



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101959901 B

(45) 授权公告日 2013.05.08

(21) 申请号 200980107836.9

(22) 申请日 2009.02.25

(30) 优先权数据

61/034,355 2008.03.06 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.09.06

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/035046 2009.02.25

(87) PCT申请的公布数据

W02009/139942 EN 2009.11.19

(73) 专利权人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根

(72) 发明人 戴维·布鲁斯·戈尔曼

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 陈平

(51) Int. Cl.

C08C 19/12 (2006.01)

C08F 8/20 (2006.01)

(56) 对比文件

Isidro G. Colladoi et al. Nucleophilic 1,2 Addition of Bromine to Electron Deficient Double Bonds by Perbromide Reagents. 《Tetrahedron》. 1994, 第 50 卷 (第 21 期), 6433-6440.

审查员 李燕芳

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

通过添加水或特定的溶剂溴化丁二烯共聚物的方法

(57) 摘要

使用特定的三溴化季铵作为溴化剂溴化丁二烯共聚物。溴化过程容易地在温和的条件下进行，并且制备出具有优异热稳定性的溴化产物。一溴化季铵盐作为反应副产物产生。在脂族碳-碳双键的 25-90% 溴化后，将用于一溴化物盐的溶剂添加到反应中。这在提供具有更少杂质的产物的同时提供显著更短的反应时间。

1. 一种用于溴化丁二烯聚合物的方法,所述方法包括使含有脂族碳-碳双键的丁二烯聚合物与三溴化苄基三烷基铵、三溴化苄基三烷基铵或三溴化四烷基铵在至少一种用于所述丁二烯聚合物的溶剂的存在下反应,以形成溴化丁二烯聚合物和一溴化苄基三烷基铵、一溴化苄基三烷基铵或一溴化四烷基铵副产物,其中当所述丁二烯聚合物中 25 至 90% 的脂族碳-碳双键已经被溴化时,将用于所述一溴化苄基三烷基铵、一溴化苄基三烷基铵或一溴化四烷基铵副产物的溶剂添加到反应混合物中,并且在所述用于一溴化苄基三烷基铵、一溴化苄基三烷基铵或一溴化四烷基铵副产物的溶剂的存在下进行余下的溴化反应,其中所述用于所述丁二烯聚合物的溶剂是用于三溴化苄基三烷基铵、三溴化苄基三烷基铵或三溴化四烷基铵的溶剂,不是用于所述一溴化苄基三烷基铵、一溴化苄基三烷基铵或一溴化四烷基铵副产物的溶剂。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述用于所述一溴化苄基三烷基铵、一溴化苄基三烷基铵或一溴化四烷基铵副产物的溶剂是水。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中当所述丁二烯聚合物中 50 至 80% 的脂族碳-碳双键已经被溴化时,添加用于一溴化苄基三烷基铵、一溴化苄基三烷基铵或一溴化四烷基铵副产物的溶剂。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中当所述丁二烯聚合物中 60 至 75% 的脂族碳-碳双键已经被溴化时,添加所述用于一溴化苄基三烷基铵、一溴化苄基三烷基铵或一溴化四烷基铵副产物的溶剂。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述丁二烯聚合物与三溴化四烷基铵反应。

6. 根据权利要求 5 所述的方法,其中所述丁二烯聚合物与三溴化四乙基铵反应。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述用于所述丁二烯聚合物的溶剂为卤代烷烃或卤化芳族化合物。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中,在添加所述用于一溴化苄基三烷基铵、一溴化苄基三烷基铵或一溴化四烷基铵副产物的溶剂之后,继续所述反应,直至初始聚合物上的脂族碳-碳双键的至少 90% 被溴化。

9. 根据权利要求 8 所述的方法,其中,在添加所述用于一溴化苄基三烷基铵、一溴化苄基三烷基铵或一溴化四烷基铵副产物的溶剂之后,继续所述反应,直至初始聚合物上的脂族碳-碳双键的至少 90% 被溴化。

10. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述丁二烯聚合物是丁二烯和乙烯基芳族单体的共聚物。

11. 根据权利要求 10 所述的方法,其中所述丁二烯聚合物是丁二烯和苯乙烯的嵌段共聚物。

通过添加水或特定的溶剂溴化丁二烯共聚物的方法

[0001] 本申请要求 2008 年 3 月 6 日提交的美国临时专利申请 61/034, 355 的优先权。

[0002] 本发明涉及一种用于溴化丁二烯共聚物, 比如苯乙烯和丁二烯的溴化的嵌段、无规或接枝共聚物的方法。

[0003] WO 2008/021417 描述了用于溴化丁二烯共聚物的方法。溴化剂为三溴化苯基三烷基铵、三溴化苄基三烷基铵或三溴化四烷基铵。所述方法对溶液中的共聚物进行。获得脂族碳-碳双键的高选择性的溴化, 保持芳族环基本上不受影响。该方法优选在不含氧的氯化溶剂中进行。这有助于将醚基在聚合物上的形成减到最少, 这是有益的, 因为醚基常常不利地影响溴化聚合物的热稳定性。另一个优点是, 如果温度条件被控制在低于约 80°C, 则令人惊讶地在溴化聚合物和氯化溶剂之间几乎没有卤素交换发生。

[0004] 溴化聚合物的潜在应用是作为用于热塑性聚合物比如聚苯乙烯的阻燃添加剂。在该应用中溴化聚合物的热性能非常重要。热塑性聚合物典型地在熔融共混过程中与溴化聚合物共混。在大多数情况下同时或随后对该共混物进行熔融加工以形成加工制品。例如, 可以通过将共混物挤出以形成泡沫或非泡沫制品, 通过注射成型、通过熔铸或通过其它包括为了将共混物转化为所需产品形式而将共混物熔融的方法, 对共混物进行熔融加工。溴化聚合物必须在熔融共混和熔融加工操作过程中所经受的温度是热稳定的。另外, 溴化聚合物必须能够在燃烧条件下分解以释放溴或溴化氢。如果溴化聚合物过于热稳定, 则其在恰当的温度不分解并且作为阻燃剂是不适合的。已经发现如果通过将某些副反应减到最少来小心地制备溴化聚丁二烯共聚物, 则其可以具有阻燃剂应用所需的热性能。WO 2008/021417 中描述的方法制备出具有适宜热性能的溴化聚丁二烯共聚物。

[0005] WO 2008/021417 中所述溴化方法的问题是: 在其它方面有利的反应条件下, 反应进行缓慢。长的反应时间影响在任何已知制造设备中的处理能力。更长的反应时间意味着需要更大或更多设备, 以在每单位时间生产给定量的产品。为此原因, 该方法比所希望的更耗费资金。所希望的是提高反应速率, 由此可以增加处理量并且相应地降低资本成本。仅通过升高反应温度来提高反应速率并不是对此问题的可行解决方案, 因为在更高的反应温度下, 趋向于更普遍地发生不想要的副反应。这些不想要的反应可以包括上述的卤素交换反应, 以及氢溴化反应、环上卤代作用、叔碳原子上的卤化、羟基的形成以及其它情况。在大多数情况下这些副反应降低溴化聚合物的热稳定性, 并且因此使聚合物无法用作阻燃添加剂。

[0006] 因此, 将需要能够更快地制备具有良好热性能的溴化丁二烯聚合物的方法。

[0007] 本发明在一个方面是一种这样的方法, 该方法包括使含有脂族碳-碳双键的丁二烯聚合物与三溴化苯基三烷基铵、三溴化苄基三烷基铵或三溴化四烷基铵在至少一种用于丁二烯聚合物的溶剂的存在下反应, 以形成溴化丁二烯聚合物和一溴化苯基三烷基铵、一溴化苄基三烷基铵或一溴化四烷基铵副产物, 其中当丁二烯聚合物中约 25 至 90% 的脂族碳-碳双键已经被溴化时, 将用于一溴化苯基三烷基铵、一溴化苄基三烷基铵或一溴化四烷基铵副产物的溶剂添加到反应混合物中, 并在用于一溴化苯基三烷基铵、一溴化苄基三烷基铵或一溴化四烷基铵副产物的溶剂的存在下进行余下的溴化反应。

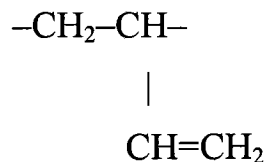
[0008] 另一方面,本发明是一种这样的方法,该方法包括使含有脂族碳-碳双键的丁二烯聚合物与三溴化苄基三烷基铵、三溴化苄基三烷基铵或三溴化四烷基铵在至少一种用于丁二烯聚合物的溶剂的存在下反应,以形成溴化丁二烯聚合物和一溴化苄基三烷基铵、一溴化苄基三烷基铵或一溴化四烷基铵副产物,其中当丁二烯聚合物中约 25 至 90% 的脂族碳-碳双键已经被溴化时,将水加到反应混合物中,并在水存在下进行溴化反应的余下部分。

[0009] 添加用于一溴化季铵副产物的溶剂导致溴化反应速率显著被提高,其意味着获得给定的脂族碳-碳双键的转化率需要更短的反应时间。水由于它的低成本、容易的获得性和良好的性能,因此是特别优选的用于一溴化季铵副产物的溶剂。

[0010] 已经发现添加用于一溴化物副产物的溶剂的时机显著地影响产物质量。当直到丁二烯聚合物上的脂族碳-碳双键的转化率为至少 25% 时才将用于一溴化物副产物的溶剂加到反应中时,杂质形成被最小化。如果在约 25% 转化率之前加入用于一溴化物副产物的溶剂,则杂质质量趋向于显著地增加。因为所述杂质趋向于降低产物溴化聚合物的热稳定性,所以非常希望通过延迟引入用于一溴化物杂质的溶剂来减少它们的形成。另一方面,如果用于一溴化物副产物的溶剂没有在约 90% 转化率之前加入,则很大程度上较快反应速率的益处将丧失。当转化率为 25 至 90% 时引入用于一溴化物副产物的溶剂,并且在该溶剂存在下进行余下的反应时,可以看到更短的反应时间和少的杂质形成的双重益处。

[0011] 丁二烯的聚合物是此方法中的原料。该丁二烯聚合物可以为丁二烯的均聚物或与一种或多种其它单体的共聚物。共聚物可以为无规、嵌段或接枝共聚物,并且应含有至少 10 重量% 的聚合丁二烯。丁二烯聚合形成两种重复单元。一种在本文中称作“1,2-丁二烯单元”,采取以下形式:

[0012]



[0013] 因此将不饱和侧基引入聚合物。第二种在本文中称作“1,4-丁二烯”单元,采取 $\text{-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-}$ 的形式,从而将不饱和键引入聚合物主链。丁二烯聚合物应至少含有一些 1,2-丁二烯单元。在丁二烯聚合物的丁二烯单元中,适宜地至少 10%、优选至少 15%、更优选至少 20% 并且还更优选至少 25% 是 1,2-丁二烯单元。1,2-丁二烯单元可以占丁二烯聚合物中丁二烯单元的至少 50%、至少 55%、至少 60% 或至少 70%。1,2-丁二烯单元的比例可以超过聚合物中丁二烯单元的 85%,或甚至超过 90%。

[0014] 用于制备具有受控的 1,2-丁二烯含量的丁二烯聚合物的方法描述于以下文献中: J. F. Henderson 和 M. Szwarc 的 Journal of Polymer Science (D, Macromolecular Review), 第 3 卷, 317 页 (1968); Y. Tanaka, Y. Takeuchi, M. Kobayashi 和 H. Tadokoro 的 J. Polym. Sci. A-2, 9, 43-57 (1971); J. Zymona, E. Santte 和 H. Harwood 的 Macromolecules, 6, 129-133 (1973); 以及 H. Ashitaka 等的 J. Polym. Sci., Polym. Chem., 21, 1853-1860 (1983)。

[0015] 优选的原料为丁二烯和至少一种乙烯基芳族单体的无规、嵌段或接枝共聚物。“乙烯基芳族”单体是含有可聚合的烯键式不饱和基团的芳族化合物,所述可聚合的烯键式不饱和基团直接结合到芳族环的碳原子上。乙烯基芳族单体包括未取代的物质如苯乙烯和乙

烯基萘,以及在烯键式不饱和基团上取代的化合物(比如 α -甲基苯乙烯,例如)和/或环-取代的化合物。环取代的乙烯基芳族单体包括具有直接结合到芳族环的碳原子上的卤素、烷氧基、硝基或未取代或取代的烷基的那些环取代的乙烯基芳族单体。这种环-取代的乙烯基芳族单体的实例包括 2-或 4-溴苯乙烯,2-或 4-氯苯乙烯,2-或 4-甲氧基苯乙烯,2-或 4-硝基苯乙烯,2-或 4-甲基苯乙烯和 2,4-二甲基苯乙烯。优选的乙烯基芳族单体是苯乙烯, α -甲基苯乙烯,对-甲基苯乙烯,以及它们的混合物。

[0016] “乙烯基芳族单元”是在聚合乙烯基芳族单体时形成的、在原料中的重复单元。适合的丁二烯/乙烯基芳族起始共聚物含有 5 至 90 重量%的聚合的乙烯基芳族单体单元和至少 10 重量%的聚合丁二烯。

[0017] 丁二烯/乙烯基芳族共聚物可以是无规、嵌段(包括多嵌段如二嵌段或三嵌段)或接枝类型的共聚物。苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物是广泛可以商业数量获得的。可从 Dexco Polymer 以商品名 VECTOR™ 获得的那些是合适的。苯乙烯/丁二烯无规共聚物可以根据 A. F. Halasa 在 Polymer, 46 卷, 4166 页 (2005) 中所述的方法制备。苯乙烯/丁二烯接枝共聚物可以根据 A. F. Halasa 在 Journal of Polymer Science (Polymer Chemistry Edition), 14 卷, 497 页 (1976) 中所述的方法制备。苯乙烯/丁二烯无规和接枝共聚物还可以根据 Hsieh 和 Quirk 在 Anionic Polymerization Principles and Practical Applications (Marcel Dekker, Inc., New York, 1996) 第 9 章中所述的方法制备。

[0018] 丁二烯聚合物还可以含有通过将不同于丁二烯和乙烯基芳族单体的单体聚合形成的重复单元。这样的其它单体包括烯烃如乙烯和丙烯,丙烯酸酯或丙烯酸类单体如甲基丙烯酸甲酯,丙烯酸甲酯,丙烯酸等。这些单体可以与丁二烯无规地聚合,可以被聚合形成嵌段,或者可以被接枝到丁二烯聚合物上。

[0019] 最优选类型的丁二烯聚合物是含有一个或多个聚苯乙烯嵌段和一个或多个聚丁二烯嵌段的嵌段共聚物。在这些中,特别优选具有中心聚丁二烯嵌段和末端聚苯乙烯嵌段的二嵌段共聚物和三嵌段共聚物。

[0020] 丁二烯聚合物的重均分子量 (Mw) 在从 1,000 至 400,000、优选从 2,000 至 300,000、更优选从 5,000 至 200,000 并且还更优选在从 50,000 至 175,000 的范围内。对本发明来说,分子量是通过凝胶渗透色谱 (GPC) 测量的、相对于聚苯乙烯标准的表观分子量。GPC 分子量测定可以使用 Agilent 1100 系列液相色谱进行,该 Agilent 1100 系列液相色谱配备有两根串联连接的聚合物实验室 PLgel (Polymer Laboratories PLgel) 5 微米混合 -C 柱子并且有 Agilent G1362A 折光率检测器,使用以 1mL/min 的流速流动并且加热到 35°C 温度的四氢呋喃 (THF) 作为洗脱剂。

[0021] 本发明中使用的溴化剂是选自三溴化苯基三烷基铵,三溴化苄基三烷基铵或三溴化四烷基铵中的一种或多种的三溴化季铵。这些溴化剂的实例包括三溴化苯基三甲基铵,三溴化苄基三甲基铵,三溴化四甲基铵,三溴化四乙基铵,三溴化四丙基铵,三溴化四正-丁基铵等。

[0022] 季铵 (quaternary) 三溴化物溴化剂可以通过将相应的一溴化季铵盐与元素溴混合而制备。一溴化物盐通常是水溶性的,因此制备三溴化物的便利方式是将元素溴加入到一溴化物盐的水溶液中。该反应在室温附近很好地进行,但是如果需要也可以采用更高或更低的温度。三溴化物趋向于从水相中沉淀,因此可以通过任何便利的固-液分离方法从

液相中回收。因为三溴化季铵可溶于有机溶剂中,所以可以通过用有机溶剂形成三溴化季铵在有机溶剂中的溶液的萃取而将其从水相分离。三溴化物可溶于很多有机溶剂中,并且如果需要可以将其溶解在这样的溶剂中以便于将三溴化物添加到反应混合物中。如果使用有机溶剂,优选还使用用于丁二烯聚合物的溶剂,并且最优选同样用于溶解丁二烯聚合物的溶剂。如果在水的存在下制备三溴化物,则在与丁二烯聚合物接触前将其从水中分离。

[0023] 溴化反应在用于丁二烯聚合物的溶剂中进行。为方便起见,在本文中有时将用于丁二烯聚合物的溶剂称为“第一”溶剂。所述第一溶剂优选为用于三溴化铵溴化剂的溶剂,但不是用于在反应中形成的一溴化铵副产物的溶剂。合适的第一溶剂的实例包括醚类比如四氢呋喃;卤代烷烃比如四氯化碳,氯仿,二氯甲烷,溴氯甲烷(CH_2BrCl)和1,2-二氯乙烷;烃类比如环己烷和甲苯;以及卤代芳族化合物比如溴苯,氯苯和二氯苯。优选的第一溶剂的类型是在溴化条件下为液体并且不会不适宜地与溴化剂反应的溶剂。第一溶剂优选是非质子性的(aprotic)并且不含氧,因为含氧溶剂能够参与丁二烯/乙烯基芳族共聚物的脂族双键上的加成反应,而导致产物的热性能的退化。因此卤代和烃溶剂比含氧溶剂优选作为第一溶剂。已经发现,当采用温和反应条件时,不在显著程度上发生卤素交换反应,并且为此原因,氯化溶剂非常适合用于本发明。

[0024] 为方便起见并且为了容易地与“第一”溶剂,即用于丁二烯聚合物的溶剂区分,在本文中有时将用于一溴化季铵的溶剂称为“第二溶剂”。合适的用于一溴化季铵的溶剂(所述第二溶剂)包括在溴化反应条件下与初始丁二烯聚合物、溴化丁二烯聚合物、三溴化季铵或第一溶剂不反应的极性化合物。所述第二溶剂优选在溴化反应的条件下为液体。第二溶剂可以是非质子性的或质子性的。其可以或可以不与所述第一溶剂混溶,但是最优选与第一溶剂不混溶,因而更易于从第一溶剂和溴化丁二烯聚合物中分离和回收该第二溶剂(和溶解的一溴化季铵盐)。水是目前为止最优选的第二溶剂。

[0025] 溴化反应是通过将丁二烯聚合物、溶剂和三溴化季铵混合在一起并且使混合物反应直至适宜比例的丁二烯单元被溴化而进行的。在本发明的上下文中“溴化”指两个溴原子在碳-碳双键上的加成,以使得每个碳原子变为结合到溴原子。丁二烯聚合物、三溴化季铵和第一溶剂的添加的顺序不是特别重要,只是如果首先混合三溴化物和丁二烯/乙烯基芳族共聚物,则优选在反应明显发生之前添加溶剂。

[0026] 以足以在反应条件下溶解丁二烯聚合物的量使用第一溶剂。丁二烯聚合物在溶剂中的浓度可以在,例如,1至50重量%的范围内,特别是5至35重量%的范围内。

[0027] 相对于在丁二烯聚合物中的每摩尔的丁二烯单元,适合使用约0.5至约5摩尔的三溴化季铵;更合适的量为约0.9至约2.5摩尔/摩尔,并且还更合适的量为1至1.5摩尔/摩尔。

[0028] 通常,只需要温和的条件来进行溴化。溴化温度范围可以为 -20 至 100°C ,优选为 0 至 90°C 并且特别为 40 至 80°C 。可以使用高于 100°C 的温度,但是这不是必需的并且可能导致选择性的丧失和/或副产物的增加。随着反应的进行,三溴化物变成转化为相应的一溴化季铵盐。在大多数情况下一溴化季铵盐不溶于第一溶剂和丁二烯聚合物中,并且趋向于从聚合物溶液中沉淀出。

[0029] 在丁二烯聚合物被部分地溴化后,将“第二”溶剂,即,用于一溴化季铵盐的溶剂引入反应混合物中。通常,与其中不加入第二溶剂的其它相似的情况相比,第二溶剂的量足以

提供获得适宜的转化率所必需的时间的减少。第二溶剂可以以足以溶解至少 50%、更优选至少 80%、还更优选至少 95% 的随溴化反应进行形成的一溴化季铵盐的量引入, 尽管也可以使用更少量的第二溶剂。据信至少部分的一溴化季铵盐变得不溶于第二溶剂中。

[0030] 在丁二烯聚合物上约 25% 的脂族碳-碳双键被溴化(即, 至少 25% 转化之后)后引入第二溶剂。在脂族碳-碳双键部分转化后、引入第二溶剂之前, 反应混合物中应该基本上没有用于一溴化季铵的溶剂。已经发现较早引入第二溶剂导致显著更大量的杂质形成。优选地, 在至少 50% 转化或在至少 60% 转化之前不引入第二溶剂。应该在不晚于 90% 转化的时候加入第二溶液, 优选在不晚于约 80% 转化并且还更优选不晚于 75% 转化。如果太晚加入到反应中, 则几乎不体现在减少反应时间方面的益处。可能有一些在杂质量相对于反应速率上的平衡, 特别是在约 50% 或 60% 转化前或约 80% 转化后加入第二溶剂的情况下。加入第二溶剂后, 使溴化反应在第二溶剂的存在下继续, 优选至至少 90% 转化、更优选至至少 95% 转化并且还更优选至少 97% 转化。除第二溶剂的存在以外, 适合的用于溴化反应的条件保持与前面描述的相同。应该在加入第二溶剂后搅动反应混合物以提供相之间良好接触。

[0031] 如果需要, 该反应可以伴随进行分析以监控脂族碳-碳双键的转化率。可以使用质子 NMR 法测定溴化程度。通过比较由指定质子(残余双键质子在 4.8 和 6ppm 之间)(相对于四甲基硅烷(TMS))和溴化聚丁二烯(其质子在 3.0 和 4.8ppm 之间)产生的信号的积分面积, 可以测定残余的脂族碳-碳双键。Varian INOVA™ 300NMR 光谱仪或等价设备可用于这种测定, 适宜地其是在 30 秒的延迟时间下操作以使得用于定量积分的质子的弛豫最大化。氘-取代的溶剂如氘-氯仿或 d5-吡啶适合于稀释用于 NMR 分析的样品。

[0032] 在上述条件下, 在数个方面, 溴化反应趋向于是高度选择性的。在芳环上很少或不发生溴化。另外, 溴化趋向于在 1,2- 和 1,4- 丁二烯单元的碳-碳双键处都发生, 并且溴化趋向于发生, 使得在叔碳原子上发生很少的溴化。据认为, 溴化是通过离子机理发生的, 而不是通过自由基机理发生的, 所述自由基机理趋向于在烯丙位(allylic)碳原子或叔碳原子上引入不希望的溴。据认为, 结合到烯丙位碳原子或叔碳原子上的溴比其它溴-碳结合较不热稳定, 并且因此它们的存在不利地影响溴化共聚物的热稳定性。已经发现使用此方法的情况下氢溴化(HBr 在碳-碳双键上的加成)是最少的。

[0033] 随着溴化反应的进行, 溴化丁二烯聚合物可能变得不溶于反应混合物。在这样的情况下, 可以采用任何便利的固/液分离方法比如过滤, 离心等回收产物。如果溴化聚合物保持可溶于反应混合物, 则通过合适的方法比如溶剂的蒸馏, 或添加使溴化共聚物变得不溶并且沉淀的逆-溶剂, 将其便利地从混合物中分离。这种逆溶剂的实例包括低级醇如甲醇, 乙醇和 1-丙醇, 2-丙醇, 正-丁醇和叔-丁醇。

[0034] 适宜时或者根据特殊应用的需要, 可以将分离的聚合物纯化以除去残余的溴, 溴化剂, 溶剂和副产物。可以通过将聚合物通过硅胶或离子交换树脂床除去溴化物盐。可以将聚合物用亚硫酸氢钠水溶液洗涤以中和或猝灭可能存在的未反应的溴化剂。这有效地除去或消除了可能由于残余的溴或溴化合物而存在于聚合物中的任何橙色。

[0035] 在一个具体的回收方法中, 例如, 通过喷雾或者通过将粗反应溶液分散在其可以混溶在其中的液体中, 可以使粗反应溶液形成为细的液滴。然后将第一溶剂从液滴中热汽提以形成溴化丁二烯聚合物的粒子。在热汽提步骤之前或之后, 将液滴或粒子在非溶剂液

体中洗涤。然后将以此方法形成的溴化聚合物粒子从非溶剂液体中分离。有几种进行此分离的方法。在一种方法中,将粗反应混合物喷雾以形成液滴,将所述液滴热汽提(比如通过将它们与蒸汽一起喷雾)以形成溴化丁二烯粒子,并随后将粒子分散在非溶剂液体中、洗涤并回收。在第二种方法中,如前所述将粗反应混合物喷雾以形成液滴,但是在热汽提前将所述液滴分散在非溶剂液体中。在此情况下,通过非溶剂液体的表面下引入蒸汽,而便利地提供用于汽提的热量。在第三种变化中,将粗反应混合物引入非溶剂液体中并使其在非溶剂液体中的同时形成液滴。在将所述液滴分散在非溶剂液体中的同时将其再次热汽提,它们在此也是被洗涤。

[0036] 本发明的方法有助于制备具有优异的热稳定性的溴化共聚物产物。热稳定性的一个可用指标是 5% 失重温度,其是通过热重分析按如下测量的:使用 TA Instruments 型号 Hi-Res TGA 2950 或等价设备分析 10 毫克的聚合物,其中采用 60 毫升每分钟 (mL/min) 的氮气流量和在从室温(通常, 25°C)至 600°C 的范围内采用 10°C / 分钟的加热速度。在加热步骤过程中监测样品的质量损失,并且将样品损失其初始重量的 5% 时的温度指定为 5% 失重温度 (5% WLT)。该方法提供样品的累计重量损失基于初始样品重量已经达到 5 重量% 时的温度。溴化共聚物优选具有至少 200°C 的 5% WLT。5% WLT 优选为至少 220°C,更优选为至少 230°C,甚至更优选为至少 240°C,并且还更优选为至少 250°C。其中至少 85% 的丁二烯单元被溴化并且具有这样的 5% WLT 值的溴化共聚物是特别令人感兴趣的。

[0037] 如果用碱金属碱处理溴化丁二烯聚合物,有时看到热稳定性的进一步提高。碱金属碱可以是,例如,氢氧化物或碳酸盐。碱金属碱优选为碱金属醇盐,因为与一些其它碱如碱金属氢氧化物、碳酸盐或羧酸盐相比,碱金属醇盐趋向于提供热稳定性的更大提高。碱金属可以是锂,钠,钾或铯。优选锂,钠和钾。在优选的实施方案中,碱是碱金属醇盐。醇盐离子可以含有 1 至 8、优选 1 至 4 个碳原子,其中特别优选甲醇盐和乙醇盐。特别优选的碱金属醇盐是甲醇锂,甲醇钠,甲醇钾,乙醇锂,乙醇钠和乙醇钾。可以用少到按每 1 摩尔在共聚物中的聚合的丁二烯单元(无论溴化或未溴化的)计为 0.01 摩尔的碱金属碱来处理溴化丁二烯聚合物。碱金属碱的量没有上限,但是从成本和处理上的考虑,不使用超过约 1 摩尔的碱金属碱 / 1 摩尔在共聚物中的聚合的(溴化或未溴化的)丁二烯单元。优选的量为 0.03 至 0.50 摩尔 / 摩尔聚合的(溴化或未溴化的)丁二烯单元,并且特别优选的量为 0.05 至 0.20 摩尔 / 摩尔。

[0038] 溴化丁二烯聚合物可用作多种有机聚合物的阻燃添加剂。感兴趣的有机聚合物包括乙烯基芳族或链烯基芳族聚合物(包括链烯基芳族均聚物,链烯基芳族共聚物,或一种或多种链烯基芳族均聚物和 / 或链烯基芳族共聚物的共混物),以及其中溴化共聚物可溶解或可以被分散以形成小于 10 μm 、优选小于 5 μm 大小的结构域的其他有机聚合物。优选在共混物中存在足够的溴化丁二烯聚合物,以提供基于共混物重量,溴含量在 0.1 重量% 至 25 重量% 范围内的共混物。

[0039] 溴化丁二烯聚合物的共混物可以包括其它添加剂比如其它阻燃添加剂,阻燃辅剂,热稳定剂,紫外光稳定剂,成核剂,抗氧化剂,发泡剂,除酸剂和着色剂。

[0040] 提供以下实施例以举例说明本发明,但是不限制本发明的范围。除非另外指出之外,所有份数和百分比是以重量计的。

[0041] 实施例 1 和 2,以及比较试验 A 和 B

[0042] 进行一系列的实验以评价在各种比例的丁二烯单元已经被溴化后向溴化反应加入水的作用。

[0043] 通过向配备有底部排放口、氮气入口和顶置搅拌器的烧瓶中加入 252 份去离子水、252 份 (0.60 摩尔) 的一溴化四乙铵和 236 份的二氯甲烷, 以制备三溴化季铵原料。将 81 份 (0.51 摩尔) 的溴添加到搅拌的混合物中, 其将混合物的温度从 14°C 升高到 20°C。搅拌混合物 15 分钟, 产生在下面的有机层 (其含有在溶液中的三溴化四乙基铵) 和在水层的水层。

[0044] 将 501 份的 9% 聚苯乙烯 - 丁二烯 - 聚苯乙烯嵌段三元共聚物 (0.50 摩尔聚合的丁二烯) 溶解在 1,2-二氯乙烷中的溶液装入第二反应容器, 所述第二反应容器配备有滴液漏斗、顶置搅拌器和氮气入口。在搅拌和氮气流条件下, 在约 2 分钟内加入三溴化四乙基铵有机溶液 (而非水层), 其导致容器内容物的温度从 25°C 升高至 30°C。在连续搅拌的条件下将反应混合物加热至 35-42°C。加入三溴化四乙基铵有机溶液后 1.5 小时, 将来自于三溴化四乙基铵合成的水层添加到反应容器中。在加入水层时脂族碳 - 碳双键的转化率为约 73%。在相同的温度使反应进行另外的 90 分钟。此时, 将反应混合物转移到配备有底部排放口、氮气入口和顶置搅拌器的烧瓶中, 并且在搅拌的条件下用 256 份的二氯甲烷稀释。然后使稀释的混合物分离为水层和有机层。移去水层, 并首先用 99 份的 10% 亚硫酸氢钠在水中的溶液和 443 份的去离子水洗涤剩余的有机层, 然后用 479 份的去离子水洗涤。然后在搅拌条件下, 将洗过的有机层添加到 2721 份的 2-丙醇中, 以沉淀溴化聚合物。将有机液体滤出, 然后用 311 份的 2-丙醇洗涤聚合物粒子。将该粒子过夜干燥。所得的溴化聚合物为亮白色粉末。指定其为实施例 1。质子 NMR 显示 98% 的脂族碳 - 碳双键已经被溴化 (98% 转化率)。通过质子 NMR 检测的杂质为约 1%。“杂质”在这里和其余的实施例中指的是通过质子 NMR 可检测到的在溴化反应过程中被引入到丁二烯聚合物中的不想要的取代基, 所述溴化反应包括, 例如氢溴化, 羟基或醚基形成, 或者在烯丙位碳原子或叔碳原子上的溴化。此材料的 5% WLT 为 261°C。

[0045] 以类似的方式进行实施例 2, 不同之处在于反应温度保持在 60°C, 并且这次在仅 60 分钟后就加入水层, 此时脂族碳 - 碳双键的转化率为约 67%。加入水层后使反应持续约 90 分钟。产物的质子 NMR 显示脂族碳 - 碳双键的 98% 转化和约 1% 杂质。此材料的 5% WLT 为 267°C。

[0046] 在不添加水相的条件下, 以与实施例 1 和 2 相同的方式进行比较试验 A。达到 98% 转化的时间为超过 8 小时。杂质为约 1%。5% WLT 为 265°C。

[0047] 以与实施例 1 和 2 相同的方式进行比较试验 B, 不同之处在于: 在溴化反应开始时加入水层, 同时添加三溴化四乙基铵溶液。在此情况下, 约 90 分钟后看到 98% 转化, 但是杂质超过 3%。此材料的 5% WLT 为 246°C。

[0048] 比较试验 A 提供用于比较的基准。在不添加水的情况下, 产物具有少量的杂质和如 5% WLT 所示的非常好的热稳定性。然而, 达到 98% 转化的时间非常长。

[0049] 当如实施例 1 和 2 中在转化率为 67-73% 时加入水时, 基本上对杂质量或 5% WLT 没有影响, 但是反应时间从 8 小时减少至 2-1/2 小时至 3 小时。

[0050] 比较试验 B 显示从反应开始时在过程中具有水的影响。看到快速的反应, 但是杂质量增加。比较试验 B 示例了通过 NMR 测量的杂质量和 5% WLT 之间的相互关系。与比较

试验 A 和实施例 1 和 2 相比,在此情况下有非常显著的热稳定性降低,这与比较试验 B 中较高含量的杂质有关。

[0051] 实施例 3

[0052] 向具有顶置搅拌器、滴液漏斗、氮气入口和回流冷凝器的 3-L 圆底烧瓶中,加入聚苯乙烯-聚丁二烯嵌段共聚物(112.7 份,60%聚丁二烯)和溴氯甲烷(970.4 份)。使用加热套将混合物加热至 64°C,产生微浑浊的溶液。

[0053] 通过向具有底部排放口、顶置搅拌器、滴液漏斗和氮气入口的单独的 3-L 圆底烧瓶中,加入 630.5 份(1.50 摩尔)的 50%溴化四乙铵水溶液和 647.4 份的溴氯甲烷以制备三溴化季铵。在将在 113.4 份的溴氯甲烷中的 199.9 份(1.25 摩尔)的溴加入的同时搅拌混合物,其导致反应混合物的温度从 22°C 升高至 35°C。搅拌持续 15 分钟,之后使该混合物分离为两个液层。经 10 分钟将底部的有机层添加到苯乙烯-丁二烯溶液中。这将容器温度从 64°C 升高至 66°C。完成添加三溴化季铵后 20 分钟,加入来自于三溴化季铵制备的水层。加入水层时的转化率为约 68%。继续加热另外的 1 小时(因此总反应时间为仅 1.5 小时),保持温度在 64-66°C 之间。将混合物迅速冷却至 49°C。将其转移至具有底部排放口、顶置搅拌器、滴液漏斗和氮气入口的 3-L 圆底烧瓶中,使用 242.6 份的溴氯甲烷帮助此转移。

[0054] 几分钟后有机层和水层分离,并且将水层移去。用 260.4 份的 10%亚硫酸氢钠水溶液(以 1193.8 份的去离子水进一步稀释)洗涤有机层,然后用 1262.0 份的去离子水洗涤。用 498.2 份的溴氯甲烷稀释该有机层,并以近似相等的两份将其转移到各自均容纳有约 1965 份的搅拌的 2-丙醇的独立的 5-L 烧瓶中,以沉淀溴化聚合物。通过粗玻璃烧结的漏斗过滤所得的浆液并用 2-丙醇洗涤。在环境条件下将所得的湿滤饼干燥 6 天,获得 279.3 份(89%收率)绒毛形式的白色固体的溴化共聚物。

[0055] 质子 NMR 显示已达到 98.5%转化率,并且杂质为 1.3%。5% WLT 为 267.4°C。根据 GPC 的重均分子量为 132,280。

[0056] 实施例 4 和 5,以及比较试验 C

[0057] 实施例 4 为实施例 3 的重复,不同之处在于将溴化反应的温度降低至 60°C。在加入水相时的转化率为约 58%。当加入水相之后 1 小时终止溴化反应时,根据质子 NMR 转化率为 97.1%。根据质子 NMR 杂质为 1.2%并且 5% WLT 为 264.2°C。

[0058] 实施例 5 为实施例 4 的重复,不同之处在于:在完成添加三溴化季铵后 50 分钟加入水相,此时转化率为约 72%。当加入水相后 1 小时终止溴化反应时,根据质子 NMR 转化率为 98.5%。根据质子 NMR 杂质为 0.9%并且 5% WLT 为 267.2°C。

[0059] 在与实施例 4 和 5 相同的条件下进行比较试验 C,不同之处在于不将来自于三溴化季铵制备的水相添加到溴化反应中。4 小时反应时间后,转化率仅为 92.7%。根据质子 NMR 杂质为 0.7%并且 5% WLT 为 260.2°C。

[0060] 实施例 6

[0061] 向具有添加管线、搅拌杆和氮气入口的 500-mL 压力瓶中,加入 9.0 份的聚苯乙烯-聚丁二烯共聚物(60%聚丁二烯,0.1 摩尔当量的聚丁二烯)和 104.8 份的溴氯甲烷。用氮吹扫该瓶后,将瓶密封并在热水浴中将混合物加热至 77°C。

[0062] 以实施例 3 中描述的一般方式,由 50.0 份的 50%溴化四乙铵溶液、63.2 份的溴氯

甲烷和 16.0 份的溴,分别制备三溴化四乙基铵的溶液。

[0063] 经 22 分钟将来自于三溴化四乙基铵制备的有机层添加到压力瓶中的共聚物溶液中。然后用 12.5 份的溴氯甲烷冲洗添加管线,将冲洗液添加到瓶中。在完成有机层添加后 2 分钟,加入来自于三溴化四乙基铵制备的上部水层,历时 10 分钟。在开始添加水层时的转化率为 65-75%。开始添加来自于三溴化四乙基铵制备的有机层后 1 小时,将反应混合物冷却,打开压力瓶并将有机层和水层分离。用 23.5 份的 10%亚硫酸氢钠水溶液(经 96.7 份的去离子水进一步稀释)洗涤有机层,并用 100.8 份的去离子水再次洗涤。通过将溴化共聚物添加到 421 份的搅拌的 2-丙醇中使其从有机层中沉淀。将所得的浆液过滤并用 87 份的 2-丙醇洗涤。在环境条件下将所得的湿滤饼干燥过夜,获得 22.3 份(89%收率)绒毛形式的白色固体的溴化共聚物。

[0064] 质子 NMR 显示已达到 98.5%转化,并且杂质为 1.1%。5% WLT 为 268.3°C。根据 GPC 的重均分子量为 128,790。

[0065] 实施例 7

[0066] 向具有添加管线、搅拌杆和氮气入口的 500-mL 压力瓶中,加入 9.0 份的聚苯乙烯-聚丁二烯共聚物(60%聚丁二烯,0.1 摩尔当量的聚丁二烯)和 104.8 份的二氯甲烷。用氮吹扫该瓶后,将瓶密封并在热水浴中将混合物加热至 65°C。

[0067] 以实施例 3 中描述的一般方式,由 50.6 份的 50%溴化四乙铵水溶液、41.2 份的二氯甲烷和 16.0 份的溴,分别制备三溴化四乙基铵的溶液。

[0068] 经 20 分钟将来自于三溴化四乙基铵制备的有机层添加到压力瓶中的共聚物溶液中。在完成添加有机层后立即加入来自于三溴化四乙基铵制备的上部水层,历时 20 分钟。在开始添加水相时的转化率为 65-75%。在开始添加来自于三溴化四乙基铵制备的有机层后 2 小时,将反应混合物冷却,打开压力瓶并将有机层和水层分离。用亚硫酸氢钠水溶液洗涤有机层并用去离子水再次洗涤。通过将溴化共聚物添加到搅拌的 2-丙醇中将其从有机层沉淀。将所得的浆液过滤并用 2-丙醇洗涤。在环境条件下将所得的湿滤饼干燥过夜,获得 18.9 份(76%收率)的绒毛形式的白色固体的溴化共聚物。

[0069] 质子 NMR 显示已经达到 99%转化,并且杂质为 0.7%。5% WLT 为 255.5°C。根据 GPC 的重均分子量为 108,840。与其它实施例的溴化材料相比,此溴化材料的较低的 5% WLT 和较低的分子量归因于初始共聚物的较低的分子量。