

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08K 5/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680028997.5

[43] 公开日 2008 年 8 月 6 日

[11] 公开号 CN 101238173A

[22] 申请日 2006.8.1

[21] 申请号 200680028997.5

[30] 优先权

[32] 2005.8.8 [33] US [31] 60/706,646

[86] 国际申请 PCT/US2006/029814 2006.8.1

[87] 国际公布 WO2007/019120 英 2007.2.15

[85] 进入国家阶段日期 2008.2.4

[71] 申请人 雅宝公司

地址 美国路易斯安那州

[72] 发明人 金伯利·A·马克斯韦尔

萨达特·赫塞恩

多米尼克·法斯宾德

达尼埃尔·F·古森斯

戈文达拉朱卢·库马尔

亚瑟·G·马克

保罗·F·兰肯

[74] 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

代理人 钟 晶

权利要求书 10 页 说明书 30 页

[54] 发明名称

阻燃苯乙烯系聚合物泡沫和泡沫前体

[57] 摘要

通过使用一种或多种阻燃剂添加剂, 苯乙烯系聚合物泡沫特别是膨胀的和/或挤出的苯乙烯聚合物是阻燃性的。 这些添加剂是: i) 四溴双酚 S 的二醚, 其中醚基不含有溴, 并且其中至少一个醚基是烯丙基; ii) 四溴双酚 S 的二醚, 其中至少一个醚基含有溴; iii) 在环上具有总共 6 个取代基的被取代苯, 其中至少 3 个取代基是溴原子, 至少 2 个取代基是 C₁₋₄ 烷基; iv) 三溴新戊醇; v) 三(二溴烷基)苯三甲酸酯, 其中每个二溴烷基独立地含有 3-8 个碳原子; vi) 溴化的聚丁二烯, 其被部分氢化的和/或被芳基封端的; vii) 至少一种酚醛的溴化烯丙基醚; viii) 溴化的聚(1,3-环二烯); ix) 溴化的聚(4-乙烯基苯酚烯丙基醚); x) 溴化的 N,N'-亚苯基双马来酰亚胺; xi) 溴化的 N,N'-(4,4'-亚甲基联苯)双马来酰亚胺; xii) 溴化的 N,N'-亚乙

基双马来酰亚胺; xiii) 亚乙基双(二溴降冰片烷-二羧酰亚胺); xiv) 四溴双酚 A; 或 xv) i) ~ xiv) 中任意两种或更多种的组合。

1. 一种阻燃苯乙烯系聚合物泡沫组合物, 其包含苯乙烯系聚合物和阻燃量的阻燃剂, 所述组合物是在泡沫形成之前或过程中泡沫配方中包含下列而得到的:

i) 至少一种四溴双酚 S 的二醚, 其中醚基不含有溴, 其中至少一个醚基是烯丙基; 或

ii) 至少一种四溴双酚 S 的二醚, 其中至少一个醚基含有溴; 或

iii) 至少一种被取代的苯, 其在环上具有总共 6 个取代基, 其中至少 3 个取代基是溴原子, 至少 2 个取代基是 C_{1-4} 烷基; 或

iv) 三溴新戊醇; 或

v) 至少一种三(二溴烷基)苯三甲酸酯, 其中每个二溴烷基独立地含有 3~8 个碳原子; 或

vi) 至少一种溴化的聚丁二烯, 其被部分氢化、被芳基封端或既被部分氢化又被芳基封端; 或

vii) 至少一种酚醛的溴化烯丙基醚; 或

viii) 至少一种溴化的被芳基封端的聚(1,3-环二烯); 或

ix) 至少一种溴化的聚(4-乙烯基苯酚烯丙基醚); 或

x) 至少一种溴化的 N,N'-亚苯基双马来酰亚胺; 或

xi) 至少一种溴化的 N,N'-(4,4'-亚甲基联苯)双马来酰亚胺; 或

xii) 至少一种溴化的 N,N'-亚乙基双马来酰亚胺; 或

xiii) 亚乙基双(二溴降冰片烷-二羧酰亚胺); 或

xiv) 四溴双酚 A; 或

xv) i) ~xiv) 中任意两种或更多种的组合。

2. 根据权利要求 1 所述的阻燃苯乙烯系聚合物泡沫组合物, 其中, 所述苯乙烯系聚合物泡沫组合物是 a) 以可膨胀的苯乙烯系聚合物珠或颗粒的形式, 或 b) 以挤出的苯乙烯系聚合物泡沫的形式, 其中, 当所述苯乙烯系聚合物泡沫组合物是 a) 时, 所述阻燃剂是:

i) 至少一种四溴双酚 S 的二醚, 其中所述醚基不含有溴, 其中至少一个

醚基是烯丙基；或

ii) 至少一种四溴双酚 S 的二醚，其中至少一个醚基含有溴；或

iii) 至少一种被取代的苯，其在环上具有总共 6 个取代基，其中至少 3 个取代基是溴原子，至少 2 个取代基是 C₁₋₄ 烷基；或

iv) 三溴新戊醇；或

v) 至少一种三（二溴烷基）苯三甲酸酯，其中每个二溴烷基独立地含有 3~8 个碳原子；或

vi) 至少一种溴化的聚丁二烯，其被部分氢化、被芳基封端、或既被部分氢化又被芳基封端；或

vii) 至少一种酚醛的溴化烯丙基醚；或

i) ~vii) 中任意两种或更多种的组合；

当所述苯乙烯聚合物泡沫组合物是 b) 时，所述阻燃剂是：

ii) 至少一种四溴双酚 S 的二醚，其中至少一个醚基含有溴；或

iii) 至少一种被取代的苯，其在环上具有总共 6 个取代基，其中至少 3 个取代基是溴原子，至少 2 个取代基是 C₁₋₄ 烷基；或

iv) 三溴新戊醇；或

v) 至少一种三（二溴烷基）苯三甲酸酯，其中每个二溴烷基独立地含有 3~8 个碳原子；或

vi) 至少一种溴化的聚丁二烯，其被部分氢化、被芳基封端、或既被部分氢化又被芳基封端；或

vii) 至少一种酚醛的溴化烯丙基醚；或

viii) 至少一种溴化的聚（1,3-环二烯）；或

ix) 至少一种溴化的聚（4-乙烯基苯酚烯丙基醚）；或

x) 至少一种溴化的 N,N'-亚苯基双马来酰亚胺；或

xi) 至少一种溴化的 N,N'-(4,4'-亚甲基联苯)双马来酰亚胺；或

xii) 至少一种溴化的 N,N'-亚乙基双马来酰亚胺；或

xiii) 亚乙基双（二溴降冰片烷-二羧酰亚胺）；或

xiv) 四溴双酚 A；或

ii) ~xiv) 中任意两种或更多种的组合。

3. 根据权利要求2所述的组合物, 其中, 没有使用其他的阻燃剂。

4. 根据权利要求3所述的组合物, 其中, 所述苯乙烯系聚合物泡沫组合物是以可膨胀的苯乙烯系聚合物珠或颗粒的形式, 其中所述组合物中包含至少一种增效剂或至少一种热稳定剂。

5. 根据权利要求3所述的组合物, 其中, 所述苯乙烯系聚合物泡沫组合物是以挤出的苯乙烯系聚合物泡沫的形式, 其中所述组合物中包含至少一种增效剂或至少一种热稳定剂。

6. 根据权利要求1所述的组合物, 其中, 所述阻燃剂是至少一种四溴双酚S的二醚, 其中所述醚基不含有溴, 其中至少一个醚基是烯丙基, 其中所述的四溴双酚S的二醚是四溴双酚S的双(烯丙基醚)。

7. 根据权利要求1所述的组合物, 其中, 所述阻燃剂是至少一种四溴双酚S的二醚, 其中至少一个醚基含有溴, 其中所述四溴双酚S的二醚是四溴双酚S的双(2,3-二溴丙基醚)。

8. 根据权利要求1所述的组合物, 其中, 所述阻燃剂是至少一种被取代的苯, 其在环上具有总共6个取代基, 其中至少3个取代基是溴原子, 至少2个取代基是C₁₋₄烷基, 所述阻燃剂是至少一种四溴二甲苯。

9. 根据权利要求1所述的组合物, 其中, 所述阻燃剂是三溴新戊醇。

10. 根据权利要求1所述的组合物, 其中, 所述阻燃剂是至少一种三(二溴烷基)苯三甲酸酯, 其中每个二溴烷基独立地含有3~8个碳原子, 其中所述三(二溴烷基)苯三甲酸酯是三(2,3-二溴丙基)1,2,4-苯三甲酸酯或三(2,3-二溴丙基)1,3,5-苯三甲酸酯。

11. 根据权利要求1所述的组合物, 其中, 所述阻燃剂是至少一种溴化的既被芳基封端又被部分氢化的聚丁二烯。

12. 根据权利要求1所述的组合物, 其中, 所述阻燃剂是至少一种酚醛的溴化烯丙醚。

13. 根据权利要求1所述的组合物, 其中, 所述阻燃剂是至少一种溴化的聚(1,3-环二烯), 其中所述溴化的聚(1,3-环二烯)是至少一种溴化的聚(1,3-环己二烯)或至少一种溴化的被芳基封端的聚(1,3-环己二烯)。

14. 根据权利要求1所述的组合物, 其中, 所述阻燃剂是至少一种溴化的

聚(4-乙烯基苯酚烯丙醚)。

15. 根据权利要求1所述的组合物,其中,所述阻燃剂是至少一种溴化的N,N'-亚苯基双马来酰亚胺。

16. 根据权利要求1所述的组合物,其中,所述阻燃剂是至少一种溴化的N,N'-(4,4'-亚甲基联苯)双马来酰亚胺。

17. 根据权利要求1所述的组合物,其中,所述阻燃剂是至少一种溴化的N,N'-亚乙基双马来酰亚胺。

18. 根据权利要求1所述的组合物,其中,所述阻燃剂是亚乙基双(二溴降冰片烷-二羧酰亚胺)。

19. 根据权利要求1所述的组合物,其中,所述阻燃剂是四溴双酚A。

20. 根据权利要求2所述的组合物,其中,所述苯乙烯系聚合物泡沫组合物是以可膨胀的苯乙烯系聚合物珠或颗粒的形式。

21. 根据权利要求20所述的组合物,其中,所述可膨胀的苯乙烯系珠或颗粒的苯乙烯系聚合物包含平均至少80wt%的聚合的苯乙烯。

22. 根据权利要求2所述的组合物,其中,所述苯乙烯系聚合物泡沫组合物是以挤出的苯乙烯系聚合物泡沫的形式。

23. 根据权利要求22所述的组合物,其中,所述挤出的苯乙烯系聚合物泡沫包含至少80wt%的聚合的苯乙烯。

24. 根据权利要求1所述的组合物,其中,所述苯乙烯系聚合物是结晶的聚苯乙烯。

25. 根据权利要求4所述的组合物,其中,所述组合物包含增效剂,其中所述增效剂是二枯基。

26. 根据权利要求25所述的组合物,其中,所述阻燃剂是至少一种被取代的苯,其在环上具有总共6个取代基,其中至少3个取代基是溴原子,至少2个取代基是C₁₋₄烷基,所述阻燃剂是至少一种四溴二甲苯。

27. 根据权利要求5所述的组合物,其中,所述组合物包含增效剂,其中所述增效剂是二枯基。

28. 根据权利要求27所述的组合物,其中,所述阻燃剂是至少一种被取代的苯,其在环上具有总共6个取代基,其中至少3个取代基是溴原子,至少

2个取代基是C₁₋₄烷基,所述阻燃剂是至少一种四溴二甲苯。

29. 根据权利要求27所述的组合物,其中,所述阻燃剂是四溴双酚A。

30. 根据权利要求4所述的组合物,其中,所述组合物包含热稳定剂,其中所述热稳定剂是马来酸二丁锡或水滑石。

31. 根据权利要求30所述的组合物,其中,所述热稳定剂是马来酸二丁锡,所述阻燃剂是至少一种溴化的既被芳基封端又被部分氢化的聚丁二烯。

32. 根据权利要求5所述的组合物,其中,所述热稳定剂是马来酸二丁锡或水滑石。

33. 根据权利要求30所述的组合物,其中,所述热稳定剂是马来酸二丁锡,所述阻燃剂是至少一种溴化的既被芳基封端又被部分氢化的聚丁二烯、或者至少一种溴化的被芳基封端的聚(1,3-环二烯)。

34. 一种制备如权利要求15所述的阻燃性苯乙烯系聚合物泡沫组合物的方法,所述方法包括在形成泡沫之前或形成泡沫过程中在所述组合物的泡沫配方中包含:

i) 至少一种四溴双酚S的二醚,其中醚基不含有溴,其中至少一个醚基是烯丙基;或

ii) 至少一种四溴双酚S的二醚,其中至少一个醚基含有溴;或

iii) 至少一种被取代的苯,其在环上具有总共6个取代基,其中至少3个取代基是溴原子,至少2个取代基是C₁₋₄烷基;或

iv) 三溴新戊醇;或

v) 至少一种三(二溴烷基)苯三甲酸酯,其中每个二溴烷基独立地含有3~8个碳原子;或

vi) 至少一种溴化的聚丁二烯,其被部分氢化、被芳基封端、或既被部分氢化又被芳基封端;或

vii) 至少一种酚醛的溴化烯丙基醚;或

viii) 至少一种溴化的聚(1,3-环二烯);或

ix) 至少一种溴化的聚(4-乙烯基苯酚烯丙基醚);或

x) 至少一种溴化的N,N'-亚苯基双马来酰亚胺;或

xi) 至少一种溴化的N,N'-(4,4'-亚甲基联苯)双马来酰亚胺;或

- xii) 至少一种溴化的 N,N'-亚乙基双马来酰亚胺; 或
- xiii) 亚乙基双(二溴降冰片烷-二羧酰亚胺); 或
- xiv) 四溴双酚 A; 或
- xv) i) ~xiv) 中任意两种或更多种的组合。

35. 一种由可悬浮聚合的混合物制备可膨胀的苯乙烯系珠或颗粒的方法, 所述可悬浮聚合的混合物包含至少一种苯乙烯系单体, 所述方法的特征在于: 所述混合物中包含阻燃量的权利要求 34 所述的阻燃剂。

36. 根据权利要求 35 所述的方法, 其中, 所述至少一种苯乙烯系单体是苯乙烯系单体的混合物, 至少 80wt% 的所述单体是苯乙烯。

37. 根据权利要求 35 所述的方法, 其中, 所述至少一种苯乙烯系单体是苯乙烯。

38. 一种制备至少一种苯乙烯系聚合物的较大膨胀珠或颗粒的方法, 所述方法包括对使由悬浮聚合配方形成的较小珠或颗粒进行膨胀, 在所述悬浮聚合配方中包括至少一种权利要求 34 所述的阻燃剂。

39. 根据权利要求 38 所述的方法, 其中, 所述较小的苯乙烯系珠或颗粒和较大的苯乙烯系珠或颗粒包含至少 80wt% 的苯乙烯。

40. 根据权利要求 38 所述的方法, 其中, 所述较小的苯乙烯系珠或颗粒和较大的苯乙烯系珠或颗粒包括苯乙烯。

41. 一种制备苯乙烯系聚合物泡沫的方法, 所述方法包括对至少一种苯乙烯系聚合物的膨胀珠或颗粒进行模塑, 所述膨胀珠或颗粒由其中包含至少一种权利要求 34 所述的阻燃剂的配方形成。

42. 根据权利要求 41 所述的方法, 其中, 所述至少一种苯乙烯系聚合物包含至少 80wt% 的苯乙烯。

43. 根据权利要求 41 所述的方法, 其中, 所述至少一种苯乙烯系聚合物是苯乙烯。

44. 一种由可发泡的熔化苯乙烯系聚合物混合物制备挤出的苯乙烯系泡沫的方法, 所述方法的特征在于: 所述混合物中包含阻燃量的权利要求 34 所述的阻燃剂。

45. 根据权利要求 44 所述的方法, 其中, 所述苯乙烯系聚合物包含至少

80wt%的聚合的苯乙烯。

46. 根据权利要求 44 所述的方法, 其中, 所述苯乙烯系聚合物是结晶的聚苯乙烯。

47. 一种阻燃性苯乙烯系聚合物泡沫配方, 其中包含阻燃量的阻燃剂, 至少在被包含之前, 所述阻燃剂是:

i) 至少一种四溴双酚 S 的二醚, 其中醚基不含有溴, 其中至少一个所述醚基是烯丙基; 或

ii) 至少一种四溴双酚 S 的二醚, 其中至少一个醚基含有溴; 或

iii) 至少一种被取代的苯, 其在环上具有总共 6 个取代基, 其中至少 3 个取代基是溴原子, 至少 2 个取代基是 C₁₋₄ 烷基; 或

iv) 三溴新戊醇; 或

v) 至少一种三(二溴烷基)苯三甲酸酯, 其中每个二溴烷基独立地含有 3~8 个碳原子; 或

vi) 至少一种溴化的聚丁二烯, 其被部分氢化、被芳基封端、或既被部分氢化又被芳基封端; 或

vii) 至少一种酚醛的溴化烯丙基醚; 或

viii) 至少一种溴化的聚(1,3-环二烯); 或

ix) 至少一种溴化的聚(4-乙烯基苯酚烯丙基醚); 或

x) 至少一种溴化的 N,N'-亚苯基双马来酰亚胺; 或

xi) 至少一种溴化的 N,N'-(4,4'-亚甲基联苯)双马来酰亚胺; 或

xii) 至少一种溴化的 N,N'-亚乙基双马来酰亚胺; 或

xiii) 亚乙基双(二溴降冰片烷-二羧酰亚胺); 或

xiv) 四溴双酚 A; 或

xv) i) ~xiv) 中任意两种或更多种的组合。

48. 根据权利要求 47 所述的苯乙烯系聚合物泡沫配方, 其中, 至少在包含于所述配方之前, 所述阻燃剂是至少一种四溴双酚 S 的二醚, 其中所述醚基不含有溴, 其中至少一个所述醚基是烯丙基, 其中所述四溴双酚 S 的二醚是四溴双酚 S 的双(烯丙基醚)。

49. 根据权利要求 47 所述的苯乙烯系聚合物泡沫配方, 其中, 至少在包

含于所述配方之前,所述阻燃剂是至少一种四溴双酚 S 的二醚,其中至少一个醚基含有溴,其中所述四溴双酚 S 的二醚是四溴双酚 S 的双(2,3-二溴丙基醚)。

50. 根据权利要求 47 所述的苯乙烯系聚合物泡沫配方,其中,至少在包含于所述配方之前,所述阻燃剂是至少一种被取代的苯,其在环上具有总共 6 个取代基,其中至少 3 个取代基是溴原子,至少 2 个取代基是 C_{1-4} 烷基,所述阻燃剂是至少一种四溴二甲苯。

51. 根据权利要求 47 所述的苯乙烯系聚合物泡沫配方,其中,至少在包含于所述配方之前,所述阻燃剂是三溴新戊醇。

52. 根据权利要求 47 所述的苯乙烯系聚合物泡沫配方,其中,至少在包含于所述配方之前,所述阻燃剂是至少一种三(二溴烷基)苯三甲酸酯,其中每个二溴烷基独立地含有 3~8 个碳原子,其中所述三(二溴烷基)苯三酸酯是三(2,3-二溴丙基)1,2,4-苯三甲酸酯或三(2,3-二溴丙基)1,3,5-苯三甲酸酯。

53. 根据权利要求 47 所述的苯乙烯系聚合物泡沫配方,其中,至少在包含于所述配方之前,所述阻燃剂是至少一种溴化的既被芳基封端又被部分氢化的聚丁二烯。

54. 根据权利要求 47 所述的苯乙烯系聚合物泡沫配方,其中,至少在包含于所述配方之前,所述阻燃剂是至少一种酚醛的溴化烯丙基醚。

55. 根据权利要求 47 所述的苯乙烯系聚合物泡沫配方,其中,至少在包含于所述配方之前,所述阻燃剂是至少一种溴化的聚(1,3-环二烯),其中所述溴化的聚(1,3-环二烯)是至少一种溴化的聚(1,3-环己二烯)或至少一种溴化的被芳基封端的聚(1,3-环己二烯)。

56. 根据权利要求 47 所述的苯乙烯系聚合物泡沫配方,其中至少在包含于所述配方之前,所述阻燃剂是至少一种溴化的聚(4-乙烯基苯酚烯丙基醚)。

57. 根据权利要求 47 所述的苯乙烯系聚合物泡沫配方,其中,至少在包含于所述配方之前,所述阻燃剂是至少一种溴化的 N,N' -亚苯基双马来酰亚胺。

58. 根据权利要求 47 所述的苯乙烯系聚合物泡沫配方,其中,至少在包含于所述配方之前,所述阻燃剂是至少一种溴化的 N,N' -(4,4'-亚甲基联苯)双马来酰亚胺。

59. 根据权利要求 47 所述的苯乙烯系聚合物泡沫配方,其中,至少在包

含于所述配方之前,所述阻燃剂是至少一种溴化的 N,N'-亚乙基双马来酰亚胺。

60. 根据权利要求 47 所述的苯乙烯系聚合物泡沫配方,其中,至少在包含于所述配方之前,所述阻燃剂是亚乙基双(二溴降冰片烷-二羧酰亚胺)。

61. 根据权利要求 47 所述的苯乙烯系聚合物泡沫配方,其中,至少在包含于所述配方之前,所述阻燃剂是四溴双酚 A。

62. 一种物质的组合物,该物质包含下列的至少一种:

- a) 溴化的被部分氢化的聚丁二烯;
- b) 溴化的被芳基封端的聚丁二烯;
- c) 溴化的既被芳基封端又被部分氢化的聚丁二烯;
- d) 酚醛的溴化烯丙基醚;
- e) 溴化的聚(1,3-环二烯);
- f) 溴化的被芳基封端的聚(1,3-环己二烯);
- g) 溴化的 N,N'-亚苯基双马来酰亚胺;
- h) 溴化的 N,N'-1,3-亚苯基双马来酰亚胺;
- i) 溴化的 N,N'-(4,4'-亚甲基联苯)双马来酰亚胺; 或
- j) 溴化的 N,N'-亚乙基双马来酰亚胺。

63. 一种用于制备权利要求 62 所述的溴化的既被芳基封端又被部分氢化的聚丁二烯的工艺,所述工艺包括在液体介质中使溴和至少一种既被芳基封端又被部分氢化的聚丁二烯进行接触,以形成溴化的既被芳基封端又被部分氢化的聚丁二烯。

64. 一种用于制备权利要求 62 所述的酚醛的溴化烯丙基醚的工艺,所述工艺包括在液体介质中使溴和至少一种酚醛的烯丙基醚进行接触。

65. 一种用于制备权利要求 62 所述的溴化的聚(1,3-环二烯)的工艺,所述工艺包括在液体介质中使溴和至少一种聚(1,3-环二烯)进行接触。

66. 一种用于制备权利要求 62 所述的溴化的 N,N'-亚苯基双马来酰亚胺的工艺,所述工艺包括在液体介质使溴和至少一种 N,N'-亚苯基双马来酰亚胺进行接触。

67. 一种用于制备权利要求 62 所述的溴化的 N,N'-(4,4'-亚甲基联苯)双马来酰亚胺的工艺,所述工艺包括在液体介质使溴和 N,N'-(4,4'-亚甲基联苯)

双马来酰亚胺进行接触。

68. 一种用于制备权利要求 62 所述的溴化的 N,N'-亚乙基双马来酰亚胺的工艺, 所述工艺包括在液体介质使溴和 N,N'-亚乙基双马来酰亚胺进行接触。

阻燃苯乙烯系聚合物泡沫和泡沫前体

背景技术

苯乙烯系聚合物泡沫如挤出的聚苯乙烯泡沫 (XPS) 和可膨胀的聚苯乙烯泡沫 (EPS) 被广泛使用。在许多情况中, 期望通过向其中引入阻燃剂来降低这些产品的可燃性。因此, 期望提供能够用于生产这两类产品的阻燃剂。

阻燃的挤出苯乙烯系聚合物如 XPS 通常是通过以下方式来制备的, 即通过将苯乙烯系聚合物、阻燃剂和发泡剂在挤出机中混合, 并将所得到的混合物通过模头挤出, 所述模头提供给产品以期望的维度, 例如具有各种厚度和几种不同宽度之一的板。为了在该工艺中使用, 重要的是所述阻燃剂具有良好的热稳定性, 以及对在该工艺中与热混合物进行接触的金属的低腐蚀性。同样, 期望所述阻燃混合物在所述挤出机中与其他组分充分混合。

阻燃的可膨胀苯乙烯系聚合物如 EPS 通常是通过以下方式来制备的, 即通过将苯乙烯单体 (或多种苯乙烯单体) 与阻燃剂的混合物在水中进行悬浮聚合以形成苯乙烯系聚合物珠。接着用蒸汽对所形成的小珠 (例如平均直径为大约 1mm) 进行预膨胀, 接着用蒸汽再次模塑以生成大泡沫块, 该泡沫块可以为数米高, 2~3 米宽, 并且可以被切成所期望的尺寸。为了在该工艺中的应用, 期望所述阻燃剂在所述苯乙烯系单体 (或多种苯乙烯系单体), 特别是苯乙烯中至少具有少许的溶解性。

尽管在挤出的苯乙烯系聚合物如 XPS 中和/或在可膨胀的苯乙烯系聚合物如 EPS 中已经提议或使用某些溴化阻燃剂, 通常要求高剂量水平的阻燃剂, 以达到所期望的效果。在需要高剂量水平达到良好效力时, 这些阻燃剂中某些阻燃剂的高成本构成了需要有效解决方案的问题。

本发明提供了新型阻燃的膨胀和挤出苯乙烯系聚合物以及能够制备它们的工艺。

发明内容

本发明提供了阻燃的苯乙烯系聚合物泡沫和苯乙烯系聚合物泡沫前体, 其

通过使用在下文中详述的一种或者多种含溴的阻燃剂添加剂使其为阻燃性的。

本发明的其他实施方式是用于生产所述阻燃的苯乙烯系聚合物泡沫组合物以及所述阻燃的苯乙烯系聚合物泡沫前体组合物的方法。

在生产本发明的组合物中所使用的所述一种或多种含溴阻燃剂添加剂如下：

- i) 至少一种四溴双酚 S 的二醚，其中醚基不含有溴，其中至少一个醚基是烯丙基；或
- ii) 至少一种四溴双酚 S 的二醚，其中至少一个醚基含有溴；或
- iii) 至少一种被取代的苯，其在环上具有总共 6 个取代基，其中至少 3 个取代基是溴原子，至少 2 个取代基是 C₁₋₄ 烷基；或
- iv) 三溴新戊醇；或
- v) 至少一种三（二溴烷基）苯三甲酸酯，其中每个二溴烷基独立地含有 3~8 个碳原子；或
- vi) 至少一种溴化的聚丁二烯，其被部分氢化、被芳基封端、或既被部分氢化又被芳基封端；或
- vii) 至少一种酚醛的溴化烯丙基醚；或
- viii) 至少一种溴化的聚（1,3-环二烯）；或
- ix) 至少一种溴化的聚（4-乙烯基苯酚烯丙醚）；或
- x) 至少一种溴化的 N,N'-亚苯基双马来酰亚胺；或
- xi) 至少一种溴化的 N,N'-（4,4'-亚甲基联苯）双马来酰亚胺；或
- xii) 至少一种溴化的 N,N'-亚乙基双马来酰亚胺；或
- xiii) 亚乙基双（二溴降冰片烷-二羧酰亚胺）；或
- xiv) 四溴双酚 A；或
- xv) i) ~xiv) 中任意两种或更多种的组合。

上述阻燃剂中，vii)、viii)、x)、xi) 和 xii) 项的那些被认为是这方面的新型组分。vi) 项的至少某些阻燃剂也被认为是这方面的新型组分。

上述溴基阻燃剂的特征是适当的高溴含量。另外，它们能够在 EPS、XPS 或 EPS 与 XPS 两类的组合物中被有效地用作阻燃剂，因为目前的经验预示它们具有在苯乙烯系单体如苯乙烯中的良好溶解度，以促使其在形成 EPS 型珠

或颗粒中的应用,它们应当具有充分的热稳定性以用于苯乙烯系聚合物泡沫中,它们应当具有所期望的溶解温度,并且它们应当在低剂量水平下是有效的。而且,如果不是全部的话,这些阻燃剂中的某些应当适当地成本有效地用作为阻燃剂,因为它们能够有效使用的低装填水平。特别是,i)~vi)项的阻燃剂添加剂适合用于EPS和XPS型组合物。i)项的阻燃剂添加剂更适合用于EPS型组合物,而xii)~xiii)项的阻燃剂添加剂更适合用于XPS型组合物。

根据本发明的一个实施方式,提供一种阻燃的苯乙烯系聚合物泡沫组合物,其含有苯乙烯系聚合物和阻燃量的阻燃剂,所述组合物是在泡沫形成之前或过程中泡沫配方中包含下列而得到的:

i) 至少一种四溴双酚S的二醚,其中醚基不含有溴,其中至少一个醚基是烯丙基;或

ii) 至少一种四溴双酚S的二醚,其中至少一个醚基含有溴;或

iii) 至少一种被取代的苯,其在环上具有总共6个取代基,其中至少3个取代基是溴原子,至少2个取代基是C₁₋₄烷基;或

iv) 三溴新戊醇;或

v) 至少一种三(二溴烷基)苯三甲酸酯,其中每个二溴烷基独立地含有3~8个碳原子;或

vi) 至少一种溴化的聚丁二烯,其被部分氢化、被芳基封端、或既被部分氢化又被芳基封端;或

vii) 至少一种酚醛的溴化烯丙基醚;或

viii) 至少一种溴化的聚(1,3-环二烯);或

ix) 至少一种溴化的聚(4-乙烯基苯酚烯丙醚);或

x) 至少一种溴化的N,N'-亚苯基双马来酰亚胺;或

xi) 至少一种溴化的N,N'-(4,4'-亚甲基联苯)双马来酰亚胺;或

xii) 至少一种溴化的N,N'-亚乙基双马来酰亚胺;或

xiii) 亚乙基双(二溴降冰片烷-二羧酰亚胺);或

xiv) 四溴双酚A;或

xv) i)~xiv)中任意两种或更多种的组合。

在本发明的另一个实施方式中,提供了一种阻燃的苯乙烯系聚合物泡沫组

合物,其包含苯乙烯系聚合物和阻燃量的阻燃剂,它是在泡沫形成之前或过程中泡沫配方中包含阻燃剂而得到的,其中所述苯乙烯系聚合物是 a) 以可膨胀的苯乙烯系聚合物珠或颗粒的形式,或者 b) 以挤出的苯乙烯系聚合物泡沫的形式;如果所述苯乙烯系聚合物泡沫组合物是 a),则所述阻燃剂是:

i) 至少一种四溴双酚 S 的二醚,其中醚基不含有溴,其中至少一个醚基是烯丙基;或

ii) 至少一种四溴双酚 S 的二醚,其中至少一个醚基含有溴;或

iii) 至少一种被取代的苯,其在环上具有总共 6 个取代基,其中至少 3 个取代基是溴原子,至少 2 个取代基是 C_{1-4} 烷基;或

iv) 三溴新戊醇;或

v) 至少一种三(二溴烷基)苯三甲酸酯,其中每个二溴烷基独立地含有 3-8 个碳原子;或

vi) 至少一种溴化的聚丁二烯,其被部分氢化、被芳基封端、或既被部分氢化又被芳基封端;或

vii) 至少一种酚醛的溴化烯丙基醚;或

i) ~vii) 中任意两种或更多种的组合;

如果所述苯乙烯聚合物泡沫组合物是 b),则所述阻燃剂是:

ii) 至少一种四溴双酚 S 的二醚,其中至少一个醚基含有溴;或

iii) 至少一种被取代的苯,其在环上具有总共 6 个取代基,其中至少 3 个取代基是溴原子,至少 2 个取代基是 C_{1-4} 烷基;或

iv) 三溴新戊醇;或

v) 至少一种三(二溴烷基)苯三甲酸酯,其中每个二溴烷基独立地含有 3-8 个碳原子;或

vi) 至少一种溴化的聚丁二烯,其被部分氢化、被芳基封端、或既被部分氢化又被芳基封端;或

vii) 至少一种酚醛的溴化烯丙基醚;或

viii) 至少一种溴化的聚(1,3-环二烯);或

ix) 至少一种溴化的聚(4-乙烯基苯酚烯丙醚);或

x) 至少一种溴化的 N,N'-亚苯基双马来酰亚胺;或

- xi) 至少一种溴化的 N,N'- (4,4'-亚甲基联苯) 双马来酰亚胺; 或
- xii) 至少一种溴化的 N,N'-亚乙基双马来酰亚胺; 或
- xiii) 亚乙基双 (二溴降冰片烷-二羧酰亚胺); 或
- xiv) 四溴双酚 A; 或
- ii) ~xiv) 中任意两种或更多种的组合。

在本发明的一个实施方式中, 在形成所述膨胀的苯乙烯系聚合物中所使用的阻燃剂是:

- i) 至少一种四溴双酚 S 的二醚, 其中醚基不含有溴, 其中至少一个醚基是烯丙基; 或
- ii) 至少一种四溴双酚 S 的二醚, 其中至少一个醚基含有溴; 或
- iii) 至少一种被取代的苯, 其在环上具有总共 6 个取代基, 其中至少 3 个取代基是溴原子, 至少 2 个取代基是 C₁₋₄ 烷基; 或
- iv) 三溴新戊醇; 或
- v) 至少一种三 (二溴烷基) 苯三甲酸酯, 其中每个二溴烷基独立地含有 3-8 个碳原子; 或
- vi) 至少一种溴化的聚丁二烯, 其被部分氢化、被芳基封端、或既被部分氢化又被芳基封端; 或
- vii) 至少一种酚醛的溴化烯丙基醚; 或
- i) ~vii) 中任意两种或更多种的组合。

在该实施方式中, 没有使用其他的阻燃剂。

在本发明的另一个实施方式中, 在形成所述膨胀的苯乙烯系聚合物中所使用的唯一阻燃剂是:

- i) 至少一种四溴双酚 S 的二醚, 其中醚基不含有溴, 其中至少一个醚基是烯丙基; 或
- ii) 至少一种四溴双酚 S 的二醚, 其中至少一个醚基含有溴; 或
- iii) 至少一种被取代的苯, 其在环上具有总共 6 个取代基, 其中至少 3 个取代基是溴原子, 至少 2 个取代基是 C₁₋₄ 烷基; 或
- iv) 三溴新戊醇; 或
- v) 至少一种三 (二溴烷基) 苯三甲酸酯, 其中每个二溴烷基独立地含有

3~8个碳原子;或

vi)至少一种溴化的聚丁二烯,其被部分氢化、被芳基封端、或既被部分氢化又被芳基封端;或

vii)至少一种酚醛的溴化烯丙基醚;或

i)~vii)中任意两种或更多种的组合,

以及至少一种增效剂如二枯基(dicumyl),或者至少一种热稳定剂如马来酸二丁锡或水滑石(hydrocalcite)被包含在所述膨胀的苯乙烯系聚合物中。当采用增效剂时,所述增效剂的量通常在占所述聚合物组合物总重量的大约0.1wt%~大约0.4wt%的范围内。当采用稳定剂时,所述热稳定剂的量占所述聚合物组合物总重量的大约1wt%~大约5wt%的范围内。需要注意的是,本发明的膨胀的苯乙烯系聚合物组合物可以不含有在非泡沫或非膨胀的苯乙烯系聚合物中所采用的增效剂如氧化锑。

在本发明的一个实施方式中,在形成挤出的苯乙烯系聚合物中所使用的阻燃剂是:

ii)至少一种四溴双酚S的二醚,其中至少一个醚基含有溴;或

iii)至少一种被取代的苯,其在环上具有总共6个取代基,其中至少3个取代基是溴原子,至少2个取代基是C₁₋₄烷基;或

iv)三溴新戊醇;或

v)至少一种三(二溴烷基)苯三甲酸酯,其中每个二溴烷基独立地含有3~8个碳原子;或

vi)至少一种溴化的聚丁二烯,其被部分氢化、被芳基封端、或既被部分氢化又被芳基封端;或

vii)至少一种酚醛的溴化烯丙基醚;或

viii)至少一种溴化的聚(1,3-环二烯);或

ix)至少一种溴化的聚(4-乙烯基苯酚烯丙醚);或

x)至少一种溴化的N,N'-亚苯基双马来酰亚胺;或

xi)至少一种溴化的N,N'-(4,4'-亚甲基联苯)双马来酰亚胺;或

xii)至少一种溴化的N,N'-亚乙基双马来酰亚胺;或

xiii)亚乙基双(二溴降冰片烷-二羧酰亚胺);或

xiv) 四溴双酚 A; 或

ii) ~xiv) 中任意两种或更多种的组合。

在该实施方式中, 没有使用其他的阻燃剂。

在本发明的另一个实施方式中, 在形成挤出的苯乙烯系聚合物中所使用的唯一阻燃剂是:

ii) 至少一种四溴双酚 S 的二醚, 其中至少一个醚基含有溴; 或

iii) 至少一种被取代的苯, 其在环上具有总共 6 个取代基, 其中至少 3 个取代基是溴原子, 至少 2 个取代基是 C_{1-4} 烷基; 或

iv) 三溴新戊醇; 或

v) 至少一种三(二溴烷基)苯三甲酸酯, 其中每个二溴烷基独立地含有 3~8 个碳原子; 或

vi) 至少一种溴化的聚丁二烯, 其被部分氢化、被芳基封端、或既被部分氢化又被芳基封端; 或

vii) 至少一种酚醛的溴化烯丙基醚; 或

viii) 至少一种溴化的聚(1,3-环二烯); 或

ix) 至少一种溴化的聚(4-乙烯基苯酚烯丙醚); 或

x) 至少一种溴化的 N,N'-亚苯基双马来酰亚胺; 或

xi) 至少一种溴化的 N,N'-(4,4'-亚甲基联苯)双马来酰亚胺; 或

xii) 至少一种溴化的 N,N'-亚乙基双马来酰亚胺; 或

xiii) 亚乙基双(二溴降冰片烷-二羧酰亚胺); 或

xiv) 四溴双酚 A; 或

ii) ~xiv) 中任意两种或更多种的组合,

以及至少一种增效剂如二枯基(dicumyl), 或至少一种热稳定剂如马来酸二丁锡或水滑石(hydrocalcite)被包含在所述挤出的苯乙烯聚合物中。当采用增效剂时, 所述增效剂的量通常在占所述聚合物组合物总重量的大约 0.1wt%~大约 0.4wt%的范围内。当采用热稳定剂时, 所述热稳定剂的量占所述聚合物组合物总重量的大约 1wt%~大约 5wt%的范围内。需要注意的是, 本发明的膨胀的苯乙烯系聚合物组合物可以不含有在非泡沫或非膨胀的苯乙烯系聚合物中所使用的增效剂如氧化锑。

将会理解和可接受的是,如果在形成泡沫之前或过程中,在泡沫配方中包含给定的阻燃剂,则(a)在所得到的泡沫中给定阻燃剂的组合物可以不被改变;或(b)给定阻燃剂的组合物可以被部分改变或者变化,这样所得到的泡沫含有某些给定的阻燃剂以及一种或者多种源自所述给定的阻燃剂的不同物质,优选这些不同物质中的至少一种是与所述给定的阻燃剂不同的阻燃物质;或(c)给定阻燃剂的组合物可以被完全改变或者变化,这样所得到的泡沫含有替代任一给定阻燃剂的一种或者多种来自所述给定阻燃剂的物质,其与给定的阻燃剂不同,这些不同物质中的至少一种是阻燃剂物质。因此,如果这里使用短语“在泡沫配方中包含组分所得到的阻燃剂”(或类似表达方式的短语),则术语“阻燃剂”(尽管以单数形式使用)不以任何方式限制可以由泡沫配方中包含一种或者多种给定的阻燃剂而获得的阻燃性物质的数目。同样,正如此处所使用的,除非以相反方式明确说明,术语“阻燃剂”或“阻燃剂量”并不构成对可以在所述泡沫配方或所得到的泡沫中出现或使用的阻燃剂组分的数目。

这里所使用的术语“泡沫配方”的意思是可以膨胀形成泡沫的材料任何组合。因此,例如,“泡沫配方”可以是:

1) 由包含至少苯乙烯系聚合物,至少一种本发明的阻燃剂以及至少一种发泡剂的组分所形成的混合物,所述混合物能够被挤出以形成 XPS 型泡沫;或

2) 由包含至少一种苯乙烯系单体和至少一种本发明的阻燃剂的组分所形成的混合物,所述混合物是在水中或在能够进行悬浮聚合以形成苯乙烯聚合物珠或颗粒的其他液体介质中;或

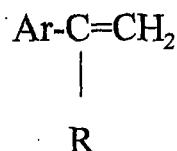
3) 通过对 2) 中的混合物进行悬浮聚合所制备的珠或颗粒,所述珠或颗粒可以被预膨胀,例如通过蒸汽以形成更大的珠;或

4) 通过对由 2) 中的混合物进行悬浮聚合所制备的珠或颗粒进行预膨胀,例如使用蒸汽形成的更大的预膨胀珠或颗粒,可以使用蒸汽对所述更大的预膨胀珠或颗粒进行塑造,以产生膨胀的苯乙烯系聚合物大块例如 EPS 型泡沫。换句话说,“泡沫配方”是本发明的苯乙烯聚合物泡沫的任何前体混合物。

通过后面的描述,本发明的上述和其他实施方式和特征将变得更加清楚。发明的更详细描述

苯乙烯系聚合物

根据本发明，苯乙烯聚合物泡沫是阻燃的，所述苯乙烯聚合物泡沫是一种或者多种可聚合的烯烃芳香族化合物的泡沫（膨胀）聚合物。至少主要量（以重量计）的至少一种以下化学式的烯烃芳香族化合物进行化学结合，以形成苯乙烯均聚物或共聚物：



其中，Ar 是芳香族烃基，R 是氢原子或甲基。这类苯乙烯系聚合物的例子是苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、邻-甲基苯乙烯、间-甲基苯乙烯、对-甲基苯乙烯、Ar-乙基苯乙烯（Ar-ethylstyrene）、Ar-乙烯基苯乙烯、Ar-氯代苯乙烯、Ar-溴代苯乙烯、Ar-丙基苯乙烯、Ar-异丙基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、邻-甲基- α -甲基苯乙烯、间-甲基- α -甲基苯乙烯、对-甲基- α -甲基苯乙烯、Ar-乙基- α -甲基苯乙烯的均聚物以及这些烯烃芳香族化合物中的两种或更多种与少量（根据重量）的其他容易聚合的烯烃化合物的共聚物，其中所述容易聚合的烯烃化合物如例如有甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、马来酐、柠康酐、衣康酸酐、丙烯酸、乙烯基吡啶以及橡胶强化的（天然的或合成的）苯乙烯聚合物。优选在苯乙烯共聚物中加入至少 80 重量%的苯乙烯。因此，在此处所有位置阐述的本发明的每个实施方式中，优选所述泡沫的苯乙烯聚合物含有聚苯乙烯或苯乙烯共聚物，其中所述聚合物的至少 80wt%是由苯乙烯形成的。

所述苯乙烯聚合物可以是基本上热塑性的线型聚合物或者适度交联的苯乙烯聚合物。能够用于生产在泡沫操作中所使用的适度交联的苯乙烯聚合物的适当程序是在例如美国专利 4,448,933、4,532,264、4,604,426、4,663,360 和 4,714,716 中所描述的。

用于生产包括 XPS 和 EPS 泡沫的苯乙烯泡沫的方法是文献中公知和报道的。因此，可以采用任何适当的方法，只要所得到的泡沫是通过使用阻燃量的一种或者多种本发明阻燃剂而具有阻燃性的。作为在泡沫苯乙烯聚合物中所使用的剂量水平的引导，期望将少量的阻燃剂掺入到非泡沫的结晶苯乙烯系聚合物中，并确定由非泡沫混合物制备的塑造测试样品的 LOI（极限氧指数）。如

果这些测试样品提供了比相同的纯苯乙烯系聚合物的塑造样品高至少一个单位的 LOI, 则在相同的泡沫或可发泡的苯乙烯系聚合物中使用时, 该剂量水平是适当的。典型地, 在包括 XPS 泡沫和 EPS 泡沫的本发明苯乙烯系泡沫中所使用的阻燃剂的量在占所述泡沫组分总体积的大约 0.4wt%~大约 6wt% 的范围内, 优选在大约 0.7wt%~大约 5wt% 的范围内。更优选地, 在所述苯乙烯泡沫中所使用的阻燃剂的量在占所述泡沫组合物的大约 1wt%~大约 4wt% 的范围内。

挤出的苯乙烯系泡沫

阻燃的苯乙烯系聚合物泡沫可以通过使用已知的程序被方便快速地制备。例如, 一种可使用的通用程序包括在挤出机中对本发明的热塑性聚合物组合物进行热塑化。经过热塑化的树脂从挤出机被传送到混合器, 例如旋转混合器中, 所述混合器具有装在机架内的凸出转子, 优选所述机架具有与转子上的凸出物相互啮合的凸出内表面。将经过热塑化的树脂和挥发性起泡剂或发泡剂供给到混合器的进口端并从出口端排放, 该流动通常是轴向方向的。将凝胶体从混合器传送经过冷却器并从冷却器传送到模具, 所述模具挤出成整体上矩形板。这类方法被描述在例如美国专利 5,011,866 中。其他的方法包括使用在低于大气压、大气压和高于大气压的条件下对泡沫进行挤出和起泡的系统。如在美国专利 5,011,866 中所描述的, 一种可使用的低于大气压(真空)的挤出处理被描述在美国专利 3,704,083 中。这种工艺被认为是有利的, 因为其所描述的该类型真空系统不需要低渗透性/高渗透性发泡剂混合物, 因为真空对起泡工艺的影响。在例如美国专利 2,450,436、2,669,751、2,740,157、2,769,804、3,072,584 和 3,215,647 中出现了合适发泡技术的其他公开。

可膨胀的苯乙烯系珠或颗粒

本发明的苯乙烯系聚合物组合物可以用于生产具有增强阻燃性的可膨胀苯乙烯系珠或颗粒。通常, 可以通过使用之前为此目的所开发的设备、工艺技术和工艺条件来生产这些材料, 因为本发明的阻燃剂组合物实质上对加工特性和所采用的苯乙烯系聚合物的整体性能没有造成负面影响。同样, 膨胀所述可膨胀的珠或颗粒, 以及对进一步膨胀的珠或颗粒进行塑造和形成所期望的产品的已知和建立的技术, 被认为通用于由本发明的苯乙烯系聚合物组合物所形成的

可膨胀珠或颗粒。用于生产可膨胀珠或颗粒的适当技术被公开在例如美国专利 2,681,321、2,744,291、2,779,062、2,787,809、2,950,261、3,013,894、3,086,885、3,501,426、3,663,466、3,673,126、3,793,242、3,973,884、4,459,373、4,563,481、4,990,539、5,100,923 和 5,124,365 中。用于将苯乙烯聚合物的可膨胀珠转化成发泡外形的方法被描述在例如美国专利 3,674,387、3,736,082 和 3,767,744 中。

阻燃剂

在本发明的实施中所采用的阻燃剂是下列类型的：

i) 至少一种四溴双酚 S 的二醚，其中醚基不含有溴，其中至少一个醚基是烯丙基；或

ii) 至少一种四溴双酚 S 的二醚，其中至少一个醚基含有溴；或

iii) 至少一种被取代的苯，其在环上具有总共 6 个取代基，其中至少 3 个取代基是溴原子，至少 2 个取代基是 C_{1-4} 烷基；或

iv) 三溴新戊醇；或

v) 至少一种三（二溴烷基）苯三甲酸酯，其中每个二溴烷基独立地含有 3~8 个碳原子；或

vi) 至少一种溴化的聚丁二烯，其被部分氢化、被芳基封端、或既被部分氢化又被芳基封端；或

vii) 至少一种酚醛的溴化烯丙基醚；或

viii) 至少一种溴化的聚（1,3-环二烯）；或

ix) 至少一种溴化的聚（4-乙烯基苯酚烯丙基醚）；或

x) 至少一种溴化的 N,N'-亚苯基双马来酰亚胺；或

xi) 至少一种溴化的 N,N'-（4,4'-亚甲基联苯）双马来酰亚胺；或

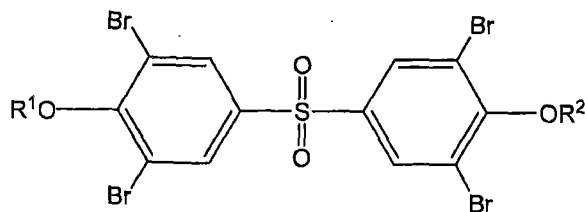
xii) 至少一种溴化的 N,N'-亚乙基双马来酰亚胺；或

xiii) 亚乙基双（二溴降冰片烷-二羧酰亚胺）；或

xiv) 四溴双酚 A；或

xv) i) ~xiv) 中任意两种或更多种的组合。

i) 和 ii) 项的阻燃剂是至少一种四溴双酚 S 的二醚。这些化合物可以由以下化学式来表示：



其中，在 i) 项中， R^1 和 R^2 可以相同或不同，并且可以是烷基、烯基、芳基、氯烷基、二氯烷基，每个都含有最高 10 个碳原子，优选最高 6 个碳原子； R^1 和 R^2 中的至少一个是烯丙基。四溴双酚 S 的烯丙基丙基二醚作为该类型阻燃剂中不对称醚（ R^1 和 R^2 互相不同）的非限制性例子。该类型中特别优选的四溴双酚 S 的二醚是四溴双酚 S 的双（烯丙基醚）（也称作 3,5,3',5'-四溴-4,4'-二羟基联苯砜的双（烯丙基醚））。

在 ii) 项中， R^1 和 R^2 可以相同或不同，并且 R^1 和 R^2 中的至少一个是溴烷基、二溴烷基或三溴烷基，每个都含有最高 10 个碳原子，优选最高 6 个碳原子。四溴双酚 S 的 2,3-二溴丙基 2,3-二氯丙基二醚作为不对称醚（ R^1 和 R^2 互相不同）的非限制性例子。优选的四溴双酚 S 的二醚是对称醚（即 R^1 和 R^2 相同）。这些对称化合物的非限制性例子包括四溴双酚 S 的双（2,3-二溴丙基醚）（也称作 3,5,3',5'-四溴-4,4'-二羟基联苯砜的双（2,3-二溴丙基醚））、四溴双酚 S 的双（2-溴丙基醚）、四溴双酚 S 的双（3,4-二溴丁基醚）以及上述化学式的其他含溴的四溴双酚 S 的二醚。特别优选的 ii) 类型阻燃剂包括四溴双酚 S 的双（2,3-二溴丙基醚）。

能够用于生产类型 i) 和 ii) 的阻燃剂的方法，参见美国专利 4,777,297 和 4,006,118。

类型 iii) 的阻燃剂是至少一种被取代的苯，其在环上总共含有 6 个取代基，其中至少 3 个取代基是溴原子，至少两个取代基是 C_{1-4} 烷基。被这 6 个环取代基所占据的环位置可以以任何方式变化。该类型化合物的非限制性例子是 1,2,3-三溴-4,5,6-三甲基苯；1,2,4-三溴-3,5,6-三甲基苯；1,3,5-三溴-2,4,6-三甲基苯；1,2,3,5-四溴-4,6-二甲基苯；1,2,4,5-四溴-3,6-二甲基苯；1,2,3,4-四溴-5,6-二甲基苯；1,2,3-三溴-4,5,6-三乙基苯；1,2,4-三溴-3,5,6-三乙基苯；1,3,5-三溴-2,4,6-三乙基苯；1,2,3,5-四溴-4,6-二乙基苯；1,2,4,5-四溴-3,6-二乙基苯；1,2,3,4-四溴-5,6-二乙基苯；1,2,3-三溴-5-乙基-4,6-二甲基苯；1,3,5-三溴-2,4-二乙基-6-甲基

苯; 1,3,5-三溴-6-乙基-2,4-二甲基苯; 1,2,4,5-四溴-3-乙基-6-甲基苯; 1,3,5-三溴-2,6-二甲基-4-正丙基苯; 1,2,4,5-四溴-3,6-二叔丁基苯等, 包括其他位置的异构体。可以通过使用对适当烷基取代的苯(或烷基取代的苯的混合物)进行路易斯酸催化溴化来制备这些化合物, 其中所述烷基取代的苯例如一种二甲苯异构体或者其多种的混合物、一种三甲基苯异构体或其多种的混合物、1,3-二异丙基苯和1-甲基-2-正丁基苯。溴化铁是进行所述环溴化的合适路易斯酸催化剂。

类型 iv) 的阻燃剂是三溴新戊醇。

类型 v) 的阻燃剂是至少一种三(二溴烷基)苯三甲酸酯, 其中每个二溴烷基独立地含有 3~8 个碳原子。所述三个二溴烷基羧酸酯基可以在 1,2,3-位、1,2,4-位或 1,3,5-位。如果该酯是 1,2,3-异构体, 则它也可以被称作苯连三甲酸的酯; 如果该酯是 1,2,4-异构体, 则它也可以被称作偏苯三酸的酯; 如果该酯是 1,3,5-异构体, 则它也可以被称作苯均三酸的酯。它们中的二溴烷基可以不同, 在这种情况下, 每个二溴烷基独立地含有 3~大约 8 个碳原子, 优选 3~大约 5 个碳原子。优选地, 所述三个二溴烷基中的每个都具有 3~大约 8 个碳原子的碳原子含量, 更优选具有 3~大约 5 个碳原子的碳原子含量。无论是否这些二溴烷基都具有相同的碳原子含量或者它们中两个或所有三个在碳原子数目上是不同的, 优选这两个溴原子中的一个可以在最末端碳原子上, 另一个溴原子在其邻近的碳原子上。三(2,3-二溴丙基)1,2,3-苯三甲酸酯、三(2,3-二溴丙基)1,2,4-苯三甲酸酯、三(2,3-二溴丙基)1,3,5-苯三甲酸酯、三(3,4-二溴丁基)1,2,3-苯三甲酸酯、三(4,5-二溴戊基)1,2,4-苯三甲酸酯、三(5,6-二溴己基)1,3,5-苯三甲酸酯、三(6,7-二溴庚基)1,2,4-苯三甲酸酯和三(7,8-二溴辛基)1,3,5-苯三甲酸酯作为该类型阻燃剂的非限制性例子。三(2,3-二溴丙基)1,2,4-苯三甲酸酯和三(2,3-二溴丙基)1,3,5-苯三甲酸酯是该类型阻燃剂中优选的成员。

制备类型 v) 阻燃剂的酯的一种方法是, 在用溴作为溴化剂将溴加成到烯烃化合物上的传统溴化条件下对苯三甲酸的三(烯基)酯进行溴化反应。关于这一点, 参见美国专利 3,236,659, 其公开了用于制备类型 v) 的阻燃剂的该种方法和其他的方法。

类型 vi) 的阻燃剂是至少一种溴化的聚丁二烯, 其被部分氢化、被芳基封

端、或者既被部分氢化又被芳基封端。这些通常是通过通过对被部分氢化和/或芳基封端的至少一种寡聚或多聚的聚丁二烯进行溴化来制备的。这里所使用的术语“聚丁二烯”的意思是由 1,3-丁二烯制备的聚合物，其中在该聚合物中至少约 50 摩尔百分比的不饱和度是 1,2-（乙烯基）键。优选的是，该聚丁二烯具有至少约 70 摩尔%的 1,2-键连不饱和度；更优选地，该聚丁二烯具有至少约 75 摩尔%的 1,2-键连不饱和度。特别优选的是，该聚丁二烯具有至少约 75 摩尔%~约 95 摩尔%的 1,2-键连不饱和度。聚丁二烯可以是无规立构的、全规立构的或间规立构的。具有或没有芳基封端的溴化的部分氢化聚丁二烯是优选的聚丁二烯。如果存在封端的芳基，则封端芳基中的每个通常具有最高约 10 个碳原子，并可以是环溴化的；如果在芳基团上存在烷基取代基，则这些烷基可以被溴化。环溴化和溴化烷基取代基可以出现在封端芳基基团上。优选地，所述封端的芳基是苯基、烷基取代的苯基，每个都具有最高约 10 个碳原子。更优选的封端基团是未取代的苯基。如果所述聚丁二烯被部分氢化，则起始聚丁二烯寡聚物或聚合物（或其混合物）通常被氢化，这样约 10 摩尔%~约 75 摩尔%的原始不饱和度被氢原子变成饱和的。换句话说，所述聚丁二烯的不饱和度通常保持在至少约 25 摩尔%的水平上。优选地，约 10 摩尔%~约 60 摩尔%的原始不饱和度被氢饱和。在实施本发明过程中的优选溴化聚丁二烯具有至少约 75 摩尔%的 1,2-键连。本发明中的另一优选的溴化聚丁二烯既被芳基封端又被部分氢化，特别是在封端芳基基团是未取代的苯基时。具有苯基封端和部分氢化的溴化聚丁二烯通常被称作溴化的、被芳基封端的、被部分氢化的聚丁二烯。不希望局限于理论，相信对聚丁二烯的部分氢化会提高该类型阻燃剂的热稳定性和/或可溶性。溴化的被部分氢化的聚丁二烯、溴化的被芳基封端的聚丁二烯和溴化的既被芳基封端又被部分氢化的聚丁二烯被认为这方面的新型组分。

制备类型 vi) 的阻燃剂的一种方法是通过适当的聚丁二烯进行溴化。如果所述聚丁二烯被部分氢化，则适当的聚丁二烯聚合物或寡聚物通常并优选具有在大约 2,000~大约 200,000 范围内的数均分子量。更优选地，所述被部分氢化的聚丁二烯的数均分子量在大约 2,000~大约 20,000 的范围内。如果不存在部分氢化，则适当的聚丁二烯聚合物或寡聚物通常并优选具有在大约 1,000~

大约 20,000 范围内的数均分子量；如果希望的话，可以使用最高大约 50,000 数均分子量的聚丁二烯聚合物。更优选地，没有被部分氢化的聚丁二烯的数均分子量在大约 1,000~大约 10,000 的范围内。聚丁二烯的溴化是通过用至少足以理论上将聚合物或寡聚物中全部残余脂肪族不饱和度进行饱和的溴或其它溴化剂进行的。换句话说，期望在最终的溴化产物中基本上不含有脂肪族不饱和度。在典型的制备中，聚丁二烯，通常是卤代烃的溶剂以及极性质子溶剂（这些溶剂至少是液体介质的一部分）被置于反应区内，并将溴供给到反应区内的混合物中。可以通过几种方法的任何一种供给溴，所述方法保持稀释在反应区中。这些方法是本领域中公知的，其包括使用湍流混合器、表面以下供给溴以及在将溴引入到反应区之前使溴分散在溶剂中。在供给溴的过程中，反应区的混合物优选被保持在大约 -10℃~大约 60℃ 的温度下。在开始溴供给之前或之后，优选将某些 HBr 水溶液加入到反应区的反应混合物中，通常为每 50g 聚合物大约 1g~5g 的 HBr，优选每 50g 聚合物大约 2g~4g 的 HBr。适当的溶剂包括二氯甲烷、二溴甲烷、溴氯甲烷、三氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,2-二溴乙烷、1-溴-2-氯乙烷等，以及前述中的任意两种或更多种的混合物。二氯甲烷和溴氯甲烷在该溴化反应中是优选的；溴氯甲烷是更优选的。HBr 的存在尽管不是必要的，但似乎促使反应进行完全。不希望受到理论的限制，极性质子溶剂的出现如水和/或烷醇被认为使自由基溴加成最小化。适当的极性质子溶剂的例子包括但不限于水、甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、1-甲基-1-丙醇、2-甲基-1-丙醇和叔丁醇等，以及前述中两种或更多种的混合物。特别优选水与乙醇的组合作为极性质子溶剂。

类型 vii) 的阻燃剂是至少一种酚醛的溴化烯丙醚。此处作为本领域的惯例，“酚醛”是指苯酚和甲醛之间的酸催化反应产物。因此，酚醛的溴化烯丙基醚通常是苯酚-甲醛酚醛的溴化烯丙基醚。酚醛的溴化烯丙基醚的溴含量通常是至少大约 49wt%，优选地，所述溴含量是至少大约 51wt%。更优选地，所述溴含量是至少大约 53wt%。酚醛的溴化烯丙基醚被认为是重要的新型成分。

制备类型 vii) 的阻燃剂的一种方法是，通过在用溴作为溴化剂将溴加成到烯烃化合物中的传统溴化条件下对酚醛的烯丙基醚进行溴化。酚醛的烯丙基

醚可以通过在与美国专利 4,424,310 中所公开的方法类似的程序中将烯丙基化剂与酚醛进行反应来制备。为了制备它们的溴化烯丙基醚，酚醛通常具有最高约 10,000 的重均分子量。在制备酚醛的溴化烯丙基醚时，优选所述酚醛的重均分子量在大约 1,000~大约 5,000 的范围内，更优选在大约 1,100~3,000 的范围内。

类型 viii) 的阻燃剂是至少一种溴化的聚(1,3-环二烯)。溴化聚(1,3-环二烯)通常是通过寡聚或多聚的聚(1,3-环二烯)进行溴化反应而制备的，其中所述聚(1,3-环二烯)具有在大约 1000~大约 10,000 范围内的数均分子量，优选在大约 1500~大约 5000 范围内。所述聚(1,3-环二烯)可以是被芳基封端的、被部分氢化的、或者既被芳基封端的又被部分氢化的。具有或不具有芳基封端的被部分氢化的溴化聚(1,3-环二烯)是优选的溴化聚丁二烯。如果存在封端芳基，通常每个具有最高约 10 个碳原子，并优选是苯基、或者每个具有最高约 10 个碳原子的烷基取代的苯基，可以是环溴化的；如果在芳基上出现烷基取代基，则这些烷基可以被溴化。环溴化和溴化烷基取代基可以出现在封端芳基上。优选地，所述封端芳基是苯基、或者每个具有最高约 10 个碳原子的烷基取代苯基。更优选的封端基团是未取代的苯基。如果所述聚(1,3-环二烯)被部分氢化，则起始 1,3-环二烯寡聚物或多聚物(或其混合物)通常是被氢化的，这样大约 10 摩尔%到大约 55~65 摩尔%的起始不饱和度被氢原子所饱和。随着聚(1,3-环二烯)环大小的增加，需要更大量的不饱和度；更具体地，对于聚(1,3-环己二烯)，氢饱和度的上限是大约 65 摩尔%，对于聚(1,3-环庚二烯)，氢饱和度的上限是大约 60 摩尔%，对于聚(1,3-环辛二烯)，氢饱和度的上限是大约 55 摩尔%。换句话说，在聚(1,3-环二烯)中的不饱和度通常保持在至少约 35 摩尔%~45 摩尔%的水平上，优选对于较大的 1,3-环二烯环，其不饱和度更高。优选地，大约 10 摩尔%~40 摩尔%的起始不饱和度被氢饱和。根据本发明，各种聚(1,3-环二烯)可以被溴化和用作阻燃剂，其包括聚(1,3-环戊二烯)、聚(1,3-环己二烯)、聚(1,3-环庚二烯)、聚(1,3-环辛二烯)等，以及芳基封端和/或被部分氢化的类似物。在本发明的实施中，溴化聚(1,3-环己二烯)是优选的溴化聚(1,3-环二烯)。本发明中更优选的溴化聚(1,3-环二烯)是芳基封端的，特别是，封端的芳基是未取代的苯基。具有芳基封端的溴

化聚(1,3-环二烯)通常被称作芳基封端的溴化聚(1,3-环二烯)。溴化聚(1,3-环二烯),特别是芳基封端的溴化聚(1,3-环二烯)被认为是这方面的新型组分。

用于制备类型 viii) 的阻燃剂的一种方法是通过对聚(1,3-环二烯)进行溴化。所述溴化是通过使用至少足以理论上将寡聚物或多聚物中全部残余脂肪族不饱和度进行饱和的溴或其它溴化剂进行的。换句话说,期望在最终的溴化产物中基本上不含有脂肪族不饱和度。由聚(1,3-环二烯)制备溴化聚(1,3-环二烯)与上面详细描述的准备溴化聚丁二烯类似。

类型 ix) 的阻燃剂是至少一种溴化聚(4-乙烯基苯酚烯丙醚),其中“至少一种”是指分子中的不同溴含量。正如在本领域中所已知的,这些可以通过将溴化聚(4-乙烯基苯酚)与稀丙基化剂进行反应而制备;关于这一点,参见美国专利 4,424,310。溴化聚(4-乙烯基苯酚烯丙醚)具有在大约 3000~大约 20,000 的数均分子量,优选在大约 5000~大约 10,000 的范围内。溴化聚(4-乙烯基苯酚烯丙醚)寡聚物或多聚物的溴含量通常为至少大约 40wt%,优选溴含量为至少大约 45wt%。更优选是至少大约 48wt%的溴含量。

类型 x) 的阻燃剂是至少一种溴化的 N,N'-亚苯基双马来酰亚胺,其中“至少一种”是指分子中的不同溴含量。所述溴化 N,N'-亚苯基双马来酰亚胺可以是 1,3-或 1,4-亚苯基异构体;优选 1,3-亚苯基异构体。在溴化 N,N'-亚苯基双马来酰亚胺分子中优选有大约 3~大约 4 个溴原子。更优选地,在该分子中有大约 4 个溴原子。因此,特别优选的溴化 N,N'-亚苯基双马来酰亚胺是四溴-N,N'-1,3-亚苯基双马来酰亚胺。

一种制备类型 x) 的阻燃剂的方法是通过 N,N'-亚苯基双马来酰亚胺进行溴化。N,N'-亚苯基双马来酰亚胺的溴化反应是用至少足以在四个可利用的亚胺环位置中的每个位置上都替换为溴原子的溴或其它溴化剂进行的。在典型的制备中,N,N'-亚苯基双马来酰亚胺、通常为卤代烃的溶剂被置于反应区中,将溴供给到反应区中的混合物。在供给溴的过程中,优选将反应区中的混合物保持在大约 40℃~大约 60℃范围内的温度下。适当的溶剂包括二氯甲烷、二溴甲烷、溴氯甲烷、三氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,2-二溴乙烷、1-溴-2-氯乙烷等,以及前述中任意两种或更多种的混合物。二氯甲烷在该溴化反应中是优选的。对 N,N'-亚苯基双马来酰亚胺进行溴化的条件还没有被优化。

类型 xi) 的阻燃剂是至少一种溴化的 N,N'-(4,4'-亚甲基联苯)-双马来酰亚胺, 其中“至少一种”是指分子中的不同溴含量。优选地, 在溴化的亚苯基双马来酰亚胺的分子中有大约 3~大约 4 个溴原子。更优选的是具有约 4 个溴原子的溴化 N,N'-(4,4'-亚甲基联苯) 双马来酰亚胺。特别优选的溴化 N,N'-(4,4'-亚甲基联苯) 双马来酰亚胺是四溴-N,N'-(4,4'-亚甲基联苯) 双马来酰亚胺。

一种制备类型 xi) 的阻燃剂的方法是通过对于 N,N'-(4,4'-亚甲基联苯)-双马来酰亚胺进行溴化。所述溴化是使用至少足以在四个可利用的亚胺环位置中的每个位置上都替换为溴原子的溴或其它溴化剂进行的。制备溴化的 N,N'-(4,4'-亚甲基联苯)-双马来酰亚胺与上面详细描述的准备溴化 N,N'-亚苯基双马来酰亚胺类似, 除了在供给溴的过程中, 优选将反应区的混合物保持在大约 25°C~大约 45°C 范围内的温度下。

类型 xii) 的阻燃剂是至少一种溴化的 N,N'-亚乙基双马来酰亚胺, 其中“至少一种”是指分子中不同的溴含量。在溴化的 N,N'-亚乙基双马来酰亚胺的分子中优选有大约 3~大约 4 个溴原子。优选地, 在该分子中有大约 4 个溴原子。特别优选的溴化 N,N'-亚乙基双马来酰亚胺是四溴-N,N'-1,3-亚乙基双马来酰亚胺。

一种制备类型 xii) 的阻燃剂的方法是通过对于 N,N'-亚乙基双马来酰亚胺进行溴化。所述溴化是使用至少足以在四个可利用的亚胺环位置中的每个位置上都替换为溴原子的溴或其它溴化剂进行的。溴化的 N,N'-亚乙基双马来酰亚胺的制备与上面详细描述的准备溴化 N,N'-亚苯基双马来酰亚胺是类似的, 除了在供给溴的过程中, 优选将反应区中的混合物保持在大约 25°C~大约 45°C 范围内的温度下。

类型 xiii) 的阻燃剂是亚乙基双(二溴降冰片烷-二羧酰亚胺)。

类型 xiv) 的阻燃剂是四溴双酚 A。

起泡剂

任何宽范围的已知起泡剂或发泡剂都可以用于生产本发明膨胀的或泡沫的阻燃性聚合物中。美国专利 3,960,792 提供了一系列的合适材料。通常而言, 挥发性的含碳化学物质最广泛用于本目的。它们包括例如, 诸如包括乙烷、乙

烯、丙烷、丙烯、丁烷、丁烯、异丁烷、戊烷、新戊烷、异戊烷、己烷、庚烷及其混合物的脂肪族烃；挥发性卤烃和/或卤代烃如氯甲烷、氯氟甲烷、溴氯二氟甲烷、1,1,1-三氟乙烷、1,1,1,2-四氟乙烷、二氯氟甲烷、二氯二氟甲烷、氯三氟甲烷、三氯氟甲烷、均四氯二氟乙烷、1,2,2-三氯-1,1,2-三氟乙烷、均二氯四氟乙烷；挥发性四烷基硅烷如四甲基硅烷、乙基三甲基硅烷、异丙基三甲基硅烷和正丙基三甲基硅烷；以及这些材料的混合物。一种优选的含氟发泡剂是1,1-二氟乙烷，也被称作为HFC-152a(FORMACEL Z-2, 美国杜邦公司(E.I. duPont de Nemours and Co.))，因为其被报道的理想生态学性能。含水的植物物质例如细碎粒的玉米棒也可以用作发泡剂。如在美国专利4,559,367中所描述的，这些植物物质也可以作为填充剂。使用二氧化碳作为起泡剂或至少为发泡剂的组分是特别优选的，因为其对环境无毒的性能以及其低成本。使用二氧化碳作为发泡剂的方法被描述在例如美国专利5,006,566中，其中所述发泡剂是80重量%~100重量%的二氧化碳以及0重量%~20重量%的卤代烃或烃中的一种或多种，所述卤代烃或烃在室温下是气体；以及被描述在美国专利5,189,071和5,189,072中，其中优选的发泡剂是重量比例为5/95~50/50的二氧化碳和1-氯-1,1-二氟甲烷；以及被描述在美国专利5,380,767中，其中优选的发泡剂包括水和二氧化碳的组合。其他优选的发泡剂和发泡剂混合物包括氮气或氩气，包括二氧化碳或不包括二氧化碳。如果希望，这些发泡剂或发泡剂混合物可以与适当挥发性的醇、烃或醚进行混合。参见例如美国专利6,420,442。

其他组分

本发明的泡沫组合物中可以包含诸如以下的成分：如挤出助剂（例如硬脂酸钡或硬脂酸钙）、过氧化物或C-C增效剂、酸清除剂（例如氧化镁或焦磷酸四钠）、染料、色素、填充剂、稳定剂、抗氧化剂、抗静电剂、增强剂等。如果希望，在生产本发明膨胀的或泡沫的阻燃性苯乙烯系聚合物中所使用的苯乙烯系聚合物组合物中可以包含成核剂（例如滑石、硅酸钙或靛蓝）。选择用于本发明泡沫组合物的每种特定的辅助材料以传统的量进行使用，并且它们应该被选择为不会实质性地负面影响最终聚合物泡沫组合物所期望的应用性能。

正如上面所描述的，在本发明的某些优选实施方式中，没有使用其他的阻燃剂。在本发明的其他优选实施方式中，在苯乙烯系聚合物泡沫组合物中包含

至少一种增效剂如二枯基、或至少一种热稳定剂如马来酸二丁锡或水滑石。当使用增效剂时,这些增效剂的量通常占聚合物组合物总重量的大约 0.1wt%~大约 0.4wt%。当使用热稳定剂时,这些热稳定剂的量通常占聚合物组合物总重量的大约 1wt%~大约 5wt%。需要注意的是,本发明的膨胀的苯乙烯系聚合物组合物和本发明的挤出的苯乙烯系聚合物组合物都可以不含有在非泡沫或未膨胀的苯乙烯系聚合物中所使用的增效剂如氧化铈。

提供下面的实施例是为了说明的目的,并不是对本发明的范围提出限制。

实施例

实施例 1~23 和比较实施例 CA

为了说明阻燃效果,制备聚苯乙烯组合物,并进行 ASTM 标准测试方法 D 2863-87,通常被称作为极限氧指数 (LOI) 测试。在该测试中,LOI 值越高,该组合物的阻燃性越强。使用陶氏化学公司 (Dow Chemical Company) 的 Styron®678E 聚苯乙烯制备测试样品。该材料是通用的非阻燃等级未增强的结晶聚苯乙烯 (GPPS)。它在 200℃ 下和 5kg 压力下具有 10 克/10 分钟的熔体流动指数、以及 18.0 的 LOI 值。表 1 确定了在实施例 1~23 中所使用的阻燃剂的化学特性和这些阻燃剂所落入的本发明类型。另外,表 1 列出了实施例 1~23 的装填量、溴含量和 LOI 结果。使用每种阻燃剂,而没有任何其他的阻燃剂或者阻燃剂助剂或增效剂。在比较实施例 CA 中,测试样品是由相同的聚苯乙烯制备的,而不没有任何与其混合的阻燃剂或添加剂。

为了形成实施例 1~23 的测试样品,使用下面的通用程序:使用哈克密炼机 (Haake Rheomix 600),将已知量例如 45g 的 GPPS 置于混合室内,并在 150℃ 下加热,以 100rpm 混合大约 2 分钟。接着,将要评估的检测量的阻燃剂加入到熔化的 GPPS 中,并持续混合另外大约 3 分钟。接着停止转子,打开混合室,收集所得到的混合物,接着将其冷却到室温。对于每种阻燃剂,以这种方法生产 3 批次,以得到用于压塑测试板的足够材料。

在压塑之前,首先将各批次料磨碎,接着过 4 mm 的筛子。接着,在室温下将大约 115g 的磨碎材料倒入至 190×190mm 的插入物 (insert) 中。在大约 20kN 下,将含有磨碎材料的插入物置于 180℃ 的热压板之间持续 1 分钟。接着,施加 200kN 约 7 分钟。然后,在 200kN 的压力下,将所述插入物在另外

两个 20℃ 的压板之间冷却大约 8 分钟。接着从该模子去除 190 × 190 × 2.75 (+/-0.15) mm 的板。将较大的板切出 95 × 95 mm 的两块板和 17 根 10 × 95 mm 的棒。这些棒被用于 LOI 评估。

表 1

实施例	阻燃剂	类型	装填量	溴含量	LOI
1	四溴双酚 S 的双 (烯丙醚)	i)	1.52wt%	0.75wt%	25.1
2	四溴双酚双酚 S 的双 (烯丙醚)	i)	4.55wt%	2.25wt%	26.7
3	四溴双酚 S 的双 (2,3-二溴丙基醚)	ii)	1.13wt%	0.75wt%	21.1
4	四溴双酚 S 的双 (2,3-二溴丙基醚)	ii)	3.40wt%	2.25wt%	22.1
5	四溴二甲苯	iii)	0.99wt%	0.75wt%	18.8
6	四溴二甲苯	iii)	2.97wt%	2.25wt%	22.7
7	三溴新戊醇	iv)	1.02wt%	0.75wt%	21.9
8	三溴新戊醇	iv)	3.05wt%	2.25wt%	23.8
9	三 (二溴丙基) 1,2,4-苯三甲酸酯	v)	1.27wt%	0.75wt%	21.5
10	三 (二溴丙基) 1,2,4-苯三甲酸酯	v)	3.80wt%	2.25wt%	23.4
11	三 (二溴丙基) 1,3,5-苯三甲酸酯	v)	3.80wt%	2.25wt%	22.9
12	溴化的苯基封端的被部分氢化的聚丁二烯	Vi)	0.82wt%	0.525wt%	25.7
13	苯酚-甲醛的溴化烯丙醚	Vii)	4.40wt%	2.25 wy%	22.5
14	溴化的聚(4-乙烯基苯酚烯丙醚)	Ix)	1.52wt%	0.75wt%	23.1
15	溴化的聚(4-乙烯基苯酚烯丙醚)	Ix)	4.56wt%	2.25wt%	21.1
16	溴化的 N,N'-1,3-亚苯基双马来酰亚胺	x)	1.38wt%	0.75wt%	22.6
17	溴化的 N,N'-1,3-亚苯基双马来酰亚胺	x)	4.14wt%	2.25wt%	25.0
18	溴化的 N,N'-(4,4'-亚甲基联苯基)双马来酰亚胺	xi)	1.59wt%	0.75wt%	22.2
19	溴化的 N,N'-(4,4'-亚甲基联苯基)双马来酰亚胺	xi)	4.77wt%	2.25wt%	24.0
20	溴化的 N,N'-亚乙基双马来酰亚胺	xii)	1.26wt%	0.75wt%	24.2
21	溴化的 N,N'-亚乙基双马来酰亚胺	xii)	3.79wt%	2.25wt%	24.8
22	亚乙基双 (二溴新戊烷-二羧酰亚胺)	xiii)	1.58wt%	0.75wt%	22.8
23	亚乙基双 (二溴新戊烷-二羧酰亚胺)	xiii)	4.73wt%	2.25wt%	25.1
CA	无	—	—	—	18.0

实施例 24~27

使用本发明的阻燃剂以及在制备阻燃性苯乙烯系聚合物组合物中可使用的其他组分, 进行实施例 1~23 中的相同过程。所使用的聚苯乙烯与在实施例 1~23 和 CA 中所使用的类型相同。所使用的其他组分是二枯基 (阻燃剂增效剂)、马来酸二丁锡 (热稳定剂) 和水滑石 (hydrocalcite) (热稳定剂)。所使用的水滑石是 DHT-4A (Kyowa 化学公司 (Kyowa Chemical Company))。二枯

基是 2,3-二甲基-2,3-联苯基丁烷的常用名称。表 2 中总结了所述测试组合物的组成和测试结果。

表 2

实施例	阻燃剂	类型	添加剂	装填量	溴含量	LOI
24	四溴二甲苯	iii)	二枯基, 0.3%	2.97wt%	2.25wt%	24.8
25	溴化的既被苯基封端又被部分氢化的聚丁二烯	vi)	马来酸二丁锡 2%	3.59wt%	2.25wt%	24.5
26	溴化的既被苯基封端又被部分氢化的聚(1,3-环己二烯)	viii)	马来酸二丁锡 2%	4.25wt%	2.25wt%	22.3
27	四溴双酚 A	xiv)	二枯基, 0.3wt%	3.35wt%	2.25wt%	25.4

实施例 28~33 和比较实施例 CB

通过加入或不加入本发明的阻燃剂, 制备可膨胀的聚乙烯珠 (EPS)。在阻燃性 EPS 珠的过程中, 将 0.28g 的聚乙烯醇 (PVA) 溶解在 200g 的去离子水中, 并且倒入 1 升的玻璃容器中。单独地, 由 0.64g 的过氧化二苯甲酰 (在水中浓度为 75%)、0.22g 的二枯基过氧化物和 1.45g 的本发明阻燃剂在 200g 苯乙烯中形成溶液。将前一溶液倒入含有 PVA 溶液的容器中。将所得到的液体装载到聚合反应器中, 并且用设定为 100 rpm 的叶轮型搅拌器在有折流板时进行混合, 以在反应器中产生剪切。接着将该混合物进行如下加热方案:

在 45 分钟内从 20℃加热至 90℃, 并且在 90℃下保温 4.25 小时 (第一阶段操作);

在 1 小时内从 90℃加热至 130℃, 并且在 130℃下保温 2 小时 (第二阶段操作); 以及

在 1 小时内从 130℃加热至 20℃。

在第一阶段的最后, 用氮气对该反应器进行加压 (2 巴)。一旦冷却下来, 将该反应器清空, 并且过滤该混合物。将在该工艺中所形成的阻燃剂珠在 60℃下干燥过夜, 接着, 进行筛分以确定珠尺寸分布。除了不使用阻燃剂添加剂外, 以相同的方式实施比较实施例 CB。

所测试的阻燃剂和它们所划分的类型如下:

- i) 四溴双酚 S 的双 (烯丙基醚) (FR-1);
- ii) 四溴双酚 S 的双 (2,3-二溴丙基醚) (FR-2);
- iii) 四溴二甲苯 (FR-3);

iv) 三溴新戊醇 (FR-4);

v) 三(二溴丙基)1,2,4-苯三甲酸酯 (FR-5);

vi) 溴化的苯基封端的被部分氢化的聚丁二烯 (FR-6)。

为了方便, 这些具体的阻燃剂通过它们所划分的类型在表 3 中进行确认。因此, 表 3 确定了这些组合物和总结了该组实施例的结果。

表 3

实施例	阻燃剂	类型	装填量	珠的粒径分布, %					
				>2mm	2mm~ >1.4mm	1.4mm~ >1mm	1mm~ >710 μ m	710 μ m~ >500 μ m	500 μ m~ >250 μ m
28	FR-1	i)	1.06wt%	7.58	14.73	60.97	13.84	2.06	0.82
29	FR-2	ii)	0.8wt%	4.45	26.30	57.94	9.43	1.09	0.80
30	FR-3	iii)	0.7wt%	4.47	9.90	61.40	20.13	3.40	0.70
31	FR-4	iv)	0.7wt%	4.10	20.17	56.35	15.44	2.55	1.39
32	FR-5	v)	1.78wt%	2.70	20.27	61.75	10.33	2.90	2.05
33	FR-6	vi)	0.82wt%	2.86	15.10	52.16	22.86	5.07	1.95
CB	无	—	0	9.64	50.65	33.9	3.67	0.86	1.28

实施例 34~37

实施例 34 描述了三(二溴烷基)苯三甲酸酯、溴化的既被芳基封端又被部分氢化的聚丁二烯以及溴化的 1,2-聚丁二烯, 即类型 v) 和 vi) 的阻燃剂的合成, 在所述三(二溴烷基)苯三甲酸酯中, 每个二溴烷基独立地含有 3~8 个碳原子。

实施例 34

在循环水浴的烧瓶中, 将 1,2,4-苯三甲酸三烯丙基酯 (201g, 0.609mol) 加入到二氯甲烷 (~1kg) 中。在搅拌条件下, 将溴 (292g, 1.83mol) 逐滴滴加至苯三甲酸三烯丙基酯溶液中 30 分钟。循环水浴的温度是 3℃~6℃, 在溴加成期间的反应温度在 15℃~25℃ 范围内。在完成溴加成之后, 将反应混合物在搅拌的同时加热至 35℃ 持续 30 分钟。通过向反应混合物中加入亚硫酸钠水溶液, 对过量的溴进行淬灭, 接着通过加入碳酸钠水溶液将该反应混合物进行中和 (10wt%; 至大约~10-12 的 pH 值)。形成两层, 并将二氯甲烷层从水层中分离。在真空下从所分离的二氯甲烷层中去除溶剂。三(2,3-二溴丙基)1,2,4-苯三甲酸酯产物是清澈的粘性液体, 其含有 59.2wt% 的溴。

实施例 35

在循环水浴的烧瓶中, 将 1,3,5-苯三甲酸三烯丙基酯 (5g, 0.015mol) 加入到二氯甲烷 (~25g) 中。在搅拌的条件下, 将溴 (7.3g, 0.045mol) 逐滴滴加至苯三甲酸三烯丙基酯溶液中。循环水浴的温度是 3℃~6℃, 在溴加成期间的反应温度在 10℃~25℃。在完成溴加成之后, 将反应混合物在搅拌的同时加热至 35℃持续 30 分钟。通过向反应混合物中加入亚硫酸钠水溶液, 对过量的溴进行淬灭, 接着, 通过加入碳酸钠水溶液将该反应混合物进行中和 (10wt%; 至大约~10-12 的 pH 值)。形成两层, 并且将二氯甲烷层与水层分离。在真空下从所分离的二氯甲烷层最终去除溶剂。三 (2,3-二溴丙基) 1,3,5-苯三甲酸酯产物是清澈的粘性液体。数月之后, 该产品已经被部分固化。

实施例 36

在循环水浴的烧瓶中, 将苯基封端的被部分氢化的聚丁二烯 (35g; 0.388mol 的不饱和丁烯单元, 密度=0.930; 60wt%的不饱和度: 45wt%的乙烯基, 10wt%的反式-1,4, 5%的顺式-1,4, 0.250mol 的饱和丁基单元, 以及~0.019mol 苯基单元; M_n 为~1,800, 美国阿尔迪克化学公司 (Aldrich Chemical Company)) 加入到二氯甲烷 (1kg) 和甲醇 (115g) 中。循环水浴的温度被设定为 20℃以进行溴蒸汽添加。将含有溴并设置有喷嘴的单独烧瓶加热到 58℃~60℃。通过气体喷嘴使用氮气作为载体气体将溴供给到聚丁二烯混合物中, 同时搅拌该聚丁二烯混合物。在开始供给溴之后 1 小时, 将 1mL 的 HBr 水溶液 (48wt%) 加入到反应烧瓶中, 并将反应温度提高到 30℃。在整个供给时间 1.5 小时之后, 加入另外 2mL 的 HBr 水溶液 (48wt%)。在整个供给时间 3 小时之后, 加入另外 2mL 的 HBr (水溶液, 48wt%), 并将反应温度提高到 33℃。在整个溴供给时间 4 小时之后, 停止供给溴。通过 (不饱和基团的) ^1H NMR 分析, 对该溴化的进程进行监控。通过将亚硫酸钠水溶液加入到反应混合物中, 使溴化反应淬灭。接着将碳酸钠水溶液加入到反应混合物中, 以中和该水溶液 (至大约 9 的 pH 值)。形成双层, 将二氯甲烷层与水层分离, 在真空下浓缩, 接着逐滴加入甲醇以沉淀溴化聚丁二烯。在室温下真空干燥 48 小时之后, 溴化的苯基封端的聚丁二烯的产率为 99g (理论值是 97g), 并且该产品具有 64.4wt%的溴 (理论值是 63.9wt%的溴)。该产物的某些特征被列在表 4 中。

实施例 37

根据实施例 36 中所描述的, 制备溴化的苯基封端的被部分氢化的聚丁二烯, 除了使用 51g (0.57mol 的不饱和丁烯基单元, 0.36mol 的饱和丁基单元和 0.03mol 的苯基单元) 外, 在开始溴供给之前, 在反应烧瓶中开始存在~3mL 的 HBr 水溶液 (48wt%), 用氢氧化钠进行中和。该产物含有 66.8wt% 的溴 (理论值是 63.9wt% 的溴)。该产物的某些特征被列在表 4 中。

表 4

实施例	M _n	测试的 溴含量	溴含量 理论值	苯乙烯中 的溶解度	T _g	TGA 5 wt%损失	TGA 50 wt%损失
36 ¹	~1800	64.4wt%	63.9wt%	>40wt%	88°C	201°C	249°C
37 ¹	~1800	66.8wt%	63.9wt%	>40wt%	93°C	210°C	268°C

¹ 溴化的苯基末端化部分氢化的聚丁二烯, 类型 vi)。

实施例 38 描述了四溴二甲苯异构体的混合物的合成, 其被划分为 iii) 类阻燃剂。

实施例 38

在该制备中所使用的二甲苯含有大约 14% 的乙苯。5L 的三颈圆底烧瓶装配有机械搅拌器、具有温控表 (Therm-o-Watch®) 的温度计、乙二醇冷却的 (0°C) 的回流冷凝器、滴液漏斗和冰冷的碱洗气器。首先向烧瓶装载溴 (3196 g, 1031 mL, 20mol), 接着是二溴甲烷 (1500 mL), 然后是铁粉 (6g, 325 目)。在室温下将该浆料进行机械搅拌。滴液漏斗装载有二甲苯。在超过 2.25 小时的时间, 将二甲苯加入到搅拌的浆料中。反应似乎是瞬间的, 在加入的过程中反应温度从 30°C 升高到 48°C。在加入结束之后, 对反应混合物进行加热以在 83°C 下回流另外 20 分钟。在该时期, 将回流温度提高到 91°C。将反应浆冷却到 25°C, 并将水 (1500mL) 添加到反应器中, 以分解催化剂, 并且蒸汽蒸馏过剩的溴和溶剂。加入水是放出热量的, 结果是浆料的温度提高到 45°C。

设置所述设备进行蒸馏, 为了蒸馏出溴和二溴甲烷, 加热所述浆料。在 77°C 开始蒸馏。收集溴/二溴甲烷蒸馏物, 而将水相连续返回到反应器中。经过 2 个小时, 收集到总共大约 1200mL 的蒸馏物。将蒸馏釜中的内含物冷却到室温, 并使用粗糙烧结的玻璃漏斗对浆料进行过滤。在这一点上, 大量的溴仍然溶解在溶剂和水中。停止蒸馏, 因为产物和残余的溶剂是相对均质体 (块状物), 可能由于产物对溶剂的强亲和力。该块状物对搅拌器产生了剧烈的应力。

使用水对过滤器玻璃料上的晶体固体进行清洗 ($2 \times 500\text{mL}$), 接着在空气中进行干燥过夜, 然后在强迫通风的烘箱中于 92°C 下干燥 1.5 小时, 以生成浅红色的固体, 重量为 1418.5g (产物 A)。在旋转蒸发器中将过滤物浓缩至初始体积的大约一半, 接着冷却到室温。这导致沉淀出更多的固体 (产物 B), 它通过过滤分离, 接着, 在空气中干燥以生成 190g 的褐色粉末固体。将产物 A 和产物 B 混合在一起, 并用丙酮清洗 ($2 \times 2\text{L}$), 这去除了大部分的颜色。从清洗物中蒸发掉丙酮导致分离出几乎黑色的固体, 其重量为 49.3 克。色谱质谱联用法 (GC-MS) 分析说明该材料主要是五溴乙苯 (84.5 面积%), 以及作为次要组分的四溴二甲苯 (12.1 面积%) 和四溴 (甲基) 苯甲基溴化物 (3.0 面积%)。

在空气中将清洗的滤饼干燥 3 小时, 接着在烘箱中于 92°C 下干燥 1 小时, 以生成重量为 1524g 的白色固体, 其是 3.6 摩尔的四溴二甲苯, 产率为 90% 。四溴二甲苯的熔点是 $220\sim 230^\circ\text{C}$ 。对产物进行 GC-MS 分析, 显示出下列组成:

四溴二甲苯 (三种异构体): 93.5 面积%

五溴乙苯: 6.5 面积%

实施例 39 描述了溴化的苯基封端的聚 (1,3-环己二烯), 即类型 viii) 阻燃剂的合成。

实施例 39

以与在 *Macromolecules*, 1998, 31, 4687 中所描述的方法相类似的方式, 并结合由溴苯的聚合封端化, 制备苯基封端的聚 (1,3-环己二烯)。通过使环己烷经过短硅胶柱, 从环己烷溶剂中去除聚合抑制剂。在聚合反应中使用之前, 对玻璃器具进行烘箱干燥和使用氮气吹洗。在聚合反应中使用之前, 使用氮气对环己烷、1,3-环己二烯和溴苯进行吹洗大约 30 分钟。通过套管将环己烷 (20mL) 加入到流体循环夹套的四颈圆底烧瓶中, 所述烧瓶装配有机械顶置式搅拌器、热电偶、橡胶隔片和氮气环境。加入引发剂 N,N,N',N' -四甲基乙二胺 (TMEDA; 1.6mL , 0.010mol , 1.25 eq) 和正丁基锂 (4.1mL , 0.0083mol), 在 50°C 下搅拌该混合物大约 10 分钟。接着, 添加剩余的环己烷 (200mL)。快速向该混合物中加入去抑制的 1,3-环己二烯 (25.2g , 0.314mol), 并在 50°C 下搅拌所得到的混合物大约 2 小时。接着加入氮气吹洗的溴苯 (6.5g ,

0.042mol), 以用苯基封端该聚合物。通过加入异丙醇将该聚合物沉淀。过滤所沉淀的聚合物(苯基封端的聚(1,3-环己二烯)), 并用水、异丙醇和甲醇进行冲洗。在室温下将所得到的聚合物(26g, M_n 为~3,000)进行减压干燥过夜。

在流体循环的夹套四颈烧瓶中, 将干燥的苯基封端的聚(1,3-环己二烯)(23.2g, 0.278mol 反应性重复单元)加入到大约 1kg 的溴氯甲烷和 56g 的甲醇中, 所述烧瓶装配有机械顶置式搅拌器、热电偶和氮气环境。使烧瓶周围的光最小化。在逐滴滴加溴(14.3mL, 44.6g, 0.279mol)过程中, 反应温度的范围是 5°C~50°C。在溴加入的过程中, 加入大约 2mL 的 HBr 水溶液(在加入大约 11mL 的溴之后)。通过(不饱和基团的) ^1H NMR 分析, 监控溴化反应的进程。通过如下方式淬灭溴化反应, 即通过用含有 400g 水、2g 亚硫酸钠和 7g 碳酸钠的水溶液加入到反应混合物中, 对反应混合物进行处理直到该混合物为碱性(pH 大约 9)。形成两层, 从水层中分离出溴氯甲烷层, 并在真空下对溴氯甲烷层进行浓缩。将溴化的聚合物溶解在四氢呋喃中, 并逐滴加入到乙醇中, 以沉淀溴化的苯基封端的聚丁二烯。在室温下真空干燥 48 小时后, 得到 43.6g 的含有 52.0wt% (理论值为 65.7wt%) 溴的聚合物。

实施例 40~42

实施例 40~42 描述了溴化的 N,N' -1,3-亚苯基双马来酰亚胺、溴化的 N,N' -(4,4'-亚甲基联苯)双马来酰亚胺和 N,N' -乙烯基双马来酰亚胺, 即类型 x)、xi) 和 xii) 的阻燃剂的合成。

实施例 40

用于该合成的条件还没有被优化。将氯仿(大约 700g)置于流体循环的夹套四颈圆底烧瓶中, 所述烧瓶装配有机械顶置式搅拌器和热电偶。将 1,3-亚苯基二马来酰亚胺(20.2g, 0.075mol)加入到氯仿中。随着在 50°C~55°C 下的搅拌, 经过大约 30 分钟的时间将溴(24.1g, 0.151mol)逐滴加入到二马来酰亚胺溶液中。接着, 将反应物在 55°C 下搅拌过夜。形成了白色沉淀, 将反应物冷却。将沉淀过滤, 然后, 使用碳酸氢钠水溶液形成浆料和冲洗。将固体在烘箱中于 120°C 下减压干燥, 以生成 20g 的产率为 45% 的 N,N' -1,3-亚苯基二马来酰亚胺。溴化产物是固体黄色粉末, 其含有 53.1wt% 的溴(理论值: 54.4wt%)。

实施例 41

将二氯甲烷 (2.4kg) 置于流体循环的夹套四颈圆底烧瓶中, 所述烧瓶装配有机械顶置式搅拌器和热电偶。将 N,N' -(4,4'-亚甲基二苯撑) 双马来酰亚胺 (502g, 1.40mol) 加入到二氯甲烷中。经过 60 分钟, 随着搅拌将溴 (479g, 2.82mol) 逐滴地加入到双马来酰亚胺溶液中。开始的循环水浴温度是 43℃。在已经加入大约 35mL 的溴之后, 开始放热沉淀。溴加入的速度放慢, 将水浴温度降低到 30℃, 以控制反应温度 (<41℃)。在完成加入溴之后, 将反应混合物在 43℃ 下加热过夜。通过蒸馏到碱洗气器内 (10wt% 的碳酸钠, 10wt% 的亚硫酸钠), 降低二氯甲烷和残余溴的体积。加入甲醇 (~1kg), 以使沉淀的固体浆料化, 过滤该浆料, 用甲醇冲洗沉淀物 3 次, 并在减压下于烘箱中干燥, 以生成 843g 的 N,N' -(4,4'-亚甲基二苯撑) 双马来酰亚胺, 产率为 89%。溴化产物是固体白色粉末, 其含有大约 47.1wt% 的溴。

实施例 42

将二氯甲烷 (~100g) 置于流体循环的夹套四颈圆底烧瓶中, 所述烧瓶装配有机械顶置式搅拌器和热电偶。将乙二胺双马来酰亚胺 (22.9g, 0.104mol) 加入到二氯甲烷中。经过大约 30 分钟, 随着在回流下搅拌, 将溴 (33.2g, 0.208mol) 逐滴加入到双马来酰亚胺溶液中。大约 3.5 小时后, 开始形成沉淀, 将该反应混合物搅拌过夜。通过蒸馏到碱洗气器内 (10wt% 的碳酸钠, 10wt% 的亚硫酸钠), 降低二氯甲烷和残余溴的体积。加入甲醇 (~100g), 以使沉淀的固体浆料化, 过滤该浆料, 用甲醇和水冲洗该沉淀物, 在烘箱中于 100℃ 下减压干燥, 以生成 39g 的溴化 N,N' -亚乙基双马来酰亚胺, 产率为 69.5%。溴代产物是固体白色粉末, 含有大约 59.2wt% 的溴。

实施例 43 描述了酚醛的溴化烯丙醚, 即类型 vii) 阻燃剂的合成。在实施例 43 中, 所有的当量都相对于酚醛。

实施例 43 9016-27 (XP-7203)

将烯丙醇 (138g, 2.4mol, 10 当量)、碳酸二甲酯 (214g, 2.4mol, 10 当量) 和催化剂量的甲醇钠 (0.4g, 7.1mmol, 0.03 当量) 加入到 500mL 流体循环的夹套四颈圆底烧瓶中, 并在 24℃ 下搅拌 30 分钟, 所述烧瓶装配有机械顶置式搅拌器、热电偶和氮气环境。将苯酚-甲醛酚醛树脂 (25g, 0.24mol, M_w 为

~1135g/mol, ~105g/当量羟基, DURITE® SD-1731, 波顿化学有限公司 (Borden Chemical Inc.), 路易斯维尔市, 肯塔基州) 与催化量的三苯基膦 (0.1g, 0.4mmol, 0.15 当量) 和 5% 的钨碳 (0.3g) 加入到反应混合物中。将反应物加热到大约 81°C (循环水浴被加热至 87°C)。通过 ¹H NMRT 光谱, 监控反应的进程, 该反应在大约 5 小时后完成。使用碳酸钠水溶液清洗该反应混合物, 接着, 将有机相过滤通过 C 盐 (Celite®)。去除溶剂, 并在大约 40°C 下真空干燥产物酚醛烯丙醚大约 24 小时。

在 2L 的流体循环的夹套五颈圆底烧瓶中, 将大约 30g (0.11mol) 酚醛烯丙醚加入到大约 1kg 的二氯甲烷和甲醇中 (62g, 5.5wt%), 所述烧瓶装配有机械顶置式搅拌器、热电偶和氮气环境。经过大约 15 分钟, 将溴 (34 g, 0.22mol, 2 当量) 在 15°C 下于氮气环境中逐滴加入到溶液中。将该反应混合物加热到 28°C 大约 1 小时。经过 3 个小时, 将大约 11mL 的 HBr 水溶液 (48wt%) 逐步地加入到反应混合物中。通过 ¹H NMRT 光谱, 监控反应的进程, 并且在大约 3.25 小时之后完成该反应。用碳酸钠水溶液和亚硫酸钠水溶液清洗该反应混合物。分离二氯甲烷层, 减少二氯甲烷溶液的溶剂体积, 通过将二氯甲烷溶液逐滴加入到甲醇中, 由此形成在甲醇中稀释的二氯甲烷溶液 (大约 10wt%), 使溴化产物沉淀。在室温下真空干燥所沉淀的产物 48 小时之后, 得到了苯酚-甲醛酚醛的溴化烯丙醚, 其含有 51.1wt% 的溴 (理论值为 53.0wt%)。

应当理解的是, 在本文件中的任何地方, 由化学名或者化学式所表示的化合物 (无论以单数或者复数形式表示) 与在它们与另一物质开始接触之前所存在的时候一样, 所述另一物质是由化学名或者化学类型 (如另一反应物、溶剂等) 表示的。问题不是在所得到的混合物或者溶液中发生什么初步化学反应 (如果有), 因为这种反应是在本公开内容所要求的条件下将特定物质集合起来的自然结果。因此, 反应物和组分被确定为被集合在一起的成分, 其与完成期望的化学操作或反应有关或形成用于进行期望的操作或反应。还有, 即使实施方式可以以现在时态 (如 “由……组成 (is composed of)”、“包括 (comprises)”、“is” 等) 表示某些物质、组分和/或成分, 其所引用的物质, 组分和/或成分, 正如它依据本申请公开内容与一种或者多种其它物质、组分和/或成分首次接触、掺合或者混合之前所存在的物质。

还有，即使权利要求可以以现在时态（如“comprises”、“is”等）表示某些物质，其所表示的物质是，正如它依据该公开内容与一种或者多种其它物质首次接触、掺合或者混合之前所存在的物质。本申请任何部分中所引用的每份专利或公开都被全部引入到本文中，如同其在这里被全部阐述一样。

除了另有明确说明外，冠词“a”或者“an”（如果此处使用，以及当在此处使用时）并不是将权利要求限制和构成限制描述为冠词所表示的单数组分。而是，冠词“a”或者“an”（如果此处使用，以及当在此处使用时）是为了覆盖一种或者多种该组分，除非本文件中另有明确地说明。

本发明在所附权利要求的主旨和范围内容易地进行各种变化。因此，前面的描述不是为了限制，也不应该被认为限制本发明到上面所列举的特定实施例。