



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109929098 B

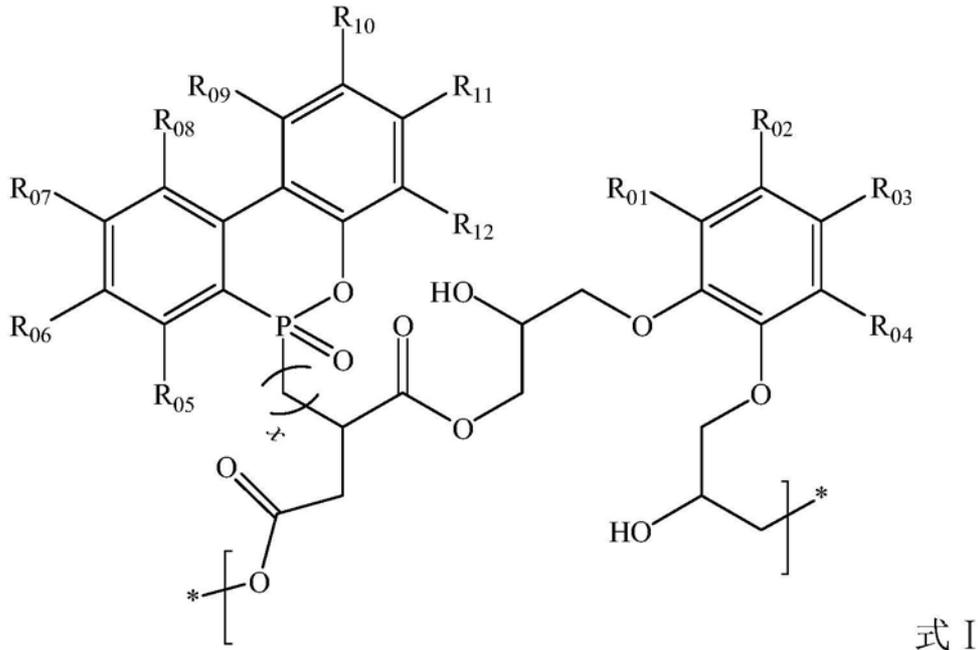
(45) 授权公告日 2021.03.02

(21) 申请号 201910160148.4 *C09J 167/00* (2006.01)
(22) 申请日 2019.03.04 *C09J 7/38* (2018.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号 (56) 对比文件
申请公布号 CN 109929098 A US 2010/0184670 A1, 2010.07.22
(43) 申请公布日 2019.06.25 CN 101962431 A, 2011.02.02
(73) 专利权人 闽江学院 审查员 谢松
地址 350108 福建省福州市闽侯县上街镇
溪源宫路200号
(72) 发明人 夏建荣 林棋 郑国才 薛涵与
林珍珍
(74) 专利代理机构 北京元周律知识产权代理有
限公司 11540
代理人 王惠
(51) Int. Cl.
C08G 63/692 (2006.01) 权利要求书4页 说明书13页 附图2页

(54) 发明名称
一种聚合物及其制备方法以及漆酚基含磷
阻燃压敏胶

(57) 摘要
本申请公开了一种聚合物及其制备方法以
及漆酚基含磷阻燃压敏胶。本申请所提供的聚合
物,所述聚合物的结构式中包括具有如式I所示
的结构单元。本申请通过将该聚合物制备为漆酚
基含磷阻燃压敏胶,在压敏胶材料网络中引入磷
元素,使其制备得到的压敏胶具有优异的阻燃性
能、粘接性能。本申请所提供的聚合物的制备方
法,该方法操作简单,原料来源广泛;可以获得性
能优异的压敏胶。

1. 一种聚合物,其特征在于,所述聚合物的结构式中包括具有如式I所示的结构单元:



其中,R₀₁选自直链C₁₅烷基中的一种;

R₀₂,R₀₃,R₀₄独立地选自氢、烷基中的一种;

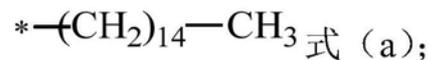
R₀₅,R₀₆,R₀₇,R₀₈,R₀₉,R₁₀,R₁₁,R₁₂独立地选自氢、C₁~C₄烷基中的一种;

x为整数,x的取值为0或1;

所述聚合物的数均分子量为3000~200000Da。

2. 根据权利要求1所述的聚合物,其特征在于,R₀₁选自直链C₁₅烷基、直链C₁₅烯基中的一种。

3. 根据权利要求1所述的聚合物,其特征在于,所述R₀₁选自具有式(a)所述结构式的基团、具有式(b)所示结构式的基团、具有式(c)所示结构式的基团、具有式(d)所示结构式的基团中的一种:



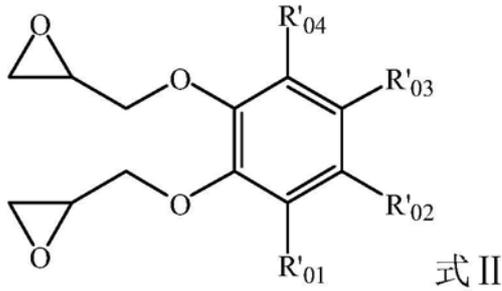
4. 根据权利要求1至3任一项所述的聚合物,其特征在于,式I中,R₀₂,R₀₃,R₀₄,R₀₅,R₀₆,R₀₇,R₀₈,R₀₉,R₁₀,R₁₁,R₁₂均为氢。

5. 权利要求1所述聚合物的制备方法,其特征在于,至少包括以下步骤:

将漆酚基双缩水甘油醚类化合物与双羧基含磷化合物发生反应,获得所述聚合物;

所述漆酚基双缩水甘油醚类化合物与所述双羧基含磷化合物摩尔量比 z 的范围为:2:1
 $> z > 1:2$;

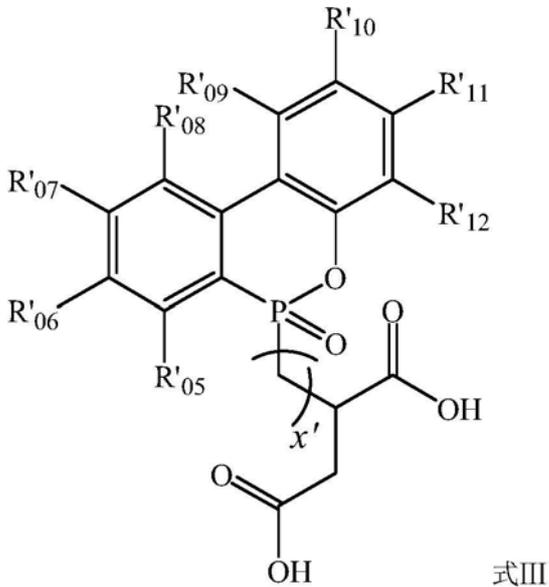
所述漆酚基双缩水甘油醚类化合物选自具有式II所示结构式的化合物中的至少一种:



其中, R'_{01} 选自直链 C_{15} 烷基中的一种;

$R'_{02}, R'_{03}, R'_{04}$ 独立地选自氢、烷基中的一种;

所述双羧基含磷化合物选自具有式III所示结构式的化合物中的至少一种:

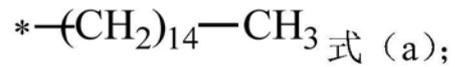


其中, $R'_{05}, R'_{06}, R'_{07}, R'_{08}, R'_{09}, R'_{10}, R'_{11}, R'_{12}$ 独立地选氢、 $C_1 \sim C_4$ 烷基中的一种;

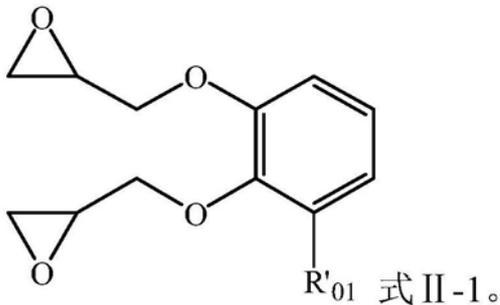
x' 为整数, x' 的取值为0或1。

6. 根据权利要求5所述的制备方法, 其特征在于, R'_{01} 选自直链 C_{15} 烷基、直链 C_{15} 烯基中的一种。

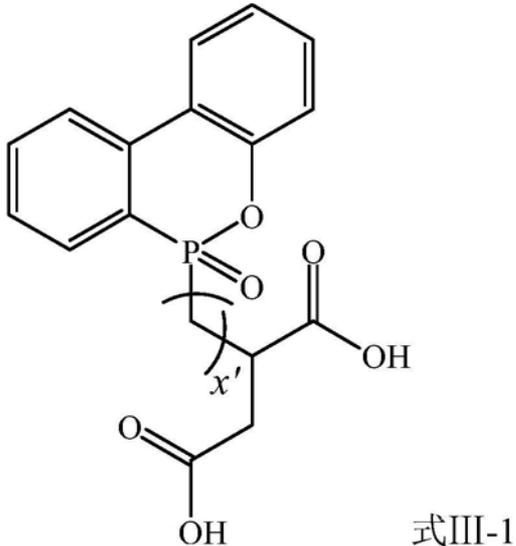
7. 根据权利要求5所述的制备方法, 其特征在于, R'_{01} 选自具有式(a)所示结构式的基团、具有式(b)所示结构式的基团、具有式(c)所示结构式的基团、具有式(d)所示结构式的基团中的一种:



8. 根据权利要求5~7任一项所述的制备方法,其特征在于,所述漆酚基双缩水甘油醚类化合物选自具有式II-1所示结构式的化合物中的至少一种:



9. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述双羧基含磷化合物选自具有式III-1所示结构式的化合物中的至少一种:



其中, x' 为0或者1。

10. 根据权利要求5或9所述的制备方法,其特征在于,所述双羧基含磷化合物采用包括以下步骤的方法得到:

将不饱和二元羧酸与含P-H键化合物发生反应,获得所述双羧基含磷化合物;

所述不饱和二元羧酸包括衣康酸、马来酸中的至少一种;

所述含P-H键化合物为9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物。

11. 根据权利要求10所述的制备方法,其特征在于,

所述反应条件为:反应温度100~150℃,反应时间2~20h;

所述不饱和二元羧酸与所述含P-H键化合物的摩尔比为0.5~2:1。

12. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,将所述漆酚基双缩水甘油醚类化合物和所述双羧基含磷化合物在溶液中进行反应,获得所述聚合物;

反应条件为:反应温度60~150℃、反应时间2~30h;

所述溶液中的溶剂包括二甲苯、DMF、DMSO、DMAC、NMP中的至少一种。

13. 根据权利要求12所述的制备方法,其特征在于,反应条件为:反应温度90~150℃、反应时间2~25h。

14. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述漆酚基双缩水甘油醚类化合物与所述双羧基含磷化合物的摩尔量比 z 为1:1。

15. 一种漆酚基含磷阻燃压敏胶,其特征在于,含有权利要求1至4任一项所述的聚合物、根据权利要求5至14任一项制备方法得到的聚合物中的至少一种。

16. 权利要求15所述的漆酚基含磷阻燃压敏胶在飞机领域、船舶领域、电器领域、膏药贴领域、便签领域、胶带领域中的应用。

一种聚合物及其制备方法以及漆酚基含磷阻燃压敏胶

技术领域

[0001] 本申请涉及一种聚合物及其制备方法以及漆酚基含磷阻燃压敏胶,属于化工材料领域。

背景技术

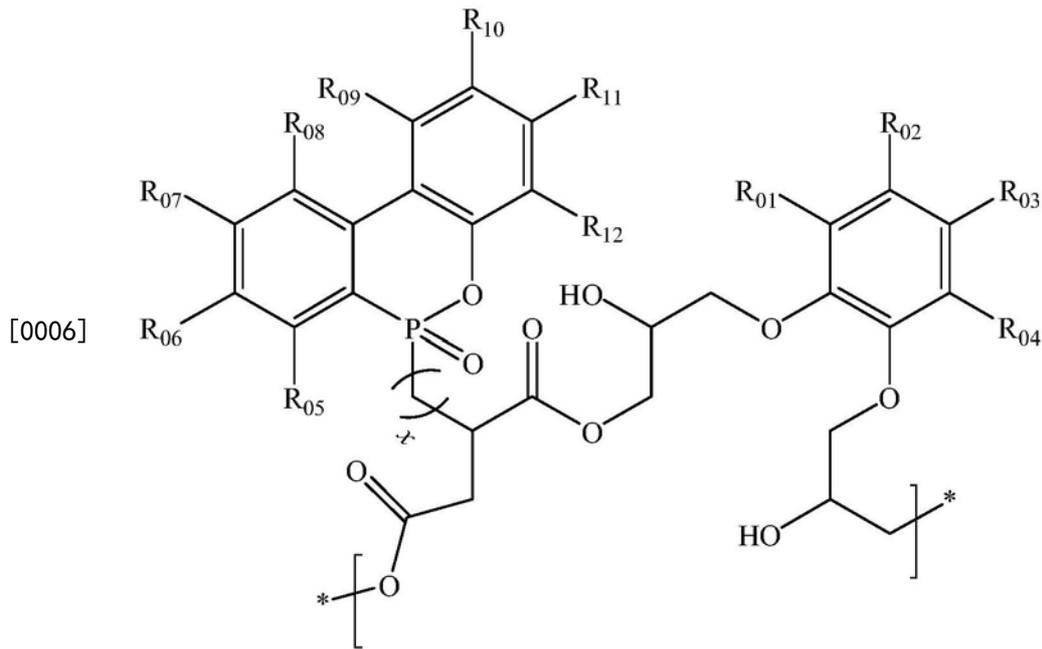
[0002] 压敏胶的使用遍布人们生活的各个领域,如标签、包装、表面保护膜、书籍装订、胶带等。丙烯酸酯压敏胶以其优秀的压敏性能,抗老化及耐溶剂性能强,近年来在压敏胶行业中发展最快的。目前丙烯酸酯压敏胶的产量已经占据整个压敏胶领域产量的90%以上,丙烯酸酯压敏胶的发展,极大的方便了人们的生活。由于丙烯酸酯材料在结构上具有易燃烧的碳氢链段,遇火时容易燃烧且难自熄,燃烧时产生大量的烟尘和有毒气体,给灭火带来困难的同时也会危害到人体健康及环境安全。因此,要想使丙烯酸酯材料应用更加广泛,就必须根据材料的要求加入合适组份和剂量的阻燃添加剂。中国专利CN103865449A公开了一种添加型无卤阻燃压敏胶黏剂该胶黏剂涂覆于PET等基材上,阻燃效果能达到V-0等级,此产品通过欧盟ROHS机构环境检测,符合欧盟ROHS标准。然而,添加型阻燃剂对力学性能影响较明显,与丙烯酸酯材料混合性能不佳,阻燃剂容易析出。中国专利CN105254866B公开了一种端羧基含磷共聚酯,其与可再生资源环氧植物油形成的无卤阻燃压敏胶不仅保持生物基的基本特性和良好的粘接力,同时具有优良的无卤阻燃性能。

[0003] 综上,通过在丙烯酸酯压敏胶材料中引入反应型含磷阻燃剂,能够增加材料中的磷含量,从而提高材料的阻燃性能。然而,迄今为止在阻燃压敏胶材料制备领域中尚未提供对如何制备漆酚基含磷阻燃压敏胶问题的任何解决方案或至少令人满意的解决方案。

发明内容

[0004] 根据本申请的一个方面,提供了一种聚合物,由该聚合物制备为阻燃压敏胶。在压敏胶材料网络中引入磷元素,使其制备得到的压敏胶具有优异的阻燃性能、粘接性能。

[0005] 本申请提供的一种聚合物,所述聚合物的结构式中包括具有如式I所示的结构单元:



式 I

[0007] 其中, R_{01} 包括直链 C_{15} 烷基中的一种;

[0008] R_{02}, R_{03}, R_{04} 独立地选自氢、烷基中的一种;

[0009] $R_{05}, R_{06}, R_{07}, R_{08}, R_{09}, R_{10}, R_{11}, R_{12}$ 独立地选自氢、 $C_1 \sim C_4$ 烷基中的一种;

[0010] x 为整数, x 的取值范围 $0 \leq x \leq 6$;

[0011] 所述漆酚基含磷阻燃压敏胶的数均分子量为 $3000 \sim 200000$ Da。

[0012] 优选地, 所述聚合物的结构式由具有式 I 所示的结构单元组成。

[0013] 可选地, R_{01} 选自直链 C_{15} 烷基、直链 C_{15} 烯基中的一种。

[0014] 在本申请中, 直链 C_{15} 烷基是指由 15 个碳原子所形成的直链状的烷基。该烷基可以为烷基, 或者也可以为烯基。本申请中, 直链 C_{15} 烯基中所含有的烯基官能团的数量可以为 1 个、或者也可以为 2 个, 或者还可以为 3 个。

[0015] 可选地, 所述 R_{01} 选自具有式 (a) 所述结构式的基团、具有式 (b) 所示结构式的基团、具有式 (c) 所示结构式的基团、具有式 (d) 所示结构式的基团中的一种:

[0016] $*(CH_2)_{14}-CH_3$ 式 (a);

[0017] $*(CH_2)_7-CH=CH(CH_2)_5-CH_3$ 式 (b);

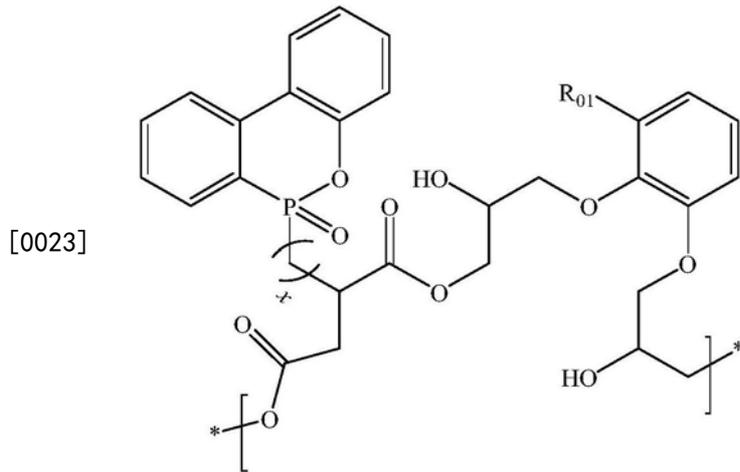
[0018] $*(CH_2)_7-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_2-CH_3$ 式 (c);

[0019] $*(CH_2)_7-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH=CH-CH_3$ 式 (d)。

[0020] 优选地, R_{02}, R_{03}, R_{04} 独立地选自氢、甲基中的一种; $R_{05}, R_{06}, R_{07}, R_{08}, R_{09}, R_{10}, R_{11}, R_{12}$ 独立地选自氢、甲基中的一种。

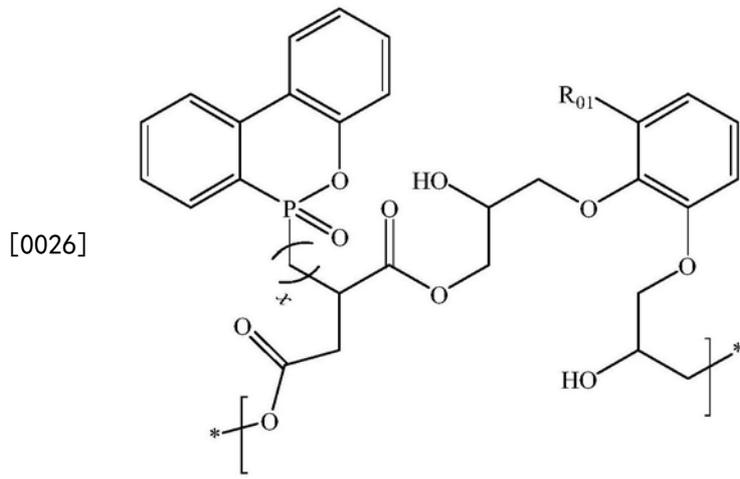
[0021] 优选地, 式 I 中, $R_{02}, R_{03}, R_{04}, R_{05}, R_{06}, R_{07}, R_{08}, R_{09}, R_{10}, R_{11}, R_{12}$ 均为氢; $x = 0$ 或 1。

[0022] 具体地, 所述聚合物的结构式包括具有式 I-1 所示结构单元:



[0024] x为0或者1。

[0025] 在一个具体的示例中,所述聚合物的结构式包括具有式I-1所示结构单元:



[0027] 其中,所述R₀₁选自具有式(a)所述结构式的基团、具有式(b)所示结构式的基团、具有式(c)所示结构式的基团、具有式(d)所示结构式的基团中的一种:

[0028] $*-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_3$ 式(a);

[0029] $*-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$ 式(b);

[0030] $*-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$ 式(c);

[0031] $*-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ 式(d);

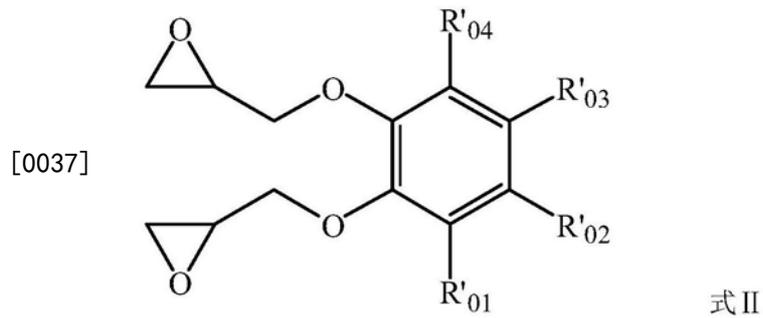
[0032] x为0或者1。

[0033] 根据本申请的另一方面,还提供了上述任一项所述聚合物的制备方法,至少包括以下步骤:

[0034] 通过漆酚基双缩水甘油醚类化合物与双羧基含磷化合物发生反应,获得所述聚合物;

[0035] 所述漆酚基双缩水甘油醚类化合物与所述双羧基含磷化合物摩尔量比z的范围为:2:1>z>1:2。

[0036] 可选地,所述漆酚基双缩水甘油醚类化合物选自具有式 II 所示结构式的化合物中的至少一种:



[0038] 其中, R'_{01} 选自直链 C_{15} 烷基中的一种; R'_{02} , R'_{03} , R'_{04} 独立地选自氢、烷基中的一种。

[0039] 可选地, R'_{01} 选自直链 C_{15} 烷基、直链 C_{15} 烯基中的一种。

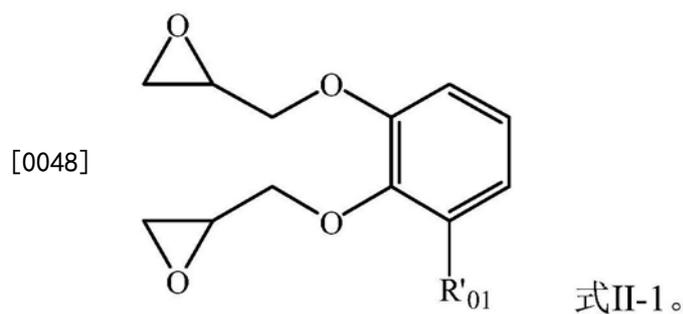
[0040] 可选地, R'_{01} 选自具有式 (a) 所述结构式的基团、具有式 (b) 所示结构式的基团、具有式 (c) 所示结构式的基团、具有式 (d) 所示结构式的基团中的一种:



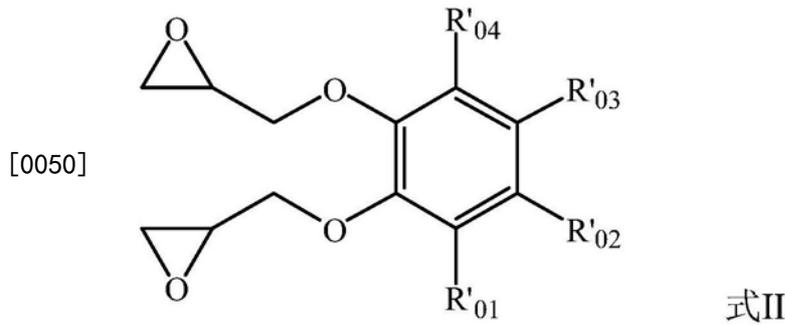
[0045] 可选地, R'_{02} , R'_{03} , R'_{04} 独立地选自氢、甲基中的一种。

[0046] 可选地, R'_{02} , R'_{03} , R'_{04} 独立地选自氢。

[0047] 可选地,所述漆酚基双缩水甘油醚类化合物选自具有式 II-1 所示结构式的化合物中的至少一种:



[0049] 在一个具体的示例中,所述漆酚基双缩水甘油醚类化合物选自具有式 II 所示结构式的化合物中的至少一种:



[0051] 其中, R'01选自具有式(a)所述结构式的基团、具有式(b)所示结构式的基团、具有式(c)所示结构式的基团、具有式(d)所示结构式的基团中的一种:

[0052] *-(CH₂)₁₄-CH₃ 式(a);

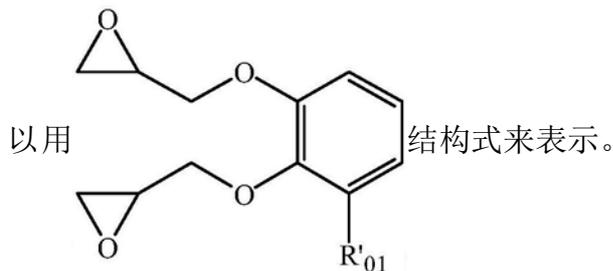
[0053] *-(CH₂)₇-CH=CH(CH₂)₅-CH₃ 式(b);

[0054] *-(CH₂)₇-CH=CH-CH₂-CH=CH-(CH₂)₂-CH₃ 式(c);

[0055] *-(CH₂)₇-CH=CH-CH₂-CH=CH-CH=CH-CH₃ 式(d);

[0056] R'02, R'03, R'04独立地选自氢。

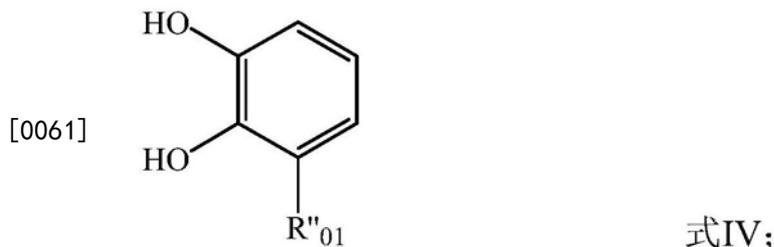
[0057] 在该示例中, R'02, R'03, R'04独立地选自氢, 所述漆酚基双缩水甘油醚类化合物可



[0058] 在本申请中, 本领域技术人员可以根据实际需要, 选择合适的方法制备漆酚基双缩水甘油醚类化合物。优选地:

[0059] 如式II-1所示的漆酚基双缩水甘油醚类化合物的制备方法, 至少包括以下步骤:

[0060] 在装有搅拌器、回流冷凝管、温度计、滴液漏斗的四口烧瓶加入漆酚和环氧氯丙烷, 加热到50~60℃, 在搅拌下逐滴滴加催化剂a, 滴加完毕后, 升温至60~70℃, 并恒温反应1~8小时, 得到含有漆酚双缩水甘油醚的混合物。往含有漆酚双缩水甘油醚的混合物中加入有机溶剂和水洗涤, 静置分层, 除去水层无机物, 反复洗涤, 减压蒸馏, 得到结构式如式II-1所示的漆酚基双缩水甘油醚类化合物。其中, 漆酚选自具有式IV所示化合物中的至少一种:



[0062] 其中, R''01包括具有式(a)所述结构式的基团、具有式(b)所示结构式的基团、具有

式(c)所示结构式的基团、具有式(d)所示结构式的基团中的一种:

[0063] $*-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_3$ 式(a);

[0064] $*-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$ 式(b);

[0065] $*-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$ 式(c);

[0066] $*-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ 式(d)。

[0067] 所述漆酚是经二甲苯、丙酮或乙醇从天然生漆中提取得到的;所述天然生漆选自安康漆、平利漆、城口漆、毛坝漆、秦岭漆或者其他生漆中的至少一种。

[0068] 所述催化剂a选自含有碱金属的氢氧化物的溶液中的至少一种。

[0069] 优选地,碱金属的氢氧化物选自氢氧化钠、氢氧化钾中的至少一种。

[0070] 优选地,所述含有碱金属的氢氧化物溶液的摩尔浓度为5~15mol/L;更优选地,所述含有碱金属的氢氧化物溶液的摩尔浓度为10mol/L。

[0071] 可选地,所述结构式如式IV所示的漆酚与催化剂a的摩尔量比为1:1~4;优选地,所述结构式如式IV所示的漆酚与催化剂a的摩尔量比为1:1.5~3;更优选地,所述结构式如式IV所示的漆酚与催化剂a的摩尔量比为1:2。

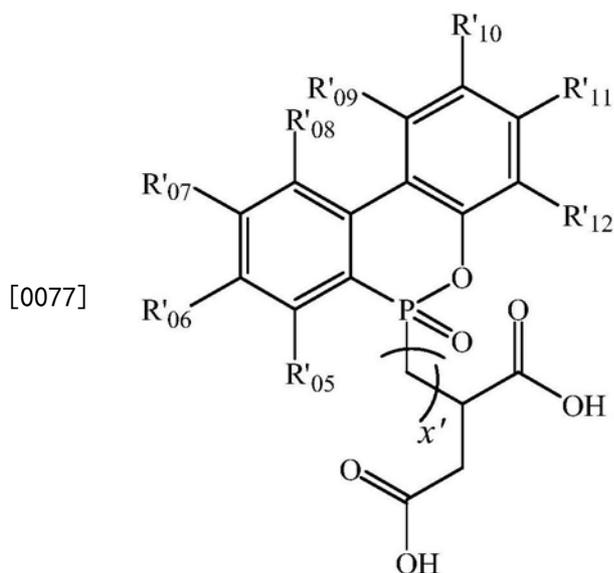
[0072] 可选地,所述逐滴滴加催化剂a的条件为40~60℃滴加1~3小时;优选地,所述逐滴滴加催化剂a的条件为50~60℃滴加2小时。

[0073] 可选地,所述有机溶剂选自乙酸乙酯、二甲苯、甲苯、四氢呋喃、二氧六环中的至少一种。

[0074] 可选地,含有漆酚双缩水干油醚的混合物与有机溶剂的质量比为1:0.2~5;优选地,含有漆酚双缩水干油醚的混合物与有机溶剂的质量比为1:0.5~2;更优选地,含有漆酚双缩水干油醚的混合物与有机溶剂的质量比为1:1。

[0075] 可选地,含有漆酚双缩水干油醚的混合物与水的质量比为1:0.2~5;优选地,含有漆酚双缩水干油醚的混合物与水的质量比为1:0.5~2;更优选地,含有漆酚双缩水干油醚的混合物与水的质量比为1:1。

[0076] 可选地,所述双羧基含磷化合物选自具有式III所示结构式的化合物中的至少一种:

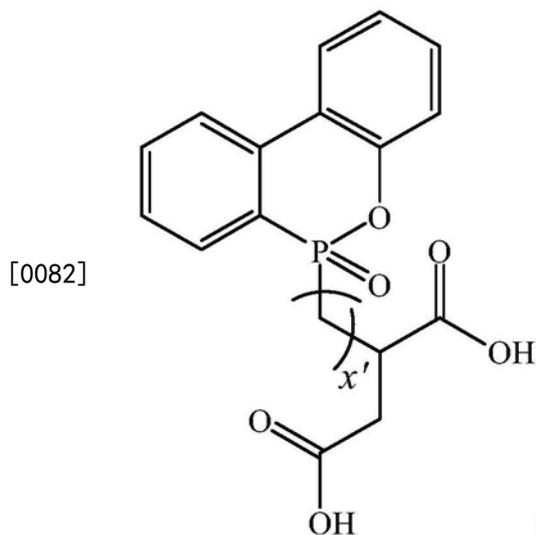


[0078] 其中, $R'_{05}, R'_{06}, R'_{07}, R'_{08}, R'_{09}, R'_{10}, R'_{11}, R'_{12}$ 独立地选氢、 $C_1 \sim C_4$ 烷基中的一种; x' 为整数, x' 的取值范围 $0 \leq x' \leq 6$ 。

[0079] 可选地, $R'_{05}, R'_{06}, R'_{07}, R'_{08}, R'_{09}, R'_{10}, R'_{11}, R'_{12}$ 独立地选氢、甲基中的一种。

[0080] 可选地, $R'_{05}, R'_{06}, R'_{07}, R'_{08}, R'_{09}, R'_{10}, R'_{11}, R'_{12}$ 独立地选氢。

[0081] 可选地, 所述双羧基含磷化合物选自具有式 III-1 所示结构式的化合物中的至少一种:



[0083] 其中, x' 为 0 或者 1。

[0084] 可选地, 所述双羧基含磷化合物采用包括以下步骤的方法得到:

[0085] 将不饱和二元羧酸与含 P-H 键化合物发生反应, 获得所述双羧基含磷化合物。

[0086] 可选地, 所述不饱和二元羧酸包括衣康酸、马来酸中的至少一种;

[0087] 所述含 P-H 键化合物包括 9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物、亚磷酸二甲酯中的至少一种;

[0088] 所述反应的条件为: 反应温度 $100 \sim 150^\circ\text{C}$, 反应时间 $2 \sim 20\text{h}$ 。

[0089] 所述不饱和二元羧酸与所述含 P-H 键化合物的摩尔比为 $0.5 \sim 2:1$ 。

[0090] 具体地, 在装有机械搅拌器、非活性气体入口和球形冷凝管的三口瓶中, 在非活性

气体保护氛围下,加入含P-H键化合物的溶液,搅拌,加热至含P-H键的化合物全部溶解后,加热温度为100~150℃,分批加入不饱和二元羧酸,回流反应2~5小时后,趁热过滤反应液,收取固体产物,并将其用丙酮洗涤三次。在120℃条件下真空干燥12小时,即得双羧基含磷化合物。

[0091] 其中,非活性气体选自氮气、惰性气体中的至少一种。例如,非活性气体选自氮气、氦气、氖气、氩气中的至少一种。

[0092] 含P-H键化合物的溶液中的溶剂选自二甲苯、THF、DMF、DMSO、DMAC、NMP中的至少一种。

[0093] 可选地,将含有所述漆酚基双缩水甘油醚类化合物和所述双羧基含磷化合物在溶液中进行反应,获得所述聚合物;

[0094] 反应条件:反应温度60~150℃、反应时间2~30h;

[0095] 所述溶液中的溶剂包括二甲苯、DMF、DMSO、DMAC、NMP中的至少一种。

[0096] 优选地,反应的条件:反应温度90~150℃、反应时间2~25h。

[0097] 在生成聚合物反应中,反应温度的上限选自90℃、100℃、130℃、150℃;反应温度的下限选自60℃、90℃、100℃、130℃。

[0098] 在生成聚合物反应中,反应时间的上限选自5h、20h、25h、30h;反应时间的下限选自2h、5h、20h、25h。

[0099] 优选地,所述漆酚基双缩水甘油醚类化合物与所述双羧基含磷化合物摩尔量比 z 为1:1。

[0100] 作为一种优选的实施方式,所述制备方法至少包含以下步骤:将漆酚基双缩水甘油醚类化合物与双羧基含磷化合物按摩尔量比1:1溶于二甲苯中,加热反应制备得到聚合物。

[0101] 本申请还提供了一种漆酚基含磷阻燃压敏胶,含有上述任一项所述的聚合物、根据上述任一项制备方法得到的聚合物中的至少一种。

[0102] 可选地,所述漆酚基含磷阻燃压敏胶在飞机领域、船舶领域、电器领域、膏药贴领域、便签领域、胶带领域中的应用。

[0103] 本申请中,“烃基”是指由烃类化合物分子上失去任意一个氢原子形成的基团。

[0104] 本申请中,“烯基”是指由含有至少一个C=C的烃类化合物分子上失去任意一个氢原子形成的基团。

[0105] 在本申请中,“烷基”是指烷烃化合物分子上失去任意一个氢原子形成的基团。烷烃化合物包括环烷烃、直链烷烃、支链烷烃。

[0106] C_{15} 、 $C_1\sim C_4$ 中的下标均表示基团所包含的碳原子数。比如, $C_1\sim C_4$ 烷基表示碳原子数为1~4的烷基, C_{15} 烷基表示碳原子数为15的烷基。

[0107] 本申请中,THF表示无水四氢呋喃、DMF表示二甲基甲酰胺、DMSO表示二甲基亚砜、DMAC表示二甲基乙酰胺、NMP表示N-甲基吡咯烷酮。

[0108] 本申请能产生的有益效果包括:

[0109] 1) 本申请所提供的漆酚基含磷阻燃压敏胶,在压敏胶材料网络中引入磷元素,使其制备得到的压敏胶具有优异的阻燃性能、粘接性能。

[0110] 2) 本申请所提供的漆酚基含磷阻燃压敏胶的制备方法,该方法操作简单,原料来

源广泛;可以获得性能优异的压敏胶。

附图说明

[0111] 图1为本申请实施例1中漆酚基双缩水甘油醚类化合物的核磁氢谱图。

[0112] 图2为本申请实施例1中双羧基含磷化合物的核磁氢谱图。

[0113] 图3为本申请实施例1中聚合物D1的核磁磷谱图。

[0114] 图4为本申请实施例1中聚合物D1的红外光谱图。

具体实施方式

[0115] 下面结合实施例详述本申请,但本申请并不局限于这些实施例。

[0116] 如无特别说明,实施例中所采用的原料均来自商业购买,未经处理直接使用;实施例中所采用的仪器设备均采用厂家推荐参数。

[0117] 本申请的实施例中分析仪器如下:

[0118] 利用AVANCE III HD (Bruker-BioSpin) 核磁共振谱仪进行对实施例中所得产品进行¹H-NMR和³¹P-NMR表征。磷谱表征条件为氢去耦,预延期D1=10秒,扫描次数大于16次,溶剂CDCl₃。

[0119] 利用Bruker VERTEX70红外光谱仪进行红外光谱测试。

[0120] 本申请中,9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物简写为DOPO。

[0121] 实施例1聚合物D1的制备

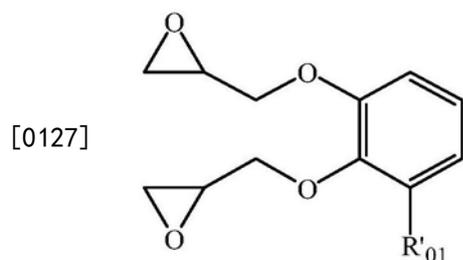
[0122] a1漆酚基双缩水甘油醚类化合物的合成与表征

[0123] 在装有搅拌器、回流冷凝管、温度计、滴液漏斗的四口烧瓶加入0.3mol的漆酚和0.6mol的环氧氯丙烷,加热升温至55℃,在搅拌下逐滴滴加60ml的10mol/L的NaOH溶液1.5小时,滴加完毕后,升温至65℃,并恒温反应5小时,得到含有漆酚双缩水甘油醚、水、氯化钠的混合物。向含有漆酚双缩水甘油醚、水、氯化钠的混合物中加入二甲苯和水洗涤,静置过夜分层,除去水层无机物,反复洗涤,减压蒸馏,得漆酚基双缩水甘油醚类化合物,记作r1-1[#]。

[0124] 对漆酚基双缩水甘油醚类化合物r1-1[#]进行核磁分析,核磁数据为:¹H NMR/ppm (CDCl₃,MHz): δ =6.90-6.65 (3H), 5.7-4.7 (6H), 3.75-4.25 (4H), 3.70-3.50 (2H), 3.50-2.50 (10H), 1.80-1.15 (12H), 0.9-0.8 (3H);

[0125] 其核磁共振谱氢谱图如图1所示;

[0126] 表征结果显示:r1-1[#]的结构式为



[0128] R'01为具有式(a)所述结构式的基团、具有式(b)所示结构式的基团、具有式(c)所示结构式的基团和具有式(d)所示结构式的基团中的一种;

- [0129] $*(\text{CH}_2)_{14}\text{—CH}_3$ 式 (a);
- [0130] $*(\text{CH}_2)_7\text{—CH=CH}(\text{CH}_2)_5\text{—CH}_3$ 式 (b);
- [0131] $*(\text{CH}_2)_7\text{—CH=CH—CH}_2\text{—CH=CH—}(\text{CH}_2)_2\text{—CH}_3$ 式 (c);
- [0132] $*(\text{CH}_2)_7\text{—CH=CH—CH}_2\text{—CH=CH—CH=CH—CH}_3$ 式 (d)。

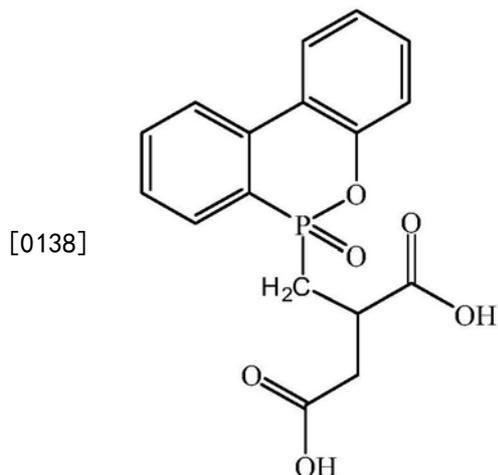
[0133] b1双羧基含磷化合物的合成与表征

[0134] 在装有机械搅拌器、氮气入口和球形冷凝管的三口瓶中,加入0.4molDOP0和200ml二甲苯,搅拌,加热至150℃,待DOP0全部溶解后,分批加入0.4mol衣康酸,反应2小时后,趁热过滤反应液,收取固体产物,并将其用丙酮洗涤三次。然后,在120℃条件下真空干燥12小时,得到白色固体产物,即双羧基含磷化合物,记作r1-2[#]。

[0135] 对双羧基含磷化合物进行核磁分析,核磁数据为:¹H NMR/ppm (CDCl₃, MHz) : δ = 12.5 (2H) , 8.4-7.2 (8H) , 3.2-2.2 (5H) ;

[0136] 核磁共振谱氢谱图如图2所示;

[0137] 表征结果显示:r1-2[#]结构式为



[0139] 即在式 III-1 中 x' 为 1。

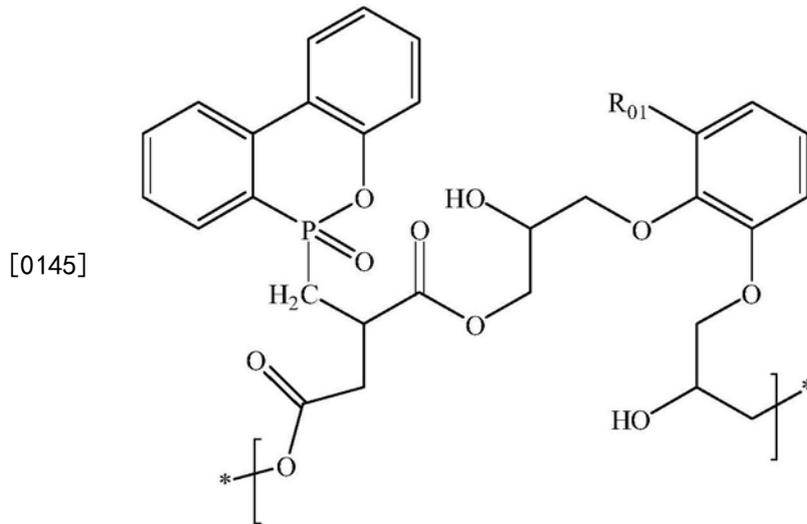
[0140] c1聚合物的制备与表征

[0141] 在装有机械搅拌器和球形冷凝管的三口瓶中,将0.2mol漆酚基双缩水甘油醚类化合物r1-1[#]、0.2mol双羧基含磷化合物r1-2[#]溶于二甲苯中,加热至130℃,反应5小时,得到聚合物,记为D1。

[0142] 对聚合物D1进行核磁和红外分析,核磁数据为:³¹P NMR/ppm (CDCl₃, MHz) : δ = 34。

[0143] 核磁共振谱磷谱图如图3所示,红外光谱图如图4所示。

[0144] 表征结果显示:聚合物D1的结构式为



[0146] 其中, R_{01} 为具有式 (a) 所述结构式的基团、具有式 (b) 所示结构式的基团、具有式 (c) 所示结构式的基团、具有式 (d) 所示结构式的基团,

[0147] $^{*}-(CH_2)_{14}-CH_3$ 式 (a);

[0148] $^{*}-(CH_2)_7-CH=CH(CH_2)_5-CH_3$ 式 (b);

[0149] $^{*}-(CH_2)_7-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_2-CH_3$ 式 (c);

[0150] $^{*}-(CH_2)_7-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH=CH-CH_3$ 式 (d);

[0151] 即在式 I-1 中 x 为 1;

[0152] 所述聚合物的数均分子量为 50000Da。

[0153] 实施例 2 聚合物 D2 的制备

[0154] a2 漆酚基双缩水甘油醚类化合物的合成与表征

[0155] 在装有搅拌器、回流冷凝管、温度计、滴液漏斗的四口烧瓶加入 0.3mol 的漆酚和 0.6mol 的环氧氯丙烷, 加热升温至 55℃, 在搅拌下逐滴滴加 30ml 的 10mol/L 的 KOH 溶液 2 小时, 滴加完毕后, 升温至 65℃, 并恒温反应 4 小时, 得到含有漆酚双缩水甘油醚、水、氯化钠的混合物。向含有漆酚双缩水甘油醚、水、氯化钠的混合物中加入二甲苯和水洗涤, 静置过夜分层, 除去水层无机物, 反复洗涤, 减压蒸馏, 得漆酚基双缩水甘油醚类化合物, 记作 $r_2-1^{\#}$ 。

[0156] 对漆酚基双缩水甘油醚类化合物 $r_2-1^{\#}$ 进行核磁分析, 核磁分析结果与实施例 1 中的 $r_1-1^{\#}$ 相同, 表明生成了与 $r_1-1^{\#}$ 结构相同的漆酚基双缩水甘油醚类化合物目标产物。

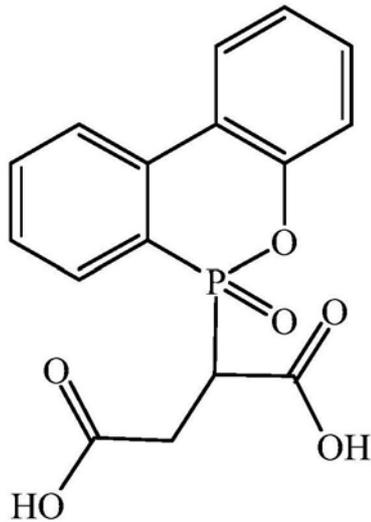
[0157] b2 双羧基含磷化合物的合成与表征

[0158] 在装有机械搅拌器、氮气入口和球形冷凝管的三口瓶中, 加入 0.4mol DOP0 和 200ml 二甲苯, 搅拌, 加热至 100℃, 待 DOP0 全部溶解后, 分批加入 0.4mol 马来酸, 反应 20 小时后, 趁热过滤反应液, 收取固体产物, 并将其用丙酮洗涤三次。然后, 在 120℃ 条件下真空干燥 12 小时, 得到白色固体产物, 即双羧基含磷化合物, 记作 $r_2-2^{\#}$ 。

[0159] 对双羧基含磷化合物进行核磁分析, 核磁数据为: 1H NMR/ppm ($CDCl_3$, MHz): $\delta = 12.5$ (2H), 8.4-7.2 (8H), 4.2-3.9 (1H), 3.2-2.5 (2H);

[0160] 表征结果显示: $r_2-2^{\#}$ 结构式为

[0161]

[0162] 即在式 III-1 中 x' 为 0。

[0163] c2 聚合物的制备与表征

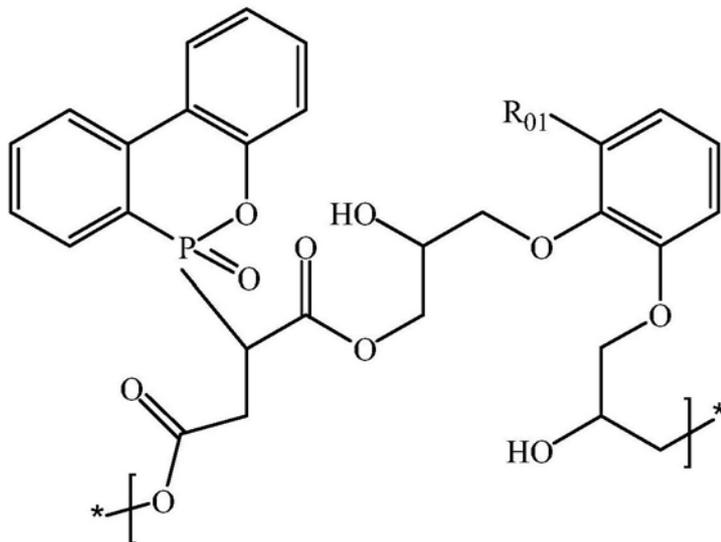
[0164] 在装有机械搅拌器和球形冷凝管的三口瓶中,将 0.2mol 漆酚基双缩水甘油醚类化合物 r2-1[#]、0.2mol 双羧基含磷化合物 r2-2[#] 溶于二甲苯中,加热至 100℃,反应 20 小时,得到聚合物,记为 D2。

[0165] 对聚合物 D2 进行核磁和红外分析。

[0166] 核磁数据为:³¹P NMR/ppm (CDCl₃, MHz): $\delta = 34$ 。

[0167] 表征结果显示:聚合物 D2 的结构式为

[0168]



[0169] 其中, R_{01} 为具有式 (a) 所述结构式的基团、具有式 (b) 所示结构式的基团、具有式 (c) 所示结构式的基团、具有式 (d) 所示结构式的基团,

[0170] $*(CH_2)_{14}-CH_3$ 式 (a);

[0171] $*(CH_2)_7-CH=CH(CH_2)_5-CH_3$ 式 (b);

[0172] $*(CH_2)_7-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_2-CH_3$ 式 (c);

[0173] $^{*}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ 式 (d);

[0174] 即在式I-1中x为0;

[0175] 所述聚合物的数均分子量为100000Da。

[0176] 实施例3压敏胶性能测试

[0177] 分别对样品D1、D2进行阻燃性和粘接性测试。其中,按照GB/T2408-2008标准(燃烧测试标准)中的方法对样品D1、D2的阻燃性能进行测定;按照GB/T 4852-2002(压敏胶粘带初粘性试验方法(滚球法))、GB/T4851-2014(胶粘带持粘性的试验方法)、GB/T 2792-2014(胶粘带剥离强度的试验方法)标准对样品D1、D2的粘接性能进行测定。

[0178] 样品D1-D2的性能测定结果如表1所示。

[0179] 表1

样品编号	阻燃测试结果 (UL-94)	初粘性 (球号)	持粘性 (小时)	180°剥离强度(钢板) (N/25 mm)
D1	V-0	8	38	26.18
D2	V-0	8	36	25.89

[0181] 从表1中可以看出,制备得到的阻燃环氧树脂材料D1-D2具有优良的阻燃及粘接性能。

[0182] 以上所述,仅是本申请的几个实施例,并非对本申请做任何形式的限制,虽然本申请以较佳实施例揭示如上,然而并非用以限制本申请,任何熟悉本专业的技术人员,在不脱离本申请技术方案的范围,利用上述揭示的技术内容做出些许的变动或修饰均等同于等效实施案例,均属于技术方案范围内。

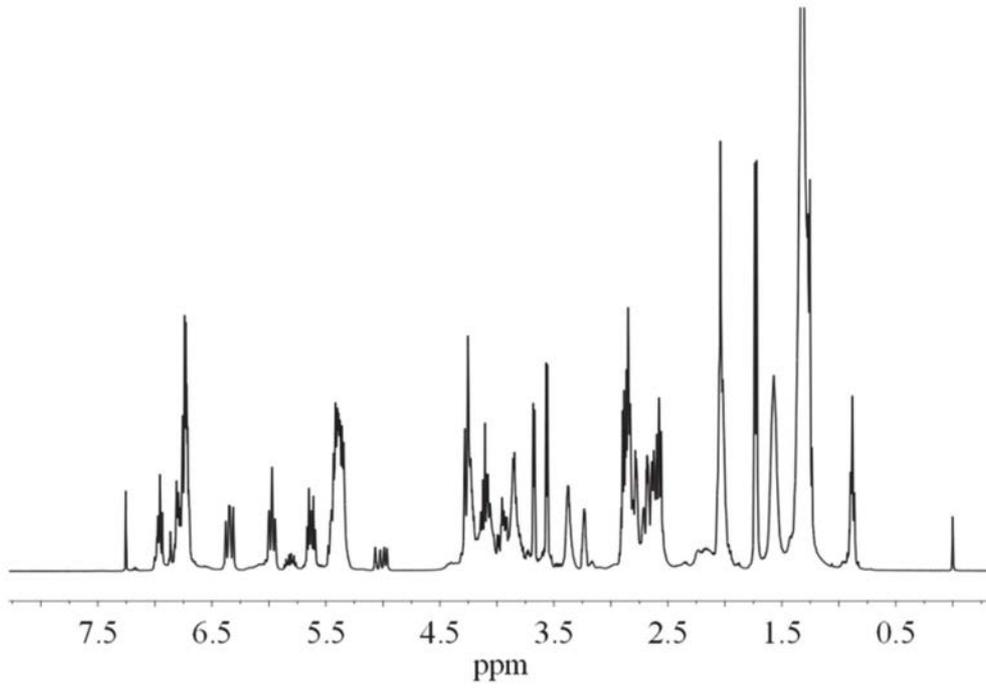


图1

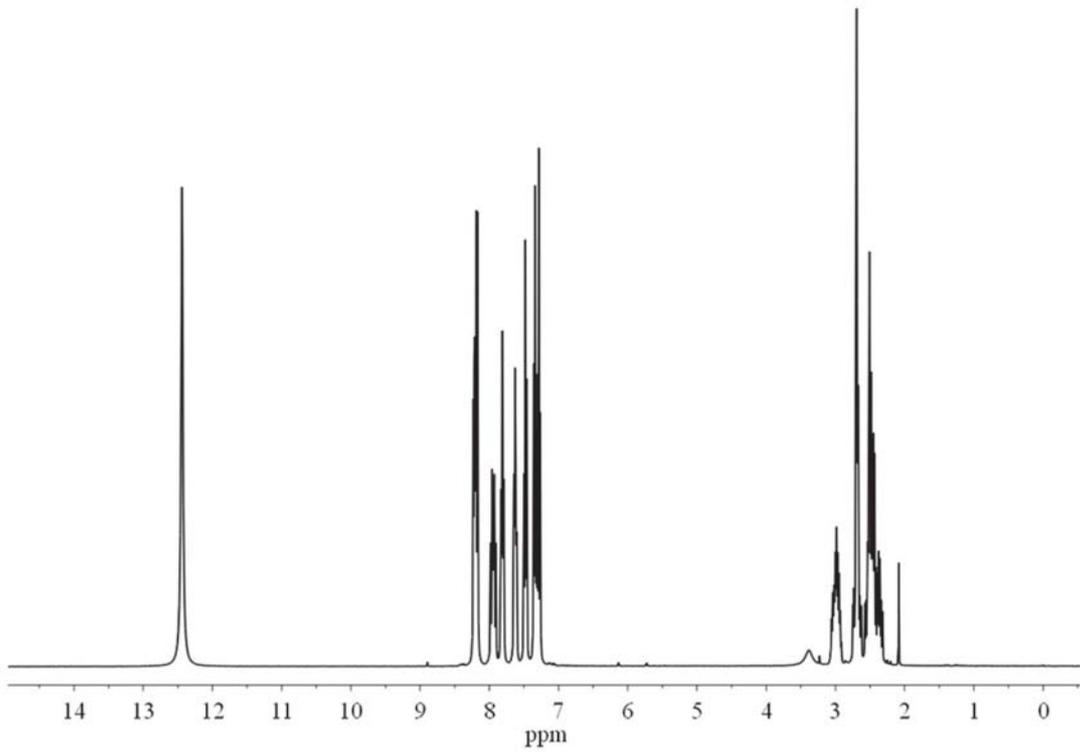


图2

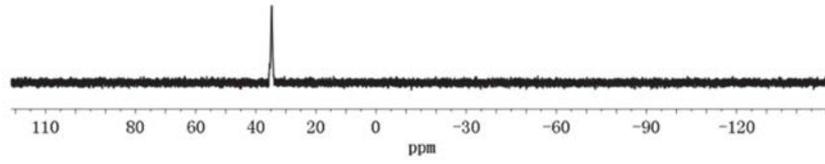


图3

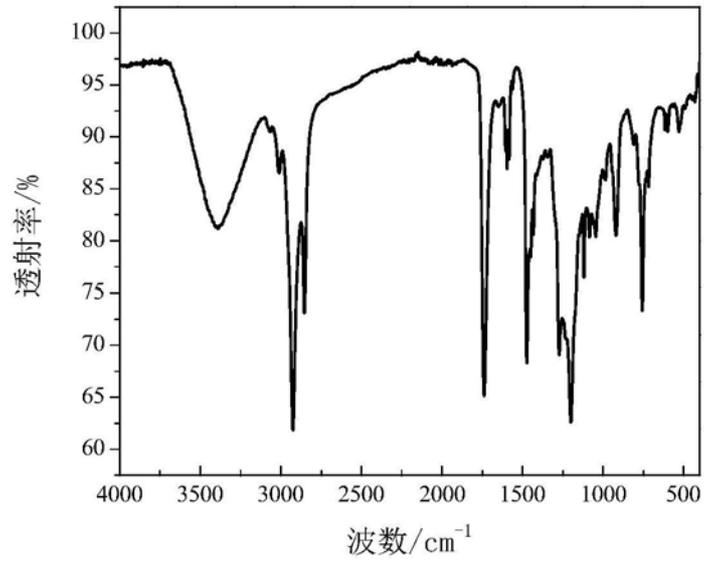


图4