



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102257016 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 09

(21) 申请号 200980150882. 7

(22) 申请日 2009. 12. 07

(30) 优先权数据

61/139, 085 2008. 12. 19 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 06. 16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/067036 2009. 12. 07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/080286 EN 2010. 07. 15

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根

(72) 发明人 戴维·布鲁斯·戈尔曼

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 陈平

(51) Int. Cl.

C08F 8/20 (2006. 01)

C08C 19/12 (2006. 01)

C08C 19/14 (2006. 01)

C08F 8/18 (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 0565075 A1, 1993. 10. 13,

WO 2008021417 A3, 2008. 04. 10,

SU 1567568 A1, 1990. 05. 30,

WO 2008021418 A1, 2008. 02. 21,

CN 101305022 A, 2008. 11. 12,

审查员 谭磊

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

使用酯溶剂混合物溴化丁二烯聚合物的方法

(57) 摘要

使用一些三溴化季铵或三溴化季磷作为溴化剂溴化丁二烯共聚物。溴化在乙酸正丁酯和乙酸乙酯的混合物中的溶液中进行。溴化过程容易地在温和的条件下进行,并且制备出具有优异热稳定性的溴化产物。

1. 一种使用酯溶剂混合物溴化丁二烯聚合物的方法,所述方法包括:在足以将丁二烯聚合物中至少 85% 的非芳香碳-碳双键溴化的条件下,通过使至少一种溴化剂在乙酸正丁酯/乙酸乙酯溶剂混合物中的溶液与所述丁二烯聚合物接触,将所述丁二烯聚合物溴化,所述溴化剂是三溴化苯基三烷基铵、三溴化苄基三烷基铵、三溴化四烷基铵或三溴化季磷,所述丁二烯聚合物含有至少 10 重量%的聚合丁二烯,

其中所述溶剂混合物以 30 : 70 至 90 : 10 的重量比包含乙酸正丁酯和乙酸乙酯,起始丁二烯聚合物在所述溶剂混合物中的浓度为 1 至 50 重量%,并且相对于所述聚合物中的每摩尔的丁二烯单元,使用 0.5 至 5 摩尔的溴化剂。

2. 权利要求 1 所述的方法,其中所述溴化剂是三溴化苯基三甲基铵、三溴化苄基三甲基铵、三溴化四乙基铵、三溴化四丙基铵、三溴化四正丁基铵或它们的两种以上的混合物。

3. 权利要求 1 所述的方法,其中所述溴化剂是三溴化四甲基磷、三溴化四乙基磷、三溴化四(正丙基)磷、三溴化四(正丁基)磷、三溴化四己基磷、三溴化四辛基磷、三溴化三己基十四烷基磷,或它们的两种以上的混合物。

4. 权利要求 1、2 或 3 所述的方法,其中通过以下方式回收溴化丁二烯聚合物:将抗溶剂加入到反应混合物或一部分反应混合物中,以使所述溴化丁二烯聚合物从所述溶剂混合物中沉淀。

5. 权利要求 1、2 或 3 所述的方法,其中

a. 使所述三溴化季铵或三溴化季磷在所述乙酸正丁酯/乙酸乙酯溶剂混合物中的溶液与起始丁二烯聚合物接触,接触条件使得起始丁二烯聚合物与所述三溴化季铵反应,以制备溴化丁二烯聚合物和一溴化季铵或一溴化季磷副产物,并且在该反应中形成所述溴化丁二烯聚合物在所述溶剂混合物中的溶液或浆液,

b. 将所述溴化丁二烯聚合物的溶液或浆液与水相连续或半连续地接触,以形成一溴化季铵或一溴化季磷水溶液或浆液,以及经洗涤的所述溴化丁二烯聚合物的溶液或浆液,以及

c. 将在步骤 b 中得到的一溴化季铵或一溴化季磷水溶液或浆液与单质溴以及与乙酸正丁酯和乙酸乙酯的混合物连续或半连续地接触,以形成水性萃余液流,和三溴化季铵或三溴化季磷在乙酸正丁酯和乙酸乙酯的混合物中的溶液,以及

d. 将在步骤 c 中得到的三溴化季铵或三溴化季磷溶液再循环至步骤 a 中。

使用酯溶剂混合物溴化丁二烯聚合物的方法

[0001] 本申请要求 2008 年 12 月 19 日提交的美国临时申请 61/139,085 的优先权。

[0002] 本发明涉及一种用于溴化丁二烯共聚物的方法。

[0003] 溴化聚丁二烯聚合物和共聚物被认为是潜在地可用于聚苯乙烯泡沫或其它聚合物的阻燃剂。溴化丁二烯聚合物和共聚物的问题是,除非小心地合成,否则它们不够热稳定以经受住在熔体加工操作中遇到的温度条件。制备这些材料的溴化方法可以对溴化聚合物或共聚物的热稳定性有非常大的影响。

[0004] WO 2008/021417 描述了用三溴化季铵作为溴化剂溴化丁二烯共聚物的方法。溴化在溶剂的存在下进行。根据 WO 2008/021417,合适的溶剂包括:醚,例如四氢呋喃;卤代烷烃,例如四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、氯溴甲烷和 1,2-二氯乙烷;烃类,例如环己烷、环戊烷、环辛烷和甲苯;以及卤代芳香族化合物,例如溴苯、氯苯和二氯苯。因为担心降低溴化聚合物的热稳定性,WO 2008/021417 表明了溶剂优选地不包含氧。当溴化在卤代溶剂中进行时,描述在 WO 2008/021417 中的方法能够形成热稳定性非常好的溴化丁二烯聚合物。

[0005] 在 WO 2008/021417 描述的方法中使用卤代溶剂的益处是那些溶剂非常适合于连续方法。当溴化丁二烯聚合物时,三溴化季铵被转化为相应的一溴化季铵盐。一溴化季铵盐在卤代溶剂中几乎不具有溶解性。因此,可以通过水萃取方法将一溴化季铵盐与溴化丁二烯聚合物分离。可以通过使一溴化季铵盐与单质溴在水性环境中接触再生三溴化物。可以使用卤代溶剂将再生的三溴化季铵从水相萃取出来。可以连续地或者半连续地进行这些萃取过程,这可以带来一种有效的、低成本的生产工艺。此外,这些萃取过程可以使得运行该工艺所需要的昂贵的叔铵化合物的量最小化。卤代溶剂因此在溴化丁二烯聚合物的品质上以及在工艺经济性上提供了益处。

[0006] 需要改变 WO 2008/021417 中描述的卤代溶剂和烃类溶剂。这主要因为环境或工人暴露问题(像在卤代溶剂的情况下),并且需要降低对于基于化石的资源依赖(在很多烃类的情况下)。然而,代替卤代和烃类溶剂的任意溶剂应该提供相似的益处——也就是,溶剂应该使得能够制备热稳定性好的溴化聚合物产物,该方法应该能够在温和的反应条件下提供高溴化聚合物转化率;并且,优选地,溶剂应该能够适用于连续地或半连续地操作。

[0007] 使用例如可得自每年可再生资源的碳水化合物的进料,可以制备多种酯类化合物。这些酯也基本不含卤素,这就减少了对环境或工人暴露的担忧。

[0008] 酯类作为溶剂被用于多种溴化反应,在所述溴化反应中小分子被溴化。在 KR 803291 中描述了使用单质溴作为溴化剂,二噁烷、甲醇和乙酸乙酯作为溶剂用于 3,5-双[(双二甲基氨基甲酰)氧基]苯乙酮的溴化。在 JP 2004-051591 中,在乙酸乙酯和乙酸钠的存在下用单质溴作为溴化剂溴化 2-烷氧基吡啶。US 2002045783 描述了通过在 Br⁻ 离子和某些可与水互溶的溶剂的存在下溴化前体材料制备六溴环十二烷的方法,所述可与水互溶的溶剂可以包含酯类化合物。JP 2001-1213846 描述了在脂肪酸酯溶剂的存在下使用 N-溴丁二酰亚胺作为溴化剂溴化 4-甲基联苯-2-甲酸叔丁酯。使用单质溴或 N-溴丁二酰亚胺作为溴化剂,乙酸乙酯作为溶剂用于苣基化合物和甲基喹啉的溴化。在乙酸乙酯的存在下,环丁酮被单质溴卤化。

[0009] 本发明是一种方法,所述方法包括:在足以将丁二烯聚合物中至少 85% 的非芳香碳-碳双键溴化的条件下,通过使至少一种三溴化苄基三烷基铵、三溴化苄基三烷基铵、三溴化四烷基铵或三溴化季磷在乙酸正丁酯/乙酸乙酯溶剂混合物中的溶液与所述丁二烯聚合物接触,将所述丁二烯聚合物溴化。

[0010] 乙酸正丁酯/乙酸乙酯溶剂混合物使得用三溴化叔铵或三溴化叔磷溴化剂溴化丁二烯聚合物变得容易。可以在温和或适中的条件下并在商业上合理的反应时间内以高转化率进行溴化。如通过下面描述的热重分析法(TGA)所显示的,溴化聚合物趋向于表现出优异的热稳定性。按照本发明制备的溴化聚合物,根据后面描述的 TGA 方法测定,即使在起始聚合物的丁二烯单元的转化率在 90% 以上的情况下,也经常表现出高于 240°C 并且经常 250°C 以上的 5% 重量损失温度。尤其是,几乎没有,或没有可测的溴化发生在可能存在于起始聚合物中的芳香基团上。引入聚合物的溴基团中少于 5% 被结合在烯丙基或叔碳原子上或以其它方式被弱结合在聚合物上。至多,仅有极低水平的含氧杂质被引入丁二烯聚合物。

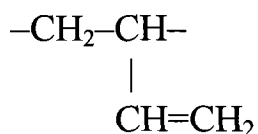
[0011] 该溶剂混合物适合用于连续或半连续方法,因为作为溴化反应的副产物形成的一溴化季铵盐或一溴化季磷盐在乙酸正丁酯/乙酸乙酯溶剂混合物中几乎不具有溶解性。因此,可以使用水萃取方法从溴化丁二烯聚合物溶液中回收一溴化物盐副产物。可以通过与单质溴反应从一溴化物盐再生三溴化季铵或三溴化季磷;三溴化物,在乙酸正丁酯/乙酸乙酯溶剂混合物中比在水中更易溶,可以以连续或半连续方式中从水相中萃取以再生三溴化季铵或三溴化季磷溶液。

[0012] 本发明的另一个益处是乙酸正丁酯/乙酸乙酯溶剂混合物对于很多丁二烯聚合物以及溴化丁二烯聚合物也是良溶剂。

[0013] 本发明的方法中的起始聚合物是丁二烯的均聚物或共聚物。其中优选的是丁二烯和至少一种乙烯基芳族单体的共聚物。这样的共聚物可以是无规、嵌段或接枝共聚物。“乙烯基芳族”单体是含有可聚合的烯键式不饱和基团的芳族化合物,所述可聚合的烯键式不饱和基团直接结合到芳族环的碳原子上。乙烯基芳族单体包括未取代的物质如苯乙烯和乙烯基萘,以及在烯键式不饱和基团上取代(例如 α -甲基苯乙烯)和/或环-取代的化合物。环取代的乙烯基芳族单体包括具有直接结合到芳族环的碳原子上的卤素、烷氧基、硝基或未取代或取代的烷基的那些环取代的乙烯基芳族单体。这种环-取代的乙烯基芳族单体的实例包括 2- 或 4- 溴苯乙烯,2- 或 4- 氯苯乙烯,2- 或 4- 甲氧基苯乙烯,2- 或 4- 硝基苯乙烯,2- 或 4- 甲基苯乙烯和 2,4- 二甲基苯乙烯。优选的乙烯基芳族单体是苯乙烯, α -甲基苯乙烯,对-甲基苯乙烯,以及它们的混合物。

[0014] 可用的起始丁二烯聚合物含有至少 10 重量%的聚合丁二烯。丁二烯聚合形成两种重复单元。一种在本文中称作“1,2- 丁二烯单元”,采取以下形式:

[0015]



[0016] 因此将不饱和侧基引入聚合物。第二种在本文中称作“1,4- 丁二烯”单元,采取 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ 的形式并将不饱和键引入聚合物主链。起始丁二烯聚合物优选地至少含有一些 1,2- 丁二烯单元。在起始丁二烯聚合物的丁二烯单元中,至少 10%、优选至少

15%、更优选至少 20% 并且还更优选至少 25% 是 1,2- 丁二烯单元。1,2- 丁二烯单元可以占起始丁二烯聚合物中丁二烯单元的至少 50%、至少 55%、至少 60% 或至少 70%。1,2- 丁二烯单元的比例可以超过起始聚合物中丁二烯单元的 85%，或甚至超过 90%。

[0017] 用于制备具有受控的 1,2- 丁二烯含量的丁二烯聚合物的方法描述于以下文献中：J. F. Henderson 和 M. Szwarc 的 聚合物科学杂志 (Journal of Polymer Science) (D, 大分子综述 (Macromolecular Review))，第 3 卷，317 页 (1968)；Y. Tanaka, Y. Takeuchi, M. Kobayashi 和 H. Tadokoro 的 J. Polym. Sci. A-2, 9, 43-57 (1971)；J. Zymona, E. Santte 和 H. Harwood 的 大分子 (Macromolecules), 6, 129-133 (1973)；以及 H. Ashitaka 等的 J. Polym. Sci., Polym. Chem., 21, 1853-1860 (1983)。

[0018] 苯乙烯 / 丁二烯共聚物是特别优选的，尤其是当其中使用溴化丁二烯聚合物的本体聚合物是苯乙烯均聚物或共聚物时。可以作为起始聚合物使用的苯乙烯 / 丁二烯嵌段共聚物包括可以从 Dexco Polymer 以商品名 VECTOR™ 获得的那些。苯乙烯 / 丁二烯无规共聚物可以根据 A. F. Halasa 在 聚合物 (Polymer)，46 卷，4166 页 (2005) 中所述的方法制备。苯乙烯 / 丁二烯接枝共聚物可以根据 A. F. Halasa 在 聚合物科学杂志 (Journal of Polymer Science) (聚合物化学版本 (Polymer Chemistry Edition))，14 卷，497 页 (1976) 中所述的方法制备。苯乙烯 / 丁二烯无规和接枝共聚物还可以根据 Hsieh 和 Quirk 在 阴离子聚合原理和实际应用 (Anionic Polymerization Principles and Practical Applications) (Marcel Dekker, Inc., New York, 1996) 第 9 章中所述的方法制备。

[0019] 起始丁二烯聚合物还可以含有不同于丁二烯和乙烯基芳族单体的单体聚合形成的重复单元。这样的其它单体包括烯烃如乙烯和丙烯，丙烯酸酯或丙烯酸类单体如甲基丙烯酸甲酯，丙烯酸甲酯，丙烯酸等。这些单体可以与乙烯基芳族单体和 / 或丁二烯无规地聚合，可以被聚合形成嵌段，或者可以被接枝到起始丁二烯聚合物上。

[0020] 起始丁二烯聚合物的最优选类型是含有一个或多个聚苯乙烯嵌段和一个或多个聚丁二烯嵌段的嵌段共聚物。在这些中，二嵌段共聚物和三嵌段共聚物是特别优选的。

[0021] 溴化剂是：三溴化苯基三烷基铵、三溴化苄基三烷基铵、三溴化四烷基铵或三溴化季磷。合适的三溴化季铵的实例包括：三溴化苯基三甲基铵，三溴化苄基三甲基铵，三溴化四甲基铵，三溴化四乙基铵，三溴化四丙基铵，三溴化四正丁基铵等等。合适的三溴化季磷具有可以由式 R_4P^+ 表示的季磷基，其中每个 R 是烷基。三溴化季磷可以是三溴化四烷基磷，在这种情况下每个 R 基团都是烷基。四个 R 基团可以都是相同的。备选地，可以有两个、三个或者甚至四个不同的 R 基团连接在磷原子上。R 基团各自优选地是各自具有 1 至 20 个碳原子的烷基。R 基团更优选是各自具有 1 至 8 个碳原子的烷基。具体的三溴化季磷的实例包括：三溴化四甲基磷、三溴化四乙基磷、三溴化四（正丙基）磷、三溴化（四正丁基）磷、三溴化四己基磷、三溴化四辛基磷、三溴化三己基十四烷基磷等等，或它们的混合物。

[0022] 三溴化物溴化剂可以通过将相应的一溴化季铵盐或一溴化季磷盐与单质溴混合而制备。一溴化物盐通常是水溶性的，因此制备三溴化物的便利方式是将单质溴加入到一溴化物盐的水溶液中。该反应在接近室温下充分发生，但是如果需要也可以采用更高或更低的温度。三溴化物趋向于从水相中沉淀，因此可以通过任何便利的固 - 液分离方法将其从液相中回收。三溴化季铵或三溴化季磷可溶于乙酸正丁酯 / 乙酸乙酯混合物，并且如果

需要可以将其溶解于这样的溶剂混合物中以促进与起始丁二烯聚合物的混合。溶剂混合物或其中的任一组分可以被用于从水相萃取三溴化季铵或三溴化季磷。可以连续或半连续地进行这样的萃取步骤。

[0023] 此外,三溴化物可以在起始丁二烯聚合物的存在下原位形成,其可能溶解或可能不溶解在溶剂混合物中。这个方法具有使用更少的用于携带加成至聚合物的溴的昂贵化合物的优势,并且是优选的。当在这个反应进程中将单质溴消耗掉时,可以连续地或间歇地将更多的溴加入反应混合物中以再生三溴化物并维持反应。

[0024] 用三溴化季铵或三溴化季磷在乙酸正丁酯和乙酸乙酯的混合物中的溶液进行溴化反应。选择溶剂重量比以对三溴化物溴化剂提供好的溶解性。优选地,起始丁二烯聚合物也在溴化反应过程中存在的相对量可溶于溶剂混合物中。如果需要,可以改变溶剂混合物组分的比例以使起始丁二烯聚合物可溶于溶剂混合物中。溶剂混合物优选地以约 30 : 70 至 90 : 10 的重量比包含乙酸正丁酯和乙酸乙酯。更优选溶剂混合物以 50 : 50 至 85 : 15 的重量比包含乙酸正丁酯和乙酸乙酯。再更优选为 60 : 40 至 75 : 25 的重量比。

[0025] 反应通过以下方式进行:将起始丁二烯聚合物与三溴化物溴化剂溶液混合并且使混合物反应直至所需比例的丁二烯单元被溴化。通过将溶剂混合物加入三溴化物溴化剂和起始丁二烯聚合物混合物的混合物中,可以在起始丁二烯聚合物的存在下将三溴化物溴化剂溶解于溶剂混合物中。通过在溶剂和起始丁二烯聚合物的存在下将单质溴加入相应的一溴化季铵盐或一溴化季磷盐中,也可以在起始丁二烯聚合物的存在下形成三溴化物溶液。

[0026] 所使用的溶剂的量在反应条件下足以溶解三溴化季铵或三溴化季磷以及优选溶解起始丁二烯聚合物。在溶剂中起始丁二烯聚合物的浓度可以在以下范围内,例如,1 至 50 重量%,尤其是 5 至 35 重量%。相对于共聚物中的每摩尔的丁二烯单元,适当地使用约 0.5 至约 5 摩尔的三溴化物溴化剂;更优选的量是约 0.9 至约 2.5 摩尔/摩尔并且再更优选的量是 1 至 1.5 摩尔/摩尔。

[0027] 通常,实现溴化仅需要温和的或适中的条件。溴化温度范围可以为 -20 至 100℃,并且优选为 0 至 90℃并且特别是 10 至 85℃。可以使用高于 100℃的温度,但是这不是必需的并且可能导致选择性的损失和/或副产物的增加。随着溴化反应的进行,三溴化物被转化为相应的一溴化季铵盐或一溴化季磷盐。

[0028] 在足够实现所需的溴化量的时间内保持起始丁二烯聚合物与三溴化季铵或三溴化季磷溶液接触。典型地,进行反应直至共聚物中丁二烯单元的至少 90%,并且更优选直到至少 95%被溴化。可以溴化高达 100%的丁二烯单元。更典型地,在商业上合理的时间期间内,在上述温和至适中的反应条件下,可以溴化高达 97%、高达 98%或高达 99%的丁二烯单元。可以使用质子 NMR 方法测定溴化程度。可以通过比较由适当的质子(相对于四甲基硅烷(TMS)残余双键质子在 4.8 至 6ppm 之间,苯乙烯芳香质子在 6.2-7.6ppm 之间,并且溴化聚丁二烯的质子在 3.0 至 4.8ppm 之间)产生的信号的积分面积测定残余双键百分比、聚合的苯乙烯单体含量和 1,2 异构体含量。Varian INOVA™ 300NMR 光谱仪或等价设备可用于这种测定,其适宜地在 10-30 秒的延迟时间下运行以使得用于定量积分的质子的弛豫最大化。氘-取代的溶剂如氘-氯仿或 d5-吡啶适合于稀释用于 NMR 分析的样品。

[0029] 随着丁二烯聚合物被溴化,起始丁二烯聚合物在反应混合物中可能变得较难溶解,并且可能部分地或者完全地从溶剂混合物中沉淀出来。然而,通常优选的是运行该方法使得溴化丁二烯聚合物至少部分地并且优选完全地溶于溶剂中。在一些情况下,如果在反应过程中存在,在反应中形成的一些或所有的一溴化季铵盐或一溴化季磷盐可能从溶剂混合物中沉淀出来,或者可能迁移至水相。

[0030] 可以在连续反应器或间歇反应器中进行溴化反应。当反应动力学上迅速时,连续反应器通常是优选的,因为它们更小并且因此更廉价。单元操作之间的缓冲容器(surge vessel)通常也较小。如果需要,可以并联或串联使用多个反应器。

[0031] 溴化反应产生包含溴化丁二烯聚合物、溶剂和一溴化季铵或一溴化季磷(除非通过将单质溴加入反应混合物中连续地再生三溴化物)的粗反应混合物。即使在反应或程中没有加入溴,也可能存在一些残余的三溴化季铵或三溴化季磷。在本发明的一些实施方案中可能存在水相。粗反应混合物可能包含少量其它物质。一溴化季铵盐或一溴化季磷盐在溶剂混合物中几乎不具有溶解性,并且因此趋向于从粗反应混合物中沉淀出来,除非存在水相。如果存在水相,一溴化季铵或一溴化季磷可能溶解在水相中,在这个情况下粗反应混合物可能形成两相体系或者乳液,其除有机相和水相之外还可能包含一些未溶解的一溴化季铵盐或一溴化季磷盐和/或未溶解的溴化丁二烯聚合物。

[0032] 将溴化丁二烯聚合物从溶液或浆液中回收并将其与残余的季铵或季磷化合物分离。在其中季铵或季磷化合物主要为一溴化物盐的形式通常情况下,对于从季铵或季磷化合物中移除溴化丁二烯聚合物,萃取过程是很有用的。该萃取通过将溴化丁二烯聚合物溶液或浆液与水相接触而进行。因为一溴化季铵盐或一溴化季磷盐相对于在溶剂混合物中更易溶解于水中,它们将被分配至水相。溴化丁二烯聚合物在水相中几乎不具有溶解性,并且因此留在溶剂混合物中。用于萃取步骤的水相优选地包含还原剂。还原剂将任意残余的可溶于溶剂混合物的三溴化季铵或三溴化季磷转化为相应的一溴化物盐,所述一溴化物盐在溶剂混合物中较难溶解但是更易溶于水相。这增加了萃取的效率,确保了有价值的一溴化季铵盐或一溴化季磷盐的高回收率。

[0033] 在萃取步骤之后,可以将仍然包含溴化丁二烯聚合物的有机相送至下游操作用于产物的回收。可以从萃取步骤得到的一溴化季铵或一溴化季磷水溶液与溴和更多乙酸正丁酯/乙酸乙酯溶剂混合物(或其组分)相接触,以再生相应的三溴化季铵或三溴化季磷。可以将溴以在溶剂混合物中的溶液形式加入。然而,优选地将溴与溶剂的大部分分开加入。用这种方式再生的三溴化季铵或三溴化季磷被分配在有机相中,形成三溴化季铵或三溴化季磷的溶液。

[0034] 三溴化物和一溴化物的不同溶解性可以构成半连续或连续方法的基础。半连续或连续方法包括制备三溴化季铵或三溴化季磷的萃取过程,以及将一溴化季铵盐或一溴化季磷盐与溴化聚合物分离的另一个萃取过程。

[0035] 因此,在优选的实施方案中,溴化方法包括

[0036] a. 使三溴化季铵或三溴化季磷在乙酸正丁酯/乙酸乙酯溶剂混合物中的溶液与起始丁二烯聚合物接触,接触条件使得起始丁二烯聚合物与三溴化季铵反应,以制备溴化

丁二烯聚合物和一溴化季铵或一溴化季磷副产物,并且在该反应中形成所述溴化丁二烯聚合物在所述溶剂混合物中的溶液或浆液,

[0037] b. 将所述溴化丁二烯聚合物的溶液或浆液与水相连续或半连续地接触,以形成一溴化季铵或一溴化季磷水溶液或浆液,以及经洗涤的所述溴化丁二烯聚合物的溶液或浆液,以及

[0038] c. 将在步骤 b 中得到的一溴化季铵或一溴化季磷水溶液或浆液与单质溴以及与乙酸正丁酯和乙酸乙酯的混合物连续或半连续地接触,以形成水性萃余液流,和三溴化季铵或三溴化季磷在乙酸正丁酯和乙酸乙酯的混合物中的溶液,以及

[0039] d. 将在步骤 c 中得到的三溴化季铵或三溴化季磷溶液再循环至步骤 a 中。

[0040] 在水萃取步骤的过程中,和 / 或如果在溴化反应的过程中存在水相,可能形成乳液。如果这样的乳液形成,一种产物回收方法是直接从乳液回收溴化丁二烯聚合物。包括水和溶剂混合物两者的残余液相之后可以被丢弃或者,优选地,如上面的步骤 c 中所述,与单质溴接触以再生三溴化季铵盐或三溴化季磷盐。另一个备选方案是在移除溴化丁二烯聚合物之前破坏乳液,以形成分离的有机相和水相。之后溴化丁二烯聚合物可以从包含一溴化季铵盐或一溴化季磷盐的溶剂相和水相中回收,如上面的步骤 c 中所述可以被输送以再生三溴化物盐在溶剂混合物中的溶液。

[0041] 可以通过从溴化丁二烯聚合物中汽提溶剂,通过使溴化丁二烯聚合物从溶剂中沉淀并随后进行固液分离步骤,或者通过其它合适的方式从溶剂混合物中回收溴化丁二烯聚合物。传统的汽提方法包括水蒸汽汽提步骤,其中将水蒸汽与溴化丁二烯聚合物溶液接触以提供能量蒸发溶剂。该方法优选地通过使溶液形成为液滴,并将液滴暴露在水蒸汽下进行。这产生溴化丁二烯聚合物的粒子,如果需要可以将其冷却至低于聚合物的玻璃化转变温度以形成小粒子。然而,也可以使用其它溶剂汽提方法。

[0042] 从反应溶液中回收溴化丁二烯聚合物的备选方法是加入如低级醇的抗溶剂(antisolvent),当将所述抗溶剂加入溴化丁二烯聚合物溶液时,它会引起溴化丁二烯聚合物以固体形式沉淀。异丙醇是用于这个目的的尤其有用的抗溶剂。可以通过固液分离技术如过滤或离心分离将固体聚合物与溶剂相分离。

[0043] 根据本发明进行的溴化反应在数个方面趋向于具有高选择性。几乎没有,或没有溴化发生在可能存在于起始聚合物中的芳香环上。另外,溴化趋向于发生在 1,2- 和 1,4- 丁二烯单元两者的碳-碳双键上,并且溴化倾向使得几乎没有溴化发生在烯丙基或叔碳原子上。据认为溴化是通过离子机理而不是通过趋向于在烯丙基和叔碳原子上引入多余溴的自由基机理发生。这些烯丙基和叔碳溴被认为对溴化共聚物的温度稳定性有不利的影

[0044] 本发明的方法通常制备具有优异的热稳定性的溴化丁二烯聚合物产物。热稳定性的一个可用指标是 5% 失重温度,它是通过热重分析按如下方式测量的:使用 TA Instruments 型号 Hi-Res TGA 2950 或等价设备分析 10 毫克的聚合物,其中氮气流量为 60 毫升 / 分钟 (mL/min) 并加热速度为 10°C / 分钟,范围从室温(通常,25°C)至 600°C。在加热步骤过程中监测样品的质量损失,与 100°C 下的重量比较(归因于挥发物的损失),并且将样品损失其初始重量的 5% 时的温度指定为 5% 失重温度 (5% WLT)。该方法提供样品的累计重量损失基于初始样品重量达到 5 重量% 时的温度。溴化共聚物具有优选至少 240°C 并且更优选至少 250°C 的 5% WLT。其中至少 90% 或至少 95% 的丁二烯单元被溴化并且具

有这样的 5% WLT 值的溴化丁二烯聚合物是特别令人感兴趣的。

[0045] 如 WO 08/021417 中所述,如果用碱金属碱处理溴化丁二烯聚合物,有时看到热稳定性的进一步提高。

[0046] 根据本发明制备的溴化丁二烯聚合物可以用作多种有机本体聚合物的阻燃添加剂。所关心的本体聚合物包括乙烯基芳族或链烯基芳族聚合物(包括链烯基芳族均聚物,链烯基芳族共聚物,或一种或多种链烯基芳族均聚物和 / 或链烯基芳族共聚物的共混物),以及其中溴化共聚物可溶解或可以被分散以形成尺寸小于 25 μm 、优选小于 10 μm 的区域的其它有机聚合物。优选在共混物中存在足够的溴化共聚物,以使共混物具有基于共混物重量在 0.1 重量%至 25 重量%范围内的溴含量。

[0047] 可熔融加工溴化聚合物和本体聚合物的混合物。对本发明来说,熔融加工包括:制造本体聚合物和溴化丁二烯聚合物的熔体,以一定方式将熔体成形,然后冷却成形的熔体使其凝固并形成制品。这些熔融加工操作的实例包括:挤出、注射模塑、压缩模塑、流延等等。最令人关注的熔融加工操作是挤出发泡。在所有情况下,可以按任何便利的方式进行熔融加工操作。除了溴化丁二烯聚合物的存在,可以按完全常规的方式进行熔融加工操作。

[0048] 当在特定的熔融加工操作中可能有时,在熔融加工操作的过程中可以存在的其它添加剂包括:例如,润滑剂如硬脂酸钡或硬脂酸锌;UV 稳定剂、颜料、成核剂、增塑剂、FR 增效剂、IR 阻挡剂等等。

[0049] 通过形成包含本体聚合物、溴化丁二烯聚合物、发泡剂和可能有用的其它添加剂的加压熔体完成挤出发泡。一旦将原材料混合并将聚合物熔融,就强制使产生的凝胶通过开口进入低压区,在那里发泡剂膨胀并且聚合物凝固形成泡沫体。挤出泡沫的形状可以是片材(厚度为至多 1/2 英寸(12mm))、厚板或板材(具有 1/2 英寸(12mm)至 12 英寸(30cm)以上的厚度),或者其它方便的形状。如果需要可以将泡沫体挤出形成聚结线材泡沫体。

[0050] 可以将不同原料各自单独地或者以不同组合进料到处理设备中。在熔融加工操作之前可以将本体聚合物和溴化丁二烯聚合物熔融混合,并且可以将熔融混合物或混合物颗粒引入熔融加工操作。通常优选的是将发泡剂作为单独的流在聚合物材料熔融后引入。

[0051] 当制备挤出泡沫体时,使用发泡剂提供气体,所述气体产生孔并使通过模具后的熔融混合物膨胀。发泡剂可以是物理(吸热的)或化学(放热的)类,或两者的组合。物理发泡剂包括二氧化碳、氮气、空气、水、氩气、C2-C8 烃如丁烷或戊烷的不同环状和非环状异构体、醇如乙醇、以及多种醚、酯、酮、氢氟烷、氯氟烷、氢氯氟烷等等。化学发泡剂包括所谓的“偶氮”发泡剂、某些酰肼、氨基脲、以及亚硝基化合物、碳酸氢钠、碳酸钠、碳酸氢铵和碳酸铵,以及这些中的一种或多种与柠檬酸的混合物。另一类合适的发泡剂被包封在聚合物壳中。

[0052] 所使用发泡剂的量足够赋予泡沫体所需的密度。挤出聚合物泡沫体适宜地具有约 1 至约 30 磅 / 立方英尺 (pcf) (16-480kg/m³),尤其是约 1.2 至约 10pcf (19.2 至 160kg/m³) 并且最优选地约 1.2 至约 4pcf (19.2 至 64kg/m³) 的泡沫体密度。

[0053] 在挤出发泡过程中以及在所得到的挤出聚合物泡沫体中可以存在其它材料。这些材料包括熔体流动促进剂、其它 FR 剂(包括六溴环十二烷)、其它卤代 FR 剂和 / 或非 - 卤代 FR 剂、FR 增效剂,IR 衰减剂、缓蚀剂、着色剂、稳定剂、成核剂、防腐剂、杀生物剂、抗氧化剂、填充剂、增强剂等等。如果对于特定产品或在特定熔融加工操作中适宜或需要,可以使

用这些以及其它添加剂。

[0054] 可以以与其它熔融加工操作制备的类似制品同样的方式使用该熔融加工操作中制造的制品。当该制品是泡沫体时,所述泡沫体优选地具有至多 80kg/m^3 ,更优选至多 64kg/m^3 并且再更优选至多 48kg/m^3 的密度。被用作热绝缘体的泡沫体优选地为具有 24 至 48kg/m^3 密度的板材的形式。坯板 (billet) 泡沫体优选地具有 24 至 64kg/m^3 ,更优选 28 至 48kg/m^3 的密度。按照 ASTM D3576,泡沫体优选地具有 0.1mm 至 4.0mm 范围内,尤其是 0.1 至 0.8mm 的平均孔尺寸。按照 ASTM D6226-05,泡沫体可以主要是闭孔的,即,可以包含 30% 以下,优选地 10% 以下并且再更优选 5% 以下的开孔。按照本发明也可以制造有更多开孔的泡沫体。

[0055] 根据本发明制备的板材泡沫体可以被用作建筑绝热泡沫体,作为屋顶或墙壁组合体的一部分。根据本发明制备的其它泡沫体可以被用作装饰坯板、管道保温以及用于模制混凝土地基的应用中。

[0056] 以下实施例是为了举例说明本发明而提供的,但是不限制本发明的范围。除非另外指出,所有份数和百分比是以重量计的。

实施例

[0057] 向配备有底部排放口、氮气入口和顶置搅拌器的 500mL 圆底烧瓶中加入 91g 的去离子水和 103g (0.25mol) 的一溴化四乙基铵盐。在搅拌下,在小于 1 分钟的期间,将 32g (0.20mol) 的溴加入反应器内含物中。由于形成三溴化四乙基铵所放热量使反应器内含物的温度从 20°C 升高至 27°C 。加入 103g 的乙酸正丁酯,之后加入 154g 的乙酸乙酯。在完成乙酸乙酯的添加后,三溴化四乙基铵完全溶解,并且在反应器中形成两个分离的液相 (有机相和水相)。将反应器内含物转移到滴液漏斗中,并使液相分离为下部的水相和上部的有机相,所述有机相包含三溴化四乙基铵。将水相从漏斗排出并将其保存。

[0058] 将 20g 的聚苯乙烯-聚丁二烯嵌段共聚物 (54 重量%聚丁二烯,0.20 摩尔的丁二烯重复单元) 溶解到 257g 的乙酸正丁酯中。将所得到的溶液在配备有装有三溴化四乙基铵溶液的滴液漏斗、顶置搅拌器和氮气入口的 2-L 圆底烧瓶中加热至 87°C 。在约 20 分钟期间,将三溴化四乙基铵溶液加入嵌段共聚物溶液中。这使反应器内含物的温度降至约 74°C 。在 74°C 至 86°C 下搅拌 1 小时后,将来自三溴化物形成步骤中的保存水层加入反应容器,将温度降低至 66°C 。将反应器内含物在 66°C 下再搅拌约 1 小时,此时加入 23g 10% 的亚硫酸氢钠水溶液。分离水层和有机层。将 213g 的去离子水加入有机层以形成乳化混合物。将混合物加入 1003g 的 2-丙醇中以使溴化聚合物沉淀。过滤所得到的浆液,并用 437g 的 2-丙醇冲洗固体。干燥滤饼得到 50g 的粗溴化聚合物。将固体再溶解于 441g 二氯甲烷中。用 400g 去离子水萃取所得到的溶液两次。再次使溴化聚合物在 2-丙醇中沉淀,并过滤沉淀的聚合物,用 2-丙醇冲洗并干燥。得到 46.6g (90% 产率) 的溴化聚合物。质子 NMR 显示起始聚合物中的丁二烯单元的 97% 被溴化。仅有 2.1% 的溴结合于烯丙基或叔碳原子。此材料的 5% WLT 为 259°C 。

[0059] 仅使用乙酸乙酯作为反应溶剂重复该实验。5% WLT 为 264°C 并且杂质通过 NMR 测定为 1.1%,两个值均相当于使用乙酸正丁酯/乙酸乙酯混合物所得到的那些值。然而,仅有约 90% 的丁二烯单元被溴化。溶剂混合物的使用在相同反应条件下提供了明显更高的溴

化程度,同时提供非常相似的杂质量和相当的热稳定性。