(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102272173 B
(45)授权公告日 2015.05.06

(21)申请号 200980154118.7
(22)申请日 2009.11.30
(30)优先权数据
61/119,289 2008.12.02 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2011.07.07
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2009/066134 2009.11.30
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2010/065468 EN 2010.06.10
(73)专利权人 雅宝公司
地址 美国路易斯安那州
(72)发明人 小威廉姆·J·莱曼
查尔斯·H·科利赫 亚瑟·G·马克
乔纳森·P·麦卡尼
戈文达拉朱卢·库马尔 王君左
乔格·莫里斯 葛中新 刘渤
道格拉斯·W·卢瑟
金伯利·M·怀特
布鲁斯·C·贝里斯
(74)专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243
代理人 金鲜英 王未东
(51)Int.Cl.
C08F 12/08(2006.01)
C08F 112/08(2006.01)
C08K 5/00(2006.01)
C08F 8/20(2006.01)
(56)对比文件
US 5112896 ,1992.05.12, 全文.
EP 0741147 A1,1996.11.06, 全文.
US 2002/0183465 A1,2002.12.05, 全文.
审查员 徐靖

权利要求书2页 说明书79页 附图9页

(54)发明名称

溴化阻燃剂及其前体

(57)摘要

本发明描述特定组的新的芳香族烃调聚物，其在溴化时导致形成具有特别有益的性质组合的新的阻燃剂。本发明还描述所得阻燃剂及其应用。本发明包括对用于制备芳香族烃调聚物和溴化阻燃剂聚合物的方法的描述。

CN 102272173 B

1. 一种组合物，其包含甲苯苯乙烯调聚物分散剂，所述甲苯苯乙烯调聚物分散剂通过包括以下步骤的方法来制备：

I) 通过小孔口以大于10英尺/秒的进料速度将苯乙烯给入经搅拌的反应混合物中，所述经搅拌的反应混合物由以以下比率包含甲苯、烷基锂和N,N,N'N'-四甲基乙二胺TMEDA的组分形成，其中比率为(i)苯乙烯的摩尔数/甲苯的摩尔数/小时在0.3至1.5的范围内，和(ii)苯乙烯的摩尔数/烷基锂的摩尔数/小时在40至110的范围内；其中苯乙烯：甲苯的摩尔比在0.75至4的范围内，苯乙烯：烷基锂的摩尔比在150至350的范围内，且TMEDA:烷基锂的摩尔比在2.2至8的范围内；和保持所述反应混合物的温度在70℃至95℃的范围内；所述搅拌至少足以保持在反应混合物中基本均质浓度的概况；

II) 淬灭所述反应混合物以破坏I)中形成的催化剂物质

A) 水洗涤所述淬灭的反应混合物以去除由于淬灭或水洗涤所形成的含金属组分，并进行至少一次相分离以去除水相，从反应混合物中分离并回收TMEDA和未反应的甲苯，从而还从反应混合物中去除水，并持续该分离以使得所得的产物混合物的甲苯含量低于0.1wt%且所述产物混合物中1,3-二苯基丙烷的含量低于25wt%；或

B) 汽提无水甲苯和TMEDA，从而从所述反应混合物分离和回收无水TMEDA和未反应的甲苯，加回至少与所汽提的甲苯等体积的甲苯，并随后添加洗涤水和进行至少一次相分离以去除水相；分离和回收用于洗涤的甲苯，从而还从所述反应混合物中除去水，并持续该分离以使得所得产物混合物的甲苯含量低于0.1wt%且所述产物混合物中1,3-二苯基丙烷的含量低于25wt%；

所述甲苯苯乙烯调聚物分散剂的特征是具有如下的结构式：

$C_6H_5CH_2CH_2-[(C_6H_5)CHCH_2-]n\ CH_2C_6H_5$

其中，对于所述式的各分子而言各C_6H_5为苯基，所述分散剂中n是2.9至3.9范围内的平均数，

且其中所述分散剂进一步的特征是M_w在650至750的范围内，M_n在500至600的范围内，M_z在830至1120的范围内，且多分散性在1.2至1.35的范围内，标准偏差在160至500的范围内且不对称性在1.3至3.2的范围内。

2. 一种组合物，其通过从权利要求1所述的B)的反应混合物中分离并回收TMEDA和未反应的甲苯而由权利要求1所述的组合物获得，并且还从反应混合物中去除水，并持续该分离以使得所得的产物混合物的甲苯含量低于0.1wt%且所述产物混合物中1,3-二苯基丙烷的含量低于25wt%；其中所述分散剂的进一步特征是M_w在690至715的范围内，M_n在520至560的范围内，M_z在910至960的范围内，且多分散性在1.25至1.32的范围内。

3. 用于制备权利要求1中所述的甲苯苯乙烯调聚物分散剂的方法，所述方法包括：

I) 通过小孔口以大于10英尺/秒的进料速度将苯乙烯给入经搅拌的反应混合物中，所述经搅拌的反应混合物由以以下比率包含甲苯、烷基锂和任选的IA或IIA族共催化剂和TMEDA的组分形成，其中比率为(i)苯乙烯的摩尔数/甲苯的摩尔数/小时在0.3至1.5的范围内，和(ii)苯乙烯的摩尔数/烷基锂的摩尔数/小时在40至110的范围内；其中苯乙烯：甲苯的摩尔比在0.75至4的范围内，苯乙烯：烷基锂的摩尔比在150至350的范围内，且TMEDA:烷基锂的摩尔比在2.2至8的范围内；和保持所述反应混合物的温度在70℃至95℃的范围内；所述搅拌至少足以保持在反应混合物中基本均质浓度的概况；

II) 淬灭所述反应混合物以破坏 (I) 中形成的催化剂物质

A) 水洗涤所述淬灭的反应混合物以去除由于淬灭或水洗涤所形成的含金属组分，并进行至少一次相分离以去除水相，从反应混合物中分离并回收 TMEDA 和未反应的甲苯，从而还从反应混合物中去除水，并持续该分离以使得所得的产物混合物的甲苯含量低于 0.1wt％且所述产物混合物中 1,3- 二苯基丙烷的含量低于 25wt％；或

B) 汽提无水甲苯和 TMEDA，从而从所述反应混合物分离和回收无水 TMEDA 和未反应的甲苯，加回至少与所汽提的甲苯等体积的甲苯，并随后添加洗涤水和进行至少一次相分离以去除水相；分离和回收用于洗涤的甲苯，从而还从所述反应混合物中除去水，并持续该分离以使得所得产物混合物的甲苯含量低于 0.1wt％且所述产物混合物中 1,3- 二苯基丙烷的含量低于 25wt％。

4. 用于制备权利要求 1 中所述的甲苯苯乙烯调聚物分散剂的方法，所述方法包括：

I) 将苯乙烯给入经搅拌的反应混合物中，所述经搅拌的反应混合物由以以下比率包含甲苯、烷基锂和 TMEDA 的组分形成，其中比率为 (i) 苯乙烯的摩尔数 / 甲苯的摩尔数 / 小时在 0.3 至 1.5 的范围内，和 (ii) 苯乙烯的摩尔数 / 烷基锂的摩尔数 / 小时在 40 至 110 的范围内；其中苯乙烯：甲苯的摩尔比在 0.75 至 4 的范围内，苯乙烯：烷基锂的摩尔比在 150 至 350 的范围内，且 TMEDA: 烷基锂的摩尔比在 2.2 至 8 的范围内；和保持所述反应混合物的温度在 70℃至 90℃的范围内；所述搅拌至少足以保持在所述反应混合物中基本均质浓度的概况；

II) 在低于 80℃的温度下用质子溶剂淬灭所述反应混合物，其中 (i) 如果水是淬灭溶剂，则进行至少一次相分离，和 (ii) 如果使用除水以外的淬灭溶剂，则添加洗涤水并进行相分离；和

III) 从反应混合物中分离并回收 TMEDA 和未反应的甲苯，从而还从反应混合物中去除水，且持续该分离以使得所得的产物混合物的甲苯含量低于 0.1wt％且所述产物混合物中 1,3- 二苯基丙烷的含量低于 25wt％。

5. 如权利要求 4 所述的方法，其中在所述淬灭中使用的所述质子溶剂是去氧水。

6. 如权利要求 4 所述的方法，其中在所述淬灭中使用的所述质子溶剂不是水，并且添加的洗涤水是去氧水。

7. 如权利要求 3 所述的方法，其中在 B) 中加回以替代所汽提的无水甲苯的体积的甲苯为去氧甲苯。

8. 如权利要求 3 或 4 中任一项所述的方法，其中以以下比率进行所述方法：

(i) 苯乙烯的摩尔数 / 甲苯的摩尔数 / 小时在 0.6 至 0.85 的范围内，和 (ii) 苯乙烯的摩尔数 / 烷基锂的摩尔数 / 小时在 90 至 110 的范围内；其中苯乙烯：甲苯的摩尔比在 1.75 至 2.2 的范围内，苯乙烯：烷基锂的摩尔比在 250 至 280 的范围内，且 TMEDA: 烷基锂的摩尔比在 2.4 至 3 的范围内；和保持所述反应混合物的温度在 78℃至 81℃的范围内。

9. 如权利要求 4 中所述的方法，其中所述产物混合物中 1,3- 二苯基丙烷的含量低于 5wt％。

10. 如权利要求 4 中所述的方法，其中所述产物混合物中 1,3- 二苯基丙烷的含量低于 1wt％。

溴化阻燃剂及其前体

技术领域

[0001] 本发明涉及某些新的且尤其有用的溴化阻燃剂及这些阻燃剂的新的烃前体，所有这些材料的制备及这些溴化材料作为阻燃剂的应用。

背景技术

[0002] 寡聚苯乙烯已长期受到本领域研究人员的关注。苯乙烯是容易获得的起始材料且可聚合形成聚苯乙烯链的调聚物、寡聚物及低分子量聚合物分散剂(distributions)。所述聚合反应包括具有和不具有链转移的自由基、阳离子和阴离子机制。不过，尽管对该广泛种类的低分子量芳香族基质给予了关注和努力。但是无溴含量在71wt％以上且具有例如(i)如通过总溶液色度和亨特色度黄色指数(Hunter color yellowness index)所测量的初始色度；(ii)如通过热重分析(TGA)、热HBr以及热色度(thermal color)所测量的高热稳定性；和(iii)最佳玻璃化转变温度(Tg)的特性的期望的组合的商业上成功的溴化超低分子量寡聚苯乙烯或基于苯乙烯的调聚物在市场上获得成功。这是令人惊讶的，因为有用的低分子量溴化寡聚苯乙烯的潜能至少自1992年就已经知道了(参见U.S.5,112,898)。

[0003] 从该专利文献清楚知道，低分子量寡聚苯乙烯还可经氯化溴的溴的溴化提供溴含量低于约71wt％溴的溴化寡聚苯乙烯。除此之外，所提供的细节是非常有限的，因此所述溴化寡聚苯乙烯组合物作为广谱阻燃剂的品质和应用仅留待推测，且还未在市场产品中得到证明。关于描述有用的阻燃剂的关键特性在所述参考专利中省略，可合理推断如此产生的组合物缺乏关键性能特征或经济优势来保证商业投入。例如，迄今为止已知的低分子量寡聚苯乙烯通常过于昂贵而难以引起商业关注，或需要另外处理来使其特性得到一些改善。此外，迄今为止已知的溴化低分子量寡聚苯乙烯需要添加剂提高其热稳定性和/或需要自商业上不具吸引力的方法来分离。

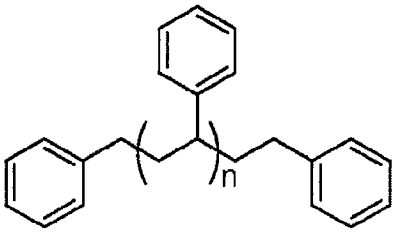
[0004] 尤其是缺少关于寡聚苯乙烯基质的形成的实验细节。所提供的少量细节指出使用自由基引发剂在适度高温下或不使用引发剂在极度升高的温度下产生纯形式或溶液形式的寡聚苯乙烯分散剂。除缺少其形成的实验细节外，所述专利或在所述专利中所参考的任何专利均没有充分地描述经溴化的寡聚苯乙烯基质的分子量分布。一般而言，所报道的所有内容为以下分子量参数中的一种且仅为一种：DP_n；M_p；M_n；或M_w。可公认，任何聚合物和/或寡聚物分散剂的性能特征高度取决于许多特征，例如分子架构、微结构以及分子量分布。这些参数中的每一个取决于用于形成所述分散剂的化学和条件。以下是错误的推断，即基于所有四种上述分子量分布参数的任何一种的类似性或甚至所有四种上述分子量分布参数的等同将一种寡聚苯乙烯比作另一种寡聚苯乙烯。如U.S.5,687,090中所写：“聚合物组分为特性并非以单一值呈现，而是以特性分布形式呈现的分子的总体。所关注的特性包括聚合物分子量或链长度、共聚物组成、分支的类型及数量、端基的类型及数量等。”

[0005] 如今，已提出利用由阴离子聚苯乙烯(APS)机制形成的各种超低分子量寡聚苯乙烯。然而，DP_n在用于形成用于高耐冲击聚苯乙烯的聚合溴化阻燃剂的有利范围内类似的(APS)寡聚苯乙烯的成本是极其昂贵的。该高成本是由于使用化学计量量的有机锂聚合引

发剂而成为必需的。

[0006] 暂且不讨论与具有 DP_n 在 3 至约 20 范围内的 APS 基寡聚苯乙烯相关的不利经济因素，已有两篇使用化学计量的苄基锂（其是使用 N,N,N′ N′ －四甲基乙二胺 TMEDA 使丁基锂与甲苯反应形成的）经由活泼阴离子型寡聚来合成苄基寡聚苯乙烯（″苄基 -OS″）的文献报道：(1)Tsukahara, Y.et.al.Polymer Journal 1994 26 1013；和 (2)vakamura, Y.et.al.Macromolecules 2005,38,4432。这些苄基寡聚苯乙烯的结构由下式表示：

[0007]



。

[0008] 在这两篇论文中，报道了具有如下 M_w 和 PD 的 10 种不同的苄基 -OS 产物：苄基 -OS#1 1670,1.15；#2 6710,1.18；#3 15550,1.13；#4 13400,1.10；#5 16800, 10.7；#6 710,1.13；#71 870,1.06；#8 3320,1.03；#9 3440,1.01；#10 7650,1.08。M_w 可由多分散性计算，但是遗憾的是对于任何分布的 M_z 的值在这两篇论文的任何一篇中均没有报道；由于众所周知 APS 化学产生近高斯型分布。因此，关于中心趋势 M_n 和 M_z 对称位移或平均 M_w 和 M_z 不显著偏移 M_w。

[0009] 在该 10 种结构中，苄基 -OS#6 看起来具有在用于形成用于高耐冲击聚苯乙烯应用的聚合溴化阻燃剂的有利范围内的数量平均聚合度 (DP_n)。具有常态分子量分布的此产物由图 1 表示。不过，如上文所示，实现此常态分子量分布对于阻燃剂应用是成本非常昂贵的。上文提及的 $710M_w$ APS 苄基 -OS#6 每装填 6 摩尔苯乙烯需要 1 摩尔昂贵的有机锂试剂，因此用作形成阻燃剂以及进一步用于阻燃剂应用的合适的低分子量苯乙烯分散剂基质从经济上来讲是不可行的。此外，使用有机锂试剂与苯乙烯为该 1 ： 6 的比例必需使用高度稀释的反应介质以在形成 $710M_w$ APS 苯基 -OS#6 的整个过程中维持增长的活泼聚合物链的可溶性。因此，工艺效率是非常低的，且除了非常高的原原材料成本之外还招致非常高的资产和操作成本。

[0010] 本发明的特征是现在可能在商业上有吸引力的经济基础上产生分子量参数接近但不同于苄基 -OS#6 的常态分子量分布的类似群集的分子量分布。

[0011] 关于该点，在阴离子型寡聚苯乙烯分散剂和其他阴离子型苯乙烯分散剂之间产生其他差别是重要的。为了阐明本发明的目的，利用如下三种不同的动力学分类：

[0012] 1. 寡聚（无链转移，$M_n \approx M_{计算}$），$k_{tr} = 0$。

[0013] 2. 有效链转移（分子量降低，$M_n < M_{计算}$）$k_i \approx k_p$，$k_p > k_{tr}$。

[0014] 3. 调聚（分子量大的降低，$M_n << M_{计算}$）$k_i \approx k_p$，$k_p < k_{tr}$。

[0015] 其中 M_n 为数量平均分子量，$M_{计算}$ 为不存在链转移情况下计算的分子量并由以下表述给出：$M_{计算} \approx$（单体摩尔数 / 引发剂摩尔数）•（单体的分子量），k_i 为引发速率，k_{tr} 为自链转移剂链转移至生长链的速率常数且 k_p 是聚合速率常数。

[0016] APS 基寡聚苯乙烯分散剂是一个在上述动力学条件 1 下形成的分散剂。相比之下，对于由阴离子型链转移方法形成的苯乙烯分散剂，以上 2 或 3 描述的动力学条件在其形成

过程中存在。该反应将称为阴离子型链转移苯乙烯反应（有时在下文中称为" ACTSR"）。由该方法形成的苯乙烯分散剂将称为阴离子型 链转移苯乙烯反应（有时在下文中称为" ACTSR 分散剂"）。这些定义从 Rudin(A.Rudin, The Elements of Polymer Science and Engineering,Academic Press,Orlando,1982,第 3 页和第 212 页）的寡聚物的定义改写而来且与链转移自由基聚合相关。在动力学条件 3 下形成的 ACTSR 分散剂是阴离子型链转移苯乙烯调聚物（有时在下文中称为" ACTST 分散剂"）。本发明的调聚物分散剂通过使用甲苯作为链转移剂经由阴离子型链转移形成，因此此分散剂将称为甲苯苯乙烯调聚物分散剂（有时在下文中称为" TSTD"）。提及类似乙苯分散剂，由乙苯形成的此类分散剂有时在下文中称为" EBSTD"。

[0017] Nakamura 和 Tsukahara 方法清楚地获得寡聚苯乙烯分散剂，因为所述方法在不会发生链转移的所述条件下操作。在有效链转移条件（以上条件 2）下形成的 ACTSR 分散剂的实例在 Gatzke 的报告 (A.L.Gatzke, J.Polymer Science，第 A-I 部分，第 7 卷，第 2281-2292 页，(1969) 以及公开的欧洲专利申请 EP 0 741 147 A1 两者中都可以找到。另外，乙苯苯乙烯调聚物分散剂（动力学条件 3)EBSTD 在 EP 0 741 147 A1 中已经报道。

[0018] EP 0 741 147 A1 受到关注，因为其包含对一些与该公开申请的 ACTSR 分散剂的形成有关的重要反应参数的讨论。遗憾的是，该文献的公开内容没有提供 M_z 值，因此对于所报道的分散剂就偏斜度和不对称性方面的形状不能确定。该文献中实验性公开内容的概述基本如下：

[0019] 1. 使用大体积的惰性介质（环己烷）

[0020] 2. 使用金属醇盐共催化剂

[0021] 3. 平衡聚合速率和链转移速率以使得其经由以下处理而是同一量级：

[0022] a. 添加苯乙烯的速率

[0023] b. 相对于苯乙烯而言非常有限量的乙苯

[0024] c. 相对于乙苯而言丁基锂引发剂的摩尔数

[0025] d. 温度（优选 60-80℃）

[0026] e. 促进剂 TMEDA 的使用

[0027] 4. 相对较长的单体进料，苯乙烯的逐渐受控添加，“饥饿给料”。

[0028] 5. 在热力学平衡中使“不活泼”聚合物链再活化以控制分散剂的形状。

[0029] 6. 在不活泼和活泼聚合物链之间的链转移平衡。

[0030] EP 0 741 147 A1 包含 7 个阐述实验细节的实施例。在这些中，仅实施例 1 要求阴离子型链转移苯乙烯调聚反应（有时下文中称为" ACTST 反应"），其中无需添加稀释剂而形成苯乙烯调聚物分散剂。该 EBSTD 的 DP_n 为 0.56，使用指数概率密度函数 f(xi) ＝ 1/βexp-Mi/β 可能被最好地描述，其中 β 是该概率密度函数的标定参数。实施例 1 的调聚工艺在作为溶剂和链转移剂两者的乙苯中进行。且在实施例 1 中，苯乙烯在持续 18 小时的连续受控操作中给入。

[0031] 由类似于实施例 1 的化学，在不存在叔丁基醇钾共催化剂下使用快得多的给料速率作为 EP 0 741 147 A1 的比较实施例 1，但是慢于本发明的给料速率所形成的甲苯苯乙烯调聚物分散剂 (TSTD) 的本发明人的溴化研究过程中，这些 TSTD 材料一旦被溴化不提供本发明的溴化阻燃剂的优异热色度表现，其当用作高耐冲击聚苯乙烯 (HIPS) 中的阻燃剂

时与本发明的溴化阻燃剂相比亦不提供增强的熔体流动特性。所述 TSTD 材料具有由较宽的分布和显著的偏斜所反应的增强的不对称的问题。典型的分布表示在图 2 中。应注意，图 2 中所示的分布中的随每个单个调聚物链的分子量的增加，相对重量百分比依次减少。

[0032] EP 0 741 147 A1 中的其他六个实施例要求使用有限量的链转移剂乙苯和大量的稀释剂环己烷。该方法被设计以产生分子量＜ 350g/ 摩尔的组分少于 10wt％的苯乙烯分散剂。从 EP 0 741 147 A1 的英文译文中注意到，该文献就为何可使该方法近似泊松分布 (Poisson distribution) 进行了多个关于动力学以及热力学的讨论。这些讨论如下：

[0033] “…反离子，活化剂，入流速率以及温度应经选择以确保平衡的建立…与链生长一样快速地发生…如果条件得以满足，则获得近似相应于 PDI ＝ M_w/M_n ＝ 1+1/P_n 的泊松分布的相对摩尔质量分布，其中 P_n 从反应完成和不可逆过程后单体与转移剂的摩尔数的商获得。或者，P_n ＝摩尔数（单体）/ 转移剂的摩尔数 + 有机碱的摩尔数）…”

[0034] 在下文提供的具体实施方式部分中，提供三个基于 EP 0 741 147 A1 的实施例 4 的比较实施例。本发明的发明人已经发现该方法产生由写为 $f(x_i) = (M_i \sigma \sqrt{2\pi})^{-1}\exp-(\ln(M_i)-\mu)^2/2\sigma^2)$ 的对数常态概率密度函数最佳模拟的乙苯苯乙烯调聚物分散剂 (EBSTD)。该模型仅部分与关于形成某些平衡的该文献的教导相反。使用该模型以及 EP 0 741 147 A1 的实施例 4 报道的值 M_n ＝ 932，M_w ＝ 1500，本发明的发明人预测 M_z 的值为 2376 道尔顿。其表 1 提供了由 EP 0 741 147 A1 中报道的实验细节报道或推导出的反应参数。

[0035] 表 1

[0036]

实施例#	1	2	3	4	5	6	7
环己烷稀释剂(ml)	0	1558	1558	1558	1558	1558	1558
g环己烷/g苯乙烯	0	0.36	0.36	0.96	0.96	0.96	0.36
摩尔苯乙烯/摩尔乙苯	0.44	7.03	7.03	7.09	14.18	14.18	18.86
摩尔苯乙烯/摩尔乙苯/小时	0.02	0.39	1.17	1.18	2.36	2.36	1.05
摩尔苯乙烯/摩尔锂/小时	10.67	10.66	31.98	32.06	64.12	32.06	21.30
DP_n	0.56	7.40	10.63	7.94	19.53	15.67	4.70
M_n	164	876	1212	932	2137	1736	596
M_w	262	19700	41800	1500	4830	3750	33300
M_z	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
PD	1.60	22.50	34.50	1.61	2.26	2.16	55.90
标准偏差 $\sigma_n = (M_wM_n-M_n^2)^{1/2}$	127	4060	7013	728	2399	1870	4414

[0037] 从以上表 1 中提供的 EP 0 741 147 A1 的实验细节，通过比较实施例 2-7 可见，仅实施例 4 产生具有有限宽度（标准偏差）以及小的多分散性的阴离子型链转移苯乙烯反应

分散剂(ACTS 分散剂)。所报道的相对进料速率或装填的很小的变化或两者同时的很少的变化使得 ACTSR 分散剂具有非常大的标准偏差且具有显著增加且在一些实施例中巨大增加的多分散性。因此,可见从这些实验细节提供产生具有窄宽度即小标准偏差 σ_n的分散剂的非常窄且有限的工艺窗(process window)。

[0038] 在 EP 0 741 147 A1 的六个实施例中,仅实施例 4 具有一些可能表明可用于形成溴化阻燃剂的分子量参数或值。然而,在制备由甲苯代替乙苯形成的类似分散剂后,本发明的发明人发现 EP 0 741 147 A1 的工艺化学的高 M_z值特点使得分散剂的低利用和低益处。具有高 M_z及其所反应的影响在图 3 中清楚提供。EP 0 741 147 A1 的工艺化学的产物分散剂的特征在于非常高的偏斜且高度 群集的高分子量尾。因此,尽管该材料的聚合度约为 8,其仍具有非常显著的分子量超过 2000 分子量的组分调聚物链含量(例如高于约 25wt%)以及显著的分子量超过 5000 分子量的组分调聚物链含量(例如高于约 2.5wt%),因此该分散剂丧失由具有短链长度获得的优势以及以超过 71wt%溴的水平、纯净且不含链裂解副反应物下溴化的能力。而且,长链显著促进溴化分散剂的玻璃化转变温度 Tg 增加,从而在用作高耐冲击聚苯乙烯树脂应用(HIPS)中的阻燃剂时提供显著降低的流动和冲击性质。

[0039] 多年来已进行许多研究来寻求具有优良特性的新型溴化阻燃剂,且该研究包括多种非常低的分子量(数量平均 DP < 21)寡聚苯乙烯材料,但是没有一个获得商业成功。实际上,如目前所知,没有一个人曾经制备出具有本发明所提出的溴化阻燃剂的优异特性的组合的具有广泛应用的溴化阻燃剂。如由以下描述可见,本发明提供数量平均 DP < 6.5 的新的、强有力的甲苯苯乙烯调聚物分散剂,其分子量分布是窄的具有有限偏斜度和低的不对称性的分布,该分散剂在溴化时提供本发明的独特优异的溴化阻燃剂。此外,这些新的苯乙烯调聚物分散剂以及溴化聚合物阻燃剂可以以经济上有吸引力且工业上可行的商业规模生产。

[0040] 术语定义

[0041] 用于描述分子量分布及定义其的方程的参数的简要概述提供于表 2 中。(A.Rudin, The Elements of Polymer Science and Engineering, Academic Press, Orlando, 1982, 第 54-58 页)。数量平均 DP(DP_n) 使用 M_n和链转移剂的分子量 (M_wCTA) 算出。

[0042] 表 2

[0043]

参数	方程
DP_n,数量平均聚合度	$DP_n = (M_n - MW_{CTA})/104$
M_n,数量平均分子量	$M_n = (\sum M_i n_i)$
M_w,重量平均分子量	$M_w = [(\sum M_i^2 n_i)/M_n]$
M_z,z- 平均分子量	$M_z = (\sum M_i^3 n_i)/\sum M_i^2 n_i$
PD,多分散性指数(还称为 PDI)	$PD = (\sum M_i n_i)/[\sum M_i^2 n_i)/M_n]$

[0044]

方差	$V = (M_w M_n - M_n^2)$
标准偏差,σ_n	$\sigma_n = \sqrt{(M_w M_n - M_n^2)}$
偏斜度,$_nU_3$	$_nU_3 = M_z M_w M_n - 3M_n^2 M_w + 2M_n^3$
不对称性,$_n\alpha_3$	$_n\alpha_3 = (M_z M_w M_n - 3M_n^2 M_w + 2M_n^3)/\sigma n^3$

发明内容

[0045] 与现有技术教导的一般一致性意见不同或相反，已经发现当通常的液态乙烯基芳香族单体（苯乙烯）给入由有机锂试剂、促进剂（如N,N,N′,N′－四甲基乙二胺,TMEDA)、任选的IA族或IIA族共催化剂、链转移剂（甲苯）在基本上不含稀释剂的系统（即除了在与有机锂催化剂一起存在外不添加单独的稀释剂）中形成的反应混合物中时，使得：

[0046] 1) 每小时给入苯乙烯的摩尔数与给入甲苯的摩尔数的比率为约0.3至约1.5；

[0047] 2) 每小时给入苯乙烯的摩尔数与给入用于形成催化剂的锂的摩尔数的比率为约40至约110；

[0048] 3) 进行该方法使得所给入的苯乙烯的总量与装填的甲苯的摩尔比为约0.5至约4；

[0049] 4) 所给入的苯乙烯的总量与用于形成催化剂的烷基锂的比率是100至约350；

[0050] 5)TMEDA与装填的总烷基锂的比率为2.2至约8；

[0051] 6) 反应温度在70℃至95℃的范围内；和

[0052] 7) 其中使用高分散混合以使得既不存在不连续聚合也不存在不连续链转移区，则该独特的工艺技术提供服从某些统计函数和反应动力学的迄今为止尚未知的甲苯苯乙烯调聚物分散剂TSTD。

[0053] 这些TSTD在其形状（如通过方差、标准偏差、偏斜度及不对称性所测量的分子量分布）及其品质（如通过其用于溴化形成格外纯且热稳定的广谱阻燃剂的适合性所测量）方面是独特的。

[0054] 不希望受理论所束缚，在本发明的研发中发展的合理工作假设是如某些统计概率密度函数所模拟的，本发明的甲苯苯乙烯调聚物分散剂服从某些统计学 定律。具体而言，已发现这些TSTD在威布尔PDF(Weibull PDF)或贝塔PDF(Beta PDF)的标定和成形参数的某些值范围内服从这些PDF。相反，本领域技术人员通常理解阴离子型聚苯乙烯方法通常形成泊松分布以及高斯分布。在开发本发明的过程中且与关于泊松分布与EP 0 741 147 A1的现有技术的教导不同，还已经发现通过该发明的方法技术而非本发明的方法技术形成的分散剂服从对数常态概率密度函数所控制的统计学定律。

[0055] 因此，本发明尤其涉及在溴化时导致具有独特有益组合的阻燃剂的形成的芳香族烃聚合物分散剂（本发明的TSTD)的特定总体或群组的发现。本发明还尤其涉及可由这些芳香族分散剂产生的新的且优异的阻燃剂的群组。

[0056] 例如，当将本发明的汽提TSTD溴化至73.5至74wt％范围内的水平时，优选的所得新的溴化芳香族阻燃剂的特征在于具有111℃至122℃范围内的玻璃化转变温度(Tg)、在高于350℃的温度下进行时5％的热重分析(TGA)重量损失、在300℃下低于200ppm以及在320℃下低于900ppm的热HBr析出（例如在320℃下在186至853范围内）、小于3.5的固体黄色指数(YI)、0至1范围内的溶液色度ΔE和如在180℃至220℃下所测量的期望的低热色度ΔE。另外，迄今获得的实验结果表明，本发明的新的溴化芳香族烃聚合物具有广谱的阻燃特征，因为其在多种要阻燃的主体聚合物中是有效的且所得聚合物掺合物展现出期望的热、冲击、流变和颜色性质。

[0057] 本发明还提供独特适合于形成具有高溴含量和独特的有利特性组合的新的甲苯苯乙烯调聚物分散剂。这些特性是本发明的未溴化甲苯苯乙烯调聚物所特有的独特形状、宽度、有限偏斜度和低的不对称性的结果。本发明提供用于制备新的甲苯苯乙烯调聚物分

散剂和用于制备本发明的新的溴化苯乙烯聚合物的商业上可行且经济上有吸引力的方法技术。另外，本发明提供已掺合本发明的阻燃组合物的新型聚合物组合物。

[0058] 本发明的上述和其他特征、实施方式和优点将从随后的描述、比较实施例和权利要求而变得更加清楚。

附图说明

[0059] 图 1 是表述作为分子量为 710 道尔顿的现有技术阴离子型聚苯乙烯苄基寡 聚苯乙烯分散剂的离散组分链的分子量的函数的重量分数的相对分布的柱状图。

[0060] 图 2 是表示作为由类似于 EP 0 741 147 A1 实施例 1 的阴离子型链转移苯乙烯调聚物反应形成的威布尔分布的离散组分链的分子量的函数的重量分数的相对分布的柱状图。

[0061] 图 3 是表示作为由类似于 EP 0 741 147 A1 实施例 4 的阴离子型链转移苯乙烯调聚物反应形成的对数常态分布的离散组分链的分子量的函数的重量分数的相对分布的柱状图。

[0062] 图 4 是表示作为由威布尔分布所描述且由本发明的方法技术所形成的甲苯苯乙烯调聚物分散剂的离散组分链的分子量的函数的重量分数的相对分布的柱状图。

[0063] 图 5 是表示作为由贝塔分布所描述且由本发明的方法技术所形成的甲苯苯乙烯调聚物分散剂的离散组分链的分子量的函数的重量分数的相对分布的柱状图。

[0064] 图 6 是由本发明的溴化苯乙烯聚合物形成的高耐冲击聚苯乙烯树脂组合物的熔体流动指数与使用的所述溴化苯乙烯聚合物的玻璃化转变温度的关系的图形表示。

[0065] 图 7 是由本发明的溴化苯乙烯聚合物形成的高耐冲击聚苯乙烯树脂组合物的 Vicat 与使用的所述溴化苯乙烯聚合物的玻璃化转变温度的关系的图形表示。

[0066] 图 8 是本发明的溴化苯乙烯聚合物的玻璃化转变温度对如从形成溴化苯乙烯聚合物的本发明未溴化 STSTD 的 M_w所述的分子量的依赖性的关系的图形表示。

[0067] 图 9 是由本发明的溴化苯乙烯聚合物形成的高耐冲击聚苯乙烯树脂组合物的亨特色度黄色指数 (YI) 值与使用的所述溴化苯乙烯聚合物的热色度值的关系的图形表示。

具体实施方式

[0068] 本发明的苯乙烯调聚物的分布

[0069] 本发明尤其提供了多种聚合物，其包含苯乙烯是主链物（可聚合试剂）且甲苯是在阴离子型链转移苯乙烯反应中被调聚的调聚剂（链转移剂）的调聚物分散剂。如下是四种所述的组合物：

[0070] i) 提供组合物，其包含下式的甲苯苯乙烯调聚物分散剂：

[0071] (I) $C_6H_5CH_2CH_2-[(C_6H_5)CHCH_2-]_nCH_2C_6H_5$

[0072] 其中各 C_6H_5是苯基，且对于所述式的各分子而言，n 为约 1.5 至约 5.5 范围内的平均数，条件是 n 是 0 的上式化合物 1,3- 二苯基丙烷任选以不超过 25GPC 面积％的量存在于所述分散剂中，且其中所述分散剂进一步的特征在于 M_w在约 430 至约 1000 范围内，M_n在约 350 至约 770 的范围内，M_z在约 550 至约 1700 的范围内，多分散性在约 1.2 至约 1.65 的范围内，标准偏差在约 160 至约 500 范围内且不对称性在约 1.3 至约 3.2 的范围内。

[0073] ii) 提供组合物，其包含下式的甲苯苯乙烯调聚物分散剂：

[0074] (I) $C_6H_5CH_2CH_2-[(C_6H_5)CHCH_2-]_nCH_2C_6H_5$

[0075] 其中各 C_6H_5 是苯基，且对于该式的各分子而言，n 是约 2.6 至约 5.5 范围内的平均数，条件是其中 n 为 0 的上述式的化合物 1,3- 二苯基丙烷任选以不超过 5GPC 面积％的量存在于所述分散剂中，且另外的条件是所述分散剂任选进一步包含不超过 0.1wt％的量的甲苯，且其中所述分散剂的进一步特征是 M_w 在约 630 至约 1060 的范围内，M_n 在约 460 至约 770 的范围内，M_z 在约 770 至约 1700 的范围内，多分散性在约 1.2 至约 1.65 的范围内，标准偏差在约 250 至约 520 范围内，且不对称性在约 1.3 至约 2.9 的范围内

[0076] iii) 提供组合物，其包含下式的甲苯苯乙烯调聚物分散剂：

[0077] (I) $C_6H_5CH_2CH_2-[(C_6H_5)CH_CH_2-]_nCH_2C_6H_5$

[0078] 其中各 C_6H_5 是苯基，且对于该式的各分子而言，n 是约 2.8 至约 5.5 范围内的平均数，条件是其中 n 为 0 的上述式的化合物 1,3- 二苯基丙烷任选以不超过 1GPC 面积％的量存在于所述分散剂中，且另外的条件是所述分散剂任选进一步包含不超过 0.1wt％的量的甲苯，且其中所述分散剂的进一步特征是 M_w 在约 645 至约 1100 的范围内，M_n 在约 490 至约 770 的范围内，M_z 在约 780 至约 1760 的范围内，多分散性在约 1.2 至约 1.65 的范围内，标准偏差在约 250 至约 530 范围内，且不对称性在约 1.3 至约 2.8 的范围内。

[0079] iv) 提供组合物，其包含下式的甲苯苯乙烯调聚物分散剂：

[0080] (I) $C_6H_5CH_2CH_2-[(C_6H_5)CHCH_2-]_nCH_2C_6H_5$

[0081] 其中各 C_6H_5 是苯基，且对于该式的各分子而言，n 是约 2.9 至约 3.9 范围内的平均数，条件是其中 n 为 0 的上述式的化合物 1,3- 二苯基丙烷任选以不超过 1GPC 面积％的量存在于所述分散剂中，且另外的条件是所述分散剂任选进一步包含不超过 0.1wt％的量的甲苯，且其中所述分散剂的进一步特征是 M_w 在约 650 至约 750 的范围内，M_n 在约 500 至约 600 的范围内，M_z 在约 830 至约 1120 的范围内，且多分散性在约 1.2 至约 1.35 的范围内。期望地，在该段中描述的组合物分散剂进一步的特征是 M_w 在约 690 至约 730 的范围内，M_n 在约 520 至约 560 的范围内，M_z 在约 910 至约 960 的范围内，且多分散性在约 1.25 至约 1.32 的范围内。

[0082] 本发明的尤其优选的实施方式是获得可由以下两方程 (1) 合理描述（模拟）的 TSTD 的 ACTSR。方程 (1) 被称为威布尔概率 (Weibull probability) 密度函数。求方程 (1) 的 x_i 的离散值。该典型威布尔分布由图 4 表示。威布尔 PDF 的该计算方便地通过使用在统计函数的总体结构中含有威布尔 PDF 的现代试算表软件程序进行。方程 (2) 提供调聚物组分链 x_i 的标准化重量分数 X_i。由方程 (2) 和 (3)，在 $x_i = 1$ 至至少 $x_i = (M_w+6\sigma)/104$ 的范围 x_i 内计算摩尔分数 n_i。由 n_i 和 M_i（聚合物组分链 x_i 的分子量），根据关于上表 2 中提供的 M_n、M_w 和 M_z 的方程从威布尔分布计算出这些参数的值。进一步基于产生的 PDI 值、标准偏差（σ_n）、偏斜度 ${}_nU_3$ 和不对称性（${}_n\alpha_3$）与由实验测定的值 (GPC 分析结果）产生的那些进行比较求出模型“配合度”或精确度。

[0083] $f(x_i) = \gamma/\alpha\,(x_i/\alpha)^{(\gamma-1)}\exp(-(x_i/\alpha)^{\gamma})x_i \geq 0$；；$\gamma$，$\alpha > 0$ (1)

[0084] 和

[0085] $X_i = f(x_i)/\sum f(x_i)$，(2)

[0086] 和

[0087] $n_i = X_i/M_i$ (3)

[0088] 本发明的发明人发现 TSTD 如在本发明的方法条件下产生则独特适合于形成聚合溴化阻燃剂分散剂。形成时不进一步处理时，γ 在约 0.9 至约 1.8 范围内且 α 在约 3.5 至约 9.5 范围内的威布尔甲苯苯乙烯调聚物分散剂尤其适合用于形成适合于溴化和制备聚合阻燃剂的 TSTD。这些 TSTD 的 M_n在约 350 至约 700 范围内，M_w在约 550 至约 1000 范围内，M_z在 780 至约 1700 范围内，同时 PDI 在约 1.2 至约 1.9 范围内，σ_n在约 160 至约 500 范围内且 $_n\alpha_3$在 1.3 至约 3.2 范围内。形成聚合溴化阻燃剂的优选 TSTD 的 M_n在约 425 至约 600 范围内，M_w在约 580 至约 960 范围内，M_z在 760 至约 1430 范围内，且 PDI 在约 1.3 至约 1.6 范围内，σ_n在约 260 至约 390 范围内且 $_n\alpha_3$在 1.6 至约 2.1 范围内。形成聚合溴化阻燃剂的更优选 TSTD 的 M_n在约 430 至约 550 范围内，M_w在约 600 至约 820 范围内，M_z在 790 至约 1140 范围内，且 PDI 在约 1.3 至约 1.5 范围内，σ_n在约 250 至约 475 范围内且 $_n\alpha_3$在 1.6 至约 1.9 范围内。

[0089] 本发明的特别优选的实施方式是产生具有相对低的 1,3- 二苯基丙烷含量的甲苯苯乙烯调聚物分散剂 TSTD 的 ACTSR 组合物。这些 TSTD 可由以下方程 (4) 合理描述（模拟）。类似于上文关于威布尔分布所讨论的，以下方程 (4) 称为贝塔概率密度函数。可求出以下方程 (4) 的聚合物组分链 x_i的离散值。然而更方便地使用以下累积贝塔分布方程 (5)，其类似于威布尔 PDF，通常作为现代试算表软件程序的函数提供。该典型贝塔分布是由图 5 表示。对于贝塔概率密度函数，$f(x_i) = Xi$，因为这些值已标准化。根据方程 (3)，在 $x_i = (M_w+6\sigma)/104$ 的范围 x_i内计算摩尔分数 n_i。且如同上文，自 n_i和 M_i计算 M_n、M_w和 M_z的值，但现在从根据以下方程 (6) 在 x_i和 x_{i-1}的离散值求得的累积贝塔概率密度函数的差异计算。进而基于产生的 PDI 值、标准偏差（σ_n）、偏斜度 $_nU_3$和不对称性（$_n\alpha_3$）与由实验测定的值 (GPC 分析结果）产生的那些进行比较求出模型“配合度”或精确度。

[0090] $$f(x_i) = x^{\alpha-1}(1-x)^{\beta-1}/B(\alpha,\beta) \quad (4)$$

[0091] 其中 $0 \leqslant t \leqslant 1$；$\alpha, \beta > 0$

[0092] $$F(x_i) = I_x(\alpha,\beta) = \int t^{\alpha-1}(1-t)^{\beta-1}dt/B(\alpha,\beta) \quad (5)$$

[0093] 由 $t = 0$ 至 $t = Xi$ 求值

[0094] $$f(x_i) \approx F(x_i)-F(x_{i-1}) \quad (6)$$

[0095] 已发现这些 TSTD 如在引入金属醇盐共催化剂的本发明方法条件下产生，则所述组合物意料不到地十分适合于形成用于高温应用的聚合溴化阻燃剂分散剂。所述材料容易产生这样的溴化阻燃剂分散剂，其当在 300℃下老化 20 分钟时热色度稳定性显著增加且 TGA 5％损失值较高。此外，所述材料当在 316 不锈钢反应器中制备时产物品质不易降低。所述甲苯苯乙烯调聚物分散剂符合 α 在约 1 至约 2.6 范围内且 β 在约 15 至约 32 范围内的贝塔 PDF，其中 α 和 β 为贝塔 PDF 特有的标定和成型参数。所述 TSTD 的 M_n在约 370 至约 770 范围内，M_w在约 550 至约 1000 范围内，M_z在 790 至约 1500 范围内，同时 PDI 在约 1.2 至约 1.65 范围内，σ_n在约 260 至约 500 范围内且 $_n\alpha_3$在 1.3 至约 2.2 范围内。

[0096] 关于本发明的优选 TSTD 分散剂的不对称性值相当重要。其是减少最低分子量组分链分数 x_i，1,3- 二苯基丙烷（其中 $i = 1$）的形成所需的结果。TSTD 中大量 1,3- 二苯基丙烷的存在导致由其得到的溴化聚合阻燃剂分散剂效能降低。因此任选（且优选）在溴化前从分散剂中除去 1,3- 二苯基丙烷，通常通过使用刮膜蒸发器 (WFE) 进行蒸馏。尽管 1,

3-二苯基丙烷具有本身存在的值，但其形成导致产率损失且降低方法效率。因此，需要减少TSTD反应混合物中1,3-二苯基丙烷的形成，同时不增加TSTD的M_w。一般而言，1,3-二苯基丙烷形成的减少导致在恒定M_w下M_n的升高，且因此亦一般需要M_z降低。认为产生在恒定M_w下M_z降低的分散剂对于提供形成在加入阻燃HIPS组合物后产生优异熔体流动以及冲击性质的溴化聚合阻燃剂分散剂的益处是重要的。还认为具有大于20个苯乙烯重复单元的较长组分链（i ＞ 20）的溴化效率低且因此不太纯。因此需要使产物分散剂中所述高分子量组分的总重量分数最小（例如总量通常低于约1.0wt％至最大总wt％低于约4wt％）；这反应在M_z、偏斜度和不对称性的大体降低中。实际上成型和形成具有非常低不对称性值的TSTD的能力是本发明的方法技术的主要优势和特征。

[0097] 在本发明的优选方法条件下，威布尔分布产生粗反应混合物。威布尔分布的特征在于实际上其为随机变量X的群集密度的分布，该群集密度是由一个且仅一个随机事件产生。对于本发明的威布尔分布，随机变量是离散组分链x_i且随机事件是从链转移剂甲苯发生的链转移。因此，x_i的概率密度分布是X_i（x_i的重量分数）且由概率$P_{trt,i}$指定。其中$P_{trt,i}$是将发生从甲苯至活泼调聚物组 分链x_i的链转移而形成不活泼调聚物组分链x_i的概率。对于本发明的威布尔分布，$P_{trt,i}$在所有x_i之间并不相等，并取决于i，$P_{trt,1} \neq P_{trt,2} \neq P_{trt,3} \neq \cdots P_{trt,i}$（i是构成调聚物组分链$x_i$的苯乙烯环的数目）。

[0098] 在本发明的有限数量的方法条件中，形成贝塔分布。贝塔分布产生于要求存在诸如金属醇盐的共催化剂的本发明方法条件。贝塔分布的特征是实际上其为随机变量x的概率密度，其中x的群集由第二随机事件指定，该第二随机事件又受由第一随机事件确定的群集规定。如同本发明的威布尔分布，第一随机事件是从链转移剂甲苯发生的链转移。从链转移剂甲苯发生链转移的概率表示为$P_{trt,i}$且$P_{trt,1} \neq P_{trt,2} \neq P_{trt,3} \neq \cdots P_{trt,i}$（i是构成链$x_i$的苯乙烯环的数目）。对于本发明的贝塔分布，第二随机事件是再生的概率P_{ri}且与不活泼（dead）调聚物组分链x_i的再生倾向相关。调聚物链组分x_i的再生为涉及甲苯的链转移的逆反应。本发明的这些贝塔甲苯苯乙烯调聚物分散剂的形状和不对称性将指出$P_{r1} ＞＞ P_{r2} ＞＞ P_{r3} ＞ \cdots P_{ri}$。本领域技术人员会认识到，趋向容易基于尺寸、空间相互作用（链纠缠）以及较小尺寸组分链的扩散速率来合理化。

[0099] 使用金属醇盐共催化剂形成的贝塔分散剂的一个令人惊奇的属性是这些分散剂当在金属反应器（诸如316不锈钢反应器）中形成时在溴化时与在该金属反应器中不使用共催化剂形成的威布尔分布相比，在300℃下不显示降低的热色度稳定性。在玻璃内视反应器中形成的威布尔分布在溴化时与在316不锈钢反应器中形成的类似溴化分散剂相比在300℃下展现明显更好的热色度稳定性。在无共催化剂存在下形成的威布尔分布的情况下，在316不锈钢反应器中进行反应时在300℃下热稳定性降低似乎是表面化学现象。该降低的效能可能会在扩大至显著较大的体积（例如从2加仑至2000加仑）后好转。

[0100] 不出意外，方法条件和方法选项可经修改以使得可形成除威布尔和贝塔分布以外的分布。这些操作可产生具有乘性概率的其他分布，诸如对数常态分布。在产生使用威布尔PDF最接近模拟的分布的方法与产生由贝塔PDF最精确模拟的分别会的方法之间存在方法选项的连续体。此外，亦不出意外，在甲苯以外还可使用第二、第三和甚至第四链转移剂。这些链转移剂包括乙苯和其他正烷基苯，以及二甲苯及其他多甲基化苯的各种异构体。使用甲苯以外的烷基苯在一些方法条件下由于倾向于在烷基芳香族苯乙烯短链聚合物主链

中形成四 级碳原子而不优选。这些结构特征在溴化过程中易于去烷基化并在溴化聚合组合物中导致高含量的不当杂质。

[0101] 因此，本发明的另一方面是提供包含以下的组合物：约 0.1 至约 99.9wt％范围内的 i)、ii)、iii) 或 iv) 的组合物，和约 99.9 至约 0.1wt％的由一或多种在分子中具有约 1 至约 4 个范围内的芳香族环的芳香族烃化合物形成的一或多种苯乙烯基调聚物分散剂（其可是缩合或非缩合型或缩合和非缩合的组合），且这些化合物的进一步特征在于 (a) 当化合物在分子中具有 1 至约 4 个芳香族环时，环上的取代基由每分子两个或两个以上甲基组成，或 (b) 当化合物在分子中具有 2 至约 4 个芳香族环时，化合物环上的唯一取代基是单个甲基。类型 (a) 的芳香族烃化合物的非限制性实例包括一或多种二甲苯异构体、三甲苯的异构体（例如对称三甲苯、1,2,4- 苯等）、四甲苯的异构体（例如对称四甲苯、1,2,3,4- 苯等）。类型 (b) 的芳香族烃化合物的非限制性实例包括一或多种缩合多环芳香族烃（例如 1- 甲基萘或 2- 甲基萘或两者的混合物）及一种或多种非缩合多环芳香族烃（例如单甲基联苯的一或多种异构体、多甲基化联苯的一或多种异构体（例如二甲基联苯的异构体）、单甲基联苯与二甲基联苯的一或多种异构体和 / 或三甲基联苯的一或多种异构体的混合物等）。

[0102] 本发明的形成本发明的苯乙烯调聚物分散剂的方法

[0103] 本发明尤其还提供产生如上文所述的组合物的方法，所述方法包括：

[0104] I) 通过小孔口以大于 10 英尺 / 秒的进料速度将苯乙烯给入经搅拌的反应混合物中，所述经搅拌的反应混合物由以以下比率包含甲苯、烷基锂和任选的 IA 或 IIA 族共催化剂和 TMEDA 的组分形成，其中比率为 (i) 苯乙烯的摩尔数 / 甲苯的摩尔数 / 小时在约 0.3 至约 1.5 范围内，和 (ii) 苯乙烯的摩尔数 / 烷基锂的摩尔数 / 小时在约 40 至约 110 范围内；其中苯乙烯：甲苯的摩尔比在约 0.75 至约 4 范围内，苯乙烯：烷基锂的摩尔比在约 150 至约 350 范围内，且 TMEDA ：烷基锂的摩尔比在约 2.2 至约 8 范围内；和保持所述反应混合物的温度在约 70℃至约 95℃范围内；所述搅拌至少足以保持在反应混合物中基本均质浓度的概况 (profile)；

[0105] II) 淬灭所述反应混合物以破坏 (I) 中形成的催化剂物质

[0106] A) 水洗涤所述淬灭的反应混合物以去除由于淬灭或水洗涤所形成的含金 属组分，并进行至少一次相分离以去除水相，从反应混合物中分离并回收 TMEDA 和未反应的甲苯，从而还从反应混合物中去除水，并持续该分离以使得所得的产物混合物的甲苯含量低于 0.1wt％且所述产物混合物中 1,3- 二苯基丙烷的含量低于 25wt％；或

[0107] B) 汽提无水甲苯和 TMEDA，从而从所述反应混合物分离和回收无水 TMEDA 和未反应的甲苯，加回至少与所汽提的甲苯等体积的甲苯，并随后添加洗涤水并进行至少一次相分离以去除水相；(a) 分离和回收用于洗涤的甲苯，从而还从所述反应混合物中除去水，且持续该分离以使得所得产物混合物的甲苯含量低于 0.1wt％且所述产物混合物中 1,3- 二苯基丙烷的含量低于 25wt％。

[0108] 本发明尤其还提供制备如上文所述的组合物的方法，所述方法包括：

[0109] I) 将苯乙烯给入经搅拌的反应混合物中，所述经搅拌的反应混合物由以以下比率包含甲苯、烷基锂和 TMEDA 的组分形成，其中比率为 (i) 苯乙烯的摩尔数 / 甲苯的摩尔数 / 小时在约 0.3 至约 1.5 范围内，和 (ii) 苯乙烯的摩尔数 / 烷基锂的摩尔数 / 小时在约 40

至约 110 范围内；其中苯乙烯：甲苯的摩尔比在约 0.75 至约 4 范围内，苯乙烯：烷基锂的摩尔比在约 150 至约 350 范围内，且 TMEDA ：烷基锂的摩尔比在约 2.2 至约 8 范围内；和保持所述反应混合物的温度在约 70℃至约 90℃范围内；所述搅拌至少足以保持在所述反应混合物中基本均质浓度的概况；

[0110] II) 在低于约 80℃的温度下用质子溶剂淬灭所述反应混合物，其中 (i) 如果水是淬灭溶剂，则进行至少一次相分离，和 (ii) 如果使用除水以外的淬灭溶剂，则添加洗涤水且进行相分离；和

[0111] III) 从反应混合物分离和回收 TMEDA 和未反应的甲苯，从而还从所述反应混合物中除去水，并持续该分离以使得所得产物混合物的甲苯含量低于 0.1wt％且所述产物混合物中 1,3- 二苯基丙烷的含量低于 25wt％，优选低于 5wt％，且更优选低于 1wt％。

[0112] 本发明的溴化苯乙烯聚合物

[0113] 本发明尤其还提供包含下式的溴化芳香族聚合物的溴化阻燃组合物：

[0114] $C_6H_{(5-x)}Br_x$ $CH_2CH_2(C_6H_{(5-x)}Br_xCHCH_2-)_nCH_2C_6H_{(5-x)}Br_x$

[0115] 其中：

[0116] n 是约 2.6 至约 5.5 范围内的平均数；

[0117] 各 x 相同或不同，且为主要在 2 至 5 范围内的整数（可设想在 x 为 0 或 1 的情况下存在极小部分的环）；

[0118] 组合物中所有 x 的平均数在约 3.00 至约 3.80 范围内；

[0119] 玻璃化转变温度在约 90℃至约 140℃范围内；

[0120] 聚合物中通过 XRF 所测定的溴的重量百分比在约 71℃至约 75℃范围内；和

[0121] 该溴化聚合物分散剂的 Mn、Mw 和 Mz 的值应使得标准偏差在 σn ≈ 250/(1-wt％ Br) 至约 σn ≈ 530/(1-wt％ Br) 范围内且不对称性 (n α 3) 在约 1.3 至约 4.5 范围内，且期望地在约 1.3 至约 3.2 范围内。

[0122] 本发明尤其还提供包含下式的溴化芳香族聚合物的溴化阻燃组合物：

[0123] $C_6H_{(5-x)}Br_x$ $CH_2CH_2(C_6H_{(5-x)}Br_xCHCH_2-)_nCH_2C_6H_{(5-x)}Br_x$

[0124] 其中 n 是约 2.9 至约 3.9 范围内的平均数，其中各 x 是相同或不同的且为在 3 至 5 范围内的整数，在所述组合物中所有 x 的平均数在约 3.50 至约 3.80 范围内，该聚合物中如通过 XRF 所测定的溴的重量百分比在约 73.4 至约 74.5 范围内。

[0125] 优选的溴化阻燃组合物是具有一种或多种以下区别特征的溴化阻燃组合物：

[0126] 在高于 350℃的温度下发生的 5％的 TGA 重量损失，

[0127] 300℃下的热 HBr 值低于 50ppm 的检测限且不超过约 200ppm，

[0128] 320℃下的热 HBr 值在约 100ppm 至约 900ppm 的范围内，

[0129] ASTM D 1925 黄色指数在约 1 至约 6.5 范围内，

[0130] 亨特溶液色度值测试的 ΔE 值在 0 至约 4 的范围内，且

[0131] 玻璃化转变温度在约 90℃至约 140℃范围内。

[0132] 另外，本发明的优选溴化阻燃剂组合物特征在于如通过在惰性氛围下热老化前的亨特溶液色度值测试 ΔE 和在 250℃下老化 15 分钟低于约 15 和在 300℃下老化 20 分钟低于 25 的老化后 ΔE 所测定的增强热色度稳定性。

[0133] 优选的溴化阻燃组合物是具有一种或多种以下区别特征的溴化阻燃组合物：

[0134] 在高于 360℃的温度下发生的 5％的 TGA 重量损失，

[0135] 300℃下的热 HBr 值低于 50ppm 的检测限且不超过约 200ppm，

[0136] 320℃下的热 HBr 值在约 100ppm 至约 900ppm 的范围内，

[0137] ASTM D 1925 黄色指数在约 1 至约 3.5 范围内，

[0138] 亨特溶液色度值测试的 ΔE 值在 0 至约 2 的范围内，且

[0139] 玻璃化转变温度在约 115℃至约 130℃范围内。

[0140] 另外，本发明的更期望的溴化阻燃剂组合物特征在于如通过在惰性氛围下热老化前的亨特溶液色度值测试 ΔE 和在 250℃下老化 15 分钟低于约 10 和在 300℃下老化 20 分钟低于 15 的老化后 ΔE 所测定的增强热色度稳定性。

[0141] 本发明的形成本发明的苯乙烯调聚物分散剂的方法

[0142] 出于方便的原因再次提供的式 (I) 描述本发明的阴离子型链转移产生的新的甲苯苯乙烯调聚物分散剂 TSTD 的组成：

[0143] (I) $C_6H_5CH_2CH_2-[(C_6H_5)CHCH_2-]_nCH_2C_6H_5$

[0144] 其中 n 是约 1.5 至约 5.5（优选 2.6 至约 5.5，更优选约 2.8 至约 5.5，还更优选约 2.9 至约 3.9）范围内的平均数，条件是 n 为 0 的上述式的化合物 1,3- 二苯基丙烷任选以不超过 25GPC 面积％（优选不超过 5GPC 面积％，更优选不超过 1GPC 面积％）的量存在于所述分散剂中，且其中所述分散剂的进一步特征是 M_w 在约 430 至约 1000（优选约 630 至约 1060，更优选约 645 至约 1100，仍更优选约 650 至约 750）范围内，M_n 在约 350 至约 770（优选约 460 至约 770，更优选约 490 至约 770，仍更优选约 500 至约 600）的范围内，M_z 在约 550 至约 1700（优选约 770 至约 1700，更优选约 780 至约 1760，仍更优选约 830 至约 1120）的范围内，多分散性在约 1.2 至约 1.65（优选约 1.25 至约 1.32）的范围内，标准偏差在约 160 至约 500（优选约 250 至约 520，更优选约 250 至约 530）范围内，且不对称性在约 1.3 至约 3.2（优选约 1.3 至约 2.9，更优选约 1.3 至约 2.8）范围内。其是本发明的未溴化组合物。应再次注意，式 (I) 不意欲限制或以其他方式规定关于本发明 TSTD 的立体规则性的空间结构。例如，该式并不使 该调聚物限于任何程度的立体规整性，诸如一级等规、一级间规或一级无规苯乙烯。

[0145] 还应理解和了解，本文中任何地方（包括权利要求书）所用的术语“溴化苯乙烯聚合物分散剂”（无论为单数还是为复数）是指本发明的溴化甲苯苯乙烯调聚物分散剂，因为其与本发明的未溴化甲苯苯乙烯调聚物相比具有较高分子量。

[0146] 在本发明的制备本发明的苯乙烯调聚物分散剂的优选方法中，将苯乙烯给入由以以下比率包含甲苯、烷基锂、N,N,N′,N′- 四甲基乙二胺 (TMEDA) 和任选的 IA 族（例如 Na、K、Cs 及其合金）或 IIA 族（例如 Mg）共催化剂（多种已知 IA 族和 II 族化合物可用于形成催化剂，参见例如美国专利第 3,742,077 号）的组分形成的搅拌反应混合物中，该比例为 (i) 苯乙烯的摩尔数 / 甲苯的摩尔数 / 小时在约 0.3 至约 1.5 范围内，和 (ii) 苯乙烯的摩尔数 / 烷基锂的摩尔数 / 小时在约 40 至约 110 范围内。苯乙烯：甲苯的摩尔比在约 0.75 至约 4 范围内，苯乙烯：烷基锂的摩尔比在约 150 至约 350 范围内，且 TMEDA：烷基锂的摩尔比在约 2.2 至约 8 范围内。使反应混合物的温度保持在约 70℃至约 95℃范围内（尽管不推荐，但可容忍短暂上升至约 95℃或更高而产物品质并无明显损失），且优选在约 78℃至约 81℃范围内；搅拌至少足以保持在反应混合物中基本均质浓度的概况。当反应完成时，

如通过例如在恒定热通量下工艺温度的快速降低所指示的反应完成时，通常在低于约 80℃的温度下淬灭反应混合物。使用质子溶剂实现淬灭，其中 (i) 如果水是淬灭溶剂，则进行至少一次相分离以分离有机相和水相，和 (ii) 如果使用除水以外的淬灭溶剂，则添加洗涤水以萃取淬灭溶剂并形成有机相和水相，这些相随后通过相分离进行分离。从反应混合物分离和回收 TMEDA 和未反应的甲苯，从而还从所述反应混合物共沸除去最后痕量水。持续该分离操作直至所得产物混合物的甲苯含量低于 0.1wt％且所述产物混合物中 1,3- 二苯基丙烷的含量低于 1wt％。优选地，回收 TMEDA- 甲苯混合物且在通过常规的方式（包括穿过分子筛）或通过在无水氮喷射下回流或优选不使 TMEDA 从甲苯中去除的任何其他方法干燥后再循环至反应物中。如果该方法导致去除 TMEDA，则从方法经济性观点需要回收和再循环 TMEDA 和甲苯。在淬灭操作和其后的洗涤中，使用去氧水尤其期望，因为其抑制色体在甲苯苯乙烯调聚物分散剂中形成。这些色体的形成极其不期望，因为这些色体的量会 随商业生产装置达到稳态生产而持续增加。商业工厂设施可使用如上文所述的平衡进料以分批、半分批或连续模式操作。

[0147] 本发明的制备 TSTD 的方法的特征在于达到反应混合物中的试剂均匀分散的程度。因此，利用明显搅拌和分散混合反应混合物中的试剂的组合以便提供本发明的甲苯苯乙烯调聚物分散剂。更具体而言，所用搅拌和混合应至少足以保持反应混合物中的浓度基本上均匀的概况。即，反应混合物总体积中所有试剂的浓度梯度应最低以使得不存在一个不连续传播反应区（即任何该试剂的局部高浓度是最少的）或不连续链转移区（即任何该试剂的局部低浓度是最少的）。由此，互补反应概率及因此链转移和链传播的动力学在反应混合物的整个体积中均匀存在，从而提供在本发明方法的实施中提供均匀且窄的分子量分布。如此，基本上消除导致催化剂失效和形成杂质的竞争性不当副反应。

[0148] 如由下文中表 15-19 报道的实验的结果可见，已与本发明的溴化苯乙烯聚合物分散剂掺合的聚苯乙烯组合物具有非常期望的特性组合，尤其关于热挠曲温度 (HDT)、Vicat 效能和熔体流动指数 (MFI) 的特性。不希望受理论束缚，从本发明的发明人的实验室获得的实验结果和其他观测结果，认为有益热特性的独特组合可归因于本发明 TSTD 的立体规则性和立体规整性类型。换言之，认为起始物质的立体化学有益地影响由这些起始物质制备的本发明溴化产物的效能。更具体而言，推论本发明的溴化苯乙烯聚合物分散剂的 Tg 部分是本发明苯乙烯聚合物的未溴化分散剂的立体规整性的形式和程度的函数。推测本发明的溴化阴离子型链转移苯乙烯聚合物分散剂的 Tg 使得能够预测其所混合的树脂的熔体流动指数 (MFI)。如从表 16-20 中的结果可见，需要溴化聚苯乙烯树脂的 Tg 在约 110℃至约 140℃范围内，优选在约 115℃至 125℃范围内。因此，在本发明的发明人的实验室中已发现如在图 6 中可见，在溴化链转移苯乙烯聚合物的 T_g与已与该溴化链转移苯乙烯聚合物掺合（具体而言在高耐冲击聚苯乙烯 (HIPS) 应用中）是成品聚合物组合物的 MFI 之间存在普遍相关性，而与制备链转移苯乙烯聚合物的方式无关。这允许简单地通过测量 T_g来预测与通过掺合溴化阻燃剂与合适主体聚合物（诸如 HIPS) 形成的成品聚合物组合物的 MFI 相关的效能。如从图 7 可见，在溴化链转移苯乙烯聚合物的 T_g与已与该溴化链转移苯乙烯聚合物掺合的成品聚合物组合物的 Vicat 之间存在类似但逆 向的关系。如从图 8 可见，溴化聚苯乙烯聚合物的 T_g受其分子量影响，该分子量为未溴化分子量与溴化聚合物中溴重量百分比的乘积。此外，其受溴化聚苯乙烯分散剂的立体化学、立体规则性和立体规整性影响。

进一步认为，在溴化步骤期间立体化学、立体规则性和立体规整性不改变。因此，本发明导致发现能够有益地影响未溴化聚合物的立体化学、立体规则性和立体规整性的重要性，该影响而致使能够形成具有诸如表 3-5 中所示的优越特性组合的本发明的溴化阻燃剂。在图 9 中显示溴化链转移苯乙烯聚合物的热色度稳定性与已与该溴化链转移苯乙烯聚合物掺合的成品聚合物组合物色度的直接且密切的关系。

[0149] 下文实施例中给出的实验细节的一般结果和讨论

[0150] 下文描述本发明的实施例中所用的阴离子型链转移苯乙烯调聚步骤的一般性描述。实施例 1-6 中所用的主要反应条件和对实施例 1-6 中形成的粗产物分散剂获得的分析阐述在表 3 中。关于实施例 10-18 中所用的进料概括的相对反应条件、对实施例 10-18 中形成的粗产物分散剂获得的分析和各自的统计模型的结果阐述在表 4 中。关于实施例 19-27 中所用的进料概括的相对反应条件、对实施例 19-27 中形成的粗产物分散剂获得的分析和各自的统计模型的结果阐述在表 5 中。表 6 包含分别由 TSTD 实施例 10A、10B、12、13A、13B、14 和 16 制备的经汽提甲苯苯乙烯调聚物分散剂 (STSTD) 实施例 29-35 的物料平衡计算产率数据。表 7 包含分别由 TSTD 实施例 19、20、22、24、25 和 27 制备的经汽提甲苯苯乙烯调聚物分散剂 (STSTD) 实施例 39-44 的物料平衡计算产率数据。

[0151] 阐述于表 3 中的实施例代表设计来产生特定分散剂的商业试验规模 (100 加仑) 研究反应。阐述于表 4 中的实施例是关于以 2 加仑规模进行的类似反应 (类似于表 3 中所示的反应) 且类似方法化学和方法条件的宽度和相互依赖性。

[0152] 以下实验例示制备本发明的甲苯苯乙烯调聚物分散剂的优选方法。这些实施例不意欲使本发明仅限于其中所述的步骤。

[0153] 实施例 1-9

[0154] 大规模制备甲苯苯乙烯调聚物分散剂

[0155] 所用的一般装置

[0156] 100 加仑玻璃衬里的带有夹套的反应器装备有顶置式冷凝器、浸入式热套管 / 热电偶以及底部放泄阀。通过使用蒸汽控制阀控制流经夹套的水的温度使温度保持在设定点。通过可变速驱动器上的三桨叶后退曲线 (retreat curve) 搅拌器实现剧烈搅拌。该反应器基本不含所有的湿润的 PTFE 部件或其他聚合氟化材料或弹性体。反应器在所有的操作中被保持在惰性干燥 N_2 气氛下。所述反应器经料腿用来自可移动槽的压力转移 (pressure transfer) 装入链转移剂。烷基锂、其他溶剂以及胺促进剂 (TMEDA) 都经相同的料腿给入至被搅拌的链转移剂的表面下方。苯乙烯用计量阀经 3Å 摩尔筛 (Zeochem) 的 24”圆筒柱 (3”直径≈ 6 磅) 从可移动的压力容器进行压力转移，并且经狭缝进料喷嘴以微细流或喷雾的方式输送至反应混合物的表面上方。

[0157] 实施例 1-A 部分

[0158] 甲苯苯乙烯调聚物分散剂 1(TSTD1)

[0159] 将甲苯 140 磅 (689mol) 装入至反应器中 ; 卡式水分分析仪显示 7ppm 的残余水。再次搅拌。通过将加温的水施用至容器夹套而将溶剂加热至 78℃。在达到设定点温度时，经位于搅拌的甲苯反应混合物表面下方的料脚将于 10 磅甲苯 (49.24mol) 中的 4.07 磅 N, N, N′ , N′ - 四甲基乙二胺 (TMEDA, 15.9mol) 装入至反应器中。然后用 21 磅 (103mol) 无水甲苯冲洗进料管线。接着经位于表面下的进料管线将 3.9 磅正丁基锂溶液 (23.5wt％，

在环己烷中）(6.53mol 正丁基锂）装入，从而形成特征性的亮红色－橙色的与 TMEDA 络合的苄基锂阴离子，同时伴随排出丁烷气体。然后进料管线用 21 磅 (103mol) 无水甲苯冲洗。经 162 分钟进料苯乙烯 (374.4 磅，99+％，1629mol，American Styrenics)。利用压力转移从氮气调节的可移动槽经计量阀以 2.31 磅 /min 的恒定进料速率添加苯乙烯。允许反应器继续运行 5 分钟以确保反应完全。

[0160] 用 10 加仑 0.75wt％氯化铵溶液在 70℃下将反应聚合物淬灭，所述氯化铵溶液已通过以氮气喷射隔夜脱氧。反应混合物再用 10 加仑去氧水洗涤。相分离迅速，并仅需要极短的沉降时间。经底部放泄阀除去水或任何的碎片 (rag) 或乳液。通过 GPC 分析经洗涤的粗反应混合物的样品。排除甲苯的所述未汽 提反应混合物的 GPC 分析的结果报道于表 3 中。

[0161] 用容器夹套中的加温的水将反应器加热至大气压沸点。然后将蒸汽施用至反应器夹套以使反应器夹套的温度升至 140℃。环己烷、残余的水分以及甲苯沸腾，在顶置式冷凝器中冷凝，并被排放至圆筒中，直至观察到釜温度为 135℃。将反应器冷却至 50℃。对所述容器施加真空并将所述反应器加热至沸点。然后将蒸汽施用至反应器夹套以使反应器夹套的温度升至 140℃。用真空将反应器压力降低至 35mm Hg。环己烷、残余的水分和甲苯沸腾，在顶置式冷凝器中冷凝，并排放至圆筒中，直至观察到釜温度为 135℃。从反应器中移除等分试样用于经由 GPC 的分析 (M_p:301，M_n:433，M_w:626，M_z:883，多分散性 (PD) :1.45)。将反应物质 (443 磅）收集于 350 加仑的搬运箱中。

[0162] 实施例 1-B 部分

[0163] 形成经汽提的甲苯苯乙烯调聚物分散剂 1(STSTD1)

[0164] 使用由 Pope Scientific Inc 制造的刮膜式蒸发器 (WFE) 汽提 3893g 大规模汽提的粗反应混合物样品 (TSPD1，在实施例 1-A 部分中制备的）以去除残余甲苯和 1,3- 二苯基丙烷（至 1.0GPC 面积％最大规格），得到 3111g 的产物，，该产物具有如下的 GPC 分析 :M_p:409，M_n:543，M_w:698，M_z:907，PD :1.29。WFE 操作条件如下所示 :进料速率＝ 1.33L/ 小时，油套温度＝ 155℃，压力＝＜ 0.1mm Hg，以及冷凝器温度＝ 0℃。另外，指形冷凝器 (cold finger) 冷凝 784g 的甲苯、1,3- 二苯基丙烷和 1,3,5- 三苯基戊烷的混合物。

[0165] 实施例 2

[0166] 甲苯苯乙烯调聚物分散剂 2(TSTD2)

[0167] 重复如实施例 1-A 部分的步骤，例外的是经 158 分钟向包含 192 磅甲苯 (2.1 磅－摩尔）、3.63 磅 TMEDA(0.0351 磅－摩尔）和 3.5 磅于环己烷中的 23.63wt％丁基锂 (0.083 磅所含丁基锂、0.0129 磅－摩尔）的反应混合物中给入 361 磅苯乙烯 (3.5 磅－摩尔）。排除甲苯的未汽提反应混合物的 GPC 结果报道于表 3 中。将反应物质 (465 磅）收集在 350 加仑的搬运箱中。

[0168] 实施例 3

[0169] 甲苯苯乙烯调聚物分散剂 3(TSTD3)

[0170] 重复如实施例 1-A 部分的步骤，例外的是经 129 分钟向包含 192 磅甲苯 (2.1 磅－摩尔）、3.63 磅 TMEDA(0.0351 磅－摩尔）和 3.5 磅于环己烷中的 23.63wt％丁基锂 (0.083 磅所含丁基锂、0.0129 磅－摩尔）的反应混合物中给入 361 磅苯乙烯 (3.5 磅－摩尔）。排除甲苯的未汽提反应混合物的 GPC 结果报道于表 3 中。将反应物质 (523 磅）收集

在 350 加仑的搬运箱中。

[0171] 实施例 4

[0172] 甲苯苯乙烯调聚物分散剂 4(TSTD4)

[0173] 重复如实施例 1-A 部分的步骤，例外的是经 146 分钟向包含 193 磅甲苯 (2.1 磅 - 摩尔)、4.65 磅 TMEDA(0.0401 磅 - 摩尔) 和 4.4 磅于环己烷中的 23.63wt％丁基锂 (1.04 磅所含丁基锂、0.0162 磅 - 摩尔) 的反应混合物中给入 440 磅苯乙烯 (4.2 磅 - 摩尔)。排除甲苯的未汽提反应混合物的 GPC 结果报道于表 3 中。将反应物质 (442 磅) 收集在 350 加仑的搬运箱中。

[0174] 实施例 5

[0175] 甲苯苯乙烯调聚物分散剂 5(TSTD5)

[0176] 重复如实施例 1-A 部分的步骤，例外的是经 162 分钟向包含 191 磅甲苯 (2.1 磅 - 摩尔)、4.23 磅 TMEDA(0.0365 磅 - 摩尔) 和 4.1 磅于环己烷中的 23.63wt％丁基锂 (0.97 磅所含丁基锂、0.0151 磅 - 摩尔) 的反应混合物中给入 437 磅苯乙烯 (4.2 磅 - 摩尔)。排除甲苯的未汽提反应混合物的 GPC 结果报道于表 3 中。将反应物质 (491 磅) 收集在 350 加仑的搬运箱中。

[0177] 实施例 6-A 部分

[0178] 甲苯苯乙烯调聚物分散剂 6(TSTD6)

[0179] 在该实施例中，使用主要由从之前操作 (包括实施例 1 至 5) 回收的甲苯、TMEDA、环己烷和 1,3- 二苯基丙烷构成的复合物的一部分。因此，该实施例证明使用再循环组分。

[0180] 向反应器中装入 40 磅新鲜甲苯 (197mol) 和 97.3 磅再循环甲苯 (含有 97.1％，94.5 磅，465mol 甲苯；1.7％，1.6 磅，6.2mol TMEDA；0.3％，0.3 磅，0.7mol，1,3- 二苯基丙烷；0.9％，0.9 磅，4.9mol 环己烷)；卡氏水分分析仪表明 7ppm 残余水。再次搅拌。通过向容器夹套施加温水将溶剂加热至 79℃。达到设定点温度时，通过伸入经搅拌甲苯反应混合物表面下方的料腿向反应器中装入于 10 磅甲苯 (49.24mol) 中的 4.04 磅新鲜补充的 N,N,N′,N′- 四甲基乙二胺 (TMEDA，15.8mol)。然后用 20 磅 (99mol) 无水甲苯冲洗进料管线。接着经位于表面下的进料管线将 4.4 磅正丁基锂溶液 (23.6wt％，在环己烷中)(7.4mol 正丁基锂) 装入，从而形成特征性的亮红色 - 橙色的与 TMEDA 络合的苄基锂阴离子，同时伴随排出丁烷气体。然后进料管线用 22 磅 (108mol) 无水甲苯冲洗。经 152 分钟进料苯乙烯 (450 磅，99+％，1629mol，American Styrenics)。用压力转移从氮气调节的可移动槽经计量阀以 2.96 磅 /min 的恒定进料速率添加苯乙烯。允许反应器继续运行 5 分钟以确保反应完全。

[0181] 用 10 加仑隔夜去氧的 0.75wt％氯化铵溶液在 70℃下将反应聚合物淬灭。再用 10 加仑去氧水洗涤反应混合物。相分离迅速，并仅需要极短的沉降时间。经底部放泄阀除去水或任何的碎片或乳液。通过 GPC 分析经洗涤的粗反应混合物的样品。排除甲苯的所述未汽提反应混合物的 GPC 分析的结果报道于表 3 中。

[0182] 用容器夹套中的加温的水将反应器加热至大气压沸点。然后将蒸汽施用至反应器夹套以使反应器夹套的温度升至 140℃。环己烷、残余的水分以及甲苯沸腾，在顶置式冷凝器中冷凝，并被排放至圆筒中，直至观察到釜温度为 135℃。将反应器冷却至 50℃。对所述容器施加真空并将所述反应器加热至沸点。然后将蒸汽施用至反应器夹套以使反应器夹套

的温度升至140℃。用真空将反应器压力降低至35mm Hg。环己烷、残余的水分和甲苯沸腾，在顶置式冷凝器中冷凝，并排放至圆筒中，直至观察到釜温度为135℃。从反应器中移除等分试样用于经由GPC的分析（M_p:299，M_n:428，M_w:612，M_z:859，PD:1.43）。将反应物质（565磅）收集于350加仑的搬运箱中。

[0183] 实施例6-B部分

[0184] 形成经汽提的甲苯苯乙烯调聚物分散剂6(STSTD6)

[0185] 在装载材料至搬运箱中之前，先留出一罐5加仑材料供实验室测试

[0186] 使用由Pope Scientific Inc制造的刮膜式蒸发器(WFE)汽提2000g大规模汽提的粗反应混合物样品(SPD1，在实施例6-A部分中制备的）以去除残余甲苯和1,3-二苯基丙烷（至1.0GPC面积%最大规格）得到1540g具有如下的GPC分析结果的SSPD6:M_p:404，M_n:545，M_w:697，M_z:911，PD:1.28。WFE操作条件如下所示:进料速率＝1.33L/小时，油套温度＝220℃，压力＝10mm Hg，以及冷凝器温度＝0℃。另外，指形冷凝器冷凝365g的甲苯、1,3-二苯基丙烷和1,3,5-三苯基戊烷的混合物。

[0187] 实施例7

[0188] 形成经汽提的甲苯苯乙烯调聚物分散剂7(STSTD7)

[0189] 在两种WFE条件下汽提5加仑甲苯苯乙烯调聚物分散剂1-5的复合物的样品。该实施例涉及使用高真空、较低温度汽提步骤。其他汽提操作描述在实施例8和9中。

[0190] 使用由Pope Scientific Inc制造的刮膜式蒸发器(WFE)汽提1700g大规模汽提的粗反应混合物样品（在实施例1至5中制备的SPD1至STSTD5)以去除残余甲苯和1,3-二苯基丙烷（至1.0GPC面积%最大规格），得到1418g SSPD7（其具有如下的GPC分析结果:M_p:399，M_n:543，M_w:707，M_z:940，PD:1.30。WFE操作条件如下所示:进料速率＝1.33L/小时，油套温度＝158℃，压力＝＜0.1mm Hg，以及冷凝器温度＝0℃。另外，指形冷凝器冷凝266g的甲苯、1,3-二苯基丙烷（≈85GPC面积%）和1,3,5-三苯基戊烷（≈15GPC面积%）的混合物。

[0191] 实施例8

[0192] 形成经汽提的甲苯苯乙烯调聚物分散剂8(STSTD8)

[0193] 在该实施例中，所用WFE汽提条件包括轻度的真空和较高温度。

[0194] 使用由Pope Scientific Inc制造的刮膜式蒸发器(WFE)汽提2044g大规模汽提的粗反应混合物样品（在实施例1至5中制备的SPD1至STSTD5)以去 除残余甲苯和1,3-二苯基丙烷（至1.0GPC面积%最大规格），得到1418g SSPD8（其具有如下的GPC分析结果:M_p:399，M_n:545，M_w:706，M_z:925，PD:1.30。WFE操作条件如下所示:进料速率＝1.33L/小时，油套温度＝220℃，压力＝10.0mm Hg，以及冷凝器温度＝0℃。另外，指形冷凝器冷凝316g的甲苯、1,3-二苯基丙烷（≈85GPC面积%）和1,3,5-三苯基戊烷（≈15GPC面积%）的混合物。

[0195] 实施例9

[0196] 形成经汽提的甲苯苯乙烯调聚物分散剂9(STSTD9)

[0197] 在该实施例中，所用WFE汽提条件包括较深度的汽提以使用中等真空和中等温度制备较高M_w TSTD。

[0198] 使用由Pope Scientific Inc制造的刮膜式蒸发器(WFE)汽提7217g大规模汽

提的粗反应混合物样品（在实施例 1 至 5 中制备的 SPD1 至 STSPD5）以去除残余甲苯和 1，3- 二苯基丙烷（至 1.0GPC 面积％最大规格），得到 5970g SSPD8（其具有如下的 GPC 分析结果 :M_p:418，M_n:588，M_w:762，M_z:998，PD :1.29，σ_n= 320 和 $_n\alpha_3$= 1.94。WFE 操作条件如下所示 :进料速率＝ 1.33L/ 小时，油套温度＝ 200℃，压力＝ 5.0mm Hg，以及冷凝器温度＝ 0℃。另外，指形冷凝器冷凝 1246g 的甲苯、1,3- 二苯基丙烷（≈ 78GPC 面积％）、1,3,5- 三苯基戊烷（≈ 20GPC 面积％）和 1,3,5,7- 四苯基庚烷（≈ 2GPC 面积％）的混合物。

[0199] 实施例 10-18

[0200] 使用仅由丁基锂作为金属组分形成的催化剂形成的甲苯苯乙烯调聚物分散剂的 2 加仑规模制备

[0201] 所用的一般装置

[0202] 对具有热电偶、底部放泄阀、冷却旋管、加热套和双倾斜叶片涡轮桨的 316 不锈钢 2 加仑帕尔高压釜 (Parr autoclave) 进一步装备隔膜泵、氮气净化的 250ml 不锈钢装填容器、充分校准的计量泵和 1/16 英寸 OD 表面下进料管线。反应器通向具有冷凝器的 3 升水套烧瓶。底部放泄阀连接具有底部放泄且配备顶置搅拌和蒸馏的 6 升油套压折缝的洗涤容器。通过隔膜泵向反应器中装入整 体溶剂（通常是一种且与链转移剂相同），TMEDA、丁基锂和任何其他共催化剂如果使用则单独通过装填容器装入反应器中。每次装填均用 100ml 溶剂等分试样冲洗。苯乙烯通过计量泵以预定恒定速率通过 1/16′ 英寸 OD 进料管线给入。尖端经改良以使得苯乙烯以 18-22ft/s 的速度给入且递送至紧密接近底部涡轮桨。使用平衡对加热套的输出量和螺线管阀对冷却旋管的输出量的帕尔 4841 控制器将反应温度紧密保持在预定设定点。通过装入 4 升反应溶剂（在大多数情况下是一种且与链转移剂相同）并在超过大气压条件下加热至 120℃来准备反应器。随后将过热溶剂（≈ 200ml）从顶部突然灌注至 3 升反应器。接着冷却溶剂整体，从反应器移除并分析水分（卡氏水分分析仪）。通过注射器在惰性氛围下进行催化剂组分的全部转移。苯乙烯 (99％，Across)、TMEDA(Aldrich)、丁基锂 (Aldrich) 均按其从厂商购买时的原样使用。通过装入 100ml 含有化学计量量的质子淬灭剂的溶剂来淬灭反应混合物。

[0203] 实施例 10

[0204] 形成甲苯苯乙烯调聚物分散剂 (TSTD10)

[0205] 将 1386g 甲苯（≈ 1.6 升，15.07 摩尔）装入反应器中 (23ppm 残余水)，然后通过添加 0.26g(4.0 毫摩尔）正丁基锂使其变成无水的。加热无水甲苯至 78℃，当达到设定点温度时，通过装填容器装入 52.22g 正丁基锂溶液 (2.0M，16.5wt％，在环己烷中，0.135 摩尔)，并递送至温和搅拌 (300rpm) 甲苯溶液的表面下方。装入 38.9g 的 N,N,N′ ,N′ - 四甲基乙二胺 (TMEDA，0.335 摩尔）之前，用 100ml 甲苯等分试样冲洗容器和管线，搅拌增至 850RPM 并将 TMEDA 压进反应器表面下方。再用 100ml 甲苯等分试样冲洗装填系统。在开始苯乙烯进料之前向反应器中装入全部总共（初始装填和用来冲洗装填管线的装填量）1559g(16.9 摩尔）的甲苯。经 157 分钟通过 1/16 英寸 OD 进料管线给入 3698g 苯乙烯 (35.51 摩尔）以使得进料速度约为 20ft/s，其中进料速率为 23.55g/min。通常在完成 80％的进料时，发生搅拌驱动器的过载，从而导致混合简单中断。因此仅关于该操作的实施所提出，为避免混合损失，一旦完成苯乙烯进料的 80％即将搅拌速率降至 715rpm。苯乙烯进料接近完成时，向苯乙烯进料系统和管线中装入 100ml 甲苯，由此充分洗涤反应性苯乙烯单体。当观察到不

再有反应热 时，认为给入反应器中的苯乙烯进料完成，这通常以冷却旋管上的自动控制阀关闭为标志。然后通过由装入 100ml 含有 4.5g 甲醇 (0.135 摩尔）的甲苯来淬灭催化剂。

[0206] 实施例 10-A 部分

[0207] 水洗涤经淬灭未汽提反应混合物的标准步骤

[0208] 将约 1/2(49.5％物料平衡）反应混合物转移至预先加热至 85℃的洗涤容器中，并随后用去氧水 (3x300ml) 洗涤。在 80℃下进行相分离，且相分离快速，仅需要极少沉降时间。通过底部放泄阀去除水和任何碎片或乳液。移除等分试样以供通过 GPC 分析 (M_p:408，M_n:562，M_w:866，M_z:1216，PD :1.54，σ_n= 413，$_n\alpha_3$= 1.788)。使油套的温度升至 170℃。通过简单蒸馏头 (1atm.）蒸馏环己烷、残余水分、TMEDA 和甲苯。当釜温度达到 161℃时，使材料冷却并排出至经氮气净化的瓶中 (2422g)。

[0209] 实施例 10-B 部分

[0210] 水洗涤之前汽提无水甲苯 TMEDA

[0211] 将约 1/2(50.5％物料平衡）反应混合物转移至预先加热至 85℃的洗涤容器中。完成转移后，将混合物逐渐加热至 161℃（油套温度为 175℃）以回收甲苯和 TMEDA 的基本上无水混合物。使反应物冷却至 110℃，然后装入 1.5 升甲苯，进一步使温度降至约 80℃。用去氧水洗涤 (3x300ml)TMEDA 汽提的产物混合物。在 80℃下进行相分离，且相分离快速，仅需要极少沉降时间。通过底部放泄阀去除水和任何碎片或乳液。使油套的温度升至 170℃。通过简单蒸馏头 (1atm.）蒸馏残余水分和甲苯。当釜温度达到 161℃时，使材料冷却并排出至经氮气净化的瓶中 (2184g)。

[0212] 实施例 11

[0213] 形成甲苯苯乙烯调聚物分散剂 (TSTD11)

[0214] 重复实施例 10 的步骤，例外的是将 1128g（≈ 1.3 升，12.21 摩尔）的甲苯装入反应器中 (52ppm 的残余水），接着通过添加 0.48g(7.5 毫摩尔）的正丁基锂使 其变成无水的。加热无水甲苯至 80℃，当达到设定点温度时，通过装填容器装入 59.79g 正丁基锂溶液 (2.0M，16.5wt％，在环己烷中，0.154 摩尔），并递送至温和搅拌 (300rpm) 甲苯溶液的表面下方。装入 47.10g 的 N，N，N′，N′－四甲基乙二胺 (TMEDA，0.405 摩尔）之前，用 100ml 甲苯等分试样冲洗容器和管线。在开始苯乙烯进料之前向反应器中装入全部总共（初始装填和用来冲洗装填管线的装填量）1298g(14.1 摩尔）的甲苯。经 184 分钟通过 1/16 英寸 OD 进料管线给入 4388g 苯乙烯 (42.13 摩尔）以使得进料速度约为 20ft/s，其中进料速率为 23.85g/min。用于 100ml 甲苯中的 4.93g(0.15 摩尔）甲醇淬灭反应混合物。反应混合物的等分试样得到以下 GPC 分析结果 :M_p:416，M_n:540，M_w:820，M_z:1147，PD :1.52，σ_n= 389，$_n\alpha_3$= 1.794。

[0215] 实施例 12

[0216] 形成甲苯苯乙烯调聚物分散剂 (TSTD 12)

[0217] 重复实施例 10 的步骤，例外的是将 1437g（≈ 1.7 升，15.60 摩尔）的甲苯装入反应器中 (49ppm 的残余水），接着通过添加 0.36g(5.6 毫摩尔）的正丁基锂使其变成无水的。加热无水甲苯至 80℃，当达到设定点温度时，通过装填容器装入 52.60g 正丁基锂溶液 (2.0M，16.5wt％，在环己烷中，0.135 摩尔），并递送至温和搅拌 (300rpm) 甲苯溶液的表面下方。装入 40.60g 的 N，N，N′，N′－四甲基乙二胺 (TMEDA，0.349 摩尔）之前，用 100ml

甲苯等分试样冲洗容器和管线。在开始苯乙烯进料之前向反应器中装入全部总共（初始装填和用来冲洗装填管线的装填量）1607g(17.4 摩尔）的甲苯。经 175 分钟通过 1/16 英寸 OD 进料管线给入 3719g 苯乙烯 (55.71 摩尔）以使得进料速度约为 18ft/s，其中进料速率为 21.25g/min。用于 100ml 甲苯中的 4.34g(0.135 摩尔）甲醇淬灭反应混合物。反应混合物的等分试样得到以下 GPC 分析结果 :M_p:308，M_n:469，M_w:696，M_z:985，PD :1.48，σ_n= 326，$_n\alpha_3$= 1.974。处理步骤按照实施例 10-B 部分的一般处理步骤，使用以下条件 :

[0218] 淬灭后，在不锈钢反应器中在高温和低压下从反应混合物逐渐汽提未反应的甲苯和 TMEDA（终止条件为釜温度 160℃和 75mmHg 真空）。使混合物冷却至 100℃并将一部分（物料平衡总量的 56.8％）转移至预先加热至 85℃的洗涤容 器中并装入 1667g 新鲜甲苯。用去氧水洗涤 (3x300ml)TMEDA 汽提的产物混合物。在 80℃下进行相分离，且相分离快速，仅需要极少沉降时间。通过底部放泄阀去除水和任何碎片或乳液。使油套的温度升至 170℃。通过简单蒸馏头 (1atm.）蒸馏残余水分和甲苯。当釜温度达到 161℃时，使材料冷却并排出至经氮气净化的瓶中 (2578g)。

[0219] 实施例 13

[0220] 形成甲苯苯乙烯调聚物分散剂 (TSTD13)

[0221] 重复实施例 10 的步骤，例外的是将 1578g（≈ 1.8 升，17.06 摩尔）的甲苯装入反应器中 (81ppm 的残余水），接着通过添加 1.0g(15.7 毫摩尔）的正丁基锂使其变成无水的。加热无水甲苯至 80℃，当达到设定点温度时，通过装填容器装入 50.91g 正丁基锂溶液 (2.0M，16.5wt％，在环己烷中，0.131 摩尔），并递送至温和搅拌 (300rpm) 甲苯溶液的表面下方。装入 40.80g 的 N，N，N′，N′ －四甲基乙二胺 (TMEDA，0.351 摩尔）之前，用 100ml 甲苯等分试样冲洗容器和管线。在开始苯乙烯进料之前向反应器中装入全部总共（初始装填和用来冲洗装填管线的装填量）1742g(18.91 摩尔）的甲苯。经 168 分钟通过 1/16 英寸 OD 进料管线给入 3563g 苯乙烯 (34.21 摩尔）以使得进料速度约为 18ft/s，其中进料速率为 21.21g/min。用于 100ml 甲苯中的 4.2g(0.131 摩尔）甲醇淬灭反应混合物。反应混合物的等分试样得到以下 GPC 分析结果 :M_p:308，M_n:471，M_w:702，M_z:996，PD :1.49，σ_n= 330，$_n\alpha_3$= 1.981。

[0222] 实施例 13-A 部分

[0223] 水洗涤经淬灭未汽提反应混合物的标准步骤

[0224] 将约 1/2(42.6％物料平衡）反应混合物转移至预先加热至 85℃的洗涤容器中，并随后用去氧水 (3x300ml) 洗涤。在 80℃下进行相分离，且相分离快速，仅需要极少沉降时间。通过底部放泄阀去除水和任何碎片或乳液。使油套的温度升至 170℃。通过简单蒸馏头 (1atm.）蒸馏环己烷、残余水分、TMEDA 和甲苯。当釜温度达到 161℃时，使材料冷却并排出至经氮气净化的瓶中 (2496g)。

[0225] 实施例 13-B 部分

[0226] 第一洗涤液中存在 $NaBH_4$

[0227] 将约 1/2(57.4％物料平衡）反应混合物转移至预先加热至 95℃的洗涤容器，然后洗涤。第一洗涤液 (500ml) 含有 6.22g(0.164 摩尔）$NaBH_4$并由 51.8g 于 14M NaOH 溶液中的 12-wt％ $NaBH_4$和 463g 水形成。在 90℃下进行洗涤 30 分钟，使溶液冷却至 85℃并分离各相。然后去除底部水层。进行第二次洗涤 (500ml 去氧水）10 分钟并在 80℃下进行后续

相分离。通过底部放泄阀去除水和任何碎片或乳液。使油套的温度升至 170℃。通过简单蒸馏头 (1atm.) 蒸馏环己烷、残余水分、TMEDA 和甲苯。当釜温度达到 161℃时，使材料冷却并排出至经氮气净化的瓶中 (3366g)

[0228] 实施例 14

[0229] 形成甲苯苯乙烯调聚物分散剂 (TSTD14)

[0230] 重复实施例 10 的步骤，例外的是将 1444g(≈ 1.7 升，15.68 摩尔) 的甲苯装入反应器中 (25ppm 的残余水)，接着通过添加 0.29g(4.5 毫摩尔) 的正丁基锂使其进一步变成无水的。加热无水甲苯至 80℃，当达到设定点温度时，通过装填容器装入 52.76g 正丁基锂溶液 (2.0M，16.5wt％，在环己烷中，0.136 摩尔)，并递送至温和搅拌 (300rpm) 甲苯溶液的表面下方。装入 39.90g 的 N,N,N′,N′ - 四甲基乙二胺 (TMEDA，0.343 摩尔) 之前，用 100ml 甲苯等分试样冲洗容器和管线。在开始苯乙烯进料之前向反应器中装入全部总共 (初始装填和用来冲洗装填管线的装填量)1614g(17.5 摩尔) 的甲苯。经 173 分钟通过 1/16 英寸 OD 进料管线给入 3705g 苯乙烯 (35.57 摩尔) 以使得进料速度约为 18ft/s，其中进料速率为 21.35g/min。用于 100ml 甲苯中的 4.35g(0.136 摩尔) 甲醇淬灭反应混合物。反应混合物的等分试样得到以下 GPC 分析结果 :M_p:418，M_n:475，M_w:704，M_z:992，PD :1.48，σ_n= 330，$_n\alpha_3$= 1.939。处理步骤按照实施例 10-B 部分的一般处理步骤，使用以下条件 :

[0231] 淬灭后，在不锈钢反应器中在高温和低压下从反应混合物逐渐汽提未反应的甲苯和 TMEDA(终止条件为釜温度 160℃和 50mmHg 真空)。使混合物冷却至 100℃并将一部分 (约 50％) 反应器内容物转移至预先加热至 85℃的洗涤容器 中并装入 1700g 新鲜甲苯。用去氧水洗涤 (2x500ml)TMEDA 汽提的产物混合物。在 80℃下进行相分离，且相分离快速，仅需要极少沉降时间。通过底部放泄阀去除水和任何碎片或乳液。使油套的温度升至 170℃。通过简单蒸馏头 (1atm.) 蒸馏残余水分和甲苯。当釜温度达到 161℃时，使材料冷却并排出至经氮气净化的瓶中。对于另一半反应器内容重复上述过程。获得总共 4483g 经汽提粗反应产物。

[0232] 实施例 15

[0233] 形成甲苯苯乙烯调聚物分散剂 (TSTD15)

[0234] 重复实施例 10 的步骤，例外的是将 1445g(≈ 1.7 升，15.68 摩尔) 的甲苯装入反应器中 (37ppm 的残余水)，接着通过添加 0.42g(6.6 毫摩尔) 的正丁基锂使其进一步变成无水的。加热无水甲苯至 85℃，当达到设定点温度时，通过装填容器装入 43.05g 正丁基锂溶液 (2.0M，16.5wt％，在环己烷中，0.111 摩尔)，并递送至温和搅拌 (300rpm) 甲苯溶液的表面下方。装入 33.47g 的 N,N,N′,N′ - 四甲基乙二胺 (TMEDA，0.288 摩尔) 之前，用 100ml 甲苯等分试样冲洗容器和管线。在开始苯乙烯进料之前向反应器中装入全部总共 (初始装填和用来冲洗装填管线的装填量)1615g(17.53 摩尔) 的甲苯。经 6 分钟通过 1/16 英寸 OD 进料管线给入 102g 苯乙烯 (098 摩尔) 以使得进料速度约为 14ft/s，其中进料速率为 17.4g/min。用于 100ml 甲苯中的 3.55g(0.111 摩尔) 甲醇淬灭反应混合物。反应混合物的等分试样得到以下 GPC 分析结果 :M_p:307，M_n:406，M_w:551，M_z:734，PD :1.36，σ_n= 243，$_n\alpha_3$= 1.790。

[0235] 实施例 16

[0236] 形成甲苯苯乙烯调聚物分散剂 (TSTD16)，其中在结束时温度上升 (Temperature

Ramp）以模拟回流性冷却温度概况

[0237] 重复实施例 10 的步骤，例外的是将 1444g（≈ 1.7 升，15.70 摩尔）的甲苯装入反应器中（19ppm 的残余水），接着通过添加 0.22g(3.4 毫摩尔）的正丁基锂使其进一步变成无水的。加热无水甲苯至 80℃，当达到设定点温度时，通过装填容器装入 48.67g 正丁基锂溶液（2.0M，16.5wt％，在环己烷中，0.125 摩尔），并递送至温和搅拌（300rpm）甲苯溶液的表面下方。装入 35.80g 的 N,N,N′,N′－四甲基乙二胺（TMEDA，0.308 摩尔）之前，用 100ml 甲苯等分试样冲洗容器和管线。在开始苯乙烯进料之前向反应器中装入全部总共（初始装填和用来冲洗装填管线的装填量）1617g(17.6 摩尔）的甲苯。经 172 分钟通过 1/16 英寸 OD 进料管线给入 3640g 苯乙烯（34.95 摩尔）以使得进料速度约为 18ft/s，其中进料速率为 31.16g/min。在最后 20％苯乙烯进料期间，使温度以约 0.33℃ /min 的速率从 80℃升至 92℃。在 92℃下用于 100ml 甲苯中的 4.01g(0.125 摩尔）甲醇淬灭反应混合物。反应混合物的等分试样得到以下 GPC 分析结果：M_p:308，M_n:465，M_w:696，M_z:1000，PD：1.50，σ_n= 328，$_n\alpha_3$= 2.081。处理步骤按照实施例 10-B 部分的一般处理步骤，使用以下条件：

[0238] 淬灭后，在不锈钢反应器中在高温和低压下从反应混合物逐渐汽提未反应的甲苯和 TMEDA（终止条件为釜温度 160℃和 50mmHg 真空）。使混合物冷却至 100℃并将一部分（约 50％）反应器内容物转移至预先加热至 85℃的洗涤容器中并装入 1700g 新鲜甲苯。用去氧水洗涤（2x500ml）TMEDA 汽提的产物混合物。在 80℃下进行相分离，且相分离快速，仅需要极少沉降时间。通过底部放泄阀去除水和任何碎片或乳液。使油套的温度升至 170℃。通过简单蒸馏头（1atm.）蒸馏环己烷、残余水分和甲苯。当釜温度达到 161℃时，使材料冷却并排出至经氮气净化的瓶中。对于另一半反应器内容重复上述过程。获得总共 4494g 经汽提粗反应产物。

[0239] 实施例 17

[0240] 形成甲苯苯乙烯调聚物分散剂（TSTD17），其中初始温度较高且在结束时温度上升以模拟回流性冷却温度概况。

[0241] 重复实施例 10 的步骤，例外的是将 1646g（≈ 1.9 升，17.86 摩尔）的甲苯装入反应器中（37ppm 的残余水），接着通过添加 0.48g(7.5 毫摩尔）的正丁基锂使其进一步变成无水的。加热无水甲苯至 85℃，当达到设定点温度时，通过装填容器装入 42.70g 正丁基锂溶液（2.0M，16.5wt％，在环己烷中，0.110 摩尔），并递送至温和搅拌（300rpm）甲苯溶液的表面下方。装入 32.60g 的 N,N,N′,N′－四甲基乙二胺（TMEDA，0.281 摩尔）之前，用 100ml 甲苯等分试样冲洗容器和 管线。在开始苯乙烯进料之前向反应器中装入全部总共（初始装填和用来冲洗装填管线的装填量）1816g(19.7 摩尔）的甲苯。经 154 分钟通过 1/16 英寸 OD 进料管线给入 3638g 苯乙烯（34.93 摩尔）以使得进料速度约为 20ft/s，其中进料速率为 23.62g/min。在最后 15％苯乙烯进料期间，使温度以约 0.33℃ /min 的速率从 85℃升至 92℃。在 92℃下用于 100ml 甲苯中的 3.52g(0.110 摩尔）甲醇淬灭反应混合物。反应混合物的等分试样得到以下 GPC 分析结果：M_p:1.92，M_n:407，M_w:582，M_z:813，PD：1.43，σ_n = 267，$_n\alpha_3$= 2.009。

[0242] 实施例 17-A 部分

[0243] 水洗涤经淬灭未汽提的反应混合物的标准步骤

[0244] 将约 1/2(47.0％物料平衡）反应混合物转移至预先加热至 85℃的洗涤容器中，并

随后用去氧水 (3x300ml) 洗涤。在 80℃下进行相分离，且相分离快速，仅需要极少沉降时间。通过底部放泄阀去除水和任何碎片或乳液。使油套的温度升至 170℃。通过简单蒸馏头 (1atm.) 蒸馏环己烷、残余水分、TMEDA 和甲苯。当釜温度达到 161℃时，使材料冷却并排出至经氮气净化的瓶中 (2371g)。

[0245] 实施例 17-B 部分

[0246] 水洗涤之前在不锈钢容器中汽提无水甲苯 TMEDA

[0247] 在不锈钢反应器中在高温和低压下从反应混合物平衡 (53.0％) 逐渐汽提未反应的甲苯和 TMEDA(终止条件为釜温度 160℃和 50mmHg 真空)。使混合物冷却至 100℃并将反应器内容物转移至预先加热至 85℃的洗涤容器中并装入 1700g 新鲜甲苯。用去氧水洗涤 (3x300ml)TMEDA 汽提的产物混合物。在 80℃下进行相分离，且相分离快速，仅需要极少沉降时间。通过底部放泄阀去除水和任何碎片或乳液。使油套的温度升至 170℃。通过简单蒸馏头 (1atm.) 蒸馏残余水分和甲苯。当釜温度达到 161℃时，使材料冷却并排出至经氮气净化的瓶中 (2669g)。

[0248] 实施例 18

[0249] 形成甲苯苯乙烯调聚物分散剂 (TSTD18)，其中初始温度较高且在结束时 温度上升 (Temperature Ramp) 以模拟回流性冷却温度特点。

[0250] 重复实施例 10 的步骤，例外的是将 1423g(≈ 1.7 升，15.44 摩尔) 的甲苯装入反应器中 (23ppm 的残余水)，接着通过添加 0.44g(6.9 毫摩尔) 的正丁基锂使其进一步变成无水的。加热无水甲苯至 85℃，当达到设定点温度时，通过装填容器装入 40.52g 正丁基锂溶液 (2.0M，16.5wt％，在环己烷中，0.104 摩尔)，并递送至温和搅拌 (300rpm) 甲苯溶液的表面下方。装入 32.40g 的 N,N,N′,N′ - 四甲基乙二胺 (TMEDA，0.279 摩尔) 之前，用 100ml 甲苯等分试样冲洗容器和管线。在开始苯乙烯进料之前向反应器中装入全部总共 (初始装填和用来冲洗装填管线的装填量)1593g(17.3 摩尔) 的甲苯。经 159 分钟通过 1/16 英寸 OD 进料管线给入 3628g 苯乙烯 (34.83 摩尔) 以使得进料速度约为 19ft/s，其中进料速率为 22.82g/min。在最后 15％苯乙烯进料期间，使温度以约 0.33℃ /min 的速率从 85℃升至 92℃。在 92℃下用于 100ml 甲苯中的 3.34g(0.104 摩尔) 甲醇淬灭反应混合物。反应混合物的等分试样得到以下 GPC 分析结果 :M_p:315，M_n:533，M_w:798，M_z:1138，PD :1.50，σ_n= 376，$_n\alpha_3$= 2.011。

[0251] 实施例 18-A 部分

[0252] 水洗涤经淬灭未汽提的反应混合物的标准步骤

[0253] 将约 1/3(30.7％物料平衡) 反应混合物转移至预先加热至 85℃的洗涤容器中，并随后用去氧水 (3x300ml) 洗涤。在 80℃下进行相分离，且相分离快速，仅需要极少沉降时间。通过底部放泄阀去除水和任何碎片或乳液。使油套的温度升至 170℃。通过简单蒸馏头 (1atm.) 蒸馏环己烷、残余水分、TMEDA 和甲苯。当釜温度达到 161℃时，使材料冷却并排出至经氮气净化的瓶中 (1291g)。

[0254] 实施例 18-B 部分

[0255] 水洗涤之前在不锈钢容器中汽提无水甲苯 TMEDA

[0256] 在不锈钢反应器中在高温和低压下从剩余的 2/3 反应混合物 (69.3％) 逐渐汽提未反应的甲苯和 TMEDA(终止条件为釜温度 160℃和 50mmHg 真空)。使混合物冷却至 100℃

并将反应器内容物转移至预先加热至85℃的洗涤容器中并装入1700g新鲜甲苯。用去氧水洗涤(3x300ml)TMEDA汽提的产物混合物。在80℃下进行相分离，且相分离快速，仅需要极少沉降时间。通过底部放泄阀去除水和任何碎片或乳液。使油套的温度升至170℃。通过简单蒸馏头(1atm.)蒸馏残余水分和甲苯。当釜温度达到161℃时，使材料冷却并排出至经氮气净化的瓶中(2918g)。

[0257] 实施例19-28

[0258] 使用由丁基锂和叔丁醇钾作为金属组分形成的催化剂形成的甲苯苯乙烯调聚物分散剂的2加仑规模制备

[0259] 这些实施例中使用的一般装置是实施例10-18中所述的装置。

[0260] 实施例19

[0261] 使用叔丁醇钾共催化剂形成甲苯苯乙烯短链聚合物分散剂(TSTD19)

[0262] 重复实施例10的步骤，例外的是将1088g(≈1.3升，11.81摩尔)的甲苯装入反应器中(41ppm的残余水)，接着通过添加0.48g(7.6毫摩尔)的正丁基锂使其进一步变成无水的。加热无水甲苯至80℃，当达到设定点温度时，通过装填容器装入包含13.06g(0.116摩尔)叔丁醇钾、399g(4.33摩尔)甲苯和72.00gN，N，N′，N′-四甲基乙二胺(TMEDA，0.620摩尔)的混合物，并递送至温和搅拌(300rpm)甲苯溶液的表面下方。装入46.17g正丁基锂溶液(2.0M，16.5wt％，在环己烷中，0.119摩尔)之前，用100ml甲苯等分试样冲洗容器和管线。在开始苯乙烯进料之前向反应器中装入全部总共(初始装填、用于形成叔丁醇钾/TMEDA溶液的量和用来冲洗装填管线的量)1657g(18.0摩尔)的甲苯。经182分钟通过1/16英寸OD进料管线给入3718g苯乙烯(35.70摩尔)以使得进料速度约为18ft/s，其中进料速率为20.43g/min。用于100ml甲苯中的7.52g(0.235摩尔)甲醇淬灭反应混合物。反应混合物的等分试样得到以下GPC分析结果：M_p:413，M_n:620，M_w:885，M_z:1233，PD：1.42，σ_n=405，$_n\alpha_3$=1.991。处理步骤按照如实施例10-B部分的一般处理步骤，使用以下条件：

[0263] 淬灭后，在不锈钢反应器中在高温和低压下从反应混合物逐渐汽提未反应的甲苯和TMEDA(终止条件为釜温度160℃和19mmHg真空)。使混合物冷却至100℃并将一部分(约33％)反应器内容物转移至预先加热至85℃的洗涤容器 中并装入1700g新鲜甲苯。用去氧水洗涤(2x500ml)TMEDA汽提的产物混合物。在80℃下进行相分离，且相分离缓慢，并需要较多沉降时间(＞45分钟)。通过底部放泄阀去除水和任何碎片或乳液。使油套的温度升至170℃。通过简单蒸馏头(1atm.)蒸馏残余水分和甲苯。当釜温度达到161℃时，使材料冷却并排出至经氮气净化的瓶中。对于剩余2/3的反应器内容物再重复上述过程两次(每次洗涤1/3总汽提反应混合物)。获得总共4459g经汽提的粗反应产物。

[0264] 实施例20

[0265] 使用叔丁醇钾共催化剂形成甲苯苯乙烯调聚物分散剂(TSTD20)

[0266] 重复实施例10的步骤，例外的是将1215g(≈1.4升，13.19摩尔)的甲苯装入反应器中(59ppm的残余水)，接着通过添加0.66g(10.3毫摩尔)的正丁基锂使其进一步变成无水的。加热无水甲苯至80℃，当达到设定点温度时，通过装填容器装入包含16.29g(0.145摩尔)叔丁醇钾、186g(2.02摩尔)甲苯和90.45g N，N，N′，N′-四甲基乙二胺(TMEDA，0.778摩尔)的混合物，并递送至温和搅拌(300rpm)甲苯溶液的表面下方。装入56.00g正

丁基锂溶液 (2.0M,16.5wt%,在环己烷中,0.144 摩尔）之前,用 100ml 甲苯等分试样冲洗容器和管线。在开始苯乙烯进料之前向反应器中装入全部总共（初始装填、用于形成叔丁醇钾 /TMEDA 溶液的量和用来冲洗装填管线的量）1571g(17.1 摩尔）的甲苯。经 184 分钟通过 1/16 英寸 OD 进料管线给入 3604g 苯乙烯 (34.60 摩尔）以使得进料速度约为 17ft/s,其中进料速率为 19.59g/min。用 200g(11.1 摩尔）泵人反应器中的去氧水淬灭反应混合物。反应混合物的等分试样得到以下 GPC 分析结果 :M_p:517,M_n:547,M_w:795,M_z:1092,PD：1.45,σ_n= 368,$_n\alpha_3$= 1.773。处理步骤按照如实施例 10-B 部分的一般处理步骤,使用以下条件：

[0267] 将约 1/2 乳化反应混合物转移至预先加热至 85℃的洗涤容器中,并随后用去氧水 (32x250ml) 洗涤。在 80℃下进行相分离,且相分离缓慢且低效,需要额外添加 1500ml 甲苯和极长沉降时间（＞ 60 分钟）。通过底部放泄阀去除水和大量碎片或乳液。使油套的温度升至 170℃。通过简单蒸馏头 (1atm.) 蒸馏环己烷、残余水分、TMEDA 和甲苯。当釜温度达到 161℃时,使材料冷却并排出至经氮气净化的瓶中。对于另一半反应器内容物 (5039g) 重复该过程。

[0268] 实施例 21

[0269] 使用叔丁醇钾共催化剂形成甲苯苯乙烯调聚物分散剂 (TSTD21)

[0270] 重复实施例 10 的步骤,例外的是将 1220g(≈ 1.4 升,13.24 摩尔）的甲苯装入反应器中 (12ppm 的残余水),接着通过添加 0.14g(2.1 毫摩尔）的正丁基锂使其进一步变成无水的。加热无水甲苯至 80℃,当达到设定点温度时,通过装填容器装入包含 16.34g(0.146 摩尔）叔丁醇钾、188g(2.04 摩尔）甲苯和 85.53g N,N,N′,N′ - 四甲基乙二胺 (TMEDA,0.736 摩尔）的混合物,并递送至温和搅拌 (300rpm) 甲苯溶液的表面下方。装入 56.28g 正丁基锂溶液 (2.0M,16.5wt%,在环己烷中,0.145 摩尔）之前,用 100ml 甲苯等分试样冲洗容器和管线。在开始苯乙烯进料之前向反应器中装入全部总共（初始装填、用于形成叔丁醇钾 /TMEDA 溶液的量和用来冲洗装填管线的量）1578g(17.1 摩尔）的甲苯。经 186 分钟通过 1/16 英寸 OD 进料管线给入 3647g 苯乙烯 (35.02 摩尔）以使得进料速度约为 17ft/s,其中进料速率为 19.61g/min。用于 100ml 甲苯中的 17.45g(0.29 摩尔）乙酸淬灭反应混合物。反应混合物的等分试样得到以下 GPC 分析结果 :M_p:512,M_n:539,M_w:780,M_z:1074,PD：1.45,σ_n= 360,$_n\alpha_3$= 1.813。

[0271] 实施例 22

[0272] 使用叔丁醇钾共催化剂形成甲苯苯乙烯调聚物分散剂 (TSTD22)

[0273] 重复实施例 10 的步骤,例外的是将 1268g(≈ 1.5 升,13.76 摩尔）的甲苯装入反应器中 (56ppm 的残余水),接着通过添加 0.64g(10.0 毫摩尔）的正丁基锂使其进一步变成无水的。加热无水甲苯至 80℃,当达到设定点温度时,通过装填容器装入包含 14.07g(0.125 摩尔）叔丁醇钾、160g(1.74 摩尔）甲苯和 78.77g N,N,N′,N′ - 四甲基乙二胺 (TMEDA,0.678 摩尔）的混合物,并递送至温和搅拌 (300rpm) 甲苯溶液的表面下方。装入 47.74g 正丁基锂溶液 (2.0M,16.5wt%,在环己烷中,0.123 摩尔）之前,用 100ml 甲苯等分试样冲洗容器和管线。在开始苯乙烯进料之前向反应器中装入全部总共（初始装填、用于形成叔丁醇钾 /TMEDA 溶液的量和用来冲洗装填管线的量）1598g(17.3 摩尔）的甲苯。经 180 分钟通过 1/16 英寸 OD 进料管线给入 3620g 苯乙烯 (34.76 摩尔）以使得进料速 度约为 17ft/

s，其中进料速率为 20.11g/min。用于 100ml 甲苯中的 14.91g(0.248 摩尔）乙酸淬灭反应混合物。反应混合物的等分试样得到以下 GPC 分析结果 :M_p:520，M_n:551，M_w:747，M_z:986，PD :1.36，σ_n= 329，$_n\alpha_3$= 1.692。处理步骤按照如实施例 10-B 部分的一般处理步骤，使用以下条件 :

[0274] 淬灭后，在不锈钢反应器中在高温和低压下从反应混合物逐渐汽提未反应的甲苯和 TMEDA（终止条件为釜温度 160℃和 19mmHg 真空）。使混合物冷却至 100℃并将一部分（约 33％）反应器内容物转移至预先加热至 85℃的洗涤容器中并装入 2600g 新鲜甲苯。用去氧水洗涤 (2x400ml)TMEDA 汽提的产物混合物。在 80℃下进行相分离，且相分离缓慢，并需要较多沉降时间（约 30 分钟）。通过底部放泄阀去除水和任何碎片或乳液。使油套的温度升至 170℃。通过简单蒸馏头 (1atm.）蒸馏残余水分和甲苯。当釜温度达到 161℃时，使材料冷却并排出至经氮气净化的瓶中。对于剩余 2/3 的反应器内容物再重复上述过程两次（每次洗涤 1/3 总汽提反应混合物）。获得总共 5355g 经汽提的粗反应产物。

[0275] 实施例 23

[0276] 使用叔丁醇钾共催化剂形成甲苯苯乙烯调聚物分散剂 (TSTD23)

[0277] 重复实施例 10 的步骤，例外的是将 1250g（≈ 1.4 升，13.57 摩尔）的甲苯装入反应器中 (25ppm 的残余水），接着通过添加 0.28g(4.4 毫摩尔）的正丁基锂使其进一步变成无水的。加热无水甲苯至 80℃，当达到设定点温度时，通过装填容器装入包含 14.01g(0.125 摩尔）叔丁醇钾、150g(1.63 摩尔）甲苯和 75.70gN，N，N′，N′ －四甲基乙二胺 (TMEDA，0.651 摩尔）的混合物，并递送至温和搅拌 (300rpm) 甲苯溶液的表面下方。装入 48.70g 正丁基锂溶液 (2.0M，16.5wt％，在环己烷中，0.125 摩尔）之前，用 100ml 甲苯等分试样冲洗容器和管线。在开始苯乙烯进料之前向反应器中装入全部总共（初始装填、用于形成叔丁醇钾 /TMEDA 溶液的量和用来冲洗装填管线的量）1570g(17.0 摩尔）的甲苯。经 180 分钟通过 1/16 英寸 OD 进料管线给入 3678g 苯乙烯 (35.31 摩尔）以使得进料速度约为 17ft/s，其中进料速率为 20.43g/min。用于 100ml 甲苯中的 15.03g(0.250 摩尔）乙酸淬灭反应混合物。反应混合物的等分试样得到以下 GPC 分析结果 :M_p:509，M_n:514，M_w:724，M_z:1002，PD :1.41，σ_n= 329，$_n\alpha_3$= 1.992。

[0278] 实施例 24

[0279] 形成甲苯苯乙烯调聚物分散剂 (TSTD24)，其中使用叔丁醇钾共催化剂，苯乙烯：甲苯比率为 1 ： 1，且甲苯作为苯乙烯进料中的稀释剂添加

[0280] 重复实施例 10 的步骤，例外的是将 1097g（≈ 1.3 升，11.91 摩尔）的甲苯装入反应器中 (30ppm 的残余水），接着通过添加 0.51g(7.9 毫摩尔）的正丁基锂使其进一步变成无水的。加热无水甲苯至 80℃，当达到设定点温度时，通过装填容器装入包含 12.80g(0.114 摩尔）叔丁醇钾、480g(5.21 摩尔）甲苯和 70.30gN，N，N′，N′ －四甲基乙二胺 (TMEDA，0.605 摩尔）的混合物，并递送至温和搅拌 (300rpm) 甲苯溶液的表面下方。装入 44.43g 正丁基锂溶液 (2.0M，16.5wt％，在环己烷中，0.114 摩尔）之前，用 100ml 甲苯等分试样冲洗容器和管线。在开始苯乙烯进料之前，向反应器中装入的初始甲苯总量为（初始装填、用于形成叔丁醇钾 /TMEDA 溶液的量和用来冲洗装填管线的量）1747g(16.8 摩尔）。将 3004g(28.84 摩尔）苯乙烯和 628g(6.04 摩尔）甲苯合并，然后经 170 分钟通过 1/16 英寸 OD 进料管线给入以使得进料速度约为 18ft/s，其中进料速率为 17.67g/min（溶液进料速率

为 21.4g/min)。用于 100ml 甲苯中的 13.72g(0.229 摩尔）乙酸淬灭反应混合物。反应混合物的等分试样得到以下 GPC 分析结果 :M_p:404,M_n:484,M_w:714,M_z:1004,PD :1.47,σ_n= 334,$_n\alpha_3$= 1.937。处理步骤按照如实施例 10-B 部分的一般处理步骤,使用以下条件 :

[0281] 淬灭后,在不锈钢反应器中在升高的温度和降低的压力下从反应混合物逐渐汽提未反应的甲苯和 TMEDA(终止条件为釜温度 160℃和 19mmHg 真空)。使混合物冷却至 100℃并将一部分（约 50％）反应器内容物转移至预先加热至 85℃的洗涤容器中并装入 1700g 新鲜甲苯。用去氧水洗涤 (2x500ml)TMEDA 汽提的产物混合物。在 80℃下进行相分离,且相分离缓慢,并需要较多沉降时间（约 30 分钟)。通过底部放泄阀去除水和任何碎片或乳液。使油套的温度升至 170℃。通过简单蒸馏头 (1atm.）蒸馏残余水分和甲苯。当釜温度达到 161℃时,使材料冷却并排出至经氮气净化的瓶中。对于剩余 1/2 的反应器内容物再重复上述过程 ;总共获得 3996g 经汽提的粗反应产物。

[0282] 实施例 25

[0283] 使用叔丁醇钾共催化剂形成甲苯苯乙烯调聚物分散剂 (TSTD25)

[0284] 重复实施例 10 的步骤,例外的是将 1188g(≈1.4 升,12.90 摩尔）的甲苯装入反应器中 (19ppm 的残余水),接着通过添加 0.21g(3.2 毫摩尔）的正丁基锂使其进一步变成无水的。加热无水甲苯至 80℃,当达到设定点温度时,通过装填容器装入包含 14.01g(0.125 摩尔）叔丁醇钾、167g(1.81 摩尔）甲苯和 74.73gN, N, N′ , N′ －四甲基乙二胺 (TMEDA, 0.643 摩尔）的混合物,并递送至温和搅拌 (300rpm) 甲苯溶液的表面下方。装入 47.35g 正丁基锂溶液 (2.0M,16.5wt％,在环己烷中,0.122 摩尔）之前,用 100ml 甲苯等分试样冲洗容器和管线。在开始苯乙烯进料之前向反应器中装入全部总共（初始装填、用于形成叔丁醇钾 /TMEDA 溶液的量和用来冲洗装填管线的量)1526g(16.6 摩尔）的甲苯。经 176 分钟通过 1/16 英寸 OD 进料管线给入 3655g 苯乙烯 (35.09 摩尔）以使得进料速度约为 18ft/s,其中进料速率为 20.77g/min。用于 100ml 甲苯中的 14.82g(0.247 摩尔）乙酸淬灭反应混合物。反应混合物的等分试样得到以下 GPC 分析结果 :M_p:508,M_n:497,M_w:675,M_z:895, PD :1.36,σ_n= 297,$_n\alpha_3$= 1.732。处理步骤按照如实施例 10-B 部分的一般处理步骤,使用以下条件 :

[0285] 淬灭后,将 1/3 反应混合物转移至油套洗涤反应器中。通过蒸馏除去并回收未反应的无水甲苯和 TMEDA,直至釜温度达到 150℃。与蒸汽共沸去除剩余的甲苯和痕量的 TMEDA,直至甲苯的收集变慢至几乎没有,且水分累积在反应器中,导致釜温度降至低于 140℃。停止注入蒸汽并使混合物冷却至 100℃。冷却后,逐渐向混合物中装入 1700g 新鲜甲苯。用去氧水洗涤 (2x500ml,85℃)TMEDA 汽提的产物混合物。在 80℃下进行相分离,且相分离缓慢,并需要较多沉降时间（约 30 分钟)。通过底部放泄阀去除水和任何碎片或乳液。使油套的温度升至 170℃。通过简单蒸馏头 (1atm.）蒸馏残余水分和甲苯。当釜温度达到 161℃时,使材料冷却并排出至经氮气净化的瓶中。对于剩余 2/3 的反应器内容物再重复上述过程（每次洗涤 1/3 经汽提的反应混合物)。获得总共 4474g 经汽提的粗反应产物。

[0286] 实施例 26

[0287] 使用叔丁醇钾共催化剂在降低的温度下形成甲苯苯乙烯调聚物分散剂 (TSTD26)

[0288] 重复实施例 10 的步骤,例外的是将 1274g(≈1.5 升,13.83 摩尔）的甲苯装入反应

器中（38ppm 的残余水），接着通过添加 0.43g(6.8 毫摩尔）的正丁基锂使其进一步变成无水的。加热无水甲苯至 76℃，当达到设定点温度时，通过装填容器装入包含 18.17g(0.162 摩尔）叔丁醇钾、154g(1.67 摩尔）甲苯和 97.96gN，N，N′，N′－四甲基乙二胺（TMEDA，0.843 摩尔）的混合物，并递送至温和搅拌（300rpm）甲苯溶液的表面下方。装入 62.98g 正丁基锂溶液（2.0M，16.5wt％，在环己烷中，0.162 摩尔）之前，用 100ml 甲苯等分试样冲洗容器和管线。在开始苯乙烯进料之前向反应器中装入全部总共（初始装填、用于形成叔丁醇钾 /TMEDA 溶液的量和用来冲洗装填管线的量）1598g(17.3 摩尔）的甲苯。经 187 分钟通过 1/16 英寸 OD 进料管线给入 3604g 苯乙烯（34.60 摩尔）以使得进料速度约为 16ft/s，其中进料速率为 19.27g/min。用于 100ml 甲苯中的 19.47g(0.324 摩尔）乙酸淬灭反应混合物。反应混合物的等分试样得到以下 GPC 分析结果：M_p:521，M_n:546，M_w:842，M_z:1184，PD:1.54，σ_n= 402，$_n\alpha_3$= 1.798。处理步骤按照如实施例 10-B 部分的一般处理步骤，使用以下条件：

[0289] 淬灭后，在不锈钢反应器中在高温和低压下从反应混合物逐渐汽提未反应的甲苯和 TMEDA（终止条件为釜温度 160℃和 19mmHg 真空）。使混合物冷却至 100℃并将一部分（约 33％）反应器内容物转移至预先加热至 85℃的洗涤容器中并装入 2600g 新鲜甲苯。用去氧水洗涤 (2x400ml)TMEDA 汽提的产物混合物。在 80℃下进行相分离，且相分离缓慢，并需要较多沉降时间（约 30 分钟）。通过底部放泄阀去除水和任何碎片或乳液。使油套的温度升至 170℃。通过简单蒸馏头（1atm.）蒸馏残余水分和甲苯。当釜温度达到 161℃时，使材料冷却并排出至经氮气净化的瓶中。对于剩余 2/3 的反应器内容物再重复上述过程两次（每次洗涤 1/3 总汽提反应混合物）；总共获得 4312g 经汽提的粗反应产物。

[0290] 实施例 27

[0291] 使用叔丁醇钾共催化剂在降低的温度 70℃下形成甲苯苯乙烯调聚物分散剂 (TSTD27)

[0292] 重复实施例 10 的步骤，例外的是将 1281g（≈ 1.5 升，13.90 摩尔）的甲苯装入反应器中（33ppm 的残余水），接着通过添加 0.38g(5.9 毫摩尔）的正丁基锂使其进一步变成无水的。加热无水甲苯至 70℃，当达到设定点温度时，通过装填容器装入包含 18.19g(0.162 摩尔）叔丁醇钾、164g(1.78 摩尔）甲苯和 99.00gN，N，N′，N′－四甲基乙二胺（TMEDA，0.852 摩尔）的混合物，并递送至温和搅拌（300rpm）甲苯溶液的表面下方。装入 62.40g 正丁基锂溶液（2.0M，16.5wt％，在环己烷中，0.161 摩尔）之前，用 100ml 甲苯等分试样冲洗容器和管线。在开始苯乙烯进料之前向反应器中装入全部总共（初始装填、用于形成叔丁醇钾 /TMEDA 溶液的量和用来冲洗装填管线的量）1615g(17.5 摩尔）的甲苯。经 188 分钟通过 1/16 英寸 OD 进料管线给入 3722g 苯乙烯（35.74 摩尔）以使得进料速度约为 17ft/s，其中进料速率为 19.80g/min。用于 100ml 甲苯中的 19.39g(0.323 摩尔）乙酸淬灭反应混合物。反应混合物的等分试样得到以下 GPC 分析结果：M_p:415，M_n:576，M_w:845，M_z:1155，PD:1.47，σ_n= 394，$_n\alpha_3$= 1.694。

[0293] 实施例 28

[0294] 形成甲苯苯乙烯调聚物分散剂 (TSTD28)，其中使用叔丁醇钾共催化剂和增加的 TMEDA 装填量以提高催化剂络合物的溶解性

[0295] 重复实施例 10 的步骤，例外的是将 1343g（≈ 1.6 升，14.58 摩尔）的甲苯装入反应

器中（31ppm 的残余水），接着通过添加 0.35g(5.5 毫摩尔）的正丁基锂使其进一步变成无水的。加热无水甲苯至 80℃，当达到设定点温度时，通过装填容器装入包含 16.33g(0.146 摩尔）叔丁醇钾、90g(0.98 摩尔）甲苯和 105.71gN，N，N′，N′－四甲基乙二胺（TMEDA，0.910 摩尔）的混合物，并递送至温和搅拌（300rpm）甲苯溶液的表面下方。装入 56.67g 正丁基锂溶液（2.0M，16.5wt％，在环已烷中，0.146 摩尔）之前，用 100ml 甲苯等分试样冲洗容器和管线。在开始苯乙烯进料之前向反应器中装入全部总共（初始装填和用来冲洗装填管线的装填量）1603g(17.4 摩尔）的甲苯。经 178 分钟通过 1/16 英寸 OD 进料管线给入 3671g 苯乙烯（35.25 摩尔）以使得进料速度约为 18ft/s，其中进料速率为 20.62g/min。用于 100ml 甲苯中的 17.50g(0.291 摩尔）乙酸淬灭反应混合物。反应混合物的等分试样得到以下 GPC 分析结果：M_p:403，M_n:493，M_w:684，M_z:943，PD：1.39，σ_n＝ 307，$_n\alpha_3$＝ 2.038。

[0296] 实施例 29-44

[0297] 从之前实施例中形成的 TSTD 形成 STSTD 的刮膜条件

[0298] 以下实施例提供使用实验室规模刮膜式蒸发器形成本发明的汽提甲苯苯乙烯调聚物分散剂的条件和物料平衡数据。估算物料平衡数据、苯乙烯和甲苯的原料利用和从合成／洗涤结果（上文）和汽提结果（下文）计算出的产率百分比报告于表 6 和 7 中。

[0299] 实施例 29

[0300] 形成经汽提的甲苯苯乙烯调聚物分散剂 STSTD 29

[0301] 使用刮膜式蒸发器（WFE）从 2416g 份实施例 10-A 部分（反应混合物的 49.5％）汽提出甲苯和 1,3-二苯基丙烷（WFE 条件：进料速率＝ 1.33L/hr，油套温度＝ 180℃，压力＝≈ 0.1mmHg 和冷凝器温度＝ 0℃）得到 1896g 液态树脂，其具有以下 GPC 分析结果：M_p:400，M_n:688，M_w:941，M_z:1256，PD：1.37，σ_n＝ 417，$_n\alpha_3$＝ 1.77。指形冷凝器冷凝的 138g 混合物主要包含由 1,3-二苯基丙烷、1,3,5-三苯基丙烷（1,3,5-triphenylpropane）和 1,3,5,7-四苯基庚烷。

[0302] 实施例 30

[0303] 形成经汽提的甲苯苯乙烯调聚物分散剂 STSTD 30

[0304] 使用刮膜式蒸发器（WFE）从 2176g 份实施例 10B 部分（反应混合物的 50.5％）汽提出甲苯和 1,3-二苯基丙烷（WFE 条件：进料速率＝ 1.33L/hr，油套温度＝ 180℃，压力＝≈ 0.1mmHg 和冷凝器温度＝ 0℃）得到 1937g 液态树脂，其具有以下 GPC 分析结果：M_p:511，M_n:676，M_w:938，M_z:1259，PD：1.39，σ_n＝ 421，$_n\alpha_3$＝ 1.75。指形冷凝器冷凝的 152g 混合物主要包含由 1,3-二苯基丙烷、1,3,5-三苯基丙烷和 1,3,5,7-四苯基庚烷。

[0305] 实施例 31

[0306] 形成经汽提的甲苯苯乙烯调聚物分散剂 STSTD

[0307] 使用刮膜式蒸发器（WFE）从 2529g 份实施例 12（反应混合物的 56.8％）汽提出甲苯和 1,3-二苯基丙烷（WFE 条件：进料速率＝ 1.33L/hr，油套温度＝ 212℃，压力＝≈ 5.0mmHg 和冷凝器温度＝ 0℃）得到 2091g 液态树脂，其具有以下 GPC 分析结果：M_p:403，M_n:577，M_w:762，M_z:1014，PD：1.32，σ_n＝ 327，$_n\alpha_3$＝ 1.98。指形冷凝器冷凝的 407g 混合物主要包含由 1,3-二苯基丙烷、1,3,5-三苯基丙烷和 1,3,5,7-四苯基庚烷。

[0308] 实施例 32

[0309] 形成经汽提的甲苯苯乙烯调聚物分散剂 STSTD 32

[0310] 使用刮膜式蒸发器 (WFE) 从 3366g 份实施例 13A 部分 (反应混合物的 57.4％) 汽提出甲苯和 1,3- 二苯基丙烷 (WFE 条件 :进料速率＝ 1.33L/hr,油套温度＝ 185℃,压力＝≈ 55.0mmHg 和冷凝器温度＝ 0℃) 得到 2439g 液态树脂。在 WFE 上进一步汽提 960 份甲苯汽提的树脂 (反应混合物的 39.04％) 以去除 1,3- 二苯基丙烷 (WFE 条件 :进料速率＝ 1.33L/hr,油套温度＝ 208℃,压力＝≈ 5.0mmHg 和冷凝器温度＝ 0℃) 得到 813g 液态树脂,其具有以下 GPC 分析结果 :M_p:410, M_n:587, M_w:772, M_z:1018, PD :1.32, σ_n＝ 330, $_n\alpha_3$＝ 1.90。指形冷凝器冷凝的 140g 混合物主要包含由 1,3- 二苯基丙烷、1,3,5- 三苯基丙烷和 1,3,5,7- 四苯基庚烷。

[0311] 实施例 33

[0312] 形成经汽提的甲苯苯乙烯调聚物分散剂 STSTD 33

[0313] 使用刮膜式蒸发器 (WFE) 从 2492g 份实施例 13B 部分 (反应混合物的 42.6％) 汽提出甲苯和 1,3- 二苯基丙烷 (WFE 条件 :进料速率＝ 1.33L/hr,油套温度＝ 185℃,压力＝≈ 55.0mmHg 和冷凝器温度＝ 0℃) 得到 1793g 液态树脂。在 WFE 上进一步汽提 948 份甲苯汽提的树脂 (反应混合物的 52.9％) 以去除 1,3- 二苯基丙烷 (WFE 条件 :进料速率＝ 1.33L/hr,油套温度＝ 208℃,压力＝≈ 5.0mmHg 和冷凝器温度＝ 0℃) 得到 793g 液态树脂,其具有以下 GPC 分析结果 :M_p:410, M_n:590, M_w:769, M_z:1002, PD :1.30, σ_n＝ 325, $_n\alpha_3$＝ 1.82。指形冷凝器冷凝的 139g 混合物主要包含由 1,3- 二苯基丙烷、1,3,5- 三苯基丙烷和 1,3,5,7- 四苯基庚 烷。

[0314] 实施例 34

[0315] 形成用于形成调聚物掺合物的经汽提的甲苯苯乙烯调聚物分散剂 STSTD34

[0316] 使用刮膜式蒸发器 (WFE) 从 4439g 份实施例 14(反应混合物的约 100％) 汽提出甲苯和 1,3- 二苯基丙烷 (WFE 条件 :进料速率＝ 1.33L/hr,油套温度＝ 212℃,压力＝≈ 5.0mmHg 和冷凝器温度＝ 0℃) 得到 3673g 液态树脂,其具有以下 GPC 分析结果 :M_p:400, M_n:574, M_w:759, M_z:1009, PD :1.32, σ_n＝ 326, $_n\alpha_3$＝ 1.95。指形冷凝器冷凝的 702g 混合物主要包含由 1,3- 二苯基丙烷、1,3,5- 三苯基丙烷和 1,3,5,7- 四苯基庚烷。

[0317] 实施例 35

[0318] 形成用于形成调聚物掺合物的经汽提的甲苯苯乙烯调聚物分散剂 STSTD35

[0319] 使用刮膜式蒸发器 (WFE) 从 4474g 份实施例 16(反应混合物的约 100％) 汽提出甲苯和 1,3- 二苯基丙烷 (WFE 条件 :进料速率＝ 1.33L/hr,油套温度＝ 212℃,压力＝≈ 5.0mmHg 和冷凝器温度＝ 0℃) 得到 3601g 液态树脂,其具有以下 GPC 分析结果 :M_p:411, M_n:581, M_w:769, M_z:1027, PD :1.32, σ_n＝ 330, $_n\alpha_3$＝ 2.00。指形冷凝器冷凝的 703g 混合物主要包含由 1,3- 二苯基丙烷、1,3,5- 三苯基丙烷和 1,3,5,7- 四苯基庚烷。

[0320] 实施例 36

[0321] 形成调聚物掺合物经汽提的甲苯苯乙烯调聚物分散剂,然后汽提 STSTD36

[0322] 由 2361g 份实施例 17A 部分 (反应混合物的 47.0％) 和 1291g 份实施例 18A 部分 (反应混合物的 30.7％) 形成掺合物,且其具有以下分析结果 :M_p:304, M_n:440, M_w:639, M_z:905, PD :1.45, σ_n＝ 296, $_n\alpha_3$＝ 2.07。使用刮膜式蒸发器 (WFE) 从掺合物汽提出甲苯和 1,3- 二苯基丙烷 (WFE 条件 :进料速率＝ 1.33L/hr, 油套温度＝ 170℃,压力＝＜ 0.1mmHg 和冷凝器温度＝ 0℃) 得到 2651g 液态树脂,其具有以下 GPC 分析结果 :M_p:406, M_n:547, M_w:

706M_z:923,PD:1.29,σ_n= 295,$_n\alpha_3$= 1.95。指形冷凝器冷凝的 422g 混合物主要包含由 1,3- 二苯基丙烷、1,3,5- 三苯基丙烷和 1,3,5,7- 四苯基庚烷。

[0323] 实施例 37

[0324] 形成调聚物掺合物经汽提的甲苯苯乙烯调聚物分散剂,然后汽提 STSTD37

[0325] 由 2643g 份实施例 17B 部分(反应混合物的 53.0%)和 1037g 份实施例 18B 部分(反应混合物的 53.0%)形成掺合物,且其具有以下分析结果:M_p:305,M_n:437,M_w:631,M_z:888,PD:1.44,σ_n= 291,$_n\alpha_3$= 2.04。使用刮膜式蒸发器 (WFE) 从掺合物汽提出甲苯和 1,3- 二苯基丙烷 (WFE 条件:进料速率= 1.33L/hr,油套温度= 165℃,压力=< 0.1mmHg 和冷凝器温度= 0℃)得到 2955g 液态树脂,其具有以下 GPC 分析结果:M_p:302,M_n:530,M_w:686,M_z:900,PD:1.29,σ_n= 288,$_n\alpha_3$= 1.97。指形冷凝器冷凝的 500g 混合物主要包含由 1,3- 二苯基丙烷、1,3,5- 三苯基丙烷和 1,3,5,7- 四苯基庚烷。

[0326] 实施例 38

[0327] 由两种经汽提的甲苯苯乙烯调聚物分散剂形成调聚物掺合物 STSTD38

[0328] 由 2086g 份实施例 31 的 STSTD31、1985g 实施例 34 的 STSTD34 和 7000g 无水 BCM 制备掺合物以形成 36.8wt%,其具有以下 GPC 分析结果:M_p:406,M_n:582,M_w:763,M_z:1004,PD:1.31,σ_n= 325,$_n\alpha_3$= 1.89。

[0329] 实施例 39

[0330] 形成经汽提的甲苯苯乙烯调聚物分散剂 STSTD39

[0331] 使用刮膜式蒸发器 (WFE) 从 4385g 份实施例 19(反应混合物的约 100%)汽提出甲苯和 1,3- 二苯基丙烷 (WFE 条件:进料速率= 1.33L/hr,油套温度= 212℃,压力=≈ 5.0mmHg 和冷凝器温度= 0℃)得到 3664g 液态树脂,其具有以下 GPC 分析结果:M_p:513,M_n:656,M_w:903,M_z:1246,PD:1.38,σ_n= 403,$_n\alpha_3$ = 2.10。指形冷凝器冷凝的 348g 混合物主要包含由 1,3- 二苯基丙烷、1,3,5- 三苯基丙烷和 1,3,5,7- 四苯基庚烷。

[0332] 实施例 40

[0333] 形成经汽提的甲苯苯乙烯调聚物分散剂 STSTD40

[0334] 使用刮膜式蒸发器 (WFE) 从 5008g 份实施例 20(反应混合物的约 100%)汽提出甲苯和 1,3- 二苯基丙烷 (WFE 条件:进料速率= 1.33L/hr,油套温度= 155℃,压力=< 0.1mmHg 和冷凝器温度= 0℃)得到 3926g 液态树脂,其具有以下 GPC 分析结果:M_p:500,M_n:616,M_w:823,M_z:1096,PD:1.34,σ_n= 357,$_n\alpha_3$= 1.89。指形冷凝器冷凝的 170g 混合物主要包含由 1,3- 二苯基丙烷、1,3,5- 三苯基丙烷和 1,3,5,7- 四苯基庚烷。

[0335] 实施例 41

[0336] 形成经汽提的甲苯苯乙烯调聚物分散剂 STSTD41

[0337] 使用刮膜式蒸发器 (WFE) 从 5255g 份实施例 22(反应混合物的约 100%)汽提出甲苯和 1,3- 二苯基丙烷 (WFE 条件:进料速率= 1.33L/hr,油套温度= 157℃,压力=< 0.1mmHg 和冷凝器温度= 0℃)得到 3946g 液态树脂,其具有以下 GPC 分析结果:M_p:517,M_n:606,M_w:776,M_z:1008,PD:1.28,σ_n= 321,$_n\alpha_3$= 1.94。指形冷凝器冷凝的 229g 混合物主要包含由 1,3- 二苯基丙烷、1,3,5- 三苯基丙烷和 1,3,5,7- 四苯基庚烷。

[0338] 实施例 42

[0339] 形成经汽提的甲苯苯乙烯调聚物分散剂 STSTD42

[0340] 使用刮膜式蒸发器 (WFE) 从 3787g 份实施例 24(反应混合物的约 100％) 汽提出甲苯和 1,3- 二苯基丙烷 (WFE 条件 :进料速率＝ 1.33L/hr，油套温度＝ 212℃，压力＝≈ 5.0mmHg 和冷凝器温度＝ 0℃) 得到 2882g 液态树脂，其具有以下 GPC 分析结果 :M_p:408，M_n:606，M_w:794，M_z:1047，PD :1.31，σ_n＝ 338，$_n\alpha_3$＝ 1.93。指形冷凝器冷凝的 467g 混合物主要包含由 1,3- 二苯基丙烷、1,3,5- 三苯基丙烷和 1,3,5,7- 四苯基庚烷。

[0341] 实施例 43

[0342] 形成经汽提的甲苯苯乙烯调聚物分散剂 STSTD43

[0343] 使用刮膜式蒸发器 (WFE) 从 4330g 份实施例 25(反应混合物的约 100％) 汽提出甲苯和 1,3- 二苯基丙烷 (WFE 条件 :进料速率＝ 1.33L/hr，油套温度＝ 165℃，压力＝＜ 0.1mmHg 和冷凝器温度＝ 0℃) 得到 3944g 液态树脂，其具有以下 GPC 分析结果 :M_p:504，M_n:565，M_w:713，M_z:909，PD :1.26，σ_n＝ 289，$_n\alpha_3$＝ 1.82。指形冷凝器冷凝的 378g 混合物主要包含由 1,3- 二苯基丙烷、1,3,5- 三苯基丙烷和 1,3,5,7- 四苯基庚烷。

[0344] 实施例 44

[0345] 形成经汽提的甲苯苯乙烯调聚物分散剂 STSTD44

[0346] 使用刮膜式蒸发器 (WFE) 从 4279g 份实施例 27(反应混合物的约 100％) 汽提出甲苯和 1,3- 二苯基丙烷 (WFE 条件 :进料速率＝ 1.33L/hr，油套温度＝ 175℃，压力＝＜ 0.1mmHg 和冷凝器温度＝ 0℃) 得到 3644g 液态树脂，其具有以下 GPC 分析结果 :M_p:501，M_n:653，M_w:882，M_z:1176，PD :1.35，σ_n＝ 387，$_n\alpha_3$＝ 1.83。指形冷凝器冷凝的 292g 混合物主要包含由 1,3- 二苯基丙烷、1,3,5- 三苯基丙烷和 1,3,5,7- 四苯基庚烷。

[0347] 在表 3-5 中，苯乙烯 / 甲苯 / 小时表示每小时相对于每摩尔甲苯所给入苯乙烯的摩尔数，而苯乙烯 / 丁基锂 / 小时表示每小时相对于每摩尔丁基锂 (初始装填) 所给入苯乙烯的摩尔数。

[0348]

表 3

未汽提 TSTD	1	2	3	4	5	6
甲苯(磅)	192.3	192.3	192.1	192.9	191.4	189.6
磅-摩尔	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
苯乙烯(磅)	374.4	359.2	361	440	437.2	450
磅-摩尔	3.6	3.4	3.5	4.2	4.2	4.3
TMEDA(磅)	4.1	3.63	3.63	4.65	4.23	5.7
磅-摩尔	0.0351	0.0313	0.0313	0.0401	0.0365	0.0487
丁基锂在C6中的23.36%溶液(磅)	3.9	3.5	3.5	4.4	4.1	4.4
丁基锂(磅)	0.92	0.83	0.83	1.04	0.97	1.04
磅-摩尔	0.014400	0.012923	0.012923	0.016246	0.015138	0.016246
环己烷(磅)	3.0	2.7	2.7	3.4	3.1	3.4
平均温度(℃)	77.4	78.6	79.9	79.2	78.6	78.6
进料时间(分钟)	162	158	129	146	162	152
进料速率(磅/分钟)	2.31	2.27	2.85	3.00	3.00	3.00
苯乙烯/甲	0.64	0.63	0.77	0.83	0.75	0.83

[0349]

[0350]

苯/小时						
苯乙烯/丁基锂/小时	92	101	125	107	103	105
M_n	433	440	483	417	418	428
M_w	626	649	721	597	609	612
M_z	883	931	1034	835	858	859
PD	1.45	1.48	1.49	1.43	1.46	1.43
标准偏差，σ_n	289	303	339	274	283	281
不对称性，$_n\alpha_3$	2.05	2.13	2.07	2.02	2.01	2.06

表 4

未汽提 TSTD	10	11	12	13	14	15	16	17	18
温度，℃	78	80	80	80	80	85	80-92	85-92	85-92
摩尔苯乙烯/摩尔甲苯	2.10	2.99	2.05	1.81	2.03	0.06	1.99	1.77	2.01
苯乙烯/甲苯/小时	0.80	0.98	0.72	0.65	0.70	0.56	0.69	0.69	0.76
苯乙烯/丁基锂/小时	100.88	89.21	92.47	93.17	90.53	88.32	97.24	123.74	125.95
% 1,3-二苯基丙烷	8%	9%	12%	12%	12%	16%	13%	16%	15%
M_p	408	416	308	308	418	307	308	192	315
M_n	562	540	469	471	475	406	465	407	533
M_w	866	820	696	702	704	551	696	582	798
M_z	1216	1147	985	996	992	734	1000	813	1138
PD	1.54	1.52	1.48	1.49	1.48	1.36	1.50	1.43	1.50
方差 $(M_wM_n-M_n^2)$	1.71E+05	1.51E+05	1.06E+05	1.09E+05	1.09E+05	5.89E+04	1.07E+05	7.12E+04	1.41E+05

偏斜度，$_nU_3$	1.26E+08	1.05E+08	6.86E+07	7.11E+07	6.95E+07	2.56E+07	7.33E+07	3.82E+07	1.07E+08
标准偏差 σ_n	413	389	326	330	330	243	328	267	376
不对称性，$_nα_3$	1.788	1.794	1.974	1.981	1.939	1.790	2.081	2.009	2.011
PDF 模型结果	威布尔	威布尔	威布尔	威布尔	威布尔	威布尔	威布尔	威布尔	威布尔
γ	1.395	1.390	1.294	1.293	1.305	1.385	1.251	1.251	1.270
α	8.000	7.505	6.010	6.100	6.140	4.650	5.970	4.770	7.000
M_n	571	547	469	473	475	407	464	409	512
M_w	866	820	693	701	703	553	696	581	791
M_z	1212	1144	979	993	992	735	1000	812	1148
PD	1.52	1.55	1.48	1.48	1.48	1.36	1.50	1.42	1.55
标准偏差，σ_n	411	387	324	329	329	244	328	265	378
不对称性，$_nα_3$	1.794	1.797	1.977	1.981	1.955	1.762	2.078	2.046	2.056

[0351]

表 5

未汽提 TSTD	19	20	21	22	23	24	25	26	27
温度，℃	80	80	80	80	80	80	80	76	70
摩尔苯乙烯/摩尔甲苯	1.99	2.03	2.05	2.00	2.07	1.12	2.12	2.00	2.04
苯乙烯/甲苯/小时	0.65	0.66	0.66	0.67	0.69	0.39	0.72	0.64	0.65
苯乙烯/丁基锂/小时	98.96	78.23	77.92	94.50	93.84	88.96	98.10	68.44	70.96
% 1,3-二苯基丙烷	3%	7%	7%	5%	7%	10%	8%	10%	7%
M_p	413	517	512	520	509	404	508	521	415
M_n	620	547	539	551	514	484	497	546	576
M_w	885	795	780	747	724	714	675	842	845
M_z	1233	1092	1074	986	1002	1004	895	1184	1155
PD	1.42	1.45	1.45	1.36	1.41	1.48	1.36	1.54	1.47
方差	1.64E+05	1.36E+05	1.30E+05	1.08E+05	1.08E+05	1.11E+05	8.85E+04	1.62E+05	1.55E+05
偏斜度，$_nU_3$	1.346E+08	8.859E+07	8.489E+07	6.003E+07	7.064E+07	7.19E+07	4.558E+07	1.168E+08	1.033E+08
标准偏差 σ_n	405	368	360	329	329	334	297	402	394
不对称性，$_n\alpha_3$	1.991	1.773	1.813	1.692	1.992	1.937	1.732	1.798	1.694
PDF 模型结果	贝塔	贝塔	贝塔	贝塔	贝塔	贝塔	贝塔	贝塔	贝塔
α	1.510	1.729	1.570	1.850	1.468	1.525	1.794	1.650	1.790
β	21.5	27.875	25.950	32.380	27.050	28.301	35.875	24.700	26.800
M_n	581	562	538	544	495	497	497	580	595
M_w	875	795	780	747	718	714	675	842	842
M_z	1239	1077	1081	989	1005	989	892	1160	1136
PD	1.46	1.42	1.45	1.37	1.45	1.44	1.36	1.45	1.42
标准偏差，σ_n	413	362	361	332	332	328	297	390	384
不对称性，$_n\alpha_3$	1.924	1.744	1.869	1.622	1.961	1.907	1.698	1.801	1.699

[0352]

表 6

TSTD	10A	10B	12	13A	13B	14	16
STSTD	29	30	31	32	33	34	35
M_w	941	938	762	772	769	759	769
装填的苯乙烯	3698	3698	3719	3563	3563	3705	3640
不对称性，$_n\alpha_3$	1.77	1.75	1.98	1.90	1.82	1.95	2.00
加入的甲苯磅数	424	451	750	638	601	713	683
调整的总产量	4122	4149	4469	4201	4164	4418	4323
TSTD 质量(g)	3843	3847	3752	3584	3542	3709	3617
轻终产物产量	280	302	716	617	622	709	706
STSTD 产率%	93%	93%	84%	85%	85%	84%	84%
产物总磅数/苯乙烯磅数	1.11	1.12	1.20	1.18	1.17	1.19	1.19
STSTD 磅数/苯乙烯磅数	1.04	1.04	1.01	1.01	0.99	1.00	0.99
产物总磅数/甲苯磅数	9.72	9.20	5.96	6.58	6.93	6.19	6.33
STSTD 磅数/甲苯磅数	9.06	8.53	5.00	5.62	5.89	5.20	5.29

[0353]

表 7

TSTD	19	20	22	24	25	27
STSTD	39	40	41	42	43	44
M_w	903	823	776	794	713	882
不对称性，$_n\alpha_3$	2.10	1.89	1.94	1.93	1.82	1.83
装填的苯乙烯	3718	3604	3620	3004	3655	3722
加入的甲苯磅数	362	517	634	530	811	244
调整的总产量	4080	4121	4254	3534	4466	3966
TSTD 质量(g)	3726	3950	4021	3041	4075	3672
轻终产物产量	354	171	233	493	391	294
STSTD 产率%	91%	96%	95%	86%	91%	93%
产物总磅数/苯乙烯磅数	1.10	1.14	1.18	1.18	1.22	1.07
STSTD 磅数/苯乙烯磅数	1.00	1.10	1.11	1.01	1.11	0.99
产物总磅数/甲苯磅数	11.28	7.97	6.71	6.67	5.51	16.24
STSTD 磅数/甲苯磅数	10.30	7.64	6.34	5.74	5.03	15.04

[0354] 表 4 中所示的实施例 11 和 15 的结果清楚地表明，为了形成本发明的独特甲苯苯乙烯调聚物分散剂利用受控但仍非常快地向反应混合物中给入苯乙烯的重要性。在实施例

11 中，相对于每摩尔甲苯给入 3 摩尔苯乙烯，就分子量分布的平均值 M_w、PDI、σ_n和 $_n\alpha_3$而言，与其他实施例相比没有显著的分子量分布偏差。在实施例 15 中，如同在实施例 11 中的进料，但仅停止苯乙烯进料 6 分钟，所得调聚物分子量分布就其平均值 M_w、PDI、σ_n和 $_n\alpha_3$而言，与其他实施例相比无显著偏差。使用由烷基锂作为唯一金属组分形成的催化剂的这两个实施例清楚地显示，对于本发明的强烈混合、高度分散的均一反应混合物，所给入苯乙烯的各微分增量 (ds) 随一定量的时间微分值 (dt) 而变的结果形成主要特征为苯乙烯进料速率 (ds/dt) 的不活泼调聚物链组分 x_is 的分布。这些结果表明，在本发明的这些条件下，不活泼调聚物组分 x_is 没有明显的再生且最终的产物分布仅是以增量方式产生的不活泼聚合物链的所有群组的倍数的平均和 (timed average sum)。因此，本发明的重要特征在于以下令人惊奇的结果：在非常低的催化剂负载量下通过非常快的苯乙烯进料速率获得具有非常有限偏斜度和低不对称性的窄的非常低的分子量甲苯苯乙烯调聚物分散剂。这与所有现有技术的教导均相反。

[0355] 表 5 中实施例所代表的方法技术具有形成降低的 1,3- 二苯基丙烷水平的明显优势。所述结果表明，如同在前一段中所讨论的仅使用锂的方法中，不活泼调聚物链组分的分布主要由快速增量苯乙烯进料速率 (ds/dt) 决定。然而，在添加叔丁醇钾基共催化剂的这些条件下，会且确实发生基本上仅为不活泼组分链 x_1的再生。该结果为大部分 1,3- 二苯基丙烷反应完且形成较高分子量组分链 (x_is)，由此提高甲苯苯乙烯调聚物分散剂的总体产量，而不使重量平均分子量 M_w增加，且更重要的是不使 z 平均分子量 M_z增加以及不使偏斜度和不对称性增加。因此，本发明的使用金属共催化剂的该方法技术也产生适合于制备本发明的溴化苯乙烯聚合物的甲苯苯乙烯调聚物分散剂。

[0356] 然而，与催化剂的金属部分仅由锂组成的方法不同，当催化剂的金属部分由锂和钾形成时，催化剂的溶解性是有问题的。此由表 5 中所示关于具有叔丁醇钾和额外 TMEDA 的工艺技术的结果所证实 (K 摩尔数：活性 Li 摩尔数＝ 1 ： 1，K 摩尔数 +Li 摩尔数 (总 Li) ： TMEDA 摩尔数＝ 1 ： 2.5)(活性 Li 摩尔数不包括所添 加用于干燥初始甲苯装填量的丁基锂，总 Li 摩尔数包括催化剂装填量与干燥甲苯所需的量)。相对于分子量分布检查所形成的分子分布，表明并不总是符合预期趋势。已发现，不同于金属由锂组成的催化剂，所形成的催化剂的某些组分和浓度倾向于从反应混合物中沉淀出来并有效降低催化剂活性。该数据指出在叔丁醇钾、正丁基锂、Li_2O(来自溶剂中的水分与用于干燥的丁基锂) 和 TMEDA 的极窄组合下形成催化剂的问题。实施例 28 表明使 TMEDA 装填量相对于总金属装填量自 2.5 ： 1 增加至 3.0 ： 1 提高了结果的再现性，但不对称性出现一些轻微损失。

[0357] 比较实施例 45-48

[0358] 比较实施例 45 通过比较证实的基于阴离子型聚苯乙烯的方法对于形成分子量在本发明甲苯苯乙烯调聚物分子量范围内的苄基寡聚苯乙烯分散剂而言是无效的方法。比较实施例 46-48 阐述了本发明的发明人在重复 EP 0 741 147 A1 的实施例 4 时获得的结果。这些实验结果以及 EP 0 741 147 A1 的实施例 4 报告的结果一起概述于表 8 中。

[0359] 这些结果清楚表明，由该现有技术方法技术形成的产物分布的类型和形状的特征在于具有高度群集的高分子量尾。该过量的高分子量聚合物组分链的存在使得所述分散剂在溴化时不能形成本发明的溴化苯乙烯聚合物。此外，由 EP 0 741 147 A1 的方法技术形成的高分子量部分的特征性高百分比使得EP 0 741 147 A1 的分散剂在溴化时具有高玻璃

化转变温度。具有高玻璃化转变温度的该溴化材料不能提供由本发明的溴化苯乙烯聚合物提供的期望的熔体流动特征和有利耐冲击特性。

[0360] 比较实施例 45

[0361] 形成阴离子型聚苯乙烯苄基寡聚苯乙烯

[0362] 向反应器中装入 2162g(≈ 2.5 升,23.46 摩尔) 甲苯 (无水级) 并加热至 50℃。当达到设定点温度时,通过装填容器装入 308.8g 正丁基锂溶液 (2.0M,16.5wt%,在环己烷中,0.795 摩尔),并递送至温和搅拌 (300rpm) 甲苯溶液的表面下方。装入 115.77g 的溶解在 250ml 甲苯中的 N,N,N′ ,N′ - 四甲基乙二胺 (TMEDA, 0.997 摩尔) 之前,用 250ml 甲苯等分试样冲洗容器和管线。搅拌增至 850RPM 并将 TMEDA 泵人反应器表面下方。用 400ml 甲苯等分试样冲洗装填泵。使反应器冷却至 45℃。在开始苯乙烯进料之前向反应器中装入全部总共 (初始装填和用来冲洗装填管线和泵的装填量)3808g(41.33 摩尔) 的甲苯。40 分钟内通过料腿向反应器中给入溶解在 482g 甲苯中的 512g(4.92 摩尔) 苯乙烯。当苯乙烯进料接近完成时,向苯乙烯进料系统和管线中装入 500ml 甲苯,从而充分冲洗反应性苯乙烯单体。当观察到不再有反应热时,认为给入反应器中的苯乙烯进料完成,这通常以冷却旋管上的自动控制阀关闭为标志。随后通过装入 500ml 含有 50.1g 异丙醇 (0.835 摩尔) 的甲苯来淬灭催化剂。

[0363] 将约 1/2 反应混合物转移至预先加热至 85℃的洗涤容器中,并随后用去氧水 (300ml) 洗涤。在 80℃下进行相分离,且相分离快速,仅需要极少沉降时间。通过底部放泄阀去除水和任何碎片或乳液。移除等分试样以供通过 GPC 分析 (M_p:714, M_n:670, M_w:763, M_z:843, PD :1.14, σ_n = 250, $_n\alpha_3$ = 0.318)。使油套的温度升至 170℃。通过简单蒸馏头 (1atm.) 蒸馏环己烷、残余水分、TMEDA 和甲苯。当釜温度达到 148℃时,使材料冷却并排出至经氮气净化的瓶中。另一半材料以完全相同的方式处理并在处理后置于同一瓶中 (558g)。因此,由 512g 苯乙烯和 0.795 摩尔丁基锂制得 558gAPS 苄基寡聚苯乙烯。

[0364] 比较实施例 46

[0365] 用大量稀释剂和限制性链转移剂形成反应混合物的比较实施例

[0366] 重复实施例 10 的步骤,例外的是将 1325g(≈ 1.7 升,15.74 摩尔) 的环己烷装入反应器中 (12ppm 的残余水),接着通过添加 0.30g(4.7 毫摩尔) 的正丁基锂使其进一步变成无水的。加热无水环己烷至 70℃,当达到设定点温度时,通过装填容器装入包含 9.14g(0.081 摩尔) 叔丁醇钾、80g(0.95 摩尔) 环己烷和 236.6g(2.23 摩尔,100ppm 水) 乙苯和 50.30g N,N,N′ ,N′ - 四甲基乙二胺 (TMEDA,0.433 摩尔) 的混合物,并递送至温和搅拌 (300rpm) 环己烷溶液的表面下方。装入 31.47g 正丁基锂溶液 (2.0M,16.5wt%,在环己烷中,0.081 摩尔) 之前,用 100ml 环己烷等分试样冲洗容器和管线。在开始苯乙烯进料之前向反应器中装入全部总共 (初始装填、用于形成叔丁醇钾 /TMEDA 溶液的量和用于冲洗装填 管线的量)1563g(18.57 摩尔) 的环己烷。经 366 分钟通过 1/16 英寸 OD 进料管线给入 1648g 苯乙烯 (15.82 摩尔) 以使得进料速度约为 3.82ft/s,其中进料速率为 4.50g/min。用于 100ml 甲苯中的 9.76g(0.163 摩尔) 乙酸淬灭反应混合物。反应混合物的等分试样得到以下 GPC 分析结果 :M_p:1598, M_n:1056, M_w:2027, M_z:3377, PD :1.92, σ_n = 1010, $_n\alpha_3$ = 2.699。

[0367] 比较实施例 47

[0368] 用大量稀释剂和限制性链转移剂形成反应混合物的比较实施例

[0369] 重复实施例 10 的步骤，例外的是将 1290g（≈ 1.7 升，15.33 摩尔）的环己烷装入反应器中（18ppm 的残余水），接着通过添加 0.35g(5.5 毫摩尔）的正丁基锂使其进一步变成无水的。加热无水环己烷至 70℃，当达到设定点温度时，通过装填容器装入包含 10.36g(0.092 摩尔）叔丁醇钾、82g(0.98 摩尔）环己烷和 238.6g(2.25 摩尔，131ppm 水）乙苯和 57.42g N,N,N′,N′－四甲基乙二胺（TMEDA,0.494 摩尔）的混合物，并递送至温和搅拌（300rpm）环己烷溶液的表面下方。装入 36.36g 正丁基锂溶液（2.0M,16.5wt%，在环己烷中,0.094 摩尔）之前，用 100ml 环己烷等分试样冲洗容器和管线。在开始苯乙烯进料之前向反应器中装入全部总共（初始装填、用于形成叔丁醇钾 /TMEDA 溶液的量和用于冲洗装填管线的量）1526g(18.13 摩尔）的环己烷。经 375 分钟通过 1/16 英寸 OD 进料管线给入 1675g 苯乙烯（16.08 摩尔）以使得进料速度约为 3.79ft/s，其中进料速率为 4.47g/min。用于 100ml 甲苯中的 11.17g(0.186 摩尔）乙酸淬灭反应混合物。反应混合物的等分试样得到以下 GPC 分析结果：M_p:1585，M_n:1046，M_w:2055，M_z:3471，PD:1.96，σ_n= 1030，$_n\alpha_3$= 2.771。

[0370] 比较实施例 48

[0371] 于大量稀释剂中用限制性链转移剂形成反应混合物的比较实施例

[0372] 重复实施例 10 的步骤，例外的是将 1318g（≈ 1.7 升，15.66 摩尔）的环己烷装入反应器中（15ppm 的残余水），接着通过添加 0.16g(2.5 毫摩尔）的正丁基锂使其进一步变成无水的。加热无水环己烷至 70℃，当达到设定点温度时，通过装填容器装入包含 10.36g(0.092 摩尔）叔丁醇钾、94g(1.12 摩尔）环己烷和 206.3g(2.24 摩尔，31ppm 水）乙苯和 55.45g N,N,N′,N′－四甲基乙二胺（TMEDA,0.477 摩尔）的混合物，并递送至温和搅拌（300rpm）环己烷溶液的表面下方。装入 36.14g 正丁基锂溶液（2.0M,16.5wt%，在环己烷中,0.093 摩尔）之前，用 100ml 环己烷等分试样冲洗容器和管线。在开始苯乙烯进料之前向反应器中装入全部总共（初始装填、用于形成叔丁醇钾 /TMEDA 溶液的量和用于冲洗装填管线的量）1554g(18.46 摩尔）的环己烷。经 369 分钟通过 1/16 英寸 OD 进料管线给入 1644g 苯乙烯（15.78 摩尔）以使得进料速度约为 3.78ft/s，其中进料速率为 4.46g/min。用于 100ml 甲苯中的 11.13g(0.185 摩尔）乙酸淬灭反应混合物。反应混合物的等分试样得到以下 GPC 分析结果：M_p:1331，M_n:877，M_w:1597，M_z:2608，PD:1.68，σ_n= 795，$_n\alpha_3$ = 2.624。

[0373] 表 8

[0374]

实施例#	EP 0741 147 A1实施例4	46	47	48
温度，℃	70	70	70	70
CTA	EB	EB	EB	Tol
环己烷稀释剂(ml)	1558	1558	1558	1558
g环己烷/g苯乙烯	0.95	0.95	0.91	0.95
摩尔苯乙烯/摩尔CTA	7.09	7.14	7.19	7.05
摩尔苯乙烯/摩尔CTA/小时	1.18	1.17	1.15	1.15
摩尔苯乙烯/摩尔锂/小时	32.06	32.00	27.48	27.57
DP_n	7.94	9.13	9.04	8.36
M_p	NR	1598	1585	1333
M_n	932	1056	1046	961
M_w	1500	2027	2055	1616
M_z	NR	3377	3471	2612
PD	1.61	1.92	1.96	1.68
方差	5.29E+05	1.03E+06	1.06E+06	6.29E+05
偏斜度	--	2.80E+09	3.00E+09	1.36E+09
标准偏差，σ_n	728	1013	1027	793
不对称性，$_n\alpha_3$	--	2.70	2.77	2.71
PDF 模型	对数-常态	对数-常态	对数-常态	对数-常态
σ	7.08	7.35	7.35	7.14

[0375]

μ	0.696	0.77	0.79	0.71
M_n	932	1139	1142	991
M_w	1500	2027	2055	1616
M_z	2381	3343	3433	2582
PD	1.61	1.78	1.80	1.63
标准偏差，σ_n	727	1006	1021	787
不对称性，$_n\alpha_3$	2.70	2.74	2.81	2.71

[0376] 比较苄基寡聚苯乙烯和乙苯苯乙烯调聚物分散剂形成方法

[0377] 比较实施例 45 是从 Nakamura 和 Tsukahara 独立报告的有限实验细节改造的且证明对于形成可用于形成在热塑性树脂中具有广泛应用的溴化阻燃剂的苄基寡聚苯乙烯的方法无效。因此，从约 46g 甲苯（由物料平衡决定）和 512g(4.92 摩尔）苯乙烯形成 558g 多分散性指数为 1.14、标准偏差为 250 道尔顿且不对称性为 0.318 的 763M_w苄基寡聚苯乙烯，消耗 0.795 摩尔丁基锂并需要 1.0 摩尔 TMEDA。尽管可用于形成该高斯形分布，但该方法是成本昂贵的而不适合制备经济上非常适合用于形成具有该重量平均分子量的聚合溴

化阻燃剂的基质。

[0378] 比较实施例 46-48 设计模拟 EP 0 741 147 A1 的实施例 4 在该发明中所报道的反应条件。如在该申请的背景技术部分中所指出，EP 0 741 147 A1 仅报道 M_n 和 M_w，但是未报道 M_z。在无 M_z 的情况下，不能就偏斜度和不对称性来评估所形成的分散剂的形状。因而，进行该三个比较实施例 46-48，其中两个如 EP 0 741 147 A1 中使用乙苯而一个使用甲苯。组分链 x_i 的实施例形成的分布（其中 x_is 的重量分数的分布为 X_is）拟合由方程 (7) 给出的对数常态概率密度函数 (LNPDF)。模型和该比较研究的结果在上表 8 中。基于对数常态 PDF，对于 EP 0 741 147 A1 实施例 4 预测的 M_z 的值为 2381。当乘积型概率 (multiplicative probability) 存在时，建立随机变量 x_i 的对数常态概率密度分布（当标准化 X_i 或重量分数时）。对于 EP 0 741 147 A1 中公开的方法技术，定义概率密度或 x_i 的第一乘积型概率 ($P_{tr\ CTA,i}$) 为从链转移剂 (CTA) 形成不活泼聚合物组分链 x_i 的链转移。第二乘积型概率 (P_{ri}) 为因涉及链转移剂的离子化形成的链转移的逆反应 导致 x_i 再生。第三乘积型概率是链转移在不活泼聚合物组分链 x_i 与活泼聚合物组分链 x_j 之间发生的概率 $P_{tr\ i,j}$。表 8 中报告的结果与 EP 0 741 147 A1 中关于在对于至少参与链转移反应的各组分链 x_i 分数而言接近平衡的方法中从活泼链转移至不活泼链的链转移公开的方法描述相一致。基于这些结果，看起来组分链 x_1-x_7 有效参与这些平衡。较高分子链可能就有效性而言根本不参与。该方法技术产生具有高度群集的高分子量尾的不期望分布，且因而根本不适合于形成本发明的溴化阻燃剂。

[0379] $$f(x_i) = (M_i \sigma \sqrt{2\pi})^{-1} \exp-(\ln(M_i)-\mu)^2/2\sigma^2) \quad (7)$$

[0380] 且如同前文

[0381] $$X_i = f(x_i)/\sum f(x_i), \quad (2)$$

[0382] 同样

[0383] $$n_i = X_i/M_i \quad (3)$$

[0384] 本发明的苯乙烯聚合物的溴化分散剂

[0385] 在本发明的实施中，可采用用于溴化芳香族烃的任何已知方法。一般而言，溴化是在不存在光且优选使用元素溴作为溴化剂的情形下进行。在无水条件下使用合适的路易士酸 (Lewis acid) 催化剂诸如卤化铝或卤化铁催化剂进行溴化。为使对脂族碳原子的溴化最少，优选在低于约 25℃的温度下进行反应。在该方法中通常使用诸如二溴甲烷、二溴乙烷、溴氯甲烷、二氯甲烷、二氯乙烷的溴化溶剂。

[0386] 实施例 BR-49 至 BR-80

[0387] 用于实施本发明的优选溴化技术

[0388] 本发明的优选方法包括在催化量的卤化铝催化剂存在下用溴化剂溴化本发明的苯乙烯聚合物分散剂。期望地，本发明的方法中所用的卤化铝催化剂的初始形式是 $AlCl_3$ 或 $AlBr_3$。$AlCl_3$ 期望在适合的稀释剂中制成浆液。或者，可通过氯离子溴离子交换（转卤化反应）使 $AlCl_3$ 反应，产生在液体稀释剂中具有提高的溶解性的混合或部分混合的氯溴三卤化铝。当使用 $AlBr_3$ 时，期望将其预先溶解在溴中。本发明的溴化方法可以以分批、半分批或连续工艺的形式进 行。

[0389] 如之前所述，本发明的优选方法的另外特征可为与向反应器中联合或单独给入的溴化剂和 $AlBr_3$ 接近和同时以溶质形式向反应器中给入本发明的甲苯苯乙烯调聚物分散

剂，所述进料在反应器的液体内容物（通常在进料开始时为液体溶剂尾料，而在进料开始后为粗反应物质）的表面下方且所述进料与初始反应器内容物一起形成至少包含本发明的溴化苯乙烯聚合物分散剂、$AlBr_3$和溶剂的粗反应物质。粗反应物质还可包含未反应溴化剂。在所有情况下均可能存在的另一类杂质是 N- 溴胺，怀疑其产生不期望的色体和热不稳定性溴。这些 N- 溴胺将从胺组分或怀疑在本发明的苯乙烯聚合物分散剂中存在的杂质形成。其可能来源于链转移聚合促进剂 TMEDA。

[0390] 选择用于本发明苯乙烯聚合物分散剂的进料的溶剂优选与进料开始前预先装入反应器中的溶剂相同。

[0391] 本发明的苯乙烯聚合物分散剂和反应器预先装入物中所用的溶剂可选自任何以下示例性溶剂：二氯甲烷、二溴甲烷、溴氯甲烷、溴三氯甲烷、氯仿、1,2- 二溴乙烷、1,1- 二溴乙烷、1- 溴 -2- 氯乙烷、1,2- 二氯乙烷、1,1,2- 三溴乙烷、1,1,2,2- 四溴乙烷、1,2- 二溴丙烷、1- 溴 -3- 氯丙烷、1- 溴丁烷、2- 溴丁烷、2- 溴 -2- 甲基丙烷、1- 溴戊烷、1,5- 二溴戊烷、1- 溴 -2- 甲基丁烷、1- 溴己烷、1- 溴庚烷、溴环己烷及其液态异构体、同系物或类似物以及前述任两种或两种以上的混合物。优选的溶剂为二氯甲烷、二溴甲烷和 1,2- 二氯己烷。溴氯甲烷为尤其优选的溶剂。

[0392] 无论所选择的溶剂为何，重要的是确保相对不含水。如本领域中所认可的，溴化期间反应系统中的水将影响卤化铝催化剂的催化活性。一般而言，最好溶剂含有少于约 50ppm（重量 / 重量）的水。就水而言，所有反应物应是干燥的。溴化剂（例如溴）应不含多于约 30ppm 水。本发明的甲苯苯乙烯调聚物分散剂还应足够干燥以使得不向溴化反应中引入有害量的水。

[0393] 本发明的甲苯苯乙烯调聚物分散剂的进料中溶剂的量为至少使得能够形成自由流动、低粘度的溶液的量。在本发明的甲苯苯乙烯调聚物分散剂是流体的情况下，可考虑使用本发明甲苯苯乙烯调聚物分散剂的无溶剂进料。然而，已发现优选使用溶剂，因为其有助于稀释本发明的甲苯苯乙烯调聚物分散剂以 使得可在反应物质中进行高效溴化。一般而言，当溶剂为溴氯甲烷时，本发明的甲苯苯乙烯调聚物分散剂进料的约 60 至约 80wt％将是溶剂。溶剂的优选量是约 65 至约 75wt％。已经证明在溴化溶剂中使用不引起或催化不可接受量的杂质形成的固体吸收剂（诸如酸性氧化铝）来处理本发明甲苯苯乙烯调聚物分散剂的溶液以在溴化前去除极性物质是有利的。所述处理使在高达 320℃的温度下的热 HBr 稳定性增强。不引起或催化不可接受量的杂质形成的其他适合吸收剂可在市场上获得。认为诸如酸性形式的 Amberlyst®或 Amberlyte®树脂 (Rohm & Haas Company)、酸性形式的 Dowex®树脂 (The Dow Chemical Company) 等的材料适合用作用于该处理步骤的吸收剂。还认为高表面硅胶、中性和碱性形式的氧化铝及某些酸性沸石也适合用于该处理步骤。

[0394] 在反应物和催化剂进料之前预先向反应器中装入的溶剂的量将提供足够质量以提供足够热沉 (heat sink) 以分散溴化反应的热和副产物 HBr 的溶解热以便使在接近上述进料的地方“热冲击”或温度增加最小。为此，优选搅拌粗反应器内容物 / 粗反应物质以促进热和物质在其中均匀。使用来自先前操作的已经 HBr 饱和的尾料减少初始对于反应器冷却系统的需要并因此在一些商业结构中优选。

[0395] $AlBr_3$可以作为例如溴中的溶质与溴化剂进料分开给入，不过该分开进料方案并不优选。方法简易性要求溴化剂为溴且 $AlBr_3$和溴作为单一进料给入。$AlBr_3$容易溶解在

溴中。所给入 $AlBr_3$ 的量（无论是单独或与溴进料组合）是使用以下方程计算足以提供每摩尔所给入的溴约 0.3 至约 1 摩尔％ $AlBr_3$ 的催化量：

[0396] 摩尔％ $AlBr_3$ = ($AlBr_3$ 的重量 /266.7 ÷ 溴的重量 /159.81) × 100。

[0397] 所给入溴的量是假定一些少量的溴随副产物 HBr 一起从顶部损失的情况下实现所寻求的所要溴化程度所需的量。因此，举例而言，当期望获得约 73.4 至约 74.5wt％的溴含量时，相对于每摩尔所存在的苯基给入约 3.5 至约 3.8 摩尔溴。甲苯苯乙烯调聚物分散剂 (I) 中所存在的苯基的摩尔数

[0398] (I) $C_6H_5CH_2CH_2-[(C_6H_5)CHCH_2-]n_{平均}\ CH_2C_6H_5$

[0399] 由以下给出：

[0400] 苯基摩尔数 / 甲苯苯乙烯调聚物摩尔数 = $2+n_{平均} = 2+[(M_n-196.29)/104.15]$。

[0401] 或者且更方便地，可基于以下方程简化溴装填量：

[0402] a) $wt\ Br = wt\%\ Br \cdot wt\ SSPD_{溴化}$

[0403] b) $wt\ SSPD_{溴化} \approx wt\ SSPD_{未溴化} /(1-wt\%\ Br)$

[0404] 应注意：在 b) 中，近似是忽略不归因于质子经溴取代所致的少量物质的结果。

[0405] 因此，

[0406] c) $wt\ Br \approx wt\%\ Br \cdot [wt\ SSPD_{未溴化} /(1-wt\%\ Br)]$

[0407] 和

[0408] d) 溴摩尔数 = 2 • wtBr/159.81

[0409] e) 溴摩尔数 ≈ 2 • wt％ Br*[wt $SSPD_{未溴化}$ /(1-wt％ Br)]/159.81

[0410] 优选给入尽可能接近仅获得所期望的溴重量百分比所需的溴的量。如果给入过量溴，则这些过量中的至少一些将留在粗反应物质中且将不得不在下游后处理步骤中去除。

[0411] 无论在粗反应物质中存在过量溴的原因为何，均可使用本领域中认可的去除该过量溴的常规技术，例如使用还原剂（例如亚硫酸钠）来使溴转变为水溶性溴化物盐。然而，已观测到使用这些还原剂容易在一些下游后处理步骤中助长乳液和 / 或碎片的形成。该乳液或碎片层导致分离困难和方法无效。

[0412] 本发明的甲苯苯乙烯调聚物分散剂、溴化剂和 $AlBr_3$ 进料应给入至反应器内容物 / 反应物质表面下方并彼此接近。本发明的原则是本发明的甲苯苯乙烯调聚物分散剂的溴化应快速进行。本发明溴化的反应速率由于反应动力学而非常快。因此，在本发明的方法中，速率决定因素是物质转移的速率。因此，设计使用紧接的进料以使得反应物和催化剂彼此接近。确保快速溴化的另一因素是在溶液中与溴一起给入 $AlBr_3$。认为溴将 $AlBr_3$ 预处理为活性催化剂状态使得在首次给入时催化剂即具有活性。一种确保紧接进料的技术是规定使进入反应器内容物 / 反应物质的进料管保持在一起以便其并行相邻或直接喷流方向 (impinging direction) 上排放。

[0413] 使进料排放至反应器内容物 / 粗反应物质液体水平面下方由于其确保热量从进料区耗散而是有益的。应在商业上可能的程度上避免在进料区存在“热点”。另外，搅拌反应器内容物 / 粗反应物质也有助于热分散。

[0414] 预先装填至反应器中的溶剂的量应为实现热耗散功能而不加重方法高于 所需材料处理花费负担所必需的量。

[0415] 单个进料的进料速率应考虑反应器规模和设计、必须处理的热和可用于帮助热控

制的冷却、可用进料装置和安全处理 HBr 副产物气体的能力而尽可能地高。可能的进料速率越高，方法越高效。

[0416] 共同进料期间，反应器内容物 / 粗反应物质应保持在约 -20℃至约 5℃范围内，且优选在约 -10℃至约 0℃范围内的温度下直至基本上全部均发生了溴化。向反应器进料方便地在约环境温度下进行。为获得上文提及的反应器内容物 / 粗反应物质温度，反应器应具备足够冷却。实施时，温度应接近进料区测量。

[0417] 溴化期间反应器中的压力不是关键的，通常为超大气压力。然而，非常高的压力由于设备要求和安全性问题而不优选。可允许自生压力。

[0418] 反应物和催化剂进料之后，可允许反应物质经历静置时间以确保溴化停止。当溴化为约 74wt％溴时，实施时可允许使温度升温至约 7℃以帮助促进所给入的溴尽可能地消耗和反应完。这在操作者决定在初始水性淬灭过程中放弃使用基于亚硫酸盐或硫代硫酸盐的溴还原剂时特别需要的，以便避免任何乳液和碎片层难题。可完全放弃静置并将反应器内容物转移至含水合肼的洗涤溶液中。不同于亚硫酸盐和硫代硫酸盐溴还原剂，使用水合肼不伴随乳液和厚碎片层。

[0419] 在进料完成和静置时间（如果存在）过后，自反应器移除粗反应物质并在水中淬灭。如先前所提及，如果粗反应物质或换言之在溴化下游处理的任何有机相含有未反应溴，则可以通过使用还原剂将溴转化为水溶性溴化物来降低或消除该溴含量。但同样，使用这些还原剂（尤其亚硫酸盐）会导致乳液形成，并会产生在亨特溶液色度值测试中具有较高 ΔE 值的产物。因此，建议不使用亚硫酸氢盐或亚硫酸盐或任何其他基于硫的溴还原剂。

[0420] 淬灭方便地在环境温度下进行且一般而言除残余 HBr 的溶解热外不需要加热以实现相分离。因为会存在溴和其他活性溴化物质，因此优选使对混合物的加热最小化和限制暴露于可见光。这在一定程度上有助于确保低的热不稳定性溴含量。在本发明的更优选的实施方式中，将水合肼添加至淬灭洗涤水中来即刻处理未反应溴。肼甚至可减弱其他活性溴物质（如果存在）的活性。

[0421] 水淬灭不像 $AlBr_3$ 的钝化一样有静置时间，且溴的还原几乎在将粗反应物 质给入淬灭水或淬灭还原剂溶液中时瞬间发生。淬灭一旦完成，形成两个确定的相，水相和有机相。有机相含有溶剂和本发明的溴化苯乙烯聚合物分散剂，并将需要进一步处理。

[0422] 在完成水淬灭和相分离以及任何额外溴去除步骤（水萃取或蒸馏）后，本发明的优选特征是用碱性硼氢化钠溶液洗涤有机相。硼氢化物和其硼烷副产物起作用使可利用的活性溴物质（包括可利用的未反应溴化剂，例如溴（如果使用则应仍存在））以及由未反应溴化剂形成的任何可利用的衍生物（例如次溴酸盐和 / 或次溴酸）以及任何可利用的 N- 溴胺转化，以便使溴和活性溴物质还原为溴化物，且在 N- 溴化物的情况下使此物质还原为溴化钠和游离胺。在溴化聚苯乙烯的制备中使用硼氢化钠来还原溴是已知的。然而，本发明的优选方法的一个新的特征在于使用硼氢化钠的碱性溶液来降低伴随溴化甲苯苯乙烯调聚物分散剂的 N- 溴胺衍生的色体的量。因此，对于本发明的方法，硼氢化钠具有第一功能，即降低所存在 N- 溴胺的量，和第二功能，即降低任何所存在溴的量。因此，在量上，所用硼氢化钠的量是行使两种功能必需的量。如在此段落中所用，结合活性溴物质、未反应溴化剂、由未反应溴化剂形成的衍生物和 N- 溴胺使用的术语“可利用的”表示指定物质在致使其不能简单地通过与硼氢化钠溶液接触而去除的程度上未夹杂在固体中。

[0423] 当使用碱性硼氢化钠水溶液来处理有机相时，形成水相。硼氢化钠溶液的 pH 值为使得在所形成水相与有机相接触的整个期间中该所形成水相的 pH 值在约 10 至约 14 之间的 pH 值。

[0424] 处理溶液的优选硼氢化钠含量以该处理溶液的总重量计在约 0.05wt％至约 1.0wt％硼氢化钠的范围内。

[0425] 碱性硼氢化钠步骤的一个重要特征在于在处理期间在一个大气压下维持高于约 45℃，优选在约 54℃至约 62℃范围内的温度。实验证明，室温并不使在较高温度下获得的 N- 溴胺衍生的色体和热不稳定性溴大量减少。然而，如果在酸性水合肼淬灭后采用硼氢化钠，则可采用室温硼氢化物处理。在使用水合肼的情况下，可放弃如通过 DE、YI 和热色度稳定性所测量的具有少量产物品质损失的硼氢化物处理。可仅使用室温碱性洗涤 (5％ NaOH 足够)。仍从产物稳定性观点，硼氢化物处理是更优选的实施方式。

[0426] 处理温度保持至少获得处理益处所需的时间量，通常至少约 30 分钟被认为是更加足够的。实施者可根据其适当需要选择较少时间量或较高时间量。一般而言，实验证实，有机相和水相混合物 (在处理期间，进行混合) 在约 45℃至 50℃下明显开始变稀。推测所存在的 N- 溴化物和任何 N- 硫化物和 / 或 N- 氧化物物质为四元的 (quaternary)，且因此为带电物质或至少为高度极性物质。这些物质与充分混合的有机相和碱性水相的稠化有关。这在用于混合的搅拌器驱动器上拉丝增多可观察到。在高于 45℃和更接近 54℃的温度下，该稠化消除且驱动器上的拉丝减少。在低于 45 的温度下，发生稠化且有时观察到不完全相分离。当一旦达到较高温度，稠化现象即会消除，且相分离几乎瞬间发生，尤其在使用超过 54℃的温度时。

[0427] 使用上述碱性硼氢化钠水溶液处理或洗涤可在水淬灭步骤和相分离之后的任何时间使用以及对下游后处理顺序中的任何回收的有机相使用。

[0428] 优选避免在硼氢化钠处理之前对有机相进行实质加热。因此，在硼氢化钠处理之前温度优选低于 35℃。

[0429] 在最终洗涤后，将有机相与水相分离并给入至热水 (即约 90℃至约 100℃) 中以晾干所存在的溶剂并在水相中产生固体。温度保持通过由使水保持在回流温度实现。该晾干技术在制备溴化聚苯乙烯树脂的现有技术中是熟知的。

[0430] 一旦溶剂被晾干，通过常规的方法，例如过滤等方法，将固体从水中分离。随后通过常规的干燥技术干燥分离的固体，再次记录固体的 Tg。该干燥固体是本发明的成品组合物。

[0431] 处理低 Tg 聚合物时可能有用的另一个方法是将有机相 (共沸干燥以防止腐蚀问题后) 送至刮膜式蒸发器、降膜式蒸发器、连续汽提锅或脱挥发挤出机，在该处溶剂可快速去除且所得粘型熔体可易于处理并然后成粒或小丸化。

[0432] 不论是借助于沉淀还是借助于刮膜式蒸发器、降膜式蒸发器、连续汽提锅或脱挥发挤出机进行脱挥发作用，优选均通过活化的酸性氧化铝过滤共沸干燥的溶液。已经发现，每 100 重量份所溶解 (所含) 溴化甲苯苯乙烯调聚物使用约 1-5 重量份氧化铝足以去除造成热色度稳定性减低的杂质。

[0433] 对本发明的实施中所使用的溴化步骤和处理步骤的变化形式的一般性说明描述于下文中并在表 9 中概述。对实施例中形成的产生进行的分析的概述阐 述于表 10 中。在

表 11 中，表示包括较大规模溴化的热色度数据的结果。报道于表 10 和 11 中的 GPC 数据是使用光散射 GPC 方法 1 得出。在表 12 中，报道从 100 加仑玻璃反应器获得但使用 $AlCl_3$ 作为初始装填的溴化催化剂并在淬灭洗涤中采用水合肼进行溴化的 STSTD 的溴化的分析结果。在表 13 中，报道从 2 加仑 316 不锈钢反应器获得的 STSTD 的溴化的分析结果，这些 STSTD 使用 $AlCl_3$ 作为初始装填的溴化催化剂并在淬灭洗涤中采用水合肼进行溴化。在表 14 中，报道从 2 加仑 316 不锈钢反应器并在 STSTD 形成期间使用叔丁醇钾作为共催化剂获得的 STSTD 的溴化的分析结果。这些 STSTD 使用 $AlCl_3$ 作为初始装填的溴化催化剂并在淬灭洗涤中采用水合肼进行溴化。报道在表 12-14 中的 GPC 数据使用光散射 GPC 方法 2 得出。

[0434] 溴化的准备

[0435] 通过共沸干燥或通过用活化酸性氧化铝 (EMD Chemicals，氧化铝，70-230 筛目，管柱层析级）干燥来制备无水溴氯甲烷 (BCM，卡式水分分析仪指示 5-30ppm 水分）。干燥所有进料管线、进料槽和玻璃器具（适当地，在 130℃下烘箱干燥最少 2 小时）并在用于溴化反应之前隔夜净化。在设定和操作溴化反应器过程中将所有玻璃器具、进料管线和进料槽保持在 N_2 氛围下。

[0436] 称量制备 0.25 摩尔％（使用式 [$AlBr_3$ 摩尔数 /Br_2 摩尔数]*100％＝ 0.25 摩尔％ $AlBr_3$ 计算）活性催化剂溶液所需的量的 $AlBr_3$ 催化剂（市售），然后转移至氮气净化手套箱中的烘箱干燥试剂瓶中。活性催化剂意指催化剂的量高于会因溴本身或溴化反应中的任何其他工艺流中的水分而钝化的任何额外量。将溴 (5-10ppm 水分含量）泵入含有 $AlBr_3$ 的试剂瓶中并随后用经 PTFE 涂布的磁性搅拌棒搅拌 30 分钟以确保催化剂均质溶解。随后将溴溶液中的 0.25 摩尔％ $AlBr_3$ 转移至置于大容量实验室天平上的刻度进料容器中。

[0437] 将所用阴离子型链转移苯乙烯调聚物分散剂溶解在无水 (5-10ppm 水分）BCM 中以制备 25-wt％溶液。随后将溶液装入刻度进料容器中。在 0℃至 -10℃下通过单独的蠕动泵经 1/8”(3.2mm)O.D. 进料管线将溴中的 0.25 摩尔％ $AlBr_3$ 和 BCM 溶液中的 25wt％ ACTST 联合给料至无水 BCM 的充分搅拌的新鲜或再循环尾料中。不断监测相对进料速率，以使得所给入两种试剂的比率在亲电 子溴化反应过程中保持恒定或近似恒定。

[0438] 溴化设备构建

[0439] 将 5L 的带有油套的烧瓶（溴化反应器）装备有顶置式玻璃搅拌器轴、PTFE 搅拌搅棒、水冷冷凝器、热套管、氮气进口以及底部放泄阀。经硫酸钙水分捕获器排出反应器至充分搅拌的苛性洗涤器以吸收副产物 HBr 和夹杂的 Br_2。另外，该反应器配备有三个进口管线：1) 用于初始将 BCM 给料至反应器中的 1/4”(6.4mm)O.D.PTFE BCM 进料管线（该 BCM 可为新鲜的或来自之前的运行的 BCM 再循环尾料）；2)1/8”(3.2mm)O.D. 基质 /BCM 的表面下的进料管线；和 3)1/8”(3.2mm)O.D.Br_2/$AlBr_3$ 表面下的进料管线。紧固 $AlBr_3$/Br_2 和 ACTST/BCM 进料线，使得这两个进口管线在紧密的接近状态下排放其内容物，从而产生局部高的试剂浓度。将溴化反应器用铝箔完全覆盖以阻挡光线，并将所述反应在黑暗的通风橱中进行。

[0440] 将溴化反应器置于具有 3/8”(9.5mm)O.D.PTFE 放泄管线的 6 升水淬灭容器上方，该放泄管线连接溴化反应器的底部放泄阀与淬灭容器以直接转移溴化反应器的内容物。淬灭容器带有油套，且装备有顶置式搅拌机构，热套管，其带有隔板 (baffled) 以用于有机相和水相的均匀混合。该淬灭容器具有氮气进口，并净化至碱洗涤器中。淬灭容器具有底部放泄阀使得可以将釜的内容物转移至中间 5L 储存容器中。

[0441] 中间储存容器带有管道以将其内容物转移至洗涤锅。洗涤锅是装备有顶置式搅拌器、热电偶和底部放泄阀的 6L 的带有油套和隔板的反应器。

[0442] 产物分离的构建提供含水容器，在含水容器中产物浆液进料于其中，并伴随同时共沸除去 BCM。使沉淀物通过烘箱以便干燥。

[0443] 实施例 BR-49

[0444] 溴化 TSTD1，其中用硼氢化钠处理未反应溴

[0445] 向上述的 5L 溴化反应器中装入 3000g 无水 BCM(23ppm 水分，卡氏水分分析仪)。将 BCM 在黑暗中冷却至 -2℃，并将预先制备的含有 330g 蒸馏 SSPD1 混合物 (M_w= 698) 和 1000g 无水 BCM 的 25wt％溶液给入干燥 2000mL N_2 覆盖刻度量瓶中，该量瓶配备有安置以将量瓶的全部内容物通过于蠕动计量泵转移至溴化反应器中的 1/8”(3.2mm)O.D.PTFE 进料管线。通过蠕动泵将预先制备的于溴 (1795.9g) 中的 $AlBr_3$(0.25mol％) 转移至 1.5 升刻度量瓶中。将该进料容器维持在 N_2氛围下并配备安置以便通过于蠕动计量泵转移所要量的溴溶液至溴化反应器中的 1/8”(3.2mm)O.D.PTFE 进料管线。

[0446] 上述两种试剂以预定的相对速率共同给入，使得在 180 分钟内装入该两种进料的全部内容物并同时完成，平均滞留时间为 90 分钟。在整个操作中提供充足的冷却，使得反应温度保持为接近 -2℃。在完成进料时，允许对反应物进行另外的 15 分钟的搅拌，并逐渐加热到 7℃以消耗未反应的溴。经所述底部放泄阀和 3/8”(9.5mm)O.D.PTFE 转移管线将反应混合物转移 (重力) 至 6L 淬灭容器中。

[0447] 淬灭容器预先装入了 1000mL 自来水 (25℃) 并以 400rpm 搅拌以确保有机相和水相的充分混合。所述淬灭是放热的，可观察到 10℃的温度上升。将搅拌降至 20rpm，并允许有机相沉降。浅黄色溴 /HBr 水相逐渐分离形成顶层。将下部有机相转移至含有 1000mL 1wt％ $NaBH_4$和 10％ NaOH 水溶液的 5L 储存容器中。

[0448] 然后将该两相系统转移至 6L 的洗涤锅中并回流 (62℃)30 分钟。中断搅拌并从反应器分离底部有机层。将有机层返回至完全排空的锅中并用 1000mL 自来水洗涤直至观察到 pH 为 10。

[0449] 将接近无色的有机溶液给入至含有新鲜水且釜温度为 95℃的充分搅拌的 10 升容器中。固体产物在 BCM 共沸蒸馏时分离并从沉淀器去除。通过真空过滤将产物收集在 3 升粗糙玻璃烧结玻璃过滤漏斗上。洗涤产物两次 (2×1000mL) 并留在漏斗上干燥。然后在烘箱中在氮气净化下在 105℃下干燥白色滤饼 (2400g)36 小时。然后将其在减压下进一步干燥 (4 小时，105℃，30in.Hg 真空)，产生 1200g 白色产物，其分析概述在表 10 中。

[0450] 实施例 BR-50

[0451] 溴化 TSTD1，其中用亚硫酸钠处理未反应溴

[0452] 使用实施例 BR-49 的步骤，例外的是在转移至含有 1wt％ $NaBH_4$和 10％ NaOH 水溶液的中间储存容器中之前通过添加 10％亚硫酸氢钠溶液至淬灭容器中来滴定未反应溴。所有后续步骤如同 BR-9。然后在烘箱中在氮气净化下在 105℃下干燥白色滤饼 (2400g)36 小时。然后将其在减压下进一步干燥 (4 小时，105℃，30in.Hg 真空)，产生 1200g 白色产物，其分析概述在表 10 中。

[0453] 实施例 BR-51

[0454] 溴化 TSTD1，其中用硼氢化钠处理未反应溴，并随后用酸性氧化铝处理

[0455] 使用实施例 BR-49 的步骤，例外的是以恒定的相对速率将 1334g SSPD1(M_w = 698，PD = 1.29) 于无水 BCM 中的 25wt％溶液和 1682.9g 于溴中的 0.25 摩尔％ $AlBr_3$共同给入 3000g BCM 的尾料中，以使得反应器中平均滞留时间是 90 分钟。

[0456] 后溴化处理步骤如同 BR-9，例外的是之后共沸干燥产物混合物，直至釜温度在 1 个大气压下达到 69℃。然后将混合物与 60 克活性酸性氧化铝 (EMD Chemicals，氧化铝，70-230 筛目，管柱层析级）一起搅拌 1 小时，在该时期内使其冷却至约 45℃。随后真空过滤产物混合物以去除氧化铝。用 1 份 200ml 无水 BCM 清洗氧化铝。合并滤液和清洗液并给入至沉淀容器中。产物从 96℃水中沉淀并同时去除有机溶剂。如同 BR-9 通过过滤收集产物。然后在烘箱中在氮气净化下在 105℃下干燥所得白色滤饼 (2250g)36 小时。然后将其在减压下进一步干燥 (4 小时，105℃，30in.Hg 真空），产生 1125g 白色产物，其分析概述在表 10 中。

[0457] 实施例 BR-52

[0458] 溴化 TSTD7，其中用硼氢化钠处理未反应溴

[0459] 使用实施例 BR-49 的步骤，例外的是以恒定的相对速率将 1334g SSPD7(Mw = 706，PD = 1.29) 于无水 BCM 中的 25wt％溶液和 1795.9g 于溴中的 0.25 摩尔％ $AlBr_3$共同给入 3000g BCM 的尾料中，以使得反应器中平均滞留时间是 90 分钟。后溴化步骤如同 BR-9。然后在烘箱中在氮气净化下在 105℃下干燥该步骤产生的白色滤饼 (2400g)36 小时。然后将其在减压下进一步干燥 (4 小时，105℃，30in.Hg 真空），产生 1202g 白色产物，其分析概述在表 10 中。

[0460] 实施例 BR-53

[0461] 溴化 TSTD8，其中用硼氢化钠处理未反应溴

[0462] 使用实施例 BR-49 的步骤，例外的是以恒定的相对速率将 1334g SSPD8(M_w = 706，PD = 1.29) 于无水 BCM 中的 25wt％溶液和 1795.9g 于溴中的 0.25 摩尔％ $AlBr_3$共同给入 3000g BCM 的尾料中，以使得反应器中平均滞留时间是 90 分钟。后溴化步骤如同 BR-9。然后在烘箱中在氮气净化下在 105℃下干燥该步骤产生的白色滤饼 (2400g)36 小时。然后将其在减压下进一步干燥 (4 小时，105℃，30in.Hg 真空），产生 1210g 白色产物，其分析概述在表 10 中。

[0463] 实施例 BR-54

[0464] 溴化经酸性氧化铝处理的 TSTD6，其中使用硼氢化钠

[0465] 使用实施例 BR-49 的步骤，例外的是将 SSPD6(M_w = 706，PD = 1.29) 于无水 BCM 中的 25wt％溶液首先用 100 克活化酸性氧化铝 (EMD Chemicals，氧化铝，70-230 筛目，管柱层析级）处理 1 小时。随后重力过滤基质进料宜去除氧化铝。以恒定的相对进料速率将 1256g 份经氧化铝处理的 25wt％溶液与 1693.4g 于溴中的 0.25 摩尔％ $AlBr_3$共同给入 3000g BCM 的尾料中，以使得反应器中的平均滞留时间是 90 分钟。

[0466] 后溴化处理步骤如同 BR-9，例外的是在洗涤 / 处理步骤之后共沸干燥产物混合物，直至釜温度在 1 个大气压下达到 69℃。然后将混合物与 60 克活化酸性氧化铝 (EMD Chemicals，氧化铝，70-230 筛目，管柱层析级）一起搅拌 1 小时，在该时期内使其冷却至约 45℃。然后真空过滤产物混合物以去除氧化铝。用 1 份 200mL 无水 BCM 清洗氧化铝。合并滤液与清洗液并给入至沉淀容器中。

[0467] 产物从 96℃水中沉淀并同时去除有机溶剂。如同 BR-9 通过过滤收集产物。然后在烘箱中在氮气净化下在 105℃下干燥该步骤产生的白色滤饼 (2260g)36 小时。然后将其在减压下进一步干燥 (4 小时,105℃,30in.Hg 真空),产生 1130g 白色产物,其分析概述在表 10 中。

[0468] 实施例 BR-15 证明以半分批模式利用较短的反应时间进行溴化的优势。实施例 BR-15-A 部分和 BR-15-B 部分证明通过使用诸如酸性氧化铝的固体吸 收剂去除极性物质的优势。

[0469] 实施例 BR-55

[0470] 溴化 TSTD6,其中用硼氢化钠处理未反应溴

[0471] 使用溴化实施例 BR-49 的步骤,例外的是以恒定的相对速率将 880g SSPD6(M_w = 697,PD = 1.29) 于无水 BCM 中的 25wt% 溶液和 1186.5g 于溴中的 0.25 摩尔% $AlBr_3$共同给入 2000g BCM 的尾料中,以使得反应器中平均滞留时间是 60 分钟。排放反应器至淬灭釜,水洗反应混合物并然后转移至含有 1250g 于 10% NaOH 水溶液中的 1wt% $NaBH_4$的中间储存容器中。

[0472] 然后向溴化反应器中再装入 2000g BCM 尾料。然后再向 2000g BCM 尾料中共同给入 880g SSPD6(M_w = 697, PD = 1.28) 于无水 BCM 中的 25wt% 溶液和 1186.5g 于溴中的 0.25 摩尔% $AlBr_3$。再进行一次该第二共同进料,以使得反应器中的平均滞留时间为 60 分钟。然后将第二反应混合物转移至淬灭容器中,洗涤并然后与中间储存容器中的第一反应混合物合并。将合并的产物混合物逐份给入 $NaBH_4$处理反应器中,同时共沸蒸馏 BCM(62℃) 直至全部内容物安全容纳于 6000ml 反应器中。冷却反应混合物至 55℃并分离各相。然后将有机产物相返回至洗涤容器中并用 1000ml 新鲜水洗涤。分离各相,然后共沸干燥有机产物相并直至釜温度达到 69℃。

[0473] 实施例 BR-55-A 部分

[0474] 产物沉淀,不进行进一步处理

[0475] 如同 BR-49 沉淀约一半的产物混合物。然后在烘箱中在氮气净化下在 105℃下干燥该步骤的白色滤饼 (1600g)36 小时。然后将其在减压下进一步干燥 (4 小时,105℃,30in.Hg 真空),产生 820g 白色产物,其分析概述在表 10 中。

[0476] 实施例 BR-55-B 部分

[0477] 产物沉淀,随后用酸性氧化铝处理

[0478] 如同 BR-49 沉淀另一半的产物混合物,例外的是在沉淀之前,将混合物 与 40 克活性酸性氧化铝 (EMD Chemicals,氧化铝,70-230 筛目,管柱层析级) 一起搅拌 3 小时,在该时期内冷却至约 25℃。然后真空过滤产物混合物以去除氧化铝。用 1 份 200mL 无水 BCM 清洗氧化铝。合并滤液与清洗液并给入至沉淀容器中。然后在烘箱中在氮气净化下在 105℃下干燥该步骤产生的白色滤饼 (1550g)36 小时。然后将其在减压下进一步干燥 (4 小时,105℃,30in.Hg 真空),产生 770g 白色产物,其分析概述在表 10 中。

[0479] 实施例 BR-56

[0480] 使用 $AlCl_3$溴化 TSTD6,其中预先混合 TSTD/BCM/ 溴,然后用硼氢化钠后处理未反应溴

[0481] 使用实施例 BR-49 的步骤,例外的是将 1333g SSPD6(M_w = 697, PD = 1.29) 于无

水 BCM 中的 25wt％溶液与 1823g 溴共同给入含有 2.28g(0.017 摩尔)$AlCl_3$的 3000g BCM 尾料中。通过单独泵如与溴化反应器连接的经乙二醇冷却 (-5℃) 的夹套静态混合器中预先混合进料 SSPD6/BCM 进料和不含催化剂的溴。排放反应器内容物至淬灭釜中，水洗反应混合物并然后转移至含有 1000g 于 10％ NaOH 水溶液中的 1wt％ $NaBH_4$的中间储存容器中。后反应处理如同 BR-9。该步骤产生的 1215g 白色固体的分析结果报道于表 10 中。

[0482] 实施例 BR-57

[0483] 使用 $AlBr_3$大规模溴化实验室制备的 TSTD，其中用硼氢化钠处理未反应溴

[0484] 在 50L 玻璃反应器中进行溴化，该反应器配备有液体夹套和用胡伯 (Hubber) 系统进行温度控制、搅拌器、冷却至 -7℃的回流顶置冷凝器、通过两个单独半英寸外径 Teflon® 管线连接至洗涤器的气体释放口、来自贮留槽的 BCM 进料管线和来自溴储存槽的溴进料管线。

[0485] 向反应器装入 30kg BCM 并冷却至 -3℃。SSPD 进料制备为于 BCM 中的 25wt％溶液的 14.8kg 溶液。M_w＝ 702 且 PD ＝ 1.3 的实验室制备基质的该 SSPD 复合物使用再循环甲苯和再循环 TMEDA 以 12L 规模制备。操作类似于实施例 6-A 部分，然后使用两次催化剂负载以补充低效混合。将该溶液与 18.7kg 于溴中的 0.25wt％ $AlBr_3$共同给入。溶液通过末端接近 (小于 50mm) 反应混合物表面下方的 Teflon®管线共同给入。于 BCM 中的 25wt％ SSPD 溶液和溴溶液是在 130 分钟时间内同时给入 (质量比率与其各自的质量成比例)，注意确保该两种进料的连续和恒定速率添加以使这些进料一起完成。溴化氢形成并在约 1 小时后开始剧烈析出。向具有气体洗涤塔的 22L 烧瓶中装入 16kg 水。使用洗涤器截留通过两条 Teflon®管线从回流冷凝器上的出口排出的所形成 HBr。添加结束时，使反应混合物升温至 7℃，并然后在 7℃下维持 30 分钟，然后进行淬灭和处理。

[0486] 溴化反应的处理在 100L 玻璃夹套反应器中进行。向其中装入 20kg 水，通过保持夹套温度为 1℃使水和经淬灭有机相保持冷却 (约 5℃)。通过真空差进行转移。将淬灭容器置于约 300mmHg 的真空下。溴化反应混合物的转移通过从溴化反应器底部引出进入淬灭反应器顶部空间的 3/8”Teflon®管线进行。在 30-40 分钟添加期中淬灭反应器的温度增加至约 15℃。用 8kg BCM 清洗溴化反应器和转移管线，将其送至淬灭反应器，在该处其与溴化的 SSPD 溶液混合。搅拌约 15 分钟后，使混合物沉降 5 分钟，此后各相容易分离。

[0487] 底部相含有产物和游离溴。将其从反应器收集至 3 个已预先装有 3.33Kg 于 10％ NaOH 水溶液中的 1％ $NaBH_4$的 5 加仑玻璃瓶中。由于在大玻璃瓶的材料构成中存在可萃取物，因此 BCM 溶液与大玻璃瓶的接触时间应保持最少。在产物溶液中通过 NMR 分析观测到产物受可萃取物的污染可忽略至无污染。填充各大玻璃瓶时，手动对其强烈搅拌以通过用 $NaBH_4$还原 Br_2及其活性衍生物使溴化反应混合物脱色。然后收集淬灭容器中的上部水相并用亚硫酸钠溶液处理以还原残余溴，之后处置或回收用于溴化物值。另外用 4kg 水洗涤淬灭反应器，并送至供处置。随后将该 3 个产物溶液 / 硼氢化物大玻璃瓶的内容物返回至反应器，并再用 10Kg 水稀释含水部分以降低碱性浓度防止玻璃腐蚀。检查硼氢阴离子 (BH_4^-) 的存在后，通过将内部反应温度设定为 70℃将反应器内容物加热回流 1 小时，不过温度最高达到 62℃。随后将其冷却至 25℃并留置静置隔夜 (但仅需要数分钟)。对于全部 3 个操作再重复该过程两次。

[0488] 三个操作产生 58kg 溶液，各获得 22wt％溴化 SSPD(BR-17)。合并这些批次进行

分离，然后在93℃下经2小时的时间将11kg溶液给入17kg水中。 这需要16个单独沉淀批次。将产物给入沉淀容器中的同时，从塔顶蒸馏BCM，产物在容器中形成精细水浆液。冷却后，通过离心产物，并在烘箱中在氮气净化下在105℃下干燥36小时，然后在真空下在105℃下干燥6小时。16个沉淀批次的干燥掺合复合物产生37.2Kg物质，其分析结果报道于表11中。

[0489] 实施例BR-58

[0490] 使用$AlCl_3$溴化STSTD8，其中用肼处理未反应溴

[0491] 使用溴化实施例BR-49的步骤，例外的是将1333g TSTD8(M_w＝720，PD＝1.30)于BCM(34ppm水分)中的25wt％溶液与1823g溴共同给入含有4.06g(0.030摩尔)$AlCl_3$的3000g BCM尾料中。以恒定的相对进料速率进行进料以使得进料需要180分钟。进料完成时，在0±3℃下搅拌反应混合物15分钟，然后将反应器内容物排放至含有1000g 0.5wt％水合肼溶液的经搅拌淬灭釜中。

[0492] 由此洗涤经淬灭的反应混合物，然后使其快速沉降。然后将底部有机层转移至含有1000g新鲜水的洗涤反应器中。在环境温度下搅拌混合物15分钟，然后静置沉降。然后将乳状有机相转移至两个单独中间储存容器中(各容器中转移)1/2产物相)。第一容器含有500g 5-wt％氢氧化钠，第二容器含有500g 5-wt％氢氧化钠和另外6克硼氢化钠。

[0493] 实施例BR-58-A部分

[0494] 碱性洗涤处理步骤

[0495] 将第一容器的内容物转移至有挡板洗涤反应器中，并在30℃下搅拌30分钟。在该时期期间，有机相丧失其乳状外观，变为浅色并透明。中断混合并分离各相。将有机产物相和水相分离，从产物相去除任何碎片层(通常极少，按体积计少于有机相的0.05％)，然后用500g新鲜水洗涤。将接近无色的有机溶液给入至含有新鲜水且釜温度为95℃的充分搅拌的10升容器中。固体产物在BCM共沸蒸馏时分离并从沉淀器去除。通过真空过滤将产物收集在3升粗糙玻璃烧结玻璃过滤漏斗上。洗涤产物两次(2×1000ml)并留在漏斗上干燥。然后在烘箱中在氮气净化下在105℃下干燥白色滤饼(1200g)36小时。然后将其在减压下进一步干燥(4小时，105℃，30in.Hg真空)，产生605g白色产物，其分析概述在表12中。

[0496] 实施例BR-58-B部分

[0497] 碱性洗涤处理步骤

[0498] 将第一容器的内容物转移至有挡板洗涤反应器中，并在62℃下搅拌30分钟。在该时期期间，有机相丧失其乳状外观，变为浅色并透明。中断混合并分离各相。将有机产物相和水相分离，从产物相去除任何碎片层(通常极少，按体积计少于有机相的0.05％)，然后用500g新鲜水洗涤。将接近无色的有机溶液给入至含有新鲜水且釜温度为95℃的充分搅拌的10升容器中。固体产物在BCM共沸蒸馏时分离并从沉淀器去除。通过真空过滤将产物收集在3升粗糙玻璃烧结玻璃过滤漏斗上。洗涤产物两次(2×1000ml)并留在漏斗上干燥。然后在烘箱中在氮气净化下在105℃下干燥白色滤饼(1200g)36小时。然后将其在减压下进一步干燥(4小时，105℃，30in.Hg真空)，产生605g白色产物，其分析概述在表12中。

[0499] 实施例BR-59

[0500] 使用 $AlCl_3$ 溴化 STSTD8，其中用肼处理未反应溴

[0501] 使用溴化实施例 BR-49 的步骤，例外的是将 1333g TSTD8(M_w = 720，PD = 1.30) 于 BCM(34ppm 水分) 中的 25wt％溶液与 1823g 溴共同给入含有 4.06g(0.030 摩尔) $AlCl_3$ 的 3000g BCM 尾料中。以恒定的相对进料速率进行进料以使得进料需要 180 分钟。进料完成时，在 0±3℃下搅拌反应混合物 15 分钟，然后将反应器内容物排放至含有 1000g 0.5wt％水合肼溶液的经搅拌淬灭釜中。如同 BR-58 洗涤反应混合物并进一步细分、处理、分离和干燥。两个部分 -A 部分和 B 部分的分析结果报道在表 12 中。

[0502] 实施例 BR-60

[0503] 使用 $AlCl_3$ 溴化 TSTD9，其中用肼处理未反应溴

[0504] 使用溴化实施例 BR-49 的步骤，例外的是将 1333g TSTD9(M_w = 762， PD = 1.29) 于 BCM(27ppm 水分) 中的 25wt％溶液与 1823g 溴共同给入含有 3.96g(0.030 摩尔) $AlCl_3$ 的 3000g BCM 尾料中。以恒定的相对进料速率进行进料以使得进料需要 180 分钟。进料完成时，在 0±3℃下搅拌反应混合物 15 分钟，然后将反应器内容物排放至含有 1000g 0.5wt％水合肼溶液的经搅拌淬灭釜中。如同 BR-58 洗涤反应混合物并进一步细分、处理、分离和干燥。两个部分 -A 部分和 B 部分的分析结果报道在表 12 中。

[0505] 实施例 BR-61

[0506] 使用 $AlCl_3$ 溴化 STSTD9，其中用肼处理未反应溴

[0507] 使用溴化实施例 BR-49 的步骤，例外的是将 1333g TSTD9(M_w = 762，PD = 1.29) 于 BCM(27ppm 水分) 中的 25wt％溶液与 1823g 溴共同给入含有 3.96g(0.030 摩尔) $AlCl_3$ 的 3000g BCM 尾料中。以不平衡可变化的相对进料速率进行进料以使得 TSTD 进料需要 180 分钟而溴进料需要 192 分钟。进料完成时，在 0±3℃下搅拌反应混合物 15 分钟，然后将反应器内容物排放至含有 1000g 0.5wt％水合肼溶液的经搅拌淬灭釜中。如同 BR-58 洗涤反应混合物并进一步细分、处理、分离和干燥。两个部分 -A 部分和 B 部分的分析结果报道在表 12 中。

[0508] 实施例 BR-62

[0509] 使用 $AlCl_3$ 溴化 STSTD9，其中用肼处理未反应溴

[0510] 使用溴化实施例 BR-49 的步骤，例外的是将 1333g TSTD9(M_w = 762，PD = 1.29) 于 BCM(27ppm 水分) 中的 25wt％溶液与 1823g 溴共同给入含有 3.96g(0.030 摩尔) $AlCl_3$ 的 3000g BCM 尾料中。以恒定的相对进料速率进行进料以使得进料需要 180 分钟。进料完成时，在 0±3℃下搅拌反应混合物 15 分钟，然后将反应器内容物排放至含有 1000g 0.5wt％水合肼溶液的经搅拌淬灭釜中。如同 BR-58-B 部分洗涤反应混合物并用碱性和硼氢化钠进一步处理、分离和干燥。产生 1207 克产物。产物的分析结果报道在表 12 中。

[0511] 实施例 BR-63

[0512] 使用 $AlCl_3$ 溴化 STSTD9，其中用肼处理未反应溴

[0513] 使用溴化实施例 BR-49 的步骤，例外的是将 1333g TSTD9(M_w = 762，PD = 1.29) 于 BCM(27ppm 水分) 中的 25wt％溶液与 1823g 溴共同给入含有 3.96g(0.030 摩尔) $AlCl_3$ 的 3000g BCM 尾料中。以恒定的相对进料速率进行进料以使得进料需要 180 分钟。进料完成时，在 0±3℃下搅拌反应混合物 15 分钟，然后将反应器内容物排放至含有 1000g 0.5wt％水合肼溶液的经搅拌淬灭釜中。如同 BR-58 洗涤反应混合物并进一步细分、处理、分离和干

燥。两个部分 -A 部分和 B 部分的的分析结果报道在表 12 中。

[0514] 实施例 BR-64

[0515] 使用 $AlCl_3$ 溴化 STSTD29，其中用肼处理未反应溴

[0516] 使用溴化实施例 BR-49 的步骤，例外的是将 1333g TSTD29(M_w = 941，PD = 1.39)于 BCM(18ppm 水分)中的 25wt％溶液与 1823g 溴共同给入含有 3.95g(0.029 摩尔)$AlCl_3$ 的 3000g BCM 尾料中。以恒定的相对进料速率进行进料以使得进料需要 180 分钟。进料完成时，在 0±3℃下搅拌反应混合物 15 分钟，然后将反应器内容物排放至含有 1000g 0.5wt％水合肼溶液的经搅拌淬灭釜中。如同 BR-58 洗涤反应混合物并进一步细分、处理、分离和干燥。两个部分 -A 部分和 B 部分的的分析结果报道在表 13 中。

[0517] 实施例 BR-65

[0518] 使用 $AlCl_3$ 溴化 STSTD30，其中用肼处理未反应溴

[0519] 使用溴化实施例 BR-49 的步骤，例外的是将 1333g TSTD30(M_w = 938，PD = 1.39)于 BCM(22ppm 水分)中的 25wt％溶液与 1823g 溴共同给入含有 3.93g(0.029 摩尔)$AlCl_3$ 的 3000g BCM 尾料中。以恒定的相对进料速率进行进料以使得进料需要 180 分钟。进料完成时，在 0±3℃下搅拌反应混合物 15 分钟，然后将反应器内容物排放至含有 1000g 0.5wt％水合肼溶液的经搅拌淬灭釜中。如同 BR-58 洗涤反应混合物并进一步细分、处理、分离和干燥。两个部分 -A 部分和 B 部分的的分析结果报道在表 13 中。

[0520] 实施例 BR-66

[0521] 使用 $AlCl_3$ 溴化 STSTD35，其中用肼处理未反应溴

[0522] 使用溴化实施例 BR-49 的步骤，例外的是将 1333g TSTD35(M_w = 769，PD = 1.32)于 BCM(24ppm 水分)中的 25wt％溶液与 1823g 溴共同给入含有 3.97g(0.030 摩尔)$AlCl_3$ 的 3000g BCM 尾料中。以恒定的相对进料速率进行进料以使得进料需要 180 分钟。进料完成时，在 0±3℃下搅拌反应混合物 15 分钟，然后将反应器内容物排放至含有 1000g 0.5wt％水合肼溶液的经搅拌淬灭釜中。如同 BR-58 洗涤反应混合物并进一步细分、处理、分离和干燥。两个部分 -A 部分和 B 部分的的分析结果报道在表 13 中。

[0523] 实施例 BR-67

[0524] 使用 $AlCl_3$ 溴化 STSTD35，其中用肼处理未反应溴

[0525] 使用溴化实施例 BR-49 的步骤，例外的是将 1333g TSTD35(M_w = 769，PD = 1.32)于 BCM(24ppm 水分)中的 25wt％溶液与 1823g 溴共同给入含有 3.97g(0.030 摩尔)$AlCl_3$ 的 3000g BCM 尾料中。以恒定的相对进料速率进行进料以使得进料需要 180 分钟。进料完成时，在 0±3℃下搅拌反应混合物 15 分钟，然后将反应器内容物排放至含有 1000g 0.5wt％水合肼溶液的经搅拌淬灭釜中。如同 BR-58 洗涤反应混合物并进一步细分、处理、分离和干燥。两个部分 -A 部分和 B 部分的的分析结果报道在表 13 中。

[0526] 实施例 BR-68

[0527] 使用 $AlCl_3$ 溴化 STSTD32，其中用肼处理未反应溴

[0528] 使用溴化实施例 BR-48 的步骤，例外的是将 1333g TSTD32(M_w = 772，PD = 1.32)于 BCM(67ppm 水分)中的 25wt％溶液与 1823g 溴共同给入含有 4.30g(0.032 摩尔)$AlCl_3$ 的 3000g BCM 尾料中。以恒定的相对进料速率进行进料以使得进料需要 180 分钟。进料完成时，在 0±3℃下搅拌反应混合物 15 分钟，然后将反应器内容物排放至含有 1000g 0.5wt％

水合肼溶液的经搅拌淬灭釜中。如同 BR-58 洗涤反应混合物并进一步细分、处理、分离和干燥。两个部分 -A 部分和 B 部分的的分析结果报道在表 13 中。

[0529] 实施例 BR-69

[0530] 使用 $AlCl_3$ 溴化 STSTD33，其中用肼处理未反应溴

[0531] 使用溴化实施例 BR-49 的步骤，例外的是将 1333g TSTD33(M_w = 769，PD = 1.32)于 BCM(58ppm 水分)中的 25wt％溶液与 1823g 溴共同给入含有 4.27g(0.032 摩尔)$AlCl_3$ 的 3000g BCM 尾料中。以恒定的相对进料速率进行进料以使得进料需要 180 分钟。进料完成时，在 0±3℃下搅拌反应混合物 15 分钟，然后将反应器内容物排放至含有 1000g 0.5wt％水合肼溶液的经搅拌淬灭釜中。如同 BR-58 洗涤反应混合物并进一步细分、处理、分离和干燥。两个部分 -A 部分和 B 部分的的分析结果报道在表 13 中。

[0532] 实施例 BR-70

[0533] 使用 $AlCl_3$ 溴化 STSTD38，其中用肼处理未反应溴

[0534] 使用溴化实施例 BR-49 的步骤，例外的是将 1333g TSTD38(M_w = 763，PD = 1.31)于 BCM(21ppm 水分)中的 25wt％溶液与 1823g 溴共同给入含有 3.94g(0.029 摩尔)$AlCl_3$ 的 3000g BCM 尾料中。以恒定的相对进料速率进行进料以使得进料需要 180 分钟。进料完成时，在 0±3℃下搅拌反应混合物 15 分钟，然后将反应器内容物排放至含有 1000g 0.5wt％水合肼溶液的经搅拌淬灭釜中。如同 BR-58-B 部分洗涤反应混合物并用碱性和硼氢化钠进一步处理、分离和干燥，产生 1207 克产物。产物的分析结果报道在表 13 中。

[0535] 实施例 BR-71

[0536] 使用 $AlCl_3$ 溴化 STSTD36，其中用肼处理未反应溴

[0537] 使用溴化实施例 BR-49 的步骤，例外的是将 1333g TSTD36(M_w = 706，PD = 1.29)于 BCM(33ppm 水分)中的 25wt％溶液与 1823g 溴共同给入含有 4.02g(0.030 摩尔)$AlCl_3$ 的 3000g BCM 尾料中。以恒定的相对进料速率进行进料以使得进料需要 180 分钟。进料完成时，在 0±3℃下搅拌反应混合物 15 分钟，然后将反应器内容物排放至含有 1000g 0.5wt％水合肼溶液的经搅拌淬灭釜中。如同 BR-58 洗涤反应混合物并进一步细分、处理、分离和干燥。两 个部分 -A 部分和 B 部分的的分析结果报道在表 13 中。

[0538] 实施例 BR-72

[0539] 使用 $AlCl_3$ 溴化 STSTD37，其中用肼处理未反应溴

[0540] 使用溴化实施例 BR-49 的步骤，例外的是将 1333g TSTD37(M_w = 686，PD = 1.29)于 BCM(33ppm 水分)中的 25wt％溶液与 1823g 溴共同给入含有 4.02g(0.030 摩尔)$AlCl_3$ 的 3000g BCM 尾料中。以恒定的相对进料速率进行进料以使得进料需要 180 分钟。进料完成时，在 0±3℃下搅拌反应混合物 15 分钟，然后将反应器内容物排放至含有 1000g 0.5wt％水合肼溶液的经搅拌淬灭釜中。如同 BR-58 洗涤反应混合物并进一步细分、处理、分离和干燥。两个部分 -A 部分和 B 部分的的分析结果报道在表 13 中。

[0541] 实施例 BR-73

[0542] 使用 $AlCl_3$ 溴化 STSTD39，形成 74Br-wt％产物，其中用肼处理未反应溴

[0543] 使用溴化实施例 BR-49 的步骤，例外的是将 1333g TSTD39(M_w = 903，PD = 1.38)于 BCM(36ppm 水分)中的 25wt％溶液与 1796g 溴共同给入含有 4.06g(0.030 摩尔)$AlCl_3$ 的 3000g BCM 尾料中。以恒定的相对进料速率进行进料以使得进料需要 180 分钟。进料完成

时，在 0±3℃下搅拌反应混合物 15 分钟，然后将反应器内容物排放至含有 1000g 0.5wt％水合肼溶液的经搅拌淬灭釜中。如同 BR-58 洗涤反应混合物并进一步细分、处理、分离和干燥。两个部分 -A 部分和 B 部分的的分析结果报道在表 14 中。

[0544] 实施例 BR-74

[0545] 使用 $AlCl_3$ 溴化 STSTD39，形成 73Br-wt％产物，其中用肼处理未反应溴

[0546] 使用溴化实施例 BR-49 的步骤，例外的是将 1333g TSTD39(M_w = 903，PD = 1.38)于 BCM(36ppm 水分）中的 25wt％溶液与 1726g 溴共同给入含有 4.06g(0.030 摩尔)$AlCl_3$ 的 3000g BCM 尾料中。以恒定的相对进料速率进行进料以使得进料需要 180 分钟。进料完成时，在 0±3℃下搅拌反应混合物 15 分钟，然后将反应器内容物排放至含有 1000g 0.5wt％水合肼溶液的经搅拌淬 灭釜中。如同 BR-58 洗涤反应混合物并进一步细分、处理、分离和干燥。两个部分 -A 部分和 B 部分的的分析结果报道在表 14 中。

[0547] 实施例 BR-75

[0548] 使用 $AlCl_3$ 溴化 STSTD40，其中用肼处理未反应溴

[0549] 使用溴化实施例 BR-49 的步骤，例外的是将 1333g TSTD40(M_w = 823，PD = 1.34)于 BCM(25ppm 水分）中的 25wt％溶液与 1823g 溴共同给入含有 3.96g(0.030 摩尔)$AlCl_3$ 的 3000g BCM 尾料中。以恒定的相对进料速率进行进料以使得进料需要 180 分钟。进料完成时，在 0±3℃下搅拌反应混合物 15 分钟，然后将反应器内容物排放至含有 1000g 0.5wt％水合肼溶液的经搅拌淬灭釜中。如同 BR-58-B 部分洗涤反应混合物并用碱性和硼氢化钠进一步处理、分离和干燥，产生 1207 克产物。产物的分析结果报道在表 14 中。

[0550] 实施例 BR-76

[0551] 使用 $AlCl_3$ 溴化 STSTD41，其中用肼处理未反应溴

[0552] 使用溴化实施例 BR-49 的步骤，例外的是将 1333g TSTD41(M_w = 776，PD = 1.28)于 BCM(20ppm 水分）中的 25wt％溶液与 1823g 溴共同给入含有 3.96g(0.030 摩尔)$AlCl_3$ 的 3000g BCM 尾料中。以恒定的相对进料速率进行进料以使得进料需要 180 分钟。进料完成时，在 0±3℃下搅拌反应混合物 15 分钟，然后将反应器内容物排放至含有 1000g 0.5wt％水合肼溶液的经搅拌淬灭釜中。如同 BR-58-B 部分洗涤反应混合物并用碱性和硼氢化钠进一步处理、分离和干燥，产生 1207 克产物。产物的分析结果报道在表 14 中。

[0553] 实施例 BR-77

[0554] 使用 $AlCl_3$ 溴化 STSTD42，其中用肼处理未反应溴

[0555] 使用溴化实施例 BR-49 的步骤，例外的是将 1333g TSTD42(M_w = 794，PD = 1.31)于 BCM(36ppm 水分）中的 25wt％溶液与 1823g 溴共同给入含有 4.02g(0.030 摩尔)$AlCl_3$ 的 3000g BCM 尾料中。以恒定的相对进料速率进行进料以使得进料需要 180 分钟。进料完成时，在 0±3℃下搅拌反应混合物 15 分钟，然后将反应器内容物排放至含有 1000g 0.5wt％水合肼溶液的经搅拌淬灭釜中。如同 BR-58 洗涤反应混合物并进一步细分、处理、分离和干燥。两个部分 -A 部分和 B 部分的的分析结果报道在表 14 中。

[0556] 实施例 BR-78

[0557] 使用 $AlCl_3$ 溴化 STSTD43，其中用肼处理未反应溴

[0558] 使用溴化实施例 BR-49 的步骤，例外的是将 1333g TSTD43(M_w = 713，PD = 1.26)于 BCM(46ppm 水分）中的 25wt％溶液与 1823g 溴共同给入含有 4.02g(0.030 摩尔)$AlCl_3$ 的

3000g BCM 尾料中。以恒定的相对进料速率进行进料以使得进料需要 180 分钟。进料完成时，在 0±3℃下搅拌反应混合物 15 分钟，然后将反应器内容物排放至含有 1000g 0.5wt％水合肼溶液的经搅拌淬灭釜中。如同 BR-58-B 部分洗涤反应混合物并用碱性和硼氢化钠进一步处理、分离和干燥，产生 1207 克产物。产物的分析结果报道在表 14 中。

[0559] 实施例 BR-79

[0560] 使用 $AlCl_3$ 溴化 STSTD44，其中用肼处理未反应溴

[0561] 使用溴化实施例 BR-49 的步骤，例外的是将 1333g TSTD44(M_w = 882，PD = 1.35)于 BCM(26ppm 水分）中的 25wt％溶液与 1823g 溴共同给入含有 3.98g(0.030 摩尔)$AlCl_3$ 的 3000g BCM 尾料中。以恒定的相对进料速率进行进料以使得进料需要 180 分钟。进料完成时，在 0±3℃下搅拌反应混合物 15 分钟，然后将反应器内容物排放至含有 1000g 0.5wt％水合肼溶液的经搅拌淬灭釜中。如同 BR-58-B 部分洗涤反应混合物并用碱性和硼氢化钠进一步处理、分离和干燥，产生 1207 克产物。产物的分析结果报道在表 14 中。

[0562]

表 9

溴化实施例	BR-49	BR-50	BR-51	BR-52	BR-53	BR-54	BR-55a	BR-55b
苯乙烯调聚物实施例	STSTD 1	STSTD 1	STSTD 1	STSTD 7	STSTD 8	STSTD 8	STSTD 6	STSTD 6
M_w	692	692	692	707	706	706	697	2373
PD	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.28	
苯乙烯聚合物(g)	333	333	312	333	333	314	440	
水分(ppm)	23	23	23	10	20	10	19	
BCM 中的 wt%	25	25	25	25	25	25	25	
溴化前进料的处理	无	无	无	无	无	酸性 Al_2O_3	无	
于溴中的 0.25 wt% $AlBr_3$ (g)	1796	1796	1683	1796	1796	1693	2373	
BCM 尾料	3000	3000	3000	3000	3000	3000	4000	
平均反应温度(℃)	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-3	
进料期间的反应温度范围(℃)	-6 至-2	-6 至-2	-6 至-2	-6 至-2	-6 至-2	-6 至-2	-6 至-2	
最终反应温度(℃)	7	7	7	7	7	7	7	
过量 Br_2 还原剂	$NaBH_4$	亚硫酸钠	$NaBH_4$	$NaBH_4$	$NaBH_4$	$NaBH_4$	$NaBH_4$	
洗涤后的额外处理	无	无	酸性 Al_2O_3	无	无	无	无	酸性 Al_2O_3

[0563]

溴化苯乙烯聚合物的质量	1200	1200	1125	1202	1210	1130	820	770

表 10

溴化实施例		BR-49	BR-50	BR-51	BR-52	BR-53	BR-54	BR-55a	BR-55b	BR-56
苯乙烯调聚物实施例		STSTD 1	STSTD 1	STSTD 1	STSTD 7	STSTD 8	STSTD 8	STSTD 6	STSTD 6	无
残余 BCM (ppm)		54	7	37	<10	<20	<100	<100	<100	<100
Wt% Br XRF		74.1	74.0	73.4	73.9	73.6	73.5	74.3	74.3	74.0
DSC 测得的 Tg (℃)		116.2	115.8	111.3	118.3	117.9	122.4	117.8	118.5	121.8
TGA (℃)	1% 重量损失	323	321	325	317	325	326	321	330	316
	5% 重量损失	359	353	357	355	356	359	357	360	355
	10%重量损失	372	367	368	368	367	371	368	373	367
	50%重量损失	408	404	405	402	401	407	406	408	404
热 HBr 300℃ (ppm)		160	82	85	115	85	<50	55	111	342
热 HBr 300℃ (ppm)		无	无	无	无	无	186	853	无	

[0564]

GPC	M_n	2290	2390	2440	2380	2470	2420	2610	2610	2610	2240
	M_w	2980	3020	3050	3090	3080	3140	3325	3325	3325	2910
	M_z	3860	3900	3820	4190	3880	4170	4565	4565	4565	3738
	PD	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.27	1.27	1.27	1.30
ASTM 1925	L	96.3	95.82	96.06	96.23	96.30	96.18	96.30	96.35	96.35	95.84
	a	-0.05	-0.30	-0.41	-0.34	-0.40	-0.38	-0.37	-0.38	-0.38	-0.93
	b	0.54	2.3	1.6	1.82	1.72	1.91	1.63	1.49	1.49	3.58
	YI	3.32	4.06	2.68	3.12	2.89	3.26	2.75	2.47	2.47	5.97
亨特溶液色度	L	100.1	99.94	100.4	100.2	100.6	99.75	100.17	100.5	100.5	96.16
	a	-1.05	-0.17	0.04	-0.09	-0.07	-0.06	-0.02	0.02	0.02	-1.4
	b	0.54	2.3	0.06	0.70	0.40	0.75	0.52	0.05	0.05	4.74
	ΔE	0.6	4.06	0.21	0.73	0.36	0.97	0.56	0.02	0.02	5.16

[0565] 表 11

[0566]

BR-57		
残余 BCM (ppm)		<10
残余 H_2O (ppm)		<50
XRF wt%溴		73.8
T_g(℃) (DSC)		119.9
TGA 5%重量损失(℃)		356
热 HBr-FP 300℃ (ppm)		117
GPC 数据	M_n	2290
	M_w	3020
	M_z	4020
	PD	1.3
	L	95.98
	a	-0.56
	b	2.86
	YI	4.9
亨特溶液色度数据	L	99.9
	a	-0.59
	b	2.06
	ΔE	3.18
热色度稳定性	250℃ 15 分钟	14.50
	250℃ 15 分钟	28.9

[0567]

表 12

溴化实施例	BR-58	BR-59	BR-60	BR-61	BR-62	BR-63
苯乙烯调聚物实施例	STSTD 8	STSTD 8	STSTD 9	STSTD 9	STSTD 9	STSTD 9
基质 M_w	720	720	762	762	762	762
% Br (nmr)	74	74	74	74	74	74
M_w	2765	2709	2741	2754	2747	2762
M_n	2001	1975	2056	2062	2067	2068
M_z	4243	4129	3826	3850	3803	3857
PD	1.382	1.372	1.334	1.335	1.329	1.336
T_g(℃) (DSC)	119.61	120.72	123.88	122.17	121.64	122.25
A 部分 (无 $NaBH_4$)						
TGA 5%重量损失(℃)	356.45	359.16	360.82	359.8	无	359.61
T HBr 300℃ (ppm)	71	77	81	58	无	<50
固体色度 YI	4.41	4.05	3.75	5.38	无	4.23
溶液色度 ΔE	1.81	3.26	1.93	3.38	无	2.02
T 色度 250℃，15 分钟	7.1	5.41	6.3	8.9	无	6.17
T 色度 300℃，20 分钟	18.7	18.48	15.3	20.7	无	13.99
B 部分 ($NaBH_4$ 处理)						
TGA 5%重量损失(℃)	357.18	358.98	359.73	361.27	360.27	360.07
T HBr 300℃ (ppm)	103	<50	<50	52	50	<50
固体色度 YI	3.25	2.72	2.44	4.21	3.54	2.96
溶液色度 ΔE	1.1	2.65	0.66	1.88	0.52	0.66
T 色度 250℃，15 分钟	6.62	3.24	5.23	7.01	4.84	3.96
T 色度 300℃，20 分钟	15.86	16.73	14.68	12.17	15.59	12.9

[0568]

表 13

溴化实施例	BR-64	BR-65	BR-66	BR-67	BR-68	BR-69	BR-70	BR-71	BR-72
苯乙烯调聚物实施例	STSTD 29	STSTD 30	STSTD 35	STSTD 35	STSTD 32	STSTD 33	STSTD 38	STSTD 36	STSTD 37
基质 M_w	941	938	769	769	772	769	767	706	686
M_w	3519	3490	2854	2854	2843	2830	2835	2590	2586
M_n	2480	2399	2082	2083	2094	2016	2102	1980	1927
M_z	5020	5088	4141	4164	4020	4485	3977	3584	3902
PD	1.42	1.455	1.371	1.370	1.358	1.403	1.349	1.308	1.342
T_g(℃) (DSC)	138.27	131.81	122.11	121.66	123.72	126.71	123.05	117.86	116.55
A 部分 (无 $NaBH_4$)									
TGA 5%重量损失(℃)	362.57	363.43	359.44	359.14	359.48	361.79	358.47	356.31	358.99
T HBr 300℃ (ppm)	<50	<50	59	<50	87	103	77	70	?
固体色度 YI	5.19	4.74	3.51	4.55	5.21	4.77	4.86	6.48	6.11
溶液色度 ΔE	3.16	1.14	1.92	3.24	3.27	2.97	3.12	4.39	2.01
T 色度 250℃，15 分钟	10.74	10.39	6.75	7.73	7.5	7.23	7.91	12.92	11.86
T 色度 300℃，20 分钟	20.7	23.32	20.58	21.66	18.9	17.62	20.98	28.17	25.89
B 部分 ($NaBH_4$ 处理)									
TGA 5%重量损失 (℃)	362.06	360.68	360.05	359.24	432.5	359.96	357.19	355.99	357.88
T HBr 300℃ (ppm)	<50	75	<50	110	97	96	<50	<50	
固体色度 YI	3.83	3.36	2.97	3.70	4.07	2.94	3.38	4.12	4.00
溶液色度 ΔE	1.34	2.62	1.33	1.61	1.31	1.09	1.36	2.09	1.26
T 色度 250℃，15 分钟	9.53	8.27	4.74	6.32	6.29	5.96	6.8	9.4	9.64
T 色度 300℃，20 分钟	22.25	22.57	20.03	18.87	19.98	20.9	23.47	24.27	28.1

[0569]

表 14

溴化实施例	BR-73	BR-74	BR-75	BR-76	BR-77	BR-78	BR-79
苯乙烯调聚物实施例	STSTD 39	STSTD 39	STSTD 40	STSTD 41	STSTD 42	STSTD 43	STSTD 44
基质 M_w	903	903	824	776	794	713	882
M_w	3468	3401	3050	2782	2906	2653	3291
M_n	2422	2374	2219	2129	2187	2109	2373
M_z	5283	5192	4340	3817	3940	3425	4663
PD	1.432	1.432	1.4	1.307	1.328	1.26	1.4
T_g(℃) (DSC)	130.63	123.19	125.63	122.33	129.21	122.95	132.49
A 部分 (无 $NaBH_4$)							
TGA 5%重量损失(℃)	365.15	359.36	无	无	367.76	无	无
T HBr 300℃ (ppm)	<50	<50	无	无	<50	无	无
固体色度 YI	3.47	3.27	无	无	3.62	无	无
溶液色度 ΔE	1.17	1.03	无	无	1.24	无	无
T 色度 250℃，15 分钟	3.87	3.24	无	无	4.89	无	无
T 色度 300℃，15 分钟	9.56	8.61	无	无	16.44	无	无
B 部分 ($NaBH_4$处理)							
TGA 5%重量损失(℃)	363.31	359.83	359.57	366.34	365.22	361.31	361.1
T HBr 300℃ (ppm)	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
固体色度 YI	3.15	2.56	2.82	3.3	3.06	2.83	2.66
溶液色度 ΔE	0.74	0.38	0.17	0.86	0.48	0.31	0.38
T 色度 250℃，15 分钟	2.99	2.42	2.52	8.8	3.75	3.4	6.12
T 色度 300℃，15 分钟	7.9	8.58	11.72	11.34	10.2	14.29	17.36

[0570] 可由本发明的溴化阻燃剂获得的应用和特性

[0571] 如上所证明，本发明的溴化苯乙烯聚合物分散剂（本文中经常称为“本发明的溴

化阻燃剂”）的特征尤其在于为广谱的阻燃剂。这表示所述阻燃剂可有效用于多种不同类型的聚合物中，包括各种热塑性聚合物。另外，认为本发明的溴化阻燃剂在热固性聚合物（例如用于印刷线路板和印刷电路板的环氧树脂）以及天然和合成弹性体（包括热塑性聚氨酯弹性体（TPU））等中有效。

[0572] 可使用本发明的溴化阻燃剂的示例性聚合物包括：交联以及其他方式形成的烯烃聚合物，例如乙烯、丙烯和丁烯均聚物；两种或两种以上的此类烯烃单体的共聚物以及一种或多种此类烯烃单体和其他可共聚合单体的共聚物，例如，乙烯／丙烯共聚物、乙烯／丙烯酸乙酯共聚物以及乙烯／丙烯共聚物、乙烯／丙烯酸酯共聚物及乙烯／乙酸乙烯酯共聚物；烯属不饱和单体的聚合物，例如聚苯乙烯，如高耐冲击聚苯乙烯，以及苯乙烯共聚物；聚氨酯；聚酰胺；聚酰亚胺；聚碳酸酯；聚醚；丙烯酸树脂；聚酯，尤其是聚（对苯二甲酸乙二酯）和聚（对苯二甲酸丁二酯）；聚氯乙烯；热固性树脂，例如环氧树脂；弹性体，例如丁二烯／苯乙烯共聚物以及丁二烯／丙烯腈共聚物；丙烯腈、丁二烯和苯乙烯的三聚物；天然橡胶；丁基橡胶以及聚硅氧烷。适当地，所述聚合物可以通过化学方式或通过辐射交联。本发明的溴化阻燃剂还可以用于织物应用，例如胶乳基背涂层中。

[0573] 用于配制品（formulation）中的本发明的溴化阻燃剂的量将是获得所寻求的阻燃性所需的量。一般而言，所述配制品和所得产品可以包含约 1 至约 30wt％，优选约 5 至约 25wt％的本发明的溴化阻燃剂。与另外量的基质聚合物或粘合剂掺合的含有本发明的溴化阻燃剂的聚合物的母料通常含有甚至更高浓度的阻燃剂，例如高达 95wt％或更高。

[0574] 本发明的溴化阻燃剂适合与锑基协效剂（如 Sb_2O_3）组合使用。该使用通常用于大部分（如果不是全部）使用芳香族溴阻燃剂的阻燃剂应用中。一般而言，本发明的阻燃剂产物将与锑基协效剂以约 1 ： 1 至 7 ： 1 范围的重量比，优选约 2 ： 1 至约 4 ： 1 范围的重量比联合使用。

[0575] 热塑性配制品中使用的多种常规添加剂中的任何一种均可以以其各自常规的量与本发明的阻燃剂一起使用，所述常规添加剂例如增塑剂、抗氧化剂、 填充剂、颜料、紫外稳定剂等。

[0576] 由含有热塑性聚合物和本发明的溴化阻燃剂的配制品形成的热塑性物品可以通过常规方式，例如通过射出成型、挤出成型、压缩成型等制造。在某些情况下，吹塑成型也可以是适合的。

[0577] 本发明的具体阻燃剂组合物为以下：

[0578] A）含有阻燃量的本发明的溴化阻燃剂的 HIPS 基配制品。所述配制品可主要由 HIPS 组成或其可为 HIPS 的混合物，例如聚亚苯基醚 -HIPS 掺合物。这些是通过将本发明的溴化阻燃剂与 HIPS 或其混合物掺合而形成的阻燃组合物。

[0579] B）含有阻燃量的本发明的溴化阻燃剂的 ABS 基配制品。所述配制品可主要由 ABS 组成或其可为 ABS 的混合物，例如聚碳酸酯 -ABS 掺合物。这些是通过将本发明的溴化阻燃剂与 ABS 或其混合物掺合而形成的阻燃组合物。

[0580] C）含有阻燃量的本发明的溴化阻燃剂的聚烯烃基配制品。所述聚烯烃基配制品包括聚乙烯、聚丙烯、乙烯或丙烯与其他可与其共聚的烯属单体的共聚物。这些是通过将本发明的溴化阻燃剂与烯属均聚物或共聚物形成的阻燃组合物。

[0581] D）含有阻燃量的本发明的溴化阻燃剂的工程热塑性塑料基配制品。这些是通过将

本发明的溴化阻燃剂与工程热塑性聚合物或其混合物掺合而形成的阻燃组合物。

[0582] E) 如 D) 中的配制品，其中所述工程热塑性塑料为热塑性聚酯。这些是通过将本发明的溴化阻燃剂与热塑性聚酯或其混合物掺合而形成的阻燃组合物。

[0583] F) 如 D) 中的配制品，其中所述工程热塑性塑料为热塑性聚酰胺。这些是通过将本发明的溴化阻燃剂与聚酰胺热塑性塑料或其混合物掺合而形成的阻燃组合物。

[0584] G) 如 A)-F) 中任一项的配制品，其中所述阻燃剂的量以所述配制品的总重量计在约 1 至约 95％ wt％的范围内。

[0585] H) 如 A)-F) 中任一项的配制品，其中所述配制品另外包含协同量的阻燃协效剂。

[0586] I) 包含热固性树脂的阻燃热固性树脂组合物，其中所述热固性树脂包含阻燃量的本发明的阻燃剂。

[0587] J) 如 I) 中的组合物，其中所述热固性树脂是酚醛清漆树脂。

[0588] 当将本发明的阻燃剂掺合进例如热塑性树脂的聚合基质中时变得明显的独特有益特性组合通过基质聚合物是高耐冲击聚苯乙烯 (Dow 801®高耐冲击聚苯乙烯树脂) 的一组测试所证明。测试材料、所使用的测试法和这些测试的结果概述在表 15 中。还评价了基质聚合物是高耐冲击聚苯乙烯 (INEOS NOVA 495F 高耐冲击聚苯乙烯树脂) 的其他测试。测试材料、所使用的测试法和所述测试的结果概述在表 16-19 中。

[0589]

表 15

应用实施例	80	81	82	83	84	85	86	87	88
溴化实施例	BR-9	BR-10	BR-11	BR-12	BR-13	BR-14	BR-15a	BR-16	BR-17
苯乙烯聚合物实施例	SSPD1	SSPD1	SSPD1	SSD7	SCSD8	SCSD8	SSPD6	SSPD6	无
Wt%溴 XRF	74.1	74.0	73.4	73.9	73.6	73.5	74.3	74.0	73.8
T_g基质(℃)	116.2	115.8	111.3	118.3	117.9	122.4	118.5	121.8	119.9
配制品									
Dow 801 (HIPS) (wt.%)	82.5	82.5	82.5	82.5	82.5	82.5	82.5	82.5	82.5
Brightsun HB (ATO) (wt.%)	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Br-FR 负载(wt.%)	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5
热									
MFI, 200℃/5kg (g/10min)	11.4	11.6	11.7	11.3	11.2	10.7	11.8	11.6	11.6
HDT, 264 psi (℃)	72.5	72.4	72.4	72.5	71.7	72	72.2	72.6	72.2
Vicat (℃)	100.1	100.0	100.0	100.1	100.1	100.3	100.1	100.2	100.1
冲击性									
Izod 冲击(ft-lb/in)	1.586	1.594	1.552	1.619	1.606	1.607	1.63	1.58	1.63
可燃性									
UL-94, 1/8"评级	V-0	V-0	V-0	V-2	V-2	V-0	V-0	V-0	V-0
t_1+t_2 (秒)	11	9	10	39	30	10	16	16	16
色度									
L*	94.88	95.03	95.52	95.14	94.97	95.28	95.21	94.26	95.21
a*	-0.81	-0.56	-0.66	-0.66	-0.66	-0.63	-0.59	-0.79	-0.59
b*	3.69	3.27	2.85	3.00	3.24	3.00	3.26	5.22	3.26
YI (D1925)	6.15	5.68	4.8	5.12	5.58	5.13	5.68	9.16	5.68

[0590]

[0591]

表 16

应用实施例	89	90	91	92	93	94	95
溴化实施例	如同 BR-58	如同 BR-58	如同 BR-58	Br-60A	Br-60B	Br-61B	Br-62A
淬灭	无胖	无胖	无胖	胖	胖	胖	胖
所用 STSTD	8	8	8	9	9	9	9
STSTD M_w	720	720	720	762	762	762	762
T_g	124.46	124.46	124.46	122.17	122.17	121.64	122.25
TC 250℃	8.46	8.46	8.46	8.9	7.01	4.48	6.17
TC 300℃	20.73	20.73	20.73	20.7	12.17	15.59	13.99
配制品							
Ineos Nova HIPS 495F wt.%	82.5	82.5	82.5	82.5	82.5	82.5	82.5
Br-FR wt.%	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5
Brightsun HB (ATO) wt.%	4	4	4	4	4	4	4
特性							
Vicat ℃	97.1	97.0	97.1	97.1	96.8	97.0	96.8
Izod 冲击 ft-lb/in	1.73	1.66	1.71	1.81	1.73	1.72	1.77
UL-94,1/8" 评级	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
t_1+t_2 秒	11.05	10	14.74	10	8.26	9.09	12.11
MFR, 200℃/5kg g/10min	12.3	13.1	12.7	12.4	12.9	13.1	12.6
光泽度	52.9	61.8	49.9	40.1	45.2	46.7	50.3
L	93.23	93.88	93.31	92.57	92.77	92.76	92.8
a	-0.4	-0.51	-0.5	-0.26	-0.35	-0.37	-0.37
b	4.21	3.63	3.79	4.32	3.86	3.65	3.84
YI (D1925)	7.82	6.54	6.91	8.23	7.22	6.8	7.16

表 17

应用实施例	96	97	98	99	100	101	102
溴化实施例	Br-64A	Br-64B	Br-65A	Br-65A	Br-66B	Br-66B	Br-67B

[0592]

所用 STSTD	29	29	30	30	35	35	35
STSTD M_w	941	941	938	938	769	769	769
T_g	138.27	138.27	131.81	131.81	122.11	122.11	121.66
TC 250℃	10.74	9.53	10.39	8.27	6.75	4.74	6.32
TC 300℃	20.7	22.25	23.32	22.57	20.58	20.3	18.87
配制品							
Ineos Nova HIPS 495F wt.%	82.5	82.5	82.4	82.4	82.5	82.5	82.5
Br-FR wt.%	13.5	13.5	13.6	13.6	13.5	13.5	13.5
Brightsun HB (ATO) wt.%	4	4	4	4	4	4	4
特性							
Vicat ℃	97.7	97.6	97.5	97.4	97.0	97.0	96.9
Izod 冲击 ft-lb/in	1.69	1.68	1.73	1.72	1.71	1.67	1.66
UL-94,1/8" 评级	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
t_1+t_2 秒	10	17	14	10	10	9.9	9
MFR, 200℃/5kg g/10min	11.6	11.6	11.9	11.3	12.7	12.52	12.6
光泽度	45	40.4	45.8	44.3	36.4	41	40.6
L	93.18	93.64	93.56	93.75	92.59	92.70	92.67
a	-0.42	-0.55	-0.50	-0.58	-0.35	-0.38	-0.39
b	4.57	4.19	4.51	4.00	3.50	3.93	3.8
YI (D1925)	8.51	7.61	8.27	7.20	6.52	7.34	7.08

表 18

应用实施例	103	104	105	106	107	108	109
溴化实施例	BR-68A	BR-69A	BR-70A	BR-71A	BR-71B	BR-72A	BR-72B
	32	33	38	36	36	37	37
STSTD M_w	772	769	767	706	706	686	686
T_g	123.72	126.71	123.05	117.82	117.82	116.55	116.55
TC 250℃	7.5	7.23	7.91	12.92	9.4	11.86	9.64
TC 300℃	18.9	17.62	20.98	28.17	24.27	28.1	25.89

[0593]

配制品							
Ineos Nova HIPS 495F wt.%	82.5	82.5	82.5	82.4	82.4	82.5	82.5
Br-FR wt.%	13.5	13.5	13.5	13.6	13.6	13.5	13.5
Brightsun HB (ATO) wt.%	4	4	4	4	4	4	4
特性							
Vicat ℃	97.1	97.1	97.1	96.9	96.7	96.8	96.7
Izod 冲击 ft-lb/in	1.68	1.63	1.62	1.75	1.73	1.71	1.73
UL-94,1/8" 评级	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
t_1+t_2 秒	16	9	10	15	11	15	14
MFR, 200℃/5kg g/10min	12.5	12.4	12.7	12.6	12.5	12.5	12.4
光泽度	38.6	39.5	45.7	44.7	39.1	32.2	37.8
L	91.90	91.90	91.07	93.34	93.65	93.02	93.63
a	-0.33	-0.27	-0.12	-0.54	-0.68	-0.50	-0.64
b	4.08	3.94	4.17	4.89	4.59	4.74	4.37
YI (D1925)	7.74	7.52	8.20	9.00	8.24	8.77	7.87

表 19

应用实施例	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119
溴化实施例	Br-73A	Br-73B	Br-74A	Br-74B	Br-79B	Br-75B	Br-77A	Br-77B	Br-76	Br-78
所用 STSTD	39	39	39	39	44	40	42	42	41	43
STSTD M_w	903	903	903	903	882	824	794	794	776	713
T_g	130.63	130.63	123.19	123.19	132.49	125.63	129.21	129.21	122.33	122.95
TC 250℃	3.87	2.99	3.24	2.42	6.12	2.52	4.89	3.75	8.8	3.4
TC 300℃	9.56	7.9	8.61	8.58	17.36	11.72	16.44	10.2	11.34	14.29
配制品										
Ineos Nova HIPS 495F wt.%	82.4	82.4	82.3	82.3	82.4	82.5	82.5	82.5	82.4	82.5
Br-FR wt.%	13.6	13.6	13.7	13.7	13.6	13.5	13.5	13.5	13.6	13.5
Brightsun HB(ATO) wt.%	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
特性										

Vicat	℃	97.5	97.2	97.1	97.0	97.5	97.3	97.4	97.2	97.3	97.3
Izod 冲击	ft-lb/in	1.60	1.61	1.59	1.62	1.66	1.67	1.69	1.62	1.74	1.76
UL-94,1/8”	评级	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
t_1+t_2	秒	11	12	11	12	9	9	13	11	11	10
MFR, 200℃/5kg	g/10min	12.0	12.1	12.6	12.4	11.8	12.0	12.4	12.5	12.4	12.3
光泽度		60.6	60.3	55.8	65.7	36.4	50.9	63.4	49.3	44.7	50.6
L		93.86	93.96	93.78	93.67	93.77	94.18	91.12	92.24	93.69	93.89
a		-0.33	-0.42	-0.39	-0.41	-0.48	-0.49	-0.05	-0.19	-0.40	-0.52
b		3.17	3.48	3.65	3.37	3.90	3.59	3.83	3.50	4.11	3.69
YI(D1925)		5.83	6.33	6.71	6.16	7.10	6.48	7.57	6.71	7.59	6.65

[0594] 从表 15-19 中概述的结果可见，本发明的溴化阻燃剂如通过 UL-94® 测试步骤所测量导致有效的阻燃性，同时使聚合物树脂的熔体流动性大大地提高，而不损害诸如热变形温度 (HDT) 和 Vicat 效能的热特性。另外，该树脂的模制制品为白色且如通过缺口 Izod 耐

冲击测试所测量具有优良耐冲击性质。

[0595] 本发明的溴化阻燃剂在与各种工程热塑性塑料掺合时也是高效的，该工程热塑性塑料包括热塑性掺合物，诸如聚碳酸酯 /ABS 混合物和聚苯醚 /HIPS 混合物，尤其是热塑性聚酰胺（各种级别的尼龙）和热塑性聚酯（例如 PET、PBT 等）。另外，其高效用作各种聚烯烃均聚物和共聚物中的阻燃剂，尤其在聚丙烯和丙烯共聚物中，包括无规聚丙烯、间规聚丙烯和等规聚丙烯。

[0596] 本发明的溴化阻燃剂的优异效果通过形成三种本发明的阻燃组合物来证明。这些组合物是本发明阻燃剂在以下中的掺合物：

[0597] 可商购获得的热塑性聚酰胺树脂 Zytel 70G43L(DuPont Engineering Polymers)（指出是具有玻璃纤维增强 (43％）的聚酰胺 66 塑胶材料）和 Zytel 101L(DuPont Engineering Polymers)（指出是聚酰胺 66 树脂）的掺合物；或

[0598] 玻璃填充母料和无玻璃样品的掺合物，两种均包含相同可商购获得的聚对苯二甲酸丁二酯树脂 (Crastin 6134；DuPont Engineering Polymers)；或

[0599] 可商购获得的丙烯共聚物 (Pro-fax 7523)，指出是聚丙烯耐冲击共聚物塑料 (LyondellBasell)。

[0600] 将这些掺合物模制成测试件，然后使其经受多种标准测试方法。所使用的材料、其所用的比例和测试结果概述在表 20 中。

[0601] 表 20

[0602]

配制品实施例 #		**120**	**121**	**122**
添加剂		GF*尼龙	GF*PBT	coPP
Zytel 70G43L		66.7		
Zytel 101L		7.6		
45%玻璃填充 Crastin PBT			66.6	
Crastin 6134			17.0	
Profax 7523				63.3
BR-17		19.0	11.0	28.0
Brightsun HB 氧化锑		6.3	5.0	8.0
PTFE Teflon 6C		0.4	0.4	0.3
Irganox 1010				0.1
Irgafos 168				0.1
硬脂酸钙				0.2
测试	单位			

[0603]

UL-94,1/8”	评级	V-0	V-0	不合格(发光**)
	秒	7	7	117
熔体流动指数	g/10 min	45	20	12
HDT	℃	241	190	103
HDT 条件	温度/时间	120℃/小时	120℃/小时	120℃/小时
水分含量	%	0.04	0.01	
光泽度	60°	20	67	51
亨特色度	L	83.5	82.2	96.5
	a	0.3	0.0	-0.3
	b	7.9	7.1	3.2
	YI(D1925)	17.3	15.6	5.7
抗拉强度	psi ×10 ^ 3	21	16	2.3
拉伸模数	psi ×10 ^ 5	14	14	2.8
屈服时的伸长度	%	3.4	2.4	3.1
断裂时的伸长度	%	3.4	2.4	38
挠曲强度	psi ×10 ^ 3	34	26	6.5
挠曲模数	psi ×10 ^ 5	12	12	2.4
Izod 冲击	ft-lb/in	1.76	0.85	0.64
介电强度	V/mil	490	480	690
介电常数		3.9	3.8	2.4
容积电阻率	Ohm*cm	1.1E15	1.9E16	9.0E16

[0604] *GF = 30%玻璃纤维增强，**足以达到 V-2 的燃烧时间，余辉大于 60 秒时不合格。

[0605] 从表 20 中所示的结果可见，本发明的上述工程热塑性掺合物和上述聚丙烯共聚物掺合物具有非常期望的特性组合。

[0606] 还已发现本发明的溴化阻燃剂在热固性树脂，尤其在环氧树脂中有效。实施例 29 描述测试样品的指标并概述了评价所得热固性树脂所获得的测试结果。

[0607] 实施例 123

[0608] 一般而言，将先进树脂 (advanced resin)、固化剂和促进剂的储备溶液均单独制备和储存以有利于实验。含有 15wt% 2- 丁酮 (MEK) 的 85% wt%苯酚环氧酚醛清漆树脂溶液 DEN®438-EK85 从 The Dow Chemical Company 获得。Durite SD-1702 酚醛清漆固化剂从 Hexion Corporation 获得。通过将 50wt% SD-1702 溶解在 50wt% MEK 溶剂中来制备酚醛清漆树脂溶液。

[0609] 将含有约 74wt% Br 的实施例 BR-17 中制备的阻燃剂喷射研磨成 3.01 微 米的平均粒度 (d_{50}= 2.64 微米)。在 8 盎司玻璃广口瓶中通过添加 75.76g 85wt% DEN 438 溶液、75.60g 50wt% SD-1702 溶液和 38.20g 阻燃剂来制备含有 20.0wt% Br 的阻燃剂树脂混合物。添加甲苯 (95g) 至该树脂混合物中，并通过连续混合搅拌同时用热风枪加热广口瓶来获得溶液。添加固化促进剂 2- 苯基咪唑 (0.052g) 并充分混合进树脂溶液中。酚醛清漆树脂和促进剂的比率是约 742 ： 1。在约 162-164℃下添加约 0.5-1mL 该树脂溶液至热固化

板(Thermo-electric company)。将舌状压板沿纵向分成两半,并使用一半压板移动热板上的树脂直至见到变硬,然后用压板的平坦部分举起树脂直至停止形成拉丝。以不再从树脂混合物拉出“拉丝”和环氧树脂变得“不粘”的时刻所测定,胶凝时间是 4 分钟 24 秒。

[0610] 从大卷筒按尺寸切下 11 平方英寸编织玻璃布 (7628 玻璃加 643 涂饰,来自 BGF Industries) 并将织物的顶端和底端钉在木制支撑物 (12 英寸长,1 英寸宽和 1/16 英寸厚) 上。木制支撑物在角上含有孔洞用于将纸夹的一端插入其中以便将织物悬挂在 B 阶烘箱中。将 A 阶或树脂清漆涂在织物的前面和背面。将纸夹展开并插入一个木制支撑物的两个孔洞中。将经树脂饱和的织物悬挂在实验室通风橱中的铝支撑物上并允许滴干约 1 分钟,之后在预热 (至 170℃) 强制通风 Blue M 烘箱 (Lab Safety Supply Inc.,General Signal 的一个部门) 中悬挂 4 分钟。通过减小薄片尺寸至 10 英寸 ×10 英寸去除 B 阶预浸材料的边缘。将该薄片切成四个 5 英寸 ×5 英寸薄片并称重,之后将四层预浸材料堆叠在两层 Pacothane 剥离膜 (Insulectro Corp.) 和两块钢板 (1/8 英寸厚,12 英寸 ×12 英寸正方形尺寸) 之间。在热压机中在 5,000psig 下 1 小时形成层压体。所得层压体为 0.032 英寸厚,含有 44wt%树脂且在压制期间有 3wt%树脂溢出。使用金刚石锯床从该层压体切 5 个 0.5 英寸宽切片,并用砂纸将切片边缘打磨平滑。通过 ASTM D3801-06 使用 Atlas UL-94 燃烧室筛查这些切片的可燃性,得到 V-0 评级,其中对于所有 5 个切片两次点燃的总燃烧时间是 13 秒。

[0611] 分析方法

[0612] 可使用或改进已知分析方法来用于测定本发明的组合物和配制品的特征

[0613] 总溴含量

[0614] 因为本发明的组合物在溶剂例如四氢呋喃 (THF) 中具有好的或至少令人满意的溶解性,所以本发明的组合物的总溴含量的测定容易通过使用常规的 X 射线荧光技术完成。所分析样品是稀释样品,即在 60mL THF 中 0.1g+/-0.05g。XRF 光谱仪可为 Phillips PW1480 光谱仪。使用溴苯于 THF 中的标准化溶液作为校准标准物。本文中所述的总溴值以及实施例中报导的总溴值均基于 XRF 分析方法。

[0615] 亨特溶液色度值测试

[0616] 为测定本发明的阻燃剂组合物的色度属性,再次利用这些组合物能溶解于容易获得的溶剂 (例如氯苯) 中的能力。分析方法要求称量 5g+/-0.1g 组合物样品至 50mL 离心管中。还向管中添加 45g+/-0.1g 氯苯。关闭管并在手动振荡器上震荡 1 小时。1 小时震荡期后,检验溶液的未溶解固体。如果存在浑浊,则在 4000rpm 下离心溶液 10 分钟。如果溶液仍未澄清,则再离心 10 分钟。如果溶液仍保持浑浊,则由于不能精确测量应将其丢弃。然而在大部分情况下会获得澄清溶液,将其送至 HunterLab Color Quest Sphere 光谱色度计中进行测试。使用透射长度为 20mm 的透射池。色度计设定为“ΔE-lab”以 ΔE 形式报道色度并得到“L”、“a”和“b”的色度值。使用亨特 L、a 和 b 量表以 10wt%浓度的于氯苯中的产物相比于氯苯的总色度差 (ΔE) 来测定产物色度。

[0617] 黄色指数亨特色度计

[0618] 对本发明的组合物进行 ASTM D 1925 中描述的分析。

[0619] T_g值

[0620] 通过 TA Instruments DSC 2920 型 DSC 获得 T_g值。在氮气下将样品以 10℃ /min

的速率加热至 400℃。通过记下在玻璃态转变为橡胶态时聚合物的比热的变化来测定 T_g。这为二级吸热转变（需要热来完成转变）。在 DSC 中，转变表现为步骤转变，且无例如在熔融转变中可能见到的峰。参见 The Elements of Polymer Science and Engineering, An introductory Text for Engineers and Chemist, Alfred Rudin, Academic Press, Orlando FL, 1982, 第 403 页。

[0621] 热重分析

[0622] 还采用热重分析 (TGA) 来测试本发明的阻燃组合物的热行为。通过使用 TA Instruments Thermogravimetric Analyzer 得到 TGA 值。在 Pt 盘上在 50-60mL/min 的氮气流的存在下以 10℃ /min 将各样品从 25℃加热至 600℃。

[0623] 热稳定性测试（热不稳定性的溴测试

[0624] 该测定步骤基本上如美国专利第 5,637,650 号所述。在该测试的实施中，每个试样重复进行两次。将 2.00g+/0.01g 样品置于新的干净的 20mm×150mm 测试管中。通过氯丁橡胶塞子和 Viton®氟橡胶配管，使测试管连接于氮吹扫净化管线，其中来自于测试管的出口气体连续穿过三个 250mL 侧壁过滤瓶中的表面下的气体分散玻璃料，每个过滤烧瓶含有 200mL 0.1N 的 NaOH 和 5 滴酚酞。在 0.5SCFH 的恒定氮气净化下，测试管在熔融盐浴 (51.3% KNO_3/48.7% $NaNO_3$) 中在 300℃下加热 15 分钟，然后在环境温度放置 5 分钟。然后用干净的干燥测试管代替含有试样的测试管，在将空的测试管置于 300℃盐浴的情况下，另外再用氮气吹扫净化该装置 10 分钟。测试管、配管和气体分散管都用去离子水洗涤，并将清洗液定量地与在三个收集烧瓶中的溶液合并。用 1 ： 1HNO3 酸化合并的溶液，并用 0.01N $AgNO_3$、使用自动电位滴定计 (Metrohm 670、716、736 或等同物）进行滴定。根据以下方程以 ppm 计算结果为：

[0625] HBr ＝（直至终点的 $AgNO_3$ 毫升数）•（$AgNO_3$ 的当量浓度）•(80912)/（试样重量）。

[0626] 在氮存在下彻底干燥配管，然后进行下次分析。每天在第一个试样前，测试三个空的干净的测试管作为空白以确保系统中没有残留的卤化氢。

[0627] 本发明的溴化汽提甲苯苯乙烯调聚物分散剂的 GPC 分子量 - 方法 1

[0628] 通过凝胶渗透层析 (GPC) 使用由 Viscotek Corporation 制造的集成检测器 GPC 系统获得 M_w、M_n、M_z 和 PD 值。该系统包括组合泵和自动取样器 (GPC-Max 型）和集成检测器系统 (TDA 型），该检测器系统包括折射率检测器 (RI) 和双角光散射检测器。所用管柱为 Polymer Labs(Varian)Oligopore 管柱，300mm×7.5mm，零件编号 1113-6520。所用溶剂为 HPLC 级四氢呋喃。测试步骤要求溶解约 0.20g 样品于 10mL THF 中。过滤该溶液的等分试样并注射 50μL 于管柱上。光散射测定需要单一苯乙烯标准物以供校准。使用具有 19,550 道尔顿的已知分子量的聚苯乙烯标准物来校准检测器系统。用来测定分子量分散剂的软件是 Viscotek Omnisec, 4.2.0.237 版凝胶渗透层析 (GPC) 数据收集和处理系统。

[0629] 本发明的溴化汽提甲苯苯乙烯调聚物分散剂的 GPC 分子量 - 方法 2

[0630] 使用具有 Shimadzu 自动取样器 (SIL-9 型）、Shimadzu 折射率检测器 (RID-6A 型）、Waters HPLC 泵 (510 型）和 Waters TCM 管柱加热器的模块式系统通过 GPC 获得 M_w、M_n、M_z 和 PD 值。所用管柱是 Polymer Labs(Varian)Oligopore 管柱，300mm×7.5mm，零件编号 1113-6520。所用溶剂是 HPLC 级四氢呋喃。所用测试步骤要求溶解约 0.10g 样品于 10mL

THF 中。过滤该溶液的等分试样并注射 50μL 于管柱上。基于分离的 1,3- 二苯基丙烷和 1,3.5- 三苯基戊烷加合物，且分离模式是尺寸排阻，根据其以 1,3- 二苯基丙烷、1,3.5- 三苯基戊烷、1,3.5,7- 四苯基庚烷、1,3.5,7,9- 五苯基壬烷等的洗脱顺序鉴别峰值。随后将寡聚材料的个别峰值指定理论分子量值。其中溴化标准物的分子量如下计算：

[0631] 溴化标准物 MW ＝未溴化标准物 MW/(1- 溴重量分数）

[0632] 使用标准物的这些理论值构建标准曲线，如同其溴化为所分析溴化甲苯苯乙烯调聚物分散剂的溴重量分数。使用这些理论值及其相应滞留时间构建校准曲线。基于该校准，计算出总的分布数据并加以报道。通过 Viscotek Omnisec,4.2.0.237 版凝胶渗透层析 (GPC) 数据收集和处理系统执行计算。

[0633] 本发明的汽提甲苯苯乙烯调聚物分散剂的 GPC 分子量

[0634] 使用具有 Shimadzu 自动取样器 (SIL-9 型)、Shimadzu 折射率检测器 (RID-6A 型)、Waters HPLC 泵 (510 型）和 Waters TCM 管柱加热器的模块式系统通过 GPC 获得 M_w、M_n、M_z 和 PD 值。所用管柱是 Polymer Labs(Varian)Oligopore 管柱，300mm×7.5mm，零件编号 1113-6520。所用溶剂是 HPLC 级四氢呋喃。所用测试步骤要求溶解约 0.10g 样品于 10mL THF 中。过滤该溶液的等分试样并注射 50μL 于管柱上。基于分离的 1,3- 二苯基丙烷和 1,3.5- 三苯基戊烷加合物，且分离模式是尺寸排阻，根据其以 1,3- 二苯基丙烷、1,3.5- 三苯基戊烷、1,3.5,7- 四苯基庚烷、1,3.5,7,9- 五苯基壬烷等的洗脱顺序鉴别峰值。随后将寡聚材料的个别峰值指定理论分子量值。使用这些理论值和其相应滞留时间构建校准曲线。基于该校准，计算出总的分布数据并加以报道。通过 Viscotek Omnisec,4.2.0.237 版凝胶渗透层析 (GPC) 数据收集和处理系统执行计算。

[0635] 测定热色度值的分析方法

[0636] 热色度分析的步骤如下：使用特征是 12 个直径贴合 20ml 平底闪烁瓶的加热埠的来自 J-Kem Scientific(St.Louis,MO) 的定制金属加热块。将加热块放置于经氮气净化的手套箱中并加热至测试温度 (250℃或 300℃）。将两份 2 克 BAPC 样品放置于 20ml 闪烁瓶中以在加热块中进行热处理。将瓶中的材料加热指定时间 (250℃下 15 分钟或 300℃下 20 分钟）。完成加热处理或热老化期后，即刻从块移除样品并在氮气下冷却。溶解样品以制备于氯苯中的 10wt％溶液并直接测量闪烁瓶中的 10％溶液。使用 Hunter Lab ColorQuest XE 色度计 (Reston,VA) 以 L、a、b 和 ΔE 测量所溶解样品的溶液色度并与氯苯空白标准物 (L ＝ 100,a ＝ 0,b ＝ 0) 比较。

[0637] 模制物品的分析方法：

[0638] 通过 ASTM D 648 测定 HDT；通过 ASTM D 1525 测定 Vicat(℃）；通过 ASTM D 256 测定 Izod；通过 ASTM D 1238 测定熔体流动指数；和通过 UL-94 测定 UL-94,1/8″ (32mm) 评级。通过 ASTM D 1925 测定颜色性质。

[0639] 本发明的阻燃组合物可与阻燃协效剂一起使用。这些协效剂是常用于芳基溴化阻燃剂且在本领域中熟知的协效剂。这些协效剂的实例是氧化铁、硼酸锌或优选为氧化锑，例如三氧化锑、五氧化锑、亚锑酸钾、亚锑酸钠。阻燃协效剂在使用时的量以基于 HIPS 或 ABS 的配制品的总重量计通常在至多约 12wt％范围内。协效剂量最通常在约 1 至约 6wt％范围内。在可用的特定情况下 认为必要或需要时可允许偏离前述比例范围，且这些偏离在本发明的范围内并为本发明所涵盖。

[0640] 在说明书及其权利要求书中以化学名称或化学式提及的组分，无论以单数还是复数，都视为其在与其他以化学名称或化学类型提及的成分（例如，其他组分，溶剂等）接触前即存在。重要的不是何种化学变化、变形和/或反应在生成的混合物或溶剂中发生，因为这种变化、变形和/或反应是在根据本公开内容所需要的条件下将具体成分聚集到一起的自然结果。因此，所述成分被视为与实施所期待的操作有关或在形成所期望的组合物中欲组合在一起的组分。另外，尽管此后的权利要求以现在时（“包括”、包含，“是”等）提及物质、成分和/或组分，但是该提及指物质、成分或组分在其第一次与根据本发明的一种或多种其他物质、组分和/或成分接触、掺合或混合之前的时间存在的形式。因此无需关心如下的事实：如果根据本公开内容和化学家的常规技术来实施，物质、成分或组分可能通过化学反应、在接触、掺合或混合操作的过程中的变形而失去其最初的特征。

[0641] 在本说明书的任一部分中提及的每个专利或公开物引入本文作为参考，如同在本文中已完全阐述。

[0642] 除非另有明示，冠词“一”，如果用于本文或如本文所用，并不意在限制，且不应理解为将权利要求限制为该冠词涉及的单一元素。相反，冠词“一”，如果用于本文或如本文所用，意在覆盖一种或多种该元素，除非上下文的文本中另有明示。

[0643] 本发明可包含或包括本文所叙述的材料和/或步骤，或基本上由本文所叙述的材料和/或步骤构成。

[0644] 本发明在实践中易于发生各种变形。因此前述描述并不欲意且不应理解为将本发明限制于上文提出的具体实例。

需要高稀释度和高催化剂/引发剂负载的现有技术苄基聚苯乙烯的常态分布

M_n= 626, M_w=710, M_z=780，σ_n =229, $_n\alpha_3$ =0.2879

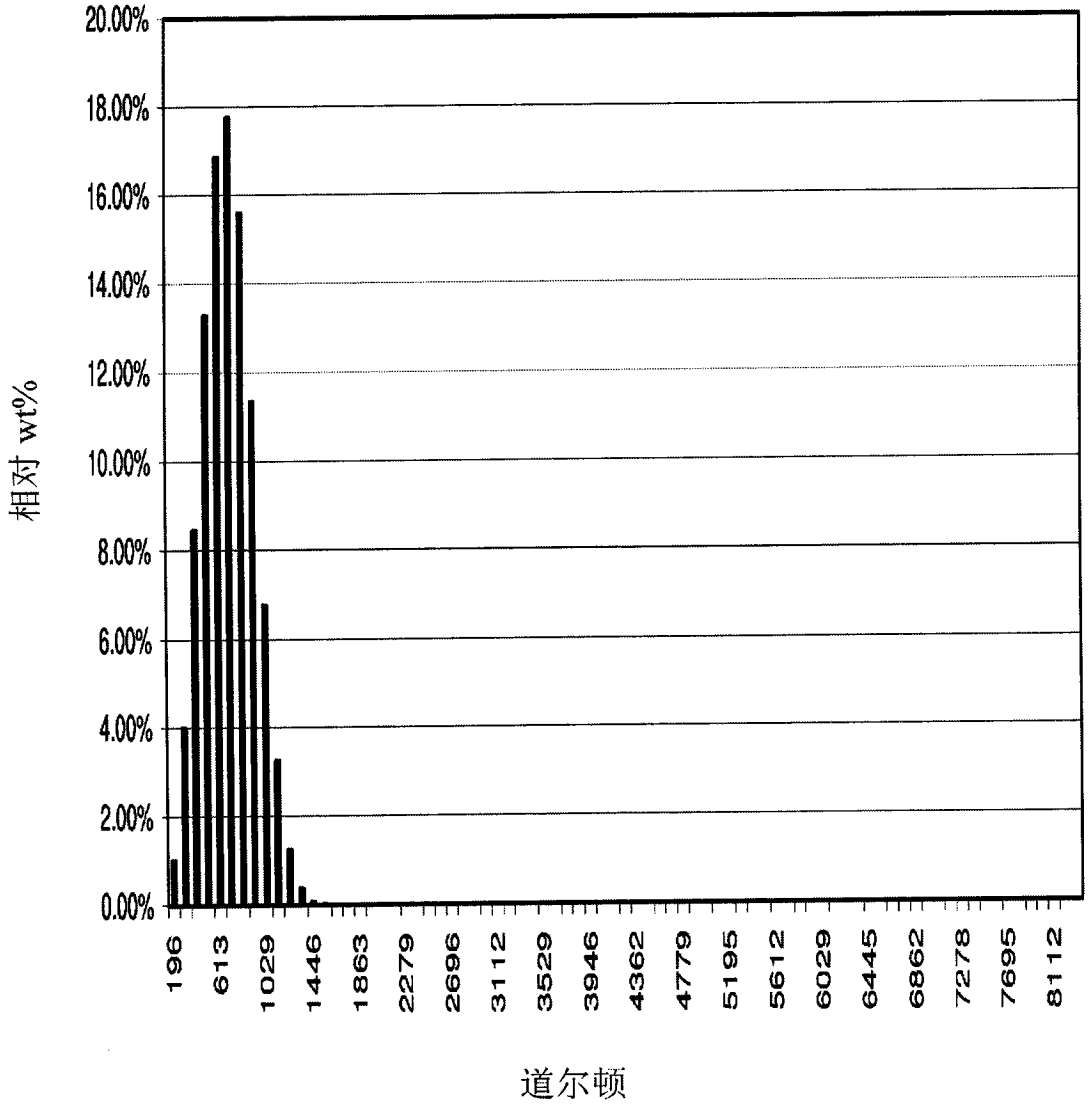


图 1

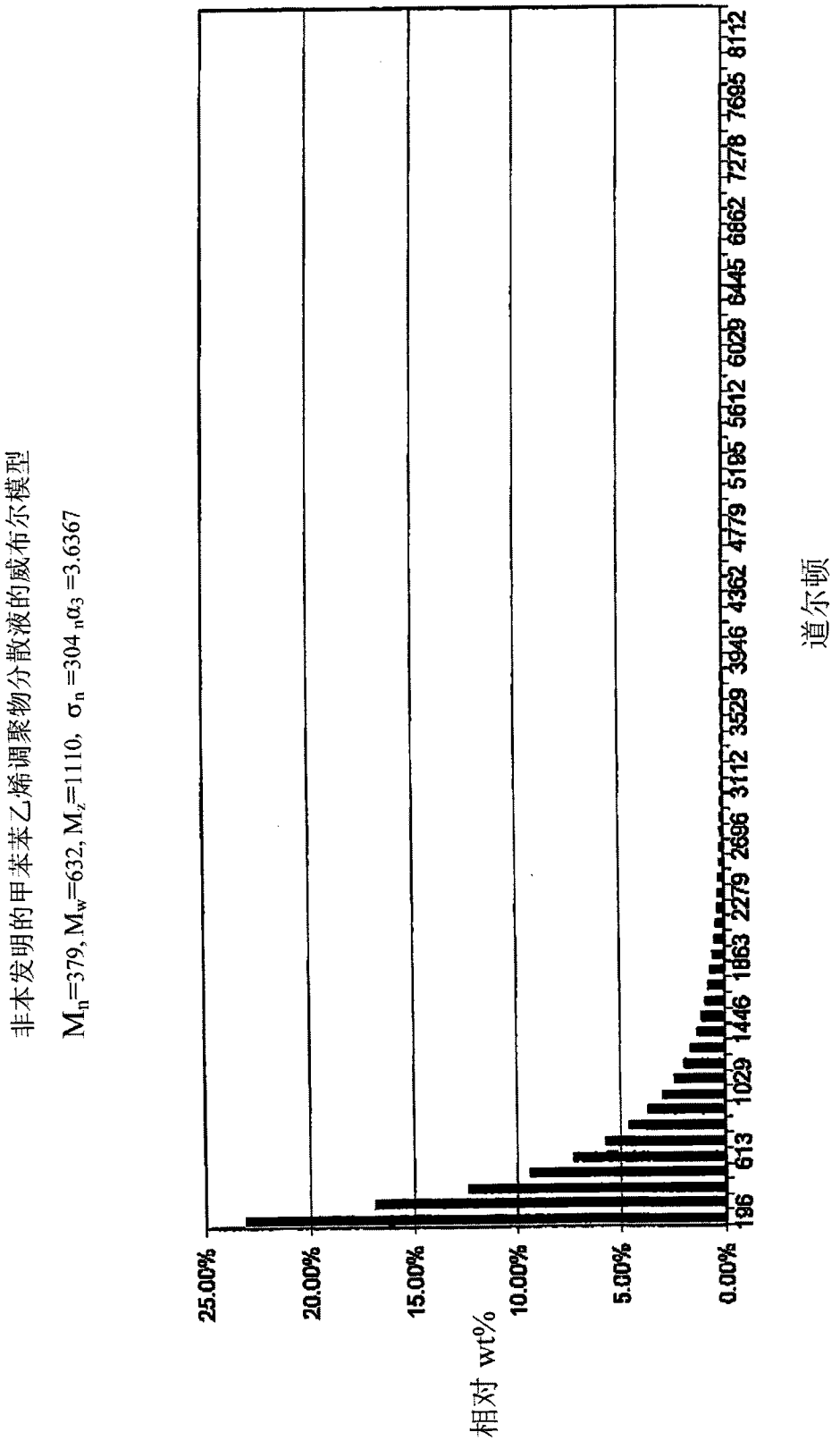

非本发明的甲苯苯乙烯调聚物分散液的威布尔模型
M_n=379, M_w=632, M_z=1110, σ_n =304 $_n\alpha_3$ =3.6367
25.00%
20.00%
15.00%
10.00%
5.00%
0.00%
相对 wt%
196 613 1029 1446 1863 2279 2696 3112 3529 3946 4362 4779 5195 5612 6029 6445 6862 7278 7695 8112
道尔顿

图 2

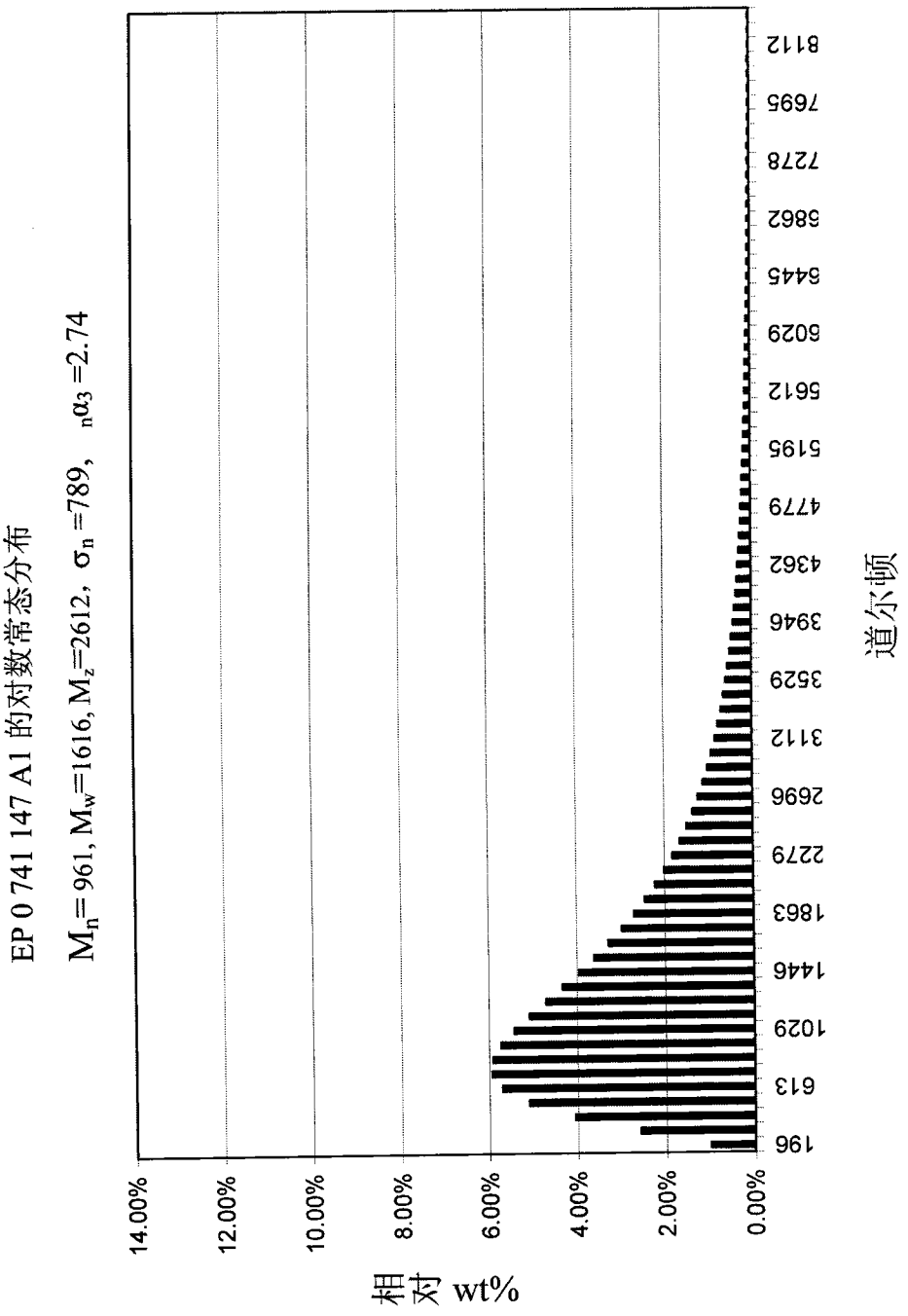

EP 0 741 147 A1 的对数常态分布
M_n= 961, M_w=1616, M_z=2612, σ_n =789, $_n\alpha_3$ =2.74
14.00%
12.00%
10.00%
8.00%
6.00%
4.00%
2.00%
0.00%
相对 wt%
196
613
1029
1446
1863
2279
2696
3112
3529
3946
4362
4779
5195
5612
6029
6445
6862
7278
7695
8112
道尔顿

图 3

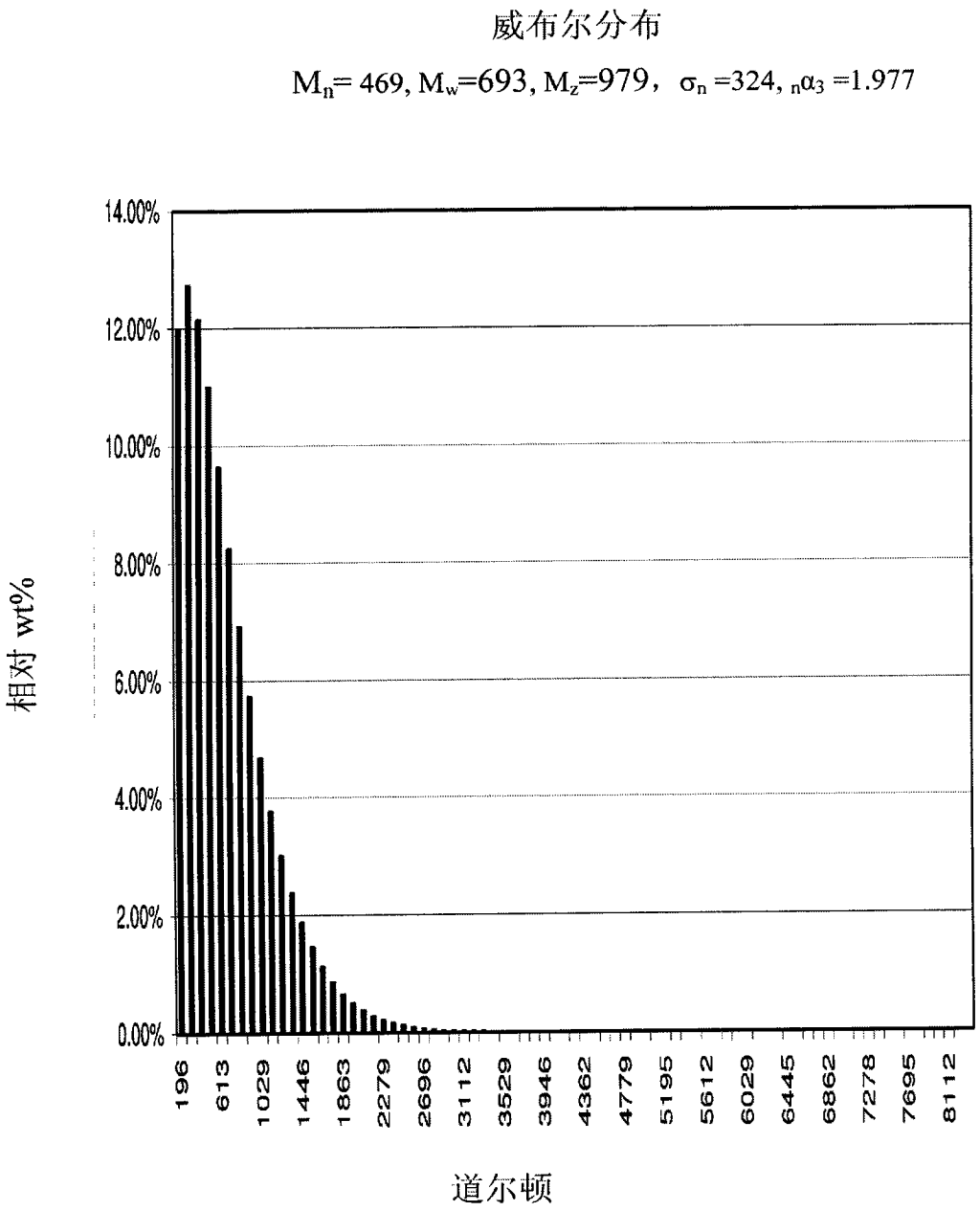

威布尔分布
M_n= 469, M_w=693, M_z=979， σ_n =324, $_n\alpha_3$ =1.977
14.00%
12.00%
10.00%
8.00%
6.00%
4.00%
2.00%
0.00%
相对 wt%
196
613
1029
1446
1863
2279
2696
3112
3529
3946
4362
4779
5195
5612
6029
6445
6862
7278
7695
8112
道尔顿

图 4

贝塔分布

M_n= 497, M_w=675, M_z=892， σ_n =297, $_n\alpha_3$ =1.698

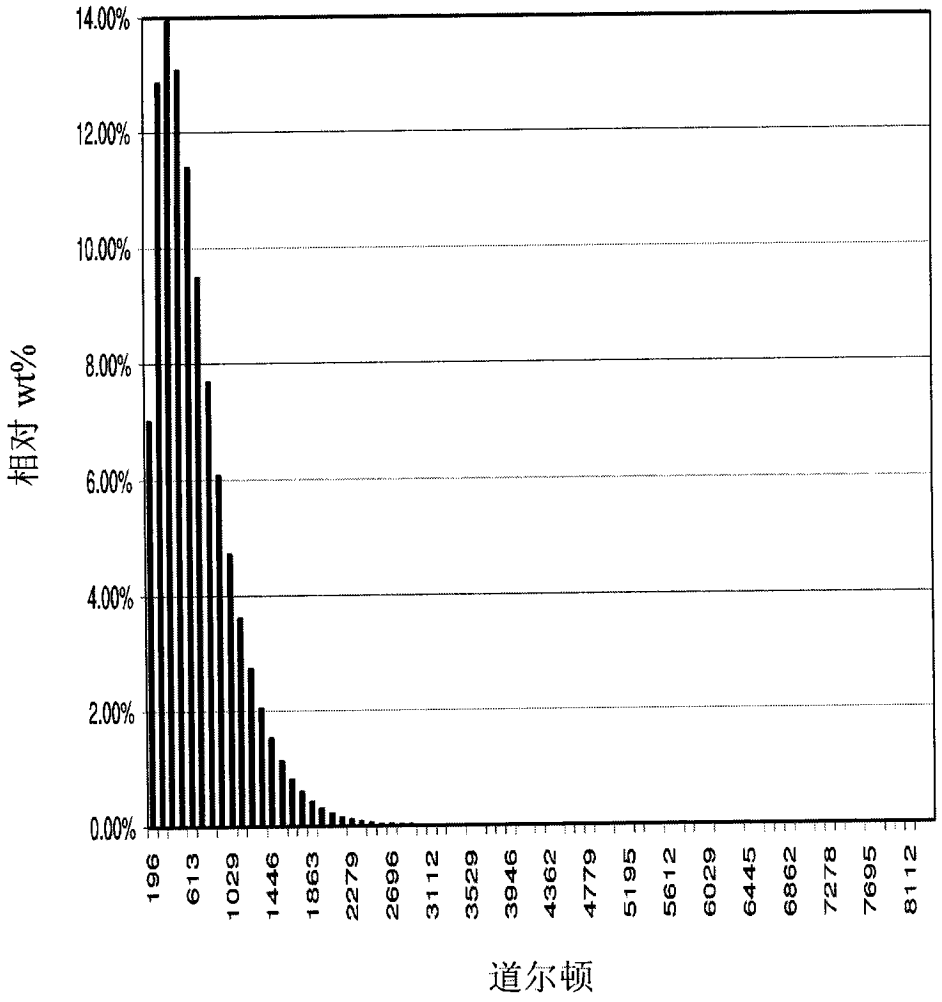


图 5

作为本发明的溴化 STSTD 的 Tg 的函数的阻燃 HIPS 树脂的熔体流动指数

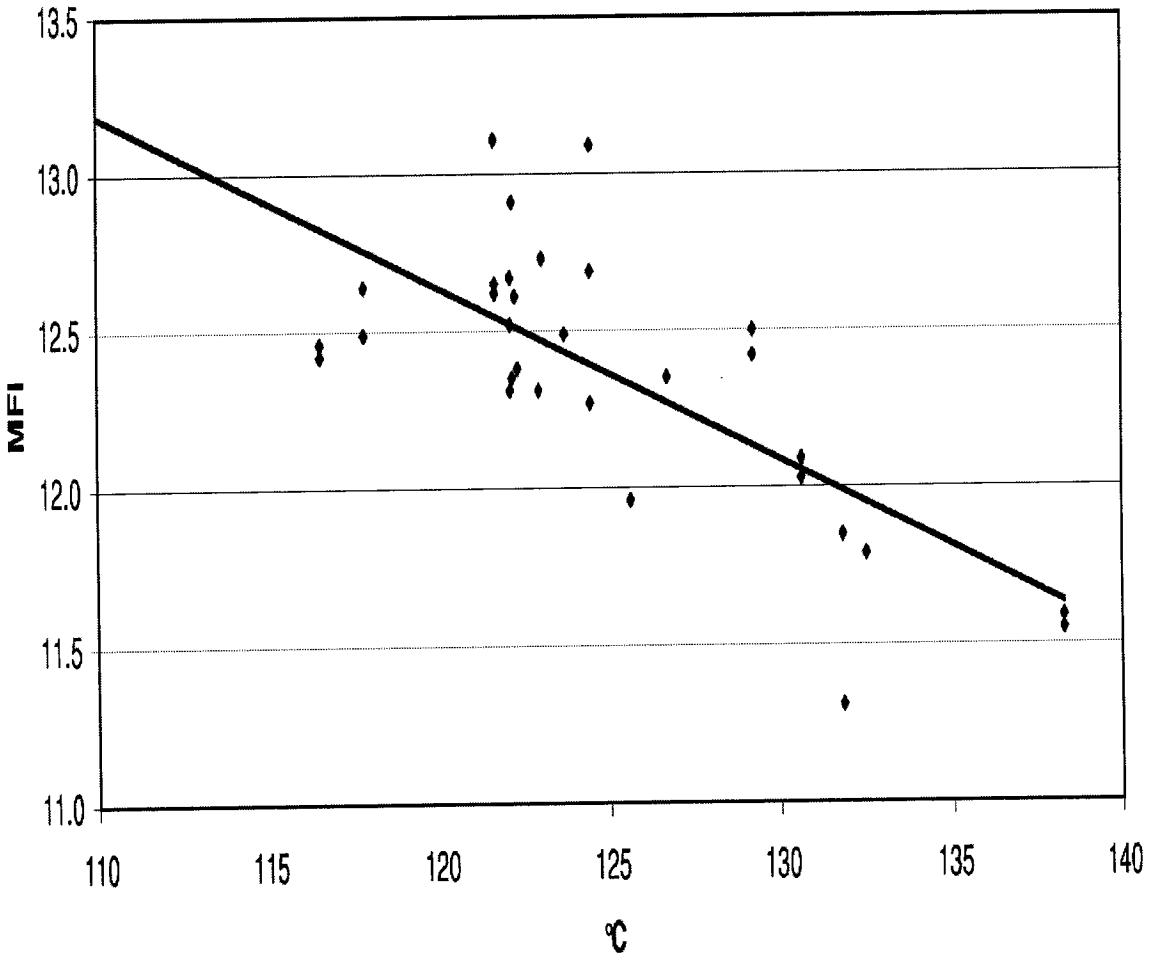


图 6

作为本发明的溴化 STSTD 的 Tg 的函数的阻燃 HIPS 树脂的 VICAT

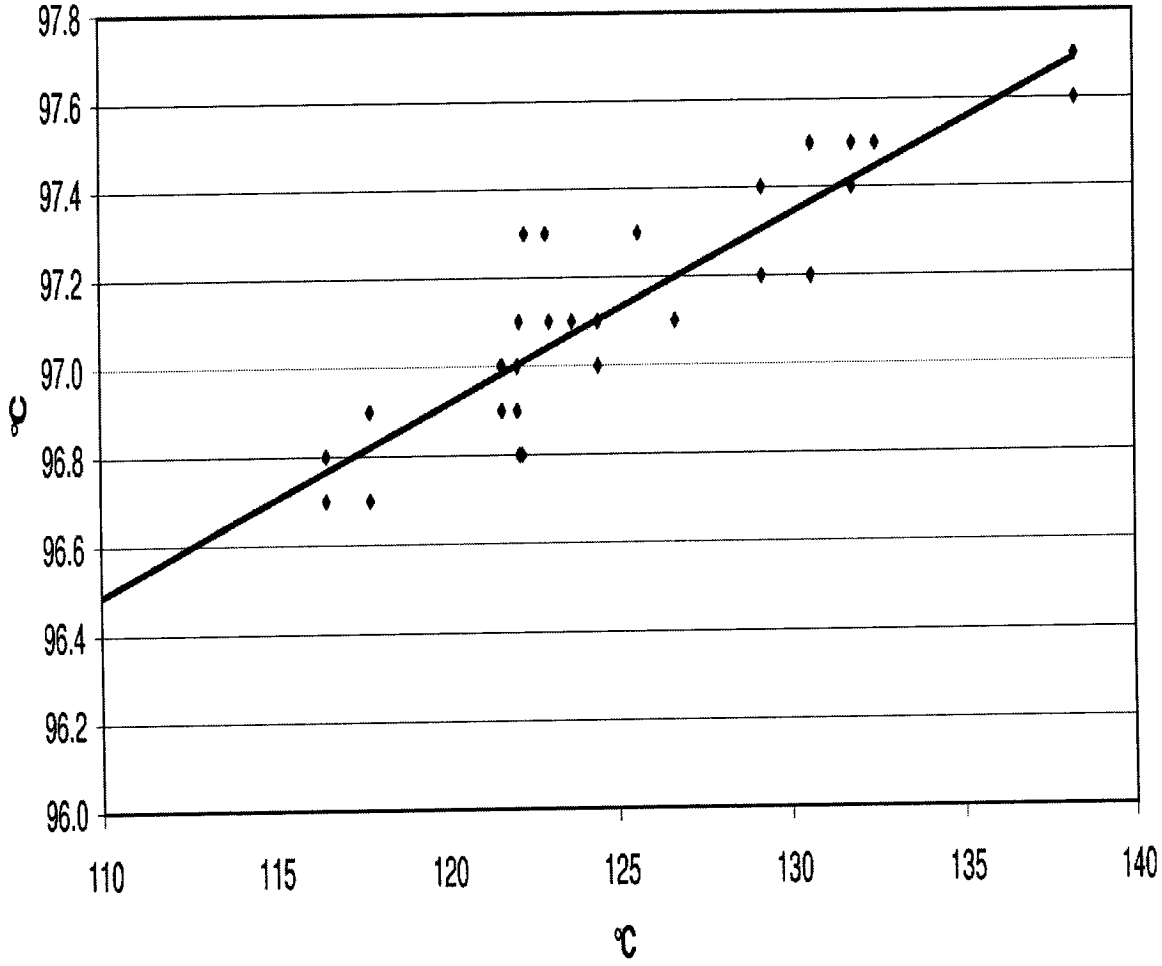


图 7

作为形成溴化 STSTD 的本发明未溴化 STSTD 的函数的该溴化 STSTD 的 Tg

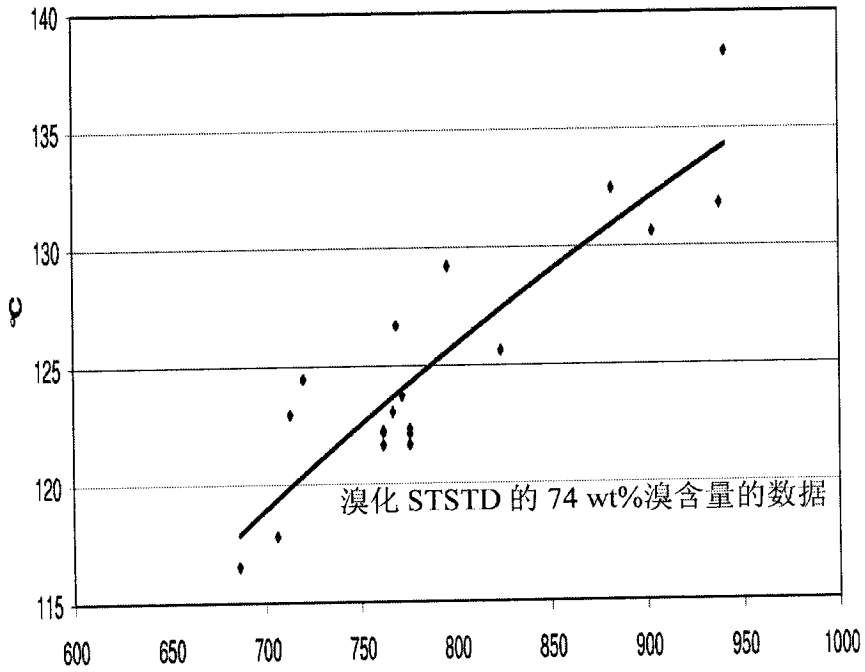


图 8

作为本发明的溴化 STSTD 的热色度值(250℃，15 分钟)的函数的阻燃 HIPS 树脂的亨特色度 YI 值

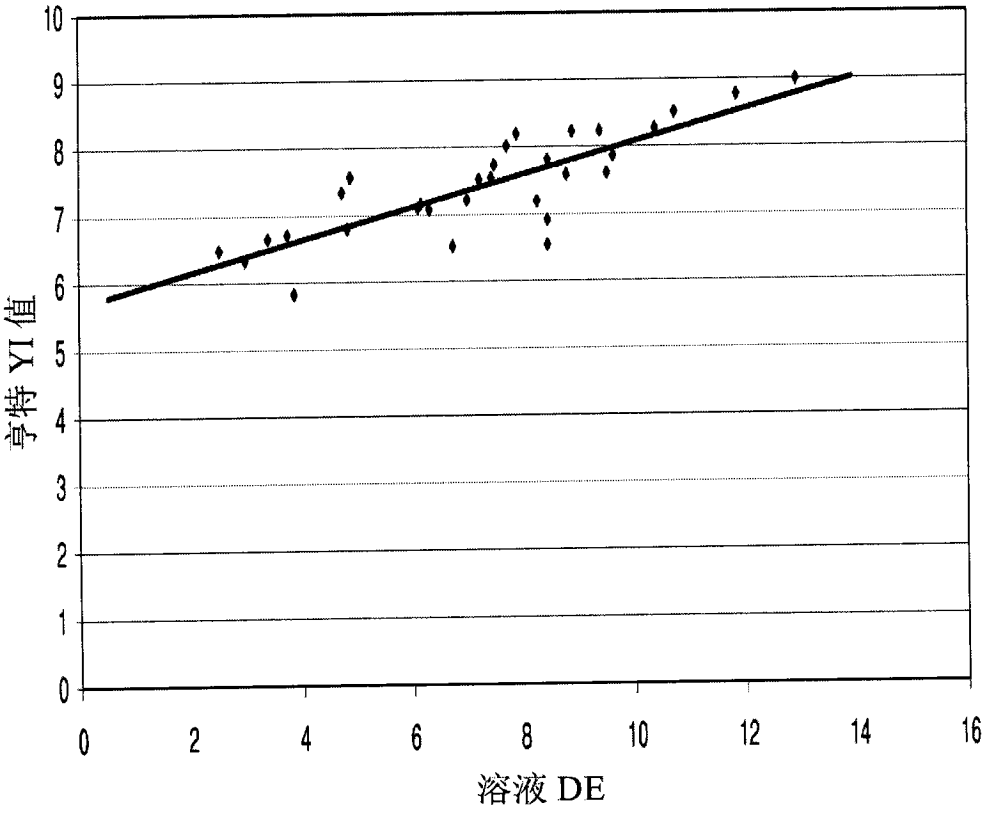


图 9