(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년02월18일
(11) 등록번호 10-1353883
(24) 등록일자 2014년01월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 12/16 (2006.01) *C08F 8/20* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7015148
(22) 출원일자(국제) 2006년12월19일
심사청구일자 2011년11월17일
(85) 번역문제출일자 2008년06월20일
(65) 공개번호 10-2008-0075890
(43) 공개일자 2008년08월19일
(86) 국제출원번호 PCT/US2006/062321
(87) 국제공개번호 WO 2007/076369
국제공개일자 2007년07월05일
(30) 우선권주장
60/753,285 2005년12월21일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US06521714 B2*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
알베마를 코포레이션
미국 루지애나 70801 바톤루우지 451 플로리다 스트리트
(72) 발명자
콜리치 찰스 에이치
미국 70810 루이지애나주 바톤 루지 풀워 스킵위드 로드 963
발호프 존 에프
미국 70820 루이지애나주 바톤 루지 다킨 애비뉴 2816
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 25 항 심사관 : 김선아

(54) 발명의 명칭 **브롬화 음이온성 스티렌계 중합체 및 이의 제조**

(57) 요 약

브롬화제, 알루미늄 할라이드 촉매, 및 음이온성 스티렌계 중합체 (GPC Mn: 약 2000 ~ 30,000) 의 용액을 약 10 ℃ 이하에서 반응 구역에 동시에 공급했다. 성분들은 둘 이상의 별도 공급 스트림 내에 있다. 공급들은 (a) 공급되는 중합체 내 방향족 단량체 단위의 양을 기준으로 공급되는 알루미늄 할라이드의 양이 약 0.8 몰% 이하가 되도록 하고, (b) 반응 구역 내에서 브롬화제 및 브롬화되지않은 중합체의 양이, 약 60 ~ 71 중량% 브롬을 함유하는 최종 세정 및 건조된 중합체 생성물을 생산하도록 비율 조절된다. 촉매가 탈활성화되고, 브로마이드 이온 및 촉매 잔류물은 반응 혼합물로부터 세정 제거되고, 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체는 회수되어 건조된다. 건조된 중합체는 휘발성 브로모벤젠 함량이 약 600 ppm (wt/wt) 이하일 뿐 아니라 기타 유익한 특성을 갖는다.

(72) 발명자

버든 마틴 비

미국 70817 루이지애나주 바톤 루지 브룩필드 애비뉴 17561

린 로니 더블유

미국 70816 루이지애나주 바톤 루지 갤러헤드 드라이브 2823

특허청구의 범위

청구항 1

하기를 포함하는, 휘발성 브로모벤젠 함량이 감소된 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체의 제조 방법으로서, 상기 휘발성 브로모벤젠은, 1 내지 4 개 범위의 브롬 원자가 브로모벤젠의 벤젠 고리에 직접 부착된 하나 이상의 브로모벤젠 종인 방법:

A) (i) 브롬화제, (ii) 알루미늄 할라이드 촉매, 여기서 할라이드 원자는 브롬 또는 염소 또는 둘 다임, 및 (iii) GPC 수평균 분자량이 2000 내지 30,000 의 범위이고 용매 중 슬러리 또는 용액의 형태인 음이온성 스티렌계 중합체로 이루어지는 성분을 동시에 반응 구역에 공급하여 반응 혼합물을 형성하고, 여기서, 상기 성분들은 (1) 셋 이상의 별도 공급으로서 개별적으로, 또는 (2) 둘 이상의 별도 공급으로서 (그 중 한 공급은 (i), (ii) 및 (iii) 중 둘 이하를 포함하고, 그 중 또다른 공급은 세번째의 (i), (ii), (iii) 을 개별적으로 또는 (i), (ii) 및 (iii) 중 다른 하나와의 조합으로 포함함) 공급하여 액상을 포함하는 반응 혼합물을 형성하고, 상기 반응 혼합물을 10 ℃ 이하에서 유지하여 음이온성 스티렌계 중합체의 브롬화반응이 일어나도록 하는 것 (이때 상기 성분들은 공급되는 알루미늄 할라이드의 양이 공급되는 음이온성 스티렌계 중합체 내 방향족 단량체 단위의 몰양을 기준으로 0.8 몰% 이하가 되도록 하고, 하기 C) 에서 언급되는 건조된 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체가 브롬 함량을 60 내지 71 중량% 범위로 갖도록 비율조절함);

B) 하기 1) 또는 2) 에서의 촉매를 탈활성화시키고, 하기 1) 또는 2) 로부터 브로마이드 이온 및 촉매 잔류물을 세정제거하는 것:

1) 전체 반응 혼합물 또는

2) 반응 구역으로부터 배출된 반응 혼합물의 분획;

및

C) 반응 혼합물로부터 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체 생성물을 회수하고, 상기 생성물을 건조하여, 건조된 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체가 브롬 함량을 60 내지 71 중량% 의 범위로 갖고, 휘발성 브로모벤젠 함량은 600 ppm (wt/wt) 이하로 갖도록 하는 것.

단, 상기 A) 내지 C) 가 연속 공정으로 수행되는 경우에는 용액 또는 슬러리 내의 음이온성 스티렌계 중합체의 농도가 40.5 중량% 미만이고, 상기 A) 내지 C) 가 배치 공정으로 수행되는 경우에는 용액 또는 슬러리 내의 음이온성 스티렌계 중합체의 농도가 10.0 내지 40.5 중량% 의 범위임.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 A) 에서의 동시 공급이 연속 공급인 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 A) 에서의 동시 공급이 맥동 공급인 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 적어도 하나의 상기 A) 에서의 동시 공급이 연속 공급이고, 적어도 하나의 상기 A) 에서의 동시 공급이 맥동 공급인 방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제 2 항에 있어서, 상기 성분 (i), (ii) 및 (iii) 이 셋 이상의 별도 공급으로서 개별적으로 공급되거나, 상기 성분 (i), (ii) 및 (iii) 이 둘 이상의 별도 공급으로서 공급되고, 그 중 한 공급은 (i), (ii) 및 (iii) 중 둘 이하를 포함하고, 그 중 또다른 공급은 세번째의 (i), (ii), (iii) 을 개별적으로 또는 (i), (ii) 및 (iii) 중 다른 하나와의 조합으로 포함하는 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 둘 이상의 별도 공급의 각각이 다른 공급 스트림 또는 스트림들에 대해 최근접한 반응 구역으로 들어가거나, 상기 둘 이상의 별도 공급의 각각이 대향 정렬 (face-to-face opposed alignment) 로 반응 구역에 들어가는 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 둘 이상의 별도 공급의 각각이 다른 공급 스트림 또는 스트림들에 대해 최근접한 반응 구역으로 들어가거나, 상기 둘 이상의 별도 공급의 각각이 대향 정렬로 반응 구역에 들어가는 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 성분 (i), (ii) 및 (iii) 이 둘 이상의 별도 공급으로서 공급되고, 첫번째 스트림은 브롬 및 상기 촉매로부터 형성되고, 두번째 스트림은 GPC 수평균 분자량을 2000 내지 30,000 의 범위로 가지면서 용매 중 슬러리 또는 용액의 형태인 음이온성 스티렌계 중합체이고; 상기 첫번째 및 두번째 스트림은 서로에 대해 최근접한 반응 구역으로 들어가는 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 상기 성분 (i), (ii) 및 (iii) 이 둘 이상의 별도 공급으로서 공급되고, 첫번째 스트림은 브롬 및 상기 촉매로부터 형성되고, 두번째 스트림은 GPC 수평균 분자량을 2000 내지 30,000 의 범위로 가지면서 용매 중 슬러리 또는 용액의 형태인 음이온성 스티렌계 중합체이고; 상기 첫번째 및 두번째 스트림은 대향 정렬로 반응 구역으로 들어가는 방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 4 항, 제 6 항, 제 7 항, 제 9 항, 제 11 항, 또는 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 브롬화제가 브롬이고, 상기 GPC 수평균 분자량이 2000 내지 10,000 의 범위인 방법.

청구항 14

제 1 항 내지 제 4 항, 제 6 항, 제 7 항, 제 9 항, 제 11 항, 또는 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매가, 반응 혼합물을 수성 켄칭 매질로 켄칭하고 수성 켄칭 매질 내 HBr 공생성물을 회수하는 것에 의해 탈활성화되는 방법.

청구항 15

제 1 항 내지 제 4 항, 제 6 항, 제 7 항, 제 9 항, 제 11 항, 또는 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, A) 를 자동 압력 하의 폐쇄 반응 시스템에서 수행하여, 수소 브로마이드 공생성물이 촉매가 탈활성화될 때까지 상기 반응 혼합물 내에 보유되는 방법.

청구항 16

제 1 항 내지 제 4 항, 제 6 항, 제 7 항, 제 9 항, 제 11 항, 또는 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 음이온성 스티렌계 중합체가 음이온성 폴리스티렌인 방법.

청구항 17

제 1 항 내지 제 4 항, 제 6 항, 제 7 항, 제 9 항, 제 11 항, 또는 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 A) 내지 C) 가 연속 공정으로 수행되는 방법.

청구항 18

제 1 항 내지 제 4 항, 제 6 항, 제 7 항, 제 9 항, 제 11 항, 또는 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 A) 내지 C) 가 배치 공정으로 수행되는 방법.

청구항 19

제 1 항 내지 제 4 항, 제 6 항, 제 7 항, 제 9 항, 제 11 항, 또는 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 용매가 (a) 하나 이상의 액체 포화 지방족 클로로탄화수소, (b) 하나 이상의 액체 포화 지방족 브로모탄화수소, 또는 (c) 하나 이상의 액체 포화 지방족 브로모클로로탄화수소, 또는 (a), (b) 및 (c) 중 임의의 둘 또는 셋 모두를 포함하는 혼합액을 포함하는 방법.

청구항 20

브롬 함량이 60 내지 71 중량% 의 범위이고, 휘발성 브로모벤젠 함량이 600 ppm 이하이고, 하기 특성 중 하나 이상을 갖는 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체로서, 상기 휘발성 브로모벤젠은, 1 내지 4 개 범위의 브롬 원자가 브로모벤젠의 벤젠 고리에 직접 부착된 하나 이상의 브로모벤젠 종인 중합체:

1) 320 ℃ 에서 클로로벤젠 중 10 중량% 용액으로 측정된, Hunter 시험에 의한 열 △E 색도가 15 이하임;

2) 320 ℃ 열안정성 시험에서의 열안정성 결과 HBr 이 125 ppm 이하임.

청구항 21

제 20 항에 있어서, 상기 1) 및 2) 둘 다의 특성을 갖는 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체.

청구항 22

제 20 항 또는 제 21 항에 있어서, 하기 추가적 특성 중 하나 이상을 추가적으로 갖는 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체:

3) GPC 수평균 분자량이 10,000 내지 15,000 의 범위이고, 다분산도가 1.25 이하임;

4) 클로로벤젠 중 10 중량% 용액으로 측정된, Hunter 시험에 의한 최초 △E 색도가 5 이하임.

청구항 23

제 22 항에 있어서, 상기 3) 및 4) 둘 다의 추가적 특성을 갖는 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체.

청구항 24

제 20 항 또는 제 21 항에 있어서, 상기 휘발성 브로모벤젠 함량이 300 ppm 이하인 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체.

청구항 25

제 20 항 또는 제 21 항에 있어서, 상기 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체가 브롬화 음이온성 폴리스티렌인 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체.

청구항 26

제 24 항에 있어서, 상기 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체가 브롬화 음이온성 폴리스티렌인 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체.

청구항 27

제 13 항에 있어서,

촉매가, 반응 혼합물을 수성 켄칭 매질로 켄칭하고 수성 켄칭 매질 내 HBr 공생성물을 회수하는 것에 의해 탈활성화되거나;

A) 를 자동 압력 하의 폐쇄 반응 시스템에서 수행하여, 수소 브로마이드 공생성물이 촉매가 탈활성화될 때까지

상기 반응 혼합물 내에 보유되거나;

상기 음이온성 스티렌계 중합체가 음이온성 폴리스티렌이거나;

연속 공정으로 또는 배치 공정으로 수행되거나; 또는

상기 용매가 (a) 하나 이상의 액체 포화 지방족 클로로탄화수소, (b) 하나 이상의 액체 포화 지방족 브로모탄화수소, 또는 (c) 하나 이상의 액체 포화 지방족 브로모클로로탄화수소, 또는 (a), (b) 및 (c) 중 임의의 둘 또는 셋 모두를 포함하는 혼합액을 포함하는 방법.

청구항 28

제 22 항에 있어서, 상기 휘발성 브로모벤젠 함량이 300 ppm 이하거나, 또는 상기 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체가 브롬화 음이온성 폴리스티렌이거나, 또는 양자 모두인 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체.

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 브롬화벤젠 함량이 감소된 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체의 제조 방법, 이러한 방법으로 제조할 수 있는 신규 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 공유 미국 특허 번호 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 및 6,521,714 는 브롬화 스티렌계 중합체, 예컨대 임의의 공지된 브롬화 스티렌계 중합체의 가장 잘 알려진 특성을 갖는 브롬화 폴리스티렌 제조를 위한, 가장 잘 알려진 선행 방법 기술일 것으로 생각되는 것을 기술하고 있다. 이와 관련하여, 명세서 및 이의 청구항에서 사용되는 "브롬화 스티렌계 중합체" 및 "브롬화 폴리스티렌" 이란 용어는 기존의 스티렌계 중합체, 예컨대 폴리스티렌 또는 스티렌과 하나 이상의 다른 비닐 방향족 단량체와의 공중합체를 브롬화하여 제조되는 브롬화 중합체를 지칭하고, 이는 하나 이상의 브롬화 스티렌계 단량체를 올리고머화 또는 중합시켜 제조되는 올리고머 또는 중합체와 구별되고, 통상적으로 후자의 올리고머 또는 중합체의 특성은 많은 면에서 브롬화 폴리스티렌과 상당히 다르다.

[0003] 음이온성 스티렌계 중합체의 브롬화반응에 의한 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체의 제조에서는, 브로모벤젠 불순물이 바람직한 양보다 더 많이 형성되는 경향이 있다. 이러한 불순물은 벤젠 고리가 2 내지 6 개의 브롬 원자에 의해 치환될 수 있는 종들이다. 고리 치환체로서 2, 3 또는 4 개의 브롬 원자를 함유하는 종들은, 몰딩시 경험하게 되는 상승된 온도에서 이들의 휘발성이 더 커지기 때문에, 고리 상에 5 또는 6 개의 브롬 원자를 함유하는 것들보다 더 바람직하지 않다. 할라이드 원자가 브롬 또는 염소 또는 둘 다인 알루미늄 할라이드 촉매를 이용하는 음이온성 폴리스티렌의 브롬화반응의 경우, 고리 치환체로서 2, 3 또는 4 개의 브롬 원자를 함유하는 종들 (NMR 에 의해 측정됨) 은 각각, 1,4-디브로모벤젠, 1,2,4-트리브로모벤젠 및 1,2,4,5-테트라브로모벤젠이다. 이러한 휘발성 종들은 냄새가 강하고, 피부 및 폐 자극물로서 여겨진다. 또한, 공정 도중에 이러한 종들이 형성되면, 방향족 고리가 중합체 사슬로부터 끊어지는 결과를 초래한다. 이러한 이유로, 중합체 사슬에 불규칙성이 생기고/생기거나 브롬 원자가 중합체 사슬에 첨가된다. 이러한 첨가는 브롬화 스티렌계 중합체의 열안정성의 감소를 야기한다. 따라서, 정제 또는 생성물 워크업 도중의 정제 단계보다 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체의 실제 제조 도중에 브로모벤젠 불순물, 특히 더욱 휘발성인 디브로모, 트리브로모 및/또는 테트라브로모 종의 형성을 감소시킬 수 있는 방법을 찾을 수 있다면 이는 매우 유리할 것이다.

발명의 상세한 설명

[0004] **발명의 개요**

[0005] 본 발명은, 특별한 생성물 워크업 또는 특별한 정제 절차를 필요로 하지 않으면서 완성품 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체 생성물 내 존재하는 더욱 휘발성인 브로모벤젠의 양을 상당히 감소시킬 수 있는 공정 기술을 제공한다. 최종 생성물 내에서의 그러한 브로모벤젠 양의 감소는, 그러한 감소를 달성하는 데 있어서, 특별한 워크업 또는 특별한 정제 절차를 이용하는 것을 필요로하지 않는다. 대신, 통상적 워크업 및 건조 절차를 이용할 수 있는데, 단 생성물은 바람직하지 않은 휘발성 브로모벤젠을 소량, 즉, 600 ppm (wt/wt) 이하 함유할 것이고, 바람직한 경우, 300 ppm (wt/wt) 이하 함유할 것이다.

[0006] 더욱 특히, 본 발명에 따르면, 하기를 포함하는, 휘발성 브로모벤젠 함량이 감소된 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체의 제조 방법이 제공된다:

[0007] A) (i) 브롬화제 (바람직하게는 브롬), (ii) 알루미늄 할라이드 촉매 (여기서 할라이드 원자는 브롬 또는 염소 또는 둘 다임), 및 (iii) GPC 수평균 분자량이 약 2000 내지 약 30,000 의 범위 (바람직하게는 약 2000 내지 약 10,000 의 범위, 더욱 바람직하게는 약 3000 내지 약 7000 의 범위) 이고 용매 중 슬러리 또는 용액의 형태인 음이온성 스티렌계 중합체 (바람직하게는 음이온성 폴리스티렌) 으로 이루어지는 성분을 동시에 반응 구역에 동시 공급하여 반응 혼합물을 형성하고, 여기서, 상기 성분들은 (1) 셋 이상의 별도 공급으로서 개별적으로, 또는 (2) 둘 이상의 별도 공급으로서 (그 중 한 공급은 (i), (ii) 및 (iii) 중 둘 이하를 포함하고, 그 중 또다른 공급은 세번째의 (i), (ii), (iii) 을 개별적으로 또는 (i), (ii) 및 (iii) 중 다른 하나와의 조합으로 포함함) 공급하여 액상을 포함하는 반응 혼합물을 형성하고, 상기 반응 혼합물을 약 10 ℃ 이하에서 유지하여 음이온성 스티렌계 중합체의 브롬화반응이 일어나는 것 (이때 상기 성분들은 공급되는 알루미늄 할라이드의 양이 공급되는 음이온성 스티렌계 중합체 내 방향족 단량체 단위의 몰양을 기준으로 약 0.8 몰% 이하가 되도록 하고, 하기 C) 에서 언급되는 건조된 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체가 브롬 함량을 약 60 내지 약 71 중량% 범위 (바람직하게는 약 67 내지 약 69 중량% 의 범위) 로 갖도록 비율조절함);

[0008] B) 하기 1) 또는 2) 에서의 촉매를 탈활성화시키고, 하기 1) 또는 2) 로부터 브로마이드 이온 및 촉매 잔류물을 세정제거하는 것:

[0009] 1) 실질적 전체 반응 혼합물 또는

[0010] 2) 반응 구역으로부터 배출된 반응 혼합물의 분획;

[0011] 및

[0012] C) 반응 혼합물로부터 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체 생성물을 회수하고, 상기 생성물을 건조하여, 건조된 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체가 브롬 함량을 약 60 내지 약 71 중량% 의 범위 (바람직하게는 약 67 내지 약 69 중량% 의 범위)로 가지면서, 휘발성 브로모벤젠 함량은 약 600 ppm (wt/wt) 이하, 바람직하게는 약 300 ppm (wt/wt) 이하로 갖도록 하는 것.

[0013] 바람직하게는 B) 에서, 촉매를 수성 켄칭 매질 내에서의 반응 혼합물의 켄칭에 의해 탈활성화한다.

[0014] 상기 A) 에서의 동시 공급이 (i), (ii) 및 (iii) 을, 예를 들어, 공급 장치, 예컨대 주입기, 프로브, 또는 노즐 (반응기 내 반응 혼합물로 또는 그 내부로 공급함) 내에서 통합시키는 경우, 상기 공급 장치 내에서의 상기 통합된 내용물은 반응 구역의 일부를 구성한다. 이러한 유형의 경우, 상기 동시 공급이 연속 동시 공급일 때, 통합된 내용물이 장치 내에서의 통합 후 약 5 초 이내에 바람직하게는 약 2 초 이내에 상기 공급장치로부터 나오도록 하고 반응기 내 반응 혼합물의 주요 몸체로 들어가도록 함으로써 더 나은 온도 조절이 달성된다. 이러한 유형의 경우, 상기 동시 공급 중 하나 이상이 급속 맥동 동시 공급일 때, 통합된 내용물이 장치 내에서의 통합 후 약 5 초 이내에 바람직하게는 약 2 초 이내에 상기 공급장치로부터 나오도록 하고 반응기 내 반응 혼합물의 주요 몸체로 들어가도록 함으로써 더 나은 온도 조절 및 더 균질한 반응 혼합물이 달성된다.

[0015] 그러므로, 상기 A) 의 수행에서, 성분 (i), (ii) 및 (iii) 은, 둘 이상의 별도 공급 스트림 내에 있고, 이중 하나, 바람직하게는 (iii) 은 (i) 및 (ii) 중 하나 이상, 바람직하게는 (i) 및 (ii) 의 둘 다로부터 별도로 유지된다고 볼 수 있으며, 이는 (i), (ii) 및 (iii) 중 둘 이상의 별도 공급이 하기 1) 및 2) 와 같을 때까지이다:

[0016] 1) 교반 탱크 반응기 또는 관형 또는 루프형 반응기와 같은 반응기 내 반응 혼합물의 주요 몸체로 직접 들어감, 및/또는

[0017] 2) 상기 반응기 내 반응 혼합물의 주요 몸체로 반응 혼합물에 직접 들어가기 5 초 이하 (바람직하게는 2 초 이하) 전 통합됨.

[0018] 작업의 바람직한 방식에서, 상기 공정은 폐쇄 반응 시스템 내에서 수행되는데, 여기서 수소 브로마이드 공생성물은 촉매가 탈활성화될 때까지, 바람직하게는 수성 켄칭 시스템 내에서 탈활성화될 때까지 반응 혼합물 내에 보유된다. HBr 공생성물은 사용된 할로겐화 용매에 가용성이기 때문에, 이에 HBr 공생성물은 용액 상태로 폐쇄된 반응 구역을 통해 수송되고, 사실상 추가적 희석제로서 작용함으로써 중합체성 용액의 점도를 감소시킨다. 브롬화반응 도중, 폐쇄 브롬화반응 시스템은 자동 압력 하에 있다 (이는 전형적으로 약 60 psig 이하임). 작업의 이러한 바람직한 방식은 몇 가지 명백한 장점을 제공한다. 첫째로, 브롬화 반응기로부터의 배출 가스 스트림으로부터 HBr 공생성물을 회수하기 위한 스크러빙 시스템에 대한 전형적 필요가 없어진다. 이러한 스크러빙 시스템의 제공 및 이용 대신, 촉매의 탈활성화에 사용되는 수성 켄칭 시스템의 내용물로부터의 단일 작업에 의해 HBr 공생성물의 브롬값이 모두 회수될 수 있다. 더욱이, 스크러빙 시스템에 대한 자본 비용 및 스크러빙 시스템의 유지에 수반되는 비용이 없어진다. 또한, HBr 이 보존되어 있는 반응 혼합물의 점도가, HBr 이 제거된 유사 반응 시스템과 비교할 때 감소한다. 이러한 점도의 감소는 더 적은 양의 용매를 이용한 작업을 가능하게 하거나, 또는, 동일한 수준의 용매를 사용할 경우는, 분자량이 적당히 더 높은 음이온성 스티렌계 중합체를 이용하는 것을 가능하게 한다.

[0019] 본 발명의 실행에 따르면, 브롬 함량이 약 60 내지 약 71 중량% 의 범위 (바람직하게는 약 67 내지 약 69 중량% 의 범위) 이면서, 이때 브로모벤젠 함량이 약 600 ppm (wt/wt) 이하, 바람직하게는 300 ppm 이하이고, 추가적 바람직한 특성 또는 특징, 특히 열 △E 색도 (color value) 가 약 15 이하이고/이거나, 320 ℃ 열안정성 시험에서의 열안정성 결과 HBr 이 약 125 ppm 이하인 신규 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체 조성물이 또한 제공된다.

[0020] 본 발명의 상기 또는 기타 특징 및 구현예가 명세서 및 첨부된 청구항으로부터 더욱 명백해질 것이다.

실 시 예

[0169] 하기 실시예는 본 발명의 실행을 설명하는 것으로, 본 발명의 총괄적 범주를 제한하려는 의도를 갖지 않는다.

[0170] **참조예 A**

[0171] 상기 연속 브롬화반응을 위하여, 두 공급 스트림을 유리 반응기의 바닥으로 펌핑했다. $AlBr_3$ 촉매가 용해되어 있는 브롬 스트림, 및 BCM 중 APS 용액을 2 개의 별도 펌프를 이용하여 반응기로 계량했다. 80 mL 용량 유리 CSTR 을 반응을 위해 사용하였다. 반응기는 외부 절연 진공 쟈켓 및 글리콜 냉매 순환용 내부 쟈켓을 가졌다. 상기 용기는 이중 Teflon 터빈 휘저음기 (400 rpm 으로 작동) 의 바닥 터빈 블레이드 바로 밑에서 시약 용액을 전달하는 2 개의 주입 포트를 바닥에 가졌다. 상부 터빈 블레이드 바로 위에 위치한 오버플로우 (overflow) 포트는 반응 혼합물이 중력에 의해 분할기 (splitter) 로 흐르도록 했다 (분할기는 상기 흐름을 주 생성물 켄칭 포트 (패들 교반기가 설치된 완전 쟈켓화 5 L 둥근 바닥 플라스크) 또는 보조 폐기물 켄칭 포트 (자석 교반기가 설치된 2 L 삼각 플라스크) 로 향하도록 할 수 있음). CSTR 로부터의 배출 가스는, 응축기 상부에서의 일정한 질소 퍼징에 의해, 프리드리히 응축기를 통해 수성 가성 세정기 내로 오버헤드로 통과했다. 브롬화반응 동안 실험실 및 후드 조명을 끄고, 반응기를 알루미늄 호일로 싸서, 광브롬화를 최소화하였다.

[0172] 2 개의 동일한 펌프 (Ismatec 튜브연동식 펌프, Cole-Parmer SY-78017-00) 를 사용하여, Teflon 중합체 (1/8") 및 Viton 중합체 (0.10", Cole-Parmer, SY-07605-46) 의 공급선을 사용하는 CSTR 로 브롬/$AlBr_3$ 및 APS/BCM 용액을 전달하였다. 건조 BCM (173.7 g) 으로 CSTR 을 채우고, 반응기 내용물을 -6 ℃ 로 냉각함으로써 작업을 시작하였다. 브롬 용액 (618.2 g Br_2 중 5.44 g $AlBr_3$) 및 APS 용액 (1350.5 g BCM 중 150.0 g APS, 10.0 중량% APS) 를 반응기에 동시에 공급하기 시작하였고, 둘 다를 전체 작업 동안 일정하게 유지하였다. 평균 브롬 공급 속도는 1.90 ml/분이고 평균 APS 공급 속도는 7.60 ml/분이었다. 작업의 처음 30 분 동안은 CSTR 의 오버플로우 스트림을 폐기물 켄칭 포트 (530 g 의 5 중량% 수성 Na_2SO_3 함유) 로 향하게 하였다. 이 시점 이후에, 오버플로우 스트림을 주 켄칭 포트 (865 g 의 4 중량% 수성 Na_2SO_3 함유) 로 돌려 정상 상태 생성물을 수집하였다 (공급 용액이 고갈될 때까지 (77 분)). CSTR 온도는 정상 상태 작업 동안 + 2 ℃ 였다. CSTR 내 반응 질량에 대한 평균 체류 시간은 8 분이었다. 주 켄칭 포트 내의 유기상을 2-L 분별 깔때기로 전달했다. 3 회 수성 세정 (각각 800 g) 을 이용하여 잔류 산 및 염을 제거했다.

[0173] 중화된 유기상을 4-L 의 강하게 교반된 열수 (98 ℃) 로 펌핑시켜 수(水) 중 백색 미분 고체의 슬러리를 수득하였다. 상기 슬러리를 흡입 여과하고, 고체를 필터 상에서 물로 세정하였다 (3 x 2 L). 습윤 케이크를 질소 퍼징된 오븐 내 130 ℃ 에서 317.5 g 의 항량 (constant weight) 으로 건조했다. 분석 결과를 표 1 에 요약하였다.

[0174] **실시예 1**

[0175] $AlBr_3$ 촉매의 양을 5.44 g (APS 을 기준으로 1.42 몰%) 로부터 2.76 g (0.72 몰%) 로 감소시킨 것을 제외하고는, 참조예 A 에 기술한 바와 같이 하여 본 발명의 본 실시예를 수행했다. 정상 상태 생성물에 대한 분석을 표 1 에 요약했다.

[0176] **실시예 2**

[0177] $AlBr_3$ 촉매의 양을 5.44 g (APS 을 기준으로 1.42 몰%) 로부터 1.80 g (0.47 몰%) 로 감소시킨 것을 제외하고는, 참조예 A 에 기술한 바와 같이 하여 본 발명의 본 실시예를 또한 수행했다. 정상 상태 생성물에 대한 분석을 표 1 에 요약했다.

[0178] **실시예 3**

[0179] $AlBr_3$ 촉매의 양을 5.44 g (APS 을 기준으로 1.42 몰%) 로부터 1.36 g (0.35 몰%) 로 감소시킨 것을 제외하고는, 참조예 A 에 기술한 바와 같이 하여 본 발명의 본 실시예를 수행했다. CSTR 에서의 브롬의 불완전한 반응은, 과량의 Br_2 를 중화시키기 위해 주 켄칭 용기 내에 더 많은 나트륨 술파이트 용액 (8.0 중량% 의 1300 g) 을 사용할 것이 요구되었는데, 생성물 단리 절차의 나머지는 바뀌지 않았다. 정상 상태 생성물에 대한 분석을 표 1 에 요약했다.

[0180] [표 1]

$AlBr_3$ 촉매를 이용한 APS 의 연속 브롬화반응				
실시예	참조예A	1	2	3
APS GPC 분석				
M_n	3400	3400	3400	3400
M_w	3800	3800	3800	3800
$AlBr_3$, APS 기준의 몰%	1.42	0.72	0.47	0.35
CSTR 반응 온도 (°C)	2	3	1	1
APS 공급 농도 (중량%)	10.0	10.0	10.0	10.0
CSTR 평균 체류 시간 (분)	8	8	8	8
HP-3010 생성물 분석				
중량% Br (XRF)	68.5	68.7	67.8	61.5
MFI (g/10분, 220°C/2.16 kg)	3.1	2.1	5.7	112
열 HBr (320°C/15분)	147	< 50	93	66
열 색상 (320°C/15분)				
L	96.14	97.29	95.98	92.21
a	-2.83	-1.86	-1.44	-0.61

[0181]

b	14.30	10.26	10.41	11.50
ΔE	15.09	10.81	11.36	14.17
초기 색상, 클로로벤젠 중 10중량%				
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% 중량 손실 온도, 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
오르토-Br을 갖는 고리%	77.7	77.4	71.3	35.2
NMR (ppm)				
1,4-디브로모벤젠	90	4	20	19
1,2,4-트리브로모벤젠	320	0	90	0
1,2,4,5-테트라브로모벤젠	870	250	120	0

[0182]

[0183] 실시예 A 는 반응 시간이 짧고 반응 온도가 낮은 공정의 장점을 설명해준다. 실시예 1, 2 및 3 은, 본 발명에 따라, 반응 시간이 짧고 반응 온도가 낮은 것과 함께 알루미늄 할라이드 촉매 수준이 낮은 연속 공정을 이용하는 것의 추가적 장점을 설명하고 있다. 특히, 표 1 에서 볼 수 있는 바와 같이, 이들 특징의 조합은 생성된 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체 생성물에서 브로모벤젠 함량을 실질적으로 감소시켰다. 또한, 열 특성, 예컨대 열 HBr 및 열 색상이 추가로 개선되었다.

[0184] **참조예 B**

[0185] 본 배치 브롬화반응에서는, 순환 글리콜 배스에 의해 -6 ℃ 로 냉각된 1-L, 5-목, 쟈켓화 유리 반응 플라스크에서, 2.33 g (17.5 mmol, 1.43 몰%) 분량의 알루미늄 클로라이드 (Aldrich) 를 500.2 g 의 건조 (< 15 ppm 물) BCM 에 현탁시켰다. 플러쉬-고정 (flush-mount) Teflon 바닥 밸브를 갖는 반응 플라스크에 오버헤드 공기 교반기 및 Teflon 바나나-블레이드 패들, 프리드리히 응축기 (글리콜 냉각) 및 써모웰 (thermowell) 을 설치하였다. 응축기로부터의 벤트 라인에서 건조 질소의 일정 흐름을 유지하여, 배출 가스가 플라스크로부터 가성 세정기로 이동하는 것을 도왔다. 건조 BCM 중 음이온성 폴리스티렌 40.5 중량% 용액 315.0 g (127.6 g

APS, 1.225/nmol) 분량을 건조 박스에서 500-mL 눈금 실린더에 충전했다. 이후, 상기 눈금 실린더로부터 반응 플라스크 상에 고정된 쟈켓화 글리콜-냉각 유리 혼합 티로 APS 용액이 펌핑되도록 상기 눈금 실린더를 설치하였다. 브롬 (529.0 g, 3.310 몰, 2.70 당량) 을 250-mL 눈금 실린더에 채우고, 상기 APS 용액과 같이 브롬이 상기 동일한 혼합 티로 펌핑되도록 설치했다. 두 스트림을 혼합기에 의해 별도 냉각시킨 후, 상기 장치의 바닥에서 배합하고, 브롬화반응 플라스크 내로 적하했다. 후드 조명을 끄고 플라스크 및 혼합 티를 Al 호일로 싸서, 반응 혼합물을 광-개시 지방족 브롬화반응으로부터 보호하였다. 두 공급을 동시에 시작해서, 모두 61 분에 종결하였다. 99.1 g 의 건조 BCM 세정액을 APS 용액 공급 시스템에 사용하여, 중합체가 반응 플라스크 내로 완전히 전달되게 하면서, 질소로 브롬 공급 시스템을 플러싱하여 브롬이 정량적으로 전달되도록 하였다. 첨가 및 후속하는 15 분의 숙성 기간에 걸쳐 반응 온도를 -2 ℃ 내지 +1 ℃ 로 유지하였다 (반응기 오버헤드의 질소 퍼징을 이용). 40 g 의 물을 첨가하여 촉매를 탈활성화시켰다. 이후, 26.5 g 분량의 10 중량% 수성 나트륨 술파이트를 첨가하여 임의의 잔류 브롬을 확실히 제거하였다. 유기상을 분리한 후, 800 mL 분량의 물, 묽은 가성제 및 물로 세정하였다. 강하게 교반된 열수 (98 ℃) 를 첨가하여 생성물을 세정된 유기상으로부터 회수하였다. 열수로부터 용매를 증류시켜, 수(水) 중 브롬화 폴리스티렌 생성물의 슬러리가 남게 하였다. 흡입 여과 후, 백색 고체를 물로 세척 (3 x 2 L) 하고, 일정한 질소 퍼징 하에 오븐 (130 ℃) 에서 382.5 g (98 % 수율) 의 항량으로 건조했다. 생성물 분석 결과를 표 2 에 제시하였다.

[0186] **참조예 C**

[0187] 본 배치 브롬화반응에서는, 반응 시간을 약 76 분에서 35 분으로 줄이고, 촉매를 $AlCl_3$ 에서 $AlBr_3$ 으로 바꾸어, 참조예 B 에서와 유사한 방식으로 수행했다. 순환 글리콜 배스에 의해 -3 ℃ 로 냉각된 1-L, 5-목, 쟈켓화 유리 반응 플라스크에서, 2.53 g (9.49 mmol, 1.41 몰%) 분량의 알루미늄 브로마이드 (Alfa Aesar) 를 772.4 g 의 건조 (< 15 ppm 물) BCM 에 현탁시켰다. 플러쉬-고정 Teflon 바닥 밸브를 갖는 반응 플라스크에 오버헤드 공기 교반기 및 Teflon 바나나-블레이드 패들, 프리드리히 응축기 (글리콜 냉각) 및 써모웰을 설치하였다.

응축기로부터의 벤트 라인에서 건조 질소의 일정 흐름을 유지하여, 배출 가스가 플라스크로부터 가성 세정기로 이동하는 것을 도왔다. 건조 BCM 중 음이온성 폴리스티렌 40.5 중량% 용액 174.3 g (70.6 g APS, 0.678/nmol) 분량을 건조 박스에서 250-mL 눈금 실린더에 충전했다. 이후, 상기 눈금 실린더로부터 반응 플라스크 상에 고정된 쟈켓화 글리콜-냉각 유리 혼합 티로 APS 용액이 펌핑되도록 상기 눈금 실린더를 설치하였다. 브롬 (289.9 g, 1.814 mol, 2.68 당량) 을 250-mL 눈금 실린더에 채우고, 상기 APS 용액과 같이 브롬이 상기 동일한 혼합 티로 펌핑되도록 설치했다. 두 스트림을 혼합기에 의해 별도 냉각시킨 후, 상기 장치의 바닥에서 배합하고, 브롬화반응 플라스크 내로 적하했다. 후드 조명을 끄고 플라스크 및 혼합 티를 Al 호일로 싸서, 반응 혼합물을 광-개시 지방족 브롬화반응으로부터 보호하였다. 두 공급을 동시에 시작해서, 모두 30 분에 종결하였다. 100.2 g 의 건조 BCM 세정액을 APS 용액 공급 시스템에 사용하여, 중합체가 반응 플라스크 내로 완전히 전달되게 하면서, 질소로 브롬 공급 시스템을 플러싱하여 브롬이 정량적으로 전달되도록 하였다. 첨가 및 후속하는 15 분의 숙성 기간에 걸쳐 반응 온도를 -1 ℃ 내지 +3 ℃ 로 유지하였다 (반응기 오버헤드의 질소 퍼징을 이용). 40 g 의 물을 첨가하여 촉매를 탈활성화시켰다. 이후, 12.8 g 분량의 10 중량% 수성 나트륨 술파이트를 첨가하여 임의의 잔류 브롬을 확실히 제거하였다. 유기상을 분리한 후, 1100 mL 분량의 물, 묽은 가성제 및 물로 세정하였다. 강하게 교반된 열수 (98 ℃) 를 첨가하여 생성물을 세정된 유기상으로부터 회수하였다. 열수로부터 용매를 증류시켜, 수(水) 중 브롬화 폴리스티렌 생성물의 슬러리가 남게 하였다. 흡입 여과 후, 백색 고체를 물로 세척 (3 x 2 L) 하고, 일정한 질소 퍼징 하에 오븐 (130 ℃) 에서 205.4 g (95 % 수율) 의 항량으로 건조했다. 생성물 분석 결과를 표 2 에 제시하였다.

[0188] **실시예 4**

[0189] 동일한 음이온성 폴리스티렌, 그러나 더 낮은 $AlCl_3$ 수준 (1.22 g, 9.15 mmol, 0.75 몰%) 을 이용하여, 참조예 B 에서와 같이 본 배치 브롬화반응을 수행했다. 브롬 및 APS 공급 모두를 동시에 시작해서, 모두 60 분에 종결하였다. 첨가 및 후속하는 15 분의 숙성 기간에 걸쳐 반응 온도를 -2 ℃ 내지 0 ℃ 로 유지하였다 (반응기 오버헤드의 질소 퍼징을 이용). 40 g 의 물을 첨가하여 촉매를 탈활성화시켰다. 이후, 19.2 g 분량의 10 중량% 수성 나트륨 술파이트를 첨가하여 임의의 잔류 브롬을 확실히 제거하였다. 유기상을 분리한 후, 물로 세정하고, 수산화나트륨 및 마지막으로 물로 희석하여, 산을 중화시키고, NaBr 을 제거했다. 강하게 교반된 열수 (98 ℃) 를 첨가하여 생성물을 유기상으로부터 회수하였다. 열수로부터 용매를 증류시켜, 수(水) 중 브롬화 폴리스티렌 생성물의 슬러리가 남게 하였다. 흡입 여과 후, 백색 고체를 물로 세척 (3 x 2 L) 하고, 일정한 질소 퍼징 하에 오븐 (130 ℃) 에서 378.9 g (97% 수율) 의 항량으로 건조했다. 생성물

분석 결과를 표 2 에 제시하였다.

[0190] **실시예 5**

[0191] 본 실시예에서는, 유리 혼합 티를 제거하고, 두 공급 라인이 함께 딥레그 (dipleg) (반응 플라스크 내에서 용매의 표면 아래에 두 시약 스트림을 전달함) 를 형성하도록 함으로써 참조예 B 에 기술한 배치 브롬화반응을 수정했다. 또한, $AlBr_3$ 촉매를 $AlCl_3$ 대신에 사용하고, 이를 초기 용매가 충전되어 있는 반응 플라스크에 충전하는 것 대신 브롬 공급 스트림에 용해시켰다. 1-L 5-목 완전 자켓화 반응 플라스크에 499.9 g 건조 BCM 을 채우고, -5 ℃ 로 냉각시켰다. 이후, 브롬/$AlBr_3$ 용액 (526.6 g Br_2 및 2.33 g $AlBr_3$) 에 대하여 2.69 mL/분의 평균 속도로, 그리고 APS/BCM 용액 (40.5 중량% 용액의 315.2 g) 에 대하여는 3.81 mL/분의 평균 속도로, 반응물 용액을 차가운 용매에 펌핑했다. 두 스트림 모두를 동시에 시작했다. 브롬 공급을 64 분 내에 종결시키고, APS 공급은 57 분 내에 종결시켰다. 첨가 및 후속하는 15 분의 숙성 기간에 걸쳐 반응 온도를 -3 ℃ 내지 +1 ℃ 로 유지하였다 (반응기 오버헤드의 질소 퍼징을 이용). 40 g 의 물을 첨가하여 촉매를 탈활성화시켰다. 이후, 20.8 g 분량의 10 중량% 수성 나트륨 술파이트를 첨가하여 임의의 잔류 브롬을 확실히 제거하였다. 유기상을 분리한 후, 물로 세정하고, 수산화나트륨 및 물로 희석하여, 산을 중화시키고, NaBr 을 제거했다. 강하게 교반된 열수 (98 ℃) 를 첨가하여 생성물을 유기상으로부터 회수하였다. 열수로부터 용매를 증류시켜, 수(水) 중 브롬화 폴리스티렌 생성물의 슬러리가 남게 하였다. 흡입 여과 후, 백색 고체를 물로 세척 (3 x 2 L) 하고, 일정한 질소 퍼징 하에 오븐 (110 ℃) 에서 381.4 g (98 % 수율) 의 항량으로 건조했다. 생성물 분석 결과를 표 2 에 제시하였다.

[0192] **참조예 D**

[0193] 실시예 1 과 유사하게, 그러나, 배치 반응 (참조예 B 및 C 및 실시예 4 및 5) 에서 사용한 것과 동일한 농축 APS 공급 용액을 이용하여 본 연속 브롬화반응을 수행했다. 80-mL 유리 CSTR 을 건조 BCM (163.0 g) 으로 채우고, 반응기의 내용물을 -7 ℃ 로 냉각하여 작업을 시작했다. 반응기로의 브롬 용액 (525.0 g Br_2 중 2.29 g $AlBr_3$) 및 APS 용액 (187.3 g BCM 중 127.5 g APS, 40.5 중량% APS) 의 공급을 동시에 시작하고, 둘 다를 전체 작업 동안 일정하게 유지하였다. 브롬 공급 속도는 2.87 ml/분이고, APS 공급 속도는 3.62 ml/분이었다. 작업 동안은 CSTR 의 온도는 0 ℃ 내지 +10 ℃ 로 다양했다. 첫 25 분 동안, CSTR 로부터의 오버플로우 스트림을 폐기물 켄칭 포트 (635 g 의 4 중량% 수성 Na_2SO_3 포함) 로 향하게 하였다. 이 시점 이후에, 매우 점성인 오버플로우 스트림을 주 켄칭 포트 (520 g 의 4 중량% 수성 Na_2SO_3 포함) 로 전향시켜 정상 상태 생성물을 수집하였다. CSTR 에서의 반응 질량에 대한 평균 체류 시간은 13 분이었다. 주 켄칭 포트 내의 점성의 유기상을 BCM (288 g) 으로 희석한 후, 더 낮은 유기상을 2-L 분별 깔때기로 전달했다. 2 회 수성 세정 (각각 900 g) 을 이용하여 잔류 산 및 염을 제거했다. 중화된 유기상을 4-L 의 강하게 교반된 열수 (98 ℃) 로 펌핑시켜 수(水) 중 백색 미분 고체의 슬러리를 수득하였다. 상기 슬러리를 흡입 여과하고, 고체를 필터 상에서 물로 헹구었다 (3 x 2 L). 습윤 케이크 (89 g) 를 질소 퍼징된 오븐 내 130 ℃ 에서 45.7 g 의 항량으로 건조했다. 분석 결과를 표 2 에 요약하였다.

[0194] [표 2]

APS 브롬화반응 결과					
실시예	참조예B	참조예C	**4**	**5**	참조예D
브롬화반응 공정	배치	배치	배치	배치	연속
촉매	$AlCl_3$	$AlBr_3$	$AlCl_3$	$AlBr_3$ in	Br_2중 $AlBr_3$
AlX_3, 몰%	1.43	1.41	0.75	0.72	0.70
최대 반응 온도 (°C)	+1	+3	0	0	+10
총 반응 시간 또는	76	35	75	79	13
APS 공급 농도 (중량%)	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
중량% Br (XRF)	67.3	67.9	68.1	67.6	67.0
열 HBr, 320°C/15분/N_2 (ppm)	90	180	119	76	104
열 색상, (320°C/15 분/N_2), 클로로벤젠 중 10중량%					
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
초기 색상, 클로로벤젠 중 10중량%					
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% 중량 손실 온도, 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

[0195]

M_w	13,200	13,200	13,500	13,400	12,400
오르토-Br을 갖는 방향족 고리% (NMR)	77.0	76.1	72.9	69.7	66.8
MFI (g/10 분, 220°C/2.16 kg)	5.3	5.2	5.7	7.5	12.1
NMR (ppm)					
1,4-디브로모벤젠	270	640	60	40	126
1,2,4-트리브로모벤젠	450	1040	240	130	370
1,2,4,5-테트라브로모벤젠	380	280	220	70	1100

[0196]

[0197] 참조예 D 의 생성물 내 높은 브로모벤젠 함량은, 작업의 연속 모드에서 유기 용매 중 APS 의 공급 스트림이 지나치게 농축되어, 과도하게 점성인 반응 혼합물이 초래된다는 사실에 기인한다. 이러한 혼합물은 워크업 과정에서의 처리를 어렵게 만든다. 따라서, 연속 작업의 수행시, 반응 구역으로 공급되는 용액 내 APS 의 농도는 더욱 희석된 상태여야 한다. 이와 관련하여 표 1 의 실시예 1 ~ 3 에서 얻어진 결과를 참조한다.

[0198] 청구항을 포함하여 본원 중 임의의 곳에서 사용되는, 용어 "연속" 및 "연속적으로" 는, 지칭되는 작업이 제공된 시간의 중단 없이 통상적으로 진행되나, 작업의 정상 상태를 교란시키지 않는 기간인 경우에는 중단이 허용될 수 있다는 것을 나타낸다. 상기 중단이 정상 작업을 교란하는 기간인 경우에는, 생성물 수집에 재착수하기 전에 작업의 정상 상태가 달성되어야 한다.

[0199] 단수형 또는 복수형으로 지칭되는, 본 명세서 또는 이의 청구항 중 임의의 곳에서 화학명 또는 화학식으로 지칭되는 성분은, 이들이 화학명 또는 화학 유형 (예를 들어, 또다른 성분, 용매 등) 으로 지칭되는 또다른 물질과 접촉되기 전에 존재하는 것과 동일시됨을 이해하여야 한다. 예비적인 화학 변화, 전환 및/또는 반응이 (존재하는 경우) 생성 혼합물 또는 용액에서 발생하는 것이 문제되지 않는데, 상기 변화, 전환 및/또는 반응은 본원에 요청되는 조건 하에서 특정 성분을 접촉시킴으로써 일어나는 자연스러운 결과이기 때문이다. 따라서,

상기 성분은 목적된 작업의 수행 또는 목적된 조성물의 형성과 관련하여 접촉되는 성분과 동일시된다. 또한, 이하의 청구항이 물질, 성분 및/또는 구성 요소를 현재형 ("포함한다", "이다" 등) 으로 칭할 수 있다 하더라도, 이는 본원에 따라 하나 이상의 다른 물질, 성분 및/또는 구성요소와 최초로 접촉, 블렌딩 또는 혼합되기 직전에 존재하는 물질, 성분 또는 구성요소를 지칭하는 것이다. 따라서, 본원에 따라, 그리고 화학자의 통상 기술에 따라 수행되는 경우, 접촉, 블렌딩 또는 혼합 작업의 과정 도중 화학 반응 또는 전환을 통해 물질, 성분 또는 구성요소가 그의 본질을 상실할 수 있다는 사실은 중요하지 않은 것이다.

[0200] 본원의 임의의 부분에 인용되는 각각의 그리고 모든 특허 또는 공개공보는, 본원에 전체적으로 설명된 것과 같이, 그 전체가 참고로서 본원에 포함된다.

[0201] 본 발명은 그 실행에 있어서 상당한 변형이 허용된다. 따라서, 상기 설명은 제한의 의도를 갖지 않으며, 상기 제시된 특정 예가 본 발명을 한정하는 것으로 이해되어서는 안된다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1 은 본 발명의 실행에서 반응물, 용매 및 촉매를 반응 구역으로 공급하는 주입 시스템의 도식적 정면도이다.

[0022] 도 2 는 본 발명에 따른 연속 공정의 수행용 시스템의 도식적 흐름도이다.

[0023] 도 3 은 본 발명의 바람직한 구현예에 따른 연속 공정의 수행용 도식적 흐름도이다.

[0024] **발명의 상세한 설명**

[0025] 청구항을 포함하는 본원의 임의의 위치에서 사용되는, 단수형으로 또는 복수형으로 지칭되는 용어 "브로모벤젠"은 한 가지 이상의 공생성물로서 형성된 한 가지 이상의 브롬화 방향족 탄화수소 또는 그 자체로 브롬화 반응 내 불순물을 의미한다. 벤젠 고리는 하나 이상의 브롬 원자 이외에 하나 이상의 치환체를 함유할 수 있다. 예를 들어, 메틸스티렌으로부터 전체로 또는 부분적으로 형성된 음이온성 스티렌계 중합체가 공정에서 브롬화반응에 적용되는 경우, 형성된 "브로모벤젠" 공생성물의 일부 이상이 고리 상에 메틸 및/또는 브로모메틸 치환체를 갖는 브로모벤젠일 것이기가 쉽다. 따라서, 불순물 형성 또는 불순물 함량과 관련하여 명세서 및 청구항에서 사용되는 "브로모벤젠" 또는 "브로모벤젠" 들은 문자적으로 취해지지 않고, 대신에 이들 용어는 본 공정에서의 용도를 위해 선택된 음이온성 스티렌계 중합체의 브롬화반응 도중 형성된 브롬화 방향족 불순물을 나타내는 데 사용된다. 단수형 또는 복수형으로 지칭되는 용어 "휘발성 브로모벤젠"은 1 내지 4 개 범위의 브롬 원자가 브로모벤젠의 벤젠 고리에 직접 부착된 브로모벤젠 종을 나타내며, 브롬화 음이온성 폴리스티렌이 제조될 때 형성되는 브로모벤젠의 경우, 디브로모, 트리브로모, 및/또는 테트라브로모 종, 전형적으로 1,4-디브로모벤젠, 1,2,4-트리브로모벤젠 및/또는 1,2,4,5-테트라브로모벤젠 중 한 가지 이상으로 이루어진다.

[0026] 유사하게, 명세서 및 청구항에서 사용되는 용어 "음이온성 스티렌계 중합체" 및 "음이온성 폴리스티렌"은 당업자에게 통상 사용되는 용어로서, 각각, 예를 들어, 리튬 알킬과 같은 음이온성 중합 개시제를 사용하여 만든 스티렌계 중합체 또는 폴리스티렌을 지칭한다. 따라서, 당업자에게 잘 알려진 바와 같이, 이러한 용어는 중합체 그 자체가 음이온성임을 의미하지 않는다.

[0027] 폐쇄 반응 시스템이 사용되는 본 발명의 구현예에서, 용어 "폐쇄 반응 시스템"은, 필수 성분 (퍼징 담체 가스 등 포함) 을 브롬화 반응 구역으로/으로부터 및 촉매 탈활성화 구역으로/으로부터 수송하는 배관 또는 도관을 제외하고는, 주위로부터 폐쇄된 반응 시스템을 의미한다. 즉, 시스템은 기상 HBr 공생성물이 시스템으로부터 빠져나가지 못하도록 하면서, 오히려 적절한 형태로의 회수를 위해 브롬화 반응 구역으로부터 촉매 탈활성화 구역으로 이동하도록 디자인된다.

[0028] 브롬화반응 공정 기술

[0029] 본 발명의 공정은 배치 또는 반-배치 공정, 또는 연속 공정으로서 수행될 수 있다. 본 발명의 특징은 하기와 같다:

[0030] A) (i) 브롬화제 (바람직하게는 브롬), (ii) 알루미늄 할라이드 촉매, 여기서 할라이드 원자는 브롬 또는 염소 또는 둘 다임, 및 (iii) GPC M_n 이 약 2000 내지 약 30,000 의 범위 (바람직하게는 약 2000 내지 약 10,000 의 범위, 더욱 바람직하게는 약 3000 내지 약 7000 의 범위) 이고 용매 중 슬러리 또는 용액의 형태인 음이온성 스티렌계 중합체 (바람직하게는 음이온성 폴리스티렌) 을 동시에 반응 구역에 공급함;

[0031] 2) (i), (ii) 및 (iii) 의 공급이 둘 이상의 별도 공급 스트림으로 수행되고 (여기서, 어떠한 공급 스트림도 (i), (ii) 및 (iii) 의 셋 모두로부터 형성되지 않고, 단, 공급물들이 공급 프로브, 주입기 또는 노즐을 떠나 더 큰 반응기 내 반응 혼합물의 주요 몸체로 들어가기 (바람직하게는 직접 들어가기) 전 5 초 이하, 바람직하게는 2 초 이하에 공급 프로브, 주입기 또는 노즐 내에서 통합됨), 바람직하게는 (i), (ii) 및 (iii) 이 별도 공급으로서 공급되거나, 또는 (i) 및 (ii) 가 (iii) 으로부터 별도 공급되는 단일 공급으로서 배합됨;

[0032] 3) 반응 구역을 약 10 ℃ 이하, 바람직하게는 약 5 ℃ 이하, 더욱 바람직하게는 약 -2 ℃ 내지 약 3 ℃ 의 범위로 유지하여, 액상을 포함하는 반응 혼합물을 제공함;

[0033] 4) 공급 성분들을, 반응 혼합물에 공급된 그대로의 음이온성 스티렌계 중합체 내 단량체 단위의 몰량을 기준으로, 반응 혼합물에 공급된 그대로의 알루미늄 할라이드의 양을 약 0.8 몰% 이하로 유지하도록 비율조절함;

[0034] 5) 반응 구역으로 공급되는 브롬화제 및 음이온성 스티렌계 중합체의 양을 유지하여, 형성된 최종 세정 및 건조된 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체 생성물이 약 60 내지 약 71 중량% 범위의 브롬, 바람직하게는 약 67 내지 약 69 중량% 범위의 브롬을 함유하도록 공급 성분을 비율조절함;

[0035] 6) 전형적으로 수성 켄칭 용액을 이용해 (a) 배치 공정 작업에서의 전체 반응 혼합물 또는 (b) 연속 공정 작업에서 반응 구역으로부터 나온 반응 혼합물의 부분을 켄칭함으로써 촉매를 탈활성화시킴, 이때, 세정 및 건조된 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체의 브로모벤젠 함량이 약 600 ppm (wt/wt) 이하, 바람직하게는 약 300 ppm (wt/wt) 이하가 되도록 충분히 빨리 켄칭함;

[0036] 7) 바람직하게는 브롬화반응을 폐쇄 반응 시스템에서 수행하여, 공생성물 HBr 이 반응 혼합물 내에 남도록 함 (촉매가 탈활성화될 때까지 (바람직하게는 수성 켄칭 매질로 반응 혼합물을 켄칭하고, 수성 켄칭 매질 내에서 HBr 공생성물을 회수하여 촉매를 탈활성화함)).

[0037] 공급 (iii), 즉, 음이온성 스티렌계 중합체의 용액 또는 슬러리는, 흐를 수 있거나 또는 펌프질이 가능한 용액 또는 슬러리를 형성하기에 충분한 용매를 포함해야 한다.

[0038] 본 발명의 또다른 특징은, 브롬화 반응 속도가 폐쇄된 브롬화 반응 시스템에서의 작업 (이는 브롬화반응 동안 HBr 공생성물이 반응 혼합물과 함께 남도록 하기 위함) 에 의해 감소될 것이라는 예상에도 불구하고, 모든 실제적 목적에 대해 브롬화 반응 속도가 브롬화반응이 대기압에서 수행되는 것만큼 빠르게 나타난다는 것을 알 수 있었다는 것이다.

[0039] 반응 혼합물로 공급되는 알루미늄 할라이드 촉매의 몰양, 및 반응 혼합물로 동시에 공급되는 음이온성 스티렌계 중합체의 방향족 단량체 단위의 몰양은, 공급물 내에 적절한 양의 (ii) 및 (iii) 을 이용함으로써, 그리고 (ii) 및 (iii) 이 반응 구역 내 반응 혼합물로 전달 또는 충전되는 각각의 공급 속도를 설정 및/또는 조절함으로써, 특정 몰비 한계 이하로 유지할 수 있다. 이와 관련하여, 공급되는 알루미늄 할라이드 촉매의 몰양 및 동시에 공급되는 음이온성 스티렌계 중합체 내 방향족 단량체 단위의 몰양의 비율은 하기 식을 이용하여 결정할 수 있다:

[0040] $$AlX_3\text{의 몰\%} = \frac{AlX_3\text{의 중량} / AlX_3\text{의 화학식량}}{\text{중합체의 중량} / \text{분자 단위의 화학식량}} \times 100$$

[0041] 여기서, 알루미늄 할라이드 촉매 (식 중, AlX_3 으로 표시) 의 중량 및 중합체의 중량은 동일한 질량 단위, 예컨대 그램 또는 파운드이다.

[0042] 바람직하게는 상기 A) 에서의 동시 공급이 (i), (ii) 및 (iii) 중 하나 이상의 별도 개별 공급, 또는 (1) 상기 (i) 및 (ii) 로부터 형성된 배합물 또는 혼합물, 및 (2) 상기 (iii) 의 하나 이상의 별도 공급 중 하나 이상의 별도 공급을 포함한다. 바람직하게는, 이러한 스트림용 프로브, 주입기 또는 노즐이, 이로부터 빠져나온 각각의 공급 스트림이 반응 구역 내 반응 혼합물의 액상 몸체로 직접 향하도록 배치된다. (i), (ii) 및 (iii) 의 공급을 위한 별도 공급 스트림의 각각 (여기서 이들 중 하나는 (이들 중 또다른 하나와 함께 또는 이것이 없이) 이 이들 중 다른 둘로부터 분리됨), 또는 별도로 및 개별적으로 공급되는 이들 중 셋 모두의 공급이 프로브, 주입기 또는 노즐로부터 반응 혼합물의 액상으로 직접 들어가는 위치는 다른 공급 스트림 또는 스트림들의 출현 위치 또는 출현 위치들에 최근접한 것이 또한 바람직하다. 더욱 바람직한 구현예에서, 별도 공급 스트림의 하나 이상은 (i) 및 (ii) 의 조합이고, 적어도 또하나의 그러한 별도 공급 스트림은 (iii) 이고, 그러

한 공급 스트림은 반응 혼합물의 표면 아래 또는 반응 혼합물의 액상 몸체 내로 공급되는데, 이러한 공급은 동심 또는 동축-정렬된 주입 프로브 또는 노즐을 통하거나, 또는 공급물들이 최근접한 오리피스로부터 서로에 대하여 향하도록 하는 실질적 대향 정렬 (susstantial face-to-face alignment) 의 주입 프로브, 주입기 또는 노즐을 통하여 이루어진다. "실질적 대향 정렬" 이란 프로브, 주입기 또는 노즐로부터 유출되는 스트림들의 각각의 축들이 동일 평면에서 180° 변위로 대면하거나 (즉, 이들이 공통 축에 대해 서로 반대됨) 또는 스트림들의 축들이 공통 평면에서 둔각의 각변위로 대면함 (즉, 이들이 공통 평면 내에서 서로에 대해 90° 초과로 반대됨) 을 의미한다.

[0043] 앞서 언급한 바와 같이, 바람직한 구현예에서, 각각의 공급 스트림이 반응 혼합물로 들어가거나 또는 바로 주입되는 액체 반응 혼합물 내 위치는 서로에 대해 최근접하다. 명세서 및 청구항에서 사용되는 바, "최근접한" 이란 표현은 허용불가한 양의 비가용성 중합체 (브롬화되지 않거나 또는 부분적으로 브롬화된 음이온성 스티렌계 중합체의 가교에 기인함) 의 형성이 일어나지 않도록 공급 스트림이 반응 혼합물로 직접 들어가는 위치가 서로 충분히 가까운 것을 의미한다. 지나치게 가교된 중합체가 형성되는 것을 방지하기 위해 매우 낮은 온도 (예, 0 ℃ 이하) 에서 반응 혼합물을 충분히 빠르게 휘젓지 않는 한, 공급 스트림이 서로에 대해 매우 먼 거리에서 반응 혼합물로 들어가는 경우 그러한 가교가 일어날 수 있다. 이론적 근거는 없지만, 반응 혼합물 (여기로 동시 공급이 이루어짐) 내에서 세 가지 경쟁 반응, 즉, 하기의 (a), (b) 및 (c) 가 일어난다는 제안은 불합리한 것으로 보이지 않는다:

[0044] (a) 음이온성 스티렌계 중합체의 바람직한 브롬화반응, 및

[0045] (b) 사용된 클로로- 및/또는 브로모탄화수소 용매에 의한 음이온성 스티렌계 중합체의 바람직하지 않은 알킬화 반응 (상기 용매는 또한 브롬화되지 않거나 또는 부분적으로 브롬화된 음이온성 스티렌계 중합체의 가교를 야기할 수 있음), 및

[0046] (c) 브로모벤젠 불순물을 생성하면서 중합체 사슬 상에 열 불안정성 부위를 발생시키는 중합체 방향족 고리의 바람직하지 않은 탈알킬화 반응

[0047] (사용된 알루미늄 할라이드 촉매가 상기 모든 반응에 촉매 작용을 함).

[0048] 본원에 기술되는 바와 같은 낮은 반응 온도에서 및 비율로 반응물 및 촉매를 함께 공급함으로써 (바람직하게는, 적용되는 최근접한 주입기 또는 프로브 공급 부위로 인하여 공급물들이 서로 빠르고 밀접하게 접촉하도록 공급함), 브롬화 반응이 어떠한 경쟁적 알킬화 또는 탈알킬화 반응보다 더 빠르게 일어나고, 일단 브롬화 반응이 바람직하게 높은 수준으로 일어나면, 생성된 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체 생성물이 브롬화되지 않거나 또는 부분적으로 브롬화된 음이온성 스티렌계 중합체보다 더욱 알킬화 또는 탈알킬화반응에 저항성을 갖는다.

[0049] 바람직한 최근접 공급 시스템을 이용할 때, 공급 스트림들의 입구 부위들 간의 또는 그 사이의 최대 거리는 다양한 인자, 예컨대 반응 혼합물의 휘저음 속도, 반응 혼합물의 온도, 각각의 공급 스트림의 속도, 각각의 공급 스트림의 농도, 및 반응 혼합물 내 촉매의 가용성의 정도 및/또는, 존재하는 경우, 공급 스트림 내 촉매의 가용성의 정도에 의존할 것이다. 어림잡아 볼 때, 상업적-규모 설비를 위한 공급 시스템의 디자인에서 공급 스트림들은, 예외적으로 높은 휘저음 속도 및 매우 낮은 반응 온도가 이용되지 않는 한, 상업적 설비 내 이들의 각각의 주입기 또는 프로브로부터의 공급 스트림의 출현 위치들 간의 또는 그 사이의 거리를 약 4 인치 이하로 유지하는 것이 바람직하다. 거리가 약 4 인치 미만으로 작을수록 더욱 좋다. 바람직하게는, 공급 스트림의 동축 공급 또는 실질적 대향 정렬 공급이 적용된다. 동축 공급은, 예를 들어, 반응 혼합물의 액상 내 표면 아래로 연장되는 동심 주입기 또는 프로브의 이용에 기인한다.

[0050] 공정의 연속 작업에서, 평균 반응 시간 또는 평균 체류 시간 (즉, 반응물 및 촉매가 서로 접촉하고 있는 평균 시간, 또는 즉, 반응물 및 촉매의 초기 접촉부터 촉매의 탈활성화까지의 시간) 은 전형적으로 약 30 분 이하, 바람직하게는 약 20 분 이하일 것이다. 본 발명의 더욱 바람직한 연속 공정은 약 2 내지 약 10 분의 범위, 더욱 바람직하게는 약 2 내지 약 5 분의 범위, 더더욱 바람직하게는 약 2 또는 3 분 이하의 범위의 평균 반응 시간 또는 평균 체류 시간을 수반한다. 그러한 짧은 체류 시간은, 알루미늄 할라이드 촉매 및 본 발명의 공정에서 이용되는 적용된 독특한 공급 방법을 이용함으로써 가능해진다. 배치형 작업의 경우, 반응 시간의 정량화가 더욱 어려운데, 이는 반응 시간이 작업 규모, 반응기 내 제공되는 휘저음 정도, 및 반응 시스템 내 열 전달 속도와 같은 인자에 의해 크게 영향받을 수 있기 때문이다. 따라서, 반응 시간을, 약 600 ppm (wt/wt) 초과의 브로모벤젠 불순물을 함유하는 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체의 형성을 방지하기에 충분히 짧도록 유지하는데 있어서, 시행 실험의 이용을 의뢰해야만 할 수도 있다. 어림잡아 (이는 상기와 관련하여 도움이

되어야 함), 2000 갤런 규모에서 작업할 때 3 시간 이하의 기간이 허용될 수 있지만, 4000 갤런 규모의 작업에서는, 6 시간 이하의 기간이 허용될 수 있다. 연속 작업에서는 어느 정도의 정률 증가 효과가 있는데, 이러한 작업에서의 효과는 배치 작업의 경우보다 효과가 더 적은 경향이 있다.

[0051] 앞서 언급한 바와 같이, (i) 브롬화제, 바람직하게는 브롬, (ii) 알루미늄 할라이드 촉매 (여기서, 할라이드 원자는 브롬 또는 염소 또는 둘 다임), 및 (iii) 용매 중 음이온성 스티렌계 중합체 용액의 동시 공급은, (i), (ii) 및 (iii) 이 둘 이상의 별도 공급 스트림에 있고, 어떠한 공급 스트림도 (i), (ii) 및 (iii) 의 셋 모두로부터 형성되지 않도록 수행된다. 따라서, 이러한 공급을 수행하는 네 가지의 기본적 방식이 있다. 이는 하기와 같다:

[0052] 1) (i), (ii) 및 (iii) 을 세 가지 별도 공급으로서 공급함;

[0053] 2) (i) 및 (ii) 의 조합을, (iii) 과 별도로 공급되는 단일 공급으로서 공급함;

[0054] 3) (ii) 및 (iii) 의 조합을, (i) 과 별도로 공급되는 단일 공급으로서 공급함; 및

[0055] 4) (i) 및 (iii) 의 조합을, (ii) 와 별도로 공급되는 단일 공급으로서 공급함.

[0056] 1), 2), 3) 및 4) 중 둘 이상 공급의 조합이 가능하다. 또한, 임의의 또는 모든 상기 공급은 반응 구역 내 한 개 이상의 위치에서 도입될 수 있다. 비-제한적 예로서, 상기 1) 의 경우, 임의의 (i), (ii) 및/또는 (iii) 의 다중 별도 공급이 있을 수 있다. 유사하게, 상기 2) 에서는, (i) 및 (ii) 의 조합의 다중 별도 공급 및/또는 (iii) 의 다중 별도 공급 등이 있을 수 있다. (i), (ii) 및 (iii) 중 둘 이상의 공급이 적용되는 경우, 공급의 각 세트들은 서로 공간적으로 떨어져 있다 하더라도, 이들 각자의 공급이 서로에 대해 최근접하게 반응 혼합물로 들어가도록 배치되는 것이 바람직하다. 예를 들어, 연속 교반 탱크 반응기의 첫번째 로커스에서 (i) 및 (ii) 혼합물의 공급 및 (iii) 의 별도 공급이 존재하고, 동일한 연속 교반 탱크 반응기에서의 공간적으로 떨어진 두번째 로커스에서, (i) 및 (ii) 혼합물의 공급 및 (iii) 의 별도 공급이 존재하는 경우, 첫번째 로커스에서의 두 공급은 바람직하게는 서로에 대해 최근접하고, 두번째 로커스에서의 두 공급은 바람직하게는 서로에 대해 최근접하다. 그러나, 상기 네 가지 모든 공급이 서로에 대해 최근접해야 할 필요는 없다.

[0057] 상기 1) 또는 2) 에서와 같은 공급이 바람직하고, 상기 2) 에서와 같은 공급이 더욱 바람직하다.

[0058] 상기 3) 에서와 같은 공급의 경우, 염소-비함유 유기 용매, 예컨대 디브로모메탄 또는 1,2-디브로모에탄을 사용하여 촉매의 분해를 방지하는 것이 바람직하다. 염소-함유 용매, 예컨대 브로모클로로메탄이 사용되는 경우, 촉매 및 음이온성 스티렌계 중합체 용액의 혼합물은 반응기에 공급되기 직전에 형성되어 임의의 촉매 분해 (이는 시간의 흐름에 따라 일어나는 경향이 있음) 를 방지해야 한다.

[0059] 상기 4) 에서와 같은 공급의 경우는, 브롬화제, 특히 브롬, 및 음이온성 스티렌계 중합체 용액의 조합이 미리 수행되어 임의의 실질적 시간 동안 저장되어서는 안되는데, 이는 브롬화제, 예컨대 브롬이 저장 도중 중합체 사슬을 브롬화시키는 경향이 있기 때문이다. 따라서, 일반적으로, 상기 4) 에서와 같은 공급이 이용되는 경우, 브롬화제 및 중합체 용액의 혼합물을 형성하고, 생성된 혼합물을 이의 형성 후 수 분 이내에 반응 구역에 공급하는 것이 바람직하다 (혼합물 형성부터 공급까지의 기간이 짧을수록 좋음).

[0060] (i), (ii) 및 (iii) 이 상기한 바에 따라 공급되는 방식과 상관없이, (i) 브롬화제, 바람직하게는 브롬, (ii) 알루미늄 할라이드 촉매 (여기서, 할라이드 원자는 브롬 또는 염소 또는 둘 다임), 및 (iii) 용매 중 음이온성 스티렌계 중합체 용액의 동시 공급은, 공급들이 동일한 순간에 시작될 필요가 없다. 예를 들어, 만일 (iii) 의 연속 공급이 시작되고, 1 분 후, (ii) 의 연속 공급이 시작되고, 1 분 후 (i) 의 연속 공급이 시작되면, 브롬화반응 시간은 (i) 의 공급과 함께 시작되는데, 이는 앞선 2 분간은 본 발명에 따른 브롬화반응이 일어나지 않기 때문이다. 또한 공정의 전반적 작업을 방해하지 않거나 또는 생성물 조성에 악영향을 주지 않는, (i), (ii) 및 (iii) 의 연속 공급 도중 한 가지 이상 공급에서의 잠시의 중단이 허용된다. 당연히, 그러한 중단은 가능한 한 피해져야 하며, 특히 일단 정상 상태 작업에 도달하면 그렇다.

[0061] 본 발명의 공정 구현예의 각각에서, (i), (ii) 및 (iii) 의 동시 공급은 (이는 별도로, 또는 (1) (i), (ii) 및 (iii) 중 임의의 둘의 배합을 하나의 공급으로서, 및 (2) 세번째 것을 별도 공급으로서 공급 (이는 (1) 의 배합물 내 존재하는 (i), (ii) 및 (iii) 의 둘 중 하나와 배합될 수 있음)), 실제 공급들이 반응 구역에 공급되어 반응 혼합물을 형성하는 것에 있어서 상이한 방식들을 갖는다. 한 가지 방식은 각각의 공급을 연속 공급 스트림의 형태로 하는 것이다. 두번째 방식은 각각의 공급을 맥동 공급 스트림의 형태로 하는 것인데, 여기서, 맥동 사이의 시간 간격은 공급되는 음이온성 스티렌계 중합체 내 방향족 단량체 단위의 몰양을 기준으로 공

급되는 알루미늄 할라이드의 양이 약 0.8 몰% 이하로 유지되고, 약 60 내지 약 71 중량% 범위의 브롬을 함유하는 최종 세정 및 건조된 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체 생성물을 생산하도록 비율조절되어 공급되는 브롬화제 및 음이온성 스티렌계 중합체의 양이 유지되기에 충분히 짧다. 각각의 공급을 공급하는 이러한 두번째 방식에서, 각각의 공급 간 또는 그 사이의 맥동은 동시 공동 맥동 또는 교차 맥동으로 동시에 일어나거나, 또는 각각의 맥동이 서로에 대해 동시에 일어나지 않을 수 있고, 각 경우, 맥동은 정기적이거나 또는 비정기적인데, 이 모든 경우 단, 공급되는 알루미늄 할라이드의 양은 공급되는 음이온성 스티렌계 중합체 내 방향족 단량체 단위의 몰양을 기준으로 약 0.8 몰% 이하로 유지되고, 공급되는 브롬화제 및 음이온성 스티렌계 중합체의 양은 약 60 내지 약 71 중량% 범위의 브롬을 함유하는 최종 세정 및 건조된 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체 생성물이 생산되는 비율로 유지되어야 한다. 세번째 방식은 각 공급의 하나 이상은 연속 공급 스트림으로서, 각 공급의 적어도 다른 하나는 맥동 사이에 적절한 시간 간격을 갖는 정기적 또는 비정기적 맥동 스트림으로 하는 것이며, 단 상기 두번째 공급 방식에서 제공된 단서 조항에 따라 각 공급이 공급되어야 한다.

[0062] 필요한 경우, 브롬화 반응 구역에 대한 공급 스트림은, 그 내부에 유입되어 있을 수 있는 용해 대기 가스를 제거하기 위해 탈기시킬 수 있다. 이러한 식으로, 적용된 브롬화 반응 시스템에서 압력 제한을 초과할 가능성을 최소화시킨다.

[0063] 브롬화반응 공정의 수행에서, 반응 구역에 다량의 용매 (예컨대 음이온성 스티렌계 중합체와 함께 용액을 형성하는 데 사용되는 용매) 를 초기에 제공하는 것이 도움이 될 수 있다. 이러한 식으로, 더욱 희석되고, 이에 따라 반응 구역 내에서 점성이 더 적은 반응 혼합물로 유지될 수 있다. 바람직한 경우, 이러한 추가적 용매의 반응 구역으로의 연속적 또는 주기적 별도 공급이 적용될 수 있다. 반응 구역 내에서의 과도한 점도는 바람직하지 않은데, 이는 반응 성분 사이의 연속 친밀 접촉을 방해하는 경향을 갖기 때문이다.

[0064] 성분 (i) 및 (iii) 은, 약 60 내지 약 71 중량% 범위, 바람직하게는 약 67 내지 약 69 중량% 범위의 브롬을 함유하는 본 발명의 최종 세정 및 건조된 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체를 제조하기 위해 비율조절될 수 있다. 원하는 다양한 브롬 함량을 달성하기 위한 음이온성 스티렌계 중합체 및 브롬화제의 비율조절 방식은 당업자에게 공지되어 있으며, 본 문헌 초기에 인용된 공유 특허에 기재되어 있다.

[0065] 본 발명의 방법을 실행할 수 있는 다양한 방식이 존재한다. 배치 또는 반-배치 방식 작업으로 칭할 수 있는 한 방법은 성분 (i), (ii) 및 (iii) 을 반응기, 예컨대 교반 포트 (pot) 반응기 내로 상기한 바와 같이 신속히 도입하여, 임의 비율의 성분이 브롬화반응되는 최대 시간이 약 600 ppm (wt/wt) 초과의 브로모벤젠 불순물을 함유하는 생성물의 형성을 초래하지 않도록 하는 것을 포함한다. 반응을 종료하기 위해, 켄칭 조성물을 반응기에 도입하거나, 또는 켄칭 조성물을 담고 있는 켄칭 용기에 반응기 내용물을 쏟거나 공급함으로써 교반 포트 반응기 내 혼합물을 신속히 켄칭시킬 수 있다. 이러한 방식으로 반응 혼합물의 어떠한 부분도 추가로 브롬화되지 않는다. 반응기에 공급된 성분의 마지막 부분이 적절히 브롬화되기에 충분한 시간을 갖도록, 촉매를 탈활성화시키기 전 1 ~ 2 분 이상 동안 공급을 중단하는 것이 바람직하다. 이러한 1 ~ 2 분 이상의 기간이 성분의 마지막 부분이 브롬화되도록 하는 잔여 기간으로서 기능한다. 이러한 배치식 또는 반-배치 방식 작업에는 반응기로의 신속한 성분 도입 및 충분히 빠른 교반 및 반응기 내용물의 효과적인 냉각이 포함되어, 반응 온도가 전술한 온도 범위 내로 그리고 적절한 브롬화 반응 시간 내에서 유지되도록 하여야 한다.

[0066] 작업의 또다른 방식에는 연속 공정의 이용이 포함된다. 본 발명의 그러한 한 구현예에서, 하기를 포함하는, 휘발성 브로모벤젠 함량이 감소된 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체의 제조 방법이 제공된다:

[0067] A) (i) 브롬화제 (바람직하게는 브롬), (ii) 알루미늄 할라이드 촉매 (여기서, 할라이드 원자는 브롬 또는 염소 원자임) 및 (iii) GPC M_n 이 약 2000 내지 약 30,000 의 범위 (바람직하게는 약 2000 내지 약 10,000 의 범위, 더욱 바람직하게는 약 3000 내지 약 7000 의 범위) 이면서 용매 중 용액의 형태인 음이온성 스티렌계 중합체로 이루어지는 성분의 동시 공급으로부터 연속적으로 형성된, 액상 반응 혼합물이 약 10 ℃ 이하 범위의 한 가지 이상의 온도에서 유지되는 상기 반응 구역을 연속적으로 통과 및 배출되도록 하여, 상기 이동의 적어도 일부분 동안 음이온성 스티렌계 중합체의 브롬화반응이 일어나도록 하는 것 (이때, 공급되는 성분들은 공급되는 알루미늄 할라이드의 양이 공급되는 음이온성 스티렌계 중합체 내 방향족 단량체 단위의 몰양을 기준으로 약 0.8 몰% 이하가 되도록 하고, 하기 C) 에서 언급되는 건조된 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체가 브롬 함량을 약 60 내지 약 71 중량% 범위, 바람직하게는 약 67 내지 약 69 중량% 의 범위로 갖도록 비율조절함);

[0068] B) 반응 구역으로부터 배출된 반응 혼합물 내의 촉매를 탈활성화시키고, 상기 반응 혼합물로부터 브로마이드 이온 및 촉매 잔류물을 세정제거하는 것 (바람직하게는, 반응 구역으로부터 배출된 직후 반응 혼합물 내에서 촉매를 연속적으로 탈활성화시키고, 반응 구역으로부터 배출된 반응 혼합물로부터 브로마이드 이온 및 촉매 잔류물

을 세정제거함);

[0069] C) 반응 혼합물로부터 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체 생성물을 회수하고, 상기 생성물을 건조하여, 건조된 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체가 브롬 함량을 약 60 내지 약 71 중량% 의 범위, 바람직하게는 약 67 내지 약 69 중량% 의 범위로 가지면서, 휘발성 브로모벤젠 함량은 약 600 ppm (wt/wt) 이하, 바람직하게는 약 300 ppm (wt/wt) 이하로 갖도록 하는 것.

[0070] 바람직하게는 상기 연속 공정에서의 동시 공급이, (i), (ii) 및 (iii) 의 각각을 별도로 및 개별적으로 반응 혼합물에 동시 공급하거나, 또는 (a) 성분 (i) 및 (ii) 의 예비형성 혼합물, 및 (b) 성분 (iii) 을 동시에 반응 혼합물에 별도로 동시 공급함으로써, 수행된다.

[0071] 본 발명의 또다른 연속 공정 구현예는 하기를 포함하는, 휘발성 브로모벤젠 함량이 감소된 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체의 제조 방법을 제공한다:

[0072] A) (i) 브롬화제 (바람직하게는 브롬), (ii) 알루미늄 할라이드 촉매 (여기서, 할라이드 원자는 브롬 또는 염소 원자임) 및 (iii) GPC Mn 이 약 2000 내지 약 30,000 의 범위 (바람직하게는 약 2000 내지 약 10,000 의 범위, 더욱 바람직하게는 약 3000 내지 약 7000 의 범위) 이면서 용매 중 슬러리 또는 용액 (바람직하게는 용매 중 용액) 의 형태인 음이온성 스티렌계 중합체로 이루어지는 성분의 동시 공급으로부터 연속적으로 형성된, 액상 반응 혼합물이 약 10 ℃ 이하 범위의 한 가지 이상의 온도에서 유지되는 상기 반응 구역을 연속적으로 통과 및 배출되도록 하여, 상기 이동의 적어도 일부분 동안 음이온성 스티렌계 중합체의 브롬화반응이 일어나도록 하는 것 (이때, (i), (ii) 및 (iii) 의 상기 공급들은 둘 이상의 별도 공급 스트림으로 있고, (ii) 는, (i), (ii) 및 (iii) 중 둘 이상의 별도 공급이 반응 혼합물에 직접 들어가고/가거나 공급 장치로부터 나와 반응기 내 반응 혼합물의 더 큰 몸체로 들어가기 5 초 이하 전, 바람직하게는 2 초 이하 전에 통합 (예를 들어, 프로브, 주입기 또는 노즐과 같은 공급 장치 내에서 통합됨, 이는 통합된 공급물을 반응 혼합물에 주입함) 될 때까지, (i) 및 (iii) 중 하나 이상과 별도로 유지하고, 이때, 배합되는 성분들은 공급되는 알루미늄 할라이드의 양이 공급되는 음이온성 스티렌계 중합체 내 방향족 단량체 단위의 몰양을 기준으로 약 0.8 몰% 이하가 되도록 하고, 하기 C) 에서 언급되는 건조된 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체가 브롬 함량을 약 60 내지 약 71 중량% 범위, 바람직하게는 약 67 내지 약 69 중량% 의 범위로 갖도록 비율조절함);

[0073] B) 반응 구역으로부터 배출된 반응 혼합물 내의 촉매를 탈활성화시키고, 상기 반응 혼합물로부터 브로마이드 이온 및 촉매 잔류물을 세정제거하는 것 (바람직하게는, 반응 구역으로부터 배출된 직후 반응 혼합물 내에서 촉매를 연속적으로 탈활성화시키고, 반응 구역으로부터 배출된 반응 혼합물로부터 브로마이드 이온 및 촉매 잔류물을 세정제거함); 및

[0074] C) 반응 혼합물로부터 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체 생성물을 회수하고, 상기 생성물을 건조하여, 건조된 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체가 브롬 함량을 약 60 내지 약 71 중량% 의 범위 (바람직하게는 약 67 내지 약 69 중량% 의 범위) 로 가지면서, 휘발성 브로모벤젠 함량은 약 600 ppm (wt/wt) 이하 (바람직하게는 약 300 ppm (wt/wt) 이하) 로 갖도록 하는 것.

[0075] 이러한 연속 공정을 수행함에 있어서, 바람직하게는 A) 에서 연속적으로 형성된 반응 혼합물은 주로 또는 전체적으로 액체 혼합물로 이루어지고, 바람직하게는 브롬화제가 브롬이며, 바람직하게는 액체 반응 혼합물이 연속적으로 형성되는 영역 (confine) 내로 상기 브롬이 연속적으로 공급된다. "영역" 이라는 용어는, 액체 반응 혼합물 외부로의 공급과 구별되는, 액체 반응 혼합물의 몸체 내를 의미한다. 상기 영역 내로의 공급은, 반응기 내 액체 반응 혼합물의 몸체 내로 뻗은 주입기, 노즐 또는 공급 프로브를 사용하여 달성할 수 있다. 교반 포트형 반응 용기에서의 배치/반-배치 작업에서는, 각각의 주입기, 노즐 또는 공급 프로브로부터 나오는 공급물을 교반 블레이드의 주변에 매우 근접하게 위치시켜, 반응 구역에서 형성되는 액체 반응 혼합물의 몸체 내로 반응물을 빠르게 분산시키고, 어떠한 온도 구배도 최소화시키는 것이 바람직하다.

[0076] 연속 작업 방식에서, 성분 (i), (ii) 및 (iii) 로부터 A) 에서 형성되는 반응 혼합물은 다양한 방식으로 형성될 수 있다. 예를 들어, (i), (ii) 및 (iii) 중 둘 이상의 별도의 연속 공급 (어떠한 공급도 상기한 바와 같이 (i), (ii) 및 (iii) 의 셋 모두로부터 형성되지 않음) 을 이용하여 브롬화 반응 혼합물을 형성할 수 있다. 또한, (i), (ii) 및 (iii) 중 하나 이상에 대한 반응 구역으로의 복수의 공급 주입구가 존재할 수 있다. 얼마나 많은 공급 주입구가 사용되고 공급이 어떠한 방식으로 수행되는지 관계없이, 상기 공급은 실질적으로 동시이어야 한다 (상기 공급이 시차를 두고 개시될 수 있을 때 처음 개시 때는 제외). 상기 작업에 실질적인 불균형을 초래하지 않는 약간의 공급 중단은 허용될 수 있으나, 가능하면 이를 피하거나 또는 적어도 최소화하여

정상 상태 작업을 달성할 수 있도록 하여야 한다. 상기 공급 모두가 연속 공급인 것이 바람직하나, 개별 맥동 사이에 균일한 짧은 시간 간격을 갖는 하나 이상의 맥동 공급을 사용하여 작업할 수 있는 것으로 생각된다.

A) 에서 공급을 수행하는 상기 방식의 각각에 있어서, 필요한 경우, A) 에서의 또다른 공급 스트림으로서, 분리된, 연속 또는 불연속 동시 용매 공급을 이용할 수 있다. 배치/반-배치 방식 작업의 경우에서와 같이, 개별 브롬 공급(들) 또는 브롬 함유 공급 혼합물(들)/용액(들)이 반응 구역에서 형성되는 액체 반응 혼합물의 영역 내로 직접 공급되어, 액체 반응 혼합물이 형성될 때 브롬이 상기 반응 혼합물 내로 빠르게 분산되도록 하는 것이 바람직하다. 따라서, 반응 구역에 난류 구역을 제공하여, 여기에서, 개별 브롬 공급물(들) 또는 브롬 함유 공급 혼합물(들)/용액(들)을 반응 구역에서 형성되는 난류 반응 혼합물의 몸체 내로 주입할 수 있다.

[0077] 본 발명의 연속 공정을 수행함에 있어서, 반응 구역에서 이동하는 내용물의 부피가 실질적으로 일정하게 유지되도록, 성분 (i), (ii) 및 (iii) 의 반응 구역으로의 공급 속도에 대하여, 반응 혼합물이 A) 의 반응 구역으로부터 배출되는 속도를 제공, 유지 및/또는 조절하는 것이 바람직하다. 즉, 반응 구역에 연속적으로 공급하고 반응 구역으로부터 연속적으로 흐르게 하는 것이 통상적으로 바람직한데, 이는 이렇게 함으로써 본질적으로 일정한 부피를 반응 구역에서 유지하기가 쉽기 때문이다. 그러나, 반응 구역 내의 반응 혼합물 부피를 실질적으로 일정하게 유지함과 동시에, 반응 구역으로의 맥동 공급 또는 반응 구역으로부터 배출되는 하나 이상의 맥동 스트림을 이용하는 것이 가능하다.

[0078] 본 발명의 공정은 임의의 적절한 압력에서 수행될 수 있다. 바람직하게는 공정이 약 60 psig 이하의 압력에서, 더욱 바람직하게는 폐쇄된 브롬화 반응 시스템 내 자동 압력 하에서 수행된다.

[0079] 생성물 워크업 및 건조

[0080] 본 발명의 실행에 있어서, 생성물 워크업은 촉매를 탈활성화시키고, 브로마이드 이온 및 촉매 잔류물을 세정제거하는 것을 포함한다 (바람직하게는 수성 켄칭 매질을 이용하거나 또는 수성 켄칭 매질 내에서 반응 혼합물을 켄칭시키는 것에 의함). 임의의 잔류 브롬이 촉매의 탈활성화 이전의 반응 혼합물에 남아있는 경우, 수성 켄칭 매질은 환원제, 예컨대 나트륨 술파이트를 함유하여, 브롬을 브로마이드 이온으로 전환시켜야 하며, 이는 이후 켄칭 작업에 의해 수성상에서 세정 제거하며, 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체 생성물을 회수하고, 세정된 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체 생성물을 건조시킨다. 생성물 회수 및 세정은 단일 단위 작업으로서 수행할 수 있다.

[0081] 배치 작업의 B) 에서의 촉매의 탈활성화는 통상적으로 켄칭 조성물을 이용하여 전체 반응 혼합물을 켄칭함으로써 수행한다. 연속 공정의 B) 에서의 촉매의 탈활성화는 통상적으로, 반응 혼합물이 반응 구역에서 배출될 때 또는 그 후에, 켄칭 조성물을 사용하여 반응 구역에서 배출되는 반응 혼합물을 켄칭시켜 수행한다. 어떠한 경우에든, 켄칭 조성물은 통상적으로 액체 상태의 물을 포함한다. 연속 작업에서, 켄칭 단계는 연속적으로 또는 불연속적으로 수행될 수 있다. 불연속적 켄칭은, 반응 혼합물이 반응 구역에서 배출될 때 이를 짧은 시간 동안 수집하고, 이어서 켄칭 조성물 내에서 또는 이를 사용하여 상기 양을 신속히 켄칭시키는 것을 포함한다. 연속 켄칭은 반응 혼합물이 반응 구역으로부터 연속적으로 배출될 때 켄칭 조성물 내에서 또는 이를 사용하여 상기 반응 혼합물을 켄칭시키는 것을 포함한다.

[0082] 수성 켄칭 조성물의 구성은 상당히 다양할 수 있다. 그러나, 통상적으로, 켄칭 조성물은 적어도 액체 상태의 물을 포함한다. 한 가지 이상의 적절한 염의 수용액을 또한 켄칭 조성물로 사용할 수 있다. 켄칭 조성물을 형성하는데 사용될 수 있는 염의 비-제한적 예에는 나트륨 술파이트, 나트륨 비술파이트 및 나트륨 보로히드라이드가 포함된다. 켄칭 조성물의 온도 또한 다양할 수 있으나, 통상적으로는 0 내지 30 ℃ 범위이다.

수(水) 중 한 가지 이상의 적절한 염으로 이루어진 켄칭 조성물의 농도 또한 다양할 수 있다. 실제적 실행에 있어서, 일부 잔류 브롬이 브롬화 반응 구역으로부터의 제거 후에도 반응 혼합물 내 존재하는 경우, 수(水) 중 나트륨 술파이트 1 % 내지 10 % 용액을 이용하면, 브롬을 브로마이드 이온 (이는 이후 수성상에서 제거함) 으로 환원시키는 켄칭 조성물로 이용하기에 편리하다는 것을 발견하였다. 그러나, 다른 농도를 이용할 수 있다. 바람직하게는, 켄칭 액체가 오직 물로 이루어진다.

[0083] 켄칭 후의 생성물 회수 및 워크업은, 켄칭된 반응 질량을 정치시켜 유기상 (용질로서 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체 생성물을 함유함) 및 수성상을 포함하는 2-상 반응 질량을 수득하는 것에 의해 수행할 수 있다. 수성상은 디켄팅되며, 남은 유기상에서 이의 용매 성분이 제거된다. 이러한 제거는 유기상을 끓는 물에 펌핑함으로써 달성하는 것이 가장 편리하다. 용매가 플레시 제거됨에 따라, 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체 생성물이 침전을 형성한다. 침전은 임의의 액체-고체 분리 기술, 예를 들어, 여과, 원심분리 등에 의해 회수될 수 있다. 이후 회수된 침전된 세정된 생성물을, 통상적으로 약 110 ℃ 내지 약 150 ℃ 범위의 온도에

서 건조한다.

[0084] 원하는 경우, HBr 을 함유하는 켄칭 작업으로부터의 수성상을 금속계 염기, 예컨대 나트륨 히드록사이드, 칼륨 히드록사이드, 마그네슘 히드록사이드 또는 칼슘 히드록사이드로 처리하여 상응하는 금속계 브로마이드 염을 생성시킬 수 있다. 바람직하게는, 켄칭 작업으로부터의 수성상이 미량의 용매 제거를 위해 연속 또는 배치 작업에서 증기로 제거됨으로써, 이용 또는 판매에 적절한 수성 브롬화수소산 용액을 제공할 수 있다.

[0085] 상기 방식으로 적절히 수행될 때, 본 발명의 공정에 의해 제조된 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체는 약 600 ppm (wt/wt) 이하, 바람직하게는 약 300 ppm (wt/wt) 이하의 브로모벤젠 불순물을 함유할 것이다.

[0086] 반응 구역으로의 공급물로 사용되는 성분

[0087] 배치/반-배치식 작업 및 연속 방식의 작업 모두에서, 다양한 물질이 성분 (i), (ii) 및 (iii) 으로 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 모든 작업 방식에서, 브롬화제로서 브롬 원소를 사용하는 것이 바람직하다. 브롬은 고순도이어야 한다. 필요하거나 바람직한 경우 그리고 그때 브롬을 정제하는 방법은 본 문헌 초기에 인용된 공유 특허 중 다수에 기재되어 있다. 그러나, 본 발명을 실행함에 있어서 다른 브롬화제를 사용할 수 있다. 사용될 수 있는 공지된 브롬화는 브롬 클로라이드, N-브로모숙신이미드, 1,3-디브로모히단토인 및 피리디늄 트리브로마이드이다.

[0088] 본 발명의 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체를 형성하기 위해 브롬화하는 음이온성 스티렌계 중합체는 스티렌의 동종중합체 또는 스티렌과 다른 비닐 방향족 단량체의 공중합체이다. 음이온성 스티렌계 중합체를 형성할 수 있는 적절한 비닐 방향족 단량체에는 하기 화학식을 갖는 것이 포함된다:

[0089] $H_2C=CR-Ar$

[0090] [식 중, R 은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4 의 알킬기이고, Ar 은 탄소수 6 내지 10 의 방향족 기 (알킬-고리 치환 방향족 기 포함) 임]. 음이온성 폴리스티렌 자체가 바람직한 스티렌계 중합체이다. 그러나, 다른 음이온성 스티렌계 중합체, 예컨대 50 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 80 중량% 이상의 스티렌 및/또는 *알파*-메틸스티렌으로부터 제조되고 나머지는 고리 치환된 스티렌계 단량체에서 유래되는 것을 사용할 수 있다. 따라서, 본 발명의 실행에 사용되는 "음이온성 스티렌계 중합체" 는 하나 이상의 스티렌계 단량체의 음이온 개시 중합에 의해 형성되고, 여기서 중합체 내 방향족 기의 50 % 이상, 바람직하게는 80 % 이상, 더욱 바람직하게는 본질적으로 100 % 가 하나 이상의 오르토 위치에 수소 원자를 가지고, 이러한 방향족 기의 고리계는 페닐기 및 알킬-치환된 페닐기의 조합으로 이루어지고, 이러한 모든 페닐기의 50 % 이상, 바람직하게는 80 % 이상, 더욱 바람직하게는 본질적으로 100 % 가 각 오르토 위치에 수소 원자를 갖는다. 본 발명의 스티렌계 중합체를 생성하는데 이용할 수 있는 적절한 단량체의 비-제한적 예는 스티렌, 알파-메틸스티렌, 오르토-메틸스티렌, 메타-메틸스티렌, 파라-메틸스티렌, 파라-에틸스티렌, 이소프로페닐톨루엔, 비닐나프탈렌, 이소프로페닐나프탈렌, 비닐비페닐, 비닐안트라센, 디메틸스티렌 및 tert-부틸스티렌이다. 분자 내에 융합되지 않은 벤젠 고리를 갖는 것들 (즉, 융합 고리 구조가 없는 것들) 이 바람직하다.

[0091] 즉, 본 발명에 사용되는 스티렌계 중합체는 통상적으로 음이온성 중합 과정에 의해 제조된 중합체이다. 음이온성 폴리스티렌의 우수한 제조 공정은 공유 미국 특허 번호 6,657,028 에 기재되어 있다.

[0092] 둘 이상의 음이온성 스티렌계 중합체의 블렌드 또는 혼합물을 또한 본 발명의 브롬화반응 공정을 사용하여 브롬화할 수 있다. 이러한 블렌드 또는 혼합물은 음이온-개시 중합에 의해 제조된 둘 이상의 상이한 음이온성 스티렌계 중합체로 이루어질 수 있다. 자유 라디칼-개시 중합으로 제조된 하나 이상의 스티렌계 중합체의 소량과, 음이온-개시 중합으로 제조된 하나 이상의 스티렌계 중합체의 다량으로 이루어지는 블렌드 또는 혼합물을 본 발명의 공정에 의해 브롬화되는 중합체 기질로서 또한 사용할 수 있으나, 이러한 블렌드 또는 혼합물의 이용은 바람직하지 않다.

[0093] 임의의 다양한 적절한 유기 용매를 스티렌계 중합체용 용매로서 사용할 수 있다. 따라서, 예를 들어, 디클로로메탄, 디브로모메탄, 브로모클로로메탄, 브로모트리클로로메탄, 클로로포름, 1,2-디브로모에탄, 1,1-디브로모에탄, 1-브로모-2-클로로에탄, 1,2-디클로로에탄, 1,1,2-트리브로모에탄, 1,1,2,2-테트라브로모에탄, 1,2-디브로모프로판, 1-브로모-3-클로로프로판, 1-브로모부탄, 2-브로모부탄, 2-브로모-2-메틸프로판, 1-브로모펜탄, 1,5-디브로모펜탄, 1-브로모-2-메틸부탄, 1-브로모헥산, 1-브로모헵탄, 브로모시클로헥산, 및 이의 액체 이성질체, 동족체 또는 유사체와 같은 물질을 사용할 수 있다. 둘 이상의 상기 화합물의 액체 혼합물이 사용될 수 있다. 바람직한 용매는 디클로로메탄, 디브로모메탄 및 1,2-디클로로에탄이다. 브로모클로로메탄이 특

히 바람직한 용매이다.

[0094] 음이온성 스티렌계 중합체의 중량 평균 분자량이 약 2000 내지 약 10,000 ppm 의 범위인 경우, 바람직하게는 사용된 음이온성 스티렌계 중합체 용액은 용매 1 킬로그램 당 250 내지 700 그램 범위의 스티렌계 중합체를 함유할 것이다. 음이온성 스티렌계 중합체가 보다 고분자량인 경우, 상기 중합체 용액의 증가된 점도를 보상하기 위해 상기 용액을 더욱 희석해야 한다.

[0095] 음이온성 스티렌계 중합체는 반응 혼합물의 형성에 이용되기 전에 용매에 미리 용해된다. 배치 또는 반-배치 작업 내 반응 구역은, 공급의 초기 단계에서 양호한 열 전달 및 효율적 혼합을 제공하기 위해, 반응 혼합물의 성분의 공급의 개시에 앞서 적절한 양의 유기 용매를 포함하고 있어야 한다. 작업의 연속 방식에서, 원하는 경우, 추가적 용매의 별도 스트림이 반응 구역 내 공급될 수 있다.

[0096] 반응 혼합물 형성에 사용되는 촉매는 하나 이상의 알루미늄 할라이드 촉매이고, 여기서 할로겐 원자는 브롬 또는 염소 원자이다. 반응 혼합물 형성에 매우 유용한 이러한 하나의 촉매는 알루미늄 트리브로마이드인데, 이는 디브로모메탄 및 브로모클로로메탄과 같은 할로겐화 탄화수소 용매 및 브롬에서의 그의 양호한 용해도 때문이다. 반응 혼합물 형성에 사용될 수 있는 브롬 원자(들) 및 염소 원자(들) 모두를 함유한 알루미늄 할라이드에는 알루미늄 브로마이드 디클로라이드 ($AlBrCl_2$, 등록번호 60284-44-8), 알루미늄 디브로마이드 클로라이드 ($AlBr_2Cl$, 등록번호 60284-43-7), 알루미늄 브로마이드 클로라이드 (Al_2Br_5Cl, 등록번호 380907-74-4) 및 디-μ-브로모테트라클로로디알루미늄 ($Al_2Br_2Cl_4$, 등록번호 162719-12-2) 와 같은 물질이 포함된다. 알루미늄 트리클로라이드가 또한 반응 혼합물로 공급되는 촉매로서 사용될 수 있다. 본 발명의 모든 구현예에서, 반응 혼합물에 공급되는 바람직한 촉매는 알루미늄 트리브로마이드이다.

[0097] 배치 또는 연속 브롬화반응에 적합한 촉매 용액은 고체 $AlCl_3$ (브롬에 용해되지 않는 물질) 과 가스 HBr 을 따뜻한 (40 ~ 50 ℃) 액체 브롬에서 배합시켜 용이하게 제조할 수 있다. 빠른 할로겐 교환을 통해 가용성 브로모알루미늄 할라이드 촉매 및 HCl 이 생성된다. (HCl 이 함께 존재하거나 존재하지 않는 상태에서) 이러한 유형의 촉매를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 이러한 유형의 촉매를 사용하는 것의 장점은 활성 브롬화 종 (브로모늄 이온, Br^+ 이라 여겨짐) 이 예비 형성되고, 이에 따라, 음이온성 스티렌계 중합체의 브롬화반응이 매우 빠르게 높은 선택도로 개시된다는 것이다.

[0098] 생성물 샘플링 및 브로모벤젠에 대한 분석 절차

[0099] 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체의 브로모벤젠 함량 측정에 다른 절차를 적용할 수도 있지만, 하기 생성물 샘플링 및 분석 절차를 이용하는 것이 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체가 본 발명의 휘발성 브로모벤젠 함량 요구 사항을 만족시키는지의 여부를 측정하는 것에 있어서의 용도로서 권장되는 절차이다. 상기 절차가, 예를 들어, 생성된 생성물의 모든 양에 대해 이용되는 것이 필요 사항은 아니다. 이 절차는 브로모벤젠의 측정이 필요하거나 또는 원해지는 경우에만 이용한다.

[0100] 생성물 샘플링 및 분석 절차는 다음과 같다:

[0101] 펜타브로모벤젠 및 헥사브로모벤젠은 양성자 NMR 스펙트럼에 의해 측정될 수 없지만, 다행히, 휘발성이 더 크면서 바람직하지 않은 냄새가 나는 디브로모, 트리브로모 및 테트라브로모 종이 이러한 절차의 이용에 의해 분석될 수 있다. Bruker DPX 400 MHZ 장치를 이용하여 카본 디술파이드/디클로로메탄-d_2 중 약 10 중량% 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체의 용액에 대해 양성자 NMR 스펙트럼을 얻었다 (32 스캔 및 5 초 맥동 지연). 분석에 앞서 트리플루오로아세트산 (1 방울) 을 NMR 튜브 내 각각의 용액에 용해시켰다. CD_2Cl_2 피크 (삼중항) 를 5.3 ppm 으로 설정하고, 스펙트럼으로부터 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체의 방향족 양성자로부터의 기여를 제거하는 기준선 보정 후, 하기 시그널을 적분한다:

[0102] 1,2,4,5-테트라브로모벤젠에 대한 8.1 ppm 근처의 단일항

[0103] 1,2,4-트리브로모벤젠에 대한 7.8 ppm 근처의 이중항

[0104] 1,4-디브로모벤젠에 대한 7.5 ppm 근처의 단일항

[0105] 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체 지방족 영역의 적분 (0.4 내지 3.5 ppm) 및 방향족 영역 (5.6 내지 8.2 ppm) 이 또한 얻어진다. 이들 적분 및 관심 성분의 분자량을 이용하여, 각 성분의 양을 계산한다. 1,2,4,5-테트라브로모벤젠, 1,2,4-트리브로모벤젠 및 1,4-디브로모벤젠의 양의 합은 본 발명에서 사용되는 브롬화 음이

온성 스티렌계 중합체의 휘발성 브로모벤젠 함량을 한정한다.

[0106] 촉매의 비율조절

[0107] 최적의 결과를 얻기 위해, 사용된 음이온성 스티렌계 중합체에 대해 약 0.8 몰% 이하의 범위인 본 발명의 촉매(들) 의 비율을, 예를 들어, 촉매의 조성, 달성된 최적 결과, 및 사용된 음이온성 스티렌계 중합체의 구성 및 단량체 화학식량에 따라 다소 변화시킬 수 있다. 촉매로서 첨가된 $AlCl_3$ 과 단량체 화학식량이 104 달톤인 음이온성 폴리스티렌을 이용한 최근의 결과에 근거할 때, 브롬화되는 음이온성 폴리스티렌을 기준으로 약 0.6 내지 약 0.8 몰% 범위의 $AlCl_3$ 의 비율이 권장된다. 이와 관련하여, 하기 표 1 의 보다 완전한 데이터로부터 추출된 표 A 의 데이터 (이 추출 데이터는 $AlBr_3$ 대 음이온성 폴리스티렌 (APS) 의 몰비의 효과에 중점을 둔 것임) 에 주목해야 한다. 비교적 간단한 실험실수준 브롬화반응 실험을 임의의 기타 상황에서 사용하여, 본 발명의 실행시 결과를 최적화할 수 있다.

[0108] [표 A]

[0109]

실시예	참조예 A	1	2	3
$AlBr_3$ (APS 를 기준으로 한 몰%)	1.42	0.72	0.47	0.35
형성된 브로모벤젠, ppm (NMR 측정)				
1,4-디브로모벤젠	90	4	20	19
1,2,4-트리브로모벤젠	320	0	90	0
1,2,4,5-테트라브로모벤젠	870	250	120	0

[0110] 표 A 에 도시된 바와 같이 본 발명에 따른 낮은 촉매 로딩에서 얻어진 브롬화 APS 생성물에서 특히 총 디브로모-, 트리브로모- 및 테트라브로모-벤젠 함량의 대폭 감소 (1280 ppm 으로부터 ca.250 ppm 이하까지) 가 주목된다. 하기 표 1 에 보고된 작업은, 실시예 2 의 APS 의 연속 브롬화반응에 대한 $AlBr_3$ 촉매 수준을 이용할 때, CSTR (연속 교반 탱크 반응기) 를 이용하여 (평균 체류 시간 8 분, 약 1 ℃ 의 온도), 높은 브롬화반응 (ca. 68 중량%) 을 달성하는데 적절하다는 것을 추가로 보여준다. 또한 하기 표 1 에 제공된 더욱 완전한 데이터에 보여지는 바와 같이, $AlBr_3$ 수준이 실시예 3 의 수준으로 감소될 때, 브롬화반응은 ca. 61 중량% 으로 제한되지만, 브로모벤젠 형성은 거의 없어지고 (19 ppm), 생성물 열안정성은 높게 된다. 즉, 이러한 결과는, 적절히 감소된 촉매 수준을 이용하는 것과, 연속 브롬화반응을 조합했을 때, 비용 절감 및 품질 향상 (브로모벤젠 불순물의 형성이 상당히 감소됨에 기인함) 의 기회가 제공된다는 것을 보여주고 있다.

[0111] 브로모벤젠 형성의 감소는 알루미늄 할라이드 촉매 수준이 감소될 때 APS 의 배치 브롬화반응에서도 볼 수 있다. 실시예 4 는 참조예 B 에서와 같이 약 절반 수준의 $AlCl_3$ 을 사용했고, 생성물은 약 절반 양의 브로모벤젠 불순물을 가졌다 (표 2 참조). 브로모벤젠의 더 큰 감소가 실시예 5 (여기서, 촉매 ($AlBr_3$) 는 브롬 공급 스트림에 용해되어 반응에 공급되었음) 의 생성물에서 관찰되었다 배치 반응으로의 촉매의 이러한 계량 도입은, 유사한 연속 반응 (실시예 1) 과 비교할 때, 동일한 수준의 브로모벤젠 형성을 야기했다.

[0112] 본 발명의 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체

[0113] 본 발명의 공정 기술을 이용하여 신규 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체를 제조할 수 있다. 브로모벤젠 함량의 감소 (약 600 ppm 이하, 바람직하게는 약 300 ppm 이하) 에 더하여, 본 발명의 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체는 다른 바람직한 특징 및 특성을 갖는다. 예를 들어, 약 60 내지 약 71 중량% 범위의 브롬 함량 및 낮은 브로모벤젠 함량에 더하여, 본 발명의 신규 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체는 매우 바람직한 열 특성 및 색 특징을 갖는다. 이들 중합체는 또한 높은 용융 흐름 지수를 가질 수 있다. 본 발명의 바람직한 신규 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체에서는 또한 오르토-치환된 브롬 원자를 갖는 방향족 고리의 백분율이 감소된다. 본 발명의 더욱 바람직한 신규 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체는 또한 (A) 320 ℃ 열안정성 시험에서의 열안정성 결과가 HBr 300 ppm 이하 (더욱 바람직하게는 HBr 200 ppm 이하, 더더욱 바람직하게는 HBr 125 ppm 이하) 이거나, 또는 (B) Hunter 시험에 의한 열 △E 색도가 15 이하 (더욱 바람직하게는 12 이하) 이다. 본 발명의 더더욱 바람직한 신규 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체는 또한 상기 (A) 및 (B) 특성 모두를 갖는

다.

[0114] 바람직하게는, 본 발명의 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체의 GPC 중량 평균 분자량이 약 10,000 내지 약 30,000 의 범위이고, 더욱 바람직하게는 약 10,000 내지 약 20,000 의 범위이다.

[0115] 본 발명의 특히 바람직한 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체 및 특히 본 발명의 브롬화 음이온성 폴리스티렌은 브롬 함량이 약 60 내지 약 71 중량% 의 범위이고, 브로모벤젠 함량이 약 600 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 약 300 ppm 이하이고, 추가적으로 하기 특성 1) 및 2) 중 하나 이상을 가지며, 임의로는, 하기 3) 및 4) 중 적어도 하나 또는 둘 다를 갖는다:

[0116] 1) 열 △E 색도가 15 이하임;

[0117] 2) 320 ℃ 열안정성 시험에서의 열안정성 결과 HBr 이 125 ppm 이하임;

[0118] 3) GPC 수평균 분자량이 약 10,000 내지 약 15,000 의 범위이고, 다분산도가 약 1.25 이하임;

[0119] 4) 초기 △E 가 5 이하이고, 더더욱 바람직하게는 3 이하임.

[0120] 상기 1), 2), 3) 및 4) 의 추가적 특징 중 임의의 세 가지 또는 네 가지 모두를 갖는 본 발명의 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체, 특히 본 발명의 브롬화 음이온성 폴리스티렌이 더욱 바람직하다.

[0121] 본 발명의 모든 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체 중, 브롬화 음이온성 폴리스티렌 중합체가 더욱 바람직하다.

[0122] 도면 참조

[0123] 이제, 본 발명의 공정의 실행에서 전형적으로 바람직한 시스템을 도식적으로 설명하고 있는 도면의 형상을 설명한다. 이러한 도는 도시된 시스템을 설명하기 위한 것으로 본 발명을 제한하려는 의도를 갖지 않는다.

[0124] 도 1 (비례척이 아님) 은, 미리 형성된 혼합 공급으로서의 브롬화제 및 알루미늄 할라이드 촉매의 혼합물, 및 다른 공급으로서의 용매 중 음이온성 스티렌계 중합체의 용액의 공급에 적용되는 전형적 공급 시스템을 도식적으로 묘사한다. 묘사된 형태에서, 공급 시스템 (10) 은 플루오로중합체로 만들어진 근본적 환상 혼합 및 주입 장치로서, 지지를 위해 내부가 유리-라이닝된 딥 튜브 (12) 로 하우징되었다. 딥 튜브 (12) 는 전형적으로 외부 및 내부가 유리 코팅된 탄소강으로 만들어지고, 따라서, 공급물로부터 형성된 브롬화 반응 혼합물내로의 하향 침지에 적합하다. 도관 (14) 및 (16) 은 딥 튜브 (10) 의 내부에 배치되고, 이의 상당 부분의 길이를 따라 연장된다. 이의 하부 끝 부분에서, 도관 (14) 는 소직경 도관 (22) 으로 작아진다. 도관 (16) 은 이의 하부 부분 (25) 에서 플러그 (18) 의 내부로 들어가, 도관 (18) 의 끝 부분이 혼합 챔버 (20) (여기로, 도관 (22) 로부터의 흐름이 향함) 로 열린다. 플러그 (18) 은, 딥 튜브 (12) 의 내경에 비한 이의 외경의 크기에 의하거나, 또는 플러그 (18) 의 외부 주변에 배치되는 복수의 환상 실링 고리 (도시되지 않음) 를 이용하는 것에 의해 딥 튜브 (12) 의 내벽 내에서 단단히 고정된다. 따라서, 둘 중 어느 경우에도, 브롬화 반응 혼합물이 딥 튜브 (12) 의 내부 공간 (26) 내로 윗 방향으로 통과하는 것이 방지된다. 혼합 챔버 (20) 는 도관 (22) 및 (25) 의 공급을 위한 입구 개구부 및 배출 도관 (28) 으로 축방향 배치된 포트 개구부를 제외하고는 실링된 봉입체 (enclosure) 이다. 배출 도관 (28) 은 전형적으로 이의 상부 외부에서 빠져나가 혼합 챔버 (20) 의 최하부로 스크류 고정된다.

[0125] 작업에서, 브롬화제 및 알루미늄 할라이드 촉매의 미리 형성된 혼합물은 도관 (14) 및 (22) 를 통해 흐르고, 음이온성 스티렌계 중합체의 용액은 도관 (16) 및 (25) 를 통해 흐른다. 혼합 챔버 (20) 에서, 브롬화제 및 촉매가 하향 축 방향으로 이동하고, 음이온성 스티렌계 중합체 용액이 방사상의 내부 방향으로 이동한다. 따라서, 혼합 챔버 (20) 내에서 공급들이 수직으로 교차 및 침범한 후, 1 초 이하 내에, 결과 혼합물이 배출 도관 (28) 및 출구 오리피스 (30) 를 통해 브롬화 반응 혼합물로 보내진다.

[0126] 전형적으로 도관 (14) 및 (16) 은 3/4-인치 O.D. 플루오로중합체 배관, 예컨대 I.D. 5/8-인치의 Teflon® 중합체 배관으로 만들어진다. 도관 (22) 및 (25), 플러그 (18) 은 또한 전형적으로 플루오로중합체로 만들어진다. 도관 (22) 은 전형적으로 I.D. 가 0.466 인치이다. 도관 (25) 은 전형적으로 I.D. 가 0.3125 인치이다. 전형적으로 배출 도관 (28) 은 I.D. 가 0.375-인치이다. 도 1 에 도시된 형태에서, 플러그 (18) 및 그 내부의 배출 포트 (28) 는 딥 튜브 (12) 의 최하부 림 아래로 약 1/4 인치 연장된다. 도 1 의 도식적으로 묘사된 공급 시스템의 치수는, 예를 들어, 작업의 규모에 따라 변할 수 있다.

[0127] GPC 수평균 분자량이 3500 인 음이온성 폴리스티렌의 10% 용액에 대한 공급속도가 1714 킬로그램/시간이고, 0.44 중량% 의 $AlBr_3$ 을 함유하는 브롬의 공급속도가 712 kg/시간인 전형적 공장 규모의 작업에서, 혼합 챔버

(20) 를 형성하는 혼합물의 체류 시간은 약 10^{-4} 초이다.

[0128] 도 2 의 흐름도는 본 발명에 따른 연속 공정의 수행을 위해 사용될 수 있는 시스템의 한 유형을 도식적으로 묘사하고 있다. 근본적으로 시스템은 루프형 반응기 (40), HBr 공생성물을 포함하는 반응 혼합물을 반응기 (40) 를 통해 순환시키는 펌프 (42), 순환하는 반응 혼합물의 일부를 반응기 (40) 로부터 받아 상기 내용물을 켄칭 용기 (도시하지 않음) 로 보내는 테이크-오프 라인 (44), 주입기 (43) 및 주입기 (45) 로 이루어지는 이중 주입 시스템, 간접 열교환기 (46) 및 스타틱 혼합기 (48) 로 이루어진다. 묘사된 형태에서, 열교환기 (46) 는 주입기 (43) 및 (45) 로부터의 상류 및 펌프 (42) 로부터의 하류에 배치되어, 펌프 (42) 작용에 의해 발생된 열뿐 아니라 발열 브롬화 반응으로부터의 열을 제거한다. 필요한 경우, 열교환기 (46) 는 반응기 (40) 에 대해 임의의 다른 적절한 위치에 배치될 수 있다. 또한 하나 초과의 그러한 열교환기가 반응기 (40) 와 공동으로 적용되어 루프 주위의 하나 초과의 위치에서 열을 제거할 수 있다. 열교환기 (46) 에는 적절한 열흡수 액체, 예컨대 냉각수 및/또는 에틸렌 글리콜의 흐름이 제공된다.

[0129] 도시된 바와 같이, 주입기 (43) 및 (45) 는 축이 맞서있는 배열 (axial opposed alignment) 로 있다. 도 2 의 라인 그림에는 나타나있지 않지만, 주입기 (43) 및 (45) 의 오리피스가 서로에 대해 공간을 두고 떨어져 있어서, 이들 각 주입기로부터의 내용물이 서로에 대해 바로 향하도록, 그리고 반응기 (40) 를 통해 흐르는 반응 혼합물에 실질적으로 직각으로 보내진다. 이러한 배치는 주입기로부터 주입된 내용물 및 반응기를 통해 흐르는 반응 혼합물 사이에서 매우 빠른 접촉을 보장한다. 결국, 이는 브롬화 반응의 매우 빠른 개시를 보장해준다.

[0130] 도시된 바와 같은 테이크-오프 라인 (44) 은 순환하는 반응 혼합물의 일부를 반응기 (40) 로부터 연속적으로 제거한다. 테이크-오프 라인 (44) 의 내용물은 통상 켄칭 액체 (이는 촉매를 신속히 탈활성화시킴) 를 담고 있는 용기 (도시하지 않음) 으로 보내져서 상기 용기로 들어간다.

[0131] 주입기 (43) 는, 적절한 용매 내 음이온성 스티렌계 중합체의 용액을 받아 내보내는 반면, 주입기 (45) 는 브롬화제, 예컨대 브롬, 및 촉매, 예컨대 알루미늄 트리브로마이드의 혼합물을 받아서 내보낸다. 원하는 경우, 세 개의 주입기 (도시하지 않음, 하나는 음이온성 스티렌계 중합체 용액의 주입용이고, 또 하나는 브롬화제 (용매 또는 희석제 없이 또는 이와 함께) 주입용이고, 세번째는 촉매 (용매 또는 희석제 없이 또는 이와 함께) 주입용임) 를 반응기 (40) 주위에 배치하여, 주입된 스트림 셋 사이의 접촉이 신속히 일어남으로써, 스티렌계 중합체의 브롬화반응이 신속이 개시되도록 할 수 있다. 이러한 3-주입기 시스템에서 세 주입기는 서로에 대해 임의의 위치에 있을 수 있는데, 단 주입기로부터 주입된 내용물이 빠르게, 바람직하게는 약 수 초 이내에 서로 접촉할 수 있어야 한다. 상기 세 주입기의 한 가지 배치에는, 세 주입기의 각 축이 동일 평면에 있으면서 약 120° 간격으로 방사상으로 공간을 두도록 주입기들을 반응기 (40) 주위에 배치하는 것이 포함된다.

[0132] 도 2 의 시스템은 전형적으로 45 psig 정도의 압력에서 작업된다. 플루오로중합체로 만들어진 더 큰 직경 관형 압력 완화 드럼 (47) 이 반응기 (40) 의 루프에서 직립 자세로 배치되어, 예를 들어 펌프 (42) 및 스타틱 혼합기 (48) (도시됨) 의 로커스로부터 아래로 흘러 반응 혼합물의 흐름이 드럼 (47) 의 상부 끝으로 들어가 하부 끝으로 통과한다. 드럼 (47) 은 입구 및 이의 말단에서의 출구 포트 (반응 혼합물의 유입 및 유출용) 및 이의 상단 근처의 측면 포트를 제외하고는 닫혀 있어서, 반응 혼합물에 포집된 수소 브로마이드 가스 (HBr) 가 드럼 내 압력 강하에 기인하여 반응 혼합물로부터 빠져나가 측면 포트를 통해 퍼징 라인 (49) (라인 (49) 를 통해 드럼 (47) 으로부터 빠져나가는 가스 스트림으로부터 HBr 을 흡수하는 액체를 담고 있는 스크러버 (도시하지 않음) 로 인도함) 으로 배출될 수 있게 한다.

[0133] 도 3 에 도식적으로 묘사된 본 발명의 바람직한 특징은, 예상과 달리, 도 2 에 도식적으로 설명한 바와 같은 루프형 반응 시스템으로부터 HBr 을 퍼징할 필요가 없다는 것을 발견했다. 도 3 에 도시된 시스템은 드럼 (47) 및 퍼징 라인 (49) 이 없다는 것을 제외하고는, 도 2 의 시스템과 동일하다. 약 20 내지 약 60 psig 의 정도, 바람직하게는 약 45 psig 의 상승된 압력에서 도 3 의 시스템을 작동시킬 때, 형성된 HBr 공생성물의 전부는 액체 반응 혼합물에 보유될 수 있다. 이는 전체 시스템에서 별도의 HBr 스크러버에 대한 필요를 없애줄 뿐 아니라 또한 HBr 에서의 모든 브롬값이 반응 혼합물의 수성 켄칭으로부터 회수될 수 있어서, 상기 브롬값의 회수를 단순화시키고, 이의 비용을 절감시키는 장점을 갖는다.

[0134] 또한, 보유된 HBr 이 반응 혼합물의 점도를 감소시키는 것으로 관찰되었다. 이러한 점도의 감소는 브롬화반응 공정에서 더 적은 양의 용매를 이용하며 작업하는 것을 가능하게 하고, 또는 동일한 수준의 용매를 이용할 때에는 적당히 더 높은 분자량을 갖는 음이온성 스티렌계 중합체를 이용하는 것을 가능하게 한다.

[0135] 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체의 용도

[0136] 본 발명의 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체는 다양한 중합체성 물질, 예컨대 열가소성 및 열경화성 중합체성 물질 및 수지용 난연제로서 사용될 수 있다. 본 발명에 따라 난연화될 수 있는 중합체의 중량 평균 분자량은 저분자량 중합체로부터 고분자량 중합체까지 매우 다양할 수 있다. 본 발명의 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체를 이용해 난연화할 수 있는 다양한 열가소성 또는 열경화성 중합체의 제조 방법은 당업자에게 알려져 있다. 이러한 문제에 친숙하지 않을 수 있는 기타의 사람들은 상기 주제가 기재된 광범위한 문헌을 참조하여야 한다.

[0137] 바람직하게는, 본 발명의 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체가 다양한 열가소성 중합체용 부가적 난연제로서 사용된다. 즉, 본 발명의 구현예에는 하나 이상의 열가소성 중합체, 및 하나 이상의 본 발명의 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체의 난연량을 포함하는 난연 조성물이 포함된다.

[0138] 본 발명의 추가 구현예에 따라 본 발명의 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체와 블렌딩될 수 있는 특정 열가소성 물질에는 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리시클로헥실렌 디메틸렌 테레프탈레이트, 폴리트리메틸렌 테레프탈레이트, 이들 중 둘 이상의 블렌드 또는 혼합물, 및 특히 유리 섬유과 같은 강화성 충전제로 충전 또는 강화되는 경우, 유사한 공중합성 열가소성 폴리에스테르가 포함된다. 바람직한 열가소성 폴리에스테르는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트이다. 폴리아미드 열가소성 물질, 예컨대 폴리아미드 6, 폴리아미드 6,6, 폴리아미드 12 등이, 또다시 바람직하게는 유리로 충전되는 경우, 유사한 방식으로 또한 효과적으로 난연화될 수 있다. 본 발명의 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체를 첨가하여 효과적으로 난연화할 수 있는 다른 열가소성 중합체에는 비제한적으로 스티렌계 중합체, 고충격 폴리스티렌, 결정 폴리스티렌, 폴리올레핀, ABS, MABS, SAN, 방향족 폴리카르보네이트, 폴리페닐렌 에테르, 및 중합체 블렌드, 예컨대 방향족 폴리카르보네이트-ABS 블렌드, 폴리페닐렌 에테르-폴리스티렌 블렌드 및 유사 물질이 포함된다.

본 발명의 하나 이상의 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체를 사용하여 효과적으로 난연화할 수 있는 열가소성 중합체의 하나의 군은 (1) 열가소성 스티렌계 중합체, (2) 열가소성 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 중합체, (3) 열가소성 폴리에스테르 또는 (4) 열가소성 폴리아미드이다. 통상의 첨가제, 예컨대 난연 상승제, 산화방지제, UV 안정화제, 안료, 충격 개질제, 충전제, 산 스캐빈져, 발포제 등이 적절한 경우 제형물에 포함될 수 있다. 본 발명의 바람직한 중합체 블렌드는 난연 상승제 또는 유리 섬유 충전제 또는 강화제를 함유하고, 가장 바람직하게는 상승제 및 강화 섬유 및/또는 충전제 모두를 함유한다.

[0139] 본 발명의 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체 난연제는 난연량으로 사용되고, 상기 난연량은 통상적으로 약 5 내지 약 25 중량% 범위이고, 상기 중량% 는 열가소성 중합체 제형물 또는 블렌드의 총 중량에 대한 것이다. 사용되는 경우, 강화 충전제, 예컨대 유리 섬유의 양은 통상적으로 최종 조성물의 총 중량에 대해 약 50 중량% 이하의 범위일 것이다. 사용되는 경우, 난연 상승제, 예컨대 삼산화안티몬, 오산화안티몬, 나트륨 안티모네이트, 칼륨 안티모네이트, 산화철, 붕산아연 또는 유사 상승제의 양은 일반적으로 최종 조성물의 총 중량에 대해 약 12 중량% 이하의 범위일 것이다. 상기 범위의 비율의 이탈은 처한 특정 환경 하에서 바람직하거나 또는 필요해 보이는 경우에는 언제나 허용될 수 있고, 이러한 이탈은 본 발명의 범주 및 계획 이내에 있다.

[0140] 기질 열가소성 중합체를 제외한 성분이 적절한 상대적 비율로 존재하나 소량의 기질 중합체에서 블랜딩되는 마스터배치 조성물이 또한 본 발명의 범주 내이다. 즉, 본 발명에는, 1:99 내지 70:30 범위의 중량비 (기질 중합체:브롬화 폴리스티렌) 로 본 발명의 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체 (바람직하게는 브롬화 음이온성 폴리스티렌) 과 블랜딩된 하나 이상의 열가소성 중합체, 예컨대 폴리알킬렌 테레프탈레이트 또는 나일론 중합체 또는 고충격 폴리스티렌을 포함하는 조성물이 포함된다. 이러한 마스터배치 블렌드는 충전제 또는 강화 섬유 및/또는 하나 이상의 난연 상승제, 예컨대 산화철, 붕산아연, 또는 바람직하게는 산화안티몬 상승제, 예컨대 삼산화안티몬, 오산화안티몬, 나트륨 안티모네이트 또는 칼륨 안티모네이트를 함유할 필요가 없으나 또한 함유할 수 있다. 사용될 수 있는 강화제 또는 충전제의 통상적인 예에는 저-알칼리 E-유리, 탄소 섬유, 칼륨 티타네이트 섬유, 유리구 또는 미소중공구 (microballoon), 위스커 (whisker), 탈크, 규회석, 카올린, 쵸크, 소성 카올린 및 유사 물질이 포함된다. 원하는 경우, 사이즈제 (sizing agent) 를 상기 강화제 또는 충전제와 함께 사용할 수 있다. 다수의 적절한 유리-충전 폴리알킬렌 테레프탈레이트 또는 나일론 성형 조성물이 시판중에 있고, 이는 본 발명 조성물의 제조에 이용될 수 있다.

[0141] 본 발명의 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체와 상승제로 이루어진 부가적 블렌드, 예컨대 75 중량부의 브롬화 음이온성 폴리스티렌 및 25 중량부의 상승제, 예컨대 삼산화안티몬, 오산화안티몬, 나트륨 안티모네이트, 칼륨 안티모네이트, 산화철, 붕산아연, 또는 유사 상승제의 블렌드가 또한 본 발명에 의해 제공된다.

통상적으로, 이러한 블렌드는 약 70 내지 약 98 중량부 범위의 브롬화 음이온성 폴리스티렌 및 약 30 내지 약 2 중량부의 상승제를 포함하고, 이 두 성분 전체는 100 중량부이다. 다른 적절한 첨가 성분의 적절한 양이 상기 부가적 블렌드에 또한 포함될 수 있다.

[0142] 다양한 공지 절차를 사용하여 본 발명의 상기 추가적 조성물을 구성하는 블렌드 또는 제형물을 제조할 수 있다. 예를 들어, 최종 블렌드에 혼입되는 폴리알킬렌 테레프탈레이트 중합체 또는 나일론 중합체 및 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체, 예컨대 브롬화 음이온성 폴리스티렌, 및 임의의 기타 성분 또는 구성 요소를 분말 형태로 함께 블랜딩시킨 후, 압출, 압축 또는 사출 성형으로 성형시킬 수 있다. 유사하게, 성분들을 밴버리 혼합기, 브라벤더 혼합기, 롤 밀, 혼련기 또는 기타 유사한 혼합 장치에서 함께 혼합하고, 이어서, 예컨대 사출 후 과립 또는 펠렛으로의 분쇄, 또는 기타 공지 방법에 의해 목적된 형태 또는 구성으로 형성할 수 있다.

[0143] 본 발명의 바람직한 열가소성 조성물은, 적어도 UL 94 V2 시험을 통과하는, 두께가 1.6 및 3.2 mm (1/16 및 1/8 인치 두께) 인 성형 시편을 형성할 수 있는 능력을 갖는다.

[0144] 분석 방법

[0145] 공지된 분석 방법을 본 발명 중합체의 특징을 검정하는데 사용하거나 또는 이를 위해 조정할 수 있다. 그러나, 일관성을 위해 다음 방법을 사용하여야 한다.

[0146] 전체 브롬 함량. 상기 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체가 용매, 예컨대 테트라히드로푸란 (THF) 에서 양호하거나 또는 적어도 만족스러운 용해도를 갖기 때문에, 상기 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체의 총 브롬 함량은 통상의 X-선 형광 기술을 사용하여 쉽게 측정된다. 분석되는 샘플은 희석 샘플, 즉 60 mL THF 중 0.1 ± 0.05 g 브롬화 폴리스티렌이다. XRF 분광계는 Phillips PW1480 Spectrometer 일 수 있다. THF 중 브로모벤젠의 표준화 용액을 교정 표준으로서 사용한다. 본원에 기재되고 실시예에 기록된 전체 브롬 값은 모두 XRF 분석 방법에 기초한다.

[0147] 헌터 솔루션 색도 시험. 본 발명의 브롬화 중합체의 색 속성을 측정하기 위하여, 입수가 용이한 용매, 예컨대 클로로벤젠에 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체가 용해되는 능력을 다시 이용한다. 사용된 분석 방법을 계속해서 설명한다. 5 g ± 0.1 g 의 브롬화 폴리스티렌을 50 mL 원심분리 튜브에 칭량한다. 상기 튜브에 45 g ± 0.1 g 의 클로로벤젠을 또한 첨가한다. 튜브를 닫고, 리스트 액션 진탕기 (wrist action shaker) 상에서 1 시간 동안 진탕시킨다. 1 시간 동안 진탕시킨 후, 용해되지 않은 고체에 대해 용액을 조사한다. 헤이즈가 존재하는 경우, 용액을 10 분 동안 4000 rpm 에서 원심분리시킨다. 용액이 여전히 투명하지 않은 경우, 추가로 10 분간 원심분리시킨다. 용액이 여전히 탁한 경우, 정확한 측정이 불가능하기 때문에 이를 폐기해야 한다. 그러나, 대부분 이 시간 동안 투명한 용액이 수득되는 경우, 이를 HunterLab ColorQuest Sphere Spectrocolorimeter 에서 시험한다. 20-mm 투과 길이를 갖는 투과 셀을 사용한다. 색상을 ΔE 로 기록하고, "L", "a" 및 "b" 에 대한 색도를 제공하도록 색차계를 "Delta E-lab" 으로 설정한다.

하기 식에 따라, 10 중량% 농도의 클로로벤젠 중 생성물 대 클로로벤젠에 대한 헌터 L, a 및 b 스케일을 사용하여 전체 색차 (ΔE) 로서 생성물 색상을 측정한다:

[0148] $$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$$

[0149] 320 ℃ 열 색상 (thermal color) 시험. 샘플의 열 색상을 측정하기 위해, 320 ℃ 열안정성 시험 기구를 사용한다. 샘플의 일부 2.50 ± 0.01 g 을 4 개의 새로운 깨끗한 20 x 150 mm 시험관의 각각에 넣는다. 네오프렌 스토퍼 및 Viton® 플루오로엘라스토머 배관으로 각각의 시험관을 질소 퍼징 라인에 연결하고, 시험관으로부터의 배출 가스는 수성 가성 세정기로 벤팅시킨다. 0.5 SCFH 로 일정하게 질소 퍼징시키면서, 시험관을 용융 염 배스 (salt bath) (51.3 % KNO_3/48.7 % $NaNO_3$) 에서 15 분간 320 ℃ 로 가열하고, 이어서 5 분간 상온으로 하였다. 이후, 각 시험관으로부터의 잔류물들을 배합하여, 용액 색 측정을 위한 충분한 샘플을 제공한다. 잔류물의 일부 5 g ± 0.1 g 을 45 g ± 0.1 g 의 클로로벤젠의 분획과 함께 50 mL 원심분리 튜브에 칭량해 담는다. 튜브를 닫고, 리스트 액션 진탕기 상에서 1 시간 동안 진탕시킨다. 1 시간 동안 진탕시킨 후, 용해되지 않은 고체에 대해 용액을 조사한다. 헤이즈가 존재하는 경우, 용액을 10 분 동안 4000 rpm 에서 원심분리시킨다. 용액이 여전히 투명하지 않은 경우, 추가로 10 분간 원심분리시킨다. 용액이 여전히 탁한 경우, 정확한 측정이 불가능하기 때문에 이를 폐기해야 한다. 그러나, 대부분 이 시간 동안 투명한 용액이 수득되는 경우, 이를 HunterLab ColorQuest Sphere Spectrocolorimeter 에서 시험한다. 20-mm 투과 길이를 갖는 투과 셀을 사용한다. 색상을 ΔE 로 기록하고, "L", "a" 및 "b" 에 대한 색도를 제공하도

록 색차계를 "Delta E-lab" 으로 설정한다. 하기 식에 따라, 10 중량% 농도의 클로로벤젠 중 생성물 대 클로로벤젠에 대한 헌터 L, a 및 b 스케일을 사용하여 전체 색차 (ΔE) 로서 생성물 색상을 측정한다:

[0150] $\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$

[0151] DSC 값. DSC 값을 TA Instruments DSC Model 2920 을 사용하여 수득하였다. 샘플을 질소 하에서 10 ℃/분으로 25 ℃ 에서 400 ℃ 로 가열하였다.

[0152] 열중량 분석. 열중량 분석 (TGA) 을 또한 사용하여 본 발명의 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체의 열적 거동을 시험한다. TGA 값은 TA Instruments Thermogravimetric Analyzer 를 사용하여 수득한다. 각 샘플을 50 ~ 60 mL/분의 질소 흐름 하에서 Pt 팬 상에서 10 ℃/분으로 25 ℃ 에서 약 600 ℃ 로 가열한다.

[0153] 320 ℃ 열 안정성 시험. 샘플의 열 안정성을 측정하고 부식 전위를 평가하기 위해, 320 ℃ 열 안정성 시험을 사용한다. 상기 시험 절차는, 온도를 300 ℃ 대신 320 ℃ 를 사용한 것을 제외하고는, 본질적으로 미국 특허 5,637,650 에 기재된 바와 같다. 이렇게 더 높은 온도를 사용한 이유는 본 발명의 중합체가 300 ℃ 에서 측정가능한 양의 HBr 을 포함하지 않기 때문이다. 따라서, 본 시험을 실행함에 있어서, 각 샘플을 2벌로 실험한다. 2.00 ± 0.01 g 샘플을 새로운 깨끗한 20 x 150 mm 시험관에 넣는다. 네오프렌 스토퍼 및 Viton® 플루오로엘라스토머 배관으로 시험관을 질소 퍼징선에 연결하고, 시험관으로부터 배출되는 가스가 각각 200 mL 의 0.1 N NaOH 및 5 방울의 페놀프탈레인을 포함하는 3 개의 250 mL 곁가지 필터 플라스크에서 표면 아래의 가스 분산 프릿 (frit) 을 연속적으로 통과하도록 한다. 0.5 SCFH 로 일정하게 질소 퍼징시키면서, 시험관을 용융 염 배스 (51.3 % KNO_3 /48.7 % $NaNO_3$) 에서 15 분간 320 ℃ 로 가열하고, 이어서 5 분간 상온으로 하였다. 이후, 샘플을 담고 있는 시험관을 깨끗한 건조 시험관으로 대체하고, 320 ℃ 염 배스 내의 빈 시험관과 함께 상기 장치를 추가로 10 분간 질소 퍼징시킨다. 시험관, 배관 및 가스 분산 튜브를 모두 탈이온수로 세정하고, 세정액을 상기 3 개의 수집 플라스크 내의 용액과 정량적으로 배합한다. 배합된 용액을 1:1 HNO_3 으로 산성화하고, 자동 전위차 적정기 (Metrohm 670, 716, 736 또는 균등물) 를 사용하여 0.01 N $AgNO_3$ 로 적정한다. 다음과 같이 ppm HBr, ppm HCl 및 ppm HBr 당량으로 결과를 계산한다:

[0154] ppm HBr = (EP 1)(N)(80912)/(샘플 중량)

[0155] ppm HCl = (EP 2 - EP 1)(N)(36461)/(샘플 중량)

[0156] ppm HBr 당량 = (EP 2)(N)(80912)/(샘플 중량)

[0157] [식 중, EP(x) = 종결점 x 에 도달하기 위해 사용된 $AgNO_3$ mL 이고; N = $AgNO_3$ 의 노르말 농도임]. 다음 분석 전에 상기 배관을 질소로 철저히 건조시킨다. 최초 샘플 전 매일, 3 개의 깨끗한 빈 시험관을 블랭크로서 실험하여, 상기 시스템에 잔류 수소 할라이드가 없음을 확인한다.

[0158] NMR 분석

[0159] 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체의 휘발성 브로모벤젠 함량을 측정하기 위해, Bruker DPX 400 MHZ 장치를 이용하여 카본 디술파이드/디클로로메탄-d_2 중 약 10 중량% 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체의 용액에 대해 양성자 NMR 스펙트럼을 얻었다 (32 스캔 및 5 초 맥동 지연). 분석에 앞서 트리플루오로아세트산 (1 방울) 을 NMR 튜브 내 각각의 용액에 용해시켰다. CD_2Cl_2 피크 (삼중항) 를 5.3 ppm 으로 설정하고, 스펙트럼으로부터 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체의 방향족 양성자로부터의 기여를 제거하는 기준선 보정 후, 하기 시그널을 적분한다:

[0160] 1,2,4,5-테트라브로모벤젠에 대한 8.1 ppm 근처의 단일항

[0161] 1,2,4-트리브로모벤젠에 대한 7.8 ppm 근처의 이중항

[0162] 1,4-디브로모벤젠에 대한 7.5 ppm 근처의 단일항

[0163] 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체 지방족 영역의 적분 (0.4 내지 3.5 ppm) 및 방향족 영역 (5.6 내지 8.2 ppm) 이 또한 얻어진다. 이들 적분 및 관심 성분의 분자량을 이용하여, 각 성분의 양을 계산한다. 1,2,4,5-테트라브로모벤젠, 1,2,4-트리브로모벤젠 및 1,4-디브로모벤젠의 양의 합은 본 발명에서 사용되는 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체의 휘발성 브로모벤젠 함량을 정의한다.

[0164] 중합체 상에서 방향족 고리의 오르토 브롬화반응의 정도를 측정하기 위해, 1,1,2,2,-테트라클로로에탄-d_2 중 약 20 중량% 브롬화 폴리스티렌 용액에 대해 120 ℃ 의 프로브 온도에서 Bruker DPX 400 MHz 장치를 사용하여 양성자 NMR 스펙트럼을 수득한다. 정규화 처리 및 기준선 보정 후, 넓은 피크의 면적이 3.8 내지 2.2 ppm 및 2.2 내지 0.9 ppm 으로 적분된다. 말단기 및 잔류 용매에 대한 보정 후 이러한 두 면적의 합은 중합체 반복 단위 당 3 개의 사슬 양성자를 나타낸다. 3.8 내지 2.2 ppm 의 면적은 메틴 사슬 양성자를 나타내며, 여기서 연합된 방향족 고리는 하나 이상의 오르토-브롬 원자를 갖는다. 오르토 고리 브롬화를 갖는 중합체 단위의 백분율은 이러한 적분으로부터 결정된다.

[0165] GPC 중량 평균 분자량

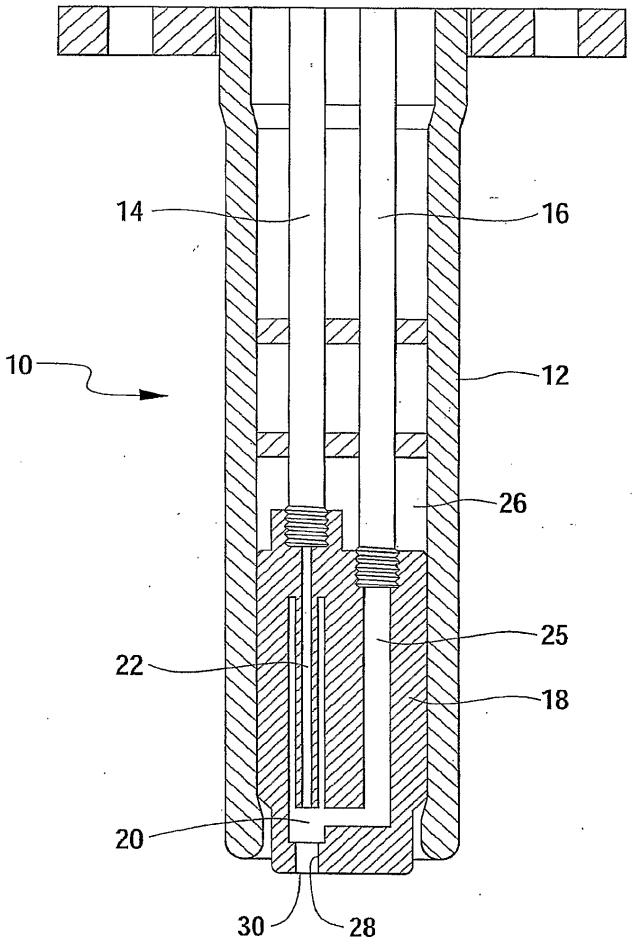
[0166] Mw 값은 Waters 모델 510 HPLC 펌프 및, 검출기로서, Waters Refractive Index Detector, Model 410 및 Precision Detector Light Scattering Detector, Model PD2000 을 사용하는 GPC 로부터 수득된다. 컬럼은 Waters, μStyragel, 500, 10,000 및 100,000 이다. 자동 샘플링기는 Shimadzu, Model Sil 9A 이다. 광산란 데이타의 정확도를 증명하기 위해 폴리스티렌 표준 (M_w = 185,000) 을 정기적으로 사용한다. 사용되는 용매는 테트라히드로푸란, HPLC 등급이다. 사용된 시험 절차는 0.015 ~ 0.020 g 의 샘플을 10 mL 의 THF 에 용해시키는 것을 포함한다. 상기 용액의 분취량을 여과하고, 50 $\mu\ell$ 를 컬럼에 주입한다. PD 2000 Light Scattering Detector 용 Precision Detector 에 설치된 소프트웨어를 사용하여 분리물을 분석한다.

[0167] 용융 흐름 지수 시험. 본 발명의 브롬화 음이온성 스티렌계 중합체의 용융 흐름 지수를 측정하기 위하여, ASTM 시험 방법 D1238-00 의 절차 및 장치를 사용한다. 220 ℃ 의 온도에서 및 2.16 kg 의 가압에서 압출 가소도계 (plastometer) 를 작동시킨다. 시험에 사용된 샘플은 시험할 중합체의 깨끗하고 순수한 샘플이다.

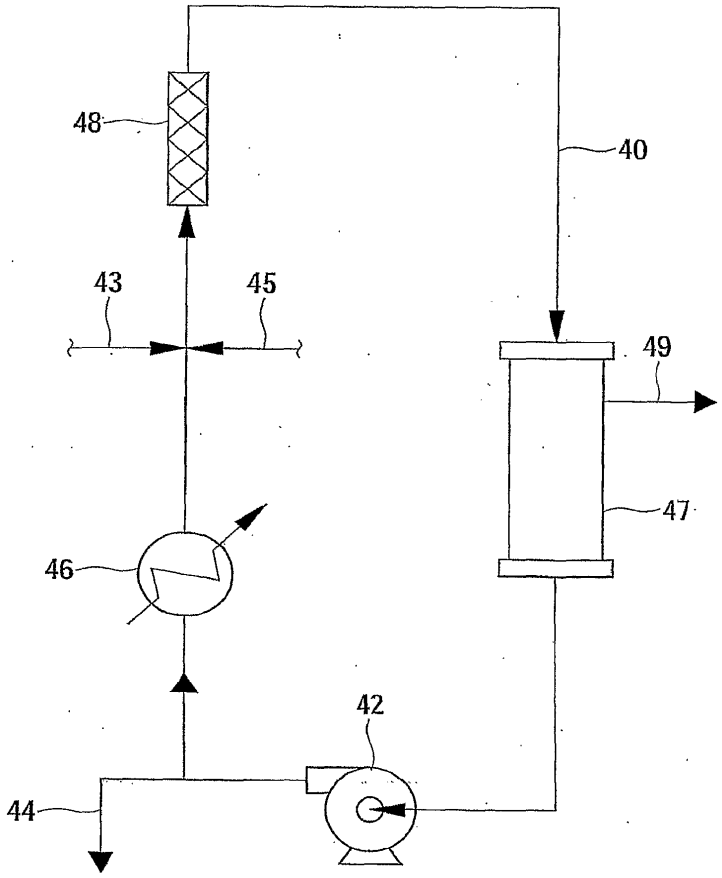
[0168] 본원에 사용되는 "APS" 는 음이온성 폴리스티렌을 나타내고, "BrAPS" 는 브롬화 음이온성 폴리스티렌을 나타낸다. 용어 "M_w" 는 중량 평균 분자량을 의미하고, 용어 "M_n" 은 수평균 분자량을 의미하며, 둘 다 상기한 바와 같은 GPC (광 산란 검출기) 에 의해 측정된다. 용어 "CSTR" 은 연속 교반 탱크 반응기를 의미한다. "BCM" 은 브로모클로로메탄을 나타낸다.

도면

도면1



도면2



도면3

