

公告本**發明專利說明書**

PD1061676E

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：95147781

※ 申請日期：95.12.20

※ IPC 分類：C08F8/20 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

溴化陰離子性苯乙烯聚合物及其製備

BROMINATED ANIONIC STYRENIC POLYMERS AND THEIR PREPARATION

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)(簽章) ID：

亞比馬利股份有限公司

ALBEMARLE CORPORATION

代表人：(中文/英文)(簽章)

馬西 M. 何夫林

Marcy M. Hoefling

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國路易斯安那州 70801-1765 貝頓路居弗羅里達街 451 號

451 Florida Street, Baton Rouge, Louisiana 70801-1765, U. S. A

國籍：(中文/英文)

美國

United States of America

三、發明人：(共4人)

姓名：(中文/英文) ID：

1. 查理斯 H. 可利奇/KOLICH, CHARLES H.
2. 約翰 F. 博和夫/BALHOFF, JOHN F.
3. 馬丁 B. 柏頓/BERDON, MARTIN B.
4. 羅尼 W. 林/LIN, RONNY W.

國籍：(中文/英文)

1. ~4. 美國

United States of America

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國 2005/12/21 60/753,285

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

於維持約 10°C 或以下之反應區內同時進給溴化劑、鹵化鋁催化劑、及具有 GPC M_n 約為 2000-30,000 之陰離子性苯乙烯聚合物溶液。該等成分係於至少兩分開進料流。進料成比例分配來維持 (a) 以所進給之聚合物中之芳香族單體單位含量為基準，鹵化鋁之進給量約為 0.8 莫耳百分比或以下；以及 (b) 於反應區中之溴化劑及未經溴化之聚合物含量，可製造含有約 60-71 wt% 溴之最終經洗滌且經乾燥的聚合物產物。催化劑經過鈍化，溴陰離子及催化劑殘餘物由反應混合物中洗滌去除，溴化之陰離子性苯乙烯聚合物經回收及乾燥。乾燥後之聚合物具有揮發性溴苯含量約為 600 ppm (wt/wt) 或以下及其它有利性質。

六、英文發明摘要：

Concurrently fed into a reaction zone held at about 10°C or less are brominating agent, aluminum halide catalyst, and a solution of anionic styrenic polymer having a GPC M_n about 2000-30,000. The components are in at least two separate feed streams. The feeds are proportioned to maintain (a) the amount of aluminum halide being fed at about 0.8 mole percent or less based on the amount of aromatic monomeric units in the polymer being fed, and (b) amounts of brominating agent and unbrominated polymer in the reaction zone that produce a final washed and dried polymer product containing about 60-71 wt% bromine. The catalyst is deactivated, bromide ions and catalyst residues are washed away from the reaction mixture, and the brominated anionic styrenic polymer is recovered and dried. The dried polymer has a volatile bromobenzene content of about 600 ppm (wt/wt) or less as well as other beneficial properties.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (2) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

40	回路型反應器、反應器
42	幫浦
43	注入器
44	發射管線
45	注入器
46	熱交換器、間接熱交換器
47	轉鼓、管狀解除壓力轉鼓
48	混合器
49	管線、清除管線

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關具有較低溴苯類含量之溴化陰離子性苯乙烯聚合物之方法，以及有關可藉此等製法製造之新穎溴化陰離子性苯乙烯聚合物。

【先前技術】

共同擁有的美國專利案 5,677,390、5,686,538、5,767,203、5,852,131、5,852,132、5,916,978、6,113,381、6,207,765、6,232,393、6,232,408、6,235,831、6,235,844、6,326,439、及 6,521,714 說明咸信為製造具有先前所公開之溴化苯乙烯聚合物之性質中的最佳性質之溴化苯乙烯聚合物諸如溴化聚苯乙烯之最佳先前公開的方法技術。就此方面而言，於本說明書及申請專利範圍所使用之「溴化苯乙烯聚合物」及「溴化聚苯乙烯」等詞係指經由既有的苯乙烯聚合物諸如聚苯乙烯或苯乙烯與至少另一種乙烯基芳香族單體之溴化共聚物所製造之溴化聚合物，而與經由一種或多種溴化苯乙烯系單體寡聚合反應或聚合反應所製造之寡聚合物或聚合物有別，後述之寡聚合物或聚合物之性質就多方面而言典型與溴化聚苯乙烯有相當大差異。

藉由將陰離子性苯乙烯聚合物溴化來製造溴化陰離子性苯乙烯聚合物時，溴苯雜質傾向於比期望量更大形成量。此等雜質屬於其中苯環經以 2 至 6 個溴原子取代的物種。由於模製加工所遭遇的升高溫度時具有較高揮發性，故含有 2、3 或 4 個溴原子作為環取代基之物種比含有 5 個或 6 個溴原子於環上的物種更為不合所需。以使用鹵化鋁催化

劑(其中鹵原子為溴或氯或二者)將陰離子性聚苯乙烯溴化為例，藉 NMR 測定含有 2、3 或 4 個溴原子作為環取代基之物種分別為 1,4-二溴苯、1,2,4-三溴苯、及 1,2,4,5-四溴苯。此等揮發性物種有強烈臭味，被視為皮膚刺激劑和肺臟刺激劑。此外於製程中形成此等物種係由於芳香環從聚合物鏈中裂解所致。如此又於聚合物鏈中導入不規則及/或將溴原子加至聚合物鏈。此種添加導致溴化苯乙烯聚合物之熱安定性減低。如此，高度較佳找出一種方式來減少溴苯雜質的形成，特別於溴化陰離子性苯乙烯聚合物實際製備期間減少較具有揮發性之二溴、三溴及/或四溴物種的形成，而非仰賴產物後續處理或純化過程中的純化步驟。

【發明內容】

本發明提供可顯著減少於溴化陰離子性苯乙烯聚合物產物成品中之較具有揮發性之溴苯類存在量的方法技術，而無需特殊產物後續處理或特別做純化程序。成品中此種溴苯類含量的降低並非仰賴使用特殊後續處理程序或特別純化程序來達成此種減少。反而可使用習知後續處理及乾燥程序，而產物將含有低數量揮發性非期望的溴苯類，亦即不超過 600 ppm (wt/wt)，於較佳情況下含量為 300 ppm (wt/wt)或以下。

更特別，根據本發明，提供一種製造具有降低的揮發性溴苯含量之溴化陰離子性苯乙烯聚合物之方法，該方法包括：

A)於一反應區段中同時進給下列成分，包含：(i)溴化劑(較佳為溴)；(ii)鹵化鋁催化劑，其中鹵原子為溴或氯或二

者；以及(iii)陰離子性苯乙烯聚合物(較佳為陰離子性聚苯乙烯)，其具有 GPC 數目平均分子量於約 2000 至約 30,000 之範圍(較佳係約 2000 至約 10,000 之範圍，及更佳係約 3000 至約 7000 之範圍)，係呈於溶劑之溶液或漿液形式來形成反應混合物，其中該等成分之進給方式為(1)呈至少三分開進料方式分別進給；或(2)呈至少兩分開進料進給，其中一次進料含有不多於(i)、(ii)及(iii)中之二者，以及另一次進料含有(i)、(ii)、(iii)中之第三者，可個別進給，或組合不多於(i)、(ii)及(iii)中之另一者進給，藉此形成含液相之反應混合物，以及將該反應混合物維持於約 10°C 或以下，藉此發生陰離子性苯乙烯聚合物之溴化反應，該等成分係成比例分配，故相對於所進給之陰離子性苯乙烯聚合物中之芳香族單體單位之莫耳量，鹵化鋁之進給量約為 0.8 莫耳百分比或以下；以及讓後文 C)中所述之經乾燥的溴化陰離子性苯乙烯聚合物將具有溴含量於約 60 至約 71 wt%之範圍(以及較佳係於約 67 至約 69 wt%之範圍)；

B)鈍化存在於下列中之催化劑，以及由下列中洗滌去除溴離子及催化劑殘餘物

1)實質上全部反應混合物或

2)已經由反應區段送出之部分反應混合物以及

C)由反應混合物回收溴化陰離子性苯乙烯聚合物產物，以及乾燥此種產物，藉此乾燥後之溴化陰離子性苯乙烯聚合物具有溴含量係約 60 至約 71 wt%之範圍(較佳係約 67 至約 69 wt%之範圍)，以及具有揮發性溴苯含量不超過約 600 ppm (wt/wt)，以及較佳約為 300 ppm (wt/wt)或以下。

較佳於 B) 中，催化劑係經由將反應混合物於水性淬冷介質中淬冷而鈍化。

若前述聯合 (i)、(ii) 及 (iii) 之 A) 之同時進料例如於諸如注入器、探頭或噴嘴等進給裝置而進給至或進給入反應器中之反應混合物，則於此種進給裝置中之此種聯合的內容物構成反應區段之一部分。當於此種情況下，此等同時進料係連續同時進給時，經由確保聯合的內容物係於裝置中聯合後不超過約 5 秒且較佳不超過約 2 秒以內，由此種進給裝置中送出，而進入反應器中之反應混合物主體，則可達成較佳溫度控制。以及當於此種情況下，此等同時進料中之至少一者為快速脈衝式同時進給時，經由確保聯合的內容物係於裝置中聯合後不超過約 5 秒且較佳不超過約 2 秒以內，由此種進給裝置中送出，而進入反應器中之反應混合物主體，則可達成較佳溫度控制及較高反應混合物均勻度。

因此可知，當進行 A) 時，前述成分 (i)、(ii) 及 (iii) 係於至少二分開進料流，前述成分中之一者較佳為 (iii) 係維持與 (i) 及 (ii) 中之至少一者分開，較佳係維持於 (i) 及 (ii) 二者分開，直到 (i)、(ii) 及 (iii) 之至少二分開進料：

1) 直接進入於諸如攪拌槽反應器或管型反應器或回路型反應器等反應器中之反應混合物的主體，及 / 或

2) 聯合不超過 5 秒 (且較佳不超過 2 秒)，隨後直接進入於此種反應器中之反應混合物主體。

於較佳操作模式中，前述方法係於密閉反應系統進行，藉此溴化氫產物被維持於反應混合物，直到催化劑被鈍

化，較佳於水性淬冷系統被鈍化為止。由於溴化氫副產物可溶於所使用之鹵化溶劑，如此溴化氫副產物呈溶液而被攜帶通過密閉反應區段，實際上用作為額外稀釋劑，藉此降低聚合物溶液之黏度。於溴化期間，密閉溴化系統維持於典型至多約 60 psig 之自生壓力下。較佳操作模式可提供若干優點。首先，免除由溴化反應器由流出氣體流中回收溴化氫副產物之滌氣系統。替代設置且使用此種滌氣系統，溴化氫副產物之溴值可於單次操作而從用來鈍化催化劑之水性淬冷系統之內容物中全部回收。此外，可免除滌氣系統的資本投資成本，且可免除滌氣系統的維修相關成本。此外，保有溴化氫之反應混合物之黏度比較溴化氫已經被去除之類似反應系統之黏度降低。此種黏度的降低提供以較少溶劑操作的機會，或因而可使用具有相等溶劑含量之中等較高分子量陰離子性苯乙烯聚合物。

根據本發明也提供新穎溴化陰離子性苯乙烯聚合物組成物，具有溴含量係於約 60 至約 71 wt% 之範圍(較佳係於約 67 至約 69 wt% 之範圍)，溴苯含量不超過約 600 ppm (wt/wt) 以及較佳為 300 ppm 或以下，以及具有額外期望之性質或特性，特別為熱 ΔE 色值約為 15 或以下；及/或於 320°C 熱安定性測試中之熱安定性約為 125 ppm 或以下溴化氫。

前述及其它本發明之特徵及實施例由後文說明及隨附之申請專利範圍將更為彰顯。

【實施方式】

如本文任一處包括申請專利範圍中使用，「溴苯」一詞無論為單數型或多數型，係指於溴化反應本身形成為一種

或多種副產物或雜質之一種或多種溴化芳香族烴。苯環除了一個或多個溴原子之外可含有一個或多個取代基。舉例言之，可能若全部或部分由甲基苯乙烯所形成之陰離子性苯乙烯聚合物於該方法中接受溴化，則所形成之至少部分「溴苯」副產物將為環上有甲基取代基及/或溴甲基取代基之溴苯。如本文任一處包括申請專利範圍關聯雜質之形成或雜質含量使用，「溴苯」或「溴苯類」等詞並非就字面解釋，反而此等術語係用來表示於該方法中所選用之陰離子性苯乙烯聚合物溴化期間所形成之溴化芳香族雜質。「揮發性溴苯」一詞無論為單數型或多數型，表示有 1 至 4 個溴原子直接附接於溴苯之苯環之溴苯物種，當製造溴化陰離子性聚苯乙烯時所形成的溴苯包含二溴、三溴、及/或四溴物種中之一者或多者，典型為 1,4-二溴苯、1,2,4-三溴苯及/或 1,2,4,5-四溴苯。

同理，如本文任一處包括申請專利範圍使用，「陰離子性苯乙烯聚合物」及「陰離子性聚苯乙烯」等詞為熟諳技藝人士常用來表示經由使用陰離子性聚合引發劑例如烷基鋰所製造之苯乙烯聚合物或聚苯乙烯。如此，如熟諳技藝人士眾所周知，此等術語並非表示聚合物本身為陰離子性。

於其中使用密閉反應系統之本發明之實施例中，「密閉反應系統」一詞表示一種反應系統，其除了攜帶所需成分(包括滌氣用之載氣等)進出溴化反應區、以及進出催化劑鈍化區之管路或導管外，該反應系統係於周圍環境密閉。簡言之，系統係設計成氣態溴化氫副產物不會由系統逃逸，反而由溴化反應區段前進進入催化劑鈍化區用來以適

當形式回收。

溴化處理技術

本發明之方法可呈批次法或半批次方法，或呈連續法方法。該等方法之特徵包含：

1)於反應區段內同時進給(i)溴化劑(較佳為溴)，(ii)鹵化鋁催化劑，其中鹵原子為溴或氯或二者，以及(iii)陰離子性苯乙烯聚合物(較佳為陰離子性聚苯乙烯)具有GPC M_n 於約2000至約30,000之範圍(較佳於約2000至約10,000之範圍，及更佳於約3000至約7000之範圍)，呈於溶劑之溶液或漿液(較佳呈溶液)形式；

2)於至少二分開進料流進行(i)、(ii)及(iii)的進給，其中並無任何進料流係由(i)、(ii)、及(iii)全部三者所形成，除非進料經過聯合，例如進料於進料探頭、注入器或噴嘴內部聯合不超過5秒且較佳不超過2秒，隨後離開進給探頭注入器或噴嘴，且進入(較佳直接進入)於較大型反應器中的反應混合物主體，以及較佳係呈分開進料方式進給(i)、(ii)及(iii)，或將(i)及(ii)組合成為單一進料，而其係與(iii)分開；

3)維持反應區於約 10°C 或以下，較佳約 5°C 或以下，更佳於約 -2°C 至約 3°C 之範圍，來提供含有液相之反應混合物；

4)成比例分配進料成分，來維持當鹵化鋁被進給入反應混合物時，以進給入反應混合物之苯乙烯聚合物中之單體單位莫耳量為基準，鹵化鋁含量為約0.8莫耳百分比或以下；

5)將進料成分成比例分配，來維持於反應區段進給之溴化劑含量及陰離子性苯乙烯聚合物含量，故所形成之最終洗滌後且經乾燥之溴化陰離子性苯乙烯聚合物產物含有於約 60 至約 71 wt% 溴之範圍，且較佳於約 67 至約 69 wt% 溴之範圍；

6)鈍化催化劑，典型之鈍化方式係經由(a)於批次方法操作中，淬冷全部反應混合物，或(b)於連續法操作中，反應混合物由反應區移出後，淬冷係足夠快速使用水性淬冷溶液淬冷，讓經洗滌且經乾燥之溴化陰離子性苯乙烯聚合物之溴苯含量不超過約 600 ppm (wt/wt)，且較佳約為 300 ppm (wt/wt)或以下；

7)較佳係於密閉反應系統中進行溴化，故副產物溴化氫維持於反應混合物中直到催化劑被鈍化為止，較佳係使用水性淬冷介質淬冷反應混合物，以及回收於水性淬冷介質中之溴化氫副產物。

進料(iii)，亦即陰離子性苯乙烯聚合物之溶液或漿液須含有足量溶劑來形成可流動或可泵送的溶液或漿液。

本發明之另一特徵為雖然預期經由於密閉溴化反應系統中操作可降低溴化反應速率，讓溴化氫副產物於整個溴化期間留在反應混合物，但發現為了實用目的，溴化反應速率顯然係以於大氣壓下進行溴化反應時之速率同等快速。

進給反應混合物之鹵化鋁催化劑之莫耳量，以及於同時進給反應混合物之陰離子性苯乙烯聚合物中之芳香族單體單位之莫耳量，可維持於或低於規定之莫耳比極限，採用之方式係經由使用適量(ii)及(iii)於進料；以及經由設定及

/或控制(ii)及(iii)輸送或饋進反應區之反應混合物之分別進給速率。就此方面而言，進給之鹵化鋁催化劑之莫耳量與同時進給之陰離子性苯乙烯聚合物中之芳香族單體單位之莫耳量之比係使用如下表示式測定：

$$\text{AlX}_3 \text{ 莫耳百分比} = \frac{\text{AlX}_3\text{-之重量/AlX}_3\text{-之式量}}{\text{聚合物重量/單體單位式量}} \times 100$$

此處鹵化鋁催化劑(表示式中係以 AlX_3 為代表)之重量及聚合物重量係於相等質量單位，諸如克或磅。

較佳於 A)之同時進料包括(i)、(ii)及(iii)之一或多分開個別進料，或(1)由(i)與(ii)所形成之組合或混合物之一或多分開進料，以及(2)(iii)之一或多分開進料。較佳此等進料流用之探頭、注入器或噴嘴係設置成由其中送出之進料流直接進入反應區中之反應混合物的液相本體。也較佳(i)、(ii)及(iii)進料各個分開進料流之位置，其中之一者(含有或未含其中之另一者)係與其中之另二者分開；或全部三種成分之進料係分開進給，且由探針、注入器或噴嘴個別送出直接送入反應混合物之液相，而送出位置係與其它進料流之送出位置相鄰近。於更佳實施例中，其中至少一分開進料流為(i)與(ii)之組合，以及至少另一分開進料流為(iii)，此等進料流係進給入反應混合物之表面，或進給入反應混合物之液相本體內部，進給方式係利用同心配置或同軸配置的注入探頭或噴嘴，或利用實質上面對面相對配置的注入探頭、注入器或噴嘴，讓進料由相鄰近的孔口直接朝向彼此導向。「實質上面對面相對配置」一詞表示由探頭、注入器或噴嘴射出的流軸線彼此相對於 180 度角位移的同一個平面上(亦即彼此於同軸上相對)；或發射流軸線彼此

角位移而於共面上相對(亦即於共面彼此相對超過 90 度角)。

如前述，於較佳實施例中，液體反應混合物之個別進料流進入位置或直接注入反應混合物內位置彼此相鄰近。如此處包括申請專利範圍使用，「相鄰近」一詞表示進料流直接進入反應混合物之位置彼此夠接近，因而不會出現未經溴化陰離子性苯乙烯聚合物或部分溴化陰離子性苯乙烯聚合物之交聯造成形成無法接受量的不溶性聚合物。若進料流彼此距離過大進入反應混合物內可能發生交聯，除非於極低溫(例如 0°C 或以下)充分快速攪動反應混合物來防止過量交聯聚合物的形成。

不欲受理論所限，提示後文顯然並非不合理：於反應混合物中，於進行同流進給時，發生三種競爭反應，換言之，(a)陰離子性苯乙烯聚合物之期望的溴化；以及(b)藉所使用的氫烴及/或溴烴溶劑導致陰離子性苯乙烯聚合物非期望的烷化(也導致未經溴化陰離子性苯乙烯聚合物或部分溴化陰離子性苯乙烯聚合物的交聯)；以及(c)聚合物芳香環非期望的去烷化，而產生溴苯雜質，且於聚合物鏈上形成熱不穩定性位置，全部此等反應皆係藉所使用的鹵化鋁催化劑催化。經由如本文說明，以成比例關係且於低反應溫度共同進給反應物及催化劑，且由於採用注入器或探頭進給位置相鄰近，較佳讓進料彼此快速密切接觸，溴化反應的發生比較任何競爭烷化反應或去烷化反應遠更快速，且一旦已經達到期望的高溴化水平，則所得溴化陰離子性苯乙烯聚合物產物對烷化或去烷化的抗性比未經溴化陰離子性

苯乙烯聚合物或部分溴化陰離子性苯乙烯聚合物對烷化或去烷化的抗性更高。

當利用較佳相鄰近的進給系統時，進料流入口位置間之最大距離係依據多項因素決定，該等因素諸如反應混合物之攪動速率、反應混合物之溫度、個別進料流之速度、個別進料流之濃度、及反應混合物中催化劑之溶解度、及/或催化劑於進料流之溶解度(若有)。至於拇指法則，當為商業規模設備設計進給系統時，期望維持商業設備中進料流由個別注入器或探頭的送出位置間距不大於約 4 吋，除非採用格外高角度速度及極低反應溫度。距離低於約 4 吋則愈小愈佳。較佳採用進料流之同軸進給或實質上面對面相對校準進給。同軸進給例如係來自於使用同心注入器或探頭共同延伸入反應混合物之液相之液面下方。

於製程之連續操作中，平均反應時間或平均停留時間(亦即反應物與催化劑彼此接觸之平均時間，或換言之反應物與催化劑初次接觸至催化劑鈍化之時間)典型至多約 30 分鐘，且較佳約 20 分鐘或以下。更佳本發明之連續方法涉及平均反應時間或平均停留時間於約 2 至約 10 分鐘之範圍，更佳於約 2 至約 5 分鐘之範圍及又更佳於至多約 2 分鐘或約 3 分鐘之範圍。經由使用鹵化鋁催化劑以及本發明方法所獨特採用的進給法，可達成如此短的駐留時間。以批次型操作為例，由於反應時間大為受到操作規模、反應器內所提供的攪動程度、及反應系統中之傳熱速率等因素的影響，故反應時間的量化極為困難。如此，維持反應時間夠短，來防止含有大於約 600 ppm (wt/wt) 溴苯雜質之溴化陰

離子性苯乙烯聚合物的形成，可能必需仰賴使用嘗試性試驗。至於拇指法則就此方面而言可能有助益，當於 2000 加侖之規模操作時，允許至多 3 小時之時間週期；當於 4000 加侖之規模操作時，允許至多 6 小時之時間週期。雖然於連續操作中有某些放大規模的影響，但此等操作中的影響幅度比批次式操作的影響幅度更低。

如前文說明，同時進給 (i) 溴化劑，較佳為溴，(ii) 鹵化鋁催化劑，其中鹵原子為溴或氯或二者，以及 (iii) 陰離子性苯乙烯聚合物於溶劑之溶液，進給方式讓 (i)、(ii) 及 (iii) 係於至少二分開進料流，以及其中並無任何此等進料流係由 (i)、(ii) 及 (iii) 的全部三者所形成。如此有四種基本方式來進行此種進料。進給方式為：

- 1) 將 (i)、(ii) 及 (iii) 呈三分開進料進給；
 - 2) 將 (i) 與 (ii) 之組合呈單一進料而與 (iii) 分開進給；
 - 3) 將 (ii) 與 (iii) 之組合呈單一進料而與 (i) 分開進給；以及
 - 4) 將 (i) 與 (iii) 之組合呈單一進料而與 (ii) 分開進給。
- 1)、2)、3) 及 4) 之兩或多進給的組合係屬可能。此外，前述任何或全部進料被導入反應區段中的多於一個位置。至於非限制性實例，於 1) 之情況下，可能有 (i)、(ii) 及 / 或 (iii) 中之任一者之多分開進料。同理於 (ii) 之情況下，可能有 (i) 與 (ii) 之組合之多分開進料及 / 或 (iii) 之多分開進料等等。當採用 (i)、(ii) 及 (iii) 之兩或更多進料時，期望有個別進料集合係設置成其本身之進料彼此相鄰近進入反應混合物內，即使個別進料集合彼此係隔開亦如此。舉例言之，若於一連續攪拌的槽式反應器之第一位置，存在有 (i) 與 (ii) 之混合

物之一進料以及 (iii) 之一分開進料；以及於同一連續攪拌之槽式反應器之第二分開位置，存在有 (i) 與 (ii) 之混合物之一道進料以及 (iii) 之一分開進料，則於第一位置之兩進料較佳彼此相鄰近，以及於第二位置之兩道進料較佳彼此相鄰近。但全部 4 道進料無需彼此相鄰近。

如上 1) 或 2) 進給為較佳，而如前述 2) 進給為更佳。

以如前述 3) 進給為例，期望使用不含氯之有機溶劑(諸如二溴甲烷或 1,2-二溴乙烷)來避免催化劑的降級。若使用含氯溶劑諸如溴氯甲烷，則恰於進給反應器前必需形成催化劑與陰離子性苯乙烯聚合物溶液之混合物，以免隨著時間的經過可能出現催化劑的降級。

以如前述 4) 進給為例，不可預先形成溴化劑(特別為溴)與陰離子性苯乙烯聚合物溶液的組合，且儲存任何一段實質時間，原因在於溴化劑(諸如溴)容易於儲存期間溴化聚合物鏈。如此，原則上，若使用如 4) 所述進給，則期望形成溴化劑與聚合物溶液之混合物，且於形成後的數分鐘內將所得混合物進給入反應區段，由混合物形成至進給的時間愈短愈佳。

與其中 (i)、(ii) 及 (iii) 係根據前文說明進給之方式無關，同時進給 (i) 溴化劑，較佳為溴，(ii) 鹵化鋁催化劑，其中鹵原子為溴或氯或二者，以及 (iii) 陰離子性苯乙烯聚合物於溶劑之溶液無需於同一個瞬間開始進給。舉例言之，(iii) 之連續進給比 (ii) 之連續進給開始時間慢 1 分鐘，1 分鐘後又開始 (i) 之連續進給，溴化時間係始於 (i) 進料的開始，原因在於根據本發明先前兩分鐘不會發生溴化反應。同時，

於 (i)、(ii) 及 (iii) 之連續進給中一進料或多進料的中斷不會破壞整體製程的操作，或不會對產品組成之接受性造成不良影響。當然必需儘量避免此種中斷，特別一旦已經達成穩態操作後應避免中斷。

於本發明之方法實施例中，同時進給 (i)、(ii) 及 (iii)，無論係分開進給或採用 (1) (i)、(ii) 及 (iii) 中之任二者的組合作為一進料以及 (2) 第三者作為分開進料，可能與存在於 (1) 之組合中之 (i)、(ii) 及 (iii) 中之二者中之一者組合，實際上進料進給反應區來形成反應混合物有多種不同方式。一種方式係讓各進料呈連續進料流形式。第二方式係讓各進料呈脈衝式進料流形式，其中各脈衝之時間間隔夠短，來維持鹵化鋁之進給量相對於所進給之陰離子性苯乙烯聚合物中之芳香族單體單位之莫耳量，約為 0.8 莫耳百分比或以下；且維持溴化劑於陰離子性苯乙烯聚合物之進給量成比例，來製造含有約 60 至約 71 重量百分比範圍之溴之最終經洗滌且經乾燥的溴化陰離子性苯乙烯聚合物產物。於進給個別進料之第二進給方式中，個別進料間之脈衝可同步化成為同時脈衝，或成為交替脈衝；或個別脈衝相對於彼此未經同步化，各種情況下，脈衝可為規則或不規則，全部皆有限制條件為鹵化鋁之進給量係維持於所進給之陰離子性苯乙烯聚合物中之芳香族單體單位之莫耳量，約為 0.8 莫耳百分比或以下；且維持溴化劑於陰離子性苯乙烯聚合物之進給量成比例，來製造含有約 60 至約 71 重量百分比範圍之溴之最終經洗滌且經乾燥的溴化陰離子性苯乙烯聚合物產物。第三種方式係讓至少一個別進料係呈連續進料

流，以及個別進料中之至少另一進料係呈規則脈衝式或不規則脈衝式進料流，各脈衝間有適當時間間隔，再度其限制條件係如進給個別進料之第二進給方式之限制條件。

若有所需，溴化反應區之進料流可經除氣來去除可能夾帶於其中之溶解的大氣氣體。藉此方式，可減少採用超過溴化反應系統的壓力極限的機率。

於進行溴化程序時，較佳係初步於反應區提供定量溶劑，諸如用來與陰離子性苯乙烯聚合物形成溶液之溶劑。藉此方式，可於反應區維持較為稀釋，因而較不黏稠的反應混合物。若有所需，可採用連續分開或週期性分開進給此等額外溶劑至反應區。反應區之黏度過高不合所需，原因在於其傾向於干擾反應成分間的連續緊密接觸。

成分(i)及(iii)可呈比例來製造本發明之最終經洗滌且經乾燥之溴化陰離子性苯乙烯聚合物含有約60至約71 wt%之範圍且較佳約67至約69 wt%之範圍的溴。達成各種期望之溴含量之陰離子性苯乙烯聚合物與溴化劑之成比例方式為熟諳技藝人士所已知且已經說明於本文件開頭所述之共通擁有的專利案中。

有多種方式來進行本發明方法。一種方法稱做批次操作模式或半批次操作模式，涉及如前文說明將成分(i)、(ii)及(iii)快速導入反應器(諸如攪拌盆反應器)內，故成分之任何部分進行溴化反應，不會導致含有超過約600 ppm (wt/wt) 溴苯雜質之產物的形成。為了結束反應，於攪拌盆反應器中之混合物經由將淬冷組成物導入反應器內快速淬冷；或經由將反應器內容物傾倒入或進給入含有該淬冷組成物之

一淬冷容器內快速淬冷。藉此方式，反應混合物並無任何部分進一步進行溴化。讓進給反應器的各成分之最末部分有足夠時間來進行適當溴化，期望停止進給，於催化劑鈍化前允許至少 1-2 分鐘時間。此種至少 1-2 分鐘時間可作為最末部分成分進行溴化反應的殘餘週期時間。此種批次式或半批次式操作模式須涉及將各成分快速導入反應器內，同時也充分快速攪動且有效冷卻反應器內容物，讓反應溫度維持於前文規定之溫度範圍內，且維持於適當溴化反應時間內。

另一種操作模式設計使用連續閥。於本發明之一個此種實施例中，提供一種製造具有降低的揮發性溴苯含量之溴化陰離子性苯乙烯聚合物之方法，該方法包含：

A)讓反應混合物具有液相，該反應混合物係由同時進給各成分而連續形成，該等成分包含：(i)溴化劑(較佳為溴)；(ii)鹵化鋁催化劑，其中鹵原子為溴或氯或二者；以及(iii)陰離子性苯乙烯聚合物(較佳為陰離子性聚苯乙烯)，具有 GPC M_n 於約 2000 至約 30,000 之範圍(較佳係於約 2000 至約 10,000 之範圍，及更佳係於約 3000 至約 7000 之範圍)，係呈於溶劑之溶液形式，連續行進通過維持於約 10°C 或以下之範圍之一個或多個溫度之反應區段且從該反應區送出，故於至少如此行進之一部分發生陰離子性苯乙烯聚合物之溴化，該等成分係成比例分配，故相對於所進給之陰離子性苯乙烯聚合物中之芳香族單體單位之莫耳量，鹵化鋁之進給量約為 0.8 莫耳百分比或以下；以及讓後文 C)中所述之經乾燥的溴化陰離子性苯乙烯聚合物將具有溴含量

於約 60 至約 71 wt%之範圍(以及較佳係於約 67 至約 69 wt%之範圍)；

B)鈍化於已經由反應區送出之反應混合物中之催化劑，以及由該反應混合物中洗滌去除溴陰離子及催化劑殘餘物(較佳係於反應混合物由反應區送出之後即刻連續鈍化反應混合物中之催化劑，以及由已經從反應區送出之反應混合物洗滌去除溴陰離子及催化劑殘餘物)；

C)由反應混合物回收溴化陰離子性苯乙烯聚合物產物，以及乾燥此種產物，藉此乾燥後之溴化陰離子性苯乙烯聚合物具有溴含量係於約 60 至約 71 wt%之範圍(較佳係於約 67 至約 69 wt%之範圍)，以及具有揮發性溴苯含量不超過約 600 ppm (wt/wt)以及較佳約為 300 ppm (wt/wt)或以下。

較佳於此種連續方法中之同時進料之進行方式係分開且個別將(i)、(ii)及(iii)同時進給反應混合物；或將(a)預先形成之成分(i)與(ii)之混合物，以及(b)成分(iii)分開同時進給入反應混合物。

本發明之另一種連續方法實施例為一種製造具有降低的揮發性溴苯含量之溴化陰離子性苯乙烯聚合物之方法，該方法包含：

A)讓反應混合物具有液相，該反應混合物係由同時進給各成分而連續形成，該等成分包含：(i)溴化劑(較佳為溴)；(ii)鹵化鋁催化劑，其中鹵原子為溴或氯或二者；以及(iii)陰離子性苯乙烯聚合物(較佳為陰離子性聚苯乙烯)，具有GPC M_n 於約 2000 至約 30,000 之範圍(較佳係約 2000 至約 10,000 之範圍，及更佳係約 3000 至約 7000 之範圍)，係呈

於溶劑之溶液或漿液(較佳為於溶劑之溶液)形式，連續行進通過維持於約 10°C 或以下之範圍之一個或多個溫度之反應區段且從該反應區段送出，故於至少如此行進之至少部分期間發生陰離子性苯乙烯聚合物之溴化，該等 (i)、(ii) 及 (iii) 之進料係於至少二分開進料流，而 (ii) 係維持與 (i) 及 (iii) 中之至少一者分開，至 (i)、(ii) 及 (iii) 之至少二分開進料直接進入反應混合物，及 / 或聯合(例如於進給裝置諸如探頭、注入器或噴嘴內部聯合，該進給裝置將聯合進料進給入反應混合物內)不超過 5 秒且較佳不超過 2 秒，及從進給裝置中送出而進入反應器內之反應混合物之大型本體內，該等成分係成比例分配，故相對於所進給之陰離子性苯乙烯聚合物中之芳香族單體單位之莫耳量，鹵化鋁之進給量約為 0.8 莫耳百分比或以下；以及讓後文 C) 中所述之經乾燥的溴化陰離子性苯乙烯聚合物將具有溴含量於約 60 至約 71 wt% 之範圍(以及較佳係於約 67 至約 69 wt% 之範圍)；

B) 鈍化於已經由反應區段送出之反應混合物中之催化劑，以及由該反應混合物中洗滌去除溴陰離子及催化劑殘餘物(較佳係於反應混合物由反應區段送出之後即刻連續鈍化反應混合物中之催化劑，以及由已經從反應區送出之反應混合物洗滌去除溴陰離子及催化劑殘餘物)；以及

C) 由反應混合物回收溴化陰離子性苯乙烯聚合物產物，以及乾燥此種產物，藉此乾燥後之溴化陰離子性苯乙烯聚合物具有溴含量係約 60 至約 71 wt% 之範圍(較佳係約 67 至約 69 wt% 之範圍)，以及具有揮發性溴苯含量不超過約 600

ppm (wt/wt)(較佳約為 300 ppm (wt/wt)或以下)。

當進行本連續法時，較佳如於 A)所連續形成之反應混合物主要包含或完全包含液體混合物，較佳溴化劑為溴，以及較佳於連續形成的液體反應混合物之侷限範圍內，溴係連續進給。「侷限範圍」一詞表示於液體反應混合物本體內部，來與進給至液體反應混合物外部區別。進給入侷限範圍內可經由使用注入器、噴嘴或進給探頭伸入反應器中之液體反應混合物本體內部來達成。於攪拌盆式反應容器中進行批次式/半批次式操作時，期望提供來自於各注入器、噴嘴或進給探頭之送出進料係緊密鄰近於攪拌輪葉的周邊，故反應物快速分散於反應區段內所形成的液體反應混合物本體內部，減少任何溫度梯度。

於連續操作模式中，於 A)由成分 (i)、(ii)及 (iii)所形成之反應混合物係以多種方式形成。舉例言之，溴化反應混合物可經由使用 (i)、(ii)及 (iii)之至少二分開連續進料形成，並無任何此等進料係由 (i)、(ii)及 (iii)之全部三者形成，全部皆如前文說明。此外，對 (i)、(ii)及 (iii)中之一者或多者可有多個進入反應區的進料入口。與使用多少進料入口以及如何進行進給無關，進給須實質上為同時(但開始時進給係始於不同時間)。略微進給中斷，並未造成操作上的實質不平衡可以忍受，但若屬可能須避免中斷，或至少減少中斷，因而可達成穩態操作。雖然較佳全部此等進給皆為連續進給，但似乎可能以一或多脈衝式進給來操作，個別脈衝間有均勻而短的時間間隔。前文於 A)中說明之進行進給之方式，若屬期望，分開的同時連續進給溶劑或非連續進

給溶劑可用作為 A) 的另一進料流。如同於批次式 / 半批次式操作模式，期望個別溴進料或含溴之進料混合物 / 溶劑係直接進給入於反應區段所形成之液體反應混合物之侷限範圍內，讓溴可分散於正在形成中的此種液體反應混合物內。如此，反應區段可設置一渦流區段，個別溴進料或含溴之進料混合物 / 溶液係注入於反應區段中正在形成的渦旋反應混合物之本體內部。

當進行本發明之連續方法時，期望提供、維持及 / 或控制於 A) 中，由反應區段送出之反應混合物之速率，相對於成分 (i)、(ii) 及 (iii) 進給入反應區之速率，讓反應區之行進內容物之體積實質上維持恆定。如此，通常較佳係有連續進料進給反應區，以及有連續流由反應區流出，如此更容易維持反應區段中大致上恆定體積。但可使用脈衝式進料至反應區，或一或多脈衝式流由反應區送出，同時將反應區中之反應混合物體積維持實質上恆定。

本發明方法可於任何適當壓力進行。較佳本發明方法係於至多約 60 psig 之壓力進行，更佳係於密閉溴化反應系統中於自生壓力下進行。

產物之後續處理及乾燥

實施本發明中，產物之後續處理涉及鈍化催化劑，及洗滌去除溴離子及催化劑殘餘物（較佳係經由使用或於水性淬冷介質淬冷反應混合物進行）。若於鈍化催化劑之前，有任何殘溴留在反應混合物中，則水性淬冷介質須含有還原劑諸如亞硫酸鈉，將溴轉成溴陰離子，隨後於由溴化操作所形成的水相中洗滌去除，回收溴化陰離子性苯乙烯聚合

物產物，以及乾燥經洗滌之溴化陰離子性苯乙烯聚合物產物。產物之回收及洗滌可以單一統一操作進行。

於批次式操作之 B) 中，催化劑之鈍化典型係藉使用淬冷組成物淬冷整個反應混合物進行。於連續法之 B) 中，催化劑之鈍化典型係經由當反應混合物由反應區送出時或送出後，使用淬冷組成物淬冷由反應區送出之反應混合物進行。任一種情況下，淬冷組成物典型於液態中包含水。於連續操作中，淬冷步驟可非連續進行或連續進行。非連續淬冷涉及當反應混合物由反應區段送出時於短時間以內收集，然後即刻於淬冷組成物中使用淬冷組成物淬冷該反應混合物量。連續淬冷涉及當反應混合物由反應區段連續送出時讓反應混合物於淬冷組成物中淬冷或使用淬冷組成物淬冷。

水性淬冷組成物之組成可有顯著變化。但典型地，淬冷組成物包含至少水於液態。可使用一或多種適當鹽之水溶液作為淬冷組成物。可用於形成淬冷組成物之鹽之非限制性實例包括亞硫酸鈉、亞硫酸氫鈉及硼氫化鈉。淬冷組成物之溫度各異，但典型係於 0°C 至 30°C 之範圍。包含一種或多種適當鹽於水之淬冷組成物之濃度也容易改變。於實際實務中，於由溴化反應區去除後，反應混合物中存在若干殘溴的情況下，發現使用 1% 至 10% 亞硫酸鈉溶液可方便用作為淬冷組成物，來將溴還原成為溴離子，溴離子隨後於水相被帶離。但可使用其它濃度。較佳淬冷液主要係由水所組成。

於淬冷後產物之回收及後續處理之進行方式，係經由讓

淬冷反應質塊沈降來獲得二相反應質塊，其含有有機相及水相，有機相含有溴化陰離子性苯乙烯聚合物產物作為溶質。水相經過傾析去除，剩餘有機相經汽提去除溶劑部分。最方便係經由將有機相泵送入沸水中來達成。當溶劑被閃蒸去除時，溴化陰離子性苯乙烯聚合物產物形成沈澱。沈澱可藉任一種液-固分離技術例如過濾、離心等回收。回收的沈澱的經洗滌產物隨後經乾燥，典型係於約 110°C 至約 150°C 範圍之溫度乾燥。

若有所需，由淬冷操作所得水相含有溴化氫，可使用諸如氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鎂或氫氧化鈣之金屬鹼處理來製造相對應之溴化金屬鹽。較佳得自淬冷操作之水相可於連續操作或批次操作中汽蒸汽提來去除微量溶劑，藉此提供適合供使用或販售的水性氫溴酸溶液。

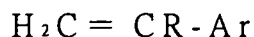
當以前述方式適當進行時，藉本發明方法所製造之溴化陰離子性苯乙烯聚合物產物將含有不超過約 600 ppm (wt/wt) 且較佳約 300 ppm (wt/wt) 或以下之溴苯雜質。

用作為進料至反應區段之各成分

於批次式/半批次式操作模式以及連續式操作模式二者中，多種材料可用作為成分(i)、(ii)及(iii)。例如於全部此等操作模式中，較佳係使用元素溴作為溴化劑。溴須具有高純度。但溴純化方法於使用時或若有所需係說明於本文件開頭所述之多個共同擁有之專利案中。但其它溴化劑也可用於實施本發明。可使用之已知溴化劑為氯化溴、N-溴丁二醯亞胺、1,3-二溴乙內醯脲、及三溴化吡啶鎊。

經溴化來形成本發明之溴化陰離子性苯乙烯聚合物之陰

離子性苯乙烯聚合物為苯乙烯均聚物或苯乙烯與其它乙烯芳香族單體之共聚物。形成陰離子性苯乙烯聚合物之適當乙烯芳香族單體為具有下式之單體：



其中 R 為氫原子或含 1 至 4 個碳原子之烷基，以及 Ar 為含 6 至 10 個碳原子之芳香族基(包括烷基環經取代之芳香族基)。陰離子性聚苯乙烯本身為較佳苯乙烯聚合物。但可使用其它陰離子性苯乙烯聚合物諸如由至少 50 重量百分比且更佳至少 80 重量百分比苯乙烯及 / 或 α -甲基苯乙烯，差額係由環經取代之苯乙烯單體所製成之陰離子性苯乙烯聚合物。如此於實施本發明中所使用的「陰離子性苯乙烯聚合物」係經由一或多種苯乙烯單體之陰離子引發聚合反應所形成，於該聚合物中，至少 50%，較佳至少 80% 及更佳大致上 100% 芳香族基團具有一個氫原子於至少一個鄰位；以及當此等芳香族基團之環係由苯基與經烷基取代之苯基之組合所組成時，至少 50%，較佳至少 80% 且更佳大致上 100% 全部此等苯基具有氫原子於各個鄰位上。可用來製造本發明之苯乙烯聚合物之適當單體之非限制性實例為苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、鄰-甲基苯乙烯、間-甲基苯乙烯、對-甲基苯乙烯、對-乙基苯乙烯、異丙烯基甲苯、乙烯基萘、異丙烯基萘、乙烯基聯苯、乙烯基蒽、二甲基苯乙烯類、及第三丁基苯乙烯。以分子中有一個未經稠合之苯環(亦即不含稠合環結構)之單體為佳。

如此，本發明所使用之苯乙烯聚合物典型為經由陰離子性聚合程序所製造之聚合物。製造陰離子性聚苯乙烯之絕

佳處理程序係說明於共同擁有之美國專利案 6,657,028。

使用本發明之溴化法也可溴化兩種或多種陰離子性苯乙烯聚合物之摻和物或混合物。此等摻和物或混合物可由藉陰離子性引發之聚合反應所製造之兩種或多種不同的陰離子性苯乙烯聚合物所組成。主要由至少一種藉陰離子性引發之聚合反應所製造之苯乙烯聚合物與少量至少一種藉自由基引發之聚合反應所製造之苯乙烯聚合物所組成之摻和物或混合物可用作為藉本發明方法溴化之聚合物基材，但使用此種摻和物或混合物並不佳。

多種適當有機溶劑中之任一者皆可用作為苯乙烯聚合物之溶劑。如此，可使用例如二氯甲烷、二溴甲烷、溴氯甲烷、溴三氯甲烷、氯仿、1,2-二溴乙烷、1,1-二溴乙烷、1-溴-2-氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1,1,2-三溴乙烷、1,1,2,2-四溴乙烷、1,2-二溴丙烷、1-溴-3-氯丙烷、1-溴丁烷、2-溴丁烷、2-溴-2-甲基丙烷、1-溴戊烷、1,5-二溴戊烷、1-溴-2-甲基丁烷、1-溴己烷、1-溴庚烷、溴環己烷、及其液體異構物、同系物或類似物。可使用兩種或多種此等化合物之液體混合物。較佳溶劑為二氯甲烷、二溴甲烷及 1,2-二氯乙烷。以溴氯甲烷為特佳溶劑。

使用具有重量平均分子量於約 2000 至約 10,000 之陰離子性苯乙烯聚合物，較佳所使用之陰離子性苯乙烯聚合物溶液將含有每千克溶劑 250 至 700 克苯乙烯聚合物之範圍。使用具有更高分子量之陰離子性苯乙烯聚合物，溶液須更稀釋來補償聚合物溶液黏度的增高。

陰離子性苯乙烯聚合物於用來形成反應混合物前係預先

溶解於溶劑。批次式或半批次式操作中的反應區於反應混合物之各成分開始進給之前須含有適量有機溶劑，來提供於初級進料階段的良好傳熱與有效混合。於連續操作模式中，若有所需，可將額外溶劑之分開流進給入反應區。

用來形成反應混合物之催化劑為至少一種鹵化鋁催化劑，其中鹵原子為溴原子或氯原子。用於形成反應混合物極為有用之一種催化劑為三溴化鋁，原因在於三溴化鋁於溴溶劑及鹵化烴溶劑，諸如二溴甲烷及溴氯甲烷具有良好溶解度。含有溴原子及氯原子二者可用來形成反應混合物之鹵化鋁類包括諸如溴化二氯化鋁 (AlBrCl_2 ，登錄號碼 60284-44-8)、二溴化氯化鋁 (AlBr_2Cl ，登錄號碼 60284-43-7)、溴化氯化鋁 ($\text{Al}_2\text{Br}_5\text{Cl}$ ，登錄號碼 380907-74-4)、及二- μ -溴四氯二鋁 ($\text{Al}_2\text{Br}_2\text{Cl}_4$ ，登錄號碼 162719-12-2)。三氯化鋁也可用作為催化劑進給至反應混合物。於本發明之全部實施例中，進給至反應混合物之較佳催化劑為三溴化鋁。

適合用於批次式溴化或連續式溴化之催化劑溶液容易經由將固體三氯化鋁(不溶於溴之物質)與氣體氯化氫於溫熱(40-50°C)液體溴中組合而製備。快速鹵素交換反應，製造可溶性鹵化溴鋁催化劑及氯化氫。使用此型催化劑(有或無氯化氫的共存)為特佳。使用此型催化劑之優點為預先形成活性溴化物種(相信為溴離子 Br^+)，如此陰離子性苯乙烯聚合物之溴化反應極為快速開始且有高度選擇性。

溴苯之產物取樣及分析程序

雖然其它程序可用來測定溴化陰離子性苯乙烯聚合物之

溴苯含量，但使用下述產品取樣及分析程序為用來判定溴化陰離子性苯乙烯聚合物是否可滿足本發明之揮發性溴苯含量規格的推薦程序。不要求該程序例如用於每個產品製造量。唯有當需要或期望測定溴苯時才使用該程序。

產物取樣與分析程序如下：

雖然五溴苯及六溴苯無法藉質子 NMR 光譜測定，幸虧，較具有揮發性具有較不期望的氣味的二溴苯、三溴苯、及四溴苯物種可使用本程序分析。質子 NMR 光譜係由使用布魯克(Bruker) DPX 400 MHz 儀器用於約 10 wt% 溴化陰離子性苯乙烯聚合物於二氟化碳/二氯甲烷- d_2 之溶液(32 次掃描及 5 秒脈衝衰減)來獲得。分析前，三氟乙酸(1 滴)溶解於 NMR 試管的各溶液內。於將 CD_2Cl_2 尖峰(三峰)設定為 5.3 ppm，基準線校準光譜來去除來自於溴化陰離子性苯乙烯聚合物之芳香族質子的貢獻之後，將下列信號積分：

1,2,4,5-四溴苯之接近 8.1 ppm 的單峰

1,2,4-三溴苯之接近 7.8 ppm 之雙峰

1,4-二溴苯之接近 7.5 ppm 之單峰

也可獲得溴化陰離子性苯乙烯聚合物脂肪族區(0.4 ppm 至 3.5 ppm)及芳香族區(5.6 ppm 至 8.2 ppm)之積分。使用此等積分及感興趣成分之分子量，算出各個成分之含量。將 1,2,4,5-四溴苯、1,2,4-三溴苯、及 1,4-二溴苯之含量加總，定義本發明使用之溴化陰離子性苯乙烯聚合物之揮發性溴苯含量。

催化劑之比例

為了達成最佳結果，相對於所使用之陰離子性苯乙烯聚

合物，本發明之催化劑之比例係於約 0.8 莫耳百分比或以下之範圍，例如依據催化劑之組成、所達成之最佳結果、及所使用之陰離子性聚苯乙烯聚合物之組成及單體式量略有改變。基於至今為止之結果，添加 $AlCl_3$ 作為催化劑，及陰離子性聚苯乙烯具有單體式量 104 道爾頓 (dalton)，推薦以接受溴化之陰離子性聚苯乙烯為基準的催化劑之比例係約 0.6 至約 0.8 莫耳百分比範圍之三氯化鋁。注意就此方面而言，表 A 之資料係擷取自後文更完整的表 1，擷取資料的目光焦點係集中在三溴化鋁對陰離子性聚苯乙烯 (APS) 之莫耳比的影響。實施本發明時，可使用相對簡單實驗室溴化實驗用於任何其它情況來最佳化結果。

表 A

實例	參考例 A	1	2	3
$AlBr_3$ ，基於 APS 之莫耳 %	1.42	0.72	0.47	0.35
所形成之溴苯類，ppm (藉 NMR)				
1,4-二溴苯	90	4	20	19
1,2,4-三溴苯	320	0	90	0
1,2,4,5-四溴苯	870	250	120	0

特別須注意根據本發明，如表 A 所示，於較低催化劑負載可達成溴化 APS 產物之二溴苯、三溴苯、及四溴苯總含量大為降低 (由 1280 ppm 降至約 250 ppm 及更低)。後文表 1 中報告的工作顯示，用於實例 2 之 APS 連續溴化之三溴化鋁催化劑含量足夠達成於約 $1^\circ C$ 溫度，使用 CSTR (連續攪拌槽式反應器) 平均駐留時間 8 分鐘，可達成高度溴化 (約 68 wt%)。也如後文表 1 更完整的資料顯示，當三溴化鋁含

量降至實例 3 之含量時，溴化限於約 61 wt%，但溴苯之形成幾乎可完全消除 (19 ppm)，產物之熱安定性維持高度安定性。此等結果指出連續溴化與使用較低催化劑濃度的組合，經由顯著減少溴苯雜質的形成，而可降低成本與改良品質。

溴苯形成的降低也出現於當鹵化鋁催化劑含量降低時進行 APS 之批次式溴化。實例 4 使用約半量 AlCl_3 做為參考例 B，產物含約半量溴苯雜質 (參考表 2)。對實例 5 產物觀察到溴苯類的又更佳降低，此處催化劑 (三溴化鋁) 係進給入溶解於溴進給流的反應中。以計量方式將催化劑導入批次式反應，結果獲得於連續式反應 (實例 1) 可相媲美的相等溴苯形成程度。

本發明之溴化陰離子性苯乙烯聚合物

經由使用本發明之方法技術，可製造新穎溴化陰離子性苯乙烯聚合物。除了溴苯含量降低 (不大於約 600 ppm，且較佳約 300 ppm 或以下) 外，本發明之溴化陰離子性苯乙烯聚合物具有其它期望的特性及性質。舉例言之，除了溴含量係約 60 wt% 至約 71 wt% 之範圍及低溴含量之外，本發明之新穎溴化陰離子性苯乙烯聚合物具有極為滿意之熱性質及色彩特性。此等聚合物也具有高熔體流動指數。較佳本發明之新穎溴化陰離子性苯乙烯聚合物也具有含鄰位取代之溴原子之芳香環的百分比降低。更佳本發明之新穎溴化陰離子性苯乙烯聚合物也具有：(A) 於 320°C 熱安定性測試中之熱安定性為 300 ppm 或以下 HBr (又更佳為 200 ppm HBr 或以下，又更佳為 125 ppm HBr 或以下)；或 (B) 藉航特

(Hunter)測試之熱 ΔE 色值為 15 或以下(又更佳為 12 或以下)。又更佳本發明之新穎溴化陰離子性苯乙烯聚合物也具有(A)性質及(B)性質二者。

較佳本發明之溴化陰離子性苯乙烯聚合物之 GPC 重量平均分子量係約 10,000 至約 30,000 之範圍，更佳係於約 10,000 至約 20,000 之範圍。

特佳本發明之溴化陰離子性苯乙烯聚合物及特別為本發明之溴化陰離子性聚苯乙烯具有溴含量於約 60 至約 71 wt%之範圍，溴苯含量不超過約 600 ppm，且更佳約為 300 ppm 或以下，以及額外具有下列性質之一：

1)熱 ΔE 色值為 15 或以下；

2)於 320°C 熱安定性測試熱安定性為 125 ppm 或以下之 HBr；

以及視需要可具有下列性質中之至少一者或二者：

3) GPC 數目平均分子量係約 10,000 至約 15,000 之範圍，以及聚合散度約為 1.25 或以下；

4)初 ΔE 色值為 5 或以下，又更佳為 3 或以下。

本發明之溴化陰離子性苯乙烯聚合物且特別本發明之溴化陰離子性聚苯乙烯類具有 1)、2)、3)及 4)之任三種或全部四種額外性質為更佳。

本發明之全部溴化陰離子性苯乙烯聚合物中，更佳為溴化陰離子性聚苯乙烯聚合物。

參照附圖

現在參照附圖，附圖示意顯示實施本發明方法之典型較佳系統。此等圖絕非意圖將本發明只囿限於所示系統。

第 1 圖並未照比例繪製，第 1 圖示意顯示一種典型進給系統，適合進給溴化劑與鹵化鋁催化劑呈預先形成之混合進料之混合物，及陰離子性苯乙烯聚合物於溶劑之溶液作為另一進料。於所示形式，進給系統 10 基本上為含氟聚合物所製成之環形混合及注入裝置罩於玻璃內襯之沈浸管 12 作為撐體內部。沈浸管 12 典型係由外側與內側皆經過玻璃塗覆之碳鋼所製成，因而適合於下游浸沒入由進料所形成的溴化反應混合物。導管 14 及 16 係設置於沈浸管 12 內部，且順著沈浸管 12 的大部分長度延伸。於導管 14 之下端部，導管 14 縮窄成為較小直徑導管 22。導管 16 的下部 25 於插塞 18 內部向內轉，導管 16 的端部開啓入混合室 20 內部，來自於導管 22 的流被導入混合室 20 內部。插塞 18 由於外徑係面對面沈浸管 12 的內徑、或經由使用多個環形密封環(圖中未顯示)套住插塞 18 的外部，插塞 18 緊密固定於沈浸管 12 的內壁。任一種情況下，如此防止溴化反應混合物向上進入沈浸管 12 的內部空間 26。混合室 20 為密封包圍體，但導管 22 及 25 之進料入口除外，以及軸向設置開口於排放管 28 的埠口除外。排放管 28 典型於上外部有螺紋，故可固定於混合室 20 的最底部。

於操作中，預先形成的溴化劑與鹵化鋁催化劑之混合物流經導管 14 及 22，陰離子性苯乙烯聚合物溶液流經導管 16 及 25。於混合室 20，溴化劑與催化劑係於下游軸向方向行進，而陰離子性苯乙烯聚合物溶液係於徑向向內方向行進。如此，進料交叉且垂直衝擊於混合室 20；然後於 1 秒或更少時間內，所得混合物被強制通過排放管 28 及出口孔

口 30，而進入溴化反應混合物內。

典型導管 14 及 16 係由 3/4 吋外徑之含氟聚合物管製成，諸如具有內徑 5/8 吋的鐵氟龍聚合物管。導管 22 及 25、插塞 18 典型也係由含氟聚合物製成。導管 22 典型具有內徑 0.466 吋。導管 25 典型具有內徑 0.3125 吋。典型排放管 28 具有內徑 0.375 吋。於第 1 圖所顯示之形式中，插塞 18 及排放埠口 28 係於其中延伸至比沈浸管 12 之最下緣更低約 1/4 吋。第 1 圖示意顯示之進給系統之尺寸例如可依據操作規模而改變。

於典型工廠操作規模，對具有 GPC 數目平均分子量 3500 之 10% 陰離子性聚苯乙烯溶液之 1714 千克/小時進給速率，及含 0.44 wt% 溴化鋁之 712 千克/小時溴之進給速率，所形成之混合物於混合室 20 之駐留時間約為 10^{-4} 秒。

第 2 圖之流程圖示意顯示根據本發明可用於進行連續方法之一型系統之流程圖。基本上，系統係由一回路型反應器 40、循環包括 HBr 副產物之反應混合物通過反應器 40 之幫浦 42、接收來自於反應器 40 之部分循環反應混合物，且將內容物發射至淬熄容器(圖中未顯示)之發射管線 44、由注入器 43 和注入器 45 所形成之雙重注入系統、間接熱交換器 46、及靜態混合物 48 所組成。於所顯示之形式中，熱交換器 46 係設置於注入器 43 及 45 上游，而於幫浦 42 下游，因而去除幫浦 42 之作用所產生之熱，以及來自於放熱溴化反應之熱。若有所需，熱交換器 46 可設置於相對於反應器 40 的任何其它位置。對於一個此種熱交換器也可結合反應器 40 用來於回路周圍多於一個位置去除熱量。熱交

換器 46 設置有適當吸熱液體流，諸如冷卻水及 / 或乙二醇。

如圖所示，注入器 43 及 45 係呈軸向相對對齊。雖然並未顯示於第 2 圖，但注入器 43 及 45 之孔口彼此隔開，故個別注入器之內容物係被強迫彼此相對且實質上相對於流經反應器 40 的反應混合物成直角且注入反應混合物內。此種配置可確保來自於注入區的注入內容物快速接觸，反應混合物流經反應器。如此又確保溴化反應之高度快速引發。

如圖所示，發射管線 44 從反應器 40 連續去除部分循環反應物質。發射管線 44 之內容物典型被轉運且排放入含有淬熄液體，該淬熄液體可即刻鈍化催化劑的容器(圖中未顯示)內。

注入器 43 接收且排放陰離子性苯乙烯聚合物於適當溶劑之溶液；而注入器 45 接收且排放溴化劑如溴與催化劑如三溴化鋁之混合。若有所需，三個注入器(圖中未顯示)可環繞反應器 40 而設置，一個注入器係用來注入陰離子性苯乙烯聚合物，另一個注入器係用來注入溴化劑(含或未含溶劑或稀釋劑)，第三個注入器係用來注入催化劑(含或未含溶劑或稀釋劑)，因此三注入流將快速接觸，結果導致苯乙烯聚合物之溴化反應快速引發。於此種三注入器系統中，三個注入器相對於彼此可以任一種配置設置，只要來自於注入器的注入內容物可彼此快速接觸且較佳於數秒時間以內接觸即可。其中一種三注入器配置係涉及將注入器環繞反應器 40 設置，三個注入器個別的軸線係於同一平面，且於徑向方向間隔約 120 度距離。

第 2 圖之系統典型係於 45 psig 之壓力下操作。含氟聚合

物所製成的大型直徑管狀壓力釋放轉骨 47 係以豎立位置設置於反應器 40 之回路中，例如由靜態混合器 48 及幫浦 42(如圖所示)之下游，讓反應物流進入轉骨 47 上端而從轉骨 47 下端流出。轉骨 47 為封閉，除了於轉骨 47 末端的入口及出口(用於反應混合物的流入及流出)、及接近上端的橫向埠口除外，允許由於轉骨內部壓力下降而從反應混合物逃逸出的溴化氫氣體(HBr)被夾帶於反應混合物，來經由橫向埠口送出至清除管線 49，前進至滌氣器(圖中未顯示)，滌氣器含有液體可吸收由轉骨 47 經由管線 49 所送出的氣體流中的 HBr。

示意顯示於第 3 圖之本發明之較佳特徵為與一般的預期相反，無需如第 2 圖之說明，從回路型反應器中清除 HBr。第 3 圖所示系統係與第 2 圖所示系統相同，但不存在有轉骨 47 及清除管線 49。當於約 20 至約 60 psig 之升高壓力且較佳約 45 psig 操作第 3 圖之系統時，所形成的全部 HBr 副產物可保留於液體反應混合物中。其優點為不僅讓整體系統可免除分開 HBr 滌氣器的需求，此外，HBr 中的全部溴值係從反應混合物之水性淬冷中回收，如此簡化溴值的回收且降低溴值的回收成本。此外觀察到保有的 HBr 可降低反應混合物之黏度。此種黏度的降低，或允許溴化法以較少溶劑操作，或允許以相等溶劑含量使用中高分子量陰離子性苯乙烯聚合物。

溴化陰離子性苯乙烯聚合物之使用

本發明之溴化陰離子性苯乙烯聚合物可用作為諸如熱塑性及熱固性聚合物料及樹脂之多種聚合物料之阻燃劑。根

據本發明可被阻燃的聚合物之重量平均分子量可有寬廣變化，由極低分子量聚合物至極高分子量聚合物。可使用本發明之溴化陰離子性苯乙烯聚合物阻燃之多種熱塑性聚合物及熱固性聚合物之製法為熟諳技藝人士所已知。其它人士可能不熟諳此等方面，則須參考有關此主體之大量參考文獻。

較佳本發明之溴化陰離子性苯乙烯聚合物可用作為多種熱塑性聚合物之阻燃劑添加劑。如此本發明之實施例包括包含至少一種熱塑性聚合物以及阻燃劑數量之至少一種本發明溴化陰離子性苯乙烯聚合物之阻燃劑組成物。

根據本發明之其它實施例可摻混本發明之溴化陰離子性苯乙烯聚合物之熱塑性材料特別包括聚對苯二甲酸伸乙酯、聚對苯二甲酸伸丁酯、聚二亞甲基對苯二甲酸伸環己酯、聚對苯二甲酸三亞甲酯、其中兩種或多種之摻和物或混合物及類似之共聚物熱塑性聚酯，特別當以加強填充劑如玻璃纖維填補或加強時。較佳熱塑性聚酯為聚對苯二甲酸伸乙酯及聚對苯二甲酸伸丁酯。聚醯胺熱塑性材料諸如聚醯胺 6、聚醯胺 6,6、聚醯胺 12 等再度當以玻璃填充時也可以類似方式阻燃。其它可藉添加本發明之溴化陰離子性苯乙烯聚合物有效阻燃之熱塑性聚合物包括但非限於苯乙烯聚合物、高度耐衝擊性聚苯乙烯類、晶體聚苯乙烯類、聚烯烴類、ABS、MABS、SAN、芳香族聚碳酸酯類、聚伸苯基醚類、及聚合物摻和物諸如芳香族聚碳酸酯-ABS 摻和物、聚伸苯基醚-聚苯乙烯摻和物等物質。經由使用至少一種本發明之溴化陰離子性苯乙烯聚合物可有效阻燃之一組

熱塑性聚合物為(1)熱塑性苯乙烯聚合物，(2)熱塑性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯聚合物，(3)熱塑性聚酯，或(4)熱塑性聚醯胺。習知添加劑諸如阻燃協同劑、抗氧化劑、紫外光安定劑、顏料、耐衝擊改性劑、填充劑、酸清除劑、發泡劑等若屬適當也可含括於調配物。本發明之較佳聚合物摻和物確實含有阻燃協同劑或玻璃纖維填充劑或加強劑，更佳為含有協同劑及加強纖維及/或填充劑。

本發明之溴化陰離子性苯乙烯聚合物阻燃劑可使用阻燃用量，以熱塑性聚合物調配物或摻和物之總重為基準，該阻燃用量典型係於約 5 至約 25 wt%之範圍。當使用時，以成品組成物總重為基準，諸如玻璃纖維之加強填充劑之用量典型係於至多約 50 wt%之範圍。阻燃協同劑諸如三氧化錫、五氧化錫、錫酸鈉、錫酸鉀、氧化鐵、硼酸鋅或類似之協同劑用量，以成品組成物總重為基準，係於至多約 12 wt%之範圍。於若有所需或於特殊情況下期望時，允許悖離前述比例範圍，此等悖離係屬於本發明之範圍及預期以內。

母批料組成物其中各成分(基材熱塑性聚合物除外)為適當相對比例，但摻混於較少量基材聚合物也屬於本發明之範圍。如此，本發明包括組成物其包含至少一種熱塑性聚合物諸如聚伸烷基對苯二甲酸酯或尼龍聚合物或高度耐衝擊性聚苯乙烯，其中摻混本發明之溴化陰離子性苯乙烯聚合物(較佳為溴化陰離子性聚苯乙烯)之重量比(基材聚合物：溴化聚苯乙烯)於約 1:99 至 70:30 之範圍。適當母批料摻和物無需含有但也可含有填充劑或加強纖維、及/或至少一種阻燃協同劑，諸如氧化鐵、硼酸鋅或較佳為錫氧化物

協同劑諸如三氧化銻、五氧化銻、銻酸鈉、或銻酸鉀。有用之加強劑或填充劑之典型例包括低強鹼 E 玻璃、碳纖維、鈦酸鉀纖維、玻璃球或玻璃微泡、晶鬚、滑石、矽礦石、高嶺石、白堊、煨燒高嶺石及相似物質。若有所需上膠劑可於此種加強劑或填充劑一起使用。市面上有多種適當經過玻璃填充之聚伸烷基對苯二甲酸酯類或尼龍模製組成物，可用於製備本發明之組成物。

本發明也提供由本發明之溴化陰離子性苯乙烯聚合物及協同劑所組成之加成摻和物，諸如 75 份重量比溴化陰離子性聚苯乙烯與 25 份重量比協同劑之摻和物，協同劑諸如三氧化銻、五氧化銻、銻酸鈉、銻酸鉀、氧化鐵、硼酸鋅或類似之協同劑。典型摻和物含有約 70 至約 98 份重量比溴化陰離子性聚苯乙烯，及約 30 至約 2 份重量比協同劑，兩種成分之總量為 100 份重量比。適量之其它適當添加成分也可包括於此種加成摻和物中。

多種已知程序可用於製備組成本發明之額外組成物之摻和物或調配物。舉例言之，欲摻混於成品摻和物之聚對苯二甲酸伸烷酯聚合物或尼龍聚合物於溴化陰離子性聚苯乙烯聚合物諸如溴化陰離子性聚苯乙烯及任何其它欲摻混於成品摻和物之成分可以粉末形式共同摻混，隨後藉擠塑、壓縮、注入模製等模製。同理，各成分可於班伯利 (Banbury) 混合機、布拉班德 (Brabender) 混合機、滾磨機、混練機、或其它類似的混合裝置中共同混合，然後諸如藉擠塑接著微粉化成為顆粒或丸粒或藉其它已知方法而成形為期望的形狀或組態。

較佳本發明之熱塑性組成物可形成至少可通過 UL 94 V2 測試的 1.6 毫米及 3.2 毫米厚度 (1/16 及 1/8 吋厚度) 的模製試驗件。

分析方法

可使用已知分析方法或調適用來檢測本發明之聚合物之特性。但為求一致，須使用下列各種方法。

總溴含量。由於溴化陰離子性苯乙烯聚合物於諸如四氫呋喃 (THF) 之溶劑具有良好溶解度或至少滿意的溶解度，溴化陰離子性苯乙烯聚合物之總溴含量的測定容易使用習知 X 射線螢光技術達成。分析試樣為稀釋試樣，亦即 0.1 ± 0.05 克溴化聚苯乙烯於 60 毫升之 THF。XRF 光譜儀可為菲利普 (Phillips) PW1480 光譜儀。使用溴苯於 THF 之標準化溶液作為校準標準。本文說明以及實例報告的總溴值全部皆係基於 XRF 分析方法。

航特 (Hunter) 溶液色值試驗。為了測定本發明之溴化聚合物之色彩屬性，再度使用溴化陰離子性苯乙烯聚合物溶解於易得之溶劑如溴苯之能力來測試。使用之分析方法相當直捷。稱重 $5 \text{ 克} \pm 0.1 \text{ 克}$ 溴化聚苯乙烯於 50 毫升離心管內。管中也加入 $45 \text{ 克} \pm 0.1 \text{ 克}$ 氯苯。封閉管及於手腕動作振搖機上振搖 1 小時。經過 1 小時之振搖期後，檢查溶液中之未溶解的固體。若存在有混濁，則將溶液於 4000 rpm 離心 10 分鐘。若溶液仍然不透明，則又離心 10 分鐘。若溶液仍然混濁，則須拋棄，原因在於無法準確測量。但若獲得澄清溶液 (大部分屬於此種情況)，則於航特實驗室卡樂奎特球形分光筆色計 (ColorQuest Sphere Spectrocolorimeter) 測

試。使用具有 20 毫米透射長度的透射光試管。比色計設定為「 ΔE -實驗室」來將色值報告為 ΔE ，獲得「L」、「a」及「b」的色值。產物色彩係根據下式，使用 10% 重量比產物於氯苯之溶液相對於氯苯之航特 L、a 及 b 規度，測定為總色差 ΔE ：

$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$$

320°C 熱色彩測試。為了測定試樣的熱色彩，使用 320°C 熱安定性測試裝置。一份 2.50 ± 0.01 克試樣置於四根新的乾淨的 20x150 毫米試管內。利用新戊二烯塞子以及維通 (Viton[®]) 含氟彈性體管路，各試驗管連接至氮氣清除管線，由試驗管排放出的出氣通風至水性苛性滌氣器。具有於 0.5 SCFH 之恆定氮氣清除，試驗管於熔融鹽浴 (51.3% KNO_3 /48.7% $NaNO_3$) 於 320°C 加熱 15 分鐘，接置於室溫 5 分鐘。來自各試驗管的殘餘物組合獲得足量溶液色彩測量用的試樣。稱重 $5 \text{ 克} \pm 0.1 \text{ 克}$ 殘餘物於 50 毫升離心管內，並加入 $45 \text{ 克} \pm 0.1 \text{ 克}$ 氯苯。關閉試驗管且於手腕動作振搖器上振搖 1 小時。經過 1 小時的振搖期後，檢查溶液之未溶解固體。若有混濁，則於 4000 rpm 離心溶液 10 分鐘。若溶液仍未澄清，則又離心 10 分鐘。若溶液仍然混濁，則須拋棄，原因在於無法準確測量。但大部分的情況下，若獲得澄清溶液，則於航特實驗室卡樂奎特球形分光筆色計測試。使用具有 20 毫米透射長度的透射光試管。比色計設定為「 ΔE -實驗室」來將色值報告為 ΔE ，獲得「L」、「a」及「b」的色值。產物色彩係根據下式，使用 10% 重量比產物於氯苯之溶液相對於氯苯之航特 L、a 及 b 規度，測定為總色差 ΔE ：

$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$$

DSC 值。DSC 值係使用 TA 儀器公司 DSC 型號 2920 獲得。試樣係於氮氣下以 10°C /分鐘由 25°C 加熱至 400°C 。

熱重分析。熱重分析 (TGA) 也用來測試本發明之溴化陰離子性苯乙烯聚合物之溫度表現。TGA 值也係使用 TA 儀器公司熱重分析儀獲得。各試樣係於鉑盤上於 50-60 毫升 /分鐘之氮氣流以 10°C /分鐘由 25°C 加熱至約 600°C 。

320°C 熱安定性測試。爲了測定熱安定性及估計試樣的腐蝕電位，使用 320°C 熱安定性測試。測試程序大致上係如美國專利案 5,637,650 所述，但使用之溫度爲 320°C 而非 300°C。使用較高溫的理由爲本發明之聚合物於 300°C 不會產生可測量量的 HBr。如此，於進行本測試時，各試樣係重複進行。2.00±0.01 克試樣置於新的乾淨的 20x150 毫米試驗管。試驗管具有新戊二烯塞子及維通含氟聚合物管路，試驗管連接至氮氣清除管線，由試驗管送出的氣體連續通過三個 250 毫升側壁過濾瓶的氣體分散砂礫表面下方，各燒瓶含有 200 毫升 0.1 N 氫氧化鈉及 5 滴酚酞。使用於 0.5 SCFH 之恆定氮氣清除，試驗管於熔融鹽浴 (51.3% KNO₃/48.7% NaNO₃) 加熱 15 分鐘，接著置於室溫 5 分鐘。含試樣之試驗管隨後以乾淨的乾試驗管置換，裝置又以空試驗管置於 320°C 鹽浴以氮氣清除 10 分鐘。試驗管、管路及氣體分散管全部皆以去離子水清洗，清洗液與溶液定量組合於三個收集瓶內。組合溶液以 1:1 硝酸酸化，以 0.01 N 硝酸銀使用自動電位計量滴定器 (美崇 (Metrohm) 670、716、736 或相當的裝置) 滴定。結果以 ppm HBr、ppm HCl、及 ppm HBr 當量計算如下：

$$\text{ppm HBr} = (\text{EP } 1)(\text{N})(80912) / (\text{試樣重量})$$

$$\text{ppm HCl} = (\text{EP } 2 - \text{EP } 1)(N)(36461) / (\text{試樣重量})$$

$$\text{ppm HBr 當量} = (\text{EP } 2)(N)(80912) / (\text{試樣重量})$$

此處 EP(x)=用來達到終點 x 的硝酸銀毫升數；以及 N=硝酸銀適量。於下次分析前管路以氮氣徹底乾燥。每日於第一次取樣前，使用三根空的乾淨的試驗管作為空白組，確定系統中無殘留的鹵化氫。

NMR 分析

為了測定溴化陰離子性苯乙烯聚合物之揮發性溴苯含量，質子 NMR 光譜係由使用布魯克 DPX 400 MHz 儀器用於約 10 wt% 溴化陰離子性苯乙烯聚合物於二硫化碳/二氘甲烷-d₂之溶液(32 次掃描及 5 秒脈衝衰減)來獲得。分析前，三氟乙酸(1 滴)溶解於 NMR 試管的各溶液內。於將 CD₂Cl₂ 尖峰(三峰)設定為 5.3 ppm，基準線校準光譜來去除來自於溴化陰離子性苯乙烯聚合物之芳香族質子的貢獻之後，將下列信號積分：

1,2,4,5-四溴苯之接近 8.1 ppm 的單峰

1,2,4-三溴苯之接近 7.8 ppm 之雙峰

1,4-二溴苯之接近 7.5 ppm 之單峰

也可獲得溴化陰離子性苯乙烯聚合物脂肪族區(0.4 ppm 至 3.5 ppm)及芳香族區(5.6 ppm 至 8.2 ppm)之積分。使用此等積分及感興趣成分之分子量，算出各個成分之含量。將 1,2,4,5-四溴苯、1,2,4-三溴苯、及 1,4-二溴苯之含量加總，定義本發明使用之溴化陰離子性苯乙烯聚合物之揮發性溴苯含量。

欲測定聚合物之芳香環之鄰位溴化程度，使用布魯克 DPX 400 MHz 儀器於探頭溫度 120°C 獲得約 20 wt% 溴化聚

苯乙烯於 1,1,2,2-四氫乙烷- d_2 之質子 NMR 光譜。於經過正常加工處理及基準線校正之後，積分 3.8 至 2.2 ppm 及 2.2 至 0.9 ppm 間的寬峰面積。於校正端基及殘餘溶劑後，二面積之和表示每個聚合物重複單位有 3 鏈質子。由 3.8 至 2.2 ppm 之區表示鏈甲基質子，於該質子結合的芳香環至少有一個鄰位溴原子。有鄰位環溴化之聚合物單位百分比係由此等積分測定。

GPC 重量平均分子量

使用瓦特司 (Waters) 型號 510 HPLC 幫浦，藉 GPC 獲得 M_w 值，作為檢測器係使用瓦特司折射率檢測器型號 410 及精密檢測器光散射檢測器，型號 PD2000。管柱為瓦特司妙史提哲 (μ Styragel) 500 埃 (\AA)、10,000 埃及 100,000 埃。自動取樣器為島津公司 (Shimadzu)，型號席爾 (Sil) 9A。聚苯乙烯標準品 ($M_w=185,000$) 例行用來證實光散射資料的準確度。使用 HPLC 級之溶劑為四氫呋喃。使用之試驗程序包括將 0.015-0.020 克試樣溶解於 10 毫升 THF。一份此溶液經過濾，將 50 微升注入管柱內。分離狀況係使用由精密檢測器公司所提供之用於 PD 2000 光散射檢測器的軟體進行分析。

熔體流量指標測試。為了測定本發明之溴化陰離子性苯乙烯聚合物之熔體流量指標，使用 ASTM 測試法 D1238-00 之程序及測試設備。擠壓塑性計係於 2.16 kg 施加壓力及於 220 度溫度操作。測試使用之試樣為淨未經熟化之所測試之聚合物試樣。

如此處使用，「APS」表示陰離子性聚苯乙烯，「BrAPS」表示溴化陰離子性聚苯乙烯。「 M_w 」一詞表示重量平均分

子量，「 M_n 」一詞表示數目平均分子量，二者皆係藉前述 GPC(光散射檢測器)測定。「CSTR」一詞表示連續攪拌槽式反應器。「BCM」表示溴氯甲烷。

下列實例顯示本發明之實施，而非意圖限制本發明之大略範圍。

參考例 A

用於本連續溴化反應，二進料流泵送入玻璃反應器底部。含有溶解 $AlBr_3$ 催化劑之溴流及 APS 於 BCM 之溶液係使用兩個分開幫浦計量送至反應器。容量 80 毫升之玻璃 CSTR 用於反應。反應器具有外部絕緣真空夾套及循環二醇冷媒的內部夾套。容器於底部有二入口，用來將反應劑溶液直接輸送入雙鐵氟龍渦輪攪動器(於 400 rpm 操作)之底渦輪輪葉下方。恰位在頂渦輪輪葉上方之溢流埠口允許反應混合物藉重力流動至分流器，分流器導引流至主產物淬熄盆(附有槳葉攪拌器之 5 升全夾套圓底瓶)或二次廢物淬熄盆(有磁力攪拌器之 2 升錐形瓶)。來自於 CSTR 之氣體通過芙萊利須(Friedrich's)冷凝器的頂上空間，藉助於冷凝器頂部之恆定氮氣清除而被送至水性苛性滌氣器。於溴化期間，關閉室內光線及罩斗光線，反應器以鋁箔包裹來減少光溴化反應。

兩個完全相同的幫浦(伊斯馬泰(Ismatec)脈動幫浦，科帕默(Cole-Parmer) SY-78017-00)用來使用鐵氟龍聚合物(1/8 吋)及維通聚合物(0.10 吋，科帕默，SY-07605-46)之進給管線將溴/ $AlBr_3$ 溶液及 APS/BCM 溶液輸送至 CSTR。操作係始於以無水 BCM(173.7 克)進給 CSTR，反應器內容物冷卻至 $-6^\circ C$ 。溴溶液(5.44 克 $AlBr_3$ 於 618.2 克 Br_2)及 APS 溶液(150.0

克 APS 於 1350.0 克 BCM (10.0 wt% APS) 進給至反應器係同時開始，整個操作期間二者皆維持恆定。平均溴進給速率為 1.90 毫升/分鐘，平均 APS 進給速率為 7.60 毫升/分鐘。前 30 分鐘之操作，來自於 CSTR 之溢流被導引至廢料淬冷盆 (含有 530 克 5 wt% 水性 Na_2SO_3)。於此點後，溢流轉向至主淬冷盆 (含有 865 克 4 wt% 水性 Na_2SO_3) 來收集穩態產物至進給溶液耗盡為止 (77 分鐘)。穩態操作期間之 CSTR 溫度為 $+2^\circ\text{C}$ 。反應物質於 CSTR 之平均駐留時間為 8 分鐘。主淬冷盆之有機相移至 2 升分液漏斗。使用三次水洗 (各 800 克) 來去除殘餘酸及鹽。

中和後之有機相泵送至 4 升激烈攪拌之熱水 (98°C) 來獲得白色細分固體於水之漿液。漿液經抽取過濾，固體於過濾器上以水 (3x2 升) 清洗。濕濾餅於氮氣清除烤爐中於 130°C 乾燥至恆重 317.5 克。分析結果摘述於表 1。

實例 1

此一本發明實例係如參考實例 A 所述進行，但 AlBr_3 催化劑由 5.44 克 (基於 APS 為 1.42 莫耳%) 降至 2.76 克 (0.72 莫耳%)。穩態產物之分析摘述於表 1。

實例 2

此一本發明實例係如參考實例 A 所述進行，但 AlBr_3 催化劑由 5.44 克 (基於 APS 為 1.42 莫耳%) 降至 1.80 克 (0.47 莫耳%)。穩態產物之分析摘述於表 1。

實例 3

此一本發明實例係如參考實例 A 所述進行，但 AlBr_3 催化劑由 5.44 克 (基於 APS 為 1.42 莫耳%) 降至 1.36 克 (0.35 莫耳%)。CSTR 中溴之完全反應要求使用更大量亞硫酸鈉溶

液於主淬冷容器 (1300 克 8.0 wt%) 來中和過量溴，但其餘產物分離程序不變。穩態產物之分析摘述於表 1。

表 1 APS 使用 AlBr ₃ 催化劑之連續溴化				
實例	參考例 A	1	2	3
APS GPC 分析				
M _n	3400	3400	3400	3400
M _w	3800	3800	3800	3800
AlBr ₃ ，基於 APS 之莫耳%	1.42	0.72	0.47	0.35
CSTR 反應器溫度(°C)	2	3	1	1
APS 進料濃度(wt%)	10.0	10.0	10.0	10.0
CSTR 平均駐留時間(分鐘)	8	8	8	8
HP-3010 產物分析				
Wt% Br (XRF)	68.5	68.7	67.8	61.5
MFI(克/10 分鐘，220°C/2.16 kg)	3.1	2.1	5.7	112
熱 HBr (320°C/15 分鐘)	147	<50	93	66
熱色彩(320°C/15 分鐘)				
L	96.14	97.29	95.98	92.21
a	-2.83	-1.86	-1.44	-0.61
b	14.30	10.26	10.41	11.50
ΔE	15.09	10.81	11.36	14.17
初色彩，10 wt%於氯苯				
L	99.75	100.00	99.36	99.75
a	0.02	-0.11	0.02	-0.37
b	0.91	0.97	1.46	1.89
ΔE	1.11	1.01	1.75	2.02
DSC，T _g (°C)	162.7	166.9	164.8	143.5
TGA 1% wt 耗損溫度，N ₂ (°C)	354.6	358.2	366.1	366.4
BrAPS GPC				
M _n	13,300	13,300	13,050	10,450
M _w	13,400	13,500	13,200	11,500
%有鄰位溴之環	77.7	77.4	71.3	35.2
NMR(ppm)				
1,4-二溴苯	90	4	20	19
1,2,4-三溴苯	320	0	90	0
1,2,4,5-四溴苯	870	250	120	0

實例 A 顯示使用短反應時間及低反應溫度之處理程序之優點。實例 1、2 及 3 顯示根據本發明於連續法中使用較低鹵化鋁催化劑濃度連同較短反應時間及較低反應溫度之進一步優點。特別由表 1 可知，此等特徵之組合可實質上降低如所製造之溴化陰離子性苯乙烯聚合物產物之溴苯含量。同時可進一步改良溫度性質諸如熱 HBr 及熱色彩。

參考實例 B

於本批次式溴化反應中，一份 2.33 克 (17.5 毫莫耳，1.43 毫耳%) 氯化鋁 (亞利須公司 (Aldrich) 懸浮於 500.2 克無水 (小於 15 ppm 水) BCM 於 1 升 5 頸有夾套之玻璃反應瓶，藉循環二醇浴來冷卻至 -6°C 。反應瓶有齊平安裝的鐵氟龍底閥，反應瓶裝配有架空空氣攪拌器及鐵氟龍香蕉-輪葉槳葉，芙萊利須冷凝器 (藉二醇冷卻)，及散熱座。於來自於冷凝器的通風管線上維持恆定無水氮氣流，輔助將流出氣體由燒瓶送至苛性滌氣器。一份 315.0 克 (127.6 克 APS，1.225/毫莫耳) 40.5 wt% 陰離子性聚苯乙烯於無水 BCM 溶液進給至乾燥箱中的 500 毫升量筒。然後架設量筒來將 APS 溶液由量筒泵送至安裝於反應瓶上的有夾套且藉二醇冷卻之玻璃製混合用 T 字形件。溴 (529.0 克，3.310 毫莫耳，2.70 當量) 進給至 250 毫升量筒，架設來泵送溴至 APS 溶液的同一個混合 T 字形件。二流係藉混合器分開冷卻，隨後於裝置的底部組合，滴落入溴化燒瓶內。藉關閉罩斗燈光，保護反應混合物不會出現光引發脂肪族溴化，且使用鋁箔來包裹燒瓶和混合 T 字形件。兩次進料皆同時開始，皆於 61 分鐘完成。清洗 99.1 克無水 BCM 用於 APS 溶液進給系統

來確保聚合物的完全移轉入反應瓶內，同時氮氣沖刷通過溴進給系統，來獲得溴的定量移轉。整個添加以及隨後的 15 分鐘烹煮期(有架空氮氣清掃反應器)期間反應溫度係維持於 -2°C 至 $+1^{\circ}\text{C}$ 。藉加入 40 克水將催化劑鈍化。然後 1 份 26.5 克 10 wt% 水性亞硫酸鈉來確保任何殘溴的去除。有機相經分離，然後以每份 800 毫升水、稀苛性液、及水洗滌。藉加入激烈攪拌的熱水 (98°C) 來從洗滌後之有機相回收產物。由熱水蒸餾去除溶劑，留下溴化聚苯乙烯產物於水之漿液。於抽取過濾後，以水 (3x2 升) 洗滌白色固體，於恆定氮氣清掃之下於烤爐 (130°C) 加熱至恆重 382.5 克 (98% 產率)。產物分析示於表 2。

參考例 C

本批次式反應係以類似參考例 B 之方式進行，本反應中，反應時間由約 76 分鐘縮短至 35 分鐘，催化劑由 AlCl_3 改成 AlBr_3 。一份 2.53 克 (9.49 毫莫耳，1.41 莫耳%) 溴化鋁 (亞法艾塞公司 (Alfa Aesar) 懸浮於 772.4 克無水 (小於 15 ppm 水) BCM 於 1 升 5 頸有夾套之玻璃反應瓶，藉循環甘醇浴來冷卻至 -3°C 。反應瓶有齊平安裝的鐵氟龍底閥，反應瓶裝配有架空空氣攪拌器及鐵氟龍香蕉-輪葉槳葉，芙萊利須冷凝器 (藉二醇冷卻)，及散熱座。於來自於冷凝器的通風管線上維持恆定無水氮氣流，輔助將流出氣體由燒瓶送至苛性滌氣器。一份 174.3 克 (70.6 克 APS，0.678/毫莫耳) 40.5 wt% 陰離子性聚苯乙烯於無水 BCM 溶液進給至乾燥箱中的 250 毫升量筒。然後架設量筒來將 APS 溶液由量筒泵送至安裝於反應瓶上的有夾套且藉二醇冷卻之玻璃製混合

用 T 字形件。溴 (289.9 克, 1.814 莫耳, 2.68 當量) 進給至 250 毫升量筒, 架設來泵送溴至 APS 溶液的同一個混合 T 字形件。二流係藉混合器分開冷卻, 隨後於裝置的底部組合, 滴落入溴化燒瓶內。藉關閉罩斗燈光, 保護反應混合物不會出現光引發脂肪族溴化, 且使用鋁箔來包裹燒瓶和混合 T 字形件。兩次進料皆同時開始, 皆於 30 分鐘完成。清洗 100.2 克無水 BCM 用於 APS 溶液進給系統來確保聚合物的完全移轉入反應瓶內, 同時氮氣沖刷通過溴進給系統, 來獲得溴的定量移轉。整個添加以及隨後的 5 分鐘烹煮期 (有架空氮氣清掃反應器) 期間反應溫度係維持於 -1°C 至 $+3^{\circ}\text{C}$ 。藉加入 40 克水將催化劑鈍化。然後 1 份 12.8 克 10 wt% 水性亞硫酸鈉來確保任何殘溴的去除。有機相經分離, 然後以每份 1100 毫升水、稀苛性液、及水洗滌。藉加入激烈攪拌的熱水 (98°C) 來從洗滌後之有機相回收產物。由熱水蒸餾去除溶劑, 留下溴化聚苯乙烯產物於水之漿液。於抽取過濾後, 以水 (3x2 升) 洗滌白色固體, 於恆定氮氣清掃之下於烤爐 (130°C) 加熱至恆重 205.4 克 (95% 產率)。產物分析示於表 2。

實例 4

本批次式溴化反應係如參考例 B 所述, 使用相同陰離子性聚苯乙烯進行, 但有較低的 AlCl_3 含量 (1.22 克, 9.15 毫莫耳, 0.75 莫耳%)。溴進料和 APS 進料二者係同時開始, 且於 60 分鐘內完成。整個添加以及隨後的 15 分鐘烹煮期 (有架空氮氣掃除反應器) 期間反應溫度維持於 -2°C 至 0°C 。藉加入 40 克水鈍化催化劑。然後加入 1 份 19.2 克 10

wt% 水性亞硫酸鈉來確保任何殘溴的去除。分離有機相，然後以水、稀氫氧化鈉及最後以水洗滌來中和酸及去除溴化鈉。藉加入激烈攪拌的熱水(98°C)而從有機相回收產物。溶劑由熱水中蒸餾去除，留下溴化聚苯乙烯產物於水之漿液。於抽取過濾後，白色固體以水(3x2 升)清洗，於烤爐(130°C)於恆定氮氣掃除之下乾燥之恆重 378.9 克(97%產率)。產物分析顯示於表 2。

實例 5

本實例中，參考例 B 所述之批次式溴化反應經修改，去除玻璃混合 T 字形件，將二進料管線一起固定來形成複管(dipleg)，將兩種試劑流傳送至反應瓶中的溶劑表面下方。此外，使用 AlBr_3 催化劑來替代 AlCl_3 ，且 AlBr_3 係溶解於溴進料流，而非使用至含有初溶劑進料的反應瓶。1 升 5 頸全夾套反應瓶內進給 499.9 克無水 BCM，冷卻至 -5°C。然後反應物溶液泵送入冷溶劑內，泵送之平均速率為 2.69 毫升/分鐘用於溴/ AlBr_3 溶液(526.6 克 Br_2 及 2.33 克 AlBr_3)，3.81 毫升/分鐘用於 APS/BCM 溶液(315.2 克 40.5 wt% 溶液)。二流係同時開始。溴進料於 64 分鐘時結束，APS 進料於 57 分鐘時結束。整個添加以及隨後的 15 分鐘烹煮期(有架空氮氣掃除反應器)期間反應溫度維持於 -3°C 至 +1°C。藉加入 40 克水鈍化催化劑。然後加入 1 份 20.8 克 10 wt% 水性亞硫酸鈉來確保任何殘溴的去除。分離有機相，然後以水、稀氫氧化鈉及最後以水洗滌來中和酸及去除溴化鈉。藉加入激烈攪拌的熱水(98°C)而從有機相回收產物。溶劑由熱水中蒸餾去除，留下溴化聚苯乙烯產物於

水之漿液。於抽取過濾後，白色固體以水(3x2升)清洗，於烤爐(110°C)於恆定氮氣掃除之下乾燥之恆重 381.4 克(98%產率)。產物分析顯示於表 2。

實例 6

本連續溴化係類似實例 1 進行，但使用批次式反應(參考例 B 及 C 及實例 4 及 5)之相同濃縮 APS 進料溶液。操作係始於 80 毫升玻璃製 CSTR 內進給無水 BCM(163.0 克)，反應器內容物冷卻至 -7°C。溴溶液(2.29 克 $AlBr_3$ 於 525.0 克 Br_2)及 APS 溶液(127.5 克 APS 於 187.3 克 BCM，40.5 wt% APS)係同時進給入反應器，整個操作期間二者維持恆定。溴進給速率為 2.87 毫升/分鐘，APS 進給速率為 3.62 毫升/分鐘。操作期間 CSTR 溫度由 0°C 變化至 +10°C。前 25 分鐘，來自於 CSTR 之溢流被導引至廢液淬冷盆(含 635 克 4%水性 Na_2SO_3)。於此點後，極為黏稠的溢流被轉向至主淬冷盆(含 520 克 4 wt%水性亞硫酸鈉)來收集穩態產物。反應物質於 CSTR 的平均駐留時間為 13 分鐘。主淬冷盆中的黏稠有機相以 BCM(288 克)稀釋，然後下有機相移至 2 升分離漏斗。兩次水性洗液(各 900 克)用來去除殘餘酸及鹽。中和後之有機相泵送至 4 升激烈攪拌之熱水(98°C)來獲得白色細分固體於水之漿液。漿液經抽取過濾，固體於過濾器上以水(3x2 升)清洗。濕濾餅(89 克)於氮氣清除烤爐中於 130°C 乾燥至恆重 45.7 克。分析結果摘述於表 2。

表 2

APS 溴化結果					
實例	參考例 B	參考例 C	4	5	6
溴化法	批次	批次	批次	批次	連續
催化劑	AlCl ₃	AlBr ₃	AlCl ₃	在 AlBr ₃	AlBr ₃ 於 Br ₂
AlX ₃ ，莫耳%	1.43	1.41	0.75	0.72	0.70
最高反應溫度(°C)	+1	+3	0	0	+10
總反應時間	76	35	75	79	13
APS 進料濃度(wt%)	40.5	40.5	40.5	40.5	40.5
APS M _n	3400	3400	3400	3400	3400
APS M _w	3800	3800	3800	3800	3800
Wt% Br (XRF)	67.3	67.9	68.1	67.6	67.0
熱 HBr，320°C /15 分鐘 /N ₂ (ppm)	90	180	119	76	104
熱色彩，(320°C /15 分鐘 /N ₂)，10 wt%於氯苯					
L	93.69	89.83	95.45	95.67	88.30
a	-3.32	-3.32	-2.31	-1.91	-2.62
b	21.86	30.74	14.80	13.70	31.67
ΔE	22.99	32.58	15.70	14.56	33.88
初色彩，10wt%於氯苯					
L	99.63	99.50	99.66	99.24	99.22
a	-0.71	-0.45	-0.61	-0.55	-0.64
b	2.75	2.64	2.47	2.92	3.61
ΔE	2.92	2.81	2.63	3.16	3.82
DSC，T _g (°C)	167.4	168.6	166.0	159.9	162.6
TGA 1% wt 耗損溫度，N ₂ (°C)	355.4	354.1	352.8	362.3	349.2
BrAPS GPC					
M _n	13,000	12,800	13,000	13,200	12,100
M _w	13,200	13,200	13,500	13,400	12,400
%含鄰位溴之芳香環(NMR)	77.0	76.1	72.9	69.7	66.8
MFI(克/10 分鐘，220°C /2.16 kg)	5.3	5.2	5.7	7.5	12.1
NMR(ppm)					
1,4-二溴苯	270	640	60	40	126
1,2,4-三溴苯	450	1040	240	130	370
1,2,4,5-四溴苯	380	280	220	70	1100

實例 6 產物之高溴苯含量係歸因於實際上於連續操作模式中，APS 於有機溶劑之進料流太過濃縮，如此導致過度黏稠的反應混合物。此混合物於後續處理期間證實難以掌控。如當進行連續式操作時，進給至反應區段之溶液中的 APS 濃度須維持較為稀釋。有關此方面的結果參考於表 1 實例 1-3 達成此項結果。

如本文它處包括申請專利範圍使用，「連續」和「連續地」等詞係表示時間上並無中斷的尋常操作，但若不會造成操作的穩態條件破壞，則也允許中斷。若中斷可能破壞穩態操作，則須於恢復收集產物之前達成穩態操作條件。

於本說明書中或申請專利範圍以化學名或化學式敘述之各成分，無論以單數型或多數型表示，皆係以接觸另一種以化學名或化學類型敘述的另一種物質（例如另一個成分、溶劑等）接觸前送出。無論初步化學變化、轉換及/或反應如何（若有），由於此等變化、轉換及/或反應係由於於根據本發明之條件下將特定成分結合在一起所得的自然結果，故不妨礙所得混合物或溶液。如此各成分係被當作關聯進行期望反應或形成期望組成物之各成分結合。此外，即使後文之申請專利範圍稱作為物質、組成分及/或成分（「包含」、「為」等意義），所述成分為當該物質、組成分或成分根據本發明首次接觸、摻混或混合一種或多種其它物質、組成分及/或成分前送出。實際上若根據本文揭示且根據化學師的一般技巧，於接觸、摻混或混合操作過程中，一種物質、組成分或成分可能透過化學反應或轉換而喪失其原先身份因而無需擔憂。

本說明書之任何部分所引述之各專利案或公開案全文以引用方式併入此處彷彿於此處完整陳述般。

當實施本發明時可做出大量變化。因此前文說明並非限制性，而不可解譯為限制本發明於前文提示之特定實施例。

【圖式簡單說明】

第 1 圖為根據本發明，將反應物、溶劑、及催化劑進給入反應區之注入系統之示意仰視圖。

第 2 圖為根據本發明，用於進行連續方法之系統之示意流程圖。

第 3 圖為根據本發明之較佳實施例用於進行連續方法之示意流程圖。

【主要元件符號說明】

10	進給系統
12	玻璃內襯之沈浸管、沈浸管
14	導管
16	導管
18	插塞
20	混合室
22	導管
25	導管
26	內部空間
28	排放導管
30	出口孔口
40	回路型反應器、反應器
42	幫浦

- 43 注入器
- 44 發射管線
- 45 注入器
- 46 熱交換器、間接熱交換器
- 47 轉鼓、管狀解除壓力轉鼓
- 48 混合器
- 49 管線、清除管線

第 95147781 號「溴化陰離子性苯乙烯聚合物及其製備」專利案

十、申請專利範圍：

1. 一種製備溴化陰離子性苯乙烯聚合物之方法，其具有降低的揮發性溴苯之含量，該方法包括：

A) 於反應區中同時進給下列成分，包括：(i) 溴化劑；(ii) 鹵化鋁催化劑，其中鹵原子為溴或氯或二者；以及(iii) 陰離子性苯乙烯聚合物具有 GPC 數目平均分子量約 2000 至約 30,000 之範圍，係呈於溶劑之溶液或漿液形式來形成反應混合物，其中該等成分之進給方式為(1)至少三分開進料方式分別進給；或(2)至少兩分開進料進給，其中一次進料含有不多於(i)、(ii)及(iii)中之二者，以及另一次進料含有(i)、(ii)、(iii)中之第三者，可個別進給，或組合不多於(i)、(ii)及(iii)中之另一者進給，藉此形成含液相之反應混合物，以及將該反應混合物維持於約 10°C 或以下，藉此發生陰離子性苯乙烯聚合物之溴化反應，該等成分係成比例分配，故相對於所進給之陰離子性苯乙烯聚合物中之芳香族單體單位之莫耳數量，鹵化鋁之進給數量約為 0.8 莫耳百分比或以下；以及參照後文 C) 中所述之經乾燥的溴化陰離子性苯乙烯聚合物將具有溴含量於約 60 至約 71 wt% 之範圍；

B) 鈍化存在於下列中之催化劑，以及由下列中洗滌去除溴離子及催化劑殘餘物

i) 實質上全部反應混合物或

ii) 已經由反應區段送出之部分反應混合物；及

C) 由反應混合物回收溴化陰離子性苯乙烯聚合物產

- 物，以及乾燥此種產物，藉此乾燥後之溴化陰離子性苯乙烯聚合物具有溴含量係約 60 至約 71 wt%之範圍，以及具有揮發性溴苯含量不超過約 600 ppm (wt/wt)。
- 2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中於 A)中之同時進料為連續式進料。
 - 3.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中於 A)中之同時進料為脈衝式進料。
 - 4.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中於 A)中之同時進料至少一為連續式進料以及於 A)中之同時進料至少一為脈衝式進料。
 - 5.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該等成分 (i)、(ii)及 (iii)係以至少三分開進料方式分別進給。
 - 6.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該等成分 (i)、(ii)及 (iii)係以至少二分開進料方式進給，其中一進料含有不超過 (i)、(ii)及 (iii)中之二者，以及其中另一進料含有 (i)、(ii)及 (iii)中之第三者，該第三者可個別或第三者與 (i)、(ii)及 (iii)中之不超過另一者之組合。
 - 7.如申請專利範圍第 6 項之方法，其中至少二分開進料係各自進入到與其它進料流或進料流群相鄰近之反應區。
 - 8.如申請專利範圍第 6 項之方法，其中至少二分開進料進入反應區實質上面對面之相向配置。
 - 9.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該等成分 (i)、(ii)及 (iii)係呈至少三分開進料方式分別進給。
 - 10.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該等成分 (i)、(ii)及 (iii)係呈至少二分開進料方式進給，其中之一進料含

- 有不超過 (i)、(ii) 及 (iii) 中之二者，以及另一進料含有 (i)、(ii) 及 (iii) 中之第三者，該第三者可個別或第三者與 (i)、(ii) 及 (iii) 中之不超過另一者組合。
11. 如申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項之方法，其中該溴化劑為溴；以及其中該 GPC 數目平均分子量係約 2000 至約 10,000 之範圍。
 12. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該 GPC 數目平均分子量係約 3000 至約 7000 之範圍。
 13. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中至少二分開進料係各自進入到與其它進料流或進料流群相鄰近之反應區。
 14. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中至少二分開進料進入反應區實質上面對面之相向配置。
 15. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該等成分 (i)、(ii) 及 (iii) 係以至少二分開進料方式進給，第一流係由溴與催化劑所形成，以及一第二流為具有 GPC 數目平均分子量約 2000 至約 30,000 之範圍之陰離子性聚苯乙烯聚合物，呈於溶劑之一溶液或漿液形式；以及其中該第一流及該第二流係彼此相鄰近而進入反應區。
 16. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中該溴化劑為溴；以及其中該 GPC 數目平均分子量係約 2000 至約 10,000 之範圍。
 17. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中該 GPC 數目平均分子量係約 3000 至約 7000 之範圍。
 18. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該等成分 (i)、(ii) 及 (iii) 係以至少二分開進料方式進給，第一流係由溴與

- 催化劑所形成，以及第二流為具有 GPC 數目平均分子量約 2000 至約 30,000 之範圍之陰離子性聚苯乙烯聚合物，呈於溶劑之一溶液或漿液形式；以及其中該第一流及該第二流進入反應區係以實質上面對面相向配置。
19. 如申請專利範圍第 18 項之方法，其中該溴化劑為溴；以及其中該 GPC 數目平均分子量係約 2000 至約 10,000 之範圍。
 20. 如申請專利範圍第 19 項之方法，其中該 GPC 數目平均分子量係約 3000 至約 7000 之範圍。
 21. 如申請專利範圍第 1 至 10 項或第 15 至 20 項中任一項之方法，其中該催化劑係經由淬冷反應混合物及回收水性淬冷介質中的溴化氫副產物而被鈍化。
 22. 如申請專利範圍第 1 至 10 項或第 15 至 20 項中任一項之方法，其中 A) 係於密閉反應系統於自生壓力下進行，故溴化氫副產物係於反應混合物中維持至催化劑被鈍化為止。
 23. 如申請專利範圍第 1 至 10 項或第 15 至 20 項中任一項之方法，其中該陰離子性苯乙烯聚合物為陰離子性聚苯乙烯。
 24. 如申請專利範圍第 1 至 10 項或第 15 至 20 項中任一項之方法，其係以連續式處理方式進行。
 25. 如申請專利範圍第 1 至 10 項或第 15 至 20 項中任一項之方法，其係以批次式處理方式進行。
 26. 如申請專利範圍第 1 至 10 項或第 15 至 20 項中任一項之方法，其中該溶劑包含 (a) 至少一種液體飽和脂肪族氯化

烴，(b)至少一種液體飽和脂肪族溴化烴，或(c)至少一種液體飽和脂肪族溴氫烴或包含(a)、(b)及(c)中之任二者或全部三者之混合物。

27. 一種溴化陰離子性苯乙烯聚合物，其具有溴含量於約 60 wt% 至約 71 wt% 之範圍，揮發性溴苯含量不超過約 600ppm，以及下列性質中之至少一者，其係在 320°C 下測定：

1) 熱 ΔE 色值約 15 或 15 以下；

2) 於 320°C 熱安定性測試之熱安定性約為 125 ppm 或以下溴化氫。

28. 如申請專利範圍第 27 項之溴化陰離子性苯乙烯聚合物，其具有 1) 及 2) 兩種性質。

29. 如申請專利範圍第 27 或 28 項之溴化陰離子性苯乙烯聚合物，額外具有下列額外性質中之至少一者：

3) GPC 數目平均分子量於約 10,000 至約 15,000 之範圍及聚合散度約 1.25 或以下；

4) 初 ΔE 色值約 5 或以下。

30. 如申請專利範圍第 29 項之溴化陰離子性苯乙烯聚合物，其具有 3) 及 4) 兩種額外性質。

31. 如申請專利範圍第 27 或 28 項之溴化陰離子性苯乙烯聚合物，其中該揮發性溴苯含量約為 300 ppm 或以下。

32. 如申請專利範圍第 27 或 28 項之溴化陰離子性苯乙烯聚合物，其中該溴化陰離子性苯乙烯聚合物為溴化陰離子性聚苯乙烯。

33. 如申請專利範圍第 29 項之溴化陰離子性苯乙烯聚合

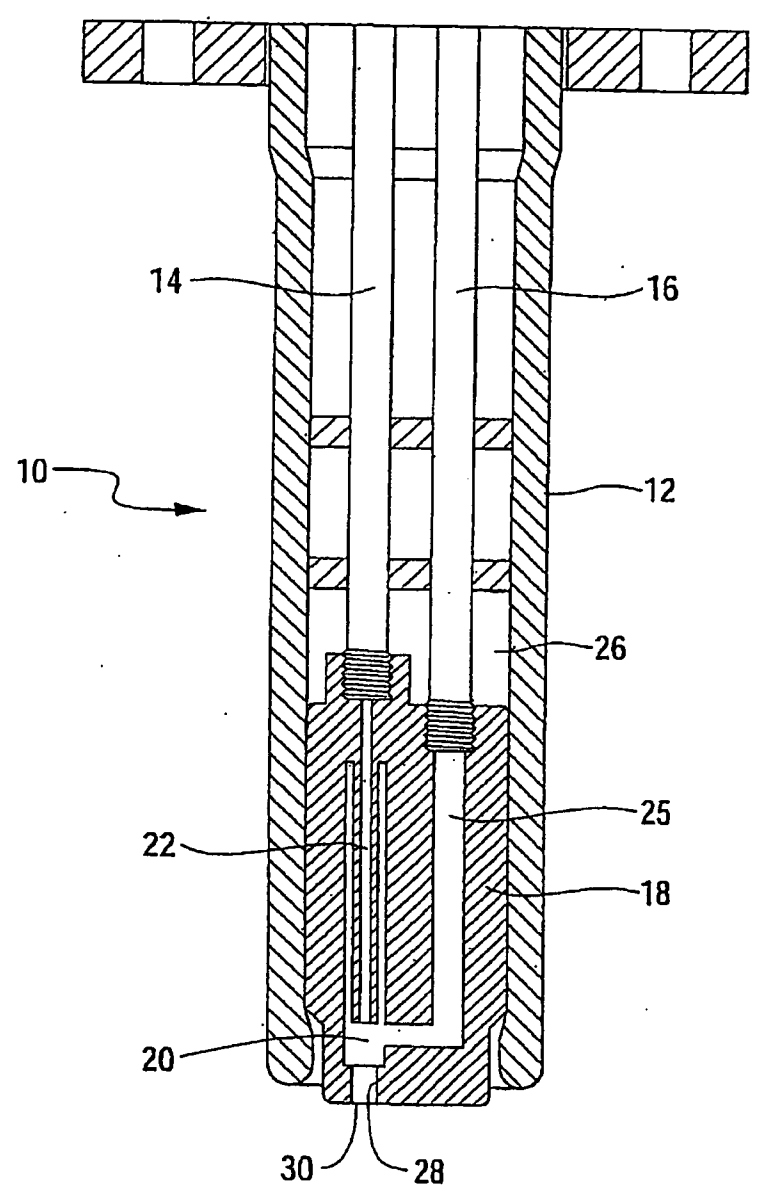
物，其中該溴化陰離子性苯乙烯聚合物為溴化陰離子性聚苯乙烯。

34. 如申請專利範圍第 30 項之溴化陰離子性苯乙烯聚合物，其中該溴化陰離子性苯乙烯聚合物為溴化陰離子性聚苯乙烯。

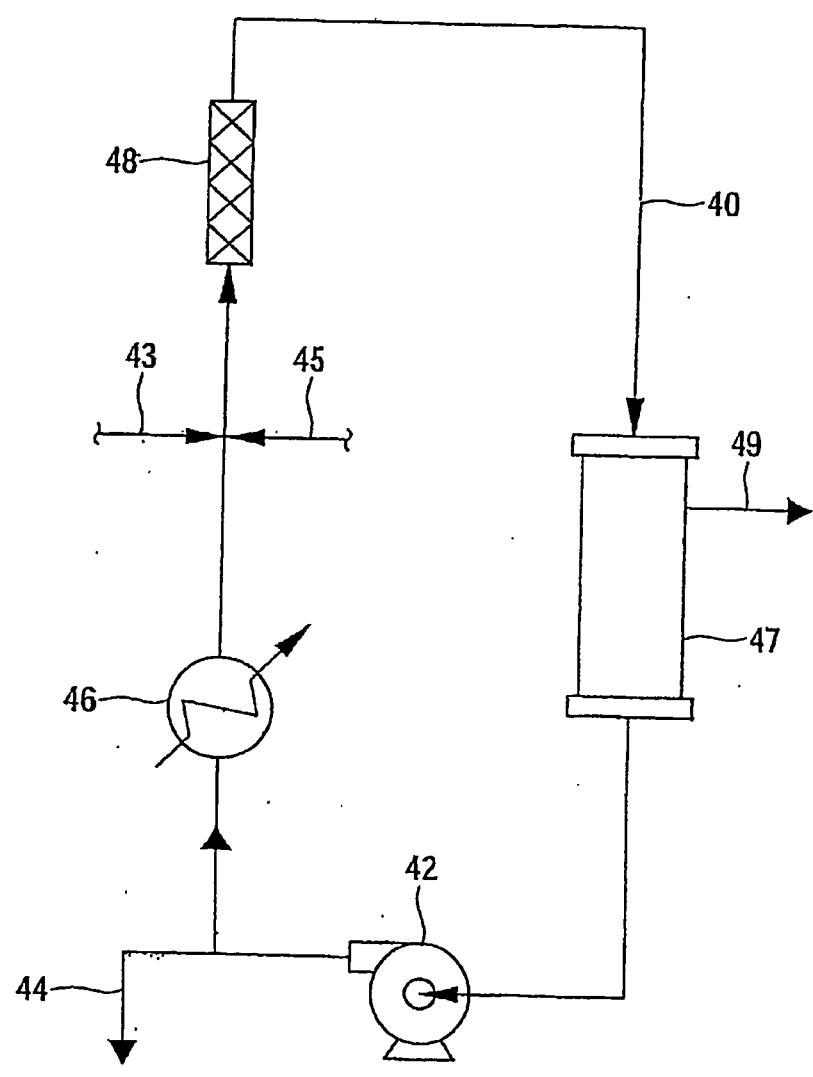
35. 如申請專利範圍第 31 項之溴化陰離子性苯乙烯聚合物，其中該溴化陰離子性苯乙烯聚合物為溴化陰離子性聚苯乙烯。

十一、圖式：

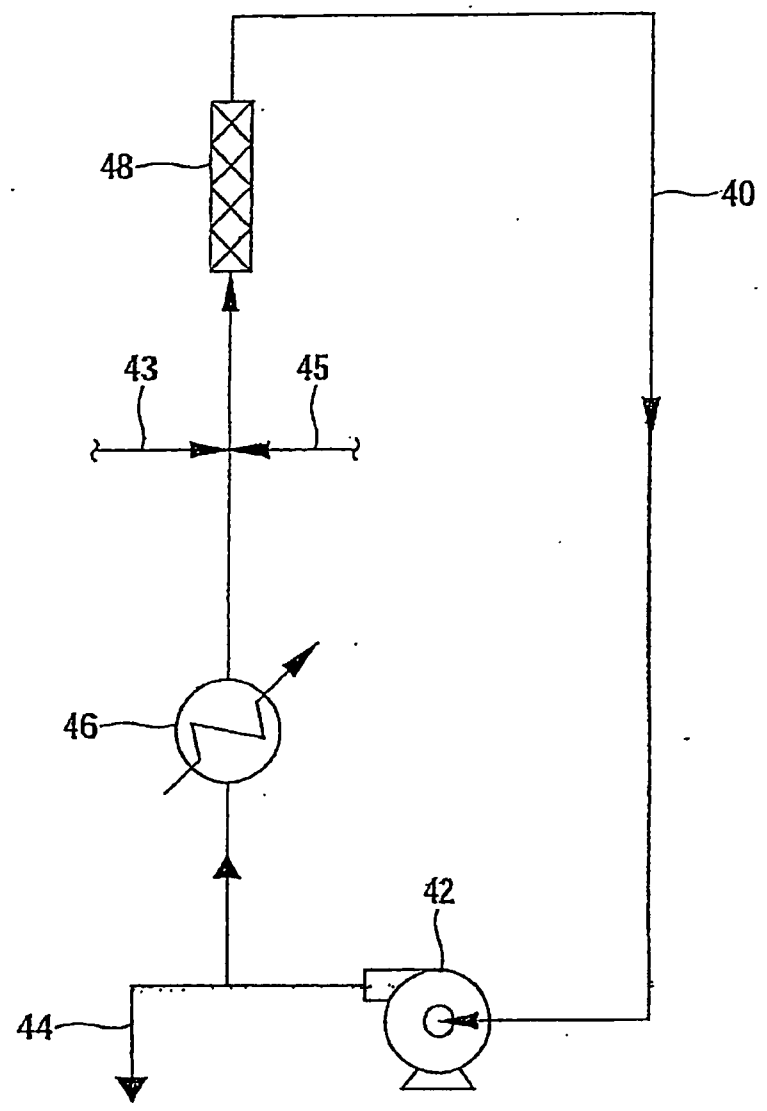
1/3



第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖