

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-510539

(P2012-510539A)

(43) 公表日 平成24年5月10日(2012.5.10)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|------------------------------|----------------|-------------|
| C09K 21/08 (2006.01) | C O 9 K 21/08 | 4 H 0 0 6 |
| C08K 5/03 (2006.01) | C O 8 K 5/03 | 4 H 0 2 8 |
| C08L 101/00 (2006.01) | C O 8 L 101/00 | 4 J 0 0 2 |
| C07C 25/18 (2006.01) | C O 7 C 25/18 | |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 26 頁)

| | | | |
|---------------|------------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2011-538716 (P2011-538716) | (71) 出願人 | 594066006 アルベマール・コーポレーション アメリカ合衆国ルイジアナ州70801バ トンルージュ・フロリダストリート451 110000741 |
| (86) (22) 出願日 | 平成21年11月30日(2009.11.30) | (74) 代理人 | 特許業務法人小田島特許事務所 |
| (85) 翻訳文提出日 | 平成23年5月27日(2011.5.27) | (72) 発明者 | レイマン, ジュニア, ウィリアム・ジェイ アメリカ合衆国ルイジアナ州70816バ トンルージュ・ホワイトシャドードライブ 3265 |
| (86) 国際出願番号 | PCT/US2009/066127 | (72) 発明者 | コリシュ, チャールズ・エイチ アメリカ合衆国ルイジアナ州70810バ トンルージュ・ファルウオースキップウイ ズロード963 |
| (87) 国際公開番号 | W02010/065464 | | |
| (87) 国際公開日 | 平成22年6月10日(2010.6.10) | | |
| (31) 優先権主張番号 | 61/119, 276 | | |
| (32) 優先日 | 平成20年12月2日(2008.12.2) | | |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トルエンおよびスチレンに由来するテロマー混合物の臭素化

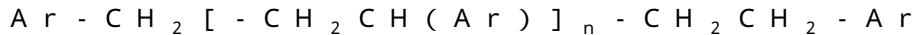
(57) 【要約】

本発明は、臭素化難燃剤の調製に望ましい基材である、新規で有用なトルエン、およびスチレンに由来するテロマー分布物に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 式



[式中、Ar は各々、分布物中の各分子について、フェニル基であり、「n」は 0 から 6 の範囲の整数であり、かつ、ここで、

(i) 前記分子の少なくとも約 46 GPC 面積%は、0 と等しい「n」値を有し、

(ii) 前記分子の約 1 から約 26 GPC 面積%は、1 と等しい「n」値を有し、

また、

(iii) 前記分子の 0 から約 14 GPC 面積%は、2 と等しい「n」値を有する。]

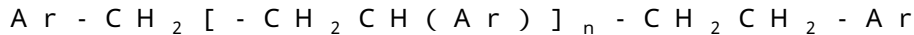
の分子の分布物、

(b) 式



[式中、Ar は各々、分布物中の各分子について、フェニル基であり、「n」は 0 から 6 の範囲の整数であり、かつ、ここで、分布物中分子の「n」値 0 を有する過半数および分布物中の分子の 49 GPC 面積%未満の「n」値 1、2、3、4、5 または 6 を有する少数がこの分布物を特徴づけ、ただし、1 と等しい「n」の前記 GPC 面積% > 2 と等しい「n」の前記 GPC 面積% > 3 と等しい「n」の前記 GPC 面積% > 4 と等しい「n」の前記 GPC 面積% > 5 と等しい「n」の前記 GPC 面積% > 6 と等しい「n」の前記 GPC 面積%。] の分子の分布物

(c) 式



[式中、Ar は各々フェニル基であり、分布物中の各分子については、「n」は 0 から 6 の範囲の整数である。] の分子の非ポリマーおよび非オリゴマーの、「n」値が 1 から 6 を有する分子を含む分布物

の 1 つまたは複数を特徴とするテロマー分布物を臭素化することを含む、臭素化難燃剤組成物を製造する方法。

【請求項 2】

分子の前記分布物が、「n」= 0 を有する分子が約 46 から約 76 GPC 面積% ; 「n」= 1 を有する分子が約 16 から約 26 GPC 面積% ; および「n」= 2 を有する分子が約 1 から約 14 GPC 面積% の含有率を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

分子の前記分布物が、(i) 0 と等しい「n」値を有する分子の約 76 から約 95 GPC 面積% (ii) 1 と等しい「n」値を有する分子の約 17 から約 5 GPC 面積%、および (iii) 2 と等しい「n」値を有する分子の約 5 から 0 GPC 面積% の含有率を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

分子の前記分布物が、(i) 0 と等しい「n」値を有する前記分子の約 95 から約 99 GPC 面積%、および (ii) 1 と等しい「n」値を有する前記分子の約 5 から約 1 GPC 面積% の含有率を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

テロマー分布物が、臭素化剤として臭素および触媒として AlBr_3 の合同または別々の供給 (複数可) に近接してかつ同時に溶質として供給され、そのような供給が溶媒で予備装填した反応器になされ、かつそのような供給が、予備装填した溶媒に加え、粗反応物を少なくとも部分的に形成し、(i) 分子の分布物の供給によって得られる反応生成物およびその不純物、臭素化剤および AlBr_3 ; (ii) 溶媒 ; および (iii) AlBr_3 ; および (iv) 場合によって、未反応臭素化剤を含み、かつそのような供給が、反応物レベルの液面下になされ、かつ反応物が約 -20 から約 5 の範囲内の温度を有する、請求項 1 - 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

テロマー分布物供給および合同または別々の供給が衝突供給である、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

テロマー分布物がジクロロメタンを含む溶液で供給される、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 8】

臭素化剤および AlBr_3 の少なくとも一部がこれらを含む溶液として合同で供給される、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 9】

臭素化剤および AlBr_3 がこの 2 つを含む溶液として合同で供給される、請求項 5 に記載の方法。

10

【請求項 10】

テロマー分布物供給および合同供給が衝突供給である、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

臭素化が約 -10 から約 0 の範囲内の温度で生じる、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 12】

臭素化剤が臭素である、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 13】

(1) 反応物を水中にクエンチし AlBr_3 触媒を失活させ、水相および有機スラリー相を形成すること (2) 有機スラリー相および水相を互いに分離することをさらに含む、請求項 5 に記載の方法。

20

【請求項 14】

クエンチングに続いて、分離された有機スラリー相が、場合によって、(i) 新しい水の複数の部分を用いて洗浄され、または (ii) 蒸留されて可能な限り多くの遊離臭素を除去し、その後塩基性 NaBH_4 水溶液を用いて、約 36 から約 65 の範囲内の温度で処理され、有効な N-プロモアミンを含む有効な活性臭素種を還元する、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

塩基性 NaBH_4 水溶液を用いる処理に続いて、有機スラリー相が分離され、分離された洗浄水が 10 以下の pH を示すまで水洗浄される、請求項 14 に記載の方法。

30

【請求項 16】

分離された有機スラリー相が、水性媒体の全重量に基づいて最大約 0.1 重量%の量の水素化ホウ素ナトリウムを場合によって含有する水性媒体を含有する容器に供給され、蒸留または共沸蒸留によって、存在し得る任意の蒸留可能な不純物を含有する臭素化溶媒を同時に除去する、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

沈澱および溶媒の同時共沸蒸留に続いて、固体生成物が、固液分離手法によって単離され、場合によって、粉碎されまたは細分化されて所望の粒子粒度分布を得、固体生成物を不活性雰囲気下で約 135 から約 185 の範囲の温度で恒量まで乾燥し、前記粉碎または細分化が、固形分中に存在し得る閉じ込められた臭素の、乾燥中での除去を、さらに容易にする、請求項 16 に記載の方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱可塑性基材で使用される難燃剤として適切である、トルエンおよびスチレンに由来するテロマーの臭素化混合物を製造するための新規の方法に関する。本方法によって、高い芳香族臭素含有率、低い熱不安定性臭素含有率および良好な色特性を有する難燃剤製品が得られる。

【背景技術】

【0002】

50

芳香族臭素含有率の高さは、難燃剤単位重量当たりの難燃性の向上が見込めるなど、有益な品質である。しかし、高い芳香族臭素含有率には、所望より高い熱不安定性臭素含有率を伴う場合がある。臭素化難燃剤の熱不安定性臭素含有率は、難燃剤を特定の高温（例えば300）まで特定の時間加熱したときに生成される、HBrオフガスを測定することで求められる。熱不安定性臭素含有率は、（この含有率を低減する仕上げステップの後でさえ）なお難燃剤中に閉じ込められたHBr副生成物の難燃剤含有率、および存在する非芳香族臭素分子の量に依存する。非芳香族臭素の一例は、アルキル基が、芳香族基間の架橋基であるか、または芳香族基上のアルキル置換基のどちらかである、臭化アルキルである。起源が何であれ、熱可塑性配合物で使用される難燃剤からのHBrオフガスは、熱可塑性配合物を（例えばテレビ筐体などの）物品に（高温で）成型するために使用される成型装置を、損傷する場合がある。難燃剤に閉じ込められたHBr副生成物を除去する方法は存在するが、化学結合した非芳香族臭素分子は、より問題になる。閉じ込められたHBrの減少のために使用する手法では、この遥かに頑強な非芳香族臭素に対して、ほとんど有用ではないため、この後者の場合に従事者に開かれた選択肢はあまりない。

10

20

30

40

50

【0003】

特定の臭素化ポリスチレン（HP7010およびHP3010難燃剤；Albemarle Corporation）は、その高い芳香臭素含有率、低い熱不安定性臭素含有率および有効性によって、様々な熱可塑性樹脂に使用する実用的に重要な難燃剤として認められている。これらの市販品は、製品中最大約68重量%の芳香族臭素を提供しつつ、約500ppm未満の熱不安定性臭素含有率を示す。

【0004】

比較的分子量が低くHP7010およびHP3010難燃剤よりさらに高い臭素含有率を有する、非ポリマー性臭素化芳香族難燃剤を提供する方法を、デカプロモジフェニルエタンなどの過臭素化ジフェニルアルカン難燃剤の場合に達成される含有率に匹敵する熱不安定性臭素含有率、および紫外線安定剤と調合した場合に望ましい紫外特性をも同時に示しつつ、見出すことができたなら、有利であろう。望ましい色特性を有する非ポリマー性難燃剤の提供と共にこれらの結果を達成することができたなら、特に有利であろう。

【0005】

本発明は、これらの長所のすべてではないにしてもいくつかの達成を可能にすると考えられる。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、触媒量のAlBr₃および溶媒の存在下で陰イオン連鎖移動反応に由来するトルエンおよびスチレンテロマー分布物を含む原料を臭素化することを含む、臭素化難燃剤組成物を製造する方法に関する。

【0007】

本発明の方法は、テロマー分布物が、臭素化剤およびAlBr₃の合同または別々の供給（複数可）に近接してまたは同時に、溶質として供給されることをさらに特色とすることができる。これらの供給は、溶媒または先の運転で得た残留物を予備装填した反応器になされ、予備装填した溶媒に加え、粗反応物を少なくとも部分的に形成し、（i）臭素化テロマー分布物（ii）副生成物／不純物（iii）溶媒（iv）AlBr₃および（v）場合によって、未反応臭素化剤を含む。供給は反応物レベルの液面下になされる。反応物は、約-20から約5の範囲内の温度を有する。臭素化反応は高速である。結果として得られる粗生成物（反応物）は下流の仕上げのために反応器から取り出される。

【0008】

粗生成物中にはN-プロモアミンが存在すると思われる。これらのアミンは、テロマーの生成からのテロマー分布物原料に伴う、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン（TMEDA）などの連鎖移動反応テロマー化促進剤に由来する。N-プロモアミンは着色体をもたらす恐れがあり、除去または減少されなければ、最終の臭素化難燃剤が

不満足な色になる。

【0009】

臭素化の後、粗反応物は、好ましくは、 $AlBr_3$ 触媒を失活させるために水中で水相および有機スラリー相を形成するクエンチングのようにクエンチすることが好ましい。次いで、相を分離し、場合によって、追加の水洗浄を行うか、または、臭素を有機スラリーから蒸留する。

【0010】

本発明の方法の好ましい特徴は、相の分離に続いて、分離した有機相またはそれから由来する他の有機相を、約36から約65の範囲内の温度で塩基性 $NaBH_4$ 水溶液で洗浄（複数可）し、なお存在し得るN-プロモアミン着色体およびHBrの含有率を減少させることを含む。約50未満の沸点を有する水との共沸混合物を形成する臭素化溶媒を使用する場合、凝縮相において50から65の範囲の釜温度を達成することができるように、加圧下で処理を行うことが望ましい。備考：相当量の活性臭素種の存在下では、有機スラリーが塩基性 $NaBH_4$ 水溶液と接触すると、激しい反応が起こり得ることが分かった。したがって、水抽出または蒸留を追加することによって、臭素種の存在を確実に最小限にするべきである。 $NaBH_4$ 処理の後、有機スラリーは、塩基性水の洗浄の残余部分を保持する傾向があるため、比較的高いpHを有している。したがって、追加の新しい水で洗浄を行ってスラリーのpHレベルを下げる。これは分離した洗浄水のpHで明示される。

10

【0011】

生成物スラリーは、臭素化溶媒の水との共沸点に依存して、約60から約98の範囲の温度の新しい水を含むよく攪拌した容器にスラリーを供給することにより最もよく単離される。この操作を行う際に、分離した有機スラリー相を、水性媒体を含む容器に供給しながら、同時に、存在し得る任意の蒸留可能な不純物を含む臭素化溶媒を蒸留または共沸蒸留によって除去する。固形分または固形物質は閉じ込められた臭素を含み得るので、少量の $NaBH_4$ （例えば水相全体の0.1重量%未満）を水性沈澱媒体に導入し、単離工程の間に放出し得る任意の活性臭素種を破壊することが望ましい。沈殿を起こす温度に関係なく、約98に加熱することによってこの処置を仕上げ、固形分中に閉じ込められた臭素を除去するのを助けるのが最上である。固形分は、濾過、遠心分離、デカンテーションなどの任意の従来の固液分離処置によって除去する。結果として得られる湿ったケーキを乾燥し、必要があれば、窒素バージ気流下で130から180のオープン内で加熱する。

20

30

【0012】

次の「発明を実施するための形態」において、本発明の方法をさらに説明する。この説明が部分的にまたは全体として当てはまる本方法の特徴は、本明細書において開示される本発明の範囲内である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

テロマー分布物原料

本発明の方法に従う臭素化に適切な原料であるテロマー分布物は、

40

(a) 式 $Ar - CH_2 [- CH_2 CH(Ar)]_n - CH_2 CH_2 - Ar$ [式中、Arは各々、分布物中の各分子について、フェニル基であり、「n」は0から6の範囲の整数であり、また、ここで、

(i) この分子の少なくとも約46GPC面積%は、0と等しい「n」値を有し、

(ii) この分子の約1から約26GPC面積%は、1と等しい「n」値を有し、また、

(iii) この分子の0から約14GPC面積%は、2と等しい「n」値を有する。]

の分子の分布物

(b) 式 $Ar - CH_2 [- CH_2 CH(Ar)]_n - CH_2 CH_2 - Ar$ [式中、Arは各々、分布物中の各分子について、フェニル基であり、「n」は0から6の範囲の整数で

50

あり、また、ここで、分布物中分子の「 n 」値 0 を有する過半数および分布物中の分子の 49 GPC 面積%未満の「 n 」値 1、2、3、4、5 または 6 を有する少数がこの分布物の特徴づける。ただし、1 と等しい「 n 」の GPC 面積% > 2 と等しい「 n 」の GPC 面積% > 3 と等しい「 n 」の GPC 面積% > 4 と等しい「 n 」の GPC 面積% > 5 と等しい「 n 」の GPC 面積% > 6 と等しい「 n 」の GPC 面積%。】の分子の分布物、および

(c) 式 (b) $Ar - CH_2 [- CH_2 CH(Ar)]_n - CH_2 CH_2 - Ar$ [式中、 Ar は各々フェニル基であり、分布物中の各分子については、「 n 」は 0 から 6 の範囲の整数である。】の分子の非ポリマーおよび非オリゴマーの、「 n 」値が 1 から 6 を有する分子を含む分布物の 1 つまたは複数を特徴とする。

【0014】

好ましいテロマー混合物はこの式を参照して上に示したテロマー分布物を有し、この分布物は、「 n 」= 0 である分子に対して約 46 から約 76 GPC 面積%；「 n 」= 1 である分子に対して約 16 から約 26 GPC 面積%；「 n 」= 2 である分子に対して約 1 から約 14 GPC 面積%の含有率を有することを特徴とする。

【0015】

さらなる好ましいテロマー混合物はこの式を参照して上に示したテロマー分布物を有し、この分布物は

(i) 「 n 」値が 0 と等しい分子に対して約 76 から約 95 GPC 面積%、
 (ii) 「 n 」値が 1 と等しい分子に対して約 17 から約 5 GPC 面積%、
 および (iii) 「 n 」値が 2 と等しい分子に対して約 5 から 0 GPC 面積%の含有率を有することを特徴とする。

【0016】

なおさらなる好ましいテロマー混合物は、この式を参照して上に示したテロマー分布物を有し、この分布物は (i) 「 n 」値が 0 と等しい分子に対して約 95 から約 99 GPC 面積%、および (ii) 「 n 」値が 1 と等しい分子に対して約 5 から約 1 GPC 面積%の含有率を有することを特徴とする。

【0017】

しかしながら、上述の 0、1 および 2、または、0 および 1 の「 n 」値を有する分子に対する GPC 面積%は、0 から 2、または、0 から 1 以外の「 n 」値を有する他の分子が存在し得ないことを意味するものではない。むしろ、「 n 」= 0 から 2、または 0 から 1 という集団の分子に対して GPC 面積%を記述することによってのみ、原料を特徴づけて、それに関連するこの限定的な集団およびより高い GPC 面積%数の重要性を強調している。生じた生成物が前述の特徴の範囲内にあり、しかもまた、大きくないが、2 または 1 を超える「 n 」値を有する分子の集団を有する実施例 1 - 7 を参照されたい。

【0018】

上記から分かるように、本発明の臭素化方法に使用されるテロマー分布物は、「 n 」値範囲が 7 から 25 であるオリゴマーの分布物と比較して、かつ「 n 」値範囲が 26 から 80 であるポリマーの分布物と比較して「 n 」値範囲が低い分子の集団を好む。「 n 」が 0 から 6 であるテロマー混合物の使用によって 2 つの利益が実現される。第一に、上記テロマー分布物に対して非常に高い Br 重量%を得ることが容易になり、四臭素化可能な芳香族末端基および五臭素化可能な内部芳香族基の比率は、オリゴマーまたはポリマーの分布物より本発明のテロマー分布物に対して本質的に大きい。したがって、本発明の臭素化難燃剤は、72 重量%臭素を上回り、容易に 78 重量%臭素を超える、非常に高い芳香族臭素含有率を有することができる。

【0019】

第二に、本発明が提供するテロマー分布物では、従来の重合技術（例えばフリーラジカル、陰イオン剤、など）によって製造される、より高い分子量ポリスチレンの場合より、非芳香族臭素（熱不安定種）が形成する部位が少ない。

【0020】

上に用いた、用語「非ポリマーの」は、「ポリマー」の OECD の定義の文脈において

10

20

30

40

50

採用するものとする。「1種または複数のタイプのモノマー単位の連続、および、少なくとも1個の他のモノマー単位または他の反応体に共有結合で結合し、かつ、同一分子量の分子の単純重量過半数未満からなる、少なくとも3個のモノマー単位を含む分子の単純重量過半数を含有することを特徴とする分子からなる化学物質。そのような分子は、分子量の違いがモノマー単位の数の違いに主として起因する分子量の範囲にわたり分布するはずである。」

【0021】

本発明の方法において使用するテロマー分布物原料は、ポリ(第三級アミン)と錯体を形成した触媒量のリチウム試薬を使用し、1から約7個のスチレン単位をトルエンに陰イオン付加することによって得ることができる。テロマー法は、反応体および反応溶媒の両方としてトルエンを使用することに特色がある。より具体的には、この方法は、触媒量のアルキルリチウム(好ましくはブチルリチウム)およびTMEDAの存在下においてトルエンにスチレンを付加することにより果たされる。付加の間の反応物温度は約77 から約115 の範囲内にあるのがよい。この付加反応は陰イオンの連鎖移動テロメリゼーション反応である。本発明の方法において使用されるテロマー分布物原料を製造するために使用することができる陰イオンの連鎖移動テロメリゼーション反応についてのさらなる詳細は、共通して所有される国際公開第_____号[特許弁護士協議事項表番号F1-7807*-PCT、2008年12月2日出願された「Toluene and Styrene Derived Telomer Distributions」と題する、米国特許仮出願の利益を主張し、本仮出願のすべての開示は本明細書に包含する。]において見出すことができ、本国際公開はあたかも、完全に述べられたかのように参照により本明細書に取り込む。

10

20

【0022】

実施例1-7は、本発明の方法に対する原料に対して適切なテロマー分布物を得る方法を例証する。

【0023】

実施例1

乾燥した500 mL、4つ首、オイルジャケット付きのガラスフラスコに、熱電対、ガラス攪を有するガラス製頂部攪拌機、凝縮器およびN₂注入口を装備した。反応器に、無水トルエン150 mL(130.5 g、1.55モル)、続いてn-ブチルリチウム(シクロヘキサン中2 M)2.7 mL(0.0054モル)およびTMEDA0.72 mL(0.56 g、0.0048モル)を常温で装填した。反応混合物の温度を110 に上げた。この混合物の一定でかなりの攪拌を維持しながら、スチレン(50 mL、45 g、0.43モル)を137分にわたって一定速度で反応器にポンプ注入した。スチレン供給が完了したら、無水トルエン20 mLを反応混合物にポンプ注入し、スチレンの供給管路を清浄にした。次いで、反応混合物を80 に冷却し、次いで、イソプロピルアルコール0.5 mLを用いてクエンチした。室温に冷却し、リチウムイソプロポキシド塩が沈降した後に、反応器からGPC分析のために採取した。未反応のトルエン以外のGPC面積%分析値は以下のとおりであった：C₁₅H₁₆64.3%；C₂₃H₂₄23.4%；C₃₁H₃₂8.2%；C₃₉H₄₀2.9%；C₄₇H₄₈0.9%；C₅₅H₅₆0.3%；C₆₃H₆₄0%；C₇₁H₇₂0%；C₇₉H₈₀0%；C₈₇H₈₈およびより高分子量のオリゴマー0%。

30

40

【0024】

実施例2

無水トルエン130.5 g(1.55モル)、2 M n-ブチルリチウム1.8 mL(0.0036モル)およびTMEDA0.42 g(0.0036モル)から形成された反応物に、スチレン45 g(0.43モル)を127分の時間にわたって供給したこと以外、実施例1の手順を使用した。未反応トルエン以外のGPC面積%分析値は以下のとおりであった：C₁₅H₁₆46.1%；C₂₃H₂₄25.5%；C₃₁H₃₂13.6%；C₃₉H₄₀7.2%；C₄₇H₄₈3.8%；C₅₅H₅₆1.7%；C₆₃H₆₄

50

およびより高分子量のオリゴマー 2 %。

【 0 0 2 5 】

実施例 3

無水トルエン 115.0 g (1.25 モル)、2 M n - ブチルリチウム 2.4 mL (0.00487 モル) および T M E D A 0.57 g (0.00487 モル) から形成された反応物に、スチレン 60.9 g (0.58 モル) を 173 分の時間にわたって供給したこと以外、実施例 1 の手順を使用した。未反応トルエン以外の G P C 面積 % 分析値は以下のとおりであった: C₁₅H₁₆ 64.8 % ; C₂₃H₂₄ 22.3 % ; C₃₁H₃₂ 7.6 % ; C₃₉H₄₀ 3.0 % ; C₄₇H₄₈ 1.9 %。

実施例 4

反応器システム

【 0 0 2 6 】

オイルジャケットを有する球状ガラス 12 リットルのひだ付き反応器に、還流凝縮器、蒸留ヘッド、液中熱電対、底ドレーンバルブおよびステンレス鋼製内部冷却コイルを装備した。冷却コイルへの水流量を調節する P I D 制御器によって、温度を設定ポイントで厳密に維持した。1 組は傾斜し、もう 1 組は平らでシャフトに融合した 2 組のガラスインペラーを有する 19 mm 外径のガラスシャフトで構成された頂部攪拌組立品を使用して、攪拌を激しく行った。反応器には、濡れた P T F E 部品または他のフッ素化ポリマー物質もしくはエラストマーは、本質的にまったく存在しなかった。

供給手法

【 0 0 2 7 】

全操作の間、反応器を不活性乾燥 N₂ 雰囲気下に保った。反応器に、ダイアフラムポンプにより、浸漬脚部を通して連鎖移動剤 (複数可) を装填した。アルキルリチウム、追加の溶媒およびアミン促進剤 T M E D A はすべて、同様の浸漬脚部を通して、攪拌された連鎖移動剤 (複数可) の液面下に供給した。計量ポンプによって、スチレンを、B a s i c A l u m i n u m O x i d e (E M D C h e m i c a l s、酸化アルミニウム 90、70 ~ 230 メッシュ、カラムクロマトグラフィ等級) の 3 " シリンダー型カラム (直径: 1.75 "、約 100 g) を通して反応器に入れ、2 個の 1 / 16 " 外径の供給ノズルによって微細流または霧として、反応混合物の表面上に供給した。

【 0 0 2 8 】

詳細手順

トルエン 2913 g (3.4 リットル、31.61 モル) を、前もって 115 に加熱した反応器に装填した。トルエンは 4 時間にわたって還流、共沸乾燥させた。K a r l F i s h e r 水分分析によれば、残留 H₂O は 21 ppm であり、このトルエンを n - B u L i 溶液 1.5 g で乾燥した。両方とも 82 に設定した巻きつく (c o i l i n g) コイルを運転して、オイルジャケットおよび P I D 制御器を用いて、その温度に乾燥トルエンを冷却した。設定ポイント温度に冷却し、n - B u L i 溶液 (シクロヘキサン中 2 M、0.162 mol) 63 g を、浸漬脚部を通して、穏やかに攪拌した (300 r p m) トルエン反応混合物の液面下に装填した。次いで供給管路を無水トルエン 75 mL で洗い流した。次に、T M E D A (0.399 mol) 46.4 g を、液面下供給管路を通して反応器に装填し、特徴的な明赤色の T M E D A 複合ベンジルリチウムアニオンを形成し、同時にブタンガスを放出した。液面下の管路を、計量ポンプを介して無水トルエンの第 2 の 75 mL アリコートで洗い流した。反応器の攪拌を 510 r p m に上げ、トルエン 3070 g 中に溶解したスチレン (99 + %、16.45 モル) 1713 g を 360 分間にわたって供給した。よく校正された計量ポンプを 13.3 g / 分の一定速度で供給するようにプログラムした。無水シクロヘキサン (2 x 200 mL) をスチレン供給系に装填し、アルミナ床を洗い流した。反応器へのスチレンの供給は、反応熱がもはや観察されなくなった時が完了であると判断し、これは、反応器の冷却コイルの自動制御弁の閉鎖によって一般的に示された。P I D 温度制御器の設定ポイントを 82 に維持し、必要な場合は冷却コイルを通して水を供給しながら、高温油の流れを、反応器ジャケットを迂回するよう

10

20

30

40

50

に変えた。反応混合物を75 で脱酸素水の50mlアリコートを用いてクエンチし、水-白濁混合物を得た。反応混合物を脱酸素水(3×650ml)で洗浄した。相分断は素早く起こり、殆ど静置時間を要しなかった。水および何らかの断片または乳化液も底部ドレーンバルブを通して除去した。6時間の供給の間に、アリコートを分析のために3時間後に取り出した。GPC面積%分析(未反応のトルエンを除いた)は以下のとおりであった: Mn = 226、Mw = 247、Mz = 281、PD = 1.091、C₁₅H₁₆70.3%; C₂₃H₂₄20.1%; C₃₁H₃₂6.4%; およびより高分子量のオリゴマー3.2%。オイルジャケットの温度を130 に上げ、冷却コイルへの制御弁を停止した。114 の釜温度が観察されるまで、シクロヘキサン、残留水分およびトルエンを単蒸留ヘッド(1atm)によって蒸留した。GPCによる分析のためにアリコートを取り出し、反応生成混合物(本発明のテロマー分布物)の組成は、以下のとおりであった: C₁₅H₁₆75.7%; C₂₃H₂₄17.4%; C₃₁H₃₂4.7%; およびより高分子量のテロマー2.2%。

10

【0029】

したがって、この実施例4において形成された本発明の単離テロマー分布物が、1,3-ジフェニルプロパン(75.7GPC面積%)、1,3,5-トリフェニルペンタン(17.4GPC面積%)、1,3,5,7-テトラフェニルヘプタン(4.7GPC面積%)、主としてまたはもっぱら1,3,5,7,9-ペンタフェニルノナンと思われるより高分子量のテロマー(複数可)(2.2GPC面積%)から構成されていたことが分かる。そのGPCプロファイルは以下のとおりであった: Mn = 219、Mw = 238、Mz = 269、PD = 1.087。

20

【0030】

実施例5

乾燥した500ml、4つ首、オイルジャケット付きのガラスフラスコに、熱電対、ガラス権を有するガラス製頂部攪拌機、凝縮器および窒素注入口を装備した。反応器に無水トルエン175ml(151.4g、1.64mol)を、続いてn-ブチルリチウム(シクロヘキサン中の23.5重量%)2.24g(0.0082mol)、およびTMEDA2.97ml(2.29g、0.0197mol)を常温で装填した。反応混合物の温度を85 に上げた。85 の温度でこの混合物の一定でかなりの攪拌を維持しながら、スチレン(94.6ml、86g、0.83mol)およびトルエン(175ml、151.4g、1.64mol)を混合し、359分にわたって一定速度で反応器にポンプ注入した。スチレン供給が完了したら、無水トルエン20mlを反応混合物にポンプ注入し、スチレンの供給管路を清浄にした。次いで、反応混合物は80 に冷却し、次いで、イソプロピルアルコール0.5mlを用いてクエンチした。室温に冷却し、リチウムイソプロポキシド塩が沈降した後に、反応器からGPC分析のために採取した。この反応生成混合物のGPC面積%分析(未反応のトルエンを除いた)は、以下のとおりであった: Mn = 203、Mw = 210、Mz = 220、PD = 1.033、以下の通り: C₁₅H₁₆86.3%; C₂₃H₂₄11.9%; C₃₁H₃₂1.8%; およびより高分子量のオリゴマー0%。

30

【0031】

したがって、この実施例5において形成された本発明の未単離テロマー分布物が、1,3-ジフェニルプロパン(86.3GPC面積%)、1,3,5-トリフェニルペンタン(11.9GPC面積%)、1,3,5,7-テトラフェニルヘプタン(1.8GPC面積%)から構成されていたことが分かる。

40

【0032】

実施例6

乾燥した500ml、4つ首、オイルジャケット付きのガラスフラスコに、熱電対、ガラス権を有するガラス製頂部攪拌機、凝縮器およびN₂注入口を装備した。反応器に無水トルエン150ml(130.5g、1.55mol)を、続いてn-ブチルリチウム(シクロヘキサン中の2M)2.7ml(0.0054mol)、およびTMEDA2.42m

50

L (1 . 8 8 g、0 . 0 1 6 2 モル) を常温で装填した。反応混合物の温度を 1 1 0 に上げた。1 1 0 - 1 1 5 に保持した温度で、この混合物の一定でかなりの攪拌を維持しながら、トルエン 1 5 0 m L に溶解したスチレン (5 0 m L、4 5 g、0 . 4 3 モル) を 5 6 分にわたって一定速度で反応器にポンプ注入した。スチレン供給が完了したら、無水トルエン 2 0 m L を反応混合物にポンプ注入し、スチレンの供給管路を清浄にした。次いで、反応混合物を 8 0 に冷却し、次いで、イソプロピルアルコール 0 . 5 m L を用いてクエンチした。室温に冷却し、リチウムイソプロポキシド塩が沈降した後に、反応器から G P C 分析のために採取した。未反応のトルエンを除いた G P C 面積 % 分析は以下のとおりであった : $M_n = 214$ 、 $M_w = 225$ 、 $M_z = 243$ 、 $PD = 1.054$ 、 $C_{15}H_{16}84.5\%$; $C_{23}H_{24}13.1\%$; $C_{31}H_{32}2.3\%$; $C_{39}H_{40}0.2\%$ およびより高分子量のオリゴマー 0 %。

【 0 0 3 3 】

したがって、この実施例 6 において形成された本発明の未単離テロマー分布物が、1, 3 - ジフェニルプロパン (8 4 . 5 G P C 面積 %)、1, 3, 5 - トリフェニルペンタン (1 3 . 1 G P C 面積 %)、1, 3, 5, 7 - テトラフェニルヘプタン (2 . 3 G P C 面積 %) および 1, 3, 5, 7, 9 - ペンタフェニルノナン (0 . 2 G P C 面積 %) から構成されていたことが分かる。

【 0 0 3 4 】

実施例 7

グラスライニングした、1 0 0 ガロンジャケット付き反応器に、頂部凝縮器、浸水のサーモウェル / 熱電対および底ドレインバルブを装備した。水蒸気制御弁を使用して、ジャケットを通して流れる水の温度を制御することにより、温度を設定ポイントで維持した。激しい攪拌を、可変速度駆動装置の 3 ブレード後退曲線型攪拌器によって遂行した。反応器には、濡れた P T F E 部品または他のフッ素化ポリマー物質もしくはエラストマーは、本質的にまったく存在しなかった。

【 0 0 3 5 】

全操作の間、反応器を不活性乾燥 N_2 雰囲気下に保った。反応器に、携帯用タンクから圧力移送によって浸漬脚部を通して連鎖移動剤 (複数可) を装填した。アルキルリチウム、追加の溶媒およびアミン促進剤 (T M E D A) はすべて、同様の浸漬脚部を通して、攪拌された連鎖移動剤 (複数可) の液面下に供給した。スチレンを、3 モレキュラーシーブ (Z e o c h e m) の 2 4 " シリンダー型カラム (直径 : 3 "、約 6 l b s .) を通し、計量弁によって携帯用圧力容器から圧力移送し、スリットを入れた供給ノズルを通して微細流または霧として、反応混合物の表面上に供給した。

【 0 0 3 6 】

トルエン 1 4 0 ポンド (6 8 9 モル) を反応器に装填した。K a r l F i s c h e r 水分分析は残留 H_2O を 7 p p m と示した。攪拌を始めた。容器ジャケットに温度調節した水を施すことにより 7 8 に溶媒を加熱した。設定ポイント温度に達したら、トルエン 1 0 ポンド (4 9 . 2 4 モル) 中の T M E D A 4 . 0 7 ポンド (1 5 . 9 モル) を、浸漬脚部を通して、攪拌したトルエン反応混合物の液面下に装填した。次いで、供給管路を無水トルエン 2 1 ポンド (1 0 3 モル) を用いて洗い流した。次に、n - B u L i 溶液 3 . 9 ポンド (シクロヘキサン中の 2 3 . 5 重量 %) (6 . 5 3 モル n - B u L i) を、液面下供給管路を通して装填し、特徴的な明るい赤オレンジ色の T M E D A 複合ベンジルリチウムアニオンを形成し、同時にブタンガスを放出した。供給管路を無水トルエン 2 1 ポンド (1 0 3 モル) を用いて洗い流した。スチレン (9 9 + %、1 6 2 9 モル、A m e r i c a n S t y r e n i c s) 3 7 4 . 4 l b を 1 6 2 分 にわたって供給した。圧力移送によって計量弁を通して、2 . 3 1 l b / 分の一定供給速度で、窒素調節した携帯用タンクからスチレンを加えた。反応が完了したことを確かめるために 5 分間反応器に滞留させておいた。

【 0 0 3 7 】

終夜脱酸素しておいた 0 . 7 5 重量 % 塩化アンモニウム溶液 1 0 ガロンを用いて、反応

混合物を 70 でクエンチした。反応混合物は、第 2 の 10 ガロンの脱酸素水を用いて洗浄した。相分断は素早く起こり、ほとんど静置時間を要しなかった。水および何らかの断片または乳化液も底部ドレーンバルブを通して除去した。

【0038】

容器ジャケットに温度調節した水を使用して大気中の沸点に反応器を加熱した。次いで、水蒸気を反応器ジャケットに施し、反応器ジャケットの温度を 140 に上げた。135 の釜温度が観察されるまで、シクロヘキサン、残留水分およびトルエンは、沸騰し、頂部凝縮器内で凝縮し、排出させた。反応器は 50 に冷却した。容器を真空とし、かつ、反応器を沸点に加熱した。次いで、水蒸気を反応器ジャケットに施し、反応器ジャケットの温度を 140 に上げた。真空を使用し反応器圧力を 35 mmHg に下げた。135 の釜温度が観察されるまで、シクロヘキサン、残留水分およびトルエンを沸騰し、頂部凝縮器内で凝縮し、排出させた。アリコートを用いた GPC による分析のために反応器から取り出した。(Mp: 301、Mn: 433、Mw: 626、Mz: 883、PD: 1.45)。反応物(4431bs)は 350 ガロンの運搬箱に集めた。

10

【0039】

プラントでストリップした粗反応混合物の試料 3893 g を、残留トルエンおよび 1,3-ジフェニルプロパン(最大 1.0 GPC 面積%規格まで)の連続操作によって、塗布フィルム蒸発器(WFE)を使用してストリップし、3111 g の生成物を得、次の GPC 分析を行った: Mp: 409、Mn: 543、Mw: 698、Mz: 907、Pd: 1.29。WFE 操作条件は以下のとおりであった: 供給速度 = 1.33 L/時、オイルジャケット温度 = 155、圧力 = < 0.1 mmHg および凝縮器温度 = 0。さらにこのコールドフィンガーで 784 g の混合物を凝縮し、次の GPC 分析を行った: Mn = 204、Mw = 212、PD = 1.04 以下の通り: C₁₅H₁₆ 80.65%; C₂₃H₂₄ 17.7%; C₃₁H₃₂ 1.5%; および C₃₉H₄₀ 0.2%。

20

【0040】

したがって、この凝縮物(本発明のテロマー分布物)が、1,3-ジフェニルプロパン(80.65 GPC 面積%)、1,3,5-トリフェニルペンタン(17.7 GPC 面積%)、1,3,5,7-テトラフェニルヘプタン(1.5 GPC 面積%)、1,3,5,7,9-ペンタフェニルノナン(0.2 GPC 面積%)から構成されていたことが分かる。

30

【0041】

実施例 1 から 7 で記述した GPC 面積%値は、オリゴポアカラムを使用して、GPC (より詳細には以下に記載する)によって得られた。このカラムは、個々のテロマーならびに部分的に分離した付随する短鎖オリゴマーの基線対基線分離能を与えた。したがって、これらの生成物混合物について別々の分子の相対的な形成の面から論じることが可能である。結果として得られるデータは、異なる工程条件下でテロマーの様々な混合物を調製することができることを実証する。生成物分布物は、モノマーと連鎖移動剤の比、モノマーと第三級ポリアミン複合有機リチウム開始剤の比、およびモノマーの供給速度に対する依存性を実証する。

40

【0042】

表 1 は、実施例 1 - 7 の条件および結果を要約する。

【表 1】

表 1

| 実施例 | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---------------------------|------------|------------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------|------------|------------------|------------|
| スチレン／トルエン (体積／体積) | | | 0.33 | 0.33 | 0.5 | 0.2 6 | 0.2 7 | 0.16 | 該当せ ず |
| TMEDA／ブチルリ チウム (モル／モル) | | | 1 | 1 | 1 | 2.4 6 | 2.4 | 3.0 | 該当せ ず |
| スチレン／ブチルリチ ウム (モル／モル) | | | 80 | 120 | 120 | 101 | 101 | 80 | 該当せ ず |
| スチレン供給時間 (分) | | | 137 | 127 | 173 | 360 | 360 | 56 | 該当せ ず |
| 温度 (°C) | | | 110 - 11 5 | 110 - 11 5 | 110 - 11 5 | 82 | 85 | 110 - 11 5 | |
| 生成物 | | | GPC 面積% | GPC 面積% | GPC 面積% | GPC 面積% | GPC 面積% | GPC 面積% | GPC 面積% |
| n | MW | 式 | | | | | | | |
| 0 | 196. 29 | C ₁₅ H ₁₆ | 64.3 | 46.1 | 64.8 | 75. 7 | 86. 3 | 84.5 | 80. 7 |
| 1 | 300. 44 | C ₂₃ H ₂₄ | 23.4 | 25.5 | 22.3 | 17. 4 | 11. 9 | 13.1 | 17. 7 |
| 2 | 404. 59 | C ₃₁ H ₃₂ | 8.2 | 13.6 | 7.6 | 4.7 | 1.8 | 2.3 | 1.5 |
| 3 | 508. 74 | C ₃₉ H ₄₀ | 2.9 | 7.2 | 3 | 2.2 | | 0.2 | 0.2 |
| 4 | 612. 89 | C ₄₇ H ₄₈ | 0.9 | 3.8 | 1.9 | | | | |
| 5 | 717. 04 | C ₅₅ H ₅₆ | 0.3 | 1.7 | | | | | |
| 6 + | 821. 19 | C ₆₃ H ₆₄ | | 2 | | | | | |

10

20

30

【0043】

臭素化

本発明の実施において、芳香族炭化水素の臭素化のためのいかなる公知の方法も使用することができる。一般に、臭素化は光が存在しない状態で行い、臭素化剤として好ましくは元素の臭素を使用する。臭素化は、無水物の条件下でハロゲン化アルミニウムまたはハロゲン化第二鉄触媒などの適切なルイス酸触媒を使用して行う。脂肪族炭素原子上の臭素化を最小限に抑えるために、反応を、好ましくは約25 未満の温度で行う。臭素化溶媒、例えばジブロモメタン、二臭化エチレン、プロモクロロメタン、ジクロロメタン、二塩化エチレンが、本方法で通常使用される。

40

【0044】

本発明の実施において使用される臭素化手順の一般的な説明は、以下のとおりである。

【0045】

臭素化の調製

ジクロロメタン (DCM) または他の適切な臭素化溶媒を、乾燥された (Karl Fisher による 5 - 40 ppm の水分)。Acidic Aluminum Oxide (EMD Chemicals、酸化アルミニウム、70 - 230 メッシュ、カラムクロマトグラフィーグレード) の活性アルミナを用いて乾燥した。供給管路、供給タンクおよびガラス器具はすべて乾燥し (必要な場合は最小限 130 で 2 時間オープン乾燥)、

50

臭素化反応で使用する前に終夜パージした。ガラス器具、供給管路および供給タンクはすべて、組み立ておよび臭素化反応器の操作の間、 N_2 雰囲気下に維持する。

【0046】

0.25モル% (式: $[AlBr_3 \text{ モル} / Br_2 \text{ モル}] * 100\% = 0.25 \text{ モル} \% AlBr_3$ を使用して計算した) の活性触媒溶液を作製するのに必要な $AlBr_3$ 触媒 (市販品) の量を秤量し、次いで、窒素パージしたグローブボックス内のオープン乾燥した試薬ビンに移した。活性触媒は、臭素自身または臭素化反応に関与する他のプロセス流における水分によって普通なら不活性化され得る追加の量を超える触媒の量を意味する。臭素 (5 - 10 ppm の含水率) を、 $AlBr_3$ を含む試薬ビンにポンプで供給し、次いで PTFE 被覆した磁気攪拌子で 30 分攪拌し、触媒を確実に均質に溶解させた。次いで、0.25モル% の $AlBr_3$ の臭素溶液を、大容量の実験室用天秤に設置された目盛り付き供給容器に移した。

10

【0047】

使用する陰イオン連鎖移動スチレンテロマー (ACTST) を、乾燥 (5 - 10 ppm の水分) DCM に溶解し、25重量% 溶液とした。次いで、溶液を目盛り付き供給容器に装填した。臭素中の 0.25モル% の $AlBr_3$ および DCM 溶液中の 25重量% の ACTST を、別々の蠕動ポンプを用い、 $1/8"$ (3.2 mm) 外径の供給管路を通して、0 から -10 で、無水 DCM のよく攪拌した新しいまたは再生残留物に、共供給する。求電子臭素化反応の間中、相対供給速度を、2つの供給する試薬の比が一定に、または一定に近くなるように、常時モニターする。

20

【0048】

臭素化設備の組み立て:

5 L のオイルジャケット付きフラスコ (臭素化反応器) に、頂部ガラス攪拌機シャフト、PTFE 攪拌棒、水冷式凝縮器、サーモウェル、窒素注入口および底ドレーンバルブを装備した。反応器を、硫酸カルシウム水分トラップからよく攪拌された苛性スクラバーに通気し、副生成物 HBr および混入 Br_2 を吸収した。さらに、反応器に3つの注入管路: 1) BCM の反応器への最初の供給のための $1/4"$ (6.4 mm) 外径 PTFE BCM 供給口 (BCM は新しいものでも、先の運転で得た BCM 再生残留物でもよい)、2) $1/8"$ (3.2 mm) 外径基材 / BCM 液面下供給管路、および 3) $1/8"$ (3.2 mm) 外径 Br_2 / $AlBr_3$ 液面下供給管路を装着した。 $AlBr_3$ / Br_2 供給管路および ACTST / BCM 供給管路は、両入口管路がごく接近して内容物を排出し、局所的に高い試薬濃度を作るように固定する。臭素化反応器をアルミニウム фольドで完全に覆い光を遮断し、反応を暗い排気フード内で行った。

30

【0049】

臭素化反応器を、臭素化反応器の底部ドレーンバルブをこのクエンチ釜に接続する $3/8"$ (9.5 mm) 外径 PTFE ドレーン管路を持つ 6 リットル水クエンチ釜の上に置き、臭素化反応器の内容物を直接移すことを可能にした。クエンチ釜は、オイルジャケット型で、頂部攪拌機構、サーモウェル、を備え、有機相と水相との均質混合のためのバッフルを有していた。クエンチ釜は窒素注入口を有し、苛性スクラバーにパージした。クエンチ釜には釜の内容物を中間の 5 リットル保管容器に移送することができる底部ドレーンバルブを有していた。

40

【0050】

中間の保管容器は、その内容物を洗浄ケトルに移送するように配管した。洗浄ケトルは 6 リットルのオイルジャケット型バッフル反応器で、頂部攪拌器、熱電対および底部ドレーンバルブを備えた。

【0051】

生成物単離のための組み立ては、DCM の同時共沸除去が同時に起こる、生成物スラリーを供給する水含有容器を備える。そこからの沈殿物は乾燥オープンに通す。

【0052】

実施例 8 (臭素化)

50

上記の 5 L 臭素化反応器に乾燥した D C M 3 3 2 0 . 2 3 g (4 . 4 リットル) (3 3 p p m の水分、K a r l F i s h e r) を装填した。D C M は暗所で - 1 に冷却し、実施例 7 (これは $C_{15}H_{16}O_{0.65}\%$; $C_{23}H_{24}O_{1.7}\%$; $C_{31}H_{32}O_{1.5}\%$ および $C_{39}H_{40}O_{0.2}\%$ で構成されていた) の凝縮物 2 0 0 g および乾燥した D C M 3 9 9 . 3 g で構成された、前もって調製しておいた 2 5 重量 % 溶液を、シリンダーの全内容物を蠕動計量ポンプによって臭素化反応器に移送するように配置された 1 / 8 " (3 . 2 m m) P T F E 供給管路を備える、 N_2 で覆った乾燥 2 0 0 0 m l メスシリンダーに装填した。予め調製しておいた、臭素 (1 6 0 0 g) 中の $AlBr_3$ (0 . 2 5 モル %) を、蠕動ポンプによって 1 . 5 リットルのメスシリンダーに移送した。この供給容器は、 N_2 雰囲気下に維持され、所望量の臭素溶液を蠕動計量ポンプによって臭素化反応器に移送するように配置された、1 / 8 " (3 . 2 m m) P T F E 供給管路を備えていた。

10

【 0 0 5 3 】

2 つの供給の全内容物が装填されて 1 2 0 分で同時に完了するように、2 種の試薬を、所定の相対速度で共供給する。反応温度が - 2 付近を保つように操作の間、冷却を十分に施した。供給が完了したら、さらに 6 0 分間反応物を攪拌し、未反応の臭素が消費されるように 1 5 まで徐々に暖めた。反応混合物を、底部ドレーンバルブおよび 3 / 8 " (9 . 5 m m) 外径 P T F E 移送管路を通して、6 L クエンチ釜に (重力で) 移送した。

【 0 0 5 4 】

クエンチ釜に、予め 1 0 0 0 m l の水道水 (2 5) を装填し、4 0 0 r p m で攪拌して、有機相と水相とを確実に均質混合した。クエンチは発熱性であり、かつ、1 0 の温度上昇が観察された。攪拌は 2 0 r p m に減速し有機スラリー相を静置した。赤色臭素 / HBr 水相は徐々に分離し、最上層を形成した。より低い有機スラリー相は、1 0 % $NaOH$ 1 0 0 0 m l を含む 5 L の保管容器に移送した。

20

【 0 0 5 5 】

次いで、この 2 相系を 6 L の洗浄ケトルに移し、3 0 分間還流 (3 9) した。攪拌を中断し、底部の有機層を反応器から取り除いた。有機層を、完全に排出したケトルに戻し、p H 1 0 が観察され水洗浄の着色がかすかな黄色になるまで、1 0 0 0 m l の水道水で 2 回洗浄した。次いで、2 重量 % $NaOH$ 中の 0 . 5 重量 % 水素化ホウ素ナトリウムを用いて有機スラリーを 3 6 で洗浄した。有機スラリーを分離し、最後に水道水 1 0 0 0 m l で洗浄した。

30

【 0 0 5 6 】

攪拌されたタンク内にスラリーを入れ、D C M の同時共沸除去が同時に起こる、沈澱反応器 ($NaHBH_4$ 2 グラムを含む 1 0 リットルの水道水、6 0) に重力で供給した。供給が完了したら、釜温度は 9 8 に上げ、2 0 分間その温度で保持した。結果として得られたオフホワイト色の生成物を真空濾過によって回収し、リンス液が p H < 9 を記録するまで、水道水を用いてすすいだ。恒量、8 5 0 g になるまで、窒素パージしたオープン内で生成物を 1 8 5 で乾燥させた。このようにして得られた生成物を、表 2 に示すように分析にかけた。

【表 2】

表 2

| | | |
|----------------------|----------------|--------|
| 臭素化実施例 | | BR-8 |
| Br 重量% (XRF) | | 78.09 |
| HBr : 熱分析 280℃ (ppm) | | 202 |
| HBr : 熱分析 300℃ (ppm) | | 540 |
| DSC (°C) | T _g | 180 |
| | 融点 (最小値) (°C) | 225.67 |
| TGA (°C) | 1%重量減少 | 259.87 |
| | 5%重量減少 | 322.48 |
| | 10%重量減少 | 342.07 |
| | 50%重量減少 | 390.83 |
| ASTM D1925 | L | 88.33 |
| | a | 0.12 |
| | b | 4.86 |
| | YI | 9.92 |

10

20

【0057】

本発明の臭素化工程に関するさらなる詳細を以下に述べる。

【0058】

臭素化溶媒

テロマー分布物溶液および反応器の予備装填を形成するのに使用される溶媒は、次の例示の溶媒のいずれかから選択することができる；ジクロロメタン、ジブロモメタン、プロモクロロメタン、プロモトリクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジブロモエタン、1,1-ジブロモエタン、1-ブromo-2-クロロエタン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリブロモエタン、1,1,2,2-テトラブロモエタン、1,2-ジブロモプロパン、1-ブromo-3-クロロプロパン、1-ブromoブタン、2-ブromoブタン、2-ブromo-2-メチルプロパン、1-ブromoペンタン、1,5-ジブロモペンタン、1-ブromo-2-メチルブタン、1-ブromoヘキサン、1-ブromoヘプタン、ブromoシクロヘキサン、ならびにこれらの液体の異性体、同族体、または類似物、および前述のものの任意の2種以上の混合物。好ましい溶媒はジクロロメタン、ジブロモメタンおよび1,2-ジクロロエタンである。ジクロロメタンは特に好ましい溶媒である。

30

【0059】

選択された溶媒が何であっても、それが、水を相対的に含まないことを保証することは重要である。当業界でよく認識されているように、臭素化の間の反応系中の水は、 $AlBr_3$ の触媒活性に影響する。一般に、溶媒は約50ppm(重量/重量)未満の水を含むのが最上である。水に関して、すべての反応体は乾燥していなければならない。臭素化剤(例えば臭素)は、約30ppmを超える水を含むべきでない。テロマー分布物原料もまた、臭素化に有害な量の水を持ち込まないように十分に乾燥していなければならない。

40

【0060】

テロマー分布物溶液原料中の溶媒の量は、少なくとも自由流動する低粘性溶液の形成を可能にする量である。テロマー分布物が既に低粘性液体である場合には、溶媒を含まないテロマー分布物原料の使用を考えることができる。しかし、溶媒の使用は、テロマー分布

50

物原料を希釈するのを助け、効率的な臭素化が反応物中で生じるので、好ましいことが見出された。一般に、溶媒がジクロロメタンである場合、溶液の約40から約80重量%は溶媒である。溶媒の好ましい量は65から約75重量%である。

【0061】

反応体および触媒の供給の前に反応器に溶媒を予備装填することで、十分な量の質量が十分な吸熱を実現し、副生成物であるHBrの溶解熱と合わせた臭素化反応の発熱を分散させ、その結果、「ヒートキック(heat kick)」すなわち温度急騰が、上記のように供給される近傍で最小限に抑えられる。この目的のためにはまた、粗反応器内容物/粗反応物を攪拌し、その中の熱的および物質の均一性を促進することが好ましい。さらに、反応器への溶媒の予備装填は、主にスラリーの形態である反応混合物を、固形分が反応器の内壁に付着する程度を最小限に抑え臭素化反応の完了時に別の容器にその移送を容易にするのに十分な流体状態に保つのに十分であるのがよい。

10

【0062】

AlBr₃ 触媒

AlBr₃は、溶質または臭素化溶媒もしくは希釈剤中のスラリーとして、臭素化剤供給とは別に供給することができる。しかし、そのような別々に供給するスキームは好ましくない。工程の便宜としては、臭素化剤は臭素であり、AlBr₃と臭素を単一の供給として供給すべきである。AlBr₃は、臭素に容易に溶ける。供給するAlBr₃の量は、臭素供給と組み合わせようとまたは別々であろうと、供給臭素1モル当たり約0.3から約1モル%のAlBr₃を提供すれば十分な触媒量である。

20

【0063】

$$\text{AlBr}_3 \text{ モル\%} = (\text{AlBr}_3 \text{ の重量} / 266.7 \div \text{臭素の重量} / 159.81) \times 100。$$

【0064】

臭素化剤

供給する臭素の量は、副生成物HBrと共に、臭素化剤塔頂留出物の一部の少量の消失を仮定して求められる、所望の臭素化レベルを達成するのに必要な量である。したがって、例えば68重量%臭素を含む組成物を得るには、所与のテロマー分布物中に存在するフェニル基1モル当たり約2.8モルのBr⁺を供給し、72重量%臭素含有率を得ることを望む場合、存在するフェニル基1モル当たり約3.3モルのBr⁺を供給する。非常に高い臭素含有率、例えば、約78重量%臭素を得るには、存在するフェニル基1モル当たり約4.5モルのBr⁺を供給する。非常に高い臭素含有率、例えば、約80重量%臭素を得るには、存在するフェニル基1モル当たり約4.9モルのBr⁺を供給する。

30

【0065】

好ましい臭素化剤は、Br₂1モル当たりBr⁺1モルを与えるBr₂である。他の臭素化剤は、予備混合したまたは予備形成した塩化臭素、またはin situで形成される塩化臭素である。しかし、塩化臭素に加えた場合、臭化アルミニウムが溶質として残らないという点で、どちらも好ましくない。それどころか、それは交換反応によって分離し、不溶性塩化アルミニウムを形成する傾向がある。

【0066】

好ましい臭素化剤である臭素については、好都合なことに、単に下式に基づく臭素を装填すればよい。(この式は、臭素によるプロトンの置換によって臭素化されないで消失するテロマー分布物の少量の質量を無視している。したがって、結果的に少し過剰の臭素装填となり、HBrと共に消失する臭素塔頂留出物を補償するには十分である。)下式において、「テロマー分布物」=「テロマー」である。

40

a) Br重量 = Br重量%・臭素化されたテロマーの重量

b) 臭素化された重量 未臭素化テロマーの重量 / (1 - Br重量%)

備考:

b)において、近似は、臭素に置換されたプロトンを考慮しないで少量の質量を無視した結果である。

50

したがって、

c) Br 重量 $Br \text{ 重量} \% \cdot [\text{未臭素化テロマーの重量} / (1 - Br \text{ 重量} \%)]$ 、かつ

d) 臭素のモル数 $= 2 \cdot Br \text{ 重量} / 159.81$

e) 臭素のモル数 $2 \cdot Br \text{ 重量} \% [\text{未臭素化テロマーの重量} / (1 - Br \text{ 重量} \%)] / 159.81$

所望の重量%臭素を得るためにちょうど必要な臭素の量にできるだけ近く供給するのがより好ましい。過剰の臭素を供給した場合、少なくともその過剰の一部は粗反応物中にあり、下流の仕上げステップで除去しなければならない。しかし、従事者が非常に高い臭素含有組成物、例えば約74から約80重量%臭素、を求める場合、過剰臭素供給を使用しないことは問題になる。そのような組成物を得るためには、約0.05%から約2%過剰の臭素を用いて、最も都合のよい反応速度を与えるのが実用的である。

10

【0067】

粗反応物中の過剰臭素の存在についての理由が何であろうと、そのような過剰臭素を取り出すために当業界で認識された従来の手法を使用することができ、例えば還元剤（例えば亜硫酸ナトリウム）を使用して臭素を水溶性の臭化物塩に変換する。しかし、この種の還元剤を使用すると、下流の仕上げステップのいくつかの間で、乳濁液および/または断片の形成を助長する傾向があることが観察されている。そのような乳濁液または断片層は、分離困難および工程非効率の原因となる。本発明の特徴は、乳濁液および断片の層を最小限に抑えるために、界面活性剤（例えば硫酸ドデシルナトリウム）を使用することによって容易にこれらの乳濁液および断片の層を扱うことができることであり、このすべては以下に記載する。しかし、亜硫酸塩および/または重亜硫酸塩、ならびにもっともらしいチオ硫酸塩還元剤を使用しない場合には、そのような問題はすべて回避される。そのような硫黄含有還元剤の代わりに、従来の手段による、過剰臭素の複数の水抽出または蒸留を使用することは、本発明に従う使用で推奨する手順である。ヒドラジンなどの他の還元剤を使用することができるが、毒性問題の規制により推奨されない。

20

【0068】

テロマー分布物溶液、臭素化剤および $AlBr_3$ の供給は、反応器内容物/反応物の液面下に、および互いに近接してなされるべきである。本発明の原理はテロマー分布物の臭素化が迅速に起こることである。本発明の臭素化の反応速度は反応速度論により非常に高速である。したがって、本発明の方法において、律速因子は物質移動の速度である。したがって、反応体および触媒が互いに接近するように、近傍への供給が用いられる。高速の臭素化を保証する別の因子は臭素を含む溶液中の $AlBr_3$ の供給である。臭素は $AlBr_3$ を予め活性触媒状態に条件付けし、その結果、最初供給されたときに、触媒は活性となっていると考えられる。供給が隣接するのを保証する一手法は、隣接して平行の、または直接衝突する方向に供給が放出するように反応器内容物/反応物の中へ供給管と一緒に保持されるようにすることである。

30

【0069】

供給を反応器内容物/粗反応物の液位の下に放出させるのは、供給する領域からの熱放散を確保するので有益である。供給する領域での「過熱部 (hot spot)」は、実用的に可能な範囲で回避すべきである。さらにまた、反応器内容物/粗反応物の攪拌もまた熱放散を助ける。

40

【0070】

反応器への溶媒の予備装填量は、必要以上の材料取扱費で工程に負担をかけることなく、熱放散機能を遂行するのに必要な量とすべきである。

【0071】

反応器のサイズおよび設計、扱わなければならない発熱、および熱管理において助ける利用可能冷却、利用可能な供給装置および HBr 副生ガスを安全に取り扱う能力を考慮しつつ、個々の原料の供給速度を可能な限り高くするべきである。可能な供給速度が高いほど、工程は効率的である。

【0072】

50

共供給の間、反応器内容物／粗反応物は、約 - 20 から約 5 の範囲内の、好ましくは約 - 7 から約 0 の範囲内の温度に保つべきである。反応器への供給は、ほぼ常温、例えば 25 で供給するのが都合よい。上述の反応器内容物／粗反応物温度を得るためには、反応器は適切な冷却手段を備えている。実際には、供給領域に接近して温度を測定すべきである。

【0073】

臭素化の間の反応器中の圧力は重要ではないが、加圧が標準である。しかし、超高压は設備要件および安全問題の文脈において好ましくない。自原性の圧力は差し支えない。

【0074】

反応体および触媒の供給に続いて、臭素化が終了したことを確認するために、反応物が滞留時間を経ることは差し支えない。71重量%臭素を超えて臭素化する場合、実際には、約25に温度を上げて、供給した臭素の消費を容易にし、多くを反応し尽くすのを助けることは差し支えない。73%を超えて臭素化する場合、また従事者が何らかの乳濁液および断片層の困難を回避するために、最初の水クエンチの間での臭素還元剤の使用を控えることを決定する場合には、これは特に望ましい。高度に臭素化したテロマー分布物を製造する場合、滞留時間はより低臭素化した生成物が求められる場合より長くなる。一般に、15分から60分の滞留時間が適切である。

【0075】

供給が完了し、もしあれば滞留時間が済んだ後、粗反応物を反応器から取り出し、水中でクエンチする。クエンチは、常温で実施するのが都合よい。また、概して言えば、残留HBrの溶解熱以外の熱は、相分離を果たすためには必要ではない。臭素および他の活性な臭素化種が存在し得るので、混合物の加熱を最小限に抑えて、かつ可視光への暴露を制限するのが好ましい。これは、熱不安定性臭素含有率を確実に低くするのを助けるのを、ある程度まで支援する。従来手段による複数の水抽出または蒸留の使用は、過剰臭素を除去するために使用される。前述のように、粗反応物、または、さらに言えば、臭素化の後段で処理する何らかの有機相が、未反応の臭素を含む場合、そのような臭素含有率は後の洗浄ステップにおいて、還元剤(NaBH_4)の使用によって下げるまたはなくすことができる。

【0076】

水クエンチの目的は AlBr_3 を失活させることであるので、水クエンチには滞留時間がない。一旦クエンチが完了すれば、2つの明確な相、水相および有機スラリー相が形成される。有機スラリー相は溶媒および臭素化テロマー分布物を含んでおり、さらに処理を必要とする。処理を始めるために、有機相を水相から分離する。

【0077】

水クエンチおよび相分離、および何らかの追加の臭素除去ステップ(水抽出または蒸留)が完了した後、本発明の好ましい特徴は、塩基性水素化ホウ素ナトリウム溶液を用いて有機スラリー相を洗浄することである。ホウ化水素およびそのボラン副生成物は作用して、有効な(available)未反応の臭素化剤、例えば臭素(なお存在する場合)を含有する、有効な活性臭素種、および未反応の臭素化剤(例えば次亜臭素酸塩および/または次亜臭素酸)から形成される任意の有効な誘導体、また任意の有効なN-プロモアミンを変換し、その結果、臭素および活性な臭素種が還元される。ただし、N-プロミドの場合には、この物質が臭化ナトリウムおよび遊離アミンに還元される。臭素化ポリスチレンの製造において臭素を還元する水素化ホウ素ナトリウムの使用は知られている。しかし、本発明の好ましい方法の新規の特徴は、水素化ホウ素ナトリウムの苛性アルカリ溶液を使用して、臭素化テロマー分布物に伴うN-プロモアミン由来の着色体の量を減少させることである。したがって、本発明の方法にとって、水素化ホウ素ナトリウムには、主要な機能、すなわち、存在するN-プロモアミンの量を減少させること、また二次的機能、すなわち存在する臭素の相当量を減少させること、がある。したがって、定量的には、使用する水素化ホウ素ナトリウムの量は、両方の機能を扱うのに必要な量である。この段落において、活性臭素種、未反応臭素化剤、未反応臭素化剤から形成された誘導体およびN-

10

20

30

40

50

ブロモアミンに関連して使用された用語「有効な」は、水素化ホウ素ナトリウム溶液との単なる接触によっては除去することができない程度に固形分内に閉じ込められてはいない、確認された物質を示す。

【0078】

水素化ホウ素ナトリウム苛性水溶液が有機相を処理するために使用されると、水相が形成される。水素化ホウ素ナトリウム溶液のpHは、形成された水相が有機相に接している間、形成された水相は約10および約14の間のpHを呈している。

【0079】

処理する溶液の好ましい水素化ホウ素ナトリウム含有率は、処理する溶液の全重量に基づいて約0.05から約0.5重量%水素化ホウ素ナトリウムの範囲内にある。

10

【0080】

苛性水素化ホウ素ナトリウムステップの重要な特徴は、処理の期間の間、約36を超え、好ましくは約50から約65の範囲内の温度で1気圧で維持することである。さらに、50未満の沸点を有する水との共沸混合物を形成する臭素化溶媒には、好ましい釜温度範囲が得られるように、加圧を使用することができる。

【0081】

水素化ホウ素ナトリウム処理温度は、少なくとも処理の恩恵を得るために必要な時間の長さで維持され、一般に、手近な30分の時間で十分であると見なされ、特にこのステップおよび/またはこのステップの前のステップのすべてを、連続工程として臭素化を含めて行う場合はより短い時間でも実際は十分であり得る。従事者はその人のニーズに合わせて、時間の長短を選択することができる。

20

【0082】

上記の水溶性苛性の水素化ホウ素ナトリウム処理または洗浄の使用は、水クエンチステップおよび相分離の後のいつでも、また下流の仕上げ段階の任意の回収有機相で 사용할ことができる。

【0083】

最終洗浄の後、有機スラリー相は水相から分離し、湯、例えば約60から約98の湯に供給し、使用する有機臭素化溶媒の固有の性質（複数可）に応じて、存在する溶媒を取り除き、水相中に固形分を与える。上述のように、固形分中に存在し得る閉じ込められた臭素を除去するのを助ける約98の温度で工程を仕上げるのが最上である。さらに、そのような温度は、塩素化炭化水素またはクロロブロモ炭化水素の間と放出したHBrとのハロゲン交換反応から結果として得られる、より高い沸点のハロゲン化溶媒成分の完全除去を保証するために必要である。一旦溶媒が除去されたら、従来の手段、例えば濾過、などによって固形分を水から分離する。次いで、分離した固形分は、不活性雰囲気（例えば、窒素）で、高温（例えば135から185）にさらして恒量まで乾燥し、固形分中に閉じ込められた臭素の除去を保証する。粒子サイズが粗すぎて、難燃剤組成物に使用することができないようなものである場合、乾燥に先立って固形分を粉砕することが必要になることがある。粉砕にかけるかまたは他の粉砕の形態かどうかに関係なく、乾燥固形分は本発明の仕上げした臭素化テロマー難燃剤組成物である。

30

【0084】

分析操作法

公知の分析手法を、本発明の組成物および配合物の特性をアッセイする際の使用に対して使用または適合させることができる。

40

【0085】

GPC重量%テロマー分布物

GPC面積%値は、Shimadzuオートサンプラー（モデルSIL-9）、Shimadzu屈折率検出器（モデルRID-6A）、Waters HPLCポンプ（モデル510）およびWaters TCMカラムヒーターを含むモジュラーシステムを使用して、GPCによって得られた。使用されるカラムは、Polymer Labs（Varian）オリゴボアカラム300mm×7.5mm、部品番号1113-6520であ

50

った。使用した溶媒はテトラヒドロフラン（HPLC等級）であった。用いた試験手順では、THF 10 mL中におよそ0.10 gの試料を溶解することが必要であった。この溶液のアリコートを濾過し、50 μ Lをカラムに注入する。単離した1, 3 - ジフェニルプロパンおよび1, 3, 5 - トリフェニルペンタン付加物に基づき、かつ、分離様式はサイズ排除であり、ピークは溶離の順序によって、1, 3 - ジフェニルプロパン、1, 3, 5 - トリフェニルペンタン、1, 3, 5, 7 - テトラフェニルヘプタン、1, 3, 5, 7, 9 - ペンタフェニルノナン、などであると同定される。次いで、オリゴマー物質の個々のピークは理論的な分子量値を割り当てる。検量線はこれらの理論値およびその対応する保持時間を使用して構成される。この較正に基づいて、全体の分布物データを算定して報告する。その計算は、Viscotek Omnisec、4.2.0.237版ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）データ集および処理システムによって実施した。

【0086】

全体臭素含有率（燃焼法）

本発明のテロマーから製造された臭素化生成物の臭素含有率は、燃焼法の使用によって通常求められる。この方法の手順は以下のとおりである：

【0087】

臭素化テロマーの試料0.04 - 0.08 gを第5ランクの化学天秤で1 / 4枚のひだ付き黒色濾紙上に0.00001 gの精度で秤量する。試料は白金試料ホルダーに配置した濾紙の内部に折りたたむ。燃焼フラスコは、苛性arsenite溶液15 mL、および3滴の濃NH₄OHを加えることにより調製する。フラスコは、酸素を用いて少なくとも2分間完全に洗い流す。白金試料ホルダーを、燃焼フラスコの上部に配置し、次いで、少なくともさらに1分間洗い流す。逆さまにしたときに、フラスコが気密になるように、フラスコに栓を固定する。全接合面のまわりに連続的な密封を形成するように、シリコーングリースを使用する。試料を含む逆さまにした燃焼フラスコを、Thomas - O g g酸素フラスコ赤外線点火器に入れる。試料に点火し、残渣を、固体のKOHを用いて塩基性にした脱イオン水に溶解し、さらに沸騰させて溶かす。溶液を濃縮し、冷却し、硫酸を用いて酸性化する。次いで、臭化物は自動滴定器で銀滴定電極を使用して、0.1から0.01 N AgNO₃標準液を用いて滴定する。臭素化テロマーの重量%臭素は下式によって与えられる：

$$\text{Br 重量 \%} = (S - B) (N) (7.9904) / \text{試料重量 (グラム)}$$

ここで：

S = 試料を滴定するのに必要なAgNO₃（ミリリットル）

B = ブランクを滴定するのに必要なAgNO₃（ミリリットル）

N = AgNO₃の規定度

【0088】

黄色度指数ハンター比色計

本発明のテロマーから形成された臭素化生成物の色特性を評価するために、ASTM D 1925に記載されている分析操作法を使用した。

【0089】

熱重量分析

本発明のテロマーから形成された難燃剤組成物の熱挙動を試験するために熱重量分析（TGA）も使用する。TGA値はTA Instruments Thermogravimetric Analyzerを使用することにより得られる。各試料を50 - 60 mL / 分の窒素流と共にPtパン上で25 から約600 まで10 / 分で加熱する。

【0090】

熱安定度試験（熱不安定性臭素試験）

本発明のテロマーの臭素化によって製造された臭素化難燃剤の熱的安定性を求めるためのこの試験手順は、本質的に米国特許第5, 637, 650号明細書で述べられている手順である。この試験の実施において、各試料は二重に測定する。2.00 + / - 0.01

gの試料を新しい清浄な20×150mm試験管に入れる。ネオプレン栓とバイトン（登録商標）フルオロエラストマー配管によって、試験管を窒素パージ管路と接続し、試験管からの排出ガスを0.1N NaOH 200mLとフェノールフタレン5滴を入れた3つの250mL側腕濾過フラスコ中の液面下ガス分散用泡ガラスから連続的に通す。0.5SCFHでの一定の窒素パージと共に、試験管を溶融塩浴（51.3%KNO₃/48.7%NaNO₃）中15分間、続いて常温で5分間300で加熱する。次に、試料を入れた試験管を清浄な乾燥試験管に置き換え、そして空の試験管を300塩浴中に入れたまま装置を窒素によりさらに10分間パージする。試験管、配管およびガス分散管を全部脱イオン水によりリンスし、リンスを3つの捕集フラスコ中でこの溶液と定量的に合わせる。合わせた溶液を1:1HNO₃を用いて酸性化し、自動電位差滴定装置（Metrohm 670、716、736もしくは同等品）を用いて、0.01N AgNO₃により滴定する。結果を次のようにppmHBrとして計算する：HBr（終点までのAgNO₃mL数）×（AgNO₃の規定度）（80912）/（試料重量）。次の分析の前に配管を窒素を用いて完全に乾燥する。各々の日最初の試料の前に、3つの空の清浄な試験管をブランクとして測定して、系中に残存ハロゲン化水素が存在しないことを確認する。

10

20

30

40

50

【0091】

本発明の臭素化のテロマー分布物は、事実上いかなる可燃性材料をも含む配合物において難燃剤として使用することができる。この材料は、高分子、例えば、セルロース系材料またはポリマーであってもよい。例示のポリマーは次のとおりである：オレフィンポリマー、架橋したおよびそれ以外の、例えば、エチレン、プロピレンおよびブチレンのホモポリマー；その種のアルケンモノマーの2つ以上のコポリマーおよびその種のアルケンモノマーおよび他の共重合性モノマーの1種または複数のコポリマー、例えばエチレン/プロピレンコポリマー、エチレン/アクリル酸エチルコポリマー、エチレン/プロピレンコポリマー、エチレン/アクリレートコポリマー、エチレン/酢酸ビニルコポリマー；オレフィン性不飽和モノマーのポリマー、例えばポリスチレン、例えば高衝撃ポリスチレン、スチレンコポリマー、ポリウレタン；ポリアミド；ポリイミド；ポリカーボネート；ポリエーテル；アクリル樹脂；ポリエステル、特にポリ（エチレンテレフタレート）およびポリ（ブチレンテレフタレート）；ポリ塩化ビニル；熱硬化性樹脂、例えばエポキシ樹脂；エラストマー、例えばブタジエン/スチレンコポリマー、およびブタジエン/アクリロニトリルコポリマー；アクリロニトリル、ブタジエンおよびスチレンのターポリマー；天然ゴム；ブチルゴムおよびポリシロキサン。ポリマーは、必要な場合には、化学的手段によってまたは照射によって架橋することができる。本発明の臭素化テロマー分布物は、またラテックス系の裏引加工などの織物の用途において使用することができる。

【0092】

配合物において使用される本発明の臭素化テロマー分布物の量は、求められる難燃性を得るために必要な量である。一般に、配合物および反応生成物は、約1から約30重量%、好ましくは約5から約25重量%の本発明の臭素化テロマー分布物を含むことができる。臭素化テロマー分布物を含有するポリマーのマスターバッチは、追加量の基材ポリマーまたは結合剤とブレンドし、典型的には難燃剤をさらに高濃度、例えば、95重量%以上含む。

【0093】

アンチモン系の相乗剤、例えばSb₂O₃と組み合わせて本発明の臭素化テロマー分布物を使用することは有利である。そのような使用は、芳香族臭素難燃剤が使用されるほとんどの（すべてでないにしても）難燃剤用途において従来から実施されている。一般に、本発明の難燃剤生成物は、アンチモン系の相乗剤と共に、約1:1から7:1、好ましくは約2:1から約4:1の範囲の重量比で使用される。

【0094】

本発明の臭素化テロマー分布物と共に、熱可塑性の配合物において使用されるいくつかの従来の添加剤（例えば可塑剤、抗酸化剤、充填材、顔料、紫外線安定剤、など）のいず

れでも、各々の従来の量を使用することができる。

【0095】

熱可塑性ポリマーおよび本発明の臭素化テロマー分布物生成物を含む配合物から形成される熱可塑性樹脂製品は、従来通りに、例えば、射出成形、押し出し成形、圧縮成形などによって製造することができる。ブロー成形もまた特定の場合には適切であり得る。

【0096】

本明細書または特許請求の範囲のいずれかにある化学名または式により言及される成分は、単数形または複数形のいずれで言及されていても、それらが化学名または化学タイプにより言及される別の物質（例えば、他の成分、溶媒など）と接触する前に存在しているとして確認される。結果として生じる組合せまたは溶液中で、たとえあるとしても、化学変化、変換および/または反応が起きるかどうかは重要でなく、その理由はそのような変化、変換および/または反応は、特定の成分をこの開示に従い要求される条件下で一緒にすることの当然の結果であるためである。したがって、所望の操作を実施することまたは所望の組成物を形成することに関連して、一緒にされる成分であると確認される。従って、以下の特許請求の範囲が現在形（「含む」、「である」など）で物質、成分および/または原料に言及し得るとしても、この言及はそれが本発明に従い1種もしくは複数の他の物質、成分および/または原料と最初に接触、ブレンドまたは混合される直前にそれが存在していた物質、成分または原料に関する。本開示に従いまた通常の化学技術を適用して行われる場合に、物質、成分または原料が、接触、ブレンドまたは混合の操作の過程で化学反応または変換によって元の同一性を失い得るという事実は、実際的に重要でない。

【0097】

本明細書のいずれかの部分で言及した各々およびすべての特許または刊行物は、あたかも完全に記載されたかのように全体として参照により本明細書に組み込む。

【0098】

特に他に指摘しない限り、本明細書において使用される、また仮に使用される場合の「1つの」という項目は、その項目が指す単数の要素に特許請求に範囲を限定するようには意図されず、また限定すると解釈されるべきでない。むしろ、本明細書において使用される、また仮に使用される場合の「1つの」という項目は、文脈中のテキストが明確に示さない限り、そのような要素の1つまたは複数を含む。

【0099】

本発明は、本明細書において記述される材料および/または手順を含み、からなり、または本質的にからなっていてよい。

【0100】

本発明はその実施において相当の変形を受けることがある。したがって、前述の説明は、上に提起された特定の例証に本発明を限定するようには意図されず、限定すると解釈されるべきでない。

10

20

30

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2009/066127

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08F8/22 | | |
|---|---|--|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | US 4 074 032 A (NAARMANN HERBERT ET AL) 14 February 1978 (1978-02-14) | 1-17 |
| Y | column 3, line 5 - line 34; example 1 | 7-17 |
| Y | US 2007/004870 A1 (KOLICH CHARLES H [US] ET AL KOLICH CHARLES H [US] ET AL) 4 January 2007 (2007-01-04) paragraph [0018] paragraph [0021] - paragraph [0025] paragraph [0026] - paragraph [0036] ----- -/- | 7-17 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| * Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search | | Date of mailing of the international search report |
| 24 February 2010 | | 03/03/2010 |
| Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentleer 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Authorized officer Giani, Elena |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2009/066127

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|--|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | <p>MILNER R ET AL: "Anionic telomerization of butadiene with toluene and diphenylmethane: microstructure and molecular weight" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 26, no. 8, 1 August 1985 (1985-08-01) , pages 1265-1267, XP024121163 ISSN: 0032-3861 [retrieved on 1985-08-01] abstract page 1265</p> <p>-----</p> | 1 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2009/066127

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|--|
| US 4074032 | A | 14-02-1978 | CA 1054161 A1 08-05-1979 DE 2537385 A1 24-02-1977 |
| US 2007004870 | A1 | 04-01-2007 | NONE |

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 マツク , アーサー・ジー

アメリカ合衆国ルイジアナ州 7 0 7 6 9 プレイリービル・レイクシヨアアベニュー 3 7 2 3 4

(72)発明者 アンダーソン , ステイブン・エイ

アメリカ合衆国ルイジアナ州 7 0 8 0 2 バトンルージュ・アパートメント 1 0 7 ・ ノースナインス
ストリート 9 9 9

(72)発明者 マツカーニイ , ジョナサン・ピー

アメリカ合衆国ルイジアナ州 7 0 8 1 5 バトンルージュ・ウオーウイツクアベニュー 1 2 3 2 9

(72)発明者 ワン , ジュンツォ

アメリカ合衆国ルイジアナ州 7 0 8 0 9 バトンルージュ・パインブルツクアベニュー 1 0 7 3 5

(72)発明者 モリス , ジョージ

アメリカ合衆国ルイジアナ州 7 0 8 1 7 バトンルージュ・フエザーネストレーン 6 4 4 5

(72)発明者 ゼー , ツオンシン

アメリカ合衆国ルイジアナ州 7 0 8 1 6 バトンルージュ・ユニット 4 4 ・ ボードウオークドライブ
1 1 1 1 0

F ターム(参考) 4H006 AA02 AB80 AC30 AC92 AD11 AD12 AD17 BA09 BA37 BB12

BC10 BC51 BC53 BD21 BE53 EA21 EA22

4H028 AA28 BA02 BA06

4J002 AA011 AB011 AC011 BB031 BB051 BB061 BB071 BB121 BB141 BB151

BB171 BB181 BC031 BC041 BC061 BG001 BN151 CD001 CF061 CF071

CG011 CK021 CL001 CM041 CP031 EB136 FD130 FD136 GK01