



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 898**

51 Int. Cl.:
C08G 63/00 (2006.01)
C08L 67/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03761556 .4**
96 Fecha de presentación : **30.06.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1519975**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.04.2005**

54 Título: **Precursores de polímeros diluibles en agua, su preparación y su uso.**

30 Prioridad: **01.07.2002 EP 02014537**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.05.2011

73 Titular/es: **CYTEC SURFACE SPECIALTIES, S.A.**
Square Marie Curie 11
1070 Bruxelles, BE

72 Inventor/es: **Depuydt, Lieven;**
Van den Bergen, Hugues;
Decaux, Marc y
Randoux, Thierry

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 358 898 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

La presente invención se refiere a precursores de polímeros que contienen fósforo diluibles en agua, su preparación y uso. Los precursores de la invención son útiles en composiciones para preparar revestimientos que impartan y/o presenten resistencia al ataque, por ejemplo que sean útiles como revestimientos retardantes de llama.

Hay una continua necesidad de nuevos materiales que presenten una resistencia mejorada al ataque, por ejemplo retardantes de llama mejorados. Además, hay una necesidad de materiales que, aunque poseen las propiedades anteriores, son polimerizables, por ejemplo en forma de revestimiento, como capa fina o gruesa. La polimerización se puede conseguir por cualquier método adecuado. Son métodos preferidos el curado térmico o la irradiación, por ejemplo usando radiación ultravioleta y/o radiación de ionización, tal como rayos gamma, rayos X o un haz de electrones.

Se conoce el uso de materiales que contienen fósforo como retardantes de llama. Se cree que en presencia de una fuente de llama actúan, por ejemplo, formando ácidos fosfórico y polifosfórico de baja volatilidad que catalizan la descomposición de compuestos orgánicos a carbono (carbón) y agua. Los compuestos que contienen fósforo no volátiles también pueden recubrir el carbón para protegerlo de más oxidación y esto puede actuar como barrera física y/o reducir la permeabilidad del carbón. Se cree que, en general, cuanto mayor sea el contenido en fósforo del material mejor será su resistencia a la llama.

Se observará que el deseo de impartir resistencia mejorada a la llama por incorporación de un contenido en fósforo creciente también se debe equilibrar por la correspondiente reducción en la proporción de otros componentes en el material tratado o modificado. Las propiedades físico-químicas y mecánicas totales del material resultante se deben mantener dentro de límites aceptables para su uso final. No es deseable el uso de un monómero que contenga halógeno para preparar una composición retardante de llama. En los grupos de halógenos contra incendios pueden generar productos de combustión tóxicos y corrosivos. Estos gases corrosivos, además de sus propiedades tóxicas causan un daño significativo a los componentes electrónicos, presentes en particular en los ordenadores, que con mucha frecuencia da como resultado la pérdida de datos esenciales y un daño irreparable, con frecuencia peor que el propio incendio. Los productos de combustión de materiales que contienen halógenos pueden ser incluso tan peligrosos como los productos de combustión de materiales no tratados con retardantes de llama. También es indeseable usar

compuestos halogenados por otras razones tales como su efecto potencialmente indeseable en el medio ambiente.

Por lo tanto, preferiblemente los polímeros y precursores de polímeros de la invención son sustancialmente sin halógeno.

5 Muchos retardantes de llama que contienen fósforo previos han sido compuestos no copolimerizables y/o requieren compuestos halogenados adicionales como aditivos para mejorar las propiedades de retardante de llama. En plásticos convencionales, se ha conseguido el retardo de la llama de polímeros por el uso de retardantes de llama como aditivos, que se mezclan físicamente como una mezcla con
10 el polímero. Sin embargo, los aditivos retardantes de llama convencionales experimentan diversas desventajas. Los aditivos de la técnica anterior modifican las propiedades físicas y mecánicas del polímero con frecuencia de una manera indeseable o impredecible. También puede haber problemas de compatibilidad con el aditivo y el polímero al que se añade. También pueden ser inaceptables los aditivos
15 para ciertas aplicaciones, especialmente para revestimientos, ya que pueden migrar por el revestimiento a la superficie que puede conducir a fenómenos de opalescencia. Los aditivos también pueden decolorar la composición, que es una cuestión particular para revestimientos claros. Además el uso de ciertos aditivos puede no funcionar bien con materiales curables por radiación puesto que la alta concentración de aditivos
20 podría conducir al curado incompleto debido a que el aditivo absorbe radiación.

Por todas estas razones, se han desarrollado compuestos copolimerizables que contienen fósforo en que el átomo de fósforo se une a la cadena principal de precursor de polímero por una reacción química en que se forma un enlace covalente. Este método de incorporación de fósforo es ventajoso debido a que los restos de
25 fósforo se unen de manera permanente a la cadena principal del polímero resultante, no hay efecto opalescente y no hay cuestiones de compatibilidad como puede ser el caso cuando se incorporan aditivos que contienen fósforo. El uso de precursores de polímeros que contienen fósforo también tiene una influencia reducida en las propiedades físicas y mecánicas del polímero resultante. Por ejemplo, los aditivos
30 retardantes de llama sólidos pueden aumentar de manera indeseable la viscosidad de un polímero al que se añaden. El poliéster (polímeros) son compuestos (normalmente compuestos poliméricos) que contienen al menos 2 funcionalidades éster. Los polímeros curables por radiación pueden ser polímeros de acrilato, es decir, polímeros que contienen funcionalidades acrilato curables por radiación.

Los acrilatos de poliéster (PEA) y acrilatos de poliéster-uretano (PEUA) representan una clase de polímeros importante de polímeros curables por radiación, ya que con frecuencia se usan como precursores de polímeros para preparar revestimientos poliméricos (tales como resinas curables mediante luz ultravioleta y
5 revestimientos de polvo curables mediante luz ultravioleta) para sustratos térmicamente sensibles tales como madera o MDF (fibra de densidad media). Por lo tanto es deseable incorporar fósforo en los acrilatos de poliéster para proporcionar estos polímeros con propiedades retardantes de llama intrínsecas, en particular a medida que se hacen más rigurosas las regulaciones de seguridad.

10 Los polioles que comprenden fósforo útiles en la preparación de revestimientos retardantes de llama se describen en la patente internacional WO 00/52016. No se describen poliésteres. Se han descrito fosfatos acrilados y su uso como retardantes de llama en la patente de EE.UU. 4.269.727. La patente de EE.UU. 2002/0013391 describe un revestimiento de resina retardante de llama que comprende una resina de
15 base retardante de llama y una capa superior de resina transparente. La resina de base comprende pigmentos de color que dan un cierto color al material de revestimiento y, preferiblemente, aproximadamente 2,5 al 50% en peso o un aditivo retardante de llama. La resina de base puede comprender poliuretanos que contienen fósforo. No se consideran resinas o precursores de resina solubles en agua.

20 La patente internacional WO 01/74826 describe un precursor de polímero que contiene fósforo co-polimerizable que se puede polimerizar con otros monómeros para producir copolímeros tales como poliuretanos que contienen fósforo que tienen uso por ejemplo como retardantes de llama, anticorrosivos, dispersantes de pigmento y/o activadores de adhesión.

25 En muchas aplicaciones, las resinas curables por radiación requieren viscosidad baja. Por ejemplo, cuando se aplican las resinas a un sustrato mediante una máquina de revestimiento con rodillos la composición debería tener una viscosidad en el intervalo de 500-10.000 mPa.s. Cuando se usa una máquina de revestimiento por cortina se prefieren viscosidades en el intervalo de 150-250 mPa.s,
30 para aplicaciones de pistola pulverizadora la viscosidad debería estar en el intervalo de 30-100 mPa.s y con una máquina de revestimiento a vacío se prefieren viscosidades de 50-200 mPa.s. Se consiguen típicamente viscosidades bajas por adición de monómeros acrilados (también denominados monómeros de dilución).

35 Por otra parte, las realizaciones de alto retardo de llama requieren alto contenido en fósforo (preferiblemente 4% en peso de fósforo elemental). La adición de

monómeros acrilados como monómeros de dilución, sin embargo, disminuye el contenido en fósforo y así las propiedades de retardo de llama.

Así, continúa habiendo una necesidad de encontrar medios mejorados para introducir fósforo en materiales orgánicos para producir materiales con propiedades mejoradas eficaces para los usos y/o aplicaciones descritas en la presente memoria y que pueden producirse en una escala industrial económicamente. Existe una demanda de un procedimiento simple y económico para la preparación de compuestos que comprende átomos de fósforo y que se puede usar como material de partida en la preparación de compuestos más complejos que presenten propiedades útiles para la aplicación y/o usos descritos en la presente memoria (preferiblemente para uso en retardo de llama). Por otra parte, existe demanda de resinas curables por radiación de baja viscosidad, por ejemplo en aplicaciones de revestimiento.

Se consiguen típicamente viscosidades bajas por adición de monómeros acrilados (también denominados monómeros de dilución). Por otra parte, las realizaciones de alto retardo de llama requieren alto contenido en fósforo. La adición de monómeros de dilución disminuirá el contenido en fósforo y así las propiedades de retardo de llama. Es deseable encontrar una manera de disminuir y ajustar la viscosidad de resinas curables por radiación retardantes de llama sin disminuir el contenido en fósforo.

Los documentos muestran productos textiles /tejidos de fibra hechos con componentes que contienen fósforo:

- la patente japonesa JP 2001-159050 (Toyobo Co Ltd) describe la obtención de tejido de fibra estirable antimicrobiano que comprende fibras de poliuretano y residuos hidrolizables de un compuesto que contiene fósforo que imparte el efecto antimicrobiano. Se realiza hidrólisis en una disolución de hidróxido de sodio.

- la patente japonesa JP 1980-6 524 (Toyobo Co Ltd) describe un poliéster dispersable en agua utilizable para modificadores de superficie o adhesivos de productos textiles. El poliéster se prepara por copolimerización de un compuesto con un grupo sulfonato de metal, un compuesto de polialquilenglicol y un ácido carboxílico que contiene fósforo. La dispersibilidad en agua se obtiene gracias a funciones sulfonato iónicas posiblemente perjudiciales para la estructura polimérica.

Para ambos documentos, no se prevé curado por irradiación. Tampoco es el campo contemplado el de revestimientos retardantes de llama.

Es un objeto de la invención proporcionar materiales que contienen fósforo mejorados que puedan resolver algunos o todos los problemas descritos en la presente memoria para la técnica anterior.

El solicitante ha desarrollado una nueva clase de materiales que contienen fósforo mejorados que presenta utilidad en las aplicaciones descritas en la presente memoria, por ejemplo con propiedades mejoradas retardantes de llama. El solicitante también ha descubierto procedimientos mejorados para preparar dichos materiales que se apliquen a algunos o a todos los problemas de la técnica anterior tales como los descritos en la presente memoria. Por otra parte, el solicitante ha descubierto que los materiales que contienen fósforo de la presente invención son diluibles en agua de manera que su viscosidad se puede ajustar fácilmente por adición de agua sin uso de monómeros de dilución. Así, se puede conseguir un alto contenido en fósforo en el polímero final debido a que no se requiere monómero de dilución para disminuir la viscosidad. Diluibles en agua significa hacer más fluido por adición de agua como disolvente (diluyente).

El solicitante ha encontrado que al menos parte de los problemas anteriores se puede resolver por hidrólisis de enlaces de éster fosfinato (P-O-C) en un precursor de polímero de poliéster.

Así, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar precursor de polímero que contiene fósforo diluible en agua, precursor de polímero que es un poliéster curable por radiación, procedimiento que comprende las etapas de: (a) proporcionar un poliéster que comprende enlaces de éster fosfinato (P-O-C) e (b) hidrolizar al menos parte de dichos enlaces éster fosfinato (P-O-C). Por otra parte, la presente invención se refiere a un precursor de polímero que contiene fósforo diluible en agua que se puede obtener a partir del procedimiento anterior así como una composición retardante de llama que comprende el precursor de polímero anterior y un revestimiento retardante de llama que se puede obtener por curado de dicha composición.

Esta invención permite preparar resinas curables mediante luz ultravioleta retardantes de llama sin halógeno, solubles en agua, con alta estabilidad a la hidrólisis y decantación.

- 1) fácil de calibrar: rendimientos cuantitativos sin etapas de purificación
- 2) la etapa de hidrólisis tiene lugar en un tiempo muy corto / rendimientos cuantitativos
- 3) se puede conseguir baja viscosidad sin uso de monómeros de dilución

4) se puede conseguir mayor contenido en fósforo debido a que no se usan monómeros de dilución.

5) el grupo fósforo queda unido mediante enlaces covalentes a la cadena principal de Poliéster

5 1) Otras posibles ventajas de la invención son se puede preparar un acrilato de poliéster diluible en agua sin el uso de funciones iónicas (ej: DMPA: ácido dimetilolpropiónico; SSIP: ácido sulfónico-isoftálico) distinto del derivado de fósforo. Menos caro y mayor contenido en P posible.

10 2) Se puede obtener una disolución transparente: se puede usar para revestimiento claro

3) homogéneo y estable con el tiempo y la temperatura: no se observa decantación; ni hidrólisis de la cadena principal de poliéster

4) La viscosidad objetivo se puede conseguir por adición de agua sin efecto perjudicial en las realizaciones FR (se puede evaporar agua).

15 5) se usa derivado no tóxico de P (no irritante para los ojos y la piel) Algunas publicaciones describen el análisis de humos: éstos se consideran como no tóxicos

Son posibles aplicaciones industriales:

- revestimiento retardante de llama para madera, MDF, HPL, plástico, papel, cartulina, cable, metal, fibras ópticas
- revestimiento anticorrosivo
- activador de adhesión
- aplicación para tintas (buenas propiedades humectantes de pigmento)

20 "Poliésteres" en el sentido de la presente invención pueden ser polímeros y precursores de polímeros que comprenden una pluralidad de restos ácido di- o policarboxílico y una pluralidad de restos di- o poliol. Los poliésteres pueden comprender adicionalmente más co-monómeros tales como en los acrilatos de poliéster o acrilato de poliéster-uretano.

25 Los poliésteres usados en el procedimiento de la presente invención comprenden al menos un enlace de éster de fosfinato (P-O-C). Un éster de fosfinato es un compuesto de la fórmula $RR'P(O)(OR'')$. En el sentido de la presente solicitud, los enlaces de éster de fosfinato son los enlaces entre el átomo de fósforo y el átomo de oxígeno del resto OR'' y el átomo de oxígeno y el primer átomo de carbono del resto OR'' .

30 Dichos enlaces de éster fosfinato (P-O-C) se pueden hidrolizar preferiblemente en medio básico para formar un resto $RR'P(O)(O)-$ y un resto HOR'' . El resto de sal de

fosfinato así formado imparte solubilidad en agua y así aptitud para ser diluido en agua al precursor de polímero de la presente invención: Si se realiza hidrólisis en agua sin base, el pH se hará progresivamente ácido (<7) debido al carácter ácido de P-OH (ácido fosfínico) y puede tener lugar hidrólisis de la cadena principal de poliéster.

5 Preferiblemente los enlaces de éster fosfinato (P-O-C) se sitúan en una o más cadenas laterales del poliéster para evitar una escisión de la cadena principal de poliéster durante la etapa de hidrólisis. Si los enlaces de éster fosfinato (P-O-C) están en la o las cadenas laterales del poliéster el átomo de fósforo de dichos enlaces de éster fosfinato (P-O-C) forma parte de la cadena principal de dicho poliéster, es decir,
10 los grupos R y R' en las fórmulas $RR'P(O)(OR'')$ generales anteriores forman el poliéster. Alternativamente, el átomo de fósforo de los enlaces de éster fosfinato (P-O-C) está directa o indirectamente unido a la cadena principal de dicho poliéster por un enlace que no es dicho enlace de éster fosfinato (P-O-C). En el último caso, los enlaces de éster fosfinato (P-O-C) incluyendo su átomo de fósforo están situados
15 dentro de una cadena lateral del poliéster de manera que cuando se realiza la etapa de hidrólisis el átomo de fósforo no se escindirá de la cadena principal de poliéster y, a su vez, aún está presente en el precursor de polímero final obtenido en el procedimiento de la presente invención para impartir las propiedades deseadas de retardante de llama.

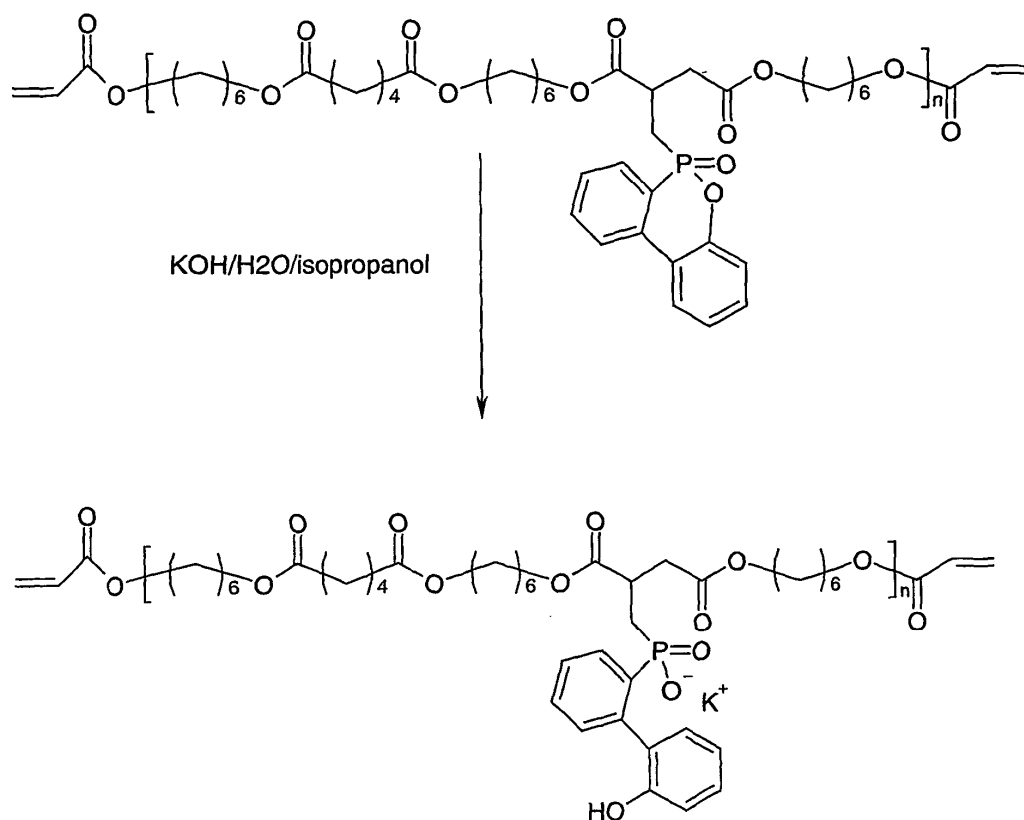
20 Es deseable que en el procedimiento de la presente invención se hidrolice al menos parte de los enlaces de éster fosfinato (P-O-C) de manera selectiva sin hidrolizar la cadena principal del poliéster del precursor de polímero. También es deseable que la hidrólisis del éster fosfinato de un producto soluble en agua (homogéneo; no decantación) y claro. También es deseable que el pH de la resina
25 diluible en agua esté entre pH 6 y 8 para evitar más hidrólisis de la cadena principal de poliéster con el tiempo. El solicitante ha encontrado que se pueden obtener estas tres propiedades deseables realizando la etapa de hidrólisis con una base en presencia de un disolvente alcohólico. El disolvente alcohólico se puede seleccionar por ejemplo de alcanoles C_{1-6} saturados o insaturados, lineales, ramificados o cíclicos. Ejemplos
30 preferidos en particular del disolvente alcohólico son metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol y terc-butanol.

La hidrólisis de los enlaces de éster fosfinato (P-O-C) en el procedimiento de la presente invención se facilita por la presencia de una base que se disuelve preferiblemente en agua. La base es una base orgánica o una inorgánica,
35 preferiblemente una base inorgánica y más preferiblemente una base inorgánica

fuerte. Preferiblemente la base presenta un valor de pK_B por debajo de 4 y más preferiblemente por debajo de 2. En este caso, la etapa de hidrólisis tiene lugar en un tiempo muy breve con rendimientos cuantitativos y sin etapas de purificación. Las bases preferidas son hidróxidos de metal alcalino tales como hidróxido de sodio e

5 hidróxido de potasio. También se pueden emplear mezclas de dos o más bases diferentes y/o dos o más disolventes alcohólicos diferentes.

Un procedimiento preferido de la presente invención se puede representar en el siguiente esquema de reacción. Este esquema de reacción no es limitante y sólo se da para ilustrar la posible reacción y los compuestos.



10

El precursor de polímero obtenible a partir del procedimiento descrito anteriormente es útil para preparar una composición retardante de llama con un alto contenido en fósforo debido a que es necesario conseguir que monómeros de no

15 dilución consigan una baja viscosidad debido a que debido a los enlaces de éster fosfinato hidrolizados (P-O-C) el precursor de polímero es soluble en agua y así diluible en agua. Por lo tanto, se puede conseguir la viscosidad objetivo por la adición de agua sin efectos perjudiciales sobre la realización de retardo de llama debido a que

se evapora el agua cuando se aplica la composición retardante de llama a una superficie del sustrato. La viscosidad del precursor de polímero obtenible por el procedimiento de la presente invención y así, la composición retardante de llama de la presente invención se puede ajustar fácilmente por adición de agua dentro de un intervalo de, por ejemplo, 10.000 mPa.s hasta 50 mPa.s.

Preferiblemente, el precursor de polímero obtenible por el procedimiento de la presente invención se cura por irradiación ultravioleta o de haz electrónico para formar un revestimiento retardante de llama en la superficie del sustrato. Por lo tanto, el precursor de polímero de poliéster comprende preferiblemente al menos dos grupos acrílicos o metacrílicos de manera que el precursor se puede curar por irradiación ultravioleta o de haz electrónico. El precursor de polímero preparable por el procedimiento de la presente invención es preferiblemente un acrilato de poliéster-uretano y más preferiblemente, poliéster-acrilato.

Se cree que un producto nuevo y ventajoso se puede obtener por un procedimiento según la presente invención. Por supuesto, se puede obtener una resina curable por radiación diluible en agua basada en un poliéster acrilato a base de fósforo por un procedimiento que comprende una hidrólisis selectiva de un enlace de éster fosfinato en presencia de un disolvente alcohólico de manera que se obtenga una hidrólisis rápida y una resina homogénea y transparente diluible en agua. Esto tiene lugar sin hidrólisis de la cadena principal de poliéster.

Se cree que algunas propiedades ventajosas del poliéster-acrilato diluible en agua según la presente invención son:

- 1) nueva clase de compuesto (nueva estructura química)
- 2) alto contenido en fósforo: se puede conseguir debido a que no se requiere monómero de dilución para disminuir la viscosidad (baja viscosidad requerida para la aplicación como máquina de revestimiento de rodillos). Alto contenido en P = buenas propiedades retardantes de llama.
- 3) excelente adhesión en sustratos de madera. Así, se puede usar como imprimación (revestimiento de base).
- 4) Un revestimiento basado en poliéster acrilato diluible en agua se puede recubrir con revestimientos clásicos (no basados en fósforo o halogenados) sin afectar negativamente a la realización retardante de llama de todo el sistema. Así se pueden combinar excelentes propiedades retardantes de llama con excelente resistencia a la abrasión/ a los arañazos.

5) La viscosidad se puede adaptar a los valores deseados. Por ejemplo, el perfil de viscosidad de un acrilato de poliéster diluible en agua en función de agua añadida (ejemplo 4) es:

(Ej 4) diluido con agua	Viscosidad (B, 25 °C) (mPa.s)
30%	2.440
40%	1.250
50%	762
60%	316
80%	24

5

En muchas aplicaciones, las resinas curables por radiación requieren viscosidad baja.

Métodos de aplicación					
Técnica de Revestimiento	Productos	Peso de revestimiento	Viscosidad	Substrato	
Máquina de revestimiento con rodillos	100% UV	5 - 30 g/m ²	500 - 10.000 mPa.s	Liso	
	WB			Espesor uniforme	
Máquina de revestimiento de cortina	100% UV		150 - 250 mPa.s	Liso o	
	WB / PUD-UV	80 - 100 g/m ²	(40 - 60" DIN 4)	estructura ligera	
	(UV + disolventes al 5-10%)				
Pistola de pulverización	(100 % UV)		30 - 100 mPa.s	Liso o	

Métodos de aplicación					
Técnica de Revestimiento	Productos	Peso de revestimiento	Viscosidad	Substrato	
	WB / PUD-UV	25 - 100 g/m ²	(15 - 30" DIN 4)	3-D	
	UV + disolventes (20 - 60%)				
Máquina de revestimiento a vacío	100% UV	20 - 30 g/m ²	50 - 200 mPa.s	Perfil	

Se ha encontrado que la composición retardante de llama obtenible a partir del presente precursor de polímero puede presentar una excelente adhesión sobre substratos tales como madera. Por lo tanto, se usa ventajosamente para formar un

5 revestimiento que comprende una capa retardante de llama sobre un substrato, dicha capa (capa (1)) puede ser y es preferiblemente un revestimiento de base (imprimación) sobre el substrato. Esta imprimación que confiere retardo de llama se puede recubrir con una capa más (capa (2)). Dicha capa adicional contiene opcionalmente subcapas. La capa (2) contiene con frecuencia uno o varios selladores y una mano de acabado.

10 Preferiblemente, al menos la capa (2) es transparente. Cuando la capa (1) y la capa (2) son las dos transparentes, el substrato es visible y eso se desea en muchas aplicaciones tales como suelos de madera. Al menos, algunas de estas otras capas pueden ser capas no retardantes de llama, tales como revestimientos no de fósforo o no de halógeno sin afectar de manera negativa a la realización retardante de llama de

15 todo el sistema. Así, se pueden combinar excelentes propiedades retardantes de llama con excelente resistencia a la abrasión y a los arañazos. Los recubrimientos con uno o varios selladores y una mano de acabado útiles para los revestimientos retardantes de llama de la presente invención se describen por ejemplo en la patente europea EP-A-1 167 463. En un aspecto más de la invención, la imprimación FR que confiere retardo

20 de llama se puede recubrir con uno o varios selladores FR (100 % sólidos), uno o varios selladores (no a base de fósforo) y una mano de acabado. La ventaja es que la imprimación FR se puede aplicar con menor espesor y así se tiene que evaporar

mucho menos agua. Se confiere así el retardo de llama mediante la imprimación y el primer sellador.

El uso de aditivos (no copolimerizable) también se puede incorporar en una o varias capas.

5 Son definiciones usadas comúnmente:

Un sustrato es todo material en que se aplica una o varias capas. Puede ser madera, MDF, HPL (laminado de alta presión), papel, cartulina, plásticos, cable, metal, fibras ópticas o combinaciones de estos materiales.

10 El sustrato de MDF-madera indica una capa de MDF (espesor de +/- 8 mm) laminado con una chapa de haya (espesor de +/- 1 mm) usado típicamente para aplicación de suelos de parquet.

Un sistema se define como el sustrato de MDF-madera recubierto de una o varias capas.

15 Una capa es una imprimación o un sellador o una mano de acabado. Se aplica una capa en una o varias veces, por ejemplo mediante máquina de revestimiento con rodillos. Se puede curar una capa mediante irradiación UV o EB (por sus siglas en inglés).

20 La imprimación es la primera capa aplicada sobre un sustrato. En los siguientes ejemplos (no limitantes), el sustrato es un sustrato de MDF-madera. En los siguientes ejemplos, se basa en un polímero diluible en agua descrito en esta invención. El agua se evapora preferiblemente antes de curado con UV-EB.

25 El sellador es la segunda capa aplicada sobre la imprimación. Cuando se aplican dos selladores diferentes (es decir, con dos composiciones diferentes), el primer sellador se aplica sobre la imprimación, el segundo sellador se aplica sobre el primer sellador.

La mano de acabado es la capa aplicada sobre el sellador. Si se usan dos selladores, la mano de acabado se aplica sobre el segundo sellador.

30 "FR" indica retardante de llama (por sus siglas en inglés), especialmente composiciones de retardante de llama que contiene fósforo. Por ejemplo " imprimación FR" significa que la imprimación contiene fósforo

35 En realizaciones preferidas de la invención, el sellador contiene al menos una capa cuya composición es diferente de la capa diluible en agua de imprimación. Esta capa al menos puede ser una capa FR o una capa no FR. En realizaciones más preferidas de la invención, una imprimación FR diluible en agua según la invención se recubre con una capa no diluible en agua FR (sellador) según la patente internacional

WO 2002/070587. La capa de sellador se recubre entonces preferiblemente mediante una mano de acabado que imparte el aspecto deseado al sustrato recubierto. El sellador y la mano de acabado pueden proporcionar la resistencia a la abrasión requerida especialmente para aplicaciones de suelos. Se ha observado que el revestimiento completo puede presentar juntas también propiedades de retardo de llama así como de resistencia a la abrasión, incluso si todas las capas sobre la imprimación diluible en agua FR no tiene propiedades FR. En las realizaciones más preferidas en que el revestimiento contiene 2 capas FR, la capa diluible en agua puede ser de menor espesor: se facilita así el procedimiento de fabricación (menos agua que se tiene que evaporar)

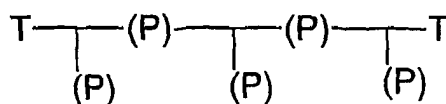
Preferiblemente el sellador y la mano de acabado que imparte resistencia a la abrasión al revestimiento es transparente. La imprimación FR también es preferiblemente transparente.

En un aspecto más la presente invención se refiere al uso de la composición retardante de llama como se describió anteriormente para recubrir un sustrato así como un sustrato al menos parte del cual se recubre con el revestimiento retardante de llama de la presente invención. Como sustrato es adecuado por ejemplo madera, MDF, HPL, plásticos, papel, cartulina, cable, fibras ópticas y metal. Por otra parte, el revestimiento no sólo presenta propiedades retardantes de llama sino que también es útil como revestimiento anticorrosivo, activador de adhesión (por ejemplo, para sustratos de metal) y debido a sus buenas propiedades humectantes del pigmento es aplicable para tintas.

En un procedimiento preferido, el precursor de polímero que contiene fósforo de la presente invención se puede preparar en un "Primer Procedimiento", en el que se obtienen algunos oligómeros reactivos (por ejemplo, terminados en hidroxil- y/o carboxil) que se pueden acilar que contienen fósforo ("Primer polímero"). Estos Primeros Polímeros se pueden usar en un "Segundo Procedimiento" para preparar (como "Segundo Polímero") poliésteres que contienen fósforo tales como acrilatos de poliéster y/o acrilatos de poliéster-uretanos. Esto es debido a la pluralidad de grupos funcionales que se pueden acilar en el Primer Polímero (por ejemplo dos o más grupos hidroxil en el Primer Polímero están terminados en OH) se pueden acilar sin reacciones secundarias de hidrólisis o transesterificación en el enlace oxifósforo. Se pueden usar los Segundos Polímeros, después de hidrólisis de al menos parte de los enlaces de éster fosfinato (P-O-C) en un Procedimiento (Tercero) más para formar Terceros Polímeros (tales como redes de polímeros reticulados polimerizados) útiles

por ejemplo como revestimientos. Opcionalmente se realiza el Tercer Procedimiento in situ en, por ejemplo, un artículo recubierto con uno más Segundos Polímeros. Algunos reactivos polifuncionales descritos en la presente memoria (componentes (i) a (iv) véase a continuación) reaccionan en una policondensación de un solo crisol (Primer Procedimiento) para formar un Primer Polímero. Se hace reaccionar el Primer Polímero con al menos un agente acrilante para formar un precursor de polímero curable por radiación ("Segundo Polímero"). La terminología "agente acrilante" se usa en la presente memoria para referirse a un compuesto que comprende a) uno o más grupos acrilato opcionalmente alquilados, por ejemplo ácido (met)acrílico, (met)acrilato; uno o más ésteres de alquil(alquil)acrilato, por ejemplo éster alquil(met)acrilato, preferiblemente ácido (met)acrílico que puede reaccionar con el primer polímero por esterificación directa o éster metil(met)acrilato y/o éster etil(met)acrilato que puede reaccionar con dicho reactivo (o Primer polímero) por una reacción de transesterificación. El procedimiento más preferido usa ácido acrílico (esterificación directa). También se puede hacer reaccionar el Primer Polímero con uno o más agentes oxiranantes y/o isocianantes. La terminología "agente oxiranante" se usa en la presente memoria para referirse a un compuesto que comprende uno o más grupos oxirano, por ejemplo oxirano(s) tales como epóxidos y/u oxetanos. La terminología "agente isocianante" se usa en la presente memoria para referirse a un compuesto que comprende uno o más grupos isocianato, por ejemplo -N=C=O. Especies que son conjuntamente (alquil)acrilables, oxiranables e isocianables se pueden referir en la presente memoria como "reactivos" como dispone el contexto.

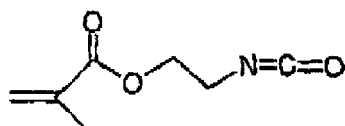
Los Primeros Polímeros se pueden representar esquemáticamente por la siguiente estructura general (que es como medio de ilustración sólo ya que no debería considerarse como limitante del alcance de la invención).



donde T representa los grupos reactivos (al menos dos) tales como hidroxilo y/o carboxilo y (P) indica grupos fósforo que en cualquier posición en el polímero tal como pueden ser colgantes de y/o incorporados a la cadena polimérica principal (cadena principal del polímero). El Primer Polímero es preferiblemente un oligómero de poliéster reactivo que contiene fósforo que puede estar terminado en dihidroxilo o dicarboxilo.

Se puede hacer reaccionar el Primer Polímero con muchos reactivos (Segundos Reactivos) en un Segundo Procedimiento para formar un Segundo Polímero.

Para formar un Segundo Polímero de un éster de acrilato-uretano, los Segundos Reactivos pueden comprender monoisocianatos, por ejemplo isocianatoalquil(alquil)acrilatos, tales como:



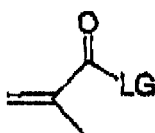
metacrilato de 2-isocianatoetilo

y/o



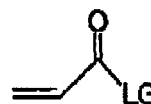
acrilato de 2-isocianatoetilo

Para formar un Segundo Polímero de un éster acrilato los Segundos Reactivos pueden comprender grupos (alquil)acrilóilo por ejemplo:



derivados de metacrilóilo

y/o



derivados de acrilóilo

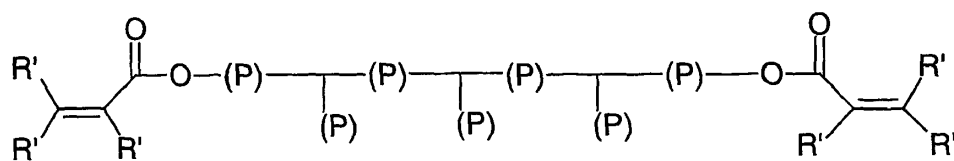
10

donde en ambos la fórmula LG precedente indica un grupo saliente en las condiciones del Segundo Procedimiento tales como grupo halógeno (por ejemplo, OH, Cl). En realizaciones preferidas de la invención, el Segundo Reactivo es ácido acrílico.

Para formar un Segundo Polímero de un acrilato de uretano y/o de un acrilato de poliuretano dispersado y/o diluido en agua, el o los Segundos Reactivos pueden comprender una pluralidad de (preferiblemente dos) grupos isocianato (es decir comprenden poliisocianatos).

Para formar un Segundo Polímero de una composición de polvo curable mediante luz ultravioleta el o los Segundos Reactivos puede comprender grupos glicidil(met)acrilato.

En un Segundo Procedimiento preferido el Primer Polímero puede ser preferiblemente (met)acrilado (esterificación directa) con ácido (met)acrílico o transesterificado con ésteres de (alquil)(met)acrilato para formar un Segundo Polímero preferido que se puede representar esquemáticamente mediante, por ejemplo, la siguiente estructura (que es como medio de ilustración sólo ya que no se debería considerar limitante del alcance de la invención):



donde independientemente cada R' es típicamente H o alquilo tal como metilo. Los Segundos Polímeros comprenden una nueva clase de acrilatos de poliéster y/o uretano que contienen fósforo que pueden ser precursores de polímeros.

5 Se puede hacer reaccionar además el Segundo Polímero con muchos reactivos (Terceros Reactivos) en un Tercer Procedimiento para formar un Tercer Polímero.

También se puede usar el Segundo Polímero como material de partida en un Tercer Procedimiento de polimerización (por ejemplo, iniciado por radiación) para formar como Tercer polímero, un polímero procedente de poliéster que contiene fósforo. Por ejemplo el Tercer Polímero puede comprender el producto de polimerización de un acrilato de poliéster o acrilato de uretano curable por luz ultravioleta después de irradiación por luz ultravioleta. El Tercer Procedimiento se puede realizar opcionalmente in situ (por ejemplo por irradiación ultravioleta de un artículo recubierto con una composición de polvo que comprende el Segundo Polímero) para formar como Tercer Polímero por ejemplo un revestimiento de una red polimérica reticulada. Debido a que tales revestimientos contienen fósforo pueden impartir propiedades retardantes de llama al artículo recubierto.

Primer Procedimiento

Por lo tanto ampliamente según un aspecto de la presente invención se proporciona un Primer Procedimiento para preparar un precursor de polímero que contiene fósforo, precursor de polímero que es un poliéster curable por radiación, comprendiendo el procedimiento las etapas de

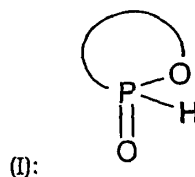
(a) mezclar juntos:

(i) un compuesto que contiene al menos un grupo insaturado hidrocarbídnicamente y una pluralidad de grupos carboniloxi;

(ii) opcionalmente un compuesto con una pluralidad de grupos carboniloxi y opcionalmente sin grupos insaturados hidrocarbídnicamente

(iii) un poliol y

(iv) un compuesto que contiene oxifósforo (componente (iv)) en que el átomo de fósforo tiene al menos un enlace P-C que es resistente a la hidrólisis o transesterificación en las condiciones de reacción en la presente memoria; comprendiendo dicho componente (iv) compuestos de fórmula (I) y/o isómeros, sales y mezclas de los mismos eficaces:



donde,

en la fórmula (I): el átomo de fósforo está sustituido con al menos un átomo de carbono para formar al menos un enlace P-C; el enlace P-O forma parte de un organoanillo, estando el anillo opcionalmente sustituido con uno o más organogrupos y/o opcionalmente condensado a otro u otros más organoanillos;

(b) iniciar la polimerización de la mezcla para formar un oligómero de poliéster que contiene fósforo terminado en hidroxilo y/o carboxi ("Primer Polímero"),

Preferiblemente, las etapas (a) y (b) se realizan en un único recipiente, más preferiblemente son simultáneas.

Los compuestos (i) a (iv) no son necesariamente todos compuestos distintos. Se puede usar, por ejemplo, un compuesto que contiene al mismo tiempo grupos carbonilo, grupos insaturados hidrocarbólicamente y grupos oxi-fósforo. Este sería el caso de usar un aducto de ácido itacónico (compuesto (I)) con un compuesto (iv) que contiene grupos oxifósforo.

Preferiblemente, en la etapa (b) la polimerización es policondensación. Puede estar presente un componente catalizador (v) durante la etapa (a). Si está presente, es distinto del seleccionado de PtCl₄, NiCl₄, PdCl₄, platinodiviniltetrametildisiloxano, platinociclovinilmethylsiloxano y mezclas de los mismos.

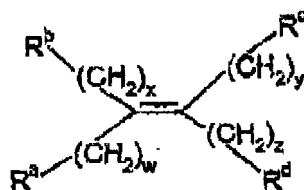
Preferiblemente, está presente un catalizador durante la etapa (a), catalizador (componente (v)) que comprende un catalizador de complejo de estaño.

Componente (a)(i)

Preferiblemente, en la etapa (a) del Primer Procedimiento el componente (i) comprende un ácido dicarboxílico insaturado que contiene dobles enlaces, anhídrido de ácido; éster; otros derivados condensables de los mismos y/o mezclas adecuadas de los mismos.

Más preferiblemente el componente (i) comprende los compuestos de Fórmula

1

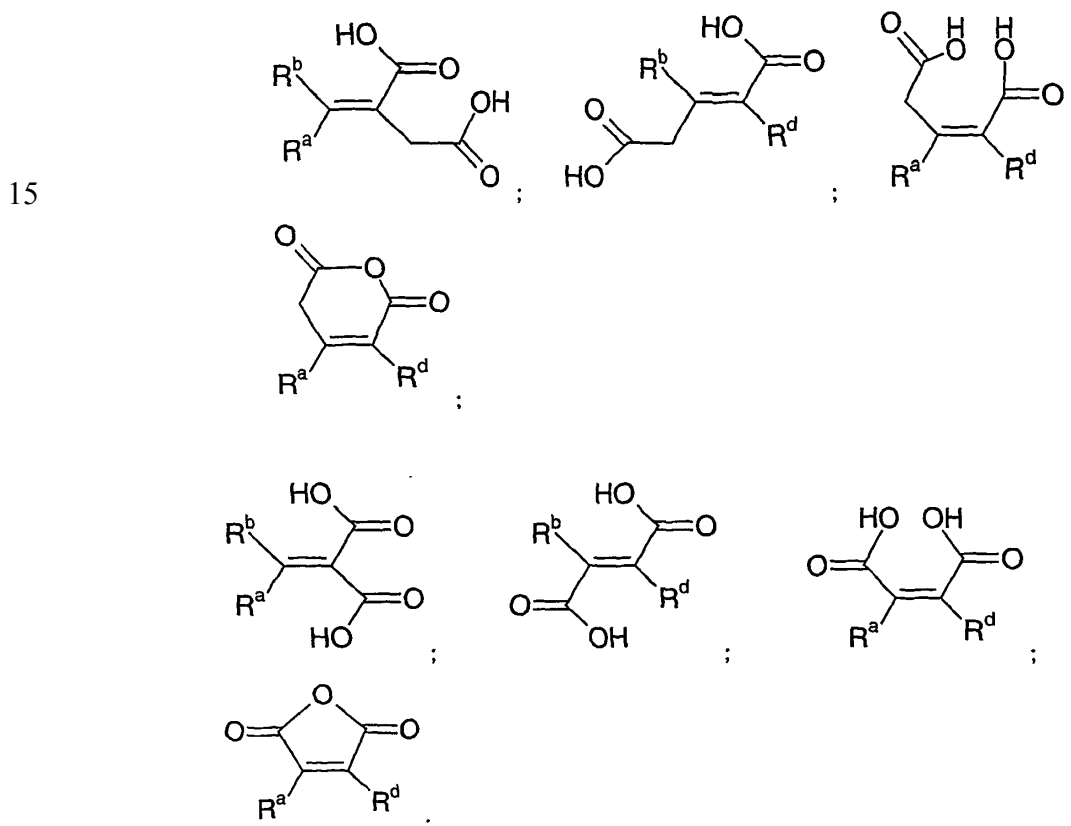


Fórmula 1

donde , x, y y z representan independientemente 0 ó 1; al menos dos de R^a a R^d comprenden un grupo carboxi monovalente o juntos comprenden un grupo carboniloxicarbonilo divalente; los grupos restantes R^a a R^d representan independientemente H o hidrocarbilo C₁₋₁₅ opcionalmente sustituido y/o isómeros, ésteres y/o sales de los mismos eficaces.

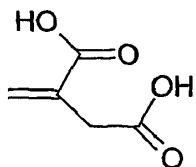
Los compuestos de Fórmula 1 más preferidos son aquéllos donde cualquier w, z, y y z son todos 0 o uno de w, x, y y z es 1 siendo el resto 0; donde al menos dos de R^a a R^d que comprenden un grupo carboxi monovalente o juntos comprenden un grupo carboniloxicarbonilo divalente es adyacente al grupo metileno; los grupos restantes R^a a R^d que representan independientemente H o hidrocarbilo C₁₋₁₅ y/o isómeros, ésteres y/o sales de los mismos eficaces.

El componente (i) puede comprender provechosamente al menos un diácido y/o anhídrido insaturado seleccionado de:



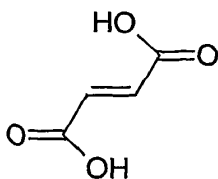
en que R^a , R^b , R^c y/o R^d representan independientemente como sea apropiado H o hidrocarbilo C_{1-15} y/o isómeros, (alquil)ésteres y/o sales de los mismos eficaces.

Los diácidos y/o anhídridos insaturados específicos que pueden comprender el componente (i) son:

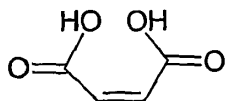


5

(ácido itacónico);

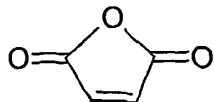


(ácido fumárico);



10

(ácido maleico);



(anhídrido maleico) y/o isómeros, (alquil)ésteres y/o sales de los mismos eficaces.

Para inhibir la auto-polimerización del componente (i) (por ejemplo, ácidos dicarboxílicos insaturados; anhídridos y/o sus derivados de éster) se prefiere añadir un inhibidor de polimerización de dobles enlaces, por ejemplo, una quinona, tales como hidroquinona, butilquinona, dibutilhidroquinona, metilhidroquinona, durante el Primer Procedimiento (por ejemplo, reacción de policondensación / esterificación) de la presente invención. La cantidad de los inhibidores añadida es preferiblemente de aproximadamente 500 ppm a aproximadamente 3.000 ppm basado en las cantidades totales de ingredientes en la mezcla de reacción.

20

Componente (a)(ii)

Preferiblemente, en la etapa (a) el componente (ii) opcional comprende un ácido dicarboxílico insaturado o saturado o un anhídrido de ácido del mismo. Lo más preferiblemente el componente (ii) es saturado. Ejemplos de ácido dicarboxílico saturado, ésteres o anhídridos que pueden comprender el componente (ii) en la presente memoria son uno o más de: ácido adípico (HOOC-(CH₂)₄-COOH), ácido sebácico, ácido azelaico, ácido docecanodicarboxílico, diésteres de estos ácidos y/o mezclas eficaces de los mismos.

Componente (a)(iii)

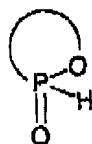
Preferiblemente, en la etapa (a) el componente (iii) comprende un diol saturado. Más preferiblemente los dioles que pueden comprender el componente (iii) comprenden uno o más de: etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, dietilenglicol, neopentilglicol, isómeros, derivados alcoxilados de los mismos (derivados provechosamente oxipropilados y/o oxietilados de los mismos) y/o mezclas eficaces de los mismos.

Componente (a)-(iv)

Un enlace oxifósforo resistente indica un enlace P-O que no se hidroliza y/o experimenta transesterificación en las condiciones de la reacción (por ejemplo, debido a impedimento estérico en el átomo (a) de fósforo y/u oxígeno) o donde dicha hidrólisis y/o transesterificación es fácilmente reversible en las condiciones de la reacción (por ejemplo, donde tanto los átomos de fósforo como de oxígeno del enlace P-O son átomos del anillo en un grupo cíclico mayor).

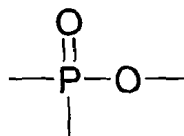
Más convenientemente el componente (iv) comprende los compuestos de la Fórmula (I), como se describe en la presente memoria y/o isómeros, sales y/o mezclas eficaces de los mismos.

Los compuestos de Fórmula I se representan por:



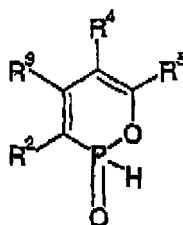
Fórmula (I)

Para obtener una resina soluble en agua, se debería usar al menos un éster fosfinato con la siguiente estructura:



donde el átomo de fósforo está sustituido con al menos un átomo de carbono para formar al menos un enlace P-C; el enlace P-O forma parte de un organoanillo mayor (indicado por el arco de un círculo en la Fórmula II), estando el anillo opcionalmente sustituido con uno o más organogrupos y/u opcionalmente condensado con otro u otros organoanillos más y/o isómeros, sales y/o mezclas eficaces de los mismos.

Los compuestos preferidos de Fórmula I comprenden compuestos de Fórmula 1

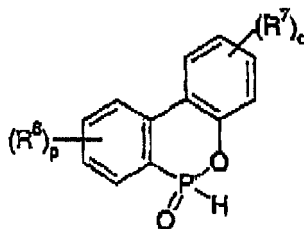


Fórmula 1

10 en que

R^2 a R^5 representan independientemente H u organogrupos C_{1-18} opcionalmente sustituidos, una pluralidad de los cuales puede representar uno o más anillos opcionalmente condensados al anillo de oxifósforo al que están unidos y/o isómeros, sales y/o mezclas eficaces de los mismos.

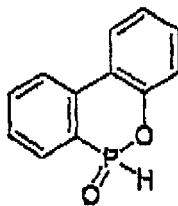
15 Los compuestos de Fórmula II más preferidos comprenden compuestos de Fórmula 2.



Fórmula 2

en que p y q representan independientemente 0 o un número entero de 1 a 4; R^6 y R^7 independientemente en cada caso representan H o grupos hidrocarbo C_{1-15} opcionalmente sustituidos y/u opcionalmente uno o más anillos (aromáticos o no aromáticos) condensados al anillo o a los anillos de benceno a los que están unidos y/o isómeros, sales y/o mezclas eficaces de los mismos.

Un compuesto de Fórmula I preferido comprende el de Fórmula 3



Fórmula 3

5 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-óxido (también referido en la presente memoria como "DOPO") y/o isómeros, sales y/o mezclas eficaces de los mismos.

Componente (a)(v)

Convenientemente el catalizador opcional, si está presente, puede estar sustancialmente sin cualquiera de lo siguiente: PtCl₄, NiCl₄, PdCl₄ siloxanos de Pt, (especialmente platinodiviniltetrametildisiloxano y platinociclovinilmethylsiloxano) y/o 10 mezclas de los mismos. Más convenientemente el catalizador es sustancialmente sin platino, paladio, níquel, complejos y/o sales de los mismos. Lo más convenientemente el catalizador puede ser distinto de un complejo de metal representado por la fórmula MX₄ o H₂MX₆ donde M es un metal del Grupo 10 (IUPAC) de la tabla periódica (= Grupo VIIIA en Europa y VIIIB en USA) y X es un halógeno o un grupo de S, O o Si.

15 Preferiblemente, el catalizador opcional usado como componente (v) en la presente memoria comprende un grupo metálico principal (es decir, metal no de transición), complejo y/o sal de los mismos, más preferiblemente un metal, complejo y/o sal del Grupo 14 (IUPAC) de la tabla periódica (= Grupo IVB en Europa y 54 IVA en USA); lo más preferiblemente comprende metal de estaño, complejo y/o sal, por 20 ejemplo el complejo de estaño comercialmente disponible en Goldschmidt bajo el nombre comercial Fascat 4102. La cantidad del catalizador usada puede ser de aproximadamente 0,001% a aproximadamente 1% preferiblemente de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 0,1%, más preferiblemente de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 0,1% en peso basado en la cantidad 25 total de los otros componentes.

El Primer Procedimiento de la presente invención para preparar el Primer Polímero presenta varias ventajas comparado con métodos conocidos para preparar oligómeros de poliéster reactivos que contienen fósforo de la técnica anterior. Estas ventajas pueden incluir uno o más de lo siguiente:

excelentes rendimientos (muy pocas reacciones secundarias, así no se requiere purificación);

se usa catalizador económico tal como estaño; (comparado con los catalizadores del Grupo 10 usados en la técnica anterior) y/o se pueden introducir fácilmente grupos de fósforo en cualquier región en el polímero por ejemplo colgando de la cadena polimérica y/o en la cadena principal polimérica.

Primeros Polímeros

Otro aspecto de la invención proporciona como Primer Polímero de la invención un oligómero de poliéster reactivo que contiene fósforo obtenido y/o obtenible del Primer Procedimiento de la invención como se describe en la presente memoria.

Los Primeros Polímeros son preferiblemente reactivos (es decir (alquil)acrilables; oxiranatables y/o isocianatables) en un Segundo Procedimiento para formar como Segundo Polímero de la invención un polímero polimerizable insaturado que contiene fósforo (véase más adelante).

Preferiblemente, el Primer Polímero tiene un peso molecular (M_n medido por GPC) menor que aproximadamente 5.000 daltons; más preferiblemente de aproximadamente 250 a aproximadamente 4.000 daltons, lo más preferiblemente de aproximadamente 300 a aproximadamente 3.000 daltons, por ejemplo de aproximadamente 300 a aproximadamente 2.000 daltons.

Preferiblemente, el Primer Polímero tiene una viscosidad de aproximadamente 100 a aproximadamente 70.000 mPa.s., más preferiblemente de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 50.000 mPa.s, lo más preferiblemente de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 40.000 mPa.s. Los valores de viscosidad indicados en la presente memoria son viscosidades Hoppler medidas a 60°C.

Preferiblemente, el Primer Polímero presenta un contenido en fósforo de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 10,0%; más preferiblemente de aproximadamente 2,0% a aproximadamente 8,0%; lo más preferiblemente de aproximadamente 4,0% a aproximadamente 7,0% por masa del Primer Polímero.

Preferiblemente, el Primer Polímero presenta una polidispersidad de al menos aproximadamente 1,1. más preferiblemente de aproximadamente 1,2 a aproximadamente 4,0 y lo más preferiblemente de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 3,5.

Donde el Primer Polímero comprende una pluralidad de grupos hidroxilo se puede usar como el componente polioliol para la preparación de polímeros de acrilato de uretano que contienen fósforo. Este método presenta varias ventajas sobre los

métodos conocidos para preparar acrilatos de uretano a partir de polioles que contienen fósforo (tal como se describe en la patente internacional WO 9502004 [DSM]) y tales ventajas pueden incluir uno o más de los descritos en la presente memoria.

5 La solicitud de patente internacional WO 00/52016 del solicitante describe precursores de polímeros formados por la reacción de un fosfato terminal opcionalmente sustituido o éster de H-fosfonato con un compuesto que comprende al menos un grupo oxiranilo, preferiblemente epoxi, anillo adyacente a un grupo amilenilcarboriloxi. Por lo tanto los Primeros Polímeros de la presente invención que
10 comprenden al menos dos grupos hidroxilo también se pueden copolimerizar con los precursores de polímeros mencionados descritos en la patente internacional WO 00/52016 para producir copolímeros de poliuretanos que contienen fósforo que se pueden usar por ejemplo como retardantes de llama, anti-corrosivos, dispersantes de pigmentos y/o activadores de la adhesión.

15 Sin embargo se prefiere usar los Primeros Polímeros como se describe en la presente memoria en el Segundo Procedimiento de la presente invención para formar Segundos Polímeros de la presente invención (por ejemplo, precursores de polímeros de poliéster acrilado). Si el Primer Polímero comprende un enlace sencillo P-O (por ejemplo, si el componente (iv) en el Primer procedimiento comprende uno o más
20 compuestos de Fórmula 2, II, IIa, IIb) entonces preferiblemente no se incorpora el enlace P-O en la cadena principal polimérica (cadena) del Primer Polímero así la hidrólisis del enlace P-O en la misma no conduce a escisión de la cadena polimérica principal del Primer Polímero (y Segundo y Tercer Polímeros procedentes del mismo). Si la hidrólisis y/o transesterificación tiene lugar en el enlace P-O en el Primer
25 Polímero (y en el Segundo y Tercer Polímeros procedentes del mismo) esto es reversible en el caso de que por ejemplo el enlace P-O forme parte de una estructura de anillo mayor.

Segundo Procedimiento

30 Se hace reaccionar el Primer polímero, en una etapa (c), con al menos un agente acrilante para formar un precursor de polímero curable por radiación ("Segundo Polímero"). Por lo tanto ampliamente en un aspecto más de la presente invención se proporciona como Segundo Procedimiento de la invención un procedimiento para preparar un precursor de polímero que contiene fósforo (también referido en la presente memoria como el Segundo Polímero), comprendiendo el procedimiento la
35 etapa de hacer reaccionar un Primer Polímero de la presente invención como se

describe en la presente memoria, con al menos un reactivo (también referido en la presente memoria como el Segundo Reactivo) que comprende uno o más grupos (met)acrilato, oxiranilo y/o isocianato.

Preferiblemente, el Segundo Reactivo comprende un grupo acrilato y/o oxiranilo. Segundos Reactivos más preferidos se seleccionan de: ácidos (met)acrílicos: 5 ésteres (alquílicos) de (met)acrilato; compuestos que contienen oxiraniloxi y lo más preferiblemente de: ácido (met)acrílico y/o glicidil(met)acrilatos.

Más preferiblemente el Segundo Procedimiento se refiere a la preparación de un precursor de polímero que contiene fósforo (el Segundo Polímero) por 10 (met)acrilación directa de un oligómero de poliéster reactivo que contiene fósforo (el Primer Polímero).

Debido a la alta resistencia hidrolítica en el Segundo Procedimiento del enlace químico fósforo-carbono del Primer Polímero es posible hacer reaccionar el Primer Polímero con el Segundo Reactivo para formar el Segundo Polímero sin reacciones 15 secundarias de hidrólisis o transesterificación.

Un Segundo Procedimiento preferido alternativo de la invención comprende las etapas de:

- a) hacer reaccionar el Primer Polímero con un poliisocianato para formar un oligómero (que termina preferiblemente con un grupo isocianato (NCO)) y
 - 20 b) taponamiento terminal de grupos isocianato residuales con un reactivo de taponamiento terminal adecuado (tal como hidroxil(alquil)acrilato);
- para formar, como Segundo Polímero, un polímero de uretano (por ejemplo un polímero de acrilato de uretano).

Se pueden usar isocianatos en el Segundo Procedimiento como co(polímeros 25 precursores) con el Primer Polímero, para formar como copolímero el Segundo Polímero.

Isocianatos orgánicos que se pueden usar para preparar Segundos Polímeros de poliuretano son preferiblemente poliisocianatos (es decir, presentan dos o más grupos isocianato por molécula), más preferiblemente di- o tri- isocianatos. Los 30 isocianatos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos. Ejemplos de isocianatos adecuados comprenden cualquiera de los descritos en la patente internacional WO 00/52016 y especialmente los descritos en la página 17, línea 14 a la página 18 línea 6 de esta referencia. La cantidad total de (poli)isocianatos orgánicos usados para preparar Segundos Polímeros puede ser de aproximadamente 10% a 35 aproximadamente 60% en peso del Segundo Polímero.

Si el Segundo Polímero comprende un acrilato de poliéster-uretano que contiene fósforo entonces el Segundo Procedimiento puede ser sin disolvente, usándose preferiblemente sólo reactivos y opcionalmente puede ser sin etapas adicionales de purificación, lavado y/o aislamiento (etapas de tratamiento final).

5 Por lo tanto, un aspecto preferido del Segundo Procedimiento de la invención comprende una etapa adicional donde el producto de reacción se neutraliza con una base débil o fuerte (preferiblemente base fuerte) y se retira agua de la mezcla de reacción antes de aislar el producto resultante. Más preferiblemente el Segundo Procedimiento comprende una etapa final de tratamiento final en que se neutraliza el
10 producto de reacción in situ con una base fuerte (tal como hidróxido de sodio acuoso), se elimina el agua por destilación azeotrópica y se recoge por filtración el producto resultante. Este tratamiento final da como resultado una pérdida de masa significativamente menor (preferiblemente sustancialmente sin pérdida de masa) del Segundo Polímero hidrófilo y así se pueden obtener rendimientos mucho mayores.

15 El Segundo Procedimiento de la presente invención (o características preferidas del mismo) presenta diversas ventajas que pueden incluir una o más de las siguientes:

se proporciona un medio para obtener una nueva clase de precursores de polímeros que contienen fósforo útiles (los Segundos polímeros):

20 hay una reducción sustancial de reacciones secundarias tales como transesterificación y/o hidrólisis de grupos oxifósforo;

se obtienen excelentes rendimientos ya que no es necesario lavado; así hay poca pérdida de masa del Segundo polímero hidrófilo y/o

25 el procedimiento es compatible con el medio ambiente ya que la eliminación de una etapa de lavado reduce los productos de deshecho.

Segundos Polímeros

Otro aspecto de la invención proporciona como Segundo Polímero de la invención un precursor de polímero que contiene fósforo obtenido y/o obtenible a partir del Segundo Procedimiento de la invención como se describe en la presente memoria.

30 Los Segundos Polímeros comprenden poliésteres que contienen fósforo con por ejemplo grupos (met)acrilato, oxiranilo y/o uretano y estos pueden considerarse como una nueva clase de polímeros precursores.

Segundos Polímeros preferidos comprenden acrilatos de poliéster que contienen fósforo opcionalmente sustituidos y acrilatos de poliéster-uretano que

contienen fósforo opcionalmente sustituidos; más preferiblemente poliéster alquil(met)acrilatos que contienen fósforo.

Los Segundos Polímeros son precursores de polímeros que contienen fósforo con un alto contenido en fósforo y se pueden usar en aplicaciones o usos descritos en la presente memoria, por ejemplo, para conferir propiedades útiles a los polímeros. Así los Segundos Polímeros son útiles en particular para preparar más polímeros y/o composiciones (tales como los Terceros Polímeros de la invención - véase más adelante) útiles en al menos una de las siguientes aplicaciones: anti-corrosión, dispersión pigmentaria; activación de la adhesión y/o retardo de llama, especialmente retardo de llama. Los Segundos Polímeros pueden tener también y/o impartir dichas propiedades ellos mismos.

Se pueden curar composiciones que comprenden el Segundo Polímero de una manera muy conveniente [por ejemplo, por radiación (UV, EB) o curado térmico (con iniciadores térmicos)] para generar una red reticulada de cadenas poliméricas in situ (el Tercer Polímero) que forma un revestimiento y/o película de resina (tales como acrilato de poliuretano o poliéster acrilato) que puede ser retardantes de llama.

Preferiblemente, el Segundo Polímero presenta un peso molecular medio (M_n) de aproximadamente 200 a aproximadamente 5.000 daltons; más preferiblemente de aproximadamente 250 a aproximadamente 4.000 daltons, lo más preferiblemente 500 a aproximadamente 3.000 daltons. Alternativamente, el Segundo Polímero puede tener un valor M_n de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 2.000 daltons. El valor M_n se puede medir por cualquier técnica adecuada tal como GPC.

Preferiblemente, el Segundo Polímero presenta un contenido en fósforo de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 10,0 %; más preferiblemente de aproximadamente 2,0 % a aproximadamente 7,0 %; lo más preferiblemente de aproximadamente 3,0 % a aproximadamente 6,0 % en masa del Segundo Polímero.

Preferiblemente, el Segundo Polímero comprende poliésteres que contienen fósforo opcionalmente sustituidos tales como los seleccionados de: poliéster acrilatos; poliéster oxirani(alquil)acrilatos [más preferiblemente poliéster glicidil(met)acrilatos]; acrilatos de poliéster-uretano; dispersiones de poliuretano (opcionalmente reticulables y/o reticulados); poliésteres y/u opcionalmente composiciones reticuladas y/o reticulables, mezclas y/o redes de los mismos.

Preferiblemente, los Segundo Polímeros comprenden un valor medio para el número de unidades repetitivas por cadena (indicado en la presente memoria por "m") de aproximadamente 2 a aproximadamente 100, lo más preferiblemente de

aproximadamente 2 a aproximadamente 50. Preferiblemente, los polímeros de la invención comprenden una mezcla de cadenas de polímero con una distribución sustancialmente Gaussiana de longitudes de cadena. Alternativamente si m es 1, esto representa un monómero.

5 Preferiblemente, el segundo polímero presenta una polidispersidad de al menos aproximadamente 1,1. más preferiblemente aproximadamente 1,2 a aproximadamente 4,0 y lo más preferiblemente de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 3,5. En la etapa (d) del procedimiento, se hidroliza al menos una parte de los enlaces de éster fosfinato (P-O-C). Esto permite obtener compuestos de
10 fósforo diluibles en agua.

Tercer Procedimiento

Otro aspecto más de la invención proporciona, como Tercer Procedimiento de la invención, un método de polimerización para preparar un polímero procedente de poliéster que contiene fósforo (también referido en la presente memoria como el
15 Tercer Polímero) en que el método comprende una etapa de iniciación de la polimerización en presencia del Segundo Polímero de la presente invención que se puede usar por ejemplo como reactivo y/o comonómero en combinación con otros ingredientes tales como (co)monómeros, precursores de polímeros, catalizadores, iniciadores (por ejemplo, foto-iniciadores), reticuladores y/u otros aditivos (por ejemplo,
20 aditivos retardantes de llama).

Se pueden añadir aditivos retardantes de llama durante el Tercer Procedimiento para mejorar las propiedades retardantes de llama del polímero curado (Tercer Polímero de la invención) con la ventaja de que se pueden añadir a carga mucho menor para conseguir un efecto de retardo de llama dado debido a que el
25 Tercer Polímero presenta ya propiedades retardantes de llama. Como tales aditivos (si se usan) estarán presentes en cantidades minoritarias, esto limita sus correspondientes desventajas.

Ejemplos de aditivos retardantes de llama adecuados comprenden uno o más de lo siguiente y/o cualquier mezcla compatible de los mismos:

30 aditivos que contienen fósforo tales como DOPO, fósforo rojo, fosfatos de amonio; polifosfatos de amonio, fosfatos de melamina (por ejemplo pirofosfato de melamina y/u ortofosfato de melamina), aditivos de organofósforo alifáticos (por ejemplo, trietilfosfato, tributilfosfato, trioctilfosfato, trifenilfosfato y/o dimetilmetilfosfonato); compuestos de fósforo oligómeros; oligómero de

trimetilolpropano-metilfosfonato, fosfatos de pentaeritritol y/o derivados de polifosfazeno;

5 hidróxidos inorgánicos tales como trihidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, brucita, hidromagnesita, fosfinatos de aluminio, hidróxidos metálicos mixtos y/o hidroxicarbonatos metálicos mixtos;

óxidos inorgánicos tales como óxido de magnesio y/o trióxido de antimonio; silicón, sílice y/o derivados de silicato y/u

10 otros materiales inorgánicos tales como carbonato de calcio y magnesio, metaborato de bario; borato de cinc, hidroxiestannato de cinc, estannato de cinc; metaborato de zinc; grafito expandible y/o mezclas de materiales vítreos que actúan como barrera retardante de llama (tal como la disponible en Ceepree bajo el nombre comercial Ceepree 200).

Los aditivos retardantes de llama se pueden tratar superficialmente opcionalmente para mejorar su compatibilidad con los polímeros a los que se añade. 15 Por ejemplo se pueden tratar superficialmente hidróxidos inorgánicos con ácidos carboxílicos de cadena larga y/o silanos como se describe en "Fire Retardancy of Polymeric Materials", editado por Arthur F. Grand & Charles A. Wilkie; Marcel Dekker Inc (5.000), páginas 285 a 352.

20 En la iniciación del Tercer Procedimiento de polimerización se puede conseguir por cualquier medio adecuado conocido por los expertos en la materia. Ejemplos de métodos adecuados comprenden: iniciación térmica; iniciación química por adición de agentes adecuados; catálisis y/o iniciación usando un iniciador opcional seguido por irradiación, por ejemplo con radiación electromagnética (iniciación fotoquímica) a una longitud de onda adecuada tal como UV y/o con otros tipos de radiación tales como 25 haces electrónicos, partículas alfa, neutrones y/u otras partículas. El medio de iniciación preferido es la radiación, especialmente UV o radiación de haz electrónico (EB).

30 El Tercer Procedimiento de la presente invención (o características preferidas de los mismos) presenta diversas ventajas que pueden incluir una o más de las siguientes:

se pueden obtener revestimientos poliméricos (Terceros Polímeros) de nueva estructura y/o propiedades y/o el procedimiento es compatible con el medio ambiente ya que no se requiere disolvente en el caso de curado por UV o EB.

Terceros Polímeros

Otro aspecto adicional más de la invención proporciona como Tercer Polímero de la invención un polímero derivado de poliéster que contiene fósforo obtenido y/o obtenible del Tercer Procedimiento de la invención.

5 Preferiblemente, el Tercer Polímero de la invención comprende una resina que se reticula sustancialmente para formar una red de cadenas poliméricas unidas que pueden formar por ejemplo una película o revestimiento y puede contener uno o más restos de fósforo colgantes en la cadena o red polimérica.

Incluso otro aspecto más de la invención proporciona una composición de
10 revestimiento (opcionalmente retardante de llama) que comprende un Tercer Polímero de la presente invención. Preferiblemente el revestimiento es un revestimiento de polvo. Alternativamente (o también) una composición de revestimiento de la presente invención puede comprender un Segundo Polímero de la invención por ejemplo si el Tercer Procedimiento (polimerización) tiene que tener lugar in situ después de que se
15 haya aplicado el revestimiento a un artículo.

Las composiciones de la invención también pueden comprender otros ingredientes tales como un portador o diluyente, usado convencionalmente para formular una composición y/o producto eficaz (por ejemplo como retardante de llama) en el uso para el que se ha diseñado. Si el portador o diluyente comprende una resina,
20 la resina se puede seleccionar para optimizar cualquier propiedad adecuada tal como dureza o durabilidad.

Se pueden aplicar las composiciones de la invención, por ejemplo, como revestimiento, a cualquier tipo de sustrato, tal como en particular madera, madera artificial (plásticos y madera /plásticos mixto tales como MDF), textiles, fibras, metales,
25 papel y plásticos, tales como polietileno y polipropileno. Dichas composiciones pueden producir un revestimiento que presenta propiedades útiles (tales como retardo de llama) con buena resistencia a condiciones externas y/u otras propiedades deseables por ejemplo buena adhesión en sustratos tales como metales.

La tecnología de curado por irradiación ha tenido hasta ahora, un éxito limitado
30 en aplicaciones metálicas, principalmente debido a sus principios básicos. Una formulación UV típica consiste en oligómeros acrilados y diluyentes reactivos que, cuando se curan, forman una capa de revestimiento altamente reticulado con propiedades tales como resistencia química, resistencia a los arañazos y dureza superficial. Sin embargo, esta densidad altamente reticulada con frecuencia está
35 asociada con el encogimiento de la película, limitando la adhesión y la flexibilidad

sobre sustratos metálicos. Para aplicaciones metálicas tales como revestimiento con serpentín, es esencial un alto nivel de flexibilidad para posteriores operaciones postconformado. Para imprimaciones, también es necesaria una buena resistencia a la corrosión. Los polímeros que contienen fósforo diluibles en agua según esta invención difieren de estas formulaciones UV típicas en su comportamiento sobre sustratos de metal. Además de producir un revestimiento con propiedades de retardo de llama, los productos presentan excelente adhesión y flexibilidad en sustratos de metal. La viscosidad reducida de los productos resultantes de su carácter diluible en agua permite la aplicación de capas de revestimiento finas de entre 1 y 10 micrómetros en un paso, incluso a temperatura ambiente. Esto es altamente ventajoso, especialmente para la aplicación de un revestimiento de imprimación sobre una superficie de metal. El polímero que contiene fósforo diluible en agua según la invención también es ventajoso para aplicaciones como capas de revestimiento espesas y/o expuestas.

Los artículos recubiertos con un revestimiento que comprende un Tercer Polímero de la presente invención también forma parte de la presente invención.

Incluso otro aspecto más de la presente invención proporciona a) un producto; b) un componente para dicho producto y/o c) un consumible para uso con dicho producto, que comprende al menos un Primer Polímero, Segundo Polímero y/o Tercer Polímero de la presente invención y tiene utilidad en una o más aplicaciones y/o usos descritos en la presente memoria; preferiblemente seleccionadas de al menos una de retardo de llama, anti-corrosión, dispersión pigmentaria y/o activación de la adhesión; más preferiblemente retardo de llama.

Otro aspecto de la presente invención proporciona el uso de al menos un Primer Polímero, Segundo Polímero y/o Tercer Polímero de la presente invención en la fabricación de a) un producto eficaz de la invención, b) componente para dichos productos y/o c) un consumible para uso con dicho o dichos productos.

Las terminologías 'sustituyente opcional' y/o 'opcionalmente sustituido' como se usa en la presente memoria (a menos que vaya seguido por una lista de otros sustituyentes) significa uno o más de los siguientes grupos (o sustitución por estos grupos): carboxi, sulfo, formilo, hidroxilo, amino, imino, nitrilo, mercapto, ciano, nitro, metilo, metoxi y/o combinaciones de los mismos. Estos grupos opcionales incluyen todas las combinaciones químicamente posibles en el mismo resto de una pluralidad (preferiblemente dos) de los grupos mencionados (por ejemplo amino y sulfonilo si están unidos directamente entre sí representan un grupo sulfamoilo). Los sustituyentes

opcionales preferidos comprenden: carboxi, sulfo, hidroxilo, amino, mercapto, ciano, metilo y/o metoxi.

Las terminologías sinónimas 'sustituyente orgánico' y "grupo orgánico" como se usan en la presente memoria (también abreviado en la presente memoria como "organo") indican cualquier resto univalente o multivalente (opcionalmente unido a otro u otros restos más) que comprende uno o más átomos de carbono y opcionalmente otro u otros heteroátomos más. Los grupos orgánicos pueden comprender grupos organoheterilo (también conocidos como grupos de organoelementos) que comprenden grupos univalentes que contienen carbono, que son así orgánicos, pero que tienen su valencia libre en un átomo distinto de carbono (por ejemplo grupos organotio). Los grupos orgánicos pueden comprender alternativamente o adicionalmente grupos organilo que comprenden cualquier grupo sustituyente orgánico, sin considerar tipo funcional, con una valencia libre en un átomo de carbono. Los grupos orgánicos también pueden comprender grupos heterocíclicos que comprenden grupos univalentes formados retirando un átomo de hidrógeno de cualquier átomo del anillo de un compuesto heterocíclico: (un compuesto cíclico con tantos átomos miembros del anillo de al menos dos elementos diferentes, siendo en este caso carbono). Preferiblemente, los átomos no de carbono en un grupo orgánico se pueden seleccionar de: hidrógeno, halo, fósforo, nitrógeno, oxígeno y/o azufre, más preferiblemente de hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y/o azufre.

Los grupos orgánicos más preferidos comprenden uno o más de los siguientes restos que contienen carbono: alquilo, alcoxi, alcanilo, carboxi, carbonilo, formilo y/o combinaciones de los mismos; opcionalmente en combinación con uno o más de los siguientes restos que contienen heteroátomo que contiene restos: oxi, tio, sulfinilo, sulfonilo, amino, imino, nitrilo y/o combinaciones de los mismos. Los grupos orgánicos incluyen todas las combinaciones químicamente posibles en el mismo resto de una pluralidad (preferiblemente dos) del carbono mencionado que contiene y/o restos heteroátomo (por ejemplo, alcoxi y carbonilo si se unen directamente entre sí representan un grupo alcoxycarbonilo).

La terminología 'grupo hidrocarbo' como se usa en la presente memoria es una subserie de un grupo orgánico e indica cualquier resto univalente o multivalente (opcionalmente unido a otro u otros restos más) que consiste en uno o más átomos de hidrógeno y uno o más átomos de carbono. Los grupos hidrocarbo pueden comprender uno o más de los siguientes grupos. Los grupos hidrocarbilo comprenden grupos univalentes formados retirando un átomo de hidrógeno de un hidrocarbano.

Los grupos hidrocarbilenos comprenden grupos divalentes formados eliminando dos átomos de hidrógeno de un hidrocarburo, cuyas valencias libres no están implicadas en un doble enlace. Los grupos hidrocarbílidos comprenden grupos divalentes (representados por "R₂C=") formados eliminando dos átomos de hidrógeno del mismo
5 átomo de carbono de un hidrocarburo, cuyas valencias libres están implicadas en un doble enlace; Los grupos hidrocarbílidos comprenden grupos trivalentes (representados por "RC≡"), formados eliminando tres átomos de hidrógeno del mismo átomo de carbono de un hidrocarburo cuyas valencias libres están implicadas en un triple enlace. Los grupos hidrocarbilo también pueden comprender enlaces sencillos
10 carbono - carbono saturados; enlaces dobles y/o triples carbono - carbono insaturados (por ejemplo grupos alqueno y/o alquino, respectivamente) y/o grupos aromáticos (por ejemplo, arilo) y en el caso de que se indique pueden estar sustituidos con otros grupos funcionales.

La terminología 'alquilo' o su equivalente (por ejemplo 'alq') como se usa en la
15 presente memoria se pueden reemplazar fácilmente, donde sea apropiado y a menos que el contexto lo indique claramente de otro modo, por terminologías que consideran cualquier otro grupo hidrocarbilo tal como los descritos en la presente memoria.

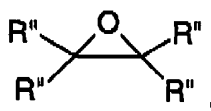
Cualquier sustituyente, grupo o resto mencionado en la presente memoria se refiere a una especie monovalente a menos que se indique de otro modo o el contexto
20 lo indique claramente de otro modo (por ejemplo, un resto alqueno puede comprender un grupo bivalente unido a otros dos restos). Un grupo que comprende una cadena de tres o más átomos significa un grupo en que la cadena puede ser completamente o en parte lineal, ramificada y/o forma un anillo (incluyendo anillos espiro y/o condensados). El número total de algunos átomos se especifica para ciertos sustituyentes por ejemplo
25 organo C_{1-r}, significa un grupo orgánico que tiene desde 1 a 'r' átomos de carbono. En cualquiera de las fórmulas en la presente memoria si no se indica que uno o más sustituyentes del anillo estén unidos a un átomo particular en el anillo, el sustituyente puede reemplazar cualquier átomo de hidrógeno unido a un átomo del anillo y se puede situar en cualquier posición disponible en el anillo que sea químicamente
30 adecuada.

Preferiblemente, cualquiera de los grupos orgánicos enumerados anteriormente comprende de 1 a 36 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 18. Se prefiere en particular que el número de átomos de carbono en un grupo orgánico sea de 1 a 10 inclusive.

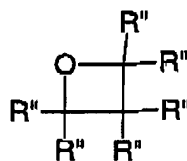
La terminología "poliol" se entiende que significa un compuesto o polímero que comprende al menos dos grupos hidroxilo no unidos al mismo carbono.

La terminología oxirano se entiende que significa una especie que comprende al menos un radical oxiranilo (también referido en la presente memoria como un grupo oxiranilo). Los radicales oxiranilo comprenden un anillo heterocíclico saturado de 3 a 6 miembros que contiene un grupo oxígeno con una valencia del carbono libre en el anillo y/o un enlace de carbono directo desde el anillo a otro resto orgánico (por ejemplo, en el caso de que el grupo oxiranilo comprende parte de una molécula mayor).

Los radicales oxiranilo preferidos comprenden radicales epóxido y/o radicales oxetanilo. Un radical epóxido puede indicarse por la fórmula general:



y un radical oxetanilo puede estar indicado por la fórmula general:



donde independientemente en cada caso R'' indica H y/o un organogrupo. (preferiblemente H y/o hidrocarburo) y al menos un R⁷ indica un enlace de carbono directo a otro resto o una valencia de carbono libre. Los compuestos que comprenden respectivamente radicales epóxido y oxetanilo pueden referirse respectivamente como epóxido(s) y oxetano(s).

Los oxiranos incluyen monooxiranos con un radical oxiranilo y polioxiranos que comprenden al menos dos radicales oxiranilo por ejemplo poliepóxidos tales como diepóxidos y/o polioxetanos. Oxiranos comprenden especies donde el grupo oxiranilo es terminal o interno, preferiblemente terminal.

Como se usan en la presente memoria las terminologías químicas (distintas de los nombres IUPAC para compuestos específicamente identificados) que comprenden características que se dan entre paréntesis - tales como (alquil)acrilato, (met)acrilato y/o (co)polímero - indican que esa parte entre paréntesis es opcional como indica el contexto, así por ejemplo la terminología (met)acrilato indica tanto metacrilato como acrilato.

A menos que el contexto lo indique de otro modo claramente, como se usan en la presente memoria se debe interpretar que las formas plurales de las terminologías en la presente memoria incluyen la forma singular y vice versa.

La terminología "que comprende" como se usa en la presente memoria se entenderá que significa que la lista siguiente no es exhaustiva y puede o no incluir otros artículos adecuados adicionales cualesquiera, por ejemplo una o más características más, el o los componentes, ingrediente(s) y/o sustituyente(s) como sea apropiado.

La terminología 'eficaz' (por ejemplo, con referencia al procedimiento, usos, productos, materiales, compuestos, monómeros, oligómeros, precursores de polímeros y/o polímeros de la presente invención) se entenderá que indica utilidad en uno o más cualesquiera de los siguiente usos y/o aplicaciones: anti-corrosión, dispersión pigmentaria; activación de la adhesión y/o retardo de llama, preferiblemente retardo de llama. Dicha utilidad puede ser directa en el caso de que el material presente las propiedades requeridas para los usos mencionados y/o indirecta en el caso de que el material se use como compuesto intermedio sintético y/o herramienta de diagnóstico en la preparación de materiales de utilidad directa. Los usos preferidos son aquellos en que es necesario proporcionar protección y/o resistencia mejorada a la llama y/o una fuente de calor y/o ignición. Cuando se hace referencia a los materiales eficaces de la presente invención se prefiere que la terminología 'opcionalmente sustituido' no incluya especies que contengan halo. Como se usa en la presente memoria la terminología "adecuado" indica que un grupo funcional es compatible con la producción de un producto eficaz.

Los sustituyentes en la unidad repetitiva se pueden seleccionar para mejorar la compatibilidad de los materiales con los polímeros y/o resinas en que se pueden formular y/o incorporar para formar un material retardante de llama. Así, el tamaño y la longitud de los sustituyentes se pueden seleccionar para optimizar el enredo físico o interposición con la resina o pueden comprender o no otras entidades reactivas capaces de hacer reaccionar mediante enlaces químicos y/o reticular con otras resinas.

Ciertos restos, especies, grupos, unidades repetitivas, compuestos, oligómeros, polímeros, materiales, mezclas, composiciones y/o formulaciones que comprenden algo o toda la invención como se describe en la presente memoria pueden existir como uno o más estereoisómeros (tales como enantiómeros, diastereoisómeros y/o isómeros geométricos) tautómeros, confómeros, sales, zwitteriones, complejos (tales como quelatos, clatratos, compuestos intersticiales, complejos de ligando, complejos organometálicos, complejos no estequiométricos, solvatos y/o hidratos); formas isotópicamente sustituidas, configuraciones poliméricas [tales como homo o

5 copolímeros, polímeros aleatorios, de injerto o de bloque, polímeros lineales o ramificados (por ejemplo de estrella y/o ramificado lateral), polímeros reticulados y/o de red, polímeros obtenibles a partir de unidades repetitivas di y/o tri-valentes, dendrímeros, polímeros de diferente tacticidad (por ejemplo, polímeros isotácticos, sindiotácticos o atácticos)]; polimórficos (tales como formas intersticiales, formas cristalinas y/o formas amorfas), fases diferentes, disoluciones sólidas; combinaciones de los mismos y/o mezclas de los mismos. La presente invención comprende todas las formas que son eficaces.

10 Los polímeros de la presente invención (Primeros, Segundos y/o Terceros Polímeros) se pueden preparar usando uno o más precursores de polímeros más adecuados (incluyendo donde sea apropiado polímeros de la presente invención) que pueden ser orgánicos y/o inorgánicos y comprenden cualquier (co)monómero(s), (co)polímero(s) adecuado(s) [incluyendo homopolímero(s)] y mezclas de los mismos que comprenden funcionalidad polimerizable adecuada por ejemplo restos que pueden
15 formar un enlace con el o cada precursor de polímero para proporcionar extensión de cadena y/o reticulación con otro de los o de cada precursor de polímero por enlace o enlaces directos como se indica en las Fórmulas en la presente memoria. El o los precursores de polímeros pueden ser sustancialmente no reactivos a temperaturas y presiones normales.

20 Preferiblemente todos los reactivos, (y si se requiere cualquier disolvente, catalizador y/u otros materiales opcionales) usados en los procedimientos de la invención son sustancialmente sin halo (per se y/o como impurezas) de manera que los Primeros, Segundos y/o Terceros Polímeros de la invención así obtenidos sean también sustancialmente sin halo, sin que se requieran más etapas de purificación.

25 **Ejemplos**

La presente invención se ilustrará ahora por los siguientes Ejemplos no limitantes, en que se usaron las siguientes técnicas convencionales: se midieron los índices de acidez usando el método Clásico Americano (ASTM) D 974-64; se midieron los índices de hidroxilo (OH) usando ASTM E 222-73; se midieron los índices de isocianato (NCO) usando ASTM D 2572-87; se midió la viscosidad Hoppler (indicado
30 en la presente memoria por "H") a 25°C usando DIN 53015; se midió el color usando el método de Gardner como se describe en ASTM 1544-68 y se calculó el contenido en fósforo como porcentaje en masa de átomos de fósforo comparado con la masa total del producto pertinente como dispone el contexto (indicado en la presente memoria
35 por % en peso de P).

Ejemplos 1' a 5'

El Primer Procedimiento y los Primeros Polímeros de la presente invención se ilustrarán ahora. Se describe ahora un Primer Procedimiento genérico para preparar un oligómero de poliéster reactivo que contiene fósforo (terminado en polihidroxi) (\equiv Primer Polímero)

A un recipiente del reactor de 4 litros con una camisa de calentamiento y equipado con un agitador, se añadieron: 'a' g del diol 'b'; 'c' g del diácido 'd'; 'e' g de ácido 2-metenil-1,4-butanodioico (ácido itacónico); 'f' g de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-óxido (también referido en la presente memoria como DOPO y comercialmente disponible en Schill & Seilacher bajo el nombre comercial Struktol Polydis 3710); 2,0 g de 1,4 dihidroxibenceno (hidroquinona, un anti-oxidante) y 1,2 g del catalizador de estaño comercialmente disponible en Goldschmidt bajo el nombre comercial Fascat 4102. Se agitó la mezcla de reacción y se calentó a 110 °C en una corriente de nitrógeno a un caudal de 5 litros por hora. La mezcla se mantuvo a esta temperatura durante 4 horas y después se calentó a 180°C hasta que no se destiló más agua (se recogieron 'g' g de agua producida a partir de la reacción de esterificación). Cuando el índice de acidez se reduce a menos de 10 mg de KOH/g, se calienta la mezcla de reacción a 180 °C a vacío a presión reducida durante 8 horas para retirar agua residual. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente hasta que el análisis RMN de ^{31}P confirmó que la adición de DOPO sobre los enlaces insaturados de ácido itacónico había terminado (es decir, no se detectaba DOPO libre) para dar como producto un polímero de poliéster acrilato que contiene fósforo con las siguientes propiedades: Contenido en fósforo de 'h' % p/p; índice de acidez (I_{AC}) de 'i' mg de KOH / g e índice de hidroxi (I_{OH}) de 'j' mg de KOH / g.

En el Primer Procedimiento genérico de la invención descrito anteriormente, el diol 'b' corresponde a componente (iii); el diácido 'd' corresponde al componente opcional (ii); el ácido itacónico corresponde a componente (i) y el DOPO corresponde a componente (iv). Los Ejemplos específicos 1' a 5' (ejemplos de Primeros Polímeros de la invención) se prepararon por el Primer Procedimiento genérico descrito anteriormente con referencia a la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1

Ej	Peso de Diol 'a'/g	Diol 'b'	Peso de diácido 'c'/g	Diácido 'd'	Peso de ITA 'e'/g	Peso de DOPO 'f'/g	Peso de H ₂ O 'g'/g	%en peso de P 'h'/%	I _{AC} 'i' mg de KOH/g	I _{OH} 'j' mg de KOH
1'	1.323,7	DHE	267,8	ADP	905,3	1.503,2	240	5,57	8,2	108,2
2'	1.612,3	TPG	267,8	ADP	905,3	1.503,2	240	5,39	11,25	25,75
3'	1.408,2	HD	290,5	IPH	865,0	1.436,3	235	5,53	5,09	70,16
4'	896,6	HD	0	Ninguno	790,3	1.313,1	235	6,78	6,2	53,6
5'	1.067,0	HD	193,4	ADP	653,9	1.085,7	180	5,39	9,2	71,4

En la Tabla 1: DHE indica 1,2-dihidroxietano (etilenglicol); TPG indica tripropilenglicol; HD indica 1,6-hexanodiol; ADP indica ácido 1,6-hexanodioico (ácido adípico); IPH indica ácido 1,3-benzenodicarboxílico (ácido isoftálico) e ITA indica ácido 2-metenil-1,4-butanodioico (ácido itacónico).

Ejemplo 6'

Poliéster terminado en poli(ácido carboxílico) que contiene fósforo (≡ Primer Polímero)

Ahora se describe un procedimiento para preparar un oligómero de poliéster reactivo que contiene fósforo (terminado en policarboxi) (≡ Primer Polímero). A un recipiente de reacción adecuado se administraron 1.256 g de ácido 1,3 bencenodicarboxílico (ácido isoftálico); 471,8 g de ácido 2-metenil-1,4-butanodioico (ácido itacónico) y 1.061 g de 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (neopentilglicol) junto con 0,25% del catalizador de policondensación de estaño disponible en Goldschmidt bajo el nombre comercial Fascat 4102. Se calentó la mezcla de reacción a una temperatura de 235° C. Cuando se hizo límpida la mezcla de reacción a presión reducida se aplicó gradualmente al recipiente y se mantuvo hasta que se satisficieron las siguientes características: índice de acidez: 42,5 ± 2 mg de KOH/g e índice de hidroxil: < 4 mg de KOH/g para formar un producto de policondensación que se hizo reaccionar después directamente con 784,1 g de DOPO que se añadió a una temperatura de 200 °C. Después se agitó la mezcla de reacción durante un mínimo de cuatro horas a 200°C para completar la reacción de adición hasta que se satisficieron las siguientes características: índice de acidez: 35 ± 3 mg de KOH/g para dar como producto de

poliéster terminado en poli(ácido carboxílico) que contiene fósforo. El precursor de polímero reactivo del Ejemplo 6 en la presente memoria se puede usar directamente en el Ejemplo 14 para preparar un poliéster curable por UV útil en las aplicaciones de revestimiento en polvo.

5 El Segundo Procedimiento y los Segundos Polímeros de la presente invención se ilustrarán ahora.

Ejemplos 7' a 11'

Ahora se describe un Segundo Procedimiento genérico para preparar un precursor de polímero de poliéster acrilato que contiene fósforo (\equiv Segundo Polímero)

10 A un recipiente del reactor con camisa doble de 1,5 litros conectado a un baño de aceite y equipado con un agitador, se añadieron 'a' g del oligómero de poliéster reactivo que contiene fósforo (preparado como se describe en el Ejemplo 'b'); 'c' g de tolueno; 'd' g de ácido propenoico (ácido acrílico); 'e' g de ácido 4-metilfenilsulfónico monohidratado (ácido p-toluenosulfónico monohidratado o PTSA.H₂O) y 'f' g de 4-
15 metoxifenol (monometiléter hidroquinona o MEHQ - un antioxidante). Se agitó la mezcla de reacción y se calentó para hacerlo hervir a reflujo hasta que no se destiló más agua.

Se dejó enfriar la mezcla de reacción a 50 °C y se diluyó con 'g' g de tolueno. Se lavó la mezcla de reacción 3 veces con disolución acuosa de sulfato de sodio al
20 15% (10 % en volumen referido a la fase orgánica) y se recuperó la fase orgánica y se calentó a 85 °C en presencia de 'h' g de 4-metoxifenol. Después se retiró agua por destilación azeotrópica a presión reducida. Una vez que no se separó más agua, se filtró la mezcla orgánica a 50 °C a presión (6x10⁵ Pa (6 bar)). Se añadió la misma cantidad de 4-metoxifenol adicional ('h' g) e 'i' g de tris(paranonilfenil)fosfito (TNPP,
25 CAS no. 26523-78-4, un estabilizador antioxidante) al líquido filtrado y se calentó la mezcla a 85°C y se retiró tolueno por destilación a presión reducida. Cuando se había retirado todo el tolueno se añadieron 'j' g de 1,4-dihidroxibenceno (hidroquinona o HQ- un anti-oxidante) para estabilizar el producto resultante.

Se puede retirar opcionalmente el catalizador ácido p-toluenosulfónico (PTSA)
30 por precipitación del producto usando una base adecuada "k" (que puede ser una base débil o una fuerte) en cuyo caso se evita una etapa de lavado acuoso que aumenta el rendimiento del producto altamente hidrófilo. Sin embargo, si no se usa una base el producto simplemente se lavó con una disolución acuosa al 20% de Na₂SO₄.

- En cualquier caso se obtuvo un precursor de polímero de poliéster acrilato que contiene fósforo que se determinó que tenía las siguientes propiedades: el contenido en fósforo de 'l' % p/p; viscosidad Hoppler (H, 60°C) de 'm' mPa.s; color medido siguiendo el método de Gardner de 'n' G; índice de acidez (I_{AC}) de 'o' mg de KOH / g y un índice de hidroxilo (I_{OH}) de 'p' mg de KOH / g.

Se prepararon los Ejemplos 7' a 11' (ejemplos de Segundos Polímeros de la invención) por el Segundo Procedimiento genérico descrito anteriormente con referencia a las Tablas 2 y 3 a continuación.

Tabla 2

Ej	Peso 1 ^{er} Polímero 'a' / g	1 ^{er} Polímero 'b' / Ej	Peso de Tol 'c' / g	Peso de AA 'd' / g	Peso de PTSA.H ₂ O 'e' / g	Peso de MEHQ 'f' / g	Peso de Tol 'g' / g	Peso de MeHQ 'h' / g	Peso de TNPP '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	Ninguno	0,67	2,69
12'	2.000	5'	1.476	2.770	55,4	5,54	370	1,84	1,84

10

Tabla 3

Ej (cont.)	Peso de HQ 'j' / g	Base 'k'	% en peso de P '1' / %	H (60°C) 'm' / mPas	Color 'n' / G	I _{AC} - 'o' mg de KOH / g	IoH - 'p' mg de KOH / g
7'	0,12	Ninguno	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% ac	5,0	NM	NM	8,7	15,7
12'	0,74	Ninguno	5,0	NM	<4	<15	<20

En las Tablas 2 y 3: Tol indica tolueno; AA indica ácido acrílico; PTSA.H₂O indica ácido p-toluenosulfónico monohidratado; MEHQ indica 4-metoxifenol (monometiléter hidroquinona); TNPP indica trisnionilfenilfosfito; HQ indica 1,4-dihidroxibenceno (hidroquinona); HMDA indica 1,6-hexametilenodiamina y NM indica que no se midió la propiedad.

Ejemplo 12'

Preparación alternativa de polímero con estructura del Ejemplo 8 (≡ Segundo Polímero)

Se puede solubilizar un Segundo Polímero de la invención con la misma estructura que en el Ejemplo 8 en la presente memoria, como sigue. A un reactor de doble camisa de 0,5 litros conectado a un baño de aceite y equipado con un agitador se añadieron 100 g de tolueno y 200 g del oligómero de poliéster reactivo que contiene fósforo del Ejemplo 8 (preparado de manera análoga al método genérico descrito anteriormente y en las Tablas 2 y 3, teniendo el polímero 1,63 meq de DOPO / g). Se agitó la mezcla de reacción y se calentó a 30°C. Después se añadieron lentamente a la mezcla de reacción 7,6 g de hidróxido de sodio en disolución en 7,6 g de agua. Cuando se hizo neutro el pH, se añadieron 100 g de agua y se agitó la mezcla de reacción durante 10 minutos. Se decantó la fase acuosa, que contenía el poliéster acrilato soluble en agua. El análisis RMN de ³¹P de la fase acuosa mostró aspecto de un nuevo pico mayor (24,5-23,2 ppm) correspondiendo a la sal sódica fosfínica formada a partir de DOPO hidrolizado).

Ejemplo 13'**Acrilato de poliéster uretano que contiene fósforo (= Segundo Polímero)**

Se preparó un precursor de polímero de acrilato de poliéster uretano que contiene fósforo de la presente invención como sigue. A un recipiente del reactor de doble camisa de un litro, conectado a un baño de aceite y equipado con un agitador, se añadieron 404 g del diol que contiene fósforo (preparado de manera análoga a como se describe en el Ejemplo 1', con un índice de acidez de 108,2 mg de KOH/g), 173,2 g de diisocianato de isoforona (IPDI, por sus siglas en inglés) y 0,76 g de 1,4-dihidroxibenceno (hidroquinona- un anti-oxidante). Se agitó la mezcla de reacción y se calentó a 70°C. Después se añadieron 0,1 g de dilaurato de dibutilestaño (DBTL, $(C_4H_9)_2Sn(OOC_{11}H_{23})_2$) y se agitó la mezcla de reacción hasta que el índice de isocianato fue menor que 1,35 meq/g. Después se añadió 1,6-hexanodiol diacrilato (HDDA) (254 g) para disminuir la viscosidad. Se dejó enfriar la mezcla de reacción hasta 60 °C y una mezcla de acrilato de 2-hidroxi etilo (90,5 g) y se añadió gota a gota dilaurato de dibutilestaño (0,1 g) por un embudo de goteo durante un periodo de 30 minutos. Después de que terminara la reacción exotérmica, se calentó la mezcla de reacción a 90 °C y se agitó hasta que el índice de isocianato fue menor que 0,15%. Después se dejó enfriar la mezcla y se añadió hidroquinona (0,76 g) y TNPP (0,76 g) para estabilizar el producto resultante que fue acrilato de uretano que contiene fósforo con las siguientes propiedades: La viscosidad de Hoppler (H, 60°C) = 9.200 mPa.s y el color se midió siguiendo el método Gardner < 1G y NCO residual <0,15%.

Ejemplos 1-9**Síntesis de poliéster acrilatos de fósforo diluibles en agua**

A un recipiente del reactor de doble camisa de 1 litro (o 1,5 litros para el ej. 5 y 5 litros para el ej. 7 y 8) conectado a un baño de aceite y equipado con un agitador se añadieron 'a' g del poliéster acrilato que contiene fósforo (obtenido a partir de 1^{er} polímero; ej 5') y 'b' g de etanol (o tolueno para el ej. 1, mezcla acetona-etanol para el ej. 2, isopropanol para el ej. 6, 7, 8 y 9). Se agitó la mezcla de reacción y se calentó a 40 °C para disolver el poliéster-acrilato. Se añadieron 'c' g de hidróxido de potasio (KOH) disueltos en 'd' g de agua (o metanol para el ej. 1) a la mezcla de reacción. Después de 2 horas agitando a 40 °C, se añadieron 'e' g de 4-metoxifenol (MeHQ) (para el ej. 2 y 3, también se añadieron 'f' g de agua) y se retiró etanol (o isopropanol, tolueno o acetona) por destilación a presión reducida (burbujeo de aire). Se midió el contenido en agua de la mezcla de reacción por valoración Karl-Fischer y se diluyó la mezcla hasta h % de agua por adición de 'f' g de agua.

Ej.	Peso de 2° Polímero 'a'/g	Peso de etanol, isopropanol, tolueno o acetona 'b'/g	Peso de KOH 'c' / g	Peso de agua o metanol 'd' / g	Peso de MeHQ 'e' /g	Peso de agua 'f' / g	Viscosidad (B, 25°C) 'g' / mPa.s	% en peso de etanol residual o isopropanol	H	T	DA	h
1	100	50 tolueno	6,28	249	0,09	45	NM	NM	s	s	s	30
2	75		3,89	-	0,07	62	NM	NM	s	s	s	40
3	100	100 etanol	7,91	-	0,06	113	NM	NM	s	s	s	40
4	250	250 etanol	22,0	105	0,15	45	2.440	1,02	s	s	s	30
5	600	600 etanol	54,0	306	0,30	107	1.776	NM	s	s	s	30
6	183	183 isopropanol	16,6	94	0,09	28	2.776	NM	s	s	s	30
7	1.770	1.770 isopropanol	160,4	909	0,88	397	1.258	3,20	s	s	s	30
8	2.500	1.346 isopropanol	226,6	1.284	0,48	527	3.800	0,90	s	s	s	30
9	2.318	1.248 isopropanol	210	1.190	0,49	254	3.300	<2	s	s	s	25

H = homogéneo; T = transparente; DA: diluible en agua; (s: sí / n: no); NM: no medido

Ejemplos 10-11 (comparativos)

El procedimiento de partida para los ejemplos comparativos 10 y 11 fue el mismo:

A un recipiente del reactor de doble camisa de 1 litro, conectado a un baño de aceite y equipado con un agitador, se añadieron 'a' g del poliéster acrilato que contiene fósforo (ej 5'; primer polímero) y 'b' g de tolueno. Se agitó la mezcla de reacción y se calentó a 40 °C para disolver el poliéster-acrilato. Se añadieron a la mezcla de reacción 'c' g de hidróxido de potasio (o hidróxido de sodio para el ej.10) disueltos en 'd' g de agua.

10 Ejemplo 10 : ilustra un procedimiento realizado sin disolvente alcohólico

Después de 2 horas agitando a 40 °C, se añadieron 'g' g de 4-metoxifenol (MeHQ) y se retiró tolueno por destilación a presión reducida (burbujeo de aire). Se midió el contenido en agua de la mezcla de reacción por una valoración de Karl-Fischer y se diluyó la mezcla hasta 25 % de agua por adición de 'h' g de agua. El producto no era diluible en agua (no homogéneo y no claro).

El ejemplo 11 ilustra un procedimiento realizado con cantidad catalítica de alcohol en presencia de un agente de transferencia de fase.

Después de 2 horas agitando a 40 °C, el pH era aún 10,32. Se añadieron 'e' g de isopropanol y después de 5 horas de maduración a 40 °C fue el pH = 8,37. Se añadieron 'f' g de cloruro de tetrabutilamonio (TBACl) a la mezcla de reacción (para actuar como catalizador de transferencia de fase) pero después de 1 hora a 40 °C, el pH aún era 8,00. Se añadieron 'g' g de 4-metoxifenol (MeHQ) y se retiró tolueno por destilación (burbujeo de aire). Se midió el contenido en agua de la mezcla de reacción por una valoración de Karl-Fischer y se diluyó la mezcla hasta 25 % de agua por adición de 'h' g de agua. El pH del producto final fue 6,26. El producto no era diluible en agua (no homogéneo y no claro).

Ej.	Peso 2° Polímero 'a' / g	Peso tolueno 'b' / g	Peso KOH o NaOH 'c' / g	Peso agua 'd' / g	Peso isopropanol 'e' / g	Peso TBACl 'f' / g	Peso MeH Q 'g' / g	Peso agua 'h' / g	H	T	DA
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 = homogéneo; T = transparente; DA: diluible en agua; (s: sí / n: no)

Propiedades retardantes de llama

Las propiedades retardantes de llama específicas del polímero diluible en agua de la presente invención se ilustran por las siguientes mediciones:

5 panel de revestimiento de suelos radiante (pr EN ISO 9239-1) : ensayo retardante de llama dedicado a aplicaciones de revestimiento de suelos (ensayo horizontal)

En este ensayo, las realizaciones de retardo de llama se trasladan por el valor de flujo radiante crítico (CRF, por sus siglas en inglés): cuanto mayor es el CRF, mejores son las realizaciones de FR.

10 En los siguientes ejemplos, se confiere retardo de llama así como adhesión por la imprimación cuando la imprimación se basa en el polímero diluible en agua de la presente invención.

La presente invención muestra que es necesario combinar al menos una imprimación, un sellador o varios selladores y una mano de acabado para combinar 15 las 4 propiedades con excelentes resultados: retardo de llama, adhesión en el substrato, resistencia a la abrasión y resistencia a los arañazos. Estos requerimientos se deben satisfacer para aplicaciones de revestimiento de suelos como aplicaciones de parquet.

Los siguientes ejemplos ejemplifican el papel de las tres diferentes capas: La 20 imprimación confiere excelente adhesión en el substrato de MDF-madera y confiere las propiedades de retardo de llama. El sellador y la mano de acabado confieren la resistencia a la abrasión y a los arañazos. El sellador también puede conferir propiedades de retardo de llama (véase el ej 16).

Ejemplo 12

Muestra el Retardo de Llama de una imprimación de FR diluible en agua aplicada sobre un substrato de MDF-madera.

Composición de imprimación FR 1	partes				
2° polímero del ej 9	85				
Irgacure 500	3				
Sistema	imprimación FR 1 g/m ² (seco)	Sellador g/m ²	Mano de acabado g/m ²	Peso total g/m ²	CRF KW/m ²
FR-1	70	0	0	70	7,8
Substrato de MDF-madera no recubierto	0	0	0	0	5,8

- 5 Conclusión: el substrato de MDF-madera recubierto con imprimación FR 1 presenta un CRF significativamente mayor que el substrato de MDF-madera no recubierto y así presenta una inflamabilidad significativamente menor que el substrato de MDF-madera no recubierto.

- 10 El ejemplo 13 muestra el Retardo de Llama de un sistema multicapa basado en una imprimación FR, un sellador y una mano de acabado comparado con un substrato de MDF-madera no recubierto:

El sistema se define como el substrato de MDF-madera recubierto con 3 capas.

Las composiciones de las diferentes capas se describen en la siguiente tabla:

Composición de imprimación FR 2	partes	Comp. Sellador 1	Partes	Comp. Mano de acabado 1	partes
2° polímero del ej 9	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

Composición de imprimación FR 2	partes	Comp. Sellador 1	Partes	Comp. Mano de acabado 1	partes
				Darocure 1173	2
				Syloid 161	8
				Lancowax PP 1362	2
				PA 11	1
Sistema	imprimación FR 2 g/m ²	Sellador 1 g/m ²	Mano de acabado 1 g/m ²	Peso total g/m ²	CRF KW/m ²
FR-2	100	54	8	162	10,6
Substrato de MDF-madera no recubierto	0	0	0	0	6,0

Conclusiones:

Se obtiene un valor de CRF de 10,6 kW/m² con el sistema imprimación FR 2 y está cerca del máximo (11 kW/m² = PVC) en este ensayo. En comparación, el substrato de MDF-madera no recubierto presenta un CRF significativamente menor y así presenta una inflamabilidad significativamente mayor.

Ejemplo 14

El ejemplo que muestra las realizaciones FR de un sistema basado en una imprimación FR, un sellador y una mano de acabado en comparación con realizaciones de FR de un sistema basado en una imprimación FR sólo.

Este ejemplo muestra que el sellador y la mano de acabado no influyen negativamente en las realizaciones FR cuando se aplican sobre la imprimación FR.

Comp. imprimación FR 1	partes	Comp. Sellador 1	partes	Comp. Mano de acabado 1	partes
2° polímero del ej 9	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
				Syloïd 161	8
				Lancowax PP 1362	2
				PA 11	1
Sistema	imprimación FR 1 g/m ²	Sellador 1 g/m ²	Mano de acabado 1 g/m ²	Peso total g/m ²	CRF KW/m ²
FR-3	70	54	8	162	7,8
FR-1	70	0	0	0	8,0

5 Conclusión: el CFR de sistema FR-3 no es sorprendentemente menor que el del sistema FR-1, mientras que el sistema FR-3 está recubierto con 65 g/m² (54 g + 8 g) de un sellador no retardante de llama y una mano de acabado.

Ejemplo 15

Un sistema basado en una imprimación FR, un sellador y una mano de acabado con excelentes realizaciones FR comparado con una imprimación no de FR recubierta con el mismo sellador y mano de acabado.

Comp. imprimación FR 1	partes	Comp. imprimación no FR	partes	Comp. Sellador 1	partes	Comp. Mano de acabado 1	partes
2° polímero del ej 9	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
Sistema	imprimación FR 1 g/m ² seca	imprimación no FR g/m ² seca	Sellador g/m ²	Mano de acabado g/m ²	Peso total g/m ²	CRF KW/m ²	
FR-2	100	0	54	8	162	10,6	
no FR-1	0	16	54	8	78	6,3	

Ejemplo 16

El ejemplo con una imprimación FR, dos selladores diferentes (FR y no FR) y una mano de acabado.

- 5 Este ejemplo muestra que es posible usar la imprimación FR en capas muy finas en combinación con un sellador de FR (hecho según la patente internacional WO 2002/070587. El sellador de FR 1 está basado en un sistema de sólidos al 100 %. La ventaja de este sistema es que casi no se tiene que evaporar agua debido a que la imprimación de FR se usa en una capa muy fina.

Comp. imprimación FR 1	partes	Comp. Sellador 1 de FR	partes	Comp. de Sellador 2	partes	Comp. Mano de acabado 1	partes
2° polímero del ej 9	85	2° polímero del ej 5'	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
		talco	5			BZO	3
		Cristobalita M 6000	5			Darocure 1173	2
		Irg 500	3			Syloid 161	8
						Lancowax PP 1362	2
						PA 11	1
Sistema	Imprimación de FR 1 seca g/m2	Sellador de FR 1 g/m2	Sellador 2 g/m2	Mano de acabado 1 g/m2	Peso total g/m2	CRF KW/m2	
FR-4	11	84	54	8	157	9,65	

Ejemplo 17 (comparativo)

- 5 Las propiedades de retardo de llama de sistema FR-2 se compararon con las de un disolvente a base de revestimiento retardante de llama en el ensayo del panel de Revestimiento de suelos radiante (pr EN ISO 9239-1).

Sistema				Peso total g/m2 seco	CRF KW/m2
FR-2	imprimación 1 FR g/m2 133 (húmeda) 100 (seca)	Sellador 1 g/m2 54	Mano de acabado 1 g/m2 8	162	10,6
FR-5 a base de disolvente	Primera capa de FR a base de disolvente TU 22 (100)+ endurecedor TH 222 (50) 300 g/m ² (húmedo) 125 g/m2 (seco)		Mano de acabado FR a base de disolvente TZ 2200 (100) + TH 22 (50) 150 g/m ² (húmeda) 125 g/m2 (seca)	225	6,2

El sistema FR a base de disolvente es un sistema retardante de llama (50 % de sólidos) a base de disolvente de poliuretano claro. Se aplicó en el substrato de MDF- madera mediante máquina de revestimiento con rodillos siguiendo las instrucciones del fabricante (producto vendido bajo el nombre comercial Sayerlack® de revestimientos Hickson).

Conclusión: el CRF del sistema FR-2 es mayor que el del sistema FR-5 a base de disolvente incluso con un peso total menor aplicado con sistema FR-2.

Se libera disolvente no orgánico con sistema FR-2 comparado con el sistema FR-5 a base de disolvente.

Ejemplo 18

La adhesión de una imprimación de FR diluible en agua según la presente invención

imprimación de FR	Adhesión (tira)
FR-1	100 %

Conclusiones: el polímero (FR-1) diluible en agua se puede usar como imprimación debido a su excelente adhesión sobre el substrato de MDF- madera.

Ensayos de abrasión**Ejemplo 19-24**

5 Los ejemplos que muestran una resistencia a la abrasión mucho mejor de un sistema multicapa basado en imprimación FR según la presente invención que la de un sistema multicapa FR a base de disolvente.

Sistema	Imprimación FR 2 g/m ²	Sellador de FR 1 g/m ²	Sellador 1 g/m ²	Mano de acabado 1 g/m ²	Peso total g/m ²
FR-6	110 (seca)	-	56	8	174

Se hicieron las mediciones de abrasión con el Alimentador de Material Abrasivo (1 kg)

	Ej 19	Ej 20	Ej 21
Formulaciones	FR-6 174 g/m ²	FR-4 157 g/m ²	Comp. del sistema FR a base de disolvente ejemplo FR-5 225 g/m ²
Hum. Rel.	49,1%	55,5 %	38,9 %
Temperatura	21,5°C	19,0	19,4°C
Después de número de ciclos	Pérdida de peso en mg	Pérdida de peso en mg	Pérdida de peso en mg
500 ciclos	40,9	46	143,7
1.000 ciclos	67,3	72	268,0
1.500 ciclos	89,7	94	361,6
2.000 ciclos	107,8	118	446,5
2.500 ciclos	126,7	140	524,0
3.000 ciclos	148,3	160	602,4
3.500 ciclos	167,5	177	685,7
4.000 ciclos	188,5*	192	762,0
4.500 ciclos		210	834,4
5.000 ciclos		230	904,1*

ES 2 358 898 T3

	Ej 19	Ej 20	Ej 21
5.500 ciclos		245	
6.000 ciclos		263	
9.000 ciclos		377	
11.000 ciclos		*	

Se inflaron ruedas cada 500 ciclos y se pulieron cada 10.000 ciclos

* = número de ciclos después del que el substrato se hace visible Conclusiones: FR-6 y FR-4 presentan resultados mucho mejores que FR-5 (ej 21)

Se hicieron mediciones de abrasión con el Taber CS 17 (1 kg)

	Ej 22	Ej 23	Ej 24
Formulaciones	FR-6 174 g/m2	FR-4 157 g/m2	Comp. del sistema FR a base de disolvente ejemplo FR-5 225 g/m2
Hum. Rel.	46,1%	56,5%	38,9 %
Temperatura	21,1°C	19,0°C	19,4°C
Pérdida de peso en mg			
500 ciclos	37,1	44	86,9
1.000 ciclos	60,2	80	150,6
1.500 ciclos	87,1	130	209,2
2.000 ciclos	122,3	184,5	267,5
2.500 ciclos	150*	236	320,1
3.000 ciclos		306	395,4
3.500 ciclos		370	483,0
4.000 ciclos		423*	573,2
4.500 ciclos			673,3
5.000 ciclos			761,9

	Ej 22	Ej 23	Ej 24
5.500 ciclos			855,6
6.000 ciclos			937,7*

Se inflaron ruedas cada 100 ciclos y se pulieron cada 500 ciclos.
* = número de ciclos después de que el substrato se hace visible

Conclusiones: FR-6 y FR-4 presentan resultados mucho mejores que FR-5 (ej 24).

Ejemplo 25

- 5 Preparación y prueba de una formulación curable por UV para aplicación metálica.

Se preparó una formulación curable por UV por combinación de 90 partes de poliéster acrilato de fósforo diluible en agua (como segundo polímero del ejemplo 9), 5 partes de un fotoiniciador (Irgacure™ 500 de Ciba), 5 partes de un amino-acrilato (Ebecryl™ 7100 de Surface Specialties UCB). Se aplicó la formulación UV en HDG (acero galvanizado por inmersión caliente), EZ (acero electrozinc), CRS (acero laminado en frío), HRS (acero laminado en caliente) y paneles de cobre por medio de un aplicador espiral de capas de pintura de 5 - 10 µm y expuesto a radiación UV desde una lámpara de vapor de mercurio de presión media no focalizada de 80 W/cm para obtener una película sin pegajosidad. La adhesión de trama cruzada (ISO 2409), flexibilidad (ensayo de curvado T EN 13523-7), resistencia al impacto (ISO/DIS 6272) y resistencia a la deformación (ISO 1520) en los diferentes substratos fueron buenas en cada caso.

20 Esto muestra que la capa de película presenta buena adhesión en diversos substratos de metal puro o de aleaciones incluso sin activador de la adhesión. Se pueden añadir inhibidores de la corrosión a la formulación para alcanzar los requerimientos deseados de resistencia a la corrosión.

Ejemplo 26 (comparativo)

Solubilidad del poliéster-acrilato que contiene fósforo en agua

25 A un recipiente del reactor de doble camisa de 1 litro conectado a un baño de aceite y equipado con un agitador, se añadieron '100' g del poliéster-acrilato que contiene fósforo (ej 5'; primer polímero) y '100' g de agua. Se agitó la mezcla de reacción y se calentó a 40 °C. El poliéster-acrilato permaneció no soluble después de 24 h.

Esto muestra que no tuvo lugar hidrólisis del poliéster-acrilato que contiene fósforo con agua sola. El poliéster-acrilato que contiene fósforo no es soluble en agua.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar un precursor de polímero que contiene fósforo, diluible en agua, precursor de polímero que es un poliéster curable por radiación, procedimiento que comprende las etapas de:

- 5 (a) proporcionar un poliéster que comprende enlaces éster fosfinato (P-O-C) e
(b) hidrolizar al menos parte de dichos enlaces éster fosfinato (P-O-C).

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en que al menos parte de dichos enlaces éster fosfinato (P-O-C) se hidroliza de manera selectiva sin que se hidrolice la cadena principal de poliéster del precursor de polímero.

- 10 3. Un procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en que al menos parte de dichos enlaces éster fosfinato (P-O-C) se hidroliza en presencia de un disolvente alcohólico.

4. Un procedimiento según la reivindicación 3, en que el disolvente alcohólico se selecciona de alcoholes C₁₋₆ lineales, ramificados o cíclicos, saturados o
15 insaturados y en particular del grupo que consiste en metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol y terc-butanol.

5. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en que al menos parte de dichos enlaces éster fosfinato (P-O-C) se hidroliza en presencia de una base, preferiblemente una base inorgánica fuerte.

- 20 6. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en que el poliéster comprende al menos dos grupos (met)acrilato.

7. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en que el precursor de polímero es un poliéster curable por radiación, comprendiendo el procedimiento las etapas de:

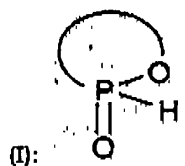
- 25 (a) mezclar junto:
(i) un compuesto que contiene al menos un grupo insaturado hidrocarbídénicamente y una pluralidad de grupos carboniloxi;

(ii) opcionalmente un compuesto con una pluralidad de grupos carboniloxi y opcionalmente sin grupos insaturados hidrocarbídénicamente;

- 30 (iii) un poliol y

(iv) un compuesto que contiene oxifósforo (componente (iv)) en que el átomo de fósforo presenta al menos un enlace P-C y al menos un resto P-O-C que son resistentes a la hidrólisis o transesterificación en las condiciones de reacción en las etapas (b) y (c); comprendiendo dicho componente (iv) un compuesto de fórmula (I)

- 35 y/o isómeros, sales y mezclas de los mismos, eficaces:



donde, en la fórmula (I): el átomo de fósforo está sustituido con al menos un átomo de carbono para formar al menos un enlace P-C: el enlace P-O forma parte de un organoanillo, estando el anillo opcionalmente sustituido con uno o más organogrupos y/u opcionalmente condensado a otro u otros más organoanillos;

5 (b) iniciar la polimerización de la mezcla para formar un oligómero de poliéster que contiene fósforo ("Primer Polímero") (terminado en hidroxilo y/o carboxilo),

(c) hacer reaccionar el Primer Polímero con al menos un agente acrilante para formar un precursor de polímero curable por radiación ("Segundo Polímero"),

10 (d) hidrolizar al menos parte de los enlaces éster fosfinato (P-O-C) en el Segundo Polímero.

8. Un procedimiento según la reivindicación 7, en que el componente (IV) comprende un compuesto de fórmula II donde $R^1 R^2 R^3P=O$ en la fórmula (II): al menos R^1 y R^2 representan independientemente organo-grupo C_{1-20} sustituido por uno o más grupos hidroxilo y/o carboxilo; R^3 representa H u organo-grupo C_{1-20} opcionalmente sustituido;

9. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en que dichos enlaces éster fosfinato (P-O-C) están en la o las cadenas laterales del poliéster y el átomo de fósforo de dichos enlaces éster fosfinato (P-O-C) forma parte de la cadena principal de dicho poliéster o está unido directa o indirectamente a la cadena principal de dicho poliéster por un enlace que no es dicho enlace éster fosfinato (P-O-C).

10. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en que el poliéster comprende restos 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-óxido.

25 11. Un precursor de polímero curable por radiación que contiene fósforo, soluble en agua, que contiene enlaces éster fosfinato hidrolizados obtenibles a partir del procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

30 12. Una composición retardante de llama que comprende un precursor de polímero según la reivindicación 11.

13. Un revestimiento retardante de llama que comprende una capa retardante de llama sobre un sustrato (capa (1)), capa que se puede obtener por curado de una composición según la reivindicación 12.

5 14. Un revestimiento retardante de llama según la reivindicación 13, que comprende al menos otra capa (capa (2)) sobre el revestimiento retardante de llama, conteniendo esa otra capa opcionalmente subcapas (2a, 2b...)

15. Un revestimiento retardante de llama según la reivindicación 14, en que al menos la capa (2) es transparente.

10 16. Un revestimiento retardante de llama según la reivindicación 14 ó 15, en que la capa (2) imparte resistencia a la abrasión al revestimiento.

17. Un revestimiento retardante de llama según una de las reivindicaciones 14 a 16, en que la capa (2) contiene al menos una subcapa retardante de llama.

18. Uso de precursor de polímero según la reivindicación 11 para preparar una composición retardante de llama.

15 19. Uso de una composición retardante de llama según la reivindicación 12 para revestimiento de un sustrato.

20. Un sustrato al menos parte del cual se recubre con un revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13-17.

20 21. Un sustrato recubierto según la reivindicación 20, sustrato que comprende madera, textil, fibra, metal o plásticos.