

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580024255.0

[51] Int. Cl.

C07C 17/14 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

C08K 5/03 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 6 月 27 日

[11] 公开号 CN 1989091A

[22] 申请日 2005.7.19

[21] 申请号 200580024255.0

[30] 优先权

[32] 2004.7.19 [33] IL [31] 163101

[86] 国际申请 PCT/IL2005/000768 2005.7.19

[87] 国际公布 WO2006/008738 英 2006.1.26

[85] 进入国家阶段日期 2007.1.18

[71] 申请人 溴化物有限公司

地址 以色列比尔谢瓦

[72] 发明人 纽里特·科恩伯格 米歇尔·阿达
迈克尔·佩莱德

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 于 辉

权利要求书 2 页 说明书 20 页

[54] 发明名称

芳香多卤代卤甲基化合物的合成

[57] 摘要

本发明公开了高纯五溴苄基溴 (PBB - Br) 的制备方法, 其中在水的存在下在适当的有机溶剂中进行苄基溴化反应并且其中反应温度足以活化引发剂但是不足以消耗实质量的引发剂。

1. 一种制备高纯五溴苣基溴 (PBB-Br) 的方法, 其中在水的存在下在适当的有机溶剂中实施苣基溴代反应, 并且其中反应温度足以活化引发剂但是不足以消耗实质量的引发剂。
2. 根据权利要求 1 的方法, 其是“一锅”方法。
3. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述反应温度是大约 70℃。
4. 根据权利要求 1 或 2 的方法制备的 PBB-Br 在制备阻燃的膨胀聚苯乙烯泡沫(EPS)中的用途。
5. 膨胀聚苯乙烯泡沫(EPS), 其包含有效量的根据权利要求 1 的方法制备的高纯度 PBB-Br 作为阻燃剂。
6. 根据权利要求 1 的方法制备的高纯度 PBB-Br 在制备透明的阻燃聚苯乙烯中的用途。
7. 包含有效量的根据权利要求 1 的方法制备的高纯度 PBB-Br 作为阻燃剂的透明的阻燃聚苯乙烯。
8. 根据权利要求 9 的透明的阻燃聚苯乙烯, 其还包含其它溴代的阻燃添加剂。
9. 根据权利要求 8 的透明的阻燃聚苯乙烯, 其中所述添加剂选自三(三溴新戊基)磷酸酯、三溴新戊基醇、四溴双酚-A、二(2,3-二溴

丙醚)、溴代环氧低聚体、三-烯丙基异氰酸酯、1,3-丙二胺、NOR-116、4,4'-双酚二(磷酸二苯酯)、3,3'-硫代二丙酸二(十二烷基)酯、磷酸三苯酯、2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷、以及它们的混合物。

10. 使可燃的聚苯乙烯阻燃并且达到 UL94 V-2 等级的方法, 其包括向所述聚苯乙烯添加 FR-有效量的 PBB-Br。

11. 包含有效量 PBB-Br 作为阻燃剂的 V-2 级聚苯乙烯。

12. 根据权利要求 13 的 V-2 级聚苯乙烯, 其还包括其它的阻燃添加剂。

13. 根据权利要求 14 的 V-2 级聚苯乙烯, 其中所述添加剂选自三(三溴新戊基)磷酸酯、三溴新戊基醇、四溴双酚-A、二(2,3-二溴丙醚)、溴代环氧低聚体、三-烯丙基异氰酸酯、NOR-116、4,4'-双酚二(磷酸二苯酯)、3,3'-硫代二丙酸二(十二烷基)酯、磷酸三苯酯、2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷、以及它们的混合物。

芳香多卤代卤甲基化合物的合成

技术领域

本发明涉及芳香多卤代卤甲基化合物，特别是五溴苄基溴(PBB-Br)的合成。

背景技术

芳香多卤代卤甲基化合物作为各种化学产品的重要构筑单元是公知的。这些中间体化合物具有良好的化学反应性和非常高卤素含量的优点。它们的主要应用是制备阻燃剂。制备这些中间体的几种方法在文献中是公知的。

例如，DongS 等在 ‘Jingxi Huagong’ (1997), 14(3), 35-36 中描述了使用四氯化碳作为溶剂并且过氧化苯甲酰作为自由基源的一锅合成(one pot synthesis)。该方法的产率是 86%并且选择高毒性的溶剂和引发剂不易于在工业规模上使用。

Shishkin, S.等在 “Zhurnal Organicheskoi Khimii” (1981), 17(6), 1270-5 中描述了另一种方法。使用铁作为催化剂实现了甲苯的芳香环溴代，并且使用四氯化碳中 N-溴代琥珀酰亚胺和过氧化苯甲酰的溴、或者使用四氯化碳中的溴，借助 UV-辐射以 80-86%的产率实现了侧链溴代。

DE 3,828,059 公开了使用溶剂和例如镍、钴、铂或其盐的催化剂的侧链卤代的方法。

US 4,212,996 公开了核完全卤代并且包含甲基基团的芳香化合物的侧链氯代的方法。该方法是侧链的氯代，但是也描述了纯的五溴苄基溴(PBB-Br)的制备。这是在 2,2'-偶氮二(异丁腈)的存在下使用五溴

苯酚和溴，在六氯丁二烯，HCBD 中于 175°C - 185°C 下进行的。

在美国专利 6,028,156 中，描述了 PBB-Br 的制备方法，(实施例 5)。该方法使用具有溴的在氯苯中的五溴甲苯和 2,2'-偶氮二(异丁腈) (AIBN)。该方法实际上是从五溴甲苯(5BT)制备五溴苄基丙烯酸酯 (PBBMA)而不用分离 PBB-Br 的一锅方法。

无论终产品是阻燃剂本身，还是制备最终阻燃剂化合物的中间体，这些芳香多卤代卤甲基衍生物的纯度是关键的问题。

通常，芳香多卤代卤甲基化合物的制备涉及两个化学阶段：甲基芳香化合物的多卤代和甲基的卤代。这两个不同的化学步骤的顺序是已知方法间的差异之一。如果例如选择甲苯作为原材料，甲基芳香骨架的多溴代将导致五溴甲苯。然后，在第二个化学阶段中氯代或溴代五溴甲苯，产生五溴苄基氯或五溴苄基溴。另一方面，甲苯可以用来首先制备全溴代的第二个阶段所需的苄基溴或氯。大多数公知的方法优选从甲苯开始并且通过五溴甲苯进行到五卤代苄基衍生物。

芳香全溴代的第一个化学阶段通常在路易斯酸催化剂的辅助下在适当的干溶剂中进行。这些溶剂通常是二卤代甲烷或它们的混合物、二卤代乙烷或它们的混合物，以及在路易斯酸催化剂的存在下对溴或氯是惰性的其它溶剂。在这种方法中溴本身也可以用作反应物和溶剂。当全溴代的产物打算经历侧链溴代的另一个步骤时，路易斯酸催化剂的适当选择也是非常重要的。痕量的残余催化剂可能强烈地影响侧链溴代以及终产物的颜色。

第二个化学阶段一甲基的选择性单卤代，也称作苄基卤代由自由基过程实现，使用一些自由基引发剂源将溴或氯分子转化成攻击甲基形成卤甲基官能团的反应性自由基。自由基源的选择对于工业过程是相当有限的，而这类引发剂对产物最终纯度的影响是显著的。

用于这种目的最合适的自由基引发剂之一是 AIBN，2,2'-偶氮二(异丁腈)，CAS RN [78-67-1], 2,2'-偶氮二(2-甲基-丙腈)。

因为由 AIBN 的分解形成的自由基引发在这类过程中作为活性溴代物种的溴自由基的形成, 所以 AIBN 的分解对于进行苄基卤代、侧链溴代是必要的。当如先有技术中所述, 施加高温时, AIBN 的分解太快, 形成的自由基大部分在甲基或溶剂的副反应中消耗。因此, 本发明人已经发现在将保证高的选择性与合理的反应时间的温度下进行这些反应是值得高度推荐的。在太低的温度下, 自由基的形成减慢, 从而将发生不了有效的反应。

本发明人还已经发现存在适当量的水对于苄基溴代的高效率是必要的。形成等量的 HBr, 并且为了使在遇到 AIBN 自由基时不能给出 Br 自由基的 $\text{Br}_3^{\cdot}$ 物种的形成最小化, 必须高效地除去 HBr。

当在新化合物的制备中涉及两个化学阶段时, 从经济角度来看在同一锅中实施两个阶段而不分离中间体总是优选的。另一方面, 在大多数情况中如果不分离中间体并且纯化难以获得高纯度的产物, 因为第一阶段的副产物也参与第二阶段的化学反应, 增加了该过程中形成的杂质的范围。即使在不分离中间体并且在以一锅的方式实施该方法时, 本发明的方法也可以获得高纯度的产物。

芳香多卤代卤甲基化合物用作阻燃剂或者制备其它阻燃剂化合物的中间体, 例如五溴苄基丙烯酸酯(PBBMA)和聚五溴苄基丙烯酸酯(PBBPA)表明了实现最佳性能的情况下副产物最大允许的水平。例如, JP 11279381 (申请号 JP 98-85341)强调了包含不超过 1500 ppm 残余五溴甲苯的高纯度聚五溴苄基丙烯酸酯的优点。

技术人员清楚通过较低水平的外来材料实现的更高纯度、更高热稳定性和更低着色的任何阻燃剂比具有较差性质的相同活性成分作为阻燃剂是更成功的。

PBB-Br 具有不同的用途, 一些可以具有不太严格的质量需求。但是, 本发明申请人已经发现为了使用 PBB-Br 在聚苯乙烯中作为阻燃剂, 必须满足非常特定的条件以获得高质量产品。在泡沫聚苯乙烯

中使用 PBB-Br 是本发明申请人的另一篇专利申请的主题(IL 163100, 2004 年 7 月 19 日递交)。

特别为阻燃聚苯乙烯物品设计的溴代有机化合物应该实现的最重要的性质是：

1. 溴代添加剂在聚苯乙烯基质中良好均匀的分散。当溴代添加剂的熔程低于聚苯乙烯的典型加工温度，从而在加工期间阻燃添加剂均匀分布在整个聚苯乙烯树脂中时，最佳地实现了这种均匀分散。

2. 溴代有机阻燃剂高的热稳定性是另一个关键性质，因为热稳定性低的添加剂将限制重新研磨和重复利用阻燃材料的可能性。热稳定性不足的阻燃添加剂将通过降低苯乙烯聚合物泡沫的分子量引起聚苯乙烯树脂的分解，并且这接着会立即引起泡沫所有机械和绝缘性质的降低，甚至在最严重的情况中引起设备的腐蚀。

原则上，保证所选阻燃分子必需的热稳定性有几种方法；其中化合物的化学纯度直接影响其热稳定性。

本发明的目的是提供导致高纯度、适于用作阻燃剂生产中间体或者直接在聚合物树脂中用作阻燃剂的产品的方法。

本发明的另一个目的是提供生产如上面定义的高纯度芳香多卤代卤甲基化合物，尤其是五溴苄基溴(PBB-Br)的方法，从而当其直接在例如聚苯乙烯的聚合物树脂中用作阻燃剂或者当用于生产例如 PBBMA 的其它阻燃化合物时，实现最佳性能。

本发明的再一个目的是提供或者作为一锅过程或者在两个不同的化学步骤中实施的生产 PBB-Br 的方法。

发明内容

在一个方面中，本发明涉及制备高纯 PBB-Br 的方法，其中在水的存在下在适当的有机溶剂中实施苄基溴代反应，并且其中反应温度足以活化引发剂但是不足以消耗实质量的引发剂。示例性的反应温度

是大约 70℃。

在另一个方面中，本发明涉及根据本发明方法制备的 PBB-Br 在制备阻燃的膨胀聚苯乙烯泡沫(EPS)中的使用以及包含有效量所述 PBB-Br 作为阻燃剂的膨胀聚苯乙烯泡沫(EPS)。

在再一个方面中，本发明涉及根据本发明方法制备的 PBB-Br 在制备透明的阻燃聚苯乙烯中的使用以及包含有效量所述 PBB-Br 作为阻燃剂的透明的阻燃聚苯乙烯。

在另一个方面中，本发明提供了具有根据本发明方法制备的 PBB-Br 的阻燃添加剂在制备透明的阻燃聚苯乙烯中的使用。

在再另一个方面中，本发明提供了包含有效量所述 PBB-Br 作为阻燃剂和其它阻燃添加剂的透明的阻燃聚苯乙烯。

在再另一个方面中，本发明涉及使可燃的聚苯乙烯阻燃以达到 UL94 V-2 等级的方法，其包括向所述聚苯乙烯添加 FR-有效量的 PBB-Br。本发明还包括包含有效量所述 PBB-Br 作为阻燃剂的 V-2 级聚苯乙烯。

具体实施方式

分析方法

通过下面的方法测量五溴苄基溴的关键物理性质和 FR-聚苯乙烯的良好性能的参数：

用于 PBB-Br 的方法

- 使用BUCHI 545仪器测定熔点。在研磨成细粉后将固体样品引入毛细管中。选择起始温度低于预期熔点10℃，加热速率为1℃/min。设置熔点测定为40%光透过检测器的阈值。还可以通过差示扫描量热计关(DSC)测定PBB-Br的熔点。使用821E型Mettler-Toledo仪器获得DSC结果。在具有穿孔盖的铝坩埚中加热样品，在20 ml/min的氮气下

以10°C/min从室温加热至大约300°C。

对于用于聚苯乙烯的 PBB-Br，需要在毛细管中测定的熔点高于183°C，或者由 DSC 测得在至少 185°C 开始熔化。

- 使用卤素湿气烘箱 (Halogen Moisture oven), HR 73, Mettler-Toledo测定干燥损失。

适合用于聚苯乙烯的PBB-Br中的残余溶剂必须小于1000 ppm。

- 在配备有15m DB-1柱, 1 μ , 0.53mm OD的Hewlett Packard 5890型仪器上进行气相色谱分析。流动相是2.5ml/min的氦并且炉温是230°C - 290°C。

由气相色谱分析测定的残余副产物，例如三溴甲苯、四溴甲苯和五溴甲苯应该总和小于5000 ppm，具体地五溴甲苯小于2000 ppm。

- 通过在(与水不混溶的)有机溶剂中部分溶解样品来测定铁含量，并且在回流下将铁提取入HCl溶液中。通过与1,10-二氮杂菲 (phenantroline)络合用分光光度法测定铁浓度。

用于聚苯乙烯的高纯度PBB-Br应该包含低于2 ppm的铁。

- 对于PBB-Br和包含PBB-Br的FR-PS，由热重分析(TGA)测定热稳定性。使用850型Mettler-Toledo仪器进行测定。在氧化铝坩埚中加热10 mg样品，在50 ml/min的氮气下以10°C/min的加热速率从室温加热至大约600°C。

- 颜色测定—在60 ml DBM中溶解5 g PBB-Br样品。由比较仪 Lovibond或LICO测定溶液的颜色并且以APHA值表示。在 LICO 200 仪器 (DR LANGE)上进行颜色的测定。使用11 mm或50 mm管(取决于测量的色值，根据使用手册，Operation Instruction，第4版，BDA 215)进行分析。

- 通过在水和甲醇的混合物中分散样品并且用AgNO₃滴定来测定离子性溴化物含量。适合聚苯乙烯，并且尤其是膨胀聚苯乙烯泡沫 (EPS)的PBB-Br中的离子性溴化物含量低于20 ppm。

用于 FR-PS(包括 PBB-Br)的方法

- 从FR-PS中释放HBr—通过在220℃下将称重的FR-PS样品加热30分钟来测量释放的HBr的量。用氮气从加热的样品中驱出产生的HBr和/或HCl气体并且在水中捕获。通过用AgNO₃滴定定量测定溴和/或氯离子。

- 通过凝胶渗透色谱方法测量分子量分布。所用的设备由HPLC泵 (Merck-HitachiL6000 型)、设置在 254 nm 下的 UV 检测器 (JascoUVIDEC-100-V型)、自动进样器(Micrometrics728型, 配备六端口两位置的Valco注射阀和1 ml样品管)组成。

注入体积为 20 μL。使用两个顺序连接的 Plgel 10 μm 混合-B 柱。流动相是流速 1 ml/min 的室温下的四氢呋喃 (THF)。使用配备 GPC 附加软件模块的积分器(Spectra Physics4270 型)计算分子量分布。将FR-PS 的分子量分布与非阻燃的 PS 的分子量分布相比较。

- 使用821 E型Mettler-Toledo仪器通过DSC测定玻璃化转变温度。在用密封盖密封的铝坩埚中加热样品, 在20 ml/min的氮气下以10 °C/min从室温加热至大约200℃。在退火后, 对预热样品的第二次操作测定玻璃化转变温度值。将阻燃的PS的玻璃化转变温度与非-FR聚苯乙烯的玻璃化转变温度相比较。

- 使用由UL指定的防护罩和燃烧器, 通过UL-94V标准测定FR-PS注模试样的可燃性。

材料

在 CaCl₂ 上干燥购自 Merck 的试剂级甲苯。

原样使用购自 Fluka 的试剂级 AlCl₃。

二氯甲烷, DCM 是购自 Merck 的试剂级。

使用 Dead Sea Bromine Group, DSBG 生产的溶剂, 氯代溴甲烷 (CBM) 和二溴甲烷 (DBM)。

使用 Dead Sea Bromine Group, DSBG 生产的溴。

2,2'-偶氮二异丁腈, AIBN, 购自 AKZO。

实施例 1

甲苯的全溴代, 用二溴甲烷作溶剂

使用 500 ml 的夹套反应器, 其配备有回流冷凝器、热阱、机械搅拌器和甲苯入口, 用加厚的铝箔覆盖以防止透光, 并与加热冷却系统连接。向反应器中引入 150 ml 干的二溴甲烷 (DBM)、3.85g, 0.0297 摩尔的氯化铝 (AlCl_3) 和 86 ml, 269.5 g, 1.684 摩尔的溴 (Br_2)。设置温度为 25°C, 并且借助蠕动泵以 0.30 ml/min 的速率加入 33.4 ml, 28.9 g, 0.314 摩尔的甲苯。使产生的 HBr 通过两个具有 DBM 的阱和具有固体 CaCl_2 的阱, 到达通过离心泵循环水的吸收塔。

通过取样反应混合物浆液, 用水和亚硫酸氢钠溶液处理, 在额外的 DBM 下溶解固体并且将溶液注入气相色谱来后续检查甲苯的转化率。当完成甲苯的进料后反应就几乎完成。在 45°C-65°C 下反应后 1 小时使反应完全。

由气相色谱测定的五溴甲苯 (5BT) 的含量 >99.5%, 并且三溴甲苯 (3BT, 所有异构体) 和四溴甲苯 (4BT) 的总和小于 0.5%。

对于催化剂的破坏和过量游离溴的还原, 通过向反应混合物中添加水和亚硫酸氢钠溶液来进行 5BT 的处理和分离。分离出水层并且用水洗涤有机浆液、中和并且过滤。进一步在真空烘箱中干燥晶形产物。所得产物具有 288°C-289°C 的熔点。

实施例 2

甲苯的全溴代, 用溴作溶剂

使用 500 ml 的夹套反应器, 其配备有回流冷凝器、热阱、机械搅拌器和甲苯入口, 用加厚的铝箔覆盖以防止透光, 并与加热冷却系

统连接。向反应器中引入 175 ml, 544g, 3.4 摩尔的溴和 2.5g, 0.019 摩尔的氯化铝(AlCl_3)。设置温度为 30°C , 并且借助蠕动泵以 0.09 ml/min 的速率加入 30 ml, 25.95 g, 0.28 摩尔甲苯。使产生的 HBr 通过两个具有 DBM 的肼和具有固体 CaCl_2 的肼, 到达通过离心泵循环水的吸收塔。在回流下反应一个半小时后使反应完全。通过取样反应混合物、用水和亚硫酸氢钠溶液处理、在 DBM 中溶解固体并且将溶液注入气相色谱来后续检查甲苯的转化率。当三溴甲苯 (3BT, 所有异构体) 和四溴甲苯 (4BT) 的总和小于 0.5% 时, 通过添加 300 ml 水并且蒸馏掉过量的溴来停止反应。在冷却至室温后, 用 37% NaHSO_3 溶液还原残留的溴。浆液用水洗涤并且用碱中和。由 GC 分析产物并且其包含小于 0.1% 的三溴甲苯 (3BT, 所有异构体) 和四溴甲苯 (4BT)。

实施例 3

五溴甲苯在二溴甲烷中的侧链溴代

使用配备有搅拌器、热肼和回流冷凝器的三颈圆底烧瓶。向烧瓶中引入 62 ml DBM, 46g, 0.0946 摩尔的按照实施例 1 或者实施例 2 制备的 5BT、26.8 g, 0.168 摩尔的 Br_2 和 100 ml 水。将混合物加热至 80°C 并且加入 1.64 g 偶氮二异丁腈 (AIBN)。在反应 1 小时后, 完成转化, 由气相色谱测得 5BT 小于 0.5%。冷却时, 五溴苄基溴 (PBB-Br) 作为大的非常容易过滤的晶体结晶。气相色谱测定的纯度为 99.6%。

实施例 4

甲苯在二溴甲烷中的一锅全溴代和侧链溴代

使用与前面实施例中所述相似的装置。向反应器中加入 50 ml DBM、2.6 g, 0.0195 摩尔 AlCl_3 和 109 g, 0.68 摩尔的溴 (Br_2)。将混合物保持在 25°C - 35°C , 同时借助蠕动泵以 0.25 ml/min 的速率加入 8.74 g, 0.095 摩尔甲苯, 历时 35 分钟。再过 1 小时后反应完成, 根据

GC 分析, 3BT + 4BT 总量小于 0.5%。通过添加 100 ml 水分解并且洗去催化剂。除去水层并且加入另外 100 ml 水。将反应混合物加热至 80°C 并且加入 1.64 g AIBN。如气相色谱测定, 在 2 小时后反应完成。除去含水的酸性层, 并且使用另外 100 ml 新鲜的水洗涤。用碱中和有机层并且过滤并干燥晶形产物 (PBB-Br)。气相色谱测定的该产物的纯度为 99.6%。

实施例 5

甲苯在溶剂混合物中的一锅全溴代和侧链溴代

使用与前面实施例中所述相似的装置。向反应器中加入 60 ml 由 7%二氯甲烷 (DCM)、12%氯代溴甲烷 (CBM) 和 81% DBM 组成的溶剂混合物。事先在二氧化硅凝胶上干燥溶剂至小于 250 ppm 的水含量。加入 2.5 g, 0.019 摩尔 AlCl_3 粉末。然后, 加入 137 g, 0.856 摩尔的溴 (Br_2)。一旦已经加入所有反应物, 在 25°C-35°C 下开始加入 14.4 g, 0.157 摩尔的甲苯。在 1 小时内完成甲苯的添加。再过 30 分钟后, 取出样品用于气相色谱分析。转化完成, 3BT + 4BT 的总量为 0.15%。通过小心添加 35 ml 水使催化剂失活。当放热反应完成时, 由抽吸除去酸性水层。通过分析有机反应混合物中的铝含量来监控铝离子从反应物中的高效去除, 优选低于 100 ppm。再加入 35 ml 新鲜的水并且立即再加入 29 g, 0.181 摩尔的溴 (Br_2), 并且将混合物加热至 70°C。在 3 小时内向反应混合物中逐滴加入 1.5 g 新鲜制备的 AIBN 在 5 ml 水中的浆液。在开始添加 AIBN 后 4 小时, 反应完成, 5BT 小于 0.5%。将反应混合物冷却至 40°C 并且通过添加 37% NaHSO_3 来还原残留的游离溴。除去含水的酸性层, 并且使用另外 30 ml 水洗涤反应混合物。用 5% NaHCO_3 溶液中和有机反应混合物。通过冷却至 15°C 完成结晶, 并且过滤出产物, PBB-Br。用水洗涤滤饼并且在真空烘箱中干燥。分离出有机滤液并且接受分馏。馏出物在气相色谱确定其组成后用于

连续的溴代试验。PBB-Br 的产率为 93 重量%。由 GC 分析测定的纯度为 99.7%，5BT 小于 0.3%并且残留溶液和水小于 0.1%。离子性溴化物含量低于 20 ppm, 颜色为 15 APHA, 熔程 183.5°C-185°C。由 TGA 测定热稳定性: 在 208°C 重量损失 1%、在 220°C 重量损失 2%、在 238°C 重量损失 5%并且在 253°C 重量损失 10%。回收用于进一步使用的蒸馏溶剂的组成为 0.2% DCM、9.3% CBM 和 90.3% DBM 以及少于 0.07%的溴代异丁腈 (BIBN)。

实施例 6

用 PBB-Br 和其它阻燃添加剂制备注模的聚苯乙烯试样

为了用 PBB-Br 和其它普通添加剂阻燃的聚苯乙烯的可燃性测试和分析表征, 制备注模试样。

根据在下面的表 V 中说明的不同试验方法测试注模和压模的阻燃聚苯乙烯试样的阻燃性。

配制:

在 Sartorius 半分析天平上称重所有组分(塑料丸和粉末), 随后在塑料袋中手动混合。在从一个进料器进料的 ZE-25 型 Berstorff 双螺杆挤出机, L / D = 32:1 中配制配方。配制条件在下面的表 I 中给出。在水浴中冷却所得的线条, 然后在购自 Accrapak Systems 有限公司的造粒机 750/3 中造粒。将所得的颗粒在循环空气烘箱中于 70°C 下干燥 2 小时。

注模:

使用 Arburg -Allrounder 的 320s / 500-150 型加工机模制配制的颗粒, 并且模制 LOI 和 UL 试样, 使用 S 22963 号模具。下面的表 II 中给出了模制条件。

表 I: 在购自 Berstorff 的共旋转双螺杆挤出机中配制方案

参数	单位	设置值
T ₁ 进料区	°C	无加热
T ₂	°C	140
T ₃	°C	150
T ₄	°C	170
T ₅	°C	170
T ₆	°C	180
T ₇ 通风口	°C	180
T ₈	°C	180
T ₉ 喷嘴	°C	190
螺杆速度	RPM	375
进料速度	kg/小时	11.8

表 II: 注模方案

参数	单位	值
T ₁ (进料区)	°C	160
T ₂	°C	180
T ₃	°C	180
T ₄	°C	180
T ₅ (喷嘴)	°C	180
模具温度	°C	40
注入压力	Bar	1700
保持压力	Bar	700
背压力	Bar	0
注入时间	Sec	0.1
保持时间	Sec	1.5
冷却时间	Sec	10
模具合力	kN	128
填充体积(份)	Cc	30
注入速度	cc/sec	20

在下面的实施例中使用的流动性促进剂是市售的 Interlox C-C DFB Peroxide Chemie; 2,3-二甲基-2,3-联苯基丁烷, 也称作二枯基。

使用 TPP(磷酸三苯酯), Reomol ex Ciba Geigy 作为一种磷酸酯的商品实例。

使用 4,4'-双苯酚苯基磷酸酯作为磷酸酯的一个实例。在专利申请 EP 1 327 635 中描述了这种材料。

基本上根据上面公开的配制和注模程序，配制并且注模聚苯乙烯阻燃配方 1-12，在表 III 中详细给出了其性质(在该表中实施例号=配方号)。分别在表 I 和 II 中详细给出了它们的方案。

表 III 详细给出了用于注模试样 1-12 的不同配方组分。从中可以看出，配方包含相对含量不同的 PBB-Br，其添加或未添加含磷阻燃增效剂和二枯基流动性促进剂，其中一个配方仅包含聚苯乙烯作为参照。

用 PBB-Br 阻燃的聚苯乙烯的几种性质实际上与非 FR-聚苯乙烯的性质相同。

与非 FR-聚苯乙烯（配方 1）的玻璃化转变温度（ T_g ）相比，阻燃 PS（配方 2&3）的玻璃化转变温度将表示出在配制和挤出期间聚苯乙烯熔体的可流动性以及由于存在阻燃剂引起的聚苯乙烯树脂降解或交联方面的任何改变。特别是当使用高纯度 PBB-Br 作为聚苯乙烯的阻燃剂时 T_g 没有变化。

对于纯聚苯乙烯（配方 1）以及具有 PBB-Br 的聚苯乙烯（配方 2&3）的 TGA 结果实际上是相同的，这表明当使用高质量 PBB-Br 作为聚苯乙烯的阻燃剂时发现对于注塑物品的热稳定性没有不利影响。当试图回收 FR-PS 化合物时，这将是这些配方的主要优点。

配方 2&3 的分子量分布（ M_w 和 M_n ）与非 FR 聚苯乙烯（配方 1）相同，这表明当在聚苯乙烯中使用高纯度 PBB-Br 时，没有因为在配制和模制期间存在阻燃剂而对聚苯乙烯树酯发生损害。

当使用流动性促进剂型添加剂（例如 2,3-二甲基-2,3-联苯基丁烷），参见配方 6，反映聚苯乙烯流动性的 T_g 降低，这意味着与没有流动性促进剂的相同配方（比较配方 3）相比，具有改善的可流动性和更高的产量。

在聚苯乙烯的 Tg 中也可以看出两种磷酸酯添加剂, TPP(磷酸三苯酯)和 PFR-221 的作用。将配方 3 与使用 TPP 的配方 9&10 和使用 PFR-221 的配方 7&8 相比较。

如通过着色性或者 TGA 或者 HBr 释放所测量的一样, 结合高纯度 PBB-Br 作为阻燃剂的这些添加剂都没有影响热稳定性。

实施例 7

具有 PBB-Br 的透明阻燃的注模聚苯乙烯的制备

如实施例 6 中所述制备注模的试样。表 IV 中详细给出了配方 1-12 的可燃性等级、颜色和透明度数据。

令人惊奇的 UL-94 V-2 等级表明了 PBB-Br 作为晶形注模聚苯乙烯阻燃剂的高效力, 在非常低的溴载量和没有任何氧化锑的协同作用下实现了这种高效力。所有配方都是无色且透明的。

为了理解由本发明实现的令人惊奇的结果, 参考 US 6,632,870, 其涉及使用高达 40%的 FR 载量实现 V-2 等级的透明塑料材料。从中可见, 例如看看该专利的表 I(实施例 1), 需要 15%的 FR 1808 来实现 V-2 等级。

表 III: 注模 FR-PS 试样的分析数据

实施例 号/配方 号	Br-FR 类型	% Br- FR	计算的配方 中%Br	P-FR 类型	%P- FR	计算的配方 中%P	配方中的 %二枯基	Tg	TGA 10°C/min				HBr 释放		Mw	Mn		
								°C	1%	2%	5%	10%	ppm					
1	-	-	-	-	-	-	-	104.2	287	299	317	333	-	-	187000	66500		
2	PBB-Br	2.5	2.0	-	-	-	-	105.6	273	291	319	337	178(通过压模制备)		184000	66000		
3	PBB-Br	1.8	1.5	-	-	-	-	105.7	276	295	318	333	546	-	186000	71000		
4	PBB-Br	1.2	1.0	-	-	-	-	未测定										
5	PBB-Br	1.8	1.5	-	-	-	0.2	未测定										
6	PBB-Br	1.8	1.5	-	-	-	0.4	102.4	267	284	306	324	476	-	191000	72500		
7	PBB-Br	1.8	1.5	PFR-221	1.5	0.143	-	未测定										
8	PBB-Br	1.8	1.5	PFR-221	3.0	0.285	-	99.3	275	293	320	339	449	-	195000	77000		
9	PBB-Br	1.8	1.5	TPP	1.5	0.143	-	未测定										
10	PBB-Br	1.8	1.5	TPP	3.0	0.285	-	97.2	257	276	308	325	488	-	195000	77000		
11	PBB-Br	1.8	1.5	TPP	0.8	0.076	0.1	101.1	265	287	315	330	200	-	190000	67800		
12	PBB-Br	1.8	1.5	TPP	1.5	0.143	0.2	97.5	261	280	309	327	760	-	190000	67700		

*PFR-221 = 4,4'-双苯酚二(磷酸二苯酯)

**TPP = (磷酸三苯酯)

表 IV: 注模 FR-PS 试样的可燃性数据

实施例号/ 配方号	Br-FR 类型	% Br-FR	计算的配 方中%Br	P-FR 类型	%P- FR	计算的配方 中%P	配方中的% 二枯基	颜色	透明	UL-94
1	-	-	-	-	-	-	-	无色	是	未分等级
2	PBB-Br	2.5	2.0	-	-	-	-	无色	是	V-2
3	PBB-Br	1.8	1.5	-	-	-	-	无色	是	V-2
4	PBB-Br	1.2	1.0	-	-	-	-	无色	是	V-2
5	PBB-Br	1.8	1.5	-	-	-	0.2	无色	是	V-2
6	PBB-Br	1.8	1.5	-	-	-	0.4	无色	是	V-2
7	PBB-Br	1.8	1.5	PFR-221	1.5	0.143	-	无色	是	V-2
8	PBB-Br	1.8	1.5	PFR-221	3.0	0.285	-	无色	是	V-2
9	PBB-Br	1.8	1.5	TPP	1.5	0.143	-	无色	是	V-2
10	PBB-Br	1.8	1.5	TPP	3.0	0.285	-	无色	是	V-2
11	PBB-Br	1.8	1.5	TPP	0.8	0.076	0.1	无色	是	V-2
12	PBB-Br	1.8	1.5	TPP	1.5	0.143	0.2	无色	是	V-2

PFR-221 = 4,4'-双苯酚二(磷酸二苯酯)

TPP = (磷酸三苯酯)

表 V 测试方法
用于注模且泡沫化的阻燃聚苯乙烯的标准可燃性测试方法

性质	方法	设备
LOI 极限氧指数	ASTM D 2863-77. 测量维持塑料蜡烛状燃烧的最小氧浓度	Stanton Redcroft FTA 可燃性装置
可燃性	DIN 4101-1 B-2, 构筑材料和部件的燃烧行为, 部分 1 分类构筑材料要求和测试	DIN 指定的防护罩 和燃烧器
可燃性	UL-94V	UL 指定的防护罩 和燃烧器
10% 挠曲下的压应力	ASTMD1621, 刚性多孔塑料的压缩性质, 程序 A	Zwick 1435 材料测试机

下面的表 VI 公开了大量包含 PBB-Br 和其它添加剂的注模 PS 配方及其各自的 LOI 测试结果、UL-94 可燃性等级和颜色/透明度。

表 VI 表明了在本乙烯聚合物中使用高纯度 PBB-Br 来获得优异的阻燃效力的优点。在表 VI 中用作所有其它配方的对照的配方 PF-13 自身表现出高的 LOI 指数。在所有实施例中保持恒定的溴含量下, 结合不同的阻燃剂与 PBB-Br 导致与参照实施例可比的 LOI 值。

在某些情况(参见 PF-16-20)中, 维持 PBB-Br 的初始量并且相应的 LOI 值超过了对照实施例。

所有混合物都成功地通过了透明度试验, 并且几乎所有都是无色的。在 UL-94 可燃性测试中所选实施例都被划分为 V-2 级。

所有上述情况都预示在本乙烯聚合物中使用高纯度 PBB-Br 作为阻燃剂的优点, 其中当与溴代的或者其它阻燃剂一起结合在不同的配方中时, 它增强了阻燃效力。

实施例 8

制备用于 EPS 的具有 PBB-Br 的聚苯乙烯

典型的实验室装置由安装有机机械变距螺旋桨搅拌器、回流冷凝

器、温度计和滴液漏斗的四颈 0.5 L 圆底烧瓶组成。

在搅拌的烧瓶中加入 100 ml 去离子水、0.01g 溶解在 10 ml 去离子水中的购自 Aldrich 的聚乙烯醇($M_w 126 \times 10^3$)、0.025g 溶解在 20 ml 去离子水中的购自 Dow 的 Dowfax 2A1(阴离子表面活性剂)、0.6g 购自 Merck 的 $Ca_3(PO_4)_2$ ，将它们加热至 90℃。然后，在 3 hr 内从滴液漏斗向烧瓶中加入 125g 购自 Aldrich 的苯乙烯、2.38g 购自 DSBG 的 PBB-Br、0.55 g 购自 Fluka 的过氧化苯甲酰的溶液。在 90℃下搅拌混合物 5.5hr，然后冷却至室温。在过滤器上分离聚苯乙烯珠，用 200ml 去离子水，然后用 200ml 甲醇在过滤器上洗涤。真空干燥聚合产物。

下面的表 VII 公开了从按照实施例 8 生产的 FR-PS 制备的包含 PBB-Br 的压模聚苯乙烯配方的阻燃试验结果。根据在上面表 V 中详述的试验方法进行可燃性试验。

在 180℃下压模 70 g FR-PS 珠 2 分钟并且由水冷却 5 分钟。从模制的物品中切出试验板并且通过 LOI 和 UL-94 方法测试可燃性。结果如表 VII 中所示。

因为公知所用的聚合方法对于离子性物质的存在非常敏感，所以成功地使用了根据本发明生产的低离子性溴化物含量 PBB-Br。这就导致在终产物中明显的优点。从具有 PBB-Br 的 FR-聚苯乙烯珠制备模制的试样是对于 EPS 泡沫物品可燃性的模拟试验。在该过程中明显看出高纯度 PBB-Br 的有效性。

表 VI – 包含 **PBBBr (1.5% Br)** + 其它添加剂 – 注塑试样的聚苯乙烯配方

配方	PF-13	PF-14	PF-15	PF-16	PF-17	PF-18	PF-19	PF-20	PF-21	PF-22	PF-23	PF-24
购自 DOW 的 PS 结晶	98.2	98.0	98.1	98.0	96.7	97.3	97.7	96.7	98.0	97.9	94.2	98
PBBBr	1.8	0.9	0.9	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	0.9	1.8	1.8	1.8
FR-370 ^{a)}		1.1										
FR-513 ^{b)}			1.0						1.1			
FR-720 ^{c)}										0.4		
F-2200 ^{d)}												
CC-引发剂(DBF)				0.2	1.5	0.1						
Reofos TPP (磷酸三苯酯)						0.8	0.5					
NOR-116 ^{b)}											4	0.2
3,3'-硫代二丙酸二(十二烷基)酯												
TAIC ^{e)}												
PFR-221								1.5				
计算的总%Br	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
LOI (%O ₂)	25.3	24.2	24.4	26.7	25.5	29.3	23.4	27.3	23.7	23.5	23.2	23.9
颜色/外观	无色	无色	无色	无色	无色	无色	淡黄	无色	无色	无色	无色	无色
透明 3.2 mm	是	是	是	是	是	是	是	是	是	是	是	是
UL-94, 在 3.2 mm 下	V-2					V-2		V-2				V-2

^{a)} FR-370 = 三(三溴新戊基)磷酸酯, CAS 登记号 19186-97-1, 购自 DSBG

^{b)} FR-513 = 三溴新戊基醇, CAS 登记号 36483-57-5, 购自 DSBG

^{c)} FR-720 = 四溴双酚-A, 二(2,3-二溴丙醚), CAS 登记号 21850-44-2, 购自 DSBG

^{d)} F-2200 = 溴代环氧低聚体, CAS 登记号 68928-70-1, 购自 DSBG

^{e)} TAIC = 三-烯丙基异氰酸酯

^{f)} NOR-116 = 购自 CIBA-GEIGY, CAS 登记号: 191680-81-6 100 (N,N'-1,2-联二亚甲基二-与环己烷的反应产物和过氧化的 N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺-2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪反应产物)

表 VII：压模的聚苯乙烯珠的可燃性数据

配方	单位	值
按照实施例 8 制备的 P.S + PBB-Br		
%Br	%	1.45
LOI (%O ₂)	%O ₂	21.6
UL-94	Sec.	V-2

尽管为了举例说明描述了本发明的实施例，显然本领域技术人员可以进行许多修改、变化和改变而不超越权利要求的范围。