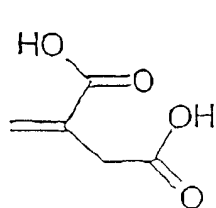
剩余基团 $\text{R}^a - \text{R}^d$ 独立表示 H 或 C_{1-15} 烃基; 和/或它们的有效异构体, 酯和/或盐。

组分(i)可以有用地包括选自下列之中的至少一种不饱和二酸和/或酸酐:

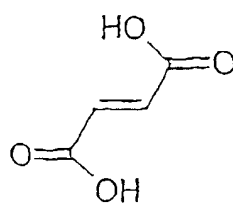


其中视情况而定, R^a , R^b , R^c 和/或 R^d 独立表示 H 或 C_{1-15} 烷基; 和/或它们的有效异构体, 烷基酯和/或盐。

可以包括组分(i)的特定的不饱和二酸和/或酸酐是:

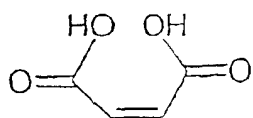


(衣康酸)

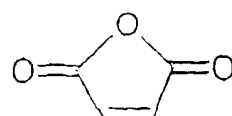


(富马

酸)



(马来酸)



(马来

酸酐);

和/或它们的有效异构体，烷基酯和/或盐。

为了抑制组分(i)的自聚合(例如不饱和二羧酸；酸酐和/或它们的酯衍生物)，优选在本发明的第一个方法(例如缩聚/酯化反应)的过程中添加双键聚合抑制剂，例如醌，比如氢醌，丁基醌，二丁基氢醌，甲基氢醌。所添加的抑制剂的量优选是大约 500ppm 到大约 3000ppm，基于反应混合物中的成分的总量。

组分(a) (ii)

优选地，在步骤(a)中，任选的组分(ii)包括不饱和或饱和二羧酸或它们的酸酐。最优选的组分(ii)是饱和的。可以构成这里的组分(ii)的饱和二羧酸，酯或酸酐的实例是己二酸($\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$)，癸二酸，壬二酸，十二烷二羧酸，这些酸的二酯，和/或它们的有效混合物。

组分(a) (iii)

优选地，在步骤(a)中，组分(iii)包括饱和二醇。更优选，可以构成组分(iii)的二醇包括下列的一种或多种：乙二醇，1,4-丁二醇，1,6-己二醇，二甘醇，新戊二醇，异构体，它们的烷氧基化衍生物(有用的它们的丙氧基化和/或乙氧基化衍生物)和/或它们的有效混合物。

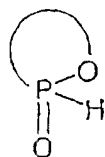
组分(a) (iv)

适当的是，在步骤(a)中，组分(iv)(含氧磷的化合物)包括叔有机基取代的磷原子(其上优选包括 $3 \times \text{P-C}$ 键)或仲有机基取代的磷原子(其上优选包括 $2 \times \text{P-C}$ 键和一个稳定氧磷键(P-O))。

稳定氧磷键表示 P-O 键，它在反应条件下(例如，由于在磷和/或氧原子上的位阻)或在这种水解和/或酯交换在反应条件下容易可逆的情况下(例如，其中 P-O 键的磷和氧原子均是在较大环基中的环原子)不水解和/或进行酯交换。

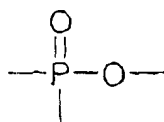
更适宜的是，组分(iv)包括如本文所述的通式(I)的化合物，和/或它们的有效异构体，盐和/或它们的混合物。

通式 I 的化合物用下列化学式表示:



化学式 (I)

为了获得水溶性树脂, 应该使用具有以下结构的至少一种次磷酸酯:



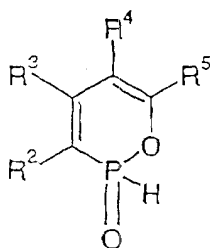
其中磷原子被至少一个碳原子取代, 以形成至少一个 P-C 键;

P-O 键形成了较大有机环的一部分 (在通式 (I) 中用圆弧表示), 该环任选被一个或多个有机基团取代和/或任选稠合于一个或多个其它有机环;

和/或

它们的有效异构体, 盐和/或它们的混合物。

通式 I 的优选化合物包括通式 1 的化合物:



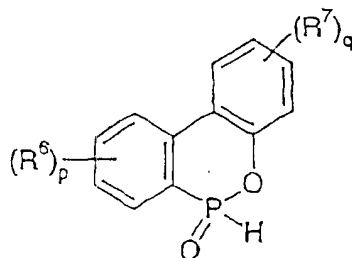
通式 1

其中

$R^2 - R^5$ 独立表示 H 或任选取代的 C_{1-18} 有机基团, 它们的多个可以一

起表示任何稠合于它们所连接的氧磷环的一个或多个环；和/或它们的有效异构体，盐和/或混合物。

通式 II 的更优选的化合物包括通式 2 的化合物：



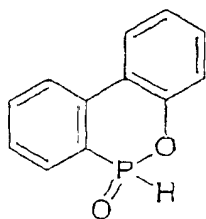
通式 2

其中

p 和 q 独立地表示 0 或 1-4 的整数；

R^6 和 R^7 在各种情况下独立地表示 H 或任选取代的 C_{1-15} 烷基和/或任选稠合于它们所连接的苯环的一个或多个环（芳族或非芳族）；和/或它们的有效异构体，盐和/或它们的混合物。

通式 I 的优选化合物包括化学式 3 的化合物：



化学式 3

9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10 氧化物（在本文被称为“DOP0”）和/或它们的有效异构体、盐和/或混合物。

组分 (a) (v)

适当的是，如果存在的任选的催化剂可以基本不含以下的任何化合物： $PtCl_4$ ， $NiCl_4$ ， $PdCl_4$ ，Pt 的硅氧烷，（尤其二乙烯基四甲基二硅氧烷铂和环乙烯基甲基硅氧烷铂）；和/或它们的混合物。更适宜的是，该催化剂基本不含铂、钯、镍，它们的配合物和/或盐。更适当的是，该催化剂不是用化学式 MX_4 或 H_2MX_5 表示的金属配合物，其中 M 是周期表

的 10 族 (IUPAC) (= 欧洲的 VIIIA 族和 USA 的 VIIIB 族) 的金属和 X 是卤素或 S、O 或 Si 的基团。

优选地, 这里用作组分 (v) 的任选催化剂包括主族金属 (即非过渡金属), 它们的配合物和/或盐。更优选, 周期表的 14 族 (IUPAC) (= 欧洲的 IVB 族和 USA 的 IVA 族) 的金属、配合物和/或盐; 最优选包括锡金属, 配合物, 和/或盐, 例如可以从 Goldschmidt 以商品名 Fascat 4102 购得的锡配合物。

催化剂的用量可以是大约 0.001wt% 到大约 1wt%, 优选大约 0.01wt% 到大约 0.1wt%, 更优选大约 0.01wt% 到大约 0.1wt%, 以其它组分的总量为基准计。

与制备现有技术含磷反应性聚酯低聚物的已知方法相比, 用于制备第一聚合物的本发明的第一个方法具有几个优点。这些优点可以包括下列的一个或多个:

优异的收率 (非常少的副反应, 所以提纯是不必要的);

使用便宜的催化剂比如锡; (与在现有技术中使用的 10 族催化剂比较); 和/或磷基团能够便于引入到聚合物的任何区域, 例如侧挂于聚合物链和/或在主链聚合物骨架内。

第一聚合物

本发明的另一个方面提供了作为本发明的第一聚合物由如上所述的本发明的第一个方法获得和/或可获得的含磷反应性聚酯低聚物。

第一聚合物优选在第二个方法中具有反应性 (即可 (烷基) 丙烯酸酯化; 可环氧化和/或异氰酸酯化), 形成作为本发明的第二聚合物的含磷不饱和可聚合的聚合物 (参看以下)。

优选地, 第一聚合物具有低于大约 5,000 道尔顿; 更优选大约 250 到大约 4,000 道尔顿, 最优选大约 300 到大约 3,000 道尔顿, 例如大约 300 到大约 2,000 道尔顿的分子量 (通过 GPC 测定的 M_n)。

优选地, 第一聚合物具有大约 100 到大约 70,000mPa.s, 更优选大约 1000 到大约 50,000mPa.s, 最优选大约 10,000 到大约 40,000mPa.s

的粘度。这里列举的粘度值是在 60°C 下测量的 Hoppler 粘度。

优选地，第一聚合物具有大约 0.5 到大约 10.0 质量%，更优选大约 2.0 到大约 8.0 质量%；最优选大约 4.0 到大约 7.0 质量%的第一聚合物。

优选地，第一聚合物具有至少大约 1.1，更优选大约 1.2 到大约 4.0 和最优选大约 1.5 到大约 3.5 的多分散性。

如果第一聚合物包括多个羟基，它可以用作用于制备含磷脲烷丙烯酸酯聚合物的多元醇组分。与由含磷多元醇制备脲烷丙烯酸酯的已知方法相比（如在 WO 9502004 [DSM] 中所述），该方法具有几个优点，以及这些优点可以包括本文所述的那些的一个或多个。

申请人的专利申请 WO 00/52016 (它的内容由此引入供参考) 描述了通过任选取代的端部磷酸酯或 H-磷酸酯与含有邻接亚烷基羰氧基的至少一个环氧烷，优选环氧乙烷环的化合物的反应而形成的聚合物前体。因此，含有至少两个羟基的本发明的第一聚合物还可以与在 WO 00/52016 中所述的上述聚合物前体共聚，形成例如可以用作阻燃剂、防腐剂、颜料分散剂和/或粘合促进剂的含磷聚氨酯共聚物。

然而，优选的是，第一聚合物如本文所述用于本发明的第二个方法，以形成本发明的第二聚合物（例如丙烯酸酯化聚酯聚合物前体）。

如果第一聚合物包含 P-O 单键（例如，如果在第一个方法中的组分 (iv) 包括化学式 2、II、IIa、IIb 的一种或多种化合物），那么优选的是，P-O 键不引入到第一聚合物的主聚合物骨架（链）中，所以其上的 P-O 键的水解不会导致第一聚合物（以及由此衍生的第二和第三聚合物）的聚合物主链的裂开。如果水解和/或酯交换在第一聚合物（以及由此衍生的第二和第三聚合物）的 P-O 键上发生，这是可逆的，其中例如 P-O 键形成了较大环结构的一部分。

第二个方法

第一聚合物在步骤 (c) 中与至少一种丙烯酸酯化剂反应，形成辐射固化性聚合物前体（“第二聚合物”）。

因此，广义地说，在本发明的又一个方面，作为本发明的第二个方

法，提供了制备含磷聚合物前体（在本文中还称为第二聚合物）的方法，该方法包括让如本文所述的本发明的第一聚合物与包含一个或多个（甲基）丙烯酸酯，环氧烷基和/或异氰酸酯基的至少一种试剂（在本文中还称为第二试剂）反应的步骤。

优选地，第二试剂包括丙烯酸酯和/或环氧烷基。更优选，第二试剂选自（甲基）丙烯酸；（甲基）丙烯酸（烷基）酯；含环氧烷基氧基的化合物；和最优先选自（甲基）丙烯酸和/或（甲基）丙烯酸缩水甘油基酯。

更优选地，第二个方法涉及通过含磷的反应性聚酯低聚物（第一聚合物）的直接（甲基）丙烯酸酯化来制备含磷的聚合物前体（第二聚合物）的方法。

由于第一聚合物的磷碳化学键在第二个方法中的高耐水解性，可以让第一聚合物与第二试剂反应，形成第二聚合物，没有水解或酯交换副反应。

本发明的可供选择的优选的第二个方法包括下列步骤：

a) 让第一聚合物与多异氰酸酯反应，形成低聚物（它优选以异氰酸酯(NCO)基团终端）和

b) 用适合的封端剂（比如羟基(烷基)丙烯酸酯）封端任何残留异氰酸酯基；

形成作为第二聚合物的聚氨酯聚合物（例如聚氨酯丙烯酸酯聚合物）。

异氰酸酯可以作为共（聚物前体）与第一聚合物一起用于第二个方法，以形成作为共聚物的第二聚合物。

可以用来制备聚氨酯第二聚合物的有机异氰酸酯优选是多异氰酸酯（即，具有两个或多个异氰酸酯基/分子），更优选二或三异氰酸酯。异氰酸酯可以是脂族、环脂族和/或芳族化合物。适合的异氰酸酯的实例包括在 WO 00/52016 中公开的任何那些（该专利由此引入供参考）和尤其在该参考文献的第 17 页 14 行到第 18 页第 6 行中所述的那些。用于制备第二聚合物的有机（多）异氰酸酯的总量可以是第二聚合物的大

约 10% 到大约 60%。

如果第二聚合物包括含磷的聚酯型氨基甲酸酯丙烯酸酯，那么第二个方法可以不含溶剂，优选仅使用试剂和任选还可以不包括任何其它提纯、洗涤和/或分离步骤（后处理步骤）。

因此，本发明的第二个方法的一个优选方面包括其它步骤，其中反应产物用弱或强碱（优选强碱）中和和在分离所得产物之前从反应混合物中除去水。更优选的是，第二个方法包括最终后处理步骤，其中反应产物就地用强碱（比如氢氧化钠水溶液）中和，通过共沸蒸馏脱除水和所得产物通过过滤来收集。该后处理导致亲水性第二聚合物的质量损失显著减少（优选基本上无）和因此能够获得更高的收率。

本发明的第二个方法（或它们的优选特征）具有几个优点，它可以包括下列的一个或多个：

提供了获取一类新型有用的含磷聚合物前体（第二聚合物）的方式；副反应比如酯交换和/或氧磷基团的水解明显减少；

获得了优异的收率，因为不需要洗涤；所以亲水性第二聚合物的质量损失较少；和/或

该方法是环境友好的，因为消除洗涤步骤减少了废弃物。

第二聚合物

本发明的另一个方面提供了作为本发明的第二聚合物的由如上所述的本发明的第二个方法获得和/或可获得的含磷聚合物前体。

第二聚合物包括具有例如（甲基）丙烯酸酯，环氧烷和/或脲烷基团的含磷聚酯，它们能够被认为是一类新型聚合物前体。

优选的第二聚合物包括任选取代的含磷聚酯丙烯酸酯和任选取代的含磷聚酯型氨基甲酸酯丙烯酸酯；更优选含磷的聚酯（甲基）丙烯酸烷基酯。

第二聚合物是具有高磷含量的含磷聚合物前体，并且能够用于本文所述的应用或用途，例如赋予聚合物以有用的性能。因此，第二聚合物尤其可用于制备可用于下列应用的至少一种的其它聚合物和/或组合物

(比如本发明的第三聚合物-参看以下): 防腐蚀, 颜料分散, 增粘和/或阻燃, 尤其阻燃。第二聚合物本身还可以具有和/或赋予这些性能。

包含第二聚合物的组合物能够以非常适当的方式(例如通过辐射(UV, EB)或热固化(用热引发剂))固化, 以原位产生聚合物链的交联网络(第三聚合物), 它形成了能够阻燃的树脂的涂层和/或膜(比如聚氨酯丙烯酸酯或聚酯丙烯酸酯)。

优选地, 第二聚合物具有大约 200 到大约 5,000 道尔顿; 更优选大约 250 到大约 4,000 道尔顿, 最优选 500 到大约 3,000 道尔顿的平均分子量(Mn)。另外, 第二聚合物可以具有大约 1,000 到大约 2,000 道尔顿的 Mn 值。Mn 值可以通过任何适合的技术比如 GPC 来测定。

优选地, 第二聚合物具有第二聚合物的大约 0.5 到大约 10.0 质量%; 更优选大约 2.0 到大约 7.0 质量%; 最优选大约 3.0 到大约 6.0 质量%的磷含量。

优选地, 第二聚合物包含任选取代的含磷聚酯比如选自下列之中的那些: 聚酯丙烯酸酯; 聚酯(烷基)丙烯酸环氧烷基酯(更优选聚酯(甲基)丙烯酸缩水甘油基酯); 聚酯型氨基甲酸酯丙烯酸酯; 聚氨酯分散体(任选可交联和/或已交联); 聚酯和/或它们的任选交联和/或可交联的组合物, 混合物和/或网络。

优选地, 第二聚合物包括大约 2 到大约 100, 最优选大约 2 到大约 50 的重复单元数的平均值/链。优选地, 本发明的聚合物包括具有基本上高斯分布的链长的聚合物链的混合物。另外, 如果 m 是 1, 这表示单体。

优选地, 第二聚合物具有至少大约 1.1, 更优选大约 1.2 到大约 4.0 和最优选大约 1.5 到大约 3.5 的多分散性。在该方法的步骤(d)中, 次磷酸酯(P-O-C)键的至少一部分被水解。这使得有可能获得水稀释性磷化合物。

第三个方法

作为本发明的第三个方法, 本发明的又一个方面提供了用于制备含

磷聚酯衍生的聚合物（在本文中还称为第三聚合物）的聚合方法，其中该方法包括在本发明的第二聚合物（它例如可以用作试剂），和/或其它成分比如（共聚）单体，聚合物前体，催化剂，引发剂（光引发剂），交联剂和/或其它添加剂（例如阻燃添加剂）结合的共聚单体的存在下引发聚合的步骤。

阻燃添加剂可以在第三个方法的过程中添加，以改进固化聚合物（本发明的第三聚合物）的阻燃性能，优点是它们能够以更低的加料量添加，从而获得既定阻燃效果，因为第三聚合物已经具有阻燃性能。由于此类（如果使用的话）以较低量存在，所以这限制了它们的相应的缺陷。

适合的阻燃添加剂的实例包括下列化合物的一种或多种和/或它们的任何相容性混合物：

含磷的添加剂比如 DOP0，红磷，磷酸铵，聚磷酸铵，蜜胺磷酸酯（例如焦磷酸酯和/或蜜胺正磷酸酯），脂族有机磷添加剂（例如磷酸三乙酯，磷酸三丁酯，磷酸三辛酯，磷酸三苯酯和/或甲基磷酸二甲酯）；低聚磷化合物；三羟甲基丙烷 甲基膦酸酯低聚物，季戊四醇磷酸酯和/或聚磷腈衍生物；

无机氢氧化物，比如氢氧化铝，氢氧化镁，水镁石，水菱镁矿，次磷酸铝，混合金属氢氧化物和/或混合金属羟基碳酸盐；

无机氧化物比如氧化镁；和/或三氧化二锑；

聚硅氧烷，硅石和/或硅酸盐衍生物；和/或

其它无机材料，比如碳酸钙镁，偏硼酸钡；硼酸锌，羟基锡酸锌；锡酸锌；偏硼酸锌；可膨胀的石墨；和/或起阻燃阻隔物的作用的玻璃质材料的共混物（比如以商品名 Ceepree 200 购自 Ceepree 的那种）。

阻燃添加剂可以任选进行表面处理，以改进它们与所要添加它们的聚合物的相容性。例如，无机氢氧化物可以如在由 Arthur F. Grand & Charles A. Wilkie 编辑的“Fire Retardancy of Polymeric Materials”；Marcel Dekker Inc(5000)，285-352 页中所述用长链羧酸和/或硅烷表面处理。

在第三个方法中，聚合的引发可以通过本领域的那些技术人员公知的任何适合方式来获得。适合的方法的实例包括：热引发；通过添加适合的试剂的化学引发；催化；和/或使用任选的引发剂和随后例如用在适合波长下的电磁辐射比如 UV 照射的引发（光-化学引发）；和/或用其它类型的辐射，比如电子束， α 粒子，中子和/或其它粒子。辐射，尤其 UV 或电子束（EB）辐射是优选的引发方式。

本发明的第三个方法（或它的优选特征）具有几个优点，可以包括下列的一个或多个：

能够获得新型结构和/或性能的聚合物涂层（第三聚合物）；和/或该方法是环境友好的，因为在 UV 或 EB 固化的情况下不需要溶剂。

第三聚合物

本发明的再一个方面提供了作为本发明的第三聚合物的由本发明的第三个方法获得和/或可获得的含磷聚酯衍生的聚合物。

优选地，本发明的第三聚合物包括基本上交联成连接聚合物链的网络的树脂，它可以例如形成薄膜或涂层和可以在聚合物链或网络内含有一个或多个侧挂磷结构部分。

本发明的另一个方面提供了含有本发明的第三聚合物的（任选阻燃的）涂料组合物。优选地，任选地，该涂料是粉末涂料。或者（或同时），本发明的涂料组合物可以包括例如本发明的第二聚合物，如果第三个方法（聚合）在将涂层已经施涂于制品之后原位进行的话。

本发明的组合物还可以包括其它成分比如载体或稀释剂，通常用于配制在所设计的应用中有效的组合物和/或产品（例如，作为阻燃剂）。如果载体或稀释剂包括树脂，选择该树脂以优化任何合适的性能比如硬度或耐久性。

本发明的组合物例如能够作为涂层施涂于任何类型的基材，尤其如木材，人造木材（塑料和混合木材/塑料如 MDF），纺织品，纤维，金属，纸和塑料，比如聚乙烯和聚丙烯。此类组合物能够形成具有良好的耐外部条件性和/或其它理想的性能例如在基材比如金属上的良好粘合力的

显示有用性能（比如阻燃性）的涂层。

迄今为止，照射固化技术在金属应用中取得的成功有限，主要是由于它的基本原理。典型的 UV 配制剂由丙烯酸酯化低聚物和反应性稀释剂组成，当固化时，形成了具有诸如耐化学品性、抗划伤性和表面硬度之类的性能的高度交联涂层。然而，该高交联密度常常与膜的收缩，在金属基材上的有限的粘合力和柔性相关。

对于金属应用比如卷材涂层，高水平的柔性对于后续成形操作来说是必要的。对于底漆，良好的耐腐蚀性也是必需的。

根据本发明的水稀释性含磷聚合物在它们于金属基材上的特性上不同于这些典型 UV 配制剂。除了形成具有阻燃性能的涂层以外，这些产品显示了在金属基材上的优异粘合力和柔性。由它的水稀释性特性获得的产品的减低粘度使得可以一道施涂 1-10 微米的薄涂层，即使在室温下。这是高度有利的，尤其对于在金属表面上施涂底漆涂层。根据本发明的水稀释性含磷聚合物对于以厚和/或曝晒涂层施涂也是有利的。

用包含本发明的第三聚合物的涂层涂布的制品也形成了本发明的一部分。

本发明的还一个方面提供了 a) 产品；b) 用于所述产品的组分；和/或 c) 与所述产品一起使用的消耗品，它包括至少一种本发明的第一聚合物，第二聚合物和/或第三聚合物和可用于本文所述的一个或多个应用和/或用途；优先选自阻燃、防腐蚀、颜料分散和/或增粘中的至少一个；更优选阻燃。

本发明的另一个方面提供了至少一种本发明的第一聚合物，第二聚合物和/或第三聚合物在制造 a) 本发明的有效产品，b) 所述产品的组分；和/或 c) 与所述产品一起使用的消耗品中的用途。

本文所使用的术语“任选的取代基”和/或“任选取代的”（除非后面有其它取代基的名单）表示下列基团的一个或多个（或被这些基团取代）：羧基，磺基，甲酰基，羟基，氨基，亚胺基，次氨基，巯基，氰基，硝基，甲基，甲氧基和/或它们的结合物。这些任选的基团包括多个（优选 2 个）上述基团的相同结构部分的所有化学可能的结合物（例

如如果彼此直接连接的氨基和磺酰基表示氨磺酰基)。

优选的任选取代基包括：羧基，磺基，羟基，氨基，巯基，氰基，甲基和/或甲氧基。

本文所使用的同义术语“有机取代基”和“有机基团”(在本文中还可缩写为“有机基”)表示任何单价或多价结构部分(任选连接于一个或多个其它结构部分)，它包含一个或多个碳原子和任选的一个或多个其它杂原子。有机基团可以包括有机杂原子(organoheteryl)基团(还称为有机元素基团)，它包括含碳的单价基团，因此是有机的，但在非碳原子上具有自由价(例如有机硫基团)。有机基团可以供选择地或另外包括含有任何有机取代基，不管官能团的类型，具有在碳原子上的至少一个自由价的有机基团。有机基团还可以包括含有通过从杂环化合物的任何环原子上除去一个氢原子所形成的单价基团的杂环基团；(具有至少两种不同的元素作为环原子的环状化合物，在该情况下，一种是碳)。优选地，在有机基团中的非碳原子可以选自：氢，卤素，磷，氮，氧和/或硫，更优先选自氢，氮，氧和/或硫。

最优选的有机基团包括下列含碳结构部分的一个或多个：烷基，烷氧基，烷酰基，羧基，羰基，甲酰基和/或它们的结合物；任选地与一个或多个下列含杂原子的结构部分结合：氧基，硫代，亚磺酰基，磺酰基，氨基，亚氨基，次氨基和/或它们的结合物。有机基团包括多个(优选两个)上述含碳和/或杂原子结构部分的相同结构部分的所有化学可能的结合物(例如如果彼此直接连接的烷氧基和羰基表示烷氧基羰基)。

本文所使用的术语“烃基”是有机基团的亚组和表示任何单价或多价结构部分(任选连接于一个或多个其它结构部分)，它由一个或多个氢原子和一个或多个碳原子组成。烃基包括通过从烃上除去一个氢原子形成的单价基团。亚烃基包括通过从烃上除去两个氢原子形成的二价基团，它的自由价不参加双键。烃叉基包括从烃的同一碳原子上除去两个氢原子所形成的二价基团(用“ $R_2C=$ ”来表示)，它的自由价参加双键。次烃基包括通过从烃的同一碳原子上除去三个氢原子所形成的三价基团(用“ $RC\equiv$ ”来表示)，它的自由价参加三键。烃基还可以包括饱和

碳-碳单键；不饱和碳-碳双键和/或碳-碳三键（分别例如是链烯基和/或炔基）和/或芳族基团（例如芳基）和视需要可以被其它官能团取代。

视需要和除非文中明显另有规定，本文所使用的术语“烷基”或其等同物可以便于用包括任何其它烃基比如本文所述的那些的术语所代替。

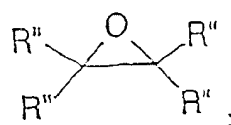
本文提及的任何取代基、基团或结构部分是指单价物质，除非另有规定或文中清楚地另有所指（例如亚烷基结构部分可以包括连接于两个其它结构部分的二价基团）。含有三个或三个以上的原子的链的基团表示其中该链整个或部分可以是线性、支化和/或形成环（包括螺和/或稠环）的基团。某些取代基被规定了某些原子的总数，例如 C_{1-r} 有机基表示具有 1 到 ‘r’ 个碳原子的有机基团。在这里的任何通式中，如果一个或多个环取代基未被标明连接于环上的任何特定原子，那么取代基可以置换连接于环原子的任何氢原子和可以位于化学上适合的环上的任何可利用的位置。

优选地，以上列举的任何有机基团包括 1 - 36 个碳原子，更优选 1 - 18 个碳原子。尤其优选的是，在有机基团中的碳原子的数目是 1 - 10（包含端值）。

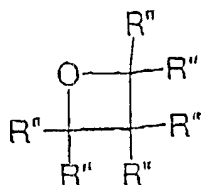
术语“多元醇”被认为是指含有至少两个不键接于同一碳的羟基的化合物或聚合物。

术语“环氧烷”被认为是指含有至少一个环氧烷基（也被称作环氧烷基团）的物质。环氧烷基包括 3 - 6 元饱和杂环，它在环上含有具有自由碳化合价的一个氧基和/或该环与另一有机结构部分的直接碳键（例如其中环氧烷基构成较大分子的一部分）。

优选的环氧烷基包括环氧乙烷基团和/或氧杂环丁烷基团。环氧乙烷基团可以用以下通式来表示：



和氧杂环丁烷可以用以下通式来表示:



其中在各种情况下 R' ' 独立地表示 H 和/或有机基团 (优选 H 和/或烷基) 和至少一个 R' ' 表示与另一结构部分的直接碳键或自由碳化合价。分别含有环氧乙烷和氧杂环丁烷基团的化合物可以分别被称为环氧乙烷类和氧杂环丁烷类。

环氧烷类包括具有一个环氧烷基的单环氧烷和含有至少两个环氧烷基的聚环氧烷, 例如聚环氧乙烷比如双环氧乙烷和/或聚氧杂环丁烷。环氧烷包括其中环氧烷基是在末端或内部, 优选在末端的物质。

包括在括号内给出的特征的本文所使用的化学术语 (除了具体确定的化合物的 IUAPC 名称以外) - 比如 (烷基) 丙烯酸酯, (甲基) 丙烯酸酯和/或 (共) 聚合物 - 表示, 如上下文所规定的括号内的部分是任选的, 所以例如术语 (甲基) 丙烯酸酯表示甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯。

除非上下文明显另有规定, 本文所使用的术语的复数形式被认为包括了单数形式, 反之亦然。

本文所使用的术语“包括”被认为是指下列的列举不是详尽的, 可以或不包括任何其它另外合适的选项, 例如倘若适合的一个或多个其它特征, 组分, 成分和/或取代基。

术语‘有效’ (例如对于本发明的方法, 用途, 产品, 材料, 化合物, 单体, 低聚物, 聚合物前体和/或聚合物) 被认为表示在以下用途和/或应用的任何一个或多个中的有用性: 防腐蚀, 颜料分散; 增粘和/或阻燃, 优选阻燃。这种有用性可以是直接的 (如果该材料具有上述用途所需的性能) 和/或可以是间接的 (如果该材料在直接用途的材料中用作合成中间体和/或分析工具)。优选的用途是所需用于提供对燃烧和/或热源和/或着火源的改进保护和/或阻燃的那些。当提到本发明的

有效材料时，优选的是，术语“任选取代的”不包括含卤素的物质。本文所使用的术语“适合的”表示官能团与有效产品的生产相适应。

可以选择在重复单元上的取代基以改进该材料与其中它们可以被配制和/或引入，形成阻燃材料的聚合物和/或树脂的相容性。因此，可以选择取代基的大小和长度，以优化与树脂的物理缠结或放入，或者它们可以包括或不包括能够与这些其它树脂化学反应和/或交联的其它反应性实体。

包括如本文所述的一些或全部的某些结构部分、物质、基团、重复单元、化合物、低聚物、聚合物、材料、混合物、组合物和/或配制剂可以作为一种或多种立体异构体（比如对映体，非对映异构体和/或几何异构体），互变异构体，构象异构体，盐，两性离子，配合物（比如螯合物，包合物，填隙化合物，配体配合物，有机金属配合物，非化学计量配合物，溶剂化物和/或水合物）；同位素取代形式，聚合物构型（比如均聚物或共聚物，无规、接枝或嵌段聚合物，线性或支化聚合物（例如星形和/或侧支化），交联和/或网络状聚合物，由二价和/或三价重复单元获得的聚合物，树枝形聚合物，不同立构规整度的聚合物（例如全同立构，间同立构或无规立构聚合物））；多晶形体（比如填隙形式，结晶形式和/或无定形形式），不同相，固溶体；它们的结合物和/或它们的混合物存在。本发明包括了有效的所有这些形式。

本发明的聚合物（第一、第二和/或第三聚合物）可以使用一种或多种适合的聚合物前体（视需要包括本发明的聚合物）来制备，该前体可以是有机或无机的，包括含有适合的可聚合官能团，例如能够与该一种或多种聚合物前体形成键，以便扩链和/或如在以上化学式中所示经由直接键与另一该一种或多种聚合物前体交联的结构部分的任何适合的（共聚）单体，（共）聚合物（包括均聚物）和它们的混合物。聚合物前体在常温和常压下基本上不起反应。

优选地，在本发明的方法中使用的所有试剂（和如果需要的任何任选的溶剂、催化剂和/或其它材料）基本不含卤素（本身和/或作为杂质），使得这样获得的本发明的第一、第二和/或第三聚合物也基本不含卤素，

不需要任何进一步的提纯步骤。

实施例

现在通过以下非限制性实施例来举例说明本发明，其中使用以下普通技术：酸值使用美国标准方法（ASTM）D 974-64 来测定；羟基（OH）值使用 ASTM E 222-73 来测定；异氰酸酯（NCO）值使用 ASTM D 2572-87 来测定；郝普勒粘度（在本文中用“H”表示）在 25℃下用 DIN 53015 测定；颜色使用如在 ASTM 1544-68 中所述的加德纳方法测定；以及磷含量按相对于如上下文所规定的相关物质的总质量的磷原子的质量百分率来计算（在本文中用 Pwt%来表示）。

实施例 1' - 5'

现在举例说明本发明的第一个方法和第一聚合物。现在描述用于制备含磷的反应性（多羟基终端的）聚酯低聚物（= 第一聚合物）的通用第一方法。

向具有加热夹套和装有搅拌器的 4L 反应容器添加：‘a’ g 的二醇 ‘b’； ‘c’ g 的二酸 ‘d’； ‘e’ g 的 2-次甲基-1,4-丁二酸（衣康酸）； ‘f’ g 的 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物（在本文中还称为 DOPPO 和可从 Schill & Seilacher 以 Struktol Polydis 3710 的商品名购得）； 2.0g 的 1,4-二羟基苯（氢醌，抗氧化剂）；和 1.2g 的以 Fascat 4102 的商品名购自 Goldschmidt 的锡催化剂。在流速为 5L/h 的氮气流下，搅拌反应混合物和加热到 110℃。混合物在该温度下保持 4 小时和然后加热到 180℃，直到不再有水馏出（收集了 ‘g’ g 的由酯化反应产生的水）。当酸值减低至低于 10mg KOH/g 时，反应混合物在 180℃和减压真空下加热 8 小时，以除去残留水。混合物在室温下冷却，直到 ^{31}P -NMR 分析确定 DOPPO 完全加成到衣康酸的不饱和键上（即没有检测到游离 DOPPO），获得了作为产物的具有下列性能的含磷聚酯丙烯酸酯聚合物： ‘h’ % w/w 的磷含量； ‘i’ mg KOH/g 的酸值（ I_{ac} ）；和 ‘j’ mg KOH/g 的羟基值（ I_{OH} ）。

在上述本发明的通用第一个方法中，二醇 ‘b’ 对应于组分(iii)；

二酸 ‘d’ 对应于任选的组分 (ii); 衣康酸对应于组分 (i); 和 DOP0 对应于组分 (iv)。具体实施例 1’ - 5’ (本发明的第一聚合物的实施例) 参照以下表 1 通过上述通用第一个方法来制备。

表 1

实施 例	二醇 wt ‘a’ /g	二醇 ‘b’	二酸 wt ‘c’ /g	二酸 d ‘d’	ITA wt ‘e’ /g	DOP0 wt ‘f’ /g	H ₂ O wt ‘g’ /g	Pwt% ‘h’ /%	I _K ‘i’ mg KOH/g	I _{OH} ‘j’ mg KOH/g
1’	1323.7	DHE	267.8	ADP	905.3	1503.2	240	5.57	8.2	108.2
2’	1612.3	TPG	267.8	ADP	905.3	1503.2	240	5.39	11.25	25.75
3’	1408.2	HD	290.5	IPH	865.0	1436.3	235	5.53	5.09	70.16
4’	896.6	HD	0	无	790.3	1313.1	235	6.78	6.2	53.6
5’	1067.0	HD	193.4	ADP	653.9	1085.7	180	5.39	9.2	71.4

在表 1 中, DHE 表示 1,2-二羟基乙烷 (乙二醇); TPG 表示三丙二醇; HD 表示 1,6-己二醇; ADP 表示 1,6-己二酸; IPH 表示 1,3-苯二甲酸 (间苯二甲酸); 和 ITA 表示 2-次甲基-1,4-丁二酸 (衣康酸)。

实施例 6’

含磷的多羧酸终端的聚酯 (= 第一聚合物)

现在描述制备含磷的反应性 (多羧基终端的) 聚酯低聚物 (= 第一聚合物) 的方法。在适合的反应容器内, 将 1,256g 的 1,3-苯二甲酸 (间苯二甲酸); 471.8g 的 2-次甲基-1,4-丁二酸 (衣康酸); 和 1,061g 的 2,2-二甲基-1,3-丙二醇 (新戊二醇) 与 0.25% 的以 Fascat 4102 的商品名购自 Goldschmidt 的锡缩聚催化剂一起混合。将反应混合物加热到 235℃ 的温度。当反应混合物变清澈时, 将减压逐渐施加于容器, 并且保持到满足以下特性: 酸值: 42.5 ± 2 mg KOH/g; 和羟基值: < 4 mg KOH/g, 形成了缩聚产物, 然后直接与在 200℃ 的温度下添加的 784.1g 的 DOP0 反应。然后将反应混合物在 200℃ 下搅拌最少 4 小时, 以完成加成反应, 直到满足以下特性: 酸值: 35 ± 3 mg KOH/g, 获得了含磷的多羧酸终端的聚酯。实施例 6 的反应性聚合物前体能够在实施例 14 中直接使用,

以制备可用于粉末涂层应用的 UV 固化性聚酯。

现在举例说明本发明的第二个方法和第二聚合物。

实施例 7' - 11'

现在描述制备含磷的聚酯丙烯酸酯聚合物前体 (= 第二聚合物) 的通用第二个方法。

向连接于油浴和装有搅拌器的 1.5L 双层夹套反应容器添加 'a' g 的含磷反应性聚酯低聚物 (如在实施例 'b' 中所述制备); 'c' g 甲苯; 'd' g 丙烯酸; 'e' g 的 4-甲基苯基磺酸一水合物 (对甲苯磺酸一水合物或 PTSA.H₂O) 和 'f' g 的 4-甲氧基苯酚 (单甲醚氢醌或 MEHQ - 抗氧化剂)。搅拌反应混合物, 在回流下加热, 直到不再有水馏出为止。

将反应混合物冷却到 50°C 和用 'g' g 的甲苯稀释。反应混合物用 15% 硫酸钠水溶液 (相对于有机相的 10 体积%) 洗涤 3 次, 以及在 'h' g 的 4-甲氧基苯酚的存在下回收有机相并加热到 85°C。然后通过共沸蒸馏在减压下除去水。一旦不再有水被分离, 在 50°C 和压力 (6 巴) 下过滤有机混合物。将相同量的附加 4-甲氧基苯酚 ('h' g) 和 'i' g 的三 (对壬基苯基) 亚磷酸酯 (TNPP, CAS no. 26523-78-4, 抗氧化剂稳定剂) 加入到滤液中, 将混合物加热到 85°C, 和在减压下通过蒸馏除去甲苯。当已经除去所有甲苯时, 加入 'j' g 的 1,4-二羟基苯 (氢醌或 HQ-抗氧化剂) 以稳定所得产物。

任选地, 可以通过使用适合的碱 "k" (它可以是弱碱或强碱) 从产物中沉淀出来而除去对甲苯磺酸 (PTSA) 催化剂, 在该情况下, 不需要水洗步骤, 这提高了高度亲水产物的收率。然而, 如果不使用碱, 产物简单地用 Na₂SO₄ 的 20% 水溶液洗涤。

在任何一种情况下, 获得了含磷聚酯丙烯酸酯聚合物前体, 它被测定具有下列性能: 磷含量 'l' % w/w; 郝普勒粘度 (H, 60°C) 'm' mPa.s; 按照加德纳方法测定的颜色 'n' G; 酸值 (I_{Ac}) 'o' mg KOH/g; 和羟基值 (I_{OH}) 'p' mg KOH/g。

实施例 7' 到 11' (本发明的第二聚合物的实施例) 参照以下表 2

和 3 通过上述通用第二个方法来制备。

表 2

实施例	Wt 第一 聚合物 'a' /g	第一聚合 物 'b' /Ex	Tol wt 'c' /g	AA wt 'd' /g	PTSA. H ₂ O wt 'e' g	MEHQ wt 'f' /g	Tol wt 'g' /g	MeHQ wt 'h' /g	TNPP wt 'i' /g
7'	500	1'	245	72.1	8.58	1.22	191.0	0.48	0
8'	750	3'	346	74.6	17.3	1.73	478.6	0.58	2.3
9'	750	4'	529	56.9	19.8	1.98	277.9	0.66	2.65
10'	750	5'	538	75.7	20.2	2.02	287.7	0.67	2.69
11'	750	5'	538	75.7	20.2	2.02	无	0.67	2.69
12'	2000	5'	1476	2770	55.4	5.54	370	1.84	1.84

表 3

实施例 (续)	HQ wt 'j' /g	碱 'k'	Pwt% 'l' /%	H(60℃) 'm' /mPa. s	颜色 'n' /G	I _{ac} - 'o' mg KOH/g	I _{an} - 'p' mg KOH/g
7'	0.12	无	5.1	17,250	1.5	10	20
8'	0.23	HMDA	5.1	NM	NM	15	27
9'	0.26	HMDA	6.4	NM	NM	<15	<15
10'	0.27	HMDA	5.0	NM	NM	<15	<15
11'	0.27	NaOH 50%aq	5.0	NM	NM	8.7	15.7
12'	0.74	无	5.0	NM	<4	<15	<20

在表 2 和 3 中: Tol 表示甲苯; AA 表示丙烯酸; PTSA. H₂O 表示对甲苯磺酸一水合物; MEHQ 表示 4-甲氧基苯酚 (单甲醚氢醌); TNPP 表示三壬基苯基亚磷酸酯; HQ 表示 1,4-二羟基苯 (氢醌); HMDA 表示 1,6-六亚甲基二胺; 和 NM 表示该性能未被测定。

实施例 12'

具有实施例 8 的结构的聚合物 (= 第二聚合物) 的可供选择的制备

方法

具有与实施例 8 相同结构的本发明的第二聚合物的可以如下溶解。向连接于油浴和装有搅拌器的 0.5L 的双层夹套反应器添加 100g 的甲苯和 200g 的实施例 8 的含磷反应性聚酯低聚物（与以上和在表 2 和 3 中所述的通用方法类似地制备，该聚合物具有 1.63meq DOP0/g）。搅拌反应混合物，并加热到 30℃。然后，将 7.6g 的氢氧化钠在 7.6g 水中的溶液缓慢地加入到反应混合物中。苈析含有水溶性聚酯丙烯酸酯的水相。水相的 ^{31}P -NMR 分析显示了对应于由水解 DOP0 形成的次磷酸钠盐的新主峰（24.5–23.2ppm）的出现。

实施例 13'

含磷的聚酯型氨基甲酸酯丙烯酸酯（= 第二聚合物）

本发明的含磷的聚酯型氨基甲酸酯丙烯酸酯聚合物前体如下制备。向连接于油浴和装有搅拌器的 1L 双层夹套反应容器添加 404g 的含磷的二醇（与在实施例 1' 中所述类似地制备，具有 108.2mg KOH/g 的酸值），173.2g 的异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI）和 0.76g 的 1,4-二羟基苯（氢醌抗氧化剂）。反应混合物搅拌并加热到 70℃。然后，添加 0.1g 的二月桂酸二丁基锡（DBTL， $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OOC}_{11}\text{H}_{23})_2$ ），和搅拌反应混合物，直到异氰酸酯值低于 1.35meq/g 为止。然后添加 1,6-己二醇二丙烯酸酯（HDDA）（254g）以降低粘度。将反应混合物冷却到 60℃，通过滴液漏斗经 30 分钟的时间添加丙烯酸 2-羟乙酯（90.5g）和二月桂酸二丁基锡（0.1g）的混合物。在放热反应结束之后，将反应混合物加热到 90℃并搅拌至异氰酸酯值低于 0.15% 为止。然后冷却混合物，再添加氢醌（0.76g）和 TNPP（0.76g）以稳定所得产物，该产物是具有下列性能的含磷的氨基甲酸酯丙烯酸酯：郝普勒粘度（H，60℃）= 9200mPa.s 和按照加德纳方法测定的颜色 <1G 和残留 NCO < 0.15%。

实施例 1-9

水稀释性含磷聚酯丙烯酸酯的合成

向连接油浴和装有搅拌器的 1L（或实施例 5: 1.5L；实施例 7 和 8:

5L) 双层夹套反应容器添加 ‘a’ g 的含磷聚酯丙烯酸酯 (由第一聚合物获得; 实施例 5’) 和 ‘b’ g 乙醇 (或, 实施例 1: 甲苯, 实施例 2: 丙酮-乙醇混合物, 实施例 6、7、8 和 9: 异丙醇)。搅拌反应混合物, 并加热到 40°C, 以溶解聚酯丙烯酸酯。将溶于 ‘d’ g 水 (或, 实施例 1: 甲醇) 的 ‘c’ g 氢氧化钾 (KOH) 加入到反应混合物中。在 40°C 下搅拌 2 小时之后, 添加 ‘e’ g 的 4-甲氧基苯酚 (MeHQ) (对于实施例 2 和 3, 还添加 ‘f’ g 水) 以及在减压下 (空气喷射) 通过蒸馏除去乙醇 (或异丙醇, 甲苯或丙酮)。通过 Karl-Fischer 滴定测量反应混合物的水含量, 以及通过添加 ‘f’ g 水将混合物稀释至 h% 水。

实施例	Wt 第二聚合 物 'a' /g	Wt 乙醇, 异丙醇, 甲苯或丙酮 'b' /g	Wt KOH 'c' /g	Wt 水或甲醇 'd' /g	Wt MeHQ 'e' /g	Wt 水 'f' /g	粘度 (B, 25 °C) 'g' /mPa.s	残留乙醇或 异丙醇 wt%	H	T	WT	h
1	100	50 甲苯	6.28	249	0.09	45	NM	NM	y	y	y	30
2	75		3.89	-	0.07	62	NM	NM	y	y	y	40
3	100	100 乙醇	7.91	-	0.06	113	NM	NM	y	y	y	40
4	250	250 乙醇	22.0	105	0.15	45	2440	1.02	y	y	y	30
5	600	600 乙醇	54.0	306	0.30	107	1776	NM	y	y	y	30
6	183	183 异丙醇	16.6	94	0.09	28	2776	NM	y	y	y	30
7	1770	1770 异丙醇	160.4	909	0.88	397	1258	3.20	y	y	y	30
8	2500	1346 异丙醇	226.6	1284	0.48	527	3800	0.90	y	y	y	30
9	2318	1248 异丙醇	210	1190	0.49	254	3300	<2	y	y	y	25

H=均匀; T = 透明; WT: 水稀释性; (y:有/n:无); NM: 未测定

实施例 10 - 11 (对比)

对比实施例 10 和 11 的起始工序是相同的:

向连接于油浴和装有搅拌器的 1L 双层夹套反应容器添加 ‘a’ g 的含磷聚酯丙烯酸酯 (实施例 5’ ; 第一聚合物) 和 ‘b’ g 甲苯。搅拌反应混合物并加热到 40℃, 以溶解聚酯丙烯酸酯。将溶于 ‘d’ g 水的 ‘c’ g 氢氧化钾 (或实施例 10: 氢氧化钠) 加入到反应混合物中。

实施例 10 举例说明了不用醇类溶剂进行的方法。

在 40℃ 下搅拌 2 小时之后, 添加 ‘g’ g 的 4-甲氧基苯酚 (MeHQ), 通过在减压下蒸馏 (空气喷射) 来除去甲苯。通过 Karl-Fischer 滴定测量反应混合物的水含量, 以及通过添加 ‘h’ g 水将混合物稀释至 25% 水。产物不是水稀释性的 (不均匀和不透明)。

实施例 11 举例说明了在相转移剂的存在下用催化量的醇进行的方法。

在 40℃ 下搅拌 2 小时之后, pH 仍然是 10.32。添加 ‘e’ g 异丙醇, 在 40℃ 下熟化 5 小时之后, pH 是 8.37。将 ‘f’ g 的氯化四丁基铵 (TBACl) 加入到反应混合物中 (起相转移催化剂的作用), 但在 40℃ 下 1 小时之后, pH 仍然是 8.00。添加 ‘g’ g 4-甲氧基苯酚 (MeHQ), 以及通过蒸馏 (空气喷射) 除去甲苯。通过 Karl-Fischer 滴定测量反应混合物的水含量, 以及通过添加 ‘h’ g 水将混合物稀释至 25% 水。终产物的 pH 是 6.26。产物不是水稀释性的 (不均匀和不透明)。

实施例	Wt 第二聚合物 'a' /g	Wt 甲苯 'b' /g	Wt KOH 或 NaOH 'c' /g	Wt 水 'd' /g	Wt 异丙醇 'e' /g	Wt TBACl 'f' /g	Wt MeHQ 'g' /g	Wt 水 'h' /g	H	T	WT
10	200	100	2.86	2.86	-	-	0.08	66.3	n	n	n
11	500	269	45.36	257	12.2	2.78	0.09	65.9	n	n	n

H=均匀; T = 透明; WT: 水稀释性; (y:有/n:无)

阻燃性能

用以下测量来说明本发明的水稀释性聚合物的具体阻燃性能:

· 辐射地板板条 (pr EN ISO 9239-1): 专用于地板应用的阻燃试验 (水平试验)

在本试验中, 阻燃性能通过临界辐射通量值 (CRF) 来转换: CRF 值越高, FR 性能越好。

在以下实施例中, 当底漆以本发明的水稀释性聚合物为基础时, 阻燃性以及粘合力通过底漆来提供。

本发明显示, 有必要结合至少一层底漆, 一层封闭漆或几层封闭漆和至少一层面漆, 以便以优异的结果结合 4 种性能: 阻燃性, 在基材上的粘合力, 耐磨性和抗划伤性。对于地板应用比如镶木地板应用必须满足这些要求。

以下实施例举例说明了这三种不同的层的作用:

底漆赋予了在 MDF-木材基材上的优异粘合力和赋予了阻燃性能。

封闭漆和面漆赋予了耐磨性和抗划伤性。封闭漆还可以赋予阻燃性 (参看实施例 16)。

实施例 12 显示了在 MDF-木材基材上施涂的水稀释性 FR 底漆的阻燃性。

FR-底漆 1 组成	份				
实施例 9 的第二 聚合物	85				
Irgacure 500	3				
体系	FR-底漆 1 g/m ² (干)	封 闭 漆 g/m ²	面漆 g/m ²	总 重 量 g/m ²	CRF KW/m ²
FR-1	70	0	0	70	7.8
无涂层的 MDF-木 材基材	0	0	0	0	5.8

结论: 具有 FR-底漆 1 的涂层 MDF-木材基材具有比无涂层的 MDF-

木材基材明显更高的 CRF 和因此它具有比无涂层的 MDF-木材基材明显更低的可燃性。

实施例 13 显示了与无涂层的 MDF-木材基材相比的以 FR 底漆、封闭漆和面漆为基础的多层体系的阻燃性。

该体系被定义为涂有 3 层的 MDF-木材基材。

在下表中描述了不同层的组成：

FR-底漆 2 组成	份	封闭漆 1 组成	份	面漆 1 组成	份
实施例 9 的第二聚合物	100	Eb 4450	100	DPGDA	42
Irgacure 500	5	DPGDA	10	Eb 265	30
Sibelco M 6000	10	Irgacure 500	5	Eb 810	10
BYK 011	1			BZO	3
				Darocure 1173	2
				Syloid 161	8
				Lancowax PP 1362	2
				PA 11	1
体系	FR-底漆 2 g/m ²	封闭漆 1 g/m ²	面漆 1 g/m ²	总重量 g/m ²	CRF kW/m ²
FR-2	100	54	8	162	10.6
无涂层的 MDF-木材基材	0	0	0	0	6.0

结论：

用体系 FR-底漆 2 获得了 10.6 kW/m² 的 CRF 值，接近于本试验中的最高值（11 kW/m² =PVC）。比较起来，无涂层的 MDF-木材基材具有明显更低的 CRF 和因此具有明显更高的可燃性。

实施例 14

本实施例显示了与仅以 FR-底漆为基础的体系的 FR 性能相比的以 FR-底漆、封闭漆和面漆为基础的体系的 FR 性能。

本实施例表明，当它们施涂于 FR 底漆上时，封闭漆和面漆没有不利影响 FR 性能。

FR-底漆 1 组成	份	封闭漆 1 组成	份	面漆 1 组成	份
实施例 9 的第二聚合物	85	Eb 4450	100	DPGDA	42
Irgacure 500	3	DPGDA	10	Eb 265	30
		Irgacure 500	5	Eb 810	10
				BZO	3
				Darocure 1173	2
				Syloid 161	8
				Lancowax PP 1362	2
				PA 11	1
体系	FR-底漆 1 g/m ²	封闭漆 1 g/m ²	面漆 1 g/m ²	总重量 g/m ²	CRF kW/m ²
FR-3	70	54	8	162	7.8
FR-1	70	0	0	0	8.0

结论：体系 FR-3 的 CFR 令人惊奇地不低于体系 FR-1，而体系 FR-3 涂有 65g/m² (54g+8g) 的非阻燃封闭漆和面漆。

实施例 15

具有优异 FR 性能的以 FR-底漆、封闭漆和面漆为基础的体系与用相同封闭漆和面漆罩涂的非 FR-底漆比较。

FR-底漆 1 组成	份	非 FR 底漆 组成	份	封闭漆 1 组 成	份	面漆 1 组成	份
实施例 9 的第二聚合物	85	Eb 2100	80	Eb 4450	100	DPGDA	42
Irgacure 500	3	Eb 12	20	DPGDA	10	Eb 265	30
		Irgacure 500	1.5	Irgacure 500	5	Eb 810	10
						BZO	3
						Darocure 1173	2
						Syloid 161	8
						Lancowax PP 1362	2
						PA 11	1
体系	FR-底漆 1 g/m ² 干	非 FR 底漆 g/m ² 干	封 闭 漆 g/m ²	面漆 1 g/m ²	总重量 g/m ²	CRF kW/m ²	
FR-2	100	0	54	8	162	10.6	
非 FR-1	0	16	54	8	78	6.3	

实施例 16

具有 FR-底漆、两种不同封闭漆 (FR 和非 FR) 和面漆的实施例。

本实施例显示,可以使用非常薄层的 FR 底漆与 FR-封闭漆的结合物 (根据专利申请 WO /EP02/2390 制备)。FR-封闭漆 1 是 100% 固体体系型。该体系的优点是几乎没有水要蒸发,因为 FR-底漆以非常薄的层使用。

FR-底漆 1 组成	份	FR 封闭漆 1 组成	份	封闭漆 2 组成	份	面漆 1 组成	份
实施例 9 的第二聚合物	85	实施例 5' 的第二聚合物	80	Eb 4450	100	DPGDA	42
Irgacure 500	3	Eb 7100	5	DPGDA	10	Eb 265	30
		DPGDA	10	Irgacure 500	3.5	Eb 810	10
		滑石	5			BZO	3
		Cristoballite M 6000	5			Darocure 1173	2
		Irg 500	3			Syloid 161	8
						Lancowax PP 1362	2
						PA 11	1
体系	FR-底漆 1 干 g/m ²	FR 封闭漆 1 g/m ²	封闭漆 2 g/m ²	面漆 1 g/m ²	总重量 g/m ²	CRF kW/m ²	
FR-4	11	84	54	8	157	9.65	

实施例 17 (对比)

体系 FR-2 的阻燃性能与溶剂型阻燃涂层的阻燃性能在辐射地板板条试验 (pr EN ISO 9239-1) 中比较。

体系				总重量 g/m ² 干	CRF kW/m ²
FR-2	FR-底漆 1 g/m ² 133(湿) 100(干)	封闭漆 1 g/m ² 54	面漆 1 g/m ² 8	162	10.6
溶剂型 FR-5	溶剂型 FR-底涂层 TU22(100)+硬化剂 TH222(50) 300g/m ² (湿) 125g/m ² (干)		溶剂型 FR 面漆 TZ2200(100)+TH 22(50) 150g/m ² (湿) 125g/m ² (干)	225	6.2

溶剂型 FR 体系是透明的聚氨酯溶剂型（50% 固体）阻燃体系。按照制造商的教导用辊涂器将它施涂于 MDF-木材基材上（以 Sayerlack® 的商品名由 Hickson coatings 出售的产品）。

结论：体系 FR-2 的 CRF 高于溶剂型体系 FR-5，即使用体系 FR-2 施涂的总重量较低。

与溶剂型体系 FR-5 比较，用体系 FR-2 没有有机溶剂释放。

实施例 18

根据本发明的水稀释性 FR 底漆的粘合力

FR-底漆	粘合力（带）
FR-1	100%

结论：水稀释性聚合物（FR-1）能够用作底漆，因为它具有在 MDF-木材基材上的优异粘合力。

磨损试验

实施例 19 - 24

这些实施例显示了以根据本发明的 FR-底漆为基础的多层体系比溶剂型 FR 多层体系具有好得多的耐磨损性。

体系	FR-底漆 2 g/m ²	FR-封闭漆 1 g/m ²	封闭漆 1 g/m ²	面漆 1 g/m ²	总重量 g/m ²
FR-6	110(干)	-	56	8	174

磨损测量用 Grit Feeder(1kg) 进行。

	实施例 19	实施例 20	实施例 21
配制料	FR-6 174g/m ²	FR-4 157g/m ²	溶剂型 FR 体系 对比实施例 FR-5 225g/m ²
相对湿度	49.1%	55.5%	38.9%
温度	21.5℃	19.0℃	19.4℃
在以下循环数之后	重量损失, mg	重量损失, mg	重量损失, mg
500 循环	40.9	46	143.7
1000 循环	67.3	72	268.0
1500 循环	89.7	94	361.6
2000 循环	107.8	118	446.5
2500 循环	126.7	140	524.0
3000 循环	148.3	160	602.4
3500 循环	167.5	177	685.7
4000 循环	188.5*	192	762.0
4500 循环		210	834.4
5000 循环		230	904.1*
5500 循环		245	
6000 循环		263	
9000 循环		377	
11000 循环		*	

轮子每 500 循环吹洗一次和每 1000 循环砂磨一次。

*=在该循环数之后基材变得可见。

结论: FR-6 和 FR-4 比 FR-5 (实施例 21) 具有更好的结果。

磨损测量用 Taber CS17 (1kg) 进行。

	实施例 22	实施例 23	实施例 24
配制料	FR-6 174g/m ²	FR-4 157g/m ²	溶剂型 FR 体系 对比实施例 FR-5 225g/m ²
相对湿度	46.1%	56.5%	38.9%
温度	21.1℃	19.0℃	19.4℃
重量损失, mg			
500 循环	37.1	44	86.9
1000 循环	60.2	80	150.6
1500 循环	87.1	130	209.2
2000 循环	122.3	184.5	267.5
2500 循环	150*	236	320.1
3000 循环		306	395.4
3500 循环		370	483.0
4000 循环		423*	573.2
4500 循环			673.3
5000 循环			761.9
5500 循环			855.6
6000 循环			937.7*

轮子每 100 循环吹洗一次和每 500 循环砂磨一次。

*=在该循环数之后基材变得可见。

结论: FR-6 和 FR-4 比 FR-5 (实施例 24) 具有更好的结果。

实施例 25

金属应用的 UV 固化性配制料的制备和测试

通过将 90 份的水稀释性含磷聚酯丙烯酸酯 (作为实施例 9 的第二聚合物), 5 份的光引发剂 (出自 Ciba 的 Irgacure™ 500), 5 份的氨基-丙烯酸酯 (出自 Surface Specialties UCB 的 Ebecryl™ 7100) 合并来制备 UV 固化性配制料。利用 5-10μm 刮棒涂布机将 UV 配制料施涂于 HDG (热浸镀锌钢), EZ (电镀镀锌钢), CRS (冷轧钢), HRS (热轧钢) 和铜板上, 再曝露于 80W/cm 非聚焦中压汞蒸汽灯的 UV 辐射, 以获得无粘薄膜。在不同基材上的划格法附着力 (ISO 2409), 柔性 (T-弯曲试

验 EN 13523-7)，抗冲击性（ISO/DIS 6272）和抗变形性（ISO 1520）在各种情况下是良好的。

这表明，即使不用粘合促进剂，薄膜层在各种金属-纯或合金-基材上也具有良好的粘合力。腐蚀抑制剂能够加入到配制料中以获得所需的耐腐蚀性要求。

实施例 26（对比）

含磷聚酯丙烯酸酯在水中的溶解性

向连接于油浴和装有搅拌器的 1L 双层夹套反应容器添加 ‘100’ g 的含磷聚酯丙烯酸酯（实施例 5’：第一聚合物）和 ‘100’ g 水。搅拌反应混合物和加热到 40℃。该聚酯丙烯酸酯在 24 小时后保持不溶。

这表明，含磷聚酯丙烯酸酯单独用水不发生水解。含磷聚酯丙烯酸酯不溶于水。