



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103923239 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 16

(21) 申请号 201410114049. X (51) Int. Cl.  
(22) 申请日 2008. 06. 23 C08F 12/08 (2006. 01)  
C08F 8/22 (2006. 01)  
(30) 优先权数据 C08L 51/04 (2006. 01)  
PCT/US2008/66218 2008. 06. 06 US C08L 55/02 (2006. 01)  
C08L 25/18 (2006. 01)  
(62) 分案原申请数据  
200880129665. 5 2008. 06. 23  
(71) 申请人 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  
亚瑟·G·马克  
查尔斯·H·科利赫  
戈文达拉朱卢·库马尔  
(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 李巍

权利要求书2页 说明书40页

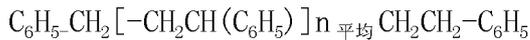
(54) 发明名称

低分子量溴化聚合物、其生产方法以及在热塑性制剂中的用途

(57) 摘要

本发明涉及低分子量溴化聚合物、其生产方法以及在热塑性制剂中的用途。本发明的阻燃剂组合物包括低分子量溴化聚合物,即溴化的阴离子的链转移苯乙烯聚合物,其中,溴化之前的阴离子的链转移苯乙烯聚合物具有分子式  $C_6H_5-CH_2[-CH_2CH(C_6H_5)]_{n_{平均}}CH_2CH_2-C_6H_5$ , 其中  $n_{平均}$  是重复单元的平均数且基于 ACTSP 分布的数均分子量  $M_n$ ; 其中所述组合物 (i) 具有在 35°C 至 165°C 范围内的玻璃化转变温度; (ii) 包含高于 72wt% 溴; 并且 (iii) 包含少于 1,000ppm 热不稳定的 Br, wt% 和 ppm 值是基于所述组合物的总重量。该组合物是用于热塑性制剂例如聚苯乙烯和 ABS 制剂的合适的阻燃剂候选物。

1. 一种阻燃剂组合物,其包括溴化的阴离子的链转移苯乙烯聚合物(ACTSP),其中,溴化之前的阴离子的链转移苯乙烯聚合物具有以下分子式



其中  $n_{\text{平均}}$  是重复单元的平均数且基于 ACTSP 分布的数均分子量  $M_n$ ;

其中,所述组合物(i) 具有在 35°C 至 165°C 范围内的玻璃化转变温度;(ii) 包含高于 72wt% 溴;并且(iii) 包含少于 1,000ppm 热不稳定的 Br, wt% 和 ppm 值是基于所述组合物的总重量。

2. 如权利要求 1 所述的组合物,其中所述组合物具有在 70°C 至 160°C 范围内的玻璃化转变温度。

3. 如权利要求 1 所述的组合物,其中所述组合物在 290°C 至 380°C 的温度下在氮气下具有 5% 的 TGA wt% 损失。

4. 如权利要求 1 所述的组合物,其中所述组合物具有 1 至 8 的按照 ASTM D1925 测试的黄度指数。

5. 如权利要求 1 所述的组合物,其中所述组合物具有经 GPC 确定的 1,000 道尔顿至 21,000 道尔顿的  $M_w$  和 850 道尔顿至 18,500 道尔顿的  $M_n$  以及低于 2.2 的 PD。

6. 如权利要求 1 所述的组合物,其中所述组合物

(i) 具有在 70°C 至 160°C 范围内的玻璃化转变温度;

(ii) 在 290°C 至 380°C 的温度下在氮气下具有 5% 的 TGA wt% 损失;

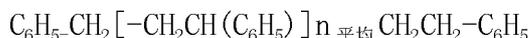
(iii) 具有 1 至 8 的按照 ASTM D1925 测试的黄度指数;以及

(iv) 具有经 GPC 确定的 1,000 道尔顿至 21,000 道尔顿的  $M_w$  和 850 道尔顿至 18,500 道尔顿的  $M_n$  以及低于 2.2 的 PD。

7. 如权利要求 1 所述的组合物,其中所述组合物包含少于 500ppm 热不稳定的 Br 并且具有在 75°C 至 135°C 范围内的玻璃化转变温度。

8. 如权利要求 1 所述的组合物,其中所述组合物包含基于所述组合物的总重量少于 25wt% 的溴化的一元加成物。

9. 一种基于 HIPS 制剂或基于 ABS 制剂的制剂,其包含阻燃量的阻燃剂组合物,其中所述阻燃剂组合物包括溴化的阴离子的链转移苯乙烯聚合物(ACTSP),其中溴化之前的阴离子的链转移苯乙烯聚合物具有以下分子式



其中  $n_{\text{平均}}$  是重复单元的平均数且基于 ACTSP 分布的数均分子量  $M_n$ ;

其中,所述组合物(i) 具有在 35°C 至 165°C 范围内的玻璃化转变温度;(ii) 包含高于 72wt% 溴;并且(iii) 包含少于 1,000ppm 热不稳定的 Br, wt% 和 ppm 值是基于所述组合物的总重量。

10. 如权利要求 9 所述的制剂,其中所述阻燃剂组合物:

a) 在 280°C 至 380°C 的温度下在氮气下具有至少 TGA5wt% 损失;或

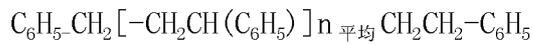
b) 具有至少基于所述组合物的总重量的少于 25wt% 溴化的一元加成物的含量;或

c) 具有至少在 1 至 8 范围内的按照 ASTM D1925 测试的黄度指数;或

d) 具有至少经 GPC 确定的 1,250 道尔顿至 14,000 道尔顿的  $M_w$  和 1070 道尔顿至 8,200 道尔顿的  $M_n$  以及低于 2.2 的 PD。

11. 如权利要求 10 所述的制剂,其中所述阻燃剂组合物在 290°C 至 380°C 的温度下在氮气下具有至少 TGA5wt% 的损失。

12. 如权利要求 9 所述的制剂,其中所述阻燃剂组合物为溴化的阴离子的链转移苯乙烯聚合物,其中溴化之前的所述聚合物具有以下分子式



其中  $n_{\text{平均}}$  是重复单元的平均数且基于 ACTSP 分布的数均分子量  $M_n$ 。

13. 如权利要求 9 所述的制剂,其中所述制剂还包含增效量的阻燃增效剂。

14. 一种热塑性制品,其包含权利要求 1 或 9 所述的组合物中的任一种。

## 低分子量溴化聚合物、其生产方法以及在热塑性制剂中的用途

[0001] 本申请是原申请的申请日为 2008 年 6 月 23 日, 申请号为 200880129665.5, 发明名称为《低分子量溴化聚合物、其生产方法以及在热塑性制剂中的用途》的中国专利申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及包含溴化的阴离子的链转移乙烯基芳族聚合物(下文中溴化的“ACTVAP”)的阻燃剂组合物及其生产方法。该组合物能够提供高的溴含量, 而仍显示低的热不稳定的溴含量。该组合物具有玻璃化转变温度( $T_g$ ), 其预示在基于耐冲击聚苯乙烯(HIPS)和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)的制剂中可接受的熔体流动。由这样的制剂制成的制品具有良好的热变形温度。所述组合物是用于热塑性制剂例如 HIPS 和 ABS 制剂的合适的阻燃剂候选物。

### 背景技术

[0003] 溴化聚苯乙烯(苯乙烯聚合物)的组合物已长期用作热塑性制剂中的阻燃剂。溴化聚苯乙烯可通过聚苯乙烯的溴化而制备, 聚苯乙烯得自苯乙烯单体的自由基或阴离子聚合, 见例如, 共同拥有的美国专利第 5,677,390、5,686,538、5,767,203、5,852,131、5,852,132、5,916,978、6,113,381、6,207,765、6,232,393、6,232,408、6,235,831、6,235,844、6,326,439 和 6,521,714 号。

[0004] 虽然多个前述组合物及方法已经和正在经历相当大的商业成功, 但技术人员总是在探索显示商业进步和前景的下一代产品或方法。

### [0005] 发明概述

[0006] 本发明涉及包含溴化的阴离子的链转移乙烯基芳族聚合物(ACTVAP)的阻燃剂组合物及其生产方法, 其中所述组合物:(i) 包含至少约 72wt% 溴; 并且(ii) 包含少于约 1,000ppm(重量/重量)热不稳定的 Br, wt% 和 ppm 值基于组合物的总重量。在本发明范围内的是这样的组合物, 其中溴化的 ACTVAP 是溴化的阴离子的链转移苯乙烯聚合物(ACTSP)。

[0007] 此外, 本发明涉及阻燃剂组合物及其生产方法, 该组合物包括溴化的阴离子的链转移乙烯基芳族聚合物(ACTVAP), 其中该组合物:(i) 具有在约 35°C 到约 165°C 范围内的玻璃化转变温度( $T_g$ ); (ii) 含有至少约 65wt% 溴; 以及(iii) 含有低于约 1,000ppm(重量/重量)热不稳定的溴, wt% 和 ppm 值基于组合物的总重量。在本发明范围内的是这样的组合物, 其中溴化的 ACTVAP 是溴化的阴离子的链转移苯乙烯聚合物(ACTSP)。

[0008] 如本文使用的 ACTVAP 和 ACTSP 是首字母缩写词, 第一种情况为乙烯基芳族聚合物, 而第二种情况为苯乙烯聚合物, 它们以阴离子形式得到并且具有其各自的链长分布, 所述链长分布由链转移机制确定。随后将这些聚合物溴化以得到本发明的阻燃剂组合物。链转移剂优选甲苯。

[0009] 链转移机制的使用允许使用催化量的常规烷基锂聚合引发剂。烷基锂引发剂也在

常规的苯乙烯聚合中广泛使用。然而,其中,聚合物生长不是由链转移确定的,而是由锂端基的猝灭确定的,从而需要使用化学计量(而不是催化量)的烷基锂以获得所期望的聚合链长。因此,使用链转移机制来确定链长的聚合物享有相当大的成本优势,该成本优势有利于本发明组合物的成本优势。

[0010] 本发明的阻燃剂组合物显示(除了别的以外)玻璃化转变温度,即  $T_g$ , 其预示将这样的组合物用于阻燃性的 HIPS 和 ABS 制剂将不破坏模塑性能和由这样的制剂制成的模塑制品将具有可接受的热变形温度(HDT)。

[0011] 与高的溴含量和低的热不稳定的溴含量结合的有利的  $T_g$  结合提供了本发明特别优选的阻燃剂组合物。

[0012] 较高的溴含量意味着本发明的阻燃剂组合物比相同重量的具有较低溴含量的组合物能够将更多的溴给予 HIPS 或 ABS 制剂,并因此将更大的阻燃性给予 HIPS 或 ABS 制剂。该性质为最终热塑性制品的生产者提供了节省成本的机会。

[0013] 低的热不稳定的溴含量是所期望的,这是因为制剂的复合条件和制品的制造条件倾向于以 HBr 释放热不稳定的溴,该 HBr 气体对复合与模塑设备可以是破坏性的。

[0014] 关于在 HIPS 或 ABS 制剂或由其形成的制品中的溴,应当提及本本发明的组合物基本上不含(小于 50ppm)(如果不是完全不含)包埋溴(occluded bromine)。包埋溴是以  $Br_2$  被捕获在阻燃剂组合物中的溴。由于明显的原因,显著量的这种溴不是所期望的。

[0015] 本发明的阻燃剂组合物具有热解重量分析法(TGA)特性,其预示所述组合物是足够热稳定的,以致于在复合条件和模制条件下不会过度降解,但在经历“火焰前缘”的高得多的温度下将充分降解以释放它们的溴取代基。术语“火焰前缘”涉及火接近阻燃性的 HIPS 或 ABS 制品。火可以正好邻近制品或者从该制品自身发出。

[0016] 本发明的阻燃剂组合物具有良好的颜色。当通过 Hunter 溶液色值试验(Hunter Solution Color Value Test)测试时,它们是水白色或至少接近水白色的,见以下“分析方法”部分。此外,当按照 ASTM D1925 测试时,所述组合物具有优异的 YI 值。当测试固体颜色时,这样的 YI 值与具有白色或近白色的组合物相关。

[0017] 在本发明组合物中发现的溴化的 ACTVAP 或 ACTSP 是由相应的 ACTVAP 或 ACTSP 的溴化得到的。未溴化的 ACTVAP 或 ACTSP 还可被称为前体或基底 ACTVAP 或 ACTSP。基底 ACTVAP 或 ACTSP 可具有高达约 25 相对 GPC 面积%一元加成物,例如 1,3-二芳基丙烷。当芳基是苯基时,1,3-二苯基丙烷是一元加成物。然而,在需要时,基底 ACTVAP 或 ACTSP 在溴化前可被改变以具有较低的一元加成物含量。通常通过蒸馏以减少基底 ACTVAP 或 ACTSP 的一元加成物的含量而实现改变。这样的改变被认为是所期望的,因为建立的理论是(尽管本发明不限于这样的理论):一元加成物倾向于快速溴化,且因此以比组成该基底 ACTVAP 或 ACTSP 的较高分子量的聚合物链消耗可用的溴的速度更快的速度消耗可用的溴。这种较快的溴消耗被认为使较高分子聚合物成分的剩余物的溴化的程度和均匀性不正常。溴化均匀性涉及芳基溴沿聚合物链的分布的均一性的程度。由于由内部分子结构产生的位阻,非端基芳基比末端芳基或“端基”芳基在动力学上通常是较慢溴化的,并因此更难于高度溴化。

[0018] 溴在溴化的 ACTVAP 或 ACTSP 中的溴化的一元加成物与余下的聚合物成分之间的不成比例的分布,与另外将出现的情况比较,可能导致具有较低的玻璃化转变温度  $T_g$  的阻燃剂组合物。如果降得足够低,那么较低的  $T_g$  预示主体 HIPS 或 ABS 的改善的模塑性能(高

熔体流动指数)和由阻燃性的 HIPS 或 ABS 制成的制品的降低的热变形温度(HDT)。

[0019] 在以下“发明详述”中,对于本发明的组合物给出进一步的描述。该描述所应用于的组合物部分或全部在本文公开的本发明范围内。

[0020] 包含本发明组合物中的任一种或多种的热塑性制品在本发明范围内。

[0021] 本发明还涉及生产溴化的阻燃剂组合物的方法,该方法包括通过在催化剂量的  $AlBr_3$  和溶剂存在下 ACTVAP 或 ACTSP 与溴化剂的反应来溴化 ACTVAP 或 ACTSP,其中该组合物的特征可以是:(i)含有低于 1,000ppm(重量/重量)热不稳定的溴;和,以下的任一个或多个(ii)含有超过 65wt%或 72wt%溴;(iii)具有在约 35°C到约 165°C范围的玻璃化转变温度( $T_g$ );以及(iv)具有至少 97wt%溴化的 ACTVAP 或 ACTSP 含量,其产自于具有在约 300 道尔顿到约 1900 道尔顿之间的 GPC 数均分子量(number average molecular weight by GPC)的 ACTVAP 或 ACTSP,wt%和 ppm 值基于组合物的总重量。

[0022] 本发明优选的方法另外的特征为,ACTVAP 或 ACTSP 作为溶质紧接着溴化剂和  $AlBr_3$  的联合进料或单独进料而进料以及与其同时地进料,这样的进料被投放到用溶剂预填充的反应器中,并且这样的进料连同预填充的溶剂,至少部分形成包含以下的反应物质:(i)由 ACTVAP 或 ACTSP 的进料及其相应杂质、溴化剂和  $AlBr_3$  获得的反应产物;(ii)溶剂;(iii) $AlBr_3$  和;(iv)任选地,未反应的溴化剂,并且使这样的进料位于反应物质水平液面下且反应物质具有在约 -20°C到约 5°C范围内的温度。

[0023] 溴化过程之后,反应物质优选在水中猝灭以使  $AlBr_3$  催化剂去活化,所述猝灭形成水相和有机相,向其中任选地添加(a)还原剂,以降低任何存在的溴化剂的含量和/或(b)如破坏可能在水相中形成的任何乳液所需的表面活性剂;和从水相中分离有机相。

[0024] 本发明方法的优选特征是,猝灭之后,用碱性的  $NaBH_4$  水溶液洗涤分离的有机相或任何由其衍生出的其他有机相,以降低胺衍生的色素和可能存在的热不稳定的溴的含量,所述洗涤发生在约 45°C到约 65°C的温度范围内。

[0025] 在随后的“发明详述”中给出了本发明方法的进一步描述。该描述所应用于的所述方法的特征部分或全部在本文公开的发明的范围内。

[0026] 发明详述

[0027] 本发明组合物

[0028] 本发明组合物中主要是溴化的 ACTVAP 或 ACTSP。通常,所述组合物将包含至少约 97wt% 溴化的 ACTVAP 或 ACTSP,且余下的是副产物杂质。这样的杂质多半为用于最终获得溴化的 ACTVAP 或 ACTSP 的聚合或溴化过程的副产物。最优选的本发明阻燃剂组合物包含基于所述组合物的总重量的约 99wt% 至约 99.95<sup>+</sup>wt% 聚合物。

[0029] 基底 ACTVAP 可由下式表示:

[0030]  $Ar-CRH[-CH_2CH(Ar)]_{n_{平均}}-CH_2CH_2-Ar,$

[0031] 其中 Ar 是芳基,R 是  $C_1 - C_4$  烷基,并且  $n_{平均}$  是重复单元的平均数且基于 ACTVAP 分布的数均分子量  $M_n$ 。如下计算  $n_{平均}$ :

[0032]  $n_{平均} = (M_n - \text{分子量 } ArCRH - \text{分子量 } ArCH_2CH_2) / (\text{分子量 } ArCH_2CH_2)$

[0033] 基底 ACTSP 为具有以下结构的那些:

[0034]  $C_6H_5-CH_2[-CH_2CH(C_6H_5)]_{n_{平均}}-CH_2CH_2-C_6H_5$

[0035] 其中平均的  $n_{平均}$  值通过下式确定:

[0036]  $n_{\text{平均}} = (M_n - 196.29) / 104.15$ 。

[0037] 确定 ACTVAP 和 ACTSP 的  $M_n$  的方法在本文的“分析方法”部分描述。

[0038] 用于制备基底 ACTVAP 或 ACTSP 的聚合方法通常可描述为在甲苯溶剂(其还作为转移剂参与)和催化量的丁基锂存在下、用 N, N, N', N' - 四甲基乙二胺 (TMEDA) 促进的乙烯基芳族化合物 / 苯乙烯的阴离子聚合。见本文的实施例 ACTSP1-12。

[0039] 由于前述原因,本发明的基底 ACTVAP 或 ACTSP 的一元加成物含量优选不超过约 25GPC 面积 % 一元加成物,例如 ACTSP 的 1, 3- 二苯基丙烷。(见本文“分析方法”部分的 GPC 分析)。本发明的某些基底 ACTVAP 或 ACTSP 被设计为包含不超过约 10GPC 面积 % 一元加成物,而其他被设计为包含不超过约 5GPC 面积 % 一元加成物。几乎不含一元加成物的基底 ACTVAP 或 ACTSP 将包含不超过约 1GPC 面积 % 一元加成物。本发明组合物将反映存在于基底 ACTVAP 或 ACTSP 中的一元加成物的量,而其自身具有类似的 GPC 面积百分比的溴化的一元加成物含量。例如,由包含小于约 25GPC 面积 % 的 ACTVAP 或 ACTSP 制成的组合物将又包含基于所述组合物的总重量的小于约 25GPC 面积 % 的溴化的一元加成物。

[0040] 因为本发明的阻燃剂组合物包含至少约 97wt% 溴化的 ACTVAP 或 ACTSP,并且在优选的情况下包含 99wt% 或更高 wt% 溴化的 ACTVAP 或 ACTSP,所以对本发明组合物测量的分子量被视为与溴化的 ACTVAP 或 ACTSP 组分的分子量相同。当本发明的组合物和溴化的 ACTVAP 或 ACTSP 经过 GPC (见本文的“分析方法”部分) 的聚合分析时,在约 1,000 道尔顿至约 21,000 道尔顿范围内的  $M_w$  将被测量,优选的是约 1,250 道尔顿至约 14,000 道尔顿的范围。 $M_n$  值范围将在约 860 道尔顿至约 18,500 道尔顿的范围,优选的是约 1070 道尔顿至约 8,200 道尔顿的范围。多分散性 ( $M_w/M_n$ ) 低于 2.2 并且通常被发现在约 1.1 至约 1.7 的范围内。这样的聚合物的分子量显示相对低分子量的溴化的聚合物并且其可以可选择地在聚合物领域被称为低聚物。

[0041] 本发明的阻燃剂组合物的重要特征是其与主体热塑性基质例如 HIPS 和 ABS 制剂的相容性。通过在由主体热塑性制剂形成的制品内的本发明组合物的相对较小的区域大小 (domain size) 而证明相容性。相容性是在主体热塑性基质中的组合物的可混性程度的函数。约 0.5 微米至约 2 微米的区域大小是在形成的 HIPS 或 ABS 制品中本发明组合物的特征。可混性被视为聚合物大小和组合物的  $T_g$  的函数。通常,包含高水平的芳基溴 (例如 >71wt% 溴) 和高分子量溴化的聚合物的非聚合的阻燃剂不享有这样的相容性。

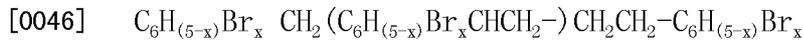
[0042] 优选的本发明阻燃剂组合物的  $T_g$  在约 35°C 至约 165°C 的范围,并且优选地在约 75°C 至约 135°C 的范围。这样的  $T_g$  值预示着在配制于 HIPS 或 ABS 中时良好的可塑性和由这样的制剂模制的产品的良好的 HDT 值。如果  $T_g$  值过高,则制剂的模制质量将显示过低的熔体流动,而如果  $T_g$  过低,则最终模制的制品的 HDT 值可能会不可接受地低。玻璃化转变温度分析在本文“分析方法”部分描述。

[0043] 如通过由 X 射线荧光分析 (见本文的“分析方法”部分) 的阻燃剂组合物分析所确定的,本发明的阻燃剂组合物包含至少约 65wt% 溴。因为本发明组合物的溴化的 ACTVAP 或 ACTSP 组分是由非常坚固且适当设计的基底 ACTVAP 或 ACTSP 制成,则可能应用溴化工艺条件,所述溴化工艺条件将把这些聚合物的溴含量提升至很高水平,而没有伴随产生过多热不稳定的溴和过多的链降解。本发明的阻燃剂组合物包含约 65wt% 至约 80wt% 溴。认为特别具有商业吸引力的范围将是约 70wt% 至约 79wt% 溴。从商业角度上讲,认为溴含量为高

于 72wt% 至约 78wt% 溴是最有利的。本发明的阻燃剂组合物的高溴含量将允许基于重量的较低的阻燃剂负载,而不牺牲 HIPS 或 ABS 最终产品的阻燃性的溴含量。前述 wt% 溴值是基于阻燃剂组合物的总重量。

[0044] 在聚合物分布中,本发明的阻燃剂组合物将平均为约 2 个至约 4.8 个溴取代基每个芳基。优选地,在聚合物分布中,它们将平均为约 3 个至约 4.6 个溴取代基每个芳基。因此,在聚合物分布中的每个芳基可包含约 2 个至约 5 个溴取代基每个芳基(基于单个芳基而不是平均的芳基)。术语“聚合物分布”是指通过阻燃剂组合物的 GPC 分析测量的全部聚合物成分并且包括以该分布的聚合物成分存在的任何溴化的一元加成物。其不包括残余的链转移剂或苯乙烯单体(如果存在的话)。如前所述,由于本发明组合物的溴化的 ACTVAP 或 ACTSP 非常高,所以在本发明组合物中的溴成分的数量基本上与溴化的 ACTVAP 或 ACTSP 的溴成分的数量相同。通过经 XRF 的 wt% 溴和对  $M_n$  的 GPC 测量的结合而计算溴取代基的平均数。该计算如下说明:

[0045] 对于具有下式的 1 摩尔物质,



[0047] 其中 x 是每个苯基的溴原子的平均数。

[0048] 则,

$$[0049] \quad x = Br_{\text{摩尔}} / \text{苯基}_{\text{平均}}$$

[0050] 溴的总摩尔 ( $Br_{\text{摩尔}}$ ) 由以下给出:

$$[0051] \quad Br_{\text{摩尔}} = (M_{n(\text{溴化的})}) \cdot (\text{wt}\%Br/80)$$

[0052] 在 1 摩尔中的苯环的平均数 ( $\text{苯基}_{\text{平均}}$ ) 由以下给出:

$$[0053] \quad \text{苯基}_{\text{平均}} = 2 + n_{\text{平均}}$$

[0054] 其中:

$$[0055] \quad n_{\text{平均}} = (M_{n(\text{未溴化的})} - 196.29) / 104.15$$

[0056] 并且:

$$[0057] \quad M_{n(\text{未溴化的})} = M_{n(\text{溴化的})} \cdot (1 - \text{wt}\%Br/100),$$

[0058] 因此 x 由以下给出:

$$[0059] \quad x = Br_{\text{摩尔}} / \text{苯基}_{\text{平均}} = M_{n(\text{溴化的})} \cdot (\text{wt}\%Br/80) / (2 + n_{\text{平均}})$$

$$[0060] \quad x = M_{n(\text{溴化的})} \cdot (\text{wt}\%Br/80) / (2 + [(M_{n(\text{未溴化的})} - 196.29) / 104.15])$$

$$[0061] \quad x = M_{n(\text{溴化的})} \cdot (\text{wt}\%Br/80) / (2 + [(M_{n(\text{溴化的})} \cdot (1 - \text{wt}\%Br/100) - 196.29) / 104.15])$$

[0062] 对于表 I 中的溴化的实例中的每一个给出 x 值。

[0063] wt% 溴受到用于基底 ACTVAP 或 ACTSP 的溴化的工艺参数的选择的影响。诸如溴化时间、使用的催化剂、催化剂的量、反应溶剂、反应温度和存在的溴的量的参数能够影响所获得的溴化量(见溴化实施例 1-30)。

[0064] 尽管本发明的阻燃剂组合物具有相对高的溴含量,但这样的组合物的一个特征为它们显示相对低的热不稳定的溴含量。

[0065] 在本发明组合物中的热不稳定的溴的量是低的,并且如按照本文“分析方法”部分中所述的方法在 300°C 下测量 15 分钟,落在试验的可检测极限至约 1000ppm (重量 / 重量并且基于所述组合物的总重量) 的范围内。热不稳定的溴含量还可落在试验的可检测极限至约 750ppm 和试验的可检测极限至约 500ppm 的更窄的范围内。见溴化实施例 1-30。试验

的可检测极限由不可接受的精度损失所表明,通常在尝试测量小于 50ppm 的量的热不稳定的溴时出现。应当理解,当通过这些低浓度下具有精度和准确度的试验测定时,本发明的阻燃剂组合物可包含低于约 50ppm 的量的热不稳定的溴。

[0066] 除了具有低的热不稳定的溴含量,本发明组合物另外必须是热稳定的。它们必须是热稳定的以便它们在模制或复合过程中不会降解。它们在预期的使用条件、运输条件和储存条件下也必须是稳定的。但组合物不能是过度稳定的,因为为了在主体 HIPS 或 ABS 基质中作为阻燃剂起作用,溴化的 ACTVAP 或 ACTSP 成分需要仅在面临火灾威胁时热降解。芳基溴的一个特征是:当与阻燃增效剂混合时,在与“火焰前缘”处预期的温度紧密匹配的温度下,其确实降解并释放其阻燃性的溴。这样的释放允许溴干涉火焰化学并从而作为阻燃剂起作用。

[0067] 阻燃剂工业将热解重量分析法(TGA)视为候选物阻燃剂在实际使用中表现如何的指示。在氮气下在约 290°C 至约 380°C 范围内的温度下,本发明组合物可具有 TGA5wt% 损失。预期阻燃剂工业将优选在氮气下在约 300°C 至约 370°C 范围内的温度下的 TGA5wt% 损失。参考本文“分析方法”部分以获得 TGA 分析的描述。

[0068] 如前所述,本发明组合物具有良好的颜色。如通过在本文“分析方法”部分描述的 Hunter 溶液色值试验所测量的,所述组合物得到的  $\Delta E$  值在约 0.4 至约 17 的范围内。当按照 ASTM D1925 测量固体组合物的颜色时,得到约 1 至约 8 范围内的 YI 值。优选的 YI 值在约 1 至约 6 的范围内。

[0069] 本发明组合物能够与其他阻燃剂混合使用是在本发明的范围内,条件是这样的其他阻燃剂及其量不会妨碍获得所期望的组合物特征,所述其他阻燃剂例如卤化的非乙烯基芳族化合物阻燃剂,如十溴二苯乙烷、十溴二苯醚和四溴双酚-A。

[0070] 应当理解,因为大部分本发明组合物包含至少 97wt% 溴化的 ACTVAP 或 ACTSP,所以当定量值或定性值被叙述用于本发明组合物时,这样的值被认为也适用于溴化的 ACTVAP 或 ACTSP 自身(当可用时),例如  $T_g$ 、溴 wt% 含量、热不稳定的溴 wt% 含量、TGA、颜色、分子量等。

[0071] 本发明的热塑性制剂

[0072] 本发明的阻燃剂组合物可用于基于 HIPS 或 ABS 的热塑性制剂。HIPS 和 ABS 是本领域众所周知的并且可从若干来源商业可得。

[0073] 优选地,本发明组合物用作添加剂阻燃剂并且与基于 HIPS 或 ABS 的制剂以足以获得所寻求的阻燃性水平的量一起配制,所述阻燃性水平通常达到对于 1/8 英寸 (3.2mm) 由制剂制成的测试片的 V-0 或 V-2 的 UL94 等级。所述制剂可包括并且可能将包括其他常规的添加剂。常规的添加剂例如阻燃增效剂、抗氧化剂、UV 稳定剂、漏水抑制剂(drip suppressant)、颜料、冲击改性剂、填料、除酸剂、发泡剂及类似物,可以按照适于获得每种添加剂应当实现的功能的合适的量被包含于、选择于和用于所述制剂中。这样的选择和量在技术人员的常规技术范围内。本发明优选的基于 HIPS 和 ABS 的制剂包含阻燃增效剂。

[0074] 阻燃的基于 HIPS 和 ABS 的制剂占约 3wt% 至约 25wt% 范围内的本发明的阻燃剂组合物,wt% 是基于所述制剂的总重量。优选的量在约 5wt% 至约 15wt% 的范围内。

[0075] 本发明的阻燃剂组合物与阻燃增效剂一起使用。这些增效剂是通常与芳基溴化的阻燃剂一起使用的增效剂并且是本领域众所周知的。这样的增效剂的实例为氧化铁、硼酸

锌或优选地诸如三氧化铋、五氧化铋、亚铋酸钾、亚铋酸钠的氧化铋增效剂。当使用时,阻燃增效剂的量通常将在以基于 HIPS 或 ABS 制剂的总重量为基础的高达约 12wt% 的范围内。增效剂的量将最通常落在约 1wt% 至约 6wt% 的范围内。偏离前述比例范围是可允许的,只要在即将到来的特定情况下被认为是必要的或期望的,并且这样的偏离在本发明的范围和预期内。

[0076] 本发明包括母料组合物,其中本发明的阻燃剂组合物与常规量的普通添加剂混合并且与 HIPS 或 ABS 以例如 1:99 至 70:30 的范围的重量比(HIPS 或 ABS: 本发明的组合物)混合。这样的母料制剂不需要但也可以包含至少一种阻燃增效剂,例如氧化铁、硼酸锌或优选地诸如三氧化铋、五氧化铋、亚铋酸钾、亚铋酸钠的氧化铋阻燃增效剂。如此形成的母料适于在 HIPS 或 ABS 中被“稀释(let down)”以形成最终制剂。

[0077] 可使用多种已知的程序制备本文所述的混合物或制剂。例如,HIPS 或 ABS、本发明的阻燃剂组合物和用于最终制剂的任何其他组分或成分可以粉末形式混合在一起,并然后通过挤出、压缩或注射成型而成型。类似地,可以将组分在班伯里密炼机、Brabender 混合机(Brabender mixer)、轧制机、捏和机或其他类似的混合设备中混合在一起,并然后例如通过挤出随后粉碎成颗粒或小球或者通过其他已知的方法而形成所期望的形状或构型。优选的是本文描述的阻燃的 HIPS 或 ABS 制剂或具有形成至少通过 UL94V0 测试的 3.2 毫米厚度(1/8 英寸厚度)的模制样品的能力的那些制剂。较少优选的但仍具有商业用途的是具有形成获得 UL94V2 等级的 1.6 毫米(1/16 英寸)厚度的模制样品的能力的那些 HIPS 或 ABS 制剂。ACTVAP 或 ACTSP 的溴化

[0078] 本发明的溴化的 ACTVAP 和 ACTSP 在 HIPS 和 ABS 树脂中的兼容性和效力,使得人们相信,这些溴化聚合物在含有 HIPS 和 ABS 的聚合物合金和混合物中应该是类似可兼容的和有效的。该 HIPS 基的合金包括,但不限于, PPO-HIPS。所述 ABS 基的合金包括,但不限于, PC-ABS。因此,该术语,“HIPS 和 ABS”树脂或制剂是包括含有 HIPS 和 ABS 的合金和混合物。

#### [0079] ACTVAP 或 ACTSP 的溴化

[0080] 在其最宽的形式中,本发明的方法包括用溴化剂并在催化剂量的  $AlBr_3$  和溶剂存在下溴化 ACTVAP 和 ACTSP。本发明的溴化方法能够以间歇、半间歇或连续工艺实施。

[0081] 如前所述,本发明优选的方法另外的特征可为:将 ACTVAP 或 ACTSP 作为溶质进料至反应器,该进料紧接着溴化剂和  $AlBr_3$  联合进料至或单独进料至反应器以及与其同时地进料至反应器,这样的进料位于反应器的液态内容物(通常在进料开始时为液态溶剂的尾料(heel)而在进料已经开始后为粗反应物质)表面以下并且这样的进料和起始的反应器内容物形成粗反应物质,其至少包含溴化的 ACTVAP 或 ACTSP、 $AlBr_3$  和溶剂。该粗反应物质还可以含有未反应的溴化剂,尤其是当需要的组合物将具有非常高的 wt% 溴含量,比如高于约 72wt%。另一类将可能在所有情况下出现的杂质是 N- 溴胺类,其被怀疑增加不期望的色素和热不稳定的溴。这些胺成分是在 ACTVAP 或 ACTSP 中发现的杂质并且来自链转移聚合促进剂,例如 N, N, N', N' - 四甲基乙二胺。

[0082] 选择用于 ACTVAP 或 ACTSP 进料的溶剂优选与进料开始前预填装反应器的溶剂相同。

[0083] 用于 ACTVAP 或 ACTSP 和反应器预填装的溶剂可选自下述示例性的溶剂的任一

种：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、1,1,2-三溴乙醇、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、溴代环己烷及其液态异构体、同系物或类似物 and 任何上述两种或多种的混合物。优选的溶剂为二氯甲烷、二溴甲烷、和 1,2-二氯乙烷。溴氯甲烷是特别优选的溶剂。

[0084] 无论选择哪种溶剂，重要的是保证其相对无水。在溴化过程中反应系统的水将影响  $AlBr_3$  的催化活性，如本领域所公知的。通常，溶剂最好含有少于约 50ppm (重量 / 重量) 的水。关于水，所有反应物应该是干燥的。溴化剂，如溴，不应该含有高于约 30ppm 的水。ACTVAP 或 ACTSP 液应该充分干燥，以便不引入有害数量的水到溴化过程中。

[0085] ACTVAP 或 ACTSP 进料中的溶剂的量为至少能形成自由流动的低粘度溶液的量。在 ACTVAP 或 ACTSP 为液态的情况下，可以考虑使用无溶剂的 ACTVAP 或 ACTSP 进料。但是，在某种条件下已发现使用溶剂是优选的，因为其有利于稀释 ACTVAP 或 ACTSP 进料，以便在反应物质中可发生有效的溴化。通常，当溶剂是溴氯甲烷时，约 60wt% 到约 80wt% 的 ACTVAP 或 ACTSP 进料将是溶剂。溶剂的优选用量为约 65wt% 到约 75wt%。

[0086] 在反应物和催化剂进料之前，预填充反应器的溶剂的量是以下所述的量：将提供足够的物质以提供充足的冷源用来分散结合了副产物 HBr 的溶解热的溴化反应热，以便“热反冲” (“heat kick”) 或温度峰值在上述进料的附近最小化。为此，还优选搅拌粗反应器内容物 / 粗反应物质以促进其中的热量和物质的均一性。使用来自之前已用 HBr 饱和的流的尾料减少了反应器对冷却系统的初始需求，并因此优选用于一些商业配置。

[0087]  $AlBr_3$  能够作为例如溴中的溶质而进料，独立于溴化剂进料，但是，不优选该独立进料方案。方法的简单性要求溴化剂是溴，并且  $AlBr_3$  和溴作为单独进料而进料。 $AlBr_3$  易于溶解于溴中。不论是单独地还是与进料的溴共同地，进料的  $AlBr_3$  的量为足以提供约 0.3 摩尔 % 到约 1 摩尔 %  $AlBr_3$  每摩尔溴进料的催化量。

[0088] 摩尔 %  $AlBr_3 = (AlBr_3 \text{ 的重量} / 266.7 \div \text{溴的重量} / 159.81) \times 100$

[0089] 进料的溴的量为获得所寻求的期望的溴化水平所需的量，假定某些少量的溴损失为塔顶馏出的副产物 HBr。因此，例如，获得含有 68wt% 溴的组合物，存在于给定的 ACTVAP 或 ACTSP 中的每摩尔苯基要投放约 2.8 摩尔溴，而当需要获得 72wt% 溴含量时，每摩尔存在的苯基要投放约 3.3 摩尔溴。当获得非常高的溴含量时，比如约 78wt% 溴，每摩尔存在的苯基要投放约 4.5 摩尔溴。

[0090] 例如，对于基底 ACTSP  $C_6H_5CH_2[-CH_2CH(C_6H_5)]_{n_{\text{平均}}}CH_2CH_2-C_6H_5$ ，每摩尔衍生于甲苯的基底 ACTSP 的苯基的摩尔数按下式给出：

[0091] 苯基摩尔数 / ACTSP 摩尔数  $= 2 + n_{\text{平均}} = 2 + [(M_n - 196.29) / 104.15]$

[0092] 可选择地且更便利地，人们能够基于下述等式简便的装载溴 (这忽略了由于溴取代质子而损失的少量 ACTVAP<sub>未溴化的</sub>，并因此导致溴稍稍过载，这足以弥补塔顶馏出的 HBr 造成的溴损失)。

[0093]  $wt \text{ Br} = wt\%Br \cdot wt \text{ ACTVAP}_{\text{溴化的}}$

[0094]  $wt \text{ ACTVAP}_{\text{溴化的}} \approx wt \text{ ACTVAP}_{\text{未溴化的}} / (1 - wt\%Br)$

[0095] 因此

[0096]  $\text{wt Br} \approx \text{wt\%Br} \cdot [\text{wt ACTVAP}_{\text{未溴化的}} / (1 - \text{wt\%Br})]$

[0097] 并且

[0098] 溴的摩尔数  $= 2 \cdot \text{wt Br} / 159.81$

[0099] 溴的摩尔数  $\approx 2 \cdot \text{wt\%Br} \cdot [\text{wt ACTVAP}_{\text{未溴化的}} / (1 - \text{wt\%Br})] / 159.81$

[0100] 优选地,尽可能接近地投放刚好获得期望的 wt% 溴所需溴的量。如果,溴过量投放,那么至少某些该过量将在粗反应物质中并且将不得不在下游后处理步骤中移除。但是,当操作者寻求非常高的溴含量组合物时,比如约 74wt% 至 79wt% 溴,不使用过量的溴进料变得有问题。为了获得这样的组合物,使用过量约 0.05% 至约 2% 的溴,以提供如实际中最有利的反应动力学。

[0101] 无论在粗反应物质中出现过量溴的原因如何,可以使用本领域公知的常规技术以除去所述过量的溴,例如使用诸如亚硫酸钠的还原剂,以将溴转化为水溶性溴化物盐。但是,已发现使用这样的还原剂导致在某些下游后处理步骤中,促进乳液和 / 或碎屑的形成。这样,乳液或碎屑层引起分离困难和方法低效率。本发明的一个特征是,这些乳液或碎屑层能够轻易的用表面活性剂如十二烷基磺酸钠处理,以减少乳液和碎屑层,全部如下文所述。

[0102] ACTVAP 或 ACTSP、溴化剂和  $\text{AlBr}_3$  进料应该置于反应器内含物 / 反应物质的表面以下,并彼此非常接近。本发明的一个原则是 ACTVAP 或 ACTSP 的溴化反应快速发生。由于反应动力学,本发明溴化反应的速率非常快。因此,在本发明方法中,决定速率的因素是物质传递的速率。因此,设计使用临近的进料,以使反应物和催化剂彼此接近。保证快速溴化的另一因素是在与溴的溶液中的  $\text{AlBr}_3$  进料。相信溴预先处理  $\text{AlBr}_3$  成活性的催化剂状态,以使催化剂在第一次进料时是活性的。保证进料紧密贴近的一项技术是提供进入反应器内容物 / 反应物质中的进料管保持在一起,以使其从相邻平行的方向或从直接相碰撞的方向排出。

[0103] 使得进料在反应器内容物 / 粗反应物质液面以下排出是有益的,因为其保证热量从进料区消散。到商业上可能的程度,应当避免在进料区形成“热点”。此外,搅拌反应器内容物 / 粗反应物质也有利于热分散。

[0104] 预填充到反应器的溶剂量应该是实现热消散功能而不因高过需要的材料处理费用而重压该方法所需的量。

[0105] 在考虑反应器尺寸和设计、必须处理的热量和可用来辅助热管理的冷却、可用的进料装置和安全处理 HBr 副产气体的能力的情况下,单个进料的进料速率应该尽可能地高。可能的进料速率越高,该方法效率越高。

[0106] 在联合进料过程中,反应器内含物 / 粗反应物质应该保持在约  $-20^\circ\text{C}$  到约  $5^\circ\text{C}$  范围内的温度,且优选在约  $-7^\circ\text{C}$  到约  $0^\circ\text{C}$  范围内。到反应器的进料通常在约环境温度下投放。为了获得上述的反应器内含物 / 粗反应物质温度,反应器被提供适当的冷却。温度的测量应该如实际中可能的靠近进料区。

[0107] 溴化过程中反应器中的压力不是关键性的,超大气压是正常的。但是,非常高的压力在设备要求和安全问题的上下文中并不优选。自生压力是允许的。

[0108] 反应物和催化剂进料后,使反应物质经过乘行时间 (ride time) 以保证溴化过程已停止是允许的。当溴化超过 71wt% 的溴时,使温度温至约  $25^\circ\text{C}$  以有助于促进消耗和反应出如实际中尽可能多的投放的溴是允许的。当溴化超过 73% 时在操作者决定在起始水溶

液猝灭时放弃使用溴还原剂以避免任何乳液和碎屑层困难的情况下,这是特别期望的。当生成高度溴化的 ACTVAP 或 ACTSP 时,与如果寻求较低溴化产物相比,乘行时间将较长。通常,15 分钟到 60 分钟的乘行时间是合适的。

[0109] 在进料完成且乘行时间(如果有)已经经过之后,该粗反应物质从在水中猝灭的反应器中移除。该猝灭水可含有约 0 到约 1000ppm 的十二烷基硫酸钠(重量/重量)。所述水起到使  $AlBr_3$  催化剂去活化的作用,而十二烷基硫酸盐有助于破坏任何形成的乳液或碎屑层。当使用基于亚硫酸盐的还原剂还原未反应的溴时或者当寻求高溴含量时(溴含量非常高的 ACTVAP 或 ACTSP,易于形成少量到大量且令人厌烦的数量的微细固体(参见含有几乎 50% 固体的溴化实施例 5),常见乳液或碎屑层。在表面活性剂如十二烷基硫酸盐不存在的情况下,这些固体迁移到和悬浮于水层中,与水相形成乳液或碎屑层。添加表面活性剂导致固体迁移到有机相中,并在有机层中形成薄的浆料。相信表面活性剂使得固体的相对表面电荷(apparent surface charge)( $\zeta$  电位)不稳定或干扰该相对表面电荷,并防止其聚集和接近完全消除碎屑层。

[0110] 如前所述,如果粗反应物质或对于这种情况为在溴化的下游处理的任何有机相,含有未反应的溴,该溴含量能够通过使用还原剂以将所述溴转化为水溶性的溴而降低或消除。但是,使用这样的还原剂,特别是亚硫酸盐,能够加重处理乳液和碎屑层的工作。因此,优选使粗反应物质的起始溴含量降低,但是,如果这个不能实现的话,则优选仅使用足以消除在被处理的溶液中游离溴的特征性的红色所需的亚硫酸氢盐或亚硫酸盐,因此实际执行了比色滴定法。

[0111] 通常猝灭在环境温度下进行并且一般说来,除了残留 HBr 的溶解热以外不需要加热来实现相分离。由于溴和其他活化溴化物可能存在,优选最小化对混合物的加热和限制暴露于可见光。在某种程度上,这有助于帮助确保热不稳定的溴的低含量。

[0112] 因为当粗反应物质投放到猝灭水或猝灭水还原剂溶液中时, $AlBr_3$  的去活化和溴的还原几乎是瞬时的,所以水猝灭没有乘行时间。一旦猝灭完成,形成两个确定的相,一个水相一个有机相。有机相含有溶剂和溴化的 ACTVAP 或 ACTVSP,并将需要进一步处理。为了开始处理,将有机相从水相中分离。在水猝灭和相分离之后,本发明的一个优选特征是该有机相用碱性硼氢化钠溶液洗涤。该硼氢化物和其硼烷副产物用来将未反应的溴化剂如溴(如果仍将存在的话)和 N- 溴胺类转化成水溶性盐,或在某些 N- 溴化物的情况下转化成具有一定水溶性的胺。在溴化聚苯乙烯生产中,使用硼氢化钠还原溴是已知的。但是,本发明优选方法的新颖的特征是使用硼氢化钠的苛性碱溶液来减少伴随溴化的 ACTVAP 或 ACTVSP 的 N- 溴胺衍生的色素的量。因此,对于本发明的方法,硼氢化钠具有第一功能,即减少存在的 N- 溴胺的量;以及第二功能,即减少任何量的存在的溴。因此,在数量上,硼氢化钠的用量为处理两种功能的必要量。

[0113] 由于  $NaBH_4$  比亚硫酸盐或亚硫酸氢盐还原剂更加昂贵,通常优选使用该还原剂完成所有溴的移除,同时认识到使用亚硫酸盐或亚硫酸氢盐还原剂带来其自身的乳液和碎屑层问题。最后,最好的实践是针对寻求的组合物的溴 wt%,谨慎选择投放的溴的量,以最小化将要在下游后处理步骤中必须处理的未反应溴的量。

[0114] 由于用苛性硼氢化钠水溶液处理有机相,因此有水相形成。硼氢化钠溶液的 pH 是这样的,在形成的水相与有机相接触的整个过程中,该形成的水相的 pH 在约 10 到约 14 之

间。

[0115] 基于处理液的总重量,优选的处理液的硼氢化钠含量在约 0.05wt%到约 0.5wt% 硼氢化钠范围内。

[0116] 苛性硼氢化钠步骤的一个重要特征是,在处理期间内,维持在一个大气压下高于约 45°C且优选在约 54°C到约 62°C范围内的温度。实验表明室温不能获得 N-溴胺衍生的色素以及热不稳定溴的高度减少,而较高温度能够获得。

[0117] 处理温度被维持至少获得处理益处所需的时间量,通常至少约 30 分钟。操作者可根据他/她的需要选择更少量或更多量的时间。通常,实验显示该有机相和水混合物(处理过程中提供了混合)将在混合物附近 45°C到 50°C时明显开始变稀。理论是,存在的 N-溴化物和任何 N-硫化物和/或 N-氧化物是四价的并因此是带电的物质或至少高度极化的物质。这样的物质涉及紧密混合的有机相和碱性水相的增稠。这在对混合中使用的搅拌器驱动的增加的牵引中观察到。温度高于 45°C接近 54°C时,这样的增稠被消除并且对驱动的牵引减少。低于 45°C时出现增稠,并且有时观察到不完全的相分离。一旦达到更高的温度,增稠现象消失,并且相分离几乎是瞬时的,尤其当所用温度超过 54°C时。

[0118] 使用上述苛性硼氢化钠水溶液处理或洗涤可用于在水猝灭步骤和相分离之后的任意时间,以及用于在下游的后处理程序中的任何回收的有机相。

[0119] 优选地,在硼氢化钠处理之前避免对有机相大量的加热。因此,在硼氢化物处理之前优选温度低于 35°C。

[0120] 在最终洗涤之后,有机相从水相中分离并投入热水中,例如约 90°C到约 100°C,以闪蒸出存在的溶剂并在水相中产出固体。通过保持水在回流温度下能够获得温度的维持。这个闪蒸技术在生产溴化聚苯乙烯类(polystyrenics)领域中是已知的。可用于生产本发明组合物的仅有的调整是当生产的组合物具有低的  $T_g$ ,例如低于约 105°C时,在闪蒸过程中使用低于大气压力。否则,对于这样的组合物,将要形成柔软的物质,那将难于处理。

[0121] 一旦溶剂已被闪蒸出,则通过传统方法,例如过滤及类似方法,将固体从水中分离出来。已分离的固体随后通过传统干燥技术干燥,再次记住固体的  $T_g$ 。干燥的固体为本发明的最终组合物。

[0122] 当处理低  $T_g$  的聚合物时可用的另一方法是,将有机相(共沸干燥以防止腐蚀问题后)送到刮膜式蒸发器、降膜式蒸发器、连续气提釜(continuous strip kettle)或脱挥挤出机(devolatilization extruder),在其中溶剂能够快速移除并且形成的粘性熔化物能够易于处理并随后粒化或造粒。

[0123] 分析方法

[0124] 已知的分析方法可用于或被修改用于检测本发明的组合物和制剂的特征。

[0125] 总溴含量

[0126] 因为本发明组合物在诸如四氢呋喃(THF)的溶剂中具有良好的或至少令人满意的溶解度,所以通过使用常规的 X 射线荧光技术容易地完成本发明组合物的总溴含量的测定。所分析的样品是稀释的样品,例如 0.1g+/-0.05g 于 60mL THF 中。XRF 光谱仪可以是 Phillips PW1480 光谱仪。溴苯在 THF 中的标准溶液被用作校准标准。本文描述的和在实施例中报导的总溴值全部基于 XRF 分析方法。

[0127] Hunter 溶液色值试验

[0128] 为了测定本发明的阻燃剂组合物的颜色属性,惯常的做法又是由将这些组合物溶解于诸如氯苯的易得溶剂的能力构成。所使用的分析方法是非常直接的。将 5g+/-0.1g 组合物称量至 50mL 的离心管中。向该管中还添加 45g+/-0.1g 氯苯。封闭该管并在手动摇筛机上摇动 1 小时。在 1 小时摇动时间后,检查溶液未溶解的固体。如果存在浑浊,则以 4000rpm 离心该溶液 10 分钟。如果该溶液仍不澄清,离心另外的 10 分钟。如果该溶液保持浑浊,则其应当被弃去,因为不能够准确测量。然而,如果得到澄清的溶液,并且这是时常情况,则该溶液被提交用于在 HunterLab 颜色调查球形分光比色计(HunterLab Color Quest Sphere Spectrocolorimeter)中进行测试。使用具有 20-mm 透射长度的透射池。比色计被设置为“ $\Delta E$ -Lab”以报导颜色为  $\Delta E$  并且给出“L”、“a”和“b”的色值。使用 Hunter L、a 和 b 标度(scale)对在氯苯中按重量计 10% 浓度的产物相对于氯苯、按照总色差( $\Delta E$ )测定产物颜色。

[0129] 黄度指数 Hunter 比色计

[0130] 使本发明组合物经历 ASTM D1925 中描述的分析。

[0131]  $T_g$  值

[0132] 用 TA Instruments DSC 型号 2920 通过 DSC 获得  $T_g$  值。在氮气下以 10°C /min 的速率将样品加热至 400°C。通过记录聚合物在玻璃向橡胶的转变(glass to rubber transition)中的比热变化确定  $T_g$ 。这是二级吸热转变(需要热量以经历该转变)。在 DSC 中,该转变看起来是阶梯转变(step transition)而不是诸如可能被见到具有熔化转变的峰。见,The Elements of Polymer Science and Engineering, An introductory Text for Engineers and Chemist (聚合物科学与工程原理,工程师和化学家的介绍性教材), Alfred Rudin, Academic Press, Orlando FL, 1982, 第 403 页。

[0133] 热解重量分析法

[0134] 热解重量分析法(TGA)也被用于测试本发明的阻燃剂组合物的热行为。通过使用 TA Instruments 热解重量分析仪获得 TGA 值。在 50-60mL/min 的氮气流下,以 10°C /min 将每个样品在 Pt 盘上从 25°C 加热至约 600°C。

[0135] 热稳定性试验(热不稳定的溴试验)

[0136] 本试验程序基本上如美国专利第 5,637,650 号所描述的。在进行本试验中,一式两份地运行每个样品。将 2.00g+/-0.01g 样品置于新的、干净的 20mm 乘 150mm 的试管中。用氯丁橡胶塞和 Viton(R) 含氟弹性体管道将该试管连接至氮气吹扫管,且使来自该试管的出口气体连续通过三个 250-mL 侧臂吸滤瓶(sidearm filter flask)中的液面下气体分散玻璃料(subsurface gas dispersion frit),每个侧臂吸滤瓶含有 200mL 0.1N NaOH 和 5 滴酚酞。以 0.5SCFH 的连续氮气吹扫,将该试管在熔盐浴(51.3%KNO<sub>3</sub>/48.7%NaNO<sub>3</sub>)中于 300°C 下加热 15 分钟,然后在环境温度下加热 5 分钟。然后将包含样品的试管用干净的干燥试管替换并且该设备用氮气吹扫另外的 10 分钟,且空的试管是在 300°C 盐浴中。试管、管道和气体分散管全部用去离子水漂洗,并且将漂洗溶液与三个收集瓶中的溶液定量合并。合并的溶液用 1:1HNO<sub>3</sub> 酸化并使用自动电位测定滴定仪(Metrohm670、716、736 或等价物)用 0.01N AgNO<sub>3</sub> 滴定。结果以 ppm HBr 计算:ppm HBr=(mL AgNO<sub>3</sub> 至终点)·(AgNO<sub>3</sub> 的当量浓度)(80912)/(样品 wt.)。在下次分析前用氮气使管道完全干燥。在第一个样品前的每一天,3 个空的干净的试管用作空白以保证系统中没有残余的卤化氢。

[0137] 溴化的 ACTVAP/ACTSP 的 GPC 分子量

[0138] 通过 GPC、使用 Waters 型号 510HPLC 泵和作为检测器的 Waters 折光率检测器型号 410 以及 Precision Detector 光散射检测器型号 PD2000 获得  $M_w$ 、 $M_n$ 、 $M_z$ 、 $M_p$  和 PD 值。柱是 Waters[mu]Styragel, 500 Å、10,000 Å 和 100,000 Å。自动取样器是 Shimadzu 型号 Si19A。聚苯乙烯标准品 ( $M_w=185,000$ ) 按照常规地用于验证光散射数据的准确性。所使用的溶剂是四氢呋喃, HPLC 级。基于分离的 1,3-二苯基丙烷和 1,3,5-三苯基戊烷加合物, 以及分离模式是尺寸排阻, 根据以 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峰的洗脱顺序鉴别峰。然后低聚物材料的单独的峰被指定理论分子量值。使用这些理论值及其相应的保留时间构建标准曲线。基于该标准, 计算并报导了总分布数据。所使用的试验程序要求将 0.015g-0.020g 样品溶解于 10mL THF 中。将该溶液的等分试样过滤并且 50L 被注入到柱中。使用由 Precision Detectors 提供的针对 PD2000 光散射检测器的软件分析分离。

[0139] 基底 ACTVAP 和 ACTSP 的 GPC 分子量

[0140] 通过 GPC、使用具有 Shimadzu 自动取样器 (型号 SIL-9)、Shimadzu 折光率检测器 (型号 RID-6A)、Waters HPLC 泵 (型号 510) 和 Waters TCM 柱加热器的模块系统获得  $M_w$ 、 $M_n$ 、 $M_p$ 、 $M_z$  和 PD 值。柱是 Polymer Labs (Varian) Oligopore 柱 (300mm 乘 7.5mm, 零件编号 1113-6520) 或等价物。所使用的溶剂是四氢呋喃, HPLC 级。所使用的试验程序要求将 0.10g 样品溶解于 10mL THF 中。将该溶液的等分试样过滤并且 50 μL 被注入到柱中。通过 Viscotek OmniseC, 版本 4.2.0.237 (或等价物) 凝胶渗透色谱法 (GPC) 数据收集和处理系统进行计算。

[0141] 成型制品的分析方法

[0142] 通过 ASTM D648 测定 HDT; 通过 ASTM D649 测定 Vicat, °C; 通过 ASTM D256 测定悬臂梁式冲击; 通过 ASTM D1238 测定熔体流动指数; 并且通过 UL94 测定 UL-94, 1/8'' (32mm) 等级。

[0143] 以下实施例说明本发明的原理且并不意图限制本发明的一般范围。

## 实施例

[0144] ACTSP 实施例 1-10

[0145] 一般: 带油夹套的球形玻璃 12 升褶形反应器 (creased reactor) 配备有回流冷凝器、蒸馏头、浸没式热电偶、底部排水阀和不锈钢内部冷却蛇形管。通过调节流向冷却蛇形管的水流的 PID 控制器将温度严格维持在设定的温度。通过由带有两组玻璃叶轮的 19mm OD 玻璃轴组成的顶部搅动部件完成剧烈搅动, 所述两组玻璃叶轮中的一组是倾斜的而另一组是平的, 熔合至所述轴上。该反应器基本上不含所有湿的 PTFE 部件或其他聚合物氟化物或弹性体。

[0146] 在所有实施例中, 在所有操作期间, 反应器均保持在惰性干燥的  $N_2$  气氛下。通过隔膜泵经料腿 (dip leg) 用链转移剂装载反应器。将烷基锂、金属醇盐 (当使用时)、另外的溶剂和胺促进剂 (TMEDA) 以这样的顺序、经相同的料腿全部进料至搅动的链转移剂液面下。通过计量泵、经碱性氧化铝 (EMD Chemicals, 氧化铝 90, 70-230 目, 柱色谱级) 的 3'' (76.2mm) 圆柱 (1.75'' (44.45mm) 直径  $\approx$  100g) 将苯乙烯泵送至反应器中, 并经两个 1/16'' (16mm) OD

进料嘴、在反应混合物表面上以细流或喷射将苯乙烯递送。

[0147] 实施例 1

[0148] ACTSP-1 $M_w$ =483PD=1.32

[0149] 将甲苯 4323g (5.0 升, 46.92mol) 装载至先前通过热的油夹套加热至 70°C 的反应器。将操作冷却蛇形管的 PID 控制器设置为 70°C。当反应器的内容物被加热至反应温度时,通过在轻轻搅动(300rpm)的甲苯反应混合物表面下的料腿装载 63.94g n-BuLi 溶液(2M 于环己烷中,0.165mol)。然后用 75ml 无水甲苯冲洗进料管线。接着,引入包括叔丁醇钾(18.28g, 0.163mol)、TMEDA(94.26g, 0.811mol)和甲苯(421.27g, 4.7mol)的先前制备的溶液,形成 TMEDA 络合的苄基阴离子的特征亮红色,伴有丁烷的放气。液面下的管线用经由计量泵的第二 75ml 无水甲苯等分试样冲洗。在阴离子链转移聚合过程中,以恒速将另外的 350ml 无水甲苯进料。将反应器搅动增加至 510rpm,并且经 150 分钟将 2523g 苯乙烯(99+%, 24.22mol)进料。充分校准的计量泵被编程为以 16.82g/min 的恒速进料。将无水环己烷(2×200ml)装载至苯乙烯进料系统以冲洗氧化铝床并完成苯乙烯进料。当观察不到更多的反应热时,至反应器的苯乙烯进料被视为完成,通常由在反应器的冷却蛇形管上的电磁阀的自动关闭表明。

[0150] 在 70°C 下用 50ml 脱氧水等分试样使反应混合物猝灭,产生水白色的浑浊混合物。用脱氧水(3×650ml)洗涤反应混合物。在一定沉降时间后,可进行相分离(phase cut)。通过底部排水阀除去水和任何碎屑或乳液。

[0151] 将油夹套的温度增加至 130°C,而将冷却蛇形管的控制阀关闭。当罐温度从 65°C 上升至 115°C 时,在约 2 小时时段内除去残留水分;而将水、环己烷和一些甲苯蒸馏。移除分析样品, GPC 分析报告提供了以下数据:  $M_p$ : 197,  $M_n$ : 331,  $M_w$ : 368,  $M_z$ : 406, PD: 1.11。

[0152] 以过量甲苯的连续操作汽提 7027g 粗反应混合物得到 3231g 具有以下 GPC 分析报告的浓缩的产物流:  $M_p$ : 300,  $M_n$ : 367,  $M_w$ : 483,  $M_z$ : 634, PD: 1.32。通过刮膜式蒸发器(WFE, aka. Pope Still)完成连续汽提。WFE 操作条件: 进料速度=1.33L/hr, 油夹套温度=185°C, 压力=50mm Hg, 并且冷凝器温度=0°C。在干冰阱中收集另外的 440g 甲苯,而指形冷冻器使甲苯与不含结构异构体的 1,3-二苯基丙烷的 3280g 混合物冷凝。

[0153] 实施例 2

[0154] ACTSP-2 $M_w$ =496PD=1.32

[0155] 将甲苯 4763g (5.5 升, 51.69mol) 装载至先前通过热的油夹套加热至 80°C 的反应器。将操作冷却蛇形管的 PID 控制器设置为 80°C。当溶剂被加热至反应温度时,通过在轻轻搅动(300rpm)的甲苯反应混合物表面下的料腿装载 111.65g n-BuLi 溶液(2M 于环己烷中, 0.288mol)。然后用 75ml 无水甲苯冲洗进料管线。一旦罐温度达到 80°C,经液面下的进料管线将 49.46g N,N,N',N'-四甲基乙二胺(TMEDA, 0.426mol)装载至反应器,形成 TMEDA 络合的苄基锂阴离子的特征亮红色,伴有丁烷的放气。液面下的管线用经计量泵的第二 75ml 无水甲苯等分试样冲洗。在阴离子链转移聚合过程中,以恒速将另外的 350ml 无水甲苯进料。将反应器搅动增加至 510rpm,并且经 180 分钟将 2951g 苯乙烯(99+%, 28.33mol)进料。充分校准的计量泵被编程为以 16.4g/min 的恒速进料。将无水环己烷(2×200ml)装载至苯乙烯进料系统以冲洗氧化铝床。当观察不到更多的反应热时,至反应器的苯乙烯进料被视为完成,通常由在反应器的冷却蛇形管上的自动阀的关闭表明。

[0156] 将PID温度控制器留在80°C,并且将水经冷却蛇形管进料而改变热油的流动以绕过反应器夹套。在80°C下用50ml脱氧水等分试样使反应混合物猝灭,产生水白色的浑浊混合物。用脱氧水(3×650ml)洗涤反应混合物。相分离是快速的,并且需要很少的沉降时间。通过底部排水阀除去水和任何碎屑或乳液。

[0157] 将油夹套的温度增加至130°C,而将冷却蛇形管的控制阀关闭。经简单的蒸馏头蒸馏环己烷、残留水分和甲苯(1atm.)直至观察到115°C的罐温度。移除一等分试样用于经GPC的分析( $M_p$ :195,  $M_n$ :300,  $M_w$ :416,  $M_z$ :624, PD:1.38)。

[0158] 经过量甲苯的连续操作汽提804g粗反应混合物,得到4011g具有以下GPC分析报告的中间产物流: $M_p$ :191,  $M_n$ :314,  $M_w$ :426,  $M_z$ :615, PD:1.40。通过刮膜式蒸发器(WFE, aka. Pope Still)完成连续汽提。WFE操作条件如下:进料速度=1.33L/hr,油夹套温度=190°C,压力=50mm Hg并且冷凝器温度=0°C。在干冰阱中收集另外的918g甲苯,而指形冷冻器使甲苯与1,3-二苯基丙烷的2942g混合物冷凝。

[0159] 855.4g浓缩物经WFE的第二次通过产生698g具有以下GPC特性的低聚物混合物: $M_p$ :298,  $M_n$ :375,  $M_w$ :496,  $M_z$ :715, PD:1.32。WFE操作条件如下:进料速度=1.33L/hr,油夹套温度=200°C,压力=10mm Hg并且冷凝器温度=0°C。1,3-二苯基丙烷及其痕量的结构异构体(甲基化二苯基乙烷)的混合物(155g)作为馏出物而收集。

[0160] 实施例3

[0161] ACTSP-3 $M_w$ =530PD=1.47

[0162] 将甲苯4758g(5.5升,51.64mol)装载至先前通过热的油夹套加热至90°C的反应器。将操作冷却蛇形管的PID控制器设置为90°C。当溶剂被加热至反应温度时,通过在轻轻搅动(300rpm)的甲苯反应混合物表面下的料腿装载73.37g n-BuLi溶液(2M于环己烷中,0.189mol)。然后用75ml无水甲苯冲洗进料管线。一旦罐温度达到90°C,经液面下的进料管线将32.72g N,N,N',N'-四甲基乙二胺(TMEDA,0.282mol)装载至反应器,形成TMEDA络合的苄基锂阴离子的特征亮红色,伴有丁烷的放气。液面下的管线用经计量泵的第二75ml无水甲苯等分试样冲洗。在阴离子链转移聚合过程中,以恒速将另外的350ml无水甲苯进料。将反应器搅动增加至510rpm并且经150分钟将2933g苯乙烯(99+%,28.16mol)进料。将充分校准的计量泵编程为以19.5g/min的恒速进料。将无水环己烷(2×200ml)装载至苯乙烯进料系统以冲洗氧化铝床。当观察不到更多的反应热时,至反应器的苯乙烯进料被视为完成,通常由在冷却蛇形管上的自动控制阀的关闭表明。

[0163] 将PID温度控制器设置为80°C,并且将水经冷却蛇形管进料而改变热油的流动以绕过反应器夹套。在80°C下用50ml脱氧水等分试样使反应混合物猝灭,产生水白色的浑浊混合物。用脱氧水(3次,650ml)洗涤反应混合物。相分离是快速的,并且需要很少的沉降时间。通过底部排水阀除去水和任何碎屑或乳液。

[0164] 将油夹套的温度增加至130°C,而将冷却蛇形管的控制阀关闭。经简单的蒸馏头蒸馏环己烷、残留水分和甲苯(1atm.)直至观察到115°C的罐温度。移除一等分试样用于经GPC的分析( $M_p$ :196,  $M_n$ :363,  $M_w$ :555,  $M_z$ :977, PD:1.53)。

[0165] 经过量甲苯的连续操作汽提8062g粗反应混合物,得到3837g具有以下GPC分析报告的浓缩产物流: $M_p$ :196,  $M_n$ :359,  $M_w$ :530,  $M_z$ :868, PD:1.47。通过刮膜式蒸发器(WFE, aka. Pope Still)完成连续汽提。WFE操作条件如下:进料速度=1.33L/hr,油夹套温度=175°C,

压力 =70mm Hg 并且冷凝器温度 =0℃。在干冰阱中收集另外的 1182g 甲苯,而指形冷冻器使甲苯与 1,3-二苯基丙烷的 2896g 混合物冷凝。

[0166] 实施例 4

[0167] ACTSP-4M<sub>w</sub>=584PD=1.50

[0168] 将甲苯 5801g (6.7 升, 62.95mol) 装载至先前通过热的油夹套加热至 115℃ 的反应器。将操作冷却蛇形管的 PID 控制器设置为 115℃。当溶剂被加热至接近回流时,通过在轻轻搅动 (300rpm) 的甲苯反应混合物表面下的料腿装载 78.31g n-BuLi 溶液 (2M 于环己烷中, 0.202mol)。然后用 75ml 无水甲苯冲洗进料管线。一旦罐温度达到 110℃,经液面下的进料管线将 24.73g N,N,N',N'-四甲基乙二胺 (TMEDA, 0.213mol) 装载至反应器,形成 TMEDA 络合的苄基锂阴离子的特征亮红色,伴有丁烷的放气。液面下的管线用经计量泵的第二 75ml 无水甲苯等分试样冲洗。在阴离子链转移聚合过程中,以恒速将另外的 350ml 无水甲苯进料。将反应器搅动增加至 510rpm 并且经 120 分钟将 2543g 苯乙烯 (99+%, 24.42mol) 进料。充分校准的计量泵被编程为以 21.2g/min 的恒速进料。将无水环己烷 (2×200ml) 装载至苯乙烯进料系统以冲洗氧化铝床。当观察不到更多的反应热时,至反应器的苯乙烯进料被视为完成,通常由在冷却蛇形管上的自动控制阀的关闭表明。

[0169] 将 PID 温度控制器设置为 80℃,并且将水经冷却蛇形管进料而改变热油的流动以绕过反应器夹套。在 80℃ 下用 50ml 脱氧水等分试样使反应混合物猝灭,产生水白色的浑浊混合物。用脱氧水 (3 次, 650ml) 洗涤反应混合物。相分离是快速的并且需要很少的沉降时间。通过底部排水阀除去水和任何碎屑或乳液。

[0170] 将油夹套的温度增加至 130℃,而将冷却蛇形管的控制阀关闭。经简单的蒸馏头蒸馏环己烷、残留水分和甲苯 (1atm.) 直至观察到 115℃ 的罐温度。移除一等分试样用于经 GPC 的分析 (M<sub>p</sub>:185, M<sub>n</sub>:322, M<sub>w</sub>:457, M<sub>z</sub>:648, PD:1.42)。

[0171] 经过量甲苯的连续操作汽提 8528g 粗反应混合物,得到 3253g 具有以下 GPC 分析报告的浓缩产物流: M<sub>p</sub>:300, M<sub>n</sub>:389, M<sub>w</sub>:584, M<sub>z</sub>:887, PD:1.50。通过刮膜式蒸发器 (WFE, aka. Pope Still) 完成连续汽提。WFE 操作条件如下:进料速度 =1.33L/hr,油夹套温度 =170℃,压力 =95mm Hg 并且冷凝器温度 =0℃。在干冰阱中收集另外的 1154g 甲苯,而指形冷冻器使甲苯与 1,3-二苯基丙烷的 4092g 混合物冷凝。

[0172] 实施例 5

[0173] ACTSP-5M<sub>w</sub>=715PD=1.40

[0174] 将甲苯 5848g (6.76 升, 63.46mol) 装载至先前通过热的油夹套加热至 115℃ 的反应器。将操作冷却蛇形管的 PID 控制器设置为 115℃。当溶剂被加热至接近回流时,通过在轻轻搅动 (300rpm) 的甲苯反应混合物表面下的料腿装载 78. g n-BuLi 溶液 (2M 于环己烷中, 0.202mol)。然后用 75ml 无水甲苯冲洗进料管线。一旦罐温度达到 110℃,经液面下的进料管线将 24.0g N,N,N',N'-四甲基乙二胺 (TMEDA, 0.207mol) 装载至反应器,形成 TMEDA 络合的苄基锂阴离子的特征亮红色,伴有丁烷的放气。液面下的管线用经计量泵的第二 75ml 无水甲苯等分试样冲洗。在阴离子链转移聚合过程中,以恒速将另外的 350ml 无水甲苯进料。将反应器搅动增加至 510rpm 并且经 110 分钟将 2548g 苯乙烯 (99+%, 24.46mol) 进料。充分校准的计量泵被编程为以 23.2g/min 的恒速进料。将无水环己烷 (2×200ml) 装载至苯乙烯进料系统以冲洗氧化铝床。当观察不到更多的反应热时,至反应器的苯乙烯进

料被视为完成,通常由在冷却蛇形管上的自动控制阀的关闭表明。

[0175] 将PID温度控制器设置为80°C,并且将水经冷却蛇形管进料而改变热油的流动以绕过反应器夹套。在80°C下用50ml脱氧水等分试样使反应混合物猝灭,产生水白色的浑浊混合物。用脱氧水(3次,650ml)洗涤反应混合物。相分离是快速的,并且需要很少的沉降时间。通过底部排水阀除去水和任何碎屑或乳液。

[0176] 将油夹套的温度增加至130°C,而将冷却蛇形管的控制阀关闭。经简单的蒸馏头蒸馏环己烷、残留水分和甲苯(1atm.)直至观察到115°C的罐温度。移除一等分试样用于经GPC的分析( $M_p$ :194,  $M_n$ :382,  $M_w$ :595,  $M_z$ :998, PD:1.56)。

[0177] 经过量甲苯的连续操作汽提8660g粗反应混合物,得到3217g具有以下GPC分析报告的中间产物流: $M_p$ :297,  $M_n$ :399,  $M_w$ :613,  $M_z$ :1003, PD:1.54。通过刮膜式蒸发器(WFE, aka. Pope Still)完成连续汽提。WFE操作条件如下:进料速度=1.33L/hr,油夹套温度=165°C,压力=90mm Hg并且冷凝器温度=0°C。在干冰阱中收集另外的813g甲苯,而指形冷冻器使甲苯与1,3-二苯基丙烷的4600g混合物冷凝。

[0178] 浓缩物经WFE的第二次通过产生2453g具有以下GPC特性的低聚物混合物: $M_p$ :400,  $M_n$ :512,  $M_w$ :715,  $M_z$ :1084, PD:1.4。WFE操作条件如下:进料速度=1.33L/hr,油夹套温度=205°C,压力=0.6mm Hg并且冷凝器温度=0°C。1,3-二苯基丙烷及其结构异构体(甲基化二苯基乙烷)的混合物(69g)作为馏出物而收集。

[0179] 实施例6

[0180] ACTSP-6 $M_w$ =740PD=1.66

[0181] 将甲苯4758g(5.5升,51.64mol)装载至先前通过热的油夹套加热至80°C的反应器。将操作冷却蛇形管的PID控制器设置为80°C。当溶剂被加热至反应温度时,通过在轻轻搅动(300rpm)的甲苯反应混合物表面下的料腿装载70.2g n-BuLi溶液(2M于环己烷中,0.181mol)。然后用75ml无水甲苯冲洗进料管线。一旦罐温度达到80°C,经液面下的进料管线将32.99g N,N,N',N'-四甲基乙二胺(TMEDA,0.284mol)装载至反应器,形成TMEDA络合的苄基锂阴离子的特征亮红色,伴有丁烷的放气。液面下的管线用经计量泵的第二75ml无水甲苯等分试样冲洗。在阴离子链转移聚合过程中,以恒速将另外的350ml无水甲苯进料。将反应器搅动增加至510rpm并且经180分钟将2933g苯乙烯(99+%,28.16mol)进料。充分校准的计量泵被编程为以16.3g/min的恒速进料。将无水环己烷(2×200ml)装载至苯乙烯进料系统以冲洗氧化铝床。当观察不到更多的反应热时,至反应器的苯乙烯进料被视为完成,通常由在冷却蛇形管上的自动控制阀的关闭表明。

[0182] 将PID温度控制器留在80°C,并且将水经冷却蛇形管进料而改变热油的流动以绕过反应器夹套。在80°C下用50ml脱氧水等分试样使反应混合物猝灭,产生水白色的浑浊混合物。用脱氧水(3次,650ml)洗涤反应混合物。相分离是快速的,并且需要很少的沉降时间。通过底部排水阀除去水和任何碎屑或乳液。

[0183] 将油夹套的温度增加至130°C,而将冷却蛇形管的控制阀关闭。经简单的蒸馏头蒸馏环己烷、残留水分和甲苯(1atm.)直至观察到115°C的罐温度。移除一等分试样用于经GPC的分析( $M_p$ :192,  $M_n$ :425,  $M_w$ :727,  $M_z$ :1398, PD:1.71)。

[0184] 经过量甲苯的连续操作汽提7931g粗反应混合物,得到3490g具有以下GPC分析报告的中间产物流: $M_p$ :295,  $M_n$ :446,  $M_w$ :740,  $M_z$ :1357, PD:1.66。通过刮膜式蒸发器

(WFE, aka. Pope Still) 完成连续汽提。WFE 操作条件如下:进料速度 =1.33L/hr,油夹套温度 =185°C,压力 =70mm Hg 并且冷凝器温度 =0°C。在干冰阱中收集另外的 917g 甲苯,而指形冷冻器使甲苯与 1,3-二苯基丙烷的 3340g 混合物冷凝。

[0185] 实施例 7

[0186] ACTSP-7M<sub>w</sub>=800PD=1.39

[0187] 将甲苯 4758g(5.5 升, 51.64mol) 装载至先前加热至回流并经 4 小时的时段共沸干燥的反应器;Karl Fisher 水分分析显示 15ppm 残留的 H<sub>2</sub>O。用都被设置在 75°C 的油夹套和操作冷却蛇形管的 PID 控制器将干燥的甲苯冷却至 75°C。一旦冷却至设定的温度,通过在轻轻搅动(300rpm)的甲苯反应混合物表面下的料腿装载 109.3g n-BuLi 溶液(2M 于环己烷中,0.282mol)。然后用 75ml 无水甲苯冲洗进料管线。接着,经液面下的进料管线将 48.7g N,N,N',N'-四甲基乙二胺(TMEDA, 0.419mol) 装载至反应器,形成 TMEDA 络合的苄基锂阴离子的特征亮红色,伴有丁烷的放气。液面下的管线用经计量泵的的第二 75ml 无水甲苯等分试样冲洗。在阴离子链转移聚合过程中,以恒速将另外的 350ml 无水甲苯进料。将反应器搅动增加至 510rpm 并且经 180 分钟将 2940g 苯乙烯(99+%, 28.23mol) 进料。充分校准的计量泵被编程为以 16.3g/min 的恒速进料。将无水环己烷(2×200ml) 装载至苯乙烯进料系统以冲洗氧化铝床。当观察不到更多的反应热时,至反应器的苯乙烯进料被视为完成,通常由在冷却蛇形管上的自动控制阀的关闭表明。

[0188] 将 PID 温度控制器设置的温度保持在 75°C,并且将水按需要经冷却蛇形管进料而改变热油的流动以绕过反应器夹套。在 75°C 下用 50ml 脱氧水等分试样使反应混合物猝灭,产生水白色的浑浊混合物。用脱氧水(3 次,650ml) 洗涤反应混合物。相分离是快速的,并且需要很少的沉降时间。通过底部排水阀除去水和任何碎屑或乳液。

[0189] 将油夹套的温度增加至 130°C,而将冷却蛇形管的控制阀关闭。经简单的蒸馏设备蒸馏环己烷、残留水分和甲苯。移除一等分试样用于经 GPC 的分析(M<sub>p</sub>:192, M<sub>n</sub>:447, M<sub>w</sub>:713, M<sub>z</sub>:1196, PD:1.59)。

[0190] 经过量甲苯的连续操作汽提 8068g 粗反应混合物,得到 3380g 具有以下 GPC 分析报告的中间产物流:M<sub>p</sub>:297, M<sub>n</sub>:476, M<sub>w</sub>:733, M<sub>z</sub>:1191, PD:1.54。通过刮膜式蒸发器(WFE, aka. Pope Still) 完成连续汽提。WFE 操作条件如下:进料速度 =1.33L/hr,油夹套温度 =185°C,压力 =55mm Hg 并且冷凝器温度 =0°C。在干冰阱中收集另外的 1935g 甲苯,而指形冷冻器使甲苯与 1,3-二苯基丙烷的 261g 混合物冷凝。

[0191] 浓缩物经 WFE 的第二次通过产生 2715g 具有以下 GPC 特性的低聚物混合物:M<sub>p</sub>:398, M<sub>n</sub>:577, M<sub>w</sub>:800, M<sub>z</sub>:1186, PD:1.39。WFE 操作条件如下:进料速度 =1.33L/hr,油夹套温度 =185°C,压力 =0.1mm Hg 并且冷凝器温度 =0°C。1,3-二苯基丙烷及其结构异构体(甲基化二苯基乙烷)的混合物(388g) 作为馏出物而收集。

[0192] 实施例 8

[0193] ACTSP-8M<sub>w</sub>=817PD=1.30

[0194] 将甲苯 4332g(5.0 升, 47.02mol) 装载至先前通过热的油夹套加热至 75°C 的反应器。将操作冷却蛇形管的 PID 控制器设置为 70°C。当反应器的内容物被加热至反应温度时,通过在轻轻搅动(300rpm)的甲苯反应混合物表面下的料腿装载 94g n-BuLi 溶液(2M 于环己烷中,0.242mol)。然后用 75ml 无水甲苯冲洗进料管线。接着,引入包括叔

丁醇钾 (27.32g, 0.243mol)、TMEDA (35.95g, 0.309mol)、THF (59.93g, 0.831mol) 和 甲苯 (433.36g, 4.7mol) 的先前制备的溶液, 形成 TMEDA 络合的苄基阴离子的特征亮红色, 伴有丁烷的放气。液面下的管线用经计量泵的第二 75ml 无水甲苯等分试样冲洗。在阴离子链转移聚合过程中, 以恒速将另外的 350ml 无水甲苯进料。将反应器搅动增加至 510rpm 并且经 150 分钟将 2528g 苯乙烯 (99+%, 24.27mol) 进料。充分校准的计量泵被编程为以 16.81g/min 的恒速进料。将无水环己烷 (2×200ml) 装载至苯乙烯进料系统以冲洗氧化铝床并完成苯乙烯进料。当观察不到更多的反应热时, 至反应器的苯乙烯进料被视为完成, 通常由在反应器的冷却蛇形管上的电磁阀的自动关闭表明。

[0195] 在 70°C 下用 50ml 脱氧水等分试样使反应混合物猝灭, 产生水白色的浑浊混合物。用脱氧水 (3 次, 650ml) 洗涤反应混合物。相分离虽然不容易, 但在一定沉降时间后能够获得。通过底部排水阀除去水和任何碎屑或乳液。

[0196] 将油夹套的温度增加至 130°C, 而将冷却蛇形管的控制阀关闭。当罐温度从 65°C 上升至 115°C 时经约 2 小时时间除去残留水分; 使水、环己烷和一些甲苯到顶部。移除分析样品用于经 GPC 的分析, 提供了以下数据:  $M_p$ : 405,  $M_n$ : 509,  $M_w$ : 790,  $M_z$ : 1180, PD: 1.55。

[0197] 以过量甲苯的连续操作汽提 7215g 粗反应混合物得到 2894g 具有以下 GPC 分析报告的中间产物流:  $M_p$ : 402,  $M_n$ : 530,  $M_w$ : 767,  $M_z$ : 1039, PD: 1.45。通过刮膜式蒸发器 (WFE, aka. Pope Still) 完成连续汽提。WFE 操作条件: 进料速度 = 1.33L/hr, 油夹套温度 = 185°C, 压力 = 55mm Hg 并且冷凝器温度 = 0°C。在干冰阱中收集另外的 1435g 甲苯, 而指形冷冻器使甲苯与 1,3-二苯基丙烷的 2884g 混合物冷凝。

[0198] 产物流经 WFE 的第二次通过产生 2415g 具有以下 GPC 特性的低聚物混合物:  $M_p$ : 409,  $M_n$ : 645,  $M_w$ : 817,  $M_z$ : 1009, PD: 1.27。WFE 操作条件如下: 进料速度 = 1.33L/hr, 油夹套温度 = 185°C, 压力 = 0.1mm Hg 并且冷凝器温度 = 0°C。271g 不含结构异构体的 1,3-二苯基丙烷作为馏出物而收集。

[0199] 实施例 9

[0200] ACTSP-9  $M_w$  = 928 PD = 1.43

[0201] 将甲苯 4758g (5.5 升, 51.64mol) 装载至先前加热至回流并经 4 小时的时段共沸干燥的反应器; Karl Fisher 水分分析显示 16ppm 残留的 H<sub>2</sub>O。用都被设置在 80°C 的油夹套和操作冷却蛇形管的 PID 控制器将干燥的甲苯冷却至 80°C。一旦冷却至设定的温度, 通过在轻轻搅动 (300rpm) 的甲苯反应混合物表面下的料腿装载 71.00g n-BuLi 溶液 (2M 于环己烷中, 0.183mol)。然后用 75ml 无水甲苯冲洗进料管线。接着, 经液面下的进料管线将 33.2g N,N,N',N'-四甲基乙二胺 (TMEDA, 0.286mol) 装载至反应器, 形成 TMEDA 络合的苄基锂阴离子的特征亮红色, 伴有丁烷的放气。液面下的管线用经计量泵的第二 75ml 无水甲苯等分试样冲洗。在阴离子链转移聚合过程中, 以恒速将另外的 350ml 无水甲苯进料。将反应器搅动增加至 510rpm 并且经 180 分钟将 2939g 苯乙烯 (99+%, 28.22mol) 进料。充分校准的计量泵被编程为以 16.3g/min 的恒速进料。将无水环己烷 (2×200ml) 装载至苯乙烯进料系统以冲洗氧化铝床。当观察不到更多的反应热时, 至反应器的苯乙烯进料被视为完成, 通常由在反应器的冷却蛇形管上的自动控制阀的关闭表明。

[0202] 将 PID 温度控制器设置的温度保持在 80°C, 并且将水按需要经冷却蛇形管进料而改变热油的流动以绕过反应器夹套。在 80°C 下用 50ml 脱氧水等分试样使反应混合物猝灭,

产生水白色的浑浊混合物。用脱氧水(3×650ml)洗涤反应混合物。相分离是快速的,并且需要很少的沉降时间。通过底部排水阀除去水和任何碎屑或乳液。

[0203] 将油夹套的温度增加至 130°C,而将冷却蛇形管的控制阀关闭。经简单的蒸馏头蒸馏环己烷、残留水分和甲苯(1atm.)直至观察到 115°C 的罐温度。移除一等分试样用于经 GPC 的分析 ( $M_p$ :306,  $M_n$ :505,  $M_w$ :824,  $M_z$ :1314, PD:1.63)。

[0204] 经过量甲苯的连续操作汽提 7589g 粗反应混合物,得到 3382g 具有以下 GPC 分析报告的中间产物流: $M_p$ :305,  $M_n$ :539,  $M_w$ :852,  $M_z$ :1342, PD:1.58。通过刮膜式蒸发器(WFE, aka. Pope Still)完成连续汽提。WFE 操作条件如下:进料速度=1.33L/hr,油夹套温度=185°C,压力=55mm Hg 并且冷凝器温度=0°C。在干冰阱中收集另外的 1430g 甲苯,而指形冷冻器使甲苯与 1,3-二苯基丙烷的 2634g 混合物冷凝。

[0205] 浓缩物经 WFE 的第二次通过产生 3012g 具有以下 GPC 特性的低聚物混合物: $M_p$ :409,  $M_n$ :648,  $M_w$ :928,  $M_z$ :1390, PD:1.43。WFE 操作条件如下:进料速度=1.33L/hr,油夹套温度=205°C,压力=0.6mm Hg 并且冷凝器温度=0°C。1,3-二苯基丙烷及其结构异构体(甲基化二苯基乙烷)的混合物(455g)作为馏出物而收集。

[0206] 实施例 10

[0207] ACTSP-10 $M_w$ =1194PD=1.77

[0208] 将甲苯 5798g (6.7 升, 62.92mol) 装载至先前通过热的油夹套加热至 110°C 的反应器。将操作冷却蛇形管的 PID 控制器设置为 115°C。当溶剂被加热至反应温度时,通过在轻轻搅动(300rpm)的甲苯反应混合物表面下的料腿装载 79.6g n-BuLi 溶液(2M 于环己烷中, 0.205mol)。然后用 75ml 无水甲苯冲洗进料管线。一旦罐温度达到 110°C,经液面下的进料管线将 24.2g N,N',N'-四甲基乙二胺(TMEDA, 0.208mol) 装载至反应器,形成 TMEDA 络合的苄基锂阴离子的特征亮红色,伴有丁烷的放气。液面下的管线用经计量泵的第二 75ml 无水甲苯等分试样冲洗。在阴离子链转移聚合过程中,以恒速将另外的 350ml 无水甲苯进料。将反应器搅动增加至 510rpm 并且经 80 分钟将 2544g 苯乙烯(99+%, 24.43mol) 进料。充分校准的计量泵被编程为以 31.8g/min 的恒速进料。将无水环己烷(2×200ml) 装载至苯乙烯进料系统以冲洗氧化铝床。当观察不到更多的反应热时,至反应器的苯乙烯进料被视为完成,通常由在反应器的冷却蛇形管上的自动控制阀的关闭表明。

[0209] 将 PID 温度控制器设置在 80°C,并且将水经冷却蛇形管进料而改变热油的流动以绕过反应器夹套。在 80°C 下用 50ml 脱氧水等分试样使反应混合物猝灭,产生水白色的浑浊混合物。用脱氧水(3 次,650ml) 洗涤反应混合物。相分离是快速的,并且需要很少的沉降时间。通过底部排水阀除去水和任何碎屑或乳液。

[0210] 将油夹套的温度增加至 130°C,而将冷却蛇形管的控制阀关闭。经简单的蒸馏头蒸馏环己烷、残留水分和甲苯(1atm.)直至观察到 115°C 的罐温度。移除一等分试样用于经 GPC 的分析 ( $M_p$ :397,  $M_n$ :652,  $M_w$ :1174,  $M_z$ :1853, PD:1.80)。

[0211] 经过量甲苯的连续操作汽提 8967g 粗反应混合物,得到 2846g 具有以下 GPC 分析报告的浓缩的产物流: $M_p$ :295,  $M_n$ :674,  $M_w$ :1194,  $M_z$ :1877, PD:1.77。通过刮膜式蒸发器(WFE, aka. Pope Still)完成连续汽提。WFE 操作条件如下:进料速度=1.33L/hr,油夹套温度=160°C,压力=90mm Hg 并且冷凝器温度=0°C。在干冰阱中收集另外的 1024g 甲苯,而指形冷冻器使甲苯与 1,3-二苯基丙烷的 5002g 混合物冷凝。

[0212] 实施例 11 和 12 连续模式

[0213] 实施例 11

[0214] ACTSP-11M<sub>w</sub>=4054PD=2.14

[0215] 设备是 200mL 带油夹套和挡板圆柱形玻璃反应器,其具有:配备有氮气入口的溢流口、带有倾斜的叶片涡轮叶轮的顶部不锈钢搅动轴和热电偶。反应器还配备有两个液面下进料管线:(1)用于引入苯乙烯和甲苯的混合物的不锈钢 1/8”(32mm)O. D. 管线;和(2)用于使由丁基锂 TMEDA 和甲苯形成的混合物进料的不锈钢 1/16”(16mm)O. D. 管线。1/16”(16mm) 管线穿过 1/4”(6.4mm) 管线以防止在运行过程中与机械搅动设备缠结。1/16 英寸(16mm) 进料管线的末端被控制为恰恰在叶轮以下。溢流口被控制为以 22.5° 角向下,并且通过 13mm Ace Thread<sup>®</sup> Teflon<sup>®</sup> 接头连接至 24 英寸长、带乙二醇夹套的 15mmO. D. 玻璃管。该 15mm 玻璃管的另一端通过第二个 13mm Ace Thread<sup>®</sup> Teflon<sup>®</sup> 接头(两个 Teflon<sup>®</sup> 连接器都不是润湿部件)连接至 2 升的、带乙二醇夹套的搅动反应器。溢流反应器配备有全玻璃的顶部搅动设备、底部排水阀、冷水冷凝器和氮气油鼓泡器出口(nitrogen oil-bubbler outlet)。用乙二醇将溢流管线和反应器加热至 100°C。

[0216] 在惰性 N<sub>2</sub> 气氛、环境温度下,在搅动的、烘干的梨形 500ml 烧瓶中,由 91.75g(106mL, 1.09mol) 无水甲苯、在环己烷中的 42.98mL16.5wt%(包含 5.28g, 0.0824mol 烷基锂)正丁基锂和 8.62g(11.19mL, 0.0742mol) TMEDA 形成有机锂混合物;该混合物用玻璃涂覆(没有 PTFE)的磁性搅拌棒搅动。通过 1/16”(16mm) 不锈钢三向球阀将约一半溶液吸至安装在注射泵上的、烘干的 100ml 玻璃注射器。注入注射器后,将球阀对口为使得从注射器到反应器中的 1/16”(16mm) 液面下进料管线的通道是打开的而到磁性搅动的烧瓶的通道是关闭的。反应过程中,通过以下所述而达成用所述混合物的另一半对注射器的注入:将三向球阀对口为使得到烧瓶的通道是打开的而到反应器的通道是关闭的。

[0217] 在运行开始时,反应器用 100ml 无水甲苯装载并加热至 110°C。同时,将 547g(602mL, 5.25mol) 苯乙烯和 1734g(2000mL, 20.6mol) 无水甲苯合并、混合并然后装载至 N<sub>2</sub> 覆盖的 3000ml 量筒储液室(graded cylinder reservoir)。用实验室计量泵经无水碱性氧化铝柱将甲苯-苯乙烯混合物泵送至反应器直至观察到第一滴或两滴进入反应器;进料停止并且在反应器中的搅动启动(~400rpm)。通过 1.0mL 注射器将在环己烷中的丁基锂逐滴装载至反应器中。当聚苯乙烯锂阴离子的特征红色出现(指示无水条件)时停止添加。接着,将约 4.8g(0.012mol) 16.5wt% 正丁基锂和 1.3g(0.011mol) TMEDA 装载至反应器。预先设置两种进料(甲苯-苯乙烯混合物和有机锂混合物)的进料速度(甲苯-苯乙烯混合物:6.28mL/min;有机锂混合物:0.386mL/min)并且将泵校准为使得对于 30 分钟的停留时间每小时 200ml 合并的进料通过反应器(每小时两个反应器容积)。该过程在 110°C 进行约 195 分钟。

[0218] 在第一个 45 分钟后约每 30 分钟收集样品。发现在两个反应器容积内系统已经达到稳态条件。所收集的第一馏分的 GPC 分子量分布如下: M<sub>w</sub>=1992, M<sub>p</sub>=2209, M<sub>n</sub>=716 道尔顿, M<sub>z</sub>=3512, 并且多分散性=2.78。所分析的典型的稳态馏分如下: M<sub>w</sub>=4146, M<sub>p</sub>=4507, M<sub>n</sub>=1656, M<sub>z</sub>=7134 道尔顿, 并且多分散性=2.50。在汽提甲苯和 1-3-二苯基丙烷后分析的稳态馏分的复合材料的 GPC 分析报告如下:

$M_w=4051$ ,  $M_p=3822$ ,  $M_n=1879$ ,  $M_z=6897$  道尔顿, 并且多分散性 =2. 15。

[0219] 实施例 12

[0220] ACTSP-12 $M_w=2288$ PD=1. 91

[0221] 本实施例中的试验重复实施例 11 中的试验, 除了在这里描述的以外。由 547g (602mL, 5. 25mol) 苯乙烯和 1816g (2100mL, 21. 58mol) 无水甲苯制成甲苯 - 苯乙烯混合物。由 177. 27g (2. 11mol, 205mL) 无水甲苯、在环己烷中的 90. 26mL16. 5wt% (包含 11. 08g, 0. 173mol 烷基锂) 正丁基锂和 24. 81g (19. 10mL, 0. 1644mole) TMEDA 形成有机锂混合物。在聚苯乙烯锂阴离子的红色出现后, 将约 10g (0. 024mol) 16. 5wt% 正丁基锂和 2. 6g (0. 022mol) TMEDA 装载至反应器。预先设置两种进料的进料速度(甲苯 - 苯乙烯混合物 :6. 28mL/min ;有机锂混合物 :0. 764mL/min)。合并的进料速度为每 28. 4 分钟一个反应器容积 (200ml)。该过程在 110°C -113°C 进行约 419 分钟。

[0222] 在第一个 45 分钟后约每 30 分钟收集样品。发现在两个反应器容积内系统已经达到稳态条件。所收集的第一馏分的 GPC 分子量分布如下:  $M_w=2154$ ,  $M_p=2293$ ,  $M_n=953$ ,  $M_z=3510$  道尔顿, 并且多分散性 =1. 65。所分析的典型的稳态馏分如下:  $M_w=2395$ ,  $M_p=2410$ ,  $M_n=1026$ ,  $M_z=4246$  道尔顿, 并且多分散性 =2. 34。在汽提甲苯和 1-3- 二苯基丙烷后分析的稳态馏分的复合材料的 GPC 分析报告如下:  $M_w=2288$ ,  $M_p=2094$ ,  $M_n=1200$ ,  $M_z=3767$  道尔顿, 并且多分散性 =1. 91。

[0223] 溴化

[0224] 一般描述:

[0225] 将溴氯甲烷 (BCM) 共沸干燥 (通过 Karl Fisher 的 5-10ppm 水分)。在用于溴化反应前, 将所有进料管线、进料罐和玻璃器皿干燥 (在适当时, 在至少 130°C 下烘干 2 小时) 并吹扫过夜。在溴化反应器的组装和运行过程中, 所有玻璃制品、进料管线和进料罐均保持在  $N_2$  气氛下。

[0226] 称量制备 0. 25 摩尔 % (使用下式计算: [摩尔  $AlBr_3$  / 摩尔  $Br_2$ ] \* 100% = 0. 25 摩尔 %  $AlBr_3$ ) 活性催化剂溶液所需的  $AlBr_3$  催化剂 (商业可得) 的量, 并然后在氮气吹扫的手套箱中将其转移至烘干的试剂瓶。活性催化剂是指催化剂的量大于由水分另外去活化的任何额外的量, 其中水分为在溴自身中的水分或在涉及溴化反应的其他工业生产液流中的水分。将溴 (5-10ppm 水分含量) 泵送至包含  $AlBr_3$  的试剂瓶, 并然后用 PTFE 涂覆的磁性搅拌棒搅动 30 分钟以保证催化剂的均匀溶解。然后将溴溶液中的 0. 25 摩尔 %  $AlBr_3$  转移至置于大容量实验室天平上的分刻度的进料容器。

[0227] 将使用的阴离子链转移苯乙烯聚合物 (ACTSP) 溶解于干燥的 (5-10ppm 水分) BCM 以制成 25-wt% 的溶液。然后将该溶液装载至分刻度的进料容器。在 0°C -10°C 下, 将在溴中的 0. 25 摩尔 %  $AlBr_3$  和在 BCM 中的 25wt% ACTSP 通过单独的蠕动泵、经 1/8'' (32mm) O. D. 进料管线共进料至充分搅动的新鲜无水 BCM 或无水 BCM 的循环的尾料中。持续监测相对进料速率以使得进料的两种试剂的比例在亲电溴化反应过程中保持恒定或接近恒定。

[0228] 溴化设备的组装:

[0229] 5L 油夹套的烧瓶 (溴化反应器) 配备有顶部玻璃搅动轴、PTFE 搅动桨、水冷冷凝器、温度计套管、氮气入口和底部排水阀。反应器经硫酸钙除湿器与充分搅动的碱洗气器通风以吸收副产物 HBr 和夹带的  $Br_2$ 。此外, 反应器配备有 3 个入口管线: 1) 用于 BCM 向反应器

最初进料的 1/4'' (64mm) O. D. PTFE BCM 进料 (BCM 可以是新鲜的或是来自先前试验的 BCM 循环料); 2) 1/8'' (32mm) O. D. 基质 /BCM 基质进料管线; 和 3) 1/8'' (32mm) O. D. Br<sub>2</sub>/AlBr<sub>3</sub> 液面下进料管线。将 AlBr<sub>3</sub>/Br<sub>2</sub> 和 ACTSP/BCM 进料管线固定为使得两个入口管线极接近地排出它们的内容物而产生局部高的试剂浓度。溴化反应器用铝箔完全覆盖以遮光, 并且反应在黑暗的通风罩中进行。

[0230] 溴化反应器置于具有 3/8'' (96mm) O. D. PTFE 排水管线的 6 升水猝熄室 (quench pot) 之上, 所述 PTFE 排水管线将溴化反应器的底部排水阀与猝熄室连接以允许溴化反应器的内容物的直接转移。猝熄室带有油夹套并配备有顶部搅动机构、温度计套管、亚硫酸氢钠添加漏斗并且带有挡板用于有机相和水相的均匀混合。猝熄室具有氮气入口并被吹扫至碱洗气器。猝熄室具有底部排水阀以使该室的内容物能够转移至中间的 5 升贮存罐。

[0231] 中间贮存罐设置管道以将其内容物转移至洗涤釜 (wash kettle)。该洗涤釜是 6 升、带油夹套和挡板的反应器, 该反应器配备有顶部搅动器、反相迪安斯达克分水器、热电偶和底部排水阀。

[0232] 可选择设备部件适于将溴化产物回收为固体并且基本上不含 BCM。可通过将在带油夹套的树脂锅中的 BCM 蒸馏出以形成浓缩物而实现产物的回收。定位该锅以使其浓缩物产物又以熔化物落在一桶充分搅动的 (高剪切) 冷水中。搅动产生粒状 (切碎的) 产物 (在烘干后), 其适于复合为制剂。可选择的组装提供了含水的容器, 未浓缩的产物进料至该容器中, 同时伴有 BCM 的共沸去除。来自开始的颗粒和来自后来的颗粒沉淀通过真空烘箱干燥。在烘箱中干燥之前, 将玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 低于 100°C 的物质在低于其  $T_g$  15°C 的温度下用甲醇漂洗。

[0233] 包括在每个溴化实施例中的最终组合物的工艺参数和分析数据的概括在表 I 中提供。

[0234] 溴化实施例 1

[0235] 向上述 5L 溴化反应器中装载 867g 干燥的 BCM (共沸干燥至 5-10ppm 水分, Karl Fisher)。将 BCM 在黑暗中冷却至 -1°C 并将先前制备的、包括 334g ACTSP-1 (来自 ACTSP 实施例 1  $M_w=483$ ,  $PD=1.32$ ) 和 1002g 干燥的 BCM 的 25wt% 溶液装载至干燥的、2000ml N<sub>2</sub> 覆盖的量筒中, 所述量筒配备有 1/8'' (32mm) PTFE 进料管线, 所述 PTFE 进料管线设置为通过蠕动计量泵将该量筒的全部内容物转移至溴化反应器。

[0236] 以预定的相对速度使两种试剂共进料以使得两种进料的全部内容物在 180 分钟内被装载并同时完成。中断共进料, 并以 60 分钟的间隔将反应器的全部内容物转移至猝熄室, 导致对该试剂 30 分钟的平均停留时间。在每次重新进行共进料之前, 在溴化烧瓶中产生 867g 干燥的 BCM 的新的尾料。在整个操作中提供充分的冷却以使得反应温度保持在接近 -3°C。进料完成时, 允许反应搅拌另外的 5 分钟以使未反应的溴能够被消耗。通过底部排水阀和 3/8 (96mm) O. D. PTFE 输送管线将反应混合物转移 (重力) 至 6L 猝熄室。

[0237] 先用 1000ml 自来水 (25°C) 装载猝熄室, 然后以 400rpm 搅拌以保证有机相和水相均匀混合。转移完成时, 添加 10% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 溶液直至红色消除并观察到接近水白色的混合物。猝灭是放热的并观察到 10°C 的升温。停止搅拌并允许有机相沉降。将下部的有机相转移至包含 1000ml 10% NaOH 和 1.0g NaBH<sub>4</sub> 的 5L 贮存罐。

[0238] 然后将该两相系统转移至 6L 洗涤釜并回流 (62°C) 30 分钟。中断搅拌并使底部

的有机层从反应器分开。将有机层返回至完全排干的釜中并用 1000ml 自来水洗涤两次至 pH10。然后通过反相迪安斯达克分水器将溶液共沸干燥。将反应器的内容物泵送至 1 升树脂锅而大气压下汽提 BCM。完成转移时,在大气压下继续 BCM 汽提直至罐温度达到 150℃。然后在真空下进一步移除 BCM 至最终条件 150℃和 <5mm Hg。

[0239] 将树脂锅的内容物排放至快速搅拌的(高剪切叶片,2100rpm)冷水的 2.5 加仑塑料桶以将产物磨碎为粗粉。将产物收集在 3000ml 粗烧结布氏漏斗、用甲醇漂洗并然后在真空烘箱(25℃)中干燥,得到 955g 溴化产物。

[0240] 溴化实施例 2

[0241] 使用溴化实施例 1 的程序,除了以下之外:将 2000g 在干燥的 BCM 中的 ACTSP-1(来自 ACTSP 实施例 1M<sub>w</sub>=483, PD=1.32)的 25wt% 溶液与 257g 在溴中的 0.25mol%AlBr<sub>3</sub> 以恒定的相对进料速度共进料至 3850g BCM 的尾料,以使得在反应器中的平均停留时间为 30 分钟。产物在 45℃下、真空烘箱中干燥。本程序产生 1688g 产物。

[0242] 溴化实施例 3

[0243] 使用溴化实施例 1 的程序,除了以下之外:将 2000g 在干燥的 BCM 中的 ACTSP-1(来自 ACTSP 实施例 1M<sub>w</sub>=483, PD=1.32)的 25wt% 溶液与 2846g 在溴中的 0.25mol%AlBr<sub>3</sub> 以恒定的相对进料速度共进料至 3850g BCM 的尾料,以使得在反应器中的平均停留时间为 30 分钟。产物在 65℃下、真空烘箱中干燥。本程序产生 1823g 产物。

[0244] 溴化实施例 4

[0245] 使用溴化实施例 1 的程序,除了以下之外:将 1500g 在干燥的 BCM 中的 ACTSP-2(来自 ACTSP 实施例 2M<sub>w</sub>=496, PD=1.32)的 25wt% 溶液与 2895g 在溴中的 0.25mol%AlBr<sub>3</sub> 以恒定的相对进料速度共进料至 3500g BCM 的尾料,以使得在反应器中的平均停留时间为 90 分钟。粗产物混合物是不均匀的,并且需要向每次水洗涤中加入 0.125 克十二烷基硫酸钠以打破所得乳液并获得所期望的相分离。在 95℃下,产物从水中沉淀并伴随 BCM 的汽提。产物在 130℃下、真空烘箱中干燥。本程序产生 1645g 产物。

[0246] 溴化实施例 5

[0247] 使用溴化实施例 1 的程序,除了以下之外:将 1165g 在干燥的 BCM 中的 ACTSP-2(来自 ACTSP 实施例 2M<sub>w</sub>=496, PD=1.32)的 25wt% 溶液与 2330g 在溴中的 0.25mol%AlBr<sub>3</sub> 以恒定不间断的相对进料速度共进料至 3200g BCM 的尾料,以使得在进料期间的反应器中的平均停留时间为 90 分钟。在共进料完成后允许反应混合物搅拌另外的 60 分钟。粗产物混合物是不均匀的,并且需要向每次水洗涤中加入 0.125 克十二烷基硫酸钠以打破所得乳液并获得所期望的相分离。将洗涤过的产物混合物过滤,然后将所得滤饼用 BCM 洗涤并在 150℃下、真空烘箱中干燥,得到 557g 白色固体。将滤液和洗涤的 BCM 合并,然后该产物的可溶部分在 95℃下从水中沉淀并伴随 BCM 的汽提。BCM 可溶的产物馏分在 130℃下、真空烘箱中干燥,得到 693g 白色固体。

[0248] 溴化实施例 6

[0249] 使用溴化实施例 1 的程序,除了以下之外:将 2000g 在干燥的 BCM 中的 ACTSP-3(来自 ACTSP 实施例 3M<sub>w</sub>=530, PD=1.47)的 25wt% 溶液与 2846g 在溴中的 0.25mol%AlBr<sub>3</sub> 以恒定的相对进料速度共进料至 4000g BCM 的尾料,以使得在反应器中的平均停留时间为 30 分钟。产物在 65℃下、真空烘箱中干燥。本程序产生 1730g 产物。

[0250] 溴化实施例 7

[0251] 使用溴化实施例 1 的程序,除了以下之外:将 2000g 在干燥的 BCM 中的 ACTSP-3(来自 ACTSP 实施例 3 $M_w=530$ , $PD=1.47$ )的 25wt% 溶液与 2704g 在溴中的 0.25mol% $AlBr_3$  以恒定的相对进料速度共进料至 4000g BCM 的尾料,以使得在反应器中的平均停留时间为 30 分钟。产物在 45°C 下、真空烘箱中干燥。本程序产生 1751g 产物。

[0252] 溴化实施例 8

[0253] 使用溴化实施例 1 的程序,除了以下之外:将 2000g 在干燥的 BCM 中的 ACTSP-3(来自 ACTSP 实施例 3 $M_w=530$ , $PD=1.47$ )的 25wt% 溶液与 2846g 在溴中的 0.25mol% $AlBr_3$  以恒定的相对进料速度共进料至 4200g BCM 的尾料,以使得在反应器中的平均停留时间为 30 分钟。产物在 45°C 下、真空烘箱中干燥。本程序产生 1853g 产物。

[0254] 溴化实施例 9

[0255] 使用溴化实施例 1 的程序,除了以下之外:将 1336g 在干燥的 BCM 中的 ACTSP-4(来自 ACTSP 实施例 4 $M_w=584$ , $PD=1.50$ )的 25wt% 溶液与 1356g 在溴中的 0.25mol% $AlBr_3$  以恒定的相对进料速度共进料至 2600g BCM 的尾料,以使得在反应器中的平均停留时间为 30 分钟。产物在 30°C 下、真空烘箱中干燥。本程序产生 933g 产物。

[0256] 溴化实施例 10

[0257] 使用溴化实施例 1 的程序,除了以下之外:将 2000g 在干燥的 BCM 中的 ACTSP-4(来自 ACTSP 实施例 4 $M_w=584$ , $PD=1.50$ )的 25wt% 溶液与 2333g 在溴中的 0.25mol% $AlBr_3$  以恒定的相对进料速度共进料至 4000g BCM 的尾料,以使得在反应器中的平均停留时间为 30 分钟。产物在 35°C 下、真空烘箱中干燥。本程序产生 1540g 产物。

[0258] 溴化实施例 11

[0259] 使用溴化实施例 1 的程序,除了以下之外:将 2000g 在干燥的 BCM 中的 ACTSP-4(来自 ACTSP 实施例 4 $M_w=584$ , $PD=1.50$ )的 25wt% 溶液与 2846g 在溴中的 0.25mol% $AlBr_3$  以恒定的相对进料速度共进料至 4200g BCM 的尾料,以使得在反应器中的平均停留时间为 30 分钟。产物在 60°C 下、真空烘箱中干燥。本程序产生 1677g 产物。

[0260] 溴化实施例 12

[0261] 使用溴化实施例 1 的程序,除了以下之外:将 2000g 在干燥的 BCM 中的 ACTSP-4(来自 ACTSP 实施例 4 $M_w=584$ , $PD=1.50$ )的 25wt% 溶液与 3167g 在溴中的 0.25mol% $AlBr_3$  以恒定的相对进料速度共进料至 3850g BCM 的尾料,以使得在反应器中的平均停留时间为 30 分钟。产物在 65°C 下、真空烘箱中干燥。本程序产生 1640g 产物。

[0262] 溴化实施例 13

[0263] 使用溴化实施例 1 的程序,除了以下之外:将 2000g 在干燥的 BCM 中的 ACTSP-5(来自 ACTSP 实施例 5 $M_w=715$ , $PD=1.40$ )的 25wt% 溶液与 2125g 在溴中的 0.25mol% $AlBr_3$  以恒定的相对进料速度共进料至 3800g BCM 的尾料,以使得在反应器中的平均停留时间为 30 分钟。产物在 60°C 下、真空烘箱中干燥。本程序产生 1462g 产物。

[0264] 溴化实施例 14

[0265] 使用溴化实施例 1 的程序,除了以下之外:将 2000g 在干燥的 BCM 中的 ACTSP-5(来自 ACTSP 实施例 5 $M_w=715$ , $PD=1.40$ )的 25wt% 溶液与 2571g 在溴中的 0.25mol% $AlBr_3$  以恒定的相对进料速度共进料至 4000g BCM 的尾料,以使得在反应器中的平均停留时间为 30 分

钟。产物在 70℃下、真空烘箱中干燥。本程序产生 1601g 产物。

[0266] 溴化实施例 15

[0267] 使用溴化实施例 1 的程序,除了以下之外:将 1600g 在干燥的 BCM 中的 ACTSP-5(来自 ACTSP 实施例 5 $M_w=715$ , PD=1.40)的 25wt% 溶液与 2276g 在溴中的 0.25mol% $AlBr_3$  以恒定的相对进料速度共进料至 3500g BCM 的尾料,以使得在反应器中的平均停留时间为 30 分钟。在 95℃下,产物从水中沉淀并伴随 BCM 的汽提。产物在 90℃下、真空烘箱中干燥。本程序产生 1427g 产物。

[0268] 溴化实施例 16

[0269] 使用溴化实施例 1 的程序,除了以下之外:将 2000g 在干燥的 BCM 中的 ACTSP-6(来自 ACTSP 实施例 6 $M_w=740$ , PD=1.66)的 25wt% 溶液与 2846g 在溴中的 0.25mol% $AlBr_3$  以恒定的相对进料速度共进料至 4200g BCM 的尾料,以使得在反应器中的平均停留时间为 30 分钟。在 92℃下,产物从水中沉淀并伴随 BCM 的汽提。产物在 90℃下、真空烘箱中干燥。本程序产生 1820g 产物。

[0270] 溴化实施例 17

[0271] 使用溴化实施例 1 的程序,除了以下之外:将 1500g 在干燥的 BCM 中的 ACTSP-7(来自 ACTSP 实施例 7 $M_w=800$ , PD=1.39)的 25wt% 溶液与 1836g 在溴中的 0.25mol% $AlBr_3$  以恒定且不间断的相对进料速度共进料至 3000g BCM 的尾料,以使得在反应器中的平均停留时间为 90 分钟。在 95℃下,产物从水中沉淀并伴随 BCM 的汽提。产物在 90℃下、真空烘箱中干燥。本程序产生 1250g 产物。

[0272] 溴化实施例 18

[0273] 使用溴化实施例 1 的程序,除了以下之外:将 1500g 在干燥的 BCM 中的 ACTSP-7(来自 ACTSP 实施例 7 $M_w=800$ , PD=1.39)的 25wt% 溶液与 2135g 在溴中的 0.25mol% $AlBr_3$  以恒定且不间断的相对进料速度共进料至 3000g BCM 的尾料,以使得在反应器中的平均停留时间为 90 分钟。在 95℃下,产物从水中沉淀并伴随 BCM 的汽提。产物在 110℃下、真空烘箱中干燥。本程序产生 1400g 产物。

[0274] 溴化实施例 19

[0275] 使用溴化实施例 1 的程序,除了以下之外:将 1500g 在干燥的 BCM 中的 ACTSP-7(来自 ACTSP 实施例 7 $M_w=800$ , PD=1.39)的 25wt% 溶液与 2135g 在溴中的 0.25mol% $AlBr_3$  以恒定且不间断的相对进料速度共进料至 3000g BCM 的尾料,以使得共进料在 180 分钟内完成。进料完成时,将反应混合物经 1hr 时段加温至 25℃,从而提供超过 120 分钟的平均停留时间。将产物混合物转移至猝熄室并且不添加亚硫酸盐处理未反应的溴。未反应的溴在碱性  $NaBH_4$  洗涤期间被转化为溴化物。在 95℃下,产物从水中沉淀并伴随 BCM 的汽提。产物在 110℃下、真空烘箱中干燥。本程序产生 1401g 产物。

[0276] 溴化实施例 20

[0277] 使用溴化实施例 1 的程序,除了以下之外:将 1500g 在干燥的 BCM 中的 ACTSP-7(来自 ACTSP 实施例 7 $M_w=800$ , PD=1.39)的 25wt% 溶液与 2375g 在溴中的 0.25mol% $AlBr_3$  以恒定且不间断的相对进料速度共进料至 3000g BCM 的尾料,以使得共进料在 180 分钟内完成。进料完成时,将反应混合物经 1hr 时段加温至 25℃,从而提供超过 120 分钟的平均停留时间。粗产物混合物是不均匀的,并且需要向每次水洗涤中加入 0.125 克十二烷基硫酸钠以打破

所得乳液并获得所期望的相分离。将产物混合物转移至猝熄室,并且不添加亚硫酸盐处理未反应的溴。未反应的溴在碱性  $\text{NaBH}_4$  洗涤期间被转化为溴化物。在  $95^\circ\text{C}$  下,产物从水中沉淀并伴随 BCM 的汽提。产物在  $110^\circ\text{C}$  下、真空烘箱中干燥。本程序产生 1460g 产物。

[0278] 溴化实施例 21

[0279] 使用溴化实施例 1 的程序,除了以下之外:将 1500g 在干燥的 BCM 中的 ACTSP-8(来自 ACTSP 实施例  $8M_w=817$ ,  $PD=1.26$ ) 的 25wt% 溶液与 1836g 在溴中的 0.25mol%  $\text{AlBr}_3$  以恒定且不间断的相对进料速度共进料至 3000g BCM 的尾料,以使得在反应器中的平均停留时间为 90 分钟。在  $95^\circ\text{C}$  下,产物从水中沉淀并伴随 BCM 的汽提。产物在  $100^\circ\text{C}$  下、真空烘箱中干燥。本程序产生 1230g 产物。

[0280] 溴化实施例 22

[0281] 使用溴化实施例 1 的程序,除了以下之外:将 1500g 在干燥的 BCM 中的 ACTSP-8(来自 ACTSP 实施例  $8M_w=817$ ,  $PD=1.26$ ) 的 25wt% 溶液与 2135g 在溴中的 0.25mol%  $\text{AlBr}_3$  以恒定且不间断的相对进料速度共进料至 3000g BCM 的尾料,以使得在反应器中的平均停留时间为 90 分钟。在  $95^\circ\text{C}$  下,产物从水中沉淀并伴随 BCM 的汽提。产物在  $110^\circ\text{C}$  下、真空烘箱中干燥。本程序产生 1320g 产物。

[0282] 溴化实施例 23

[0283] 使用溴化实施例 1 的程序,除了以下之外:将 1500g 在干燥的 BCM 中的 ACTSP-8(来自 ACTSP 实施例  $8M_w=817$ ,  $PD=1.26$ ) 的 25wt% 溶液与 2659g 在溴中的 0.25mol%  $\text{AlBr}_3$  以恒定且不间断的相对进料速度共进料至 3000g BCM 的尾料,以使得在反应器中的平均停留时间为 90 分钟。粗产物混合物是不均匀的,并且需要向每次水洗涤中加入 0.125 克十二烷基硫酸钠以打破所得乳液并获得所期望的相分离。在  $95^\circ\text{C}$  下,产物从水中沉淀并伴随 BCM 的汽提。产物在  $130^\circ\text{C}$  下、真空烘箱中干燥。本程序产生 1440g 产物。

[0284] 溴化实施例 24

[0285] 使用溴化实施例 1 的程序,除了以下之外:将 1500g 在干燥的 BCM 中的 ACTSP-9(来自 ACTSP 实施例  $9M_w=928$ ,  $PD=1.43$ ) 的 25wt% 溶液与 1836g 在溴中的 0.25mol%  $\text{AlBr}_3$  以恒定且不间断的相对进料速度共进料至 3000g BCM 的尾料,以使得在反应器中的平均停留时间为 90 分钟。在  $95^\circ\text{C}$  下,产物从水中沉淀并伴随 BCM 的汽提。产物在  $100^\circ\text{C}$  下、真空烘箱中干燥。本程序产生 1250g 产物。

[0286] 溴化实施例 25

[0287] 使用溴化实施例 1 的程序,除了以下之外:将 1500g 在干燥的 BCM 中的 ACTSP-9(来自 ACTSP 实施例  $9M_w=928$ ,  $PD=1.43$ ) 的 25wt% 溶液与 2135g 在溴中的 0.25mol%  $\text{AlBr}_3$  以恒定且不间断的相对进料速度共进料至 3000g BCM 的尾料,以使得在反应器中的平均停留时间为 90 分钟。在  $95^\circ\text{C}$  下,产物从水中沉淀并伴随 BCM 的汽提。产物在  $110^\circ\text{C}$  下、真空烘箱中干燥。本程序产生 1388g 产物。

[0288] 溴化实施例 26

[0289] 使用溴化实施例 1 的程序,除了以下之外:将 1500g 在干燥的 BCM 中的 ACTSP-9(来自 ACTSP 实施例  $9M_w=928$ ,  $PD=1.43$ ) 的 25wt% 溶液与 2659g 在溴中的 0.25mol%  $\text{AlBr}_3$  以恒定且不间断的相对进料速度共进料至 3000g BCM 的尾料,以使得在反应器中的平均停留时间为 90 分钟。粗产物混合物是不均匀的,并且需要向每次水洗涤中加入 0.125 克十二烷基硫

酸钠以打破所得乳液并获得所期望的相分离。在 95°C 下,产物从水中沉淀并伴随 BCM 的汽提。产物在 130°C 下、真空烘箱中干燥。本程序产生 150g 产物。

[0290] 溴化实施例 27

[0291] 使用溴化实施例 1 的程序,除了以下之外:将 1400g 在干燥的 BCM 中的 ACTSP-10(来自 ACTSP 实施例 10M<sub>w</sub>=1194, PD=1.77) 的 25wt% 溶液与 1800g 在溴中的 0.25mol%A1Br<sub>3</sub> 以恒定的相对进料速度共进料至 3200g BCM 的尾料,以使得在反应器中的平均停留时间为 30 分钟。在 95°C 下,产物从水中沉淀并伴随 BCM 的汽提。产物在 105°C 下、真空烘箱中干燥。本程序产生 89g 产物。

[0292] 溴化实施例 28

[0293] 使用溴化实施例 1 的程序,除了以下之外:将 1400g 在干燥的 BCM 中的 ACTSP-10(来自 ACTSP 实施例 10M<sub>w</sub>=1194, PD=1.77) 的 25wt% 溶液与 2045g 在溴中的 0.25mol%A1Br<sub>3</sub> 以恒定的相对进料速度共进料至 4000g BCM 的尾料,以使得在反应器中的平均停留时间为 30 分钟。在 95°C 下,产物从水中沉淀并伴随 BCM 的汽提。产物在 120°C 下、真空烘箱中干燥。本程序产生 1245g 产物。

[0294] 溴化实施例 29

[0295] 使用溴化实施例 1 的程序,除了以下之外:将 1392g 在干燥的 BCM 中的 ACTSP-11(来自 ACTSP 实施例 11M<sub>w</sub>=4051, PD=2.15) 的 25wt% 溶液与 1479g 在溴中的 0.25mol%A1Br<sub>3</sub> 以恒定的相对进料速度共进料至 3000g BCM 的尾料,以使得在反应器中的平均停留时间为 30 分钟。在 95°C 下,产物从水中沉淀并伴随 BCM 的汽提。产物在 130°C 下、真空烘箱中干燥。本程序产生 980g 产物。

[0296] 溴化实施例 30

[0297] 使用溴化实施例 1 的程序,除了以下之外:将 1360g 在干燥的 BCM 中的 ACTSP-12(来自 ACTSP 实施例 12M<sub>w</sub>=2288, PD=1.91) 的 25wt% 溶液与 1445g 在溴中的 0.25mol%A1Br<sub>3</sub> 以恒定的相对进料速度共进料至 3200g BCM 的尾料,以使得在反应器中的平均停留时间为 30 分钟。在 95°C 下,产物从水中沉淀并伴随 BCM 的汽提。产物在 115°C 下、真空烘箱中干燥。本程序产生 1002g 产物。

[0298]

表I

溴化实施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
ACTSP 实施例	1	1	1	2	2	3	3	3	4	4	
ACTSP M <sub>w</sub>	483	483	483	496	496	530	530	530	584	584	
ACTSP PD	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.47	1.47	1.47	1.50	1.50	
ACTSP (g)	334	500	500	375	291.3	500	500	500	334	500	
水分 (ppm)	58	66	66	5	5	26	26	26	14	11 ppm	
Wt%于BCM中	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	
BCM于进料中(g)	1002	1500	1500	1125	873.9	1500	1500	1500	1002	1500	
溴(g)	1356.24	2571.43	2846.15	2895.3	2330.4	2846.15	2703.7	2846.15	1356.24	2333.3	
BCM于反应器中(g)	2600	3850	4200	3500	3200	4000	4000	4200	2600	4000	
Rxn温度 (范围 °C)	-3 (-4~-2)-2 (-4~-1)-2 (-4~-1)-5 (-6~-2)	-3 (-6~-1.1)	-3 (-6~-1.1)	-5 (-6~-3.5)-4 (-5.3~-3)-4 (-6~-2)-3 (-4~-2)-4 (-6~-1)							
平均停留时间(min)	30	30	30	90	>120	30	30	30	30	30	
来自ML的固体(g)	103	0	0	0	557	0	557	0	0	180.5	
产物质量	954.9	1688.11	1823.53	1550	部分a 557	1730.2	1751.9	1853.2	933.05	1540.75	
理论收率	1012	1806	1923	1645	部分b 693	1819	1880	1976	1044	1678	
%收率	105%	93%	95%	94%	96%	98%	93%	94%	89%	103%	

[0299]

表1-续

溴化实施例 产物分析	1	2	3	4	5a	5b	6	7	8	9	10
残余的BCM (ppm)	270	430	220	960	2830	90	240		17600	3750	310
XRF wt% Br 每个环的溴	68.3	73.2	74.3	78.4	不适用	78.7	75.1	72.5	74.7	68.5	71.1
Tg (°C) (DSC)	2.7	3.5	3.7	4.6		4.7	3.8	3.4	3.7	2.8	3.1
TGA (N <sub>2</sub> )	37.7	57.4	74.66	139	222	140.86	72.3	60.76	52.44	38.06	43.23
1% Wt.损失(°C)	230	259	273	322	320	331	268	258	154	169	212
5% Wt.损失(°C)	290	308	327	365	362	367	318	311	300	283	292
10% Wt.损失 (°C)	317	334	354	380	375	380	342	337	335	314	323
50% Wt.损失 (°C)	390	391	395	418	415	412	395	398	394	398	384
热的HBr 300°C (ppm)	73	349	248	314	208	363	463	333	315	131	< 50
GPC											
Mw	1552	2092	2180	3041	不适用	3066	1561	2359	2410	2014	2250
Mn	958	1819	1880	2605	不适用	2596	1391	2013	1700	1560	2040
Mz	2060	2549	2787	3713	不适用	3792	1922	2945	4250	2677	2585
PD	1.6	1.15	1.16	1.17	不适用	1.18	1.12	1.17	1.4	1.29	1.1
颜色(YI粉末)										6.88	
颜色(溶液)											
L	100.36	98.98	98.55	98.69	不适用	97.4	99.08	97.32	96.98	96.79	96.2
a	0.01	-0.06	-0.1	-0.65	不适用	-1.52	-0.47	-0.19	-0.32	-0.96	-0.9
b	0.74	2.47	3.33	4.9	不适用	9.97	6.5	6.07	7.79	5.7	8.08
ΔE	0.82	2.67	3.63	5.11	不适用	10.41	6.58	6.64	8.36	6.61	8.97

[0300]

表1-续

溴化实施例	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
ACTSP 实施例	4	4	5	5	5	6	7	7	7	7
ACTSP M <sub>w</sub>	584	584	715	715	715	740	800	800	800	800
ACTSP PD	1.50	1.50	1.40	1.40	1.40	1.66	1.39	1.39	1.39	1.39
ACTSP (g)	500	500	500	500	400	500	375	375	375	375
水分 (ppm)	11	11	9	9	9	11	19	19	19	19
Wt%于BCM中	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
BCM于进料中 (g)	1500	1500	1500	1500	1200	1500	1125	1125	1125	1125
溴 (g)	2846.15	3166.67	2125	2571.43	2276	2846.15	1836.2	2134.6	2134.6	2375
BCM于反应器中 (g)	4200	3850	3800	4000	3500	4200	3000	3000	3000	3000
Rxn温度 (范围 °C)	-4 (-6~-1)-2 (-4~-1)	-5.5 (-7~-3)	-5 (-6~-3)	-3 (-4~-1)	-4 (-5~-2)	-4 (-6~-2)	-4 (-5~-2)	-4 (-5~-2)	-4 (-5~-2)	-4 (-5~-2)
平均停留时间 (min)	30	30	30	30	30	30	90	90	>120	>120
来自ML的固体 (g)	33.37	113.04	0	0	0	0	0	0	0	0
产物质量	1677.7	1641.0	1462.9	1601.5	1426.8	1820.0	1250.0	1400.1	1401.0	1460
理论收率	1880	1986	1582	1736	1556	2000	1307	1448	1465	1563
%收率	91%	88%	92%	92%	92%	91%	96%	97%	96%	93%

[0301]

表1-续

溴化实施例 产物分析	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
残余的BCM (ppm)	270	190	250	220	7520	1200	29	0	84	<30
XRF wt% Br	74.1	75.5	68.4	71.7	74.2	76.2	72.3	74.7	75.2	76.5
每个环的溴	3.6	3.9	2.8	3.2	3.7	4.1	3.3	3.8	3.9	4.2
Tg (°C) (DSC)	73.11	93.11	75.33	87.94	111.1	102.02	104.6	131.7	136.9	158.1
TGA (N <sub>2</sub> )										
1% Wt. 损失 (°C)	236	265	316	314	210	273	273	339	341	347
5% Wt. 损失 (°C)	306	334	351	348	351	339	320	366	370	375
10% Wt. 损失 (°C)	335	357	363	361	365	360	339	378	380	386
50% Wt. 损失 (°C)	388	401	393	393	401	406	382	411	410	416
热的HBr 300°C (ppm) GPC	357	199	251	<50	254	160	347	163	158	<50
Mw	2100	2990	2630	2840	3109	4000	3050	3280	3510	3599
Mn	1200	2440	2170	2180	2665	3160	2530	2720	2663	2780
Mz	3713	3963	3460	3918	3815	5460	3720	4020	4815	4871
PD	1.75	1.23	1.21	1.30	1.17	1.30	1.20	1.21	1.32	1.29
颜色(YI粉末)							6.80	3.98	5.70	8.98
颜色(溶液)										
L	98.34	98.48	95.02	95.18	100.3	99.58	100.05	100.95	99.5	98.61
a	-1.95	-1.94	-1.79	-1.49	-2.59	-0.18	0.05	-0.11	-0.36	-0.76
b	8.77	11.48	14.58	15.67	7.56	1.45	0.46	0.51	2.18	4.76
ΔE	9.14	11.74	15.51	16.46	8.00	1.52	0.47	1.08	2.27	5.02

[0302]

表1-续

溴化实施例	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
ACTSP 实施例	8	8	8	9	9	9	10	10	11	12
ACTSP M <sub>w</sub>	817	817	817	928	928	928	1194	1194	4054	2288
ACTSP PD	1.27	1.27	1.27	1.43	1.43	1.43	1.77	1.77	2.15	1.91
ACTSP (g)	375	375	375	375	375	375	350	350	348	340
水分 (ppm)	89	89	89	12	12	12	12	12	145	94
Wt%于BCM中	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
BCM于进料中 (g)	1125	1125	1125	1125	1125	1125	1050	1050	1044	1020
溴 (g)	1836	2135	2659	1836	2135	2659	1800	2045	1479	1445
BCM于反应器中 (g)	3000	3000	3000	3000	3000	3500	3200	4000	3200	3000
Rxn温度 (范围 °C)	-4 (-6~-2.5)-4 (-6~-2.5)-4 (-6~-2.5)-5 (-6~-2)-5 (-6~-2)-4.7 (-6~-2)-3.8 (4~-2)-3.8 (4~-2)-3.8 (-5~-3)-3.8 (4~-2)									
平均停留时间 (min)	90	90	90	90	90	90	30	30	30	30
来自ML的固体 (g)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
产物质量	1230	1320	1440	1250	1388	1500	891	1244.53	980.5	1002.25
理论收率	1339	1442	1563	1339	1500	1563	1296	1346	1094	1063
% 收率	92%	92%	92%	93%	93%	96%	69%	92%	90%	94%

[0303]

表 1-续

溴化实施例 产物分析	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
残余的BCM (ppm)	<50	30	70	0	0	90	<50	160	1550	320
XRF wt% Br	72.5	74.4	76.4	72.7	73.5	77.5	73.1	74.6	68.6	68.6
每个环的溴	3.4	3.7	4.1	3.4	3.6	4.4	3.5	3.7	2.8	2.8
Tg (°C) (DSC)	112.3	137.2	163.02	112.6	142.5	163.1	117.44	140.35	150.34	133.79
TGA (N <sub>2</sub> )										
1% Wt. 损失 (°C)	328	340	359	321	336	350	295	320	320	332
5% Wt. 损失 (°C)	358	370	383	353	367	373	343	359	359	360
10% Wt. 损失 (°C)	370	380	391	366	378	383	361	373	371	370
50% Wt. 损失 (°C)	403	412	419	399	413	413	400	408	401	402
热的HBr 300°C (ppm)	309	127	82	226	<50	256	265	269	72	<50
GPC										
Mw	3740	3700	3400	3689	4093	4232	4080	4070	14000	7900
Mn	3100	2990	2710	2778	3104	3107	1970	1800	8100	3800
Mz	4810	4780	4030	5135	5737	6206	6831	7049	20642	12131
PD	1.2	1.24	1.25	1.33	1.32	1.362	2.07	2.26	1.74	2.08
颜色(YI粉末)	6.27	6.84	8.48	5.71						
颜色(溶液)										
L	100.29	99.27	98.82	99.29	99.6	不适用	99.15	99.34	98.58	98.1
a	-0.28	-0.42	-0.65	-0.23	-0.54	不适用	-2.15	-2.08	-1.07	-1.88
b	1.83	2.87	3.64	2.95	2.81	不适用	6.47	6.06	5.2	7.69
ΔE	1.87	2.99	3.88	3.04	2.89	不适用	6.87	6.44	5.50	8.14

[0304] HIPS 制剂和 ABS 制剂

[0305] 与 CLASP 材料一起配制的 HIPS 和 ABS 的复合、注射成型和测试的一般程序。

**[0306] HIPS**

[0307] 将 HIPS 树脂和除了氧化锑以外的阻燃剂在挤出前使用转鼓式混合器在塑料袋中混合约 10 分钟。以 175rpm 在 Werner&Pfleiderer ZSK30 双螺杆挤出机上进行复合。进料速度为 8kg/hr。温度曲线图(temperature profile)为 175-175-190-215-215°C。在某些情况下,第一区温度被降低至 125-150°C,以便避免在进料喉处的粘附问题。阱用来捕获任何挥发物(如果存在任何挥发物的话)。挤出的线(extruded strand)首先通过经过冰水浴而被冷却并然后在线制粒。在 Battenfeld BA350CD 注射成型机中所有制剂被注射成型。对于大部分样品,温度曲线图为 195-195-205°C。在某些情况下,使用 190°C 的较低的进料区温度。成型温度为 40°C。

**[0308] ABS**

[0309] 将 ABS 树脂、阻燃剂、氧化锑和抗氧化剂在挤出前使用转鼓式混合器在塑料袋中混合约 10 分钟。以 175rpm 在 Werner&Pfleiderer ZSK30 双螺杆挤出机上进行复合。进料速度为 8kg/hr。温度曲线图为 190-210-210-220-220°C。在某些情况下,第一区温度被降低至 125-150°C,以便避免在进料喉处的粘附问题。阱用来捕获任何挥发物(如果存在任何挥发物的话)。挤出的线首先通过经过冰水浴而被冷却并然后在线制粒。在 Battenfeld BA350CD 注射成型机中所有制剂被注射成型。温度曲线图为 204-216-221°C。成型温度为 40°C。

[0310] 按照以下 ASTM 测试标准对 HIPS 和 ABS 样品进行测试:VICAT(ASTM D649);在 264psi (1820kPa)、负荷下的热变形温度(ASTM D648) 1/8”(32mm);缺口悬臂梁式冲击强度(ASTM D256 方法 A);和熔体流动指数(ASTM D1238 程序 A), 200°C /5kg。在 1/8”(32mm) 杆上进行 UL-94 可燃性试验。结果在表 II 中报导。

[0311]

表II - HIPS

HIPS制剂	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
溴化实施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Dow 801 (HIPS)	81.1	82.2	82.5	83.2	83.3	82.3	82.5	81.9	82.5	82.6	81.4	82.0	82.5
Brightsun HB (ATO)	4.0	4.0	4	4	4	4	4	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4
Br-FR 负载	14.9	13.8	13.5	12.8	12.7	13.7	13.5	14.1	13.5	13.4	14.6	14.0	13.5
性能													
HDT, 264 psi	68.4	70.8	69.3	73.0	73.0	68.4	69.3	70.6	73.2	73.4	72.3	73.4	71.9
Vicat			96.1	100	99.9	94.7	95.8	93.9	96.4	97.4	96.6	98	99.4
悬臂梁式冲击	1.44	1.34	1.36	1.48	1.51	1.34	1.36	1.36	1.42	1.42	1.30	1.33	1.33
UL-94, 1/8"	失败 (时间)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0						
MFI, 200°C/5kg	17.1	18.2	14.3	11.3	10.9	15.2	14.5	15.53	13.5	12.61	14.53	13.28	11.6

[0312]

表II - HIPS -续

HIPS制剂	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
溴化实施例	16	17	18	19	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Dow 801 (HIPS)	82.5	82.0	82.5	82.6	82.1	82.5	82.8	82.0	82.5	82.8	82.3	82.6	81.4	81.4
Brightsun HB (ATO)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Br-FR 负载性能 ES	13.5	14.0	13.5	13.4	13.9	13.5	13.2	14.0	13.5	13.2	13.7	13.4	14.6	14.6
HDT, 264 psi	73.1	72.2	72.4	72.9	72.5	73.5	74.1	72.9	73.4	74.5	73.2	74	74.8	73.5
Vicat		99.4	100.7	100.8	99.9	101	101.2	99.8	100.9	101.2				
悬臂梁式冲击 D256	1.36	1.37	1.42	1.42	1.44	1.46	1.51	1.31	1.39	1.46	1.27	1.38	0.92	0.86
UL-94, 1/8" 等级	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	失败*	V-0	V-0
MFI, 200°C/5kg	12.7	12.1	10.3	10.1	11.5	10.4	9.1	11.9	10.1	9.0	11.3	10.1	8.8	11
ASTM D1238 min														

\*失败是由于余辉

[0313]

表II - ABS

ABS制剂	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
溴化实施例	3	4	5	6	7	10	11	12	13	14	15
Dow 342 EZ	79.2	80.0	80.1	79.4	78.8	78.3	79.1	79.4	77.9	78.5	79.2
Brightsun HB (ATO)	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
AT-181	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Br-FR 负载	16.2	15.4	15.3	16.0	16.6	17.1	16.3	16.0	17.5	16.9	16.2
性能											
HDT, 264 psi	72.4	73.9	74.2	72.6	71.2	71.7	73.5	74.4	73.9	74.4	73.4
Vicat	99.8	103.2	103	100.4	98.9						102.2
悬臂梁式冲击	1.76	1.80	1.86	1.87	1.78	1.77	1.88	1.88	1.64	1.77	1.76
UL-94, 1/8"	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
MFL, 230°C/3.8kg	11.6	10.1	10.2	11.0	11.8	11.9	11.2	10.0	11.7	11.9	10.0

[0314]

表II - ABS -续

ABS 制剂	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
溴化实施例	16	17	18	19	21	22	23	24	25	26	27	28
Dow 342 EZ	79.4	78.6	79.2	79.3	78.7	79.2	79.6	78.6	79.2	79.6	79.0	79.3
Brightsun HB (ATO)	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
AT-181	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Br-FR 负载	16.0	16.8	16.2	16.1	16.7	16.2	15.8	16.8	16.2	15.8	16.4	16.1
性能												
HDT, 264 psi	73.9	74	74.8	75.8	73.9	75.4	76.8	74.4	76	76.1	74.8	75.2
Vicat	101.9	102.3	103.6	103.7	102.2	103.4	103.9	102.9	103.8	104.1	102.7	103.2
悬臂梁式冲击	1.73	1.71	1.75	1.78	1.67	1.71	1.70	1.58	1.63	1.68	1.66	1.76
UL-94, 1/8"	V-0											
MFL, 230°C/3.8kg	10.3	11.3	10.7	10.0	11.5	10.3	10.3	10.6	10.1	9.1	10.5	10.2

[0315] 通过化学名或分子式在本说明书或其权利要求书任意位置提及的组分, 不论以单数或复数提及, 均被视为他们在与由化学名或化学型提及的另一物质(例如, 另一组分、溶剂、或类似物)接触之前存在。重要的不是什么化学变化、转化和 / 或反应(如果存在)发生

在所得混合物或溶液中,因为这样的变化、转化、和 / 或反应是在依据本公开内容所要求的条件下将特定组分集合在一起的自然结果。并且,即使下文的权利要求书可能以现在时态(“包括”(“comprises”)、“是”(“is”)等等)提及物质、组分和 / 或成分,所提及的物质、组分或成分应当是如其根据本公开内容刚刚第一次与一个或多个其他物质、组分和 / 或成分接触、掺混或混合之前存在的一样。如果根据本公开内容和化学师的普通技术进行,那么物质、组分或成分在接触、掺混或混合操作过程中通过化学反应或转化可能已失去其原始特征这个事实不用实际的关注。

[0316] 除非可能明确地另外表示,如果和当用于本文时,冠词“一”(“a”)或“一”(“an”)不旨在限制,且不应该被理解为限制,权利要求为该冠词所涉及的单个元素。另外,除非文中明确地另外表示,如果和当用于本文时,冠词“一”或“一”旨在包括一个或多个这样的元素。

[0317] 本发明可包括本文所述的材料和 / 或程序,由本文所述的材料和 / 或程序组成或者主要由本文所述的材料和 / 或程序组成。

[0318] 在本说明书任意部分提及的每一个专利或公布通过引用并入本公开内容,如同完全在本文提出一样。

[0319] 本发明在其实施过程中容许很大的改变。因此,前述说明不旨在限制,且不应该被解释为限制,本发明于上文提出的特定实例。