



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103140507 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 13

(21) 申请号 201180047573. 4

(22) 申请日 2011. 09. 19

(30) 优先权数据

61/388, 265 2010. 09. 30 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 03. 29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/052114 2011. 09. 19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/044482 EN 2012. 04. 05

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 B·A·金 J·W·胡尔

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 吴亦华

(51) Int. Cl.

C08F 8/20(2006. 01)

C08C 19/12(2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2009/139942 A2, 2009. 11. 19, 实施例 1.

US 4381374 , 1983. 04. 26, 说明书第 1 栏第 52-65 行 .

WO 2010/080286 A1, 2010. 07. 15, 说明书第 6 页第 1 行至第 15 页最后一行 .

审查员 任卫华

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

利用混合溶剂溴化丁二烯聚合物的方法

(57) 摘要

利用季铵或季磷三溴化物作为溴化剂来溴化丁二烯聚合物。所述溴化在包含至少一种多卤代烷烃和至少一种单卤代烷烃的溶剂混合物中进行。所述方法容易地在温和条件下进行并容易地达到高转化率。

1. 形成溴化丁二烯聚合物的方法,所述方法包括将包含脂族碳-碳双键的丁二烯聚合物与季铵三溴化物或季磷三溴化物在溶剂混合物存在下反应,所述溶剂混合物包含其中可溶解所述溴化丁二烯聚合物的至少一种多卤代烷烃或卤代芳族化合物、和至少一种单卤代烷烃,从而形成溴化丁二烯聚合物在所述溶剂混合物中的溶液和作为副产物的季铵一溴化物盐或季磷一溴化物盐。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述溶剂混合物包含含有 1 至 8 个碳原子的多卤代烷烃。

3. 权利要求 2 的方法,其中所述多卤代烷烃的卤素原子是氯或溴。

4. 权利要求 2 或 3 的方法,其中所述多卤代烷烃是二氯甲烷、二溴甲烷、溴氯甲烷、氯仿、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、1,1-二氯乙烷、1,2-二溴乙烷或 1,1-二溴乙烷,或其两种或更多种的混合物。

5. 权利要求 1-3 任一项的方法,其中所述单卤代烷烃包含 1 至 8 个碳原子。

6. 权利要求 1-3 任一项的方法,其中所述单卤代烷烃的卤素原子是氯或溴。

7. 权利要求 1-3 任一项的方法,其中所述单卤代烷烃是溴甲烷、溴乙烷或溴丙烷,或其两种或更多种的混合物。

8. 权利要求 1-3 任一项的方法,其中所述多卤代烷烃或卤代芳族化合物与单卤代烷烃的比率按重量计为 3:1 至 1:3。

9. 权利要求 1-3 任一项的方法,其中所述丁二烯聚合物是丁二烯/乙烯基芳族共聚物。

10. 权利要求 9 的方法,其中所述丁二烯聚合物是苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物。

11. 权利要求 1-3 任一项的方法,其中所述丁二烯聚合物的至少 70%的丁二烯单元被溴化。

12. 权利要求 1-3 任一项的方法,其中所述丁二烯聚合物的至少 90%的丁二烯单元被溴化。

13. 权利要求 1-3 任一项的方法,其中所述丁二烯聚合物的至少 95%的丁二烯单元被溴化。

利用混合溶剂溴化丁二烯聚合物的方法

[0001] 本申请要求 2010 年 9 月 30 日提交的美国临时申请号 61/388,265 的优先权。

[0002] 本发明涉及溴化丁二烯均聚物或共聚物的方法,例如溴化苯乙烯和丁二烯的嵌段、无规或接枝共聚物。

[0003] WO 2008/021417 描述了溴化丁二烯聚合物的方法。溴化剂是苯基三烷基三溴化铵、苄基三烷基三溴化铵、或四烷基三溴化铵。该方法用起始聚合物在溶液中进行。实现脂族碳-碳双键的高选择性溴化,使在例如聚苯乙烯-聚丁二烯嵌段共聚物中可能存在的任何芳环基本不受影响。

[0004] WO 2008/021417 中所描述方法的各种修改描述于 WO 09/126531、WO 09/134628、WO 09/139942 和 WO 10/017134 中。

[0005] 溴化聚合物的潜在应用是作为热塑性聚合物如聚苯乙烯的阻燃添加剂。在这种应用中,溴化聚合物的热性能是很重要的。热塑性聚合物通常在熔融共混工艺中与溴化聚合物进行共混。多数情况下,共混物被同时或随后进行熔融加工以形成加工制品。例如,可以通过将所述共混物挤出以形成发泡的或未发泡的制品、通过注射成型、通过熔融浇铸、或通过其它的包括将所述共混物熔融以将其转变为期望的产品形式的方法,来熔融加工所述共混物。溴化聚合物在熔融共混和熔融加工操作过程中所经历的温度下必须是热稳定的。此外,溴化聚合物在着火条件下必须能分解以释放出溴或溴化氢。如果溴化聚合物过于热稳定,它在合适的温度下不分解并因此作为阻燃剂是无效的。已经发现,如果通过最小化某种副反应来小心生产溴化聚丁二烯共聚物,其可以具有用于阻燃剂应用所需的热性能。WO 2008/021417 中描述的方法生产了具有期望热性能的溴化聚丁二烯聚合物。

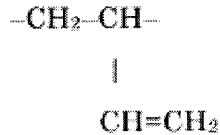
[0006] WO 2008/021417、WO 09/126,531、WO 09/134628、WO 09/139942 和 WO 10/017134 中描述的溴化反应在溶液中进行。描述了各种溶剂,包括卤代烷烃溶剂例如二氯乙烷、氯仿、二溴甲烷和溴氯甲烷。已经发现,在这些卤代溶剂中进行溴化时,部分溴化的聚合物倾向于分离成高度浓缩相。季铵三溴化物溴化剂倾向于排除出该相,而经常存在于包含浓度低得多的部分溴化聚合物的第二有机相中。因此,部分溴化的聚合物变得与溴化剂分离,溴化反应趋于减慢或过早终止。这个问题多少可以通过充分混合来克服,但是这增加了能源成本并且在商业合理的混合条件下不是非常有效。因此,期望实施所述反应的替代途径。

[0007] 在一个方面,本发明是形成溴化丁二烯聚合物的方法,所述方法包括将包含脂族碳-碳双键的丁二烯聚合物与季铵三溴化物或季磷三溴化物在溶剂混合物存在下反应,所述溶剂混合物包含其中可溶解所述溴化丁二烯聚合物的至少一种多卤代烷烃或卤代芳族化合物、和至少一种单卤代烷烃,从而形成溴化丁二烯聚合物在所述溶剂混合物中的溶液和作为副产物的季铵一溴化物盐或季磷一溴化物盐。

[0008] 当本文所述的溶剂混合物用作加工溶剂时,部分溴化的聚丁二烯聚合物不倾向于形成排除三溴化物溴化剂的高度浓缩相。因此,比起多卤代烷烃例如二氯乙烷、氯仿、二溴甲烷或溴氯甲烷或卤代芳族化合物用作加工溶剂的情况,所述溴化以良好的速率继续并达到更高的转化率。本发明减少了对强烈搅拌反应混合物以保持良好的反应速率和转化率的需求。

[0009] 在该方法中,丁二烯的聚合物是起始材料。所述丁二烯聚合物可以是均聚物或丁二烯与一种或多种其它单体的共聚物。共聚物可以是无规、嵌段或接枝共聚物,并且应该含有至少 10 重量%的聚合的聚丁二烯。丁二烯聚合形成两种类型的重复单元。一种类型,本文中称为“1,2-丁二烯单元”,采取下面的形式:

[0010]



[0011] 并因此将悬垂的不饱和基团引入到聚合物。第二种类型,本文中称为“1,4-丁二烯单元”,采取 $\text{---CH}_2\text{---CH}=\text{CH---CH}_2\text{---}$ 的形式,并将不饱和度引入到聚合物主链内。所述丁二烯聚合物应该至少包含一些 1,2-丁二烯单元。在丁二烯聚合物中,适当地至少 10%、优选至少 15%、更优选至少 20%和甚至更优选至少 25%的丁二烯单元为 1,2-丁二烯单元。1,2-丁二烯单元可以占丁二烯聚合物中丁二烯单元的至少 50%、至少 55%、至少 60%或至少 70%。1,2-丁二烯单元的比例可以超过 85%或甚至超过 90%聚合物中的丁二烯单元。

[0012] 制备具有 1,2-丁二烯含量受控的丁二烯聚合物的方法描述于 J. F. Henderson 和 M. Szwarc 在 Journal of Polymer Science (D, Macromolecular Review), 第 3 卷, 第 317 页 (1968)、Y. Tanaka, Y. Takeuchi, M. Kobayashi 和 H. Tadokoro 在 J. Polym. Sci., A-2, 9, 43-57 (1971)、J. Zymona, E. Santte 和 H. Harwood 在 Macromolecules, 6, 129-133 (1973)、以及 H. Ashitaka 等在 Polym. Sci., Polym. Chem., 21, 1853-1860 (1983) 中。

[0013] 优选的起始材料是丁二烯和至少一种乙烯基芳族单体的无规、嵌段或接枝共聚物。“乙烯基芳族”单体是具有直接连接到芳族环碳原子上的可聚合的烯键式不饱和基团的芳族化合物。乙烯基芳族单体包括未取代的物质如苯乙烯和乙烯基萘,以及在烯键式不饱和基团上取代的(如 α -甲基苯乙烯,例如)和/或环取代的化合物。环取代的乙烯基芳族单体包括具有直接连接到芳族环碳原子上的卤素、烷氧基、硝基或未取代或取代的烷基的那些。这类环取代的乙烯基芳族单体的实例包括 2-或 4-溴苯乙烯、2-或 4-氯苯乙烯、2-或 4-甲氧基苯乙烯、2-或 4-硝基苯乙烯、2-或 4-甲基苯乙烯和 2,4-二甲基苯乙烯。优选的乙烯基芳族单体是苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、和其混合物。

[0014] “乙烯基芳族单元”是在乙烯基芳族单体聚合时形成的起始材料中的重复单元。适合的丁二烯/乙烯基芳族起始共聚物含有 5 重量%到 90 重量%的聚合的乙烯基芳族单体单元以及至少 10 重量%的聚合的丁二烯。

[0015] 起始丁二烯聚合物可以是无规、嵌段(包括多嵌段如两嵌段或三嵌段型)或接枝型的共聚物。苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物在商业规模是广泛可得的。从 Dexco Polymers 以商标名 VECTOR™获得的那些是合适的。可以根据 Polymer, 第 46 卷, 第 4166 页 (2005) 中描述的方法制备苯乙烯/丁二烯无规共聚物。可以根据 Journal of Polymer Science (Polymer Chemistry Edition), 第 14 卷, 第 497 页 (1976) 中描述的方法制备苯乙烯/丁二烯接枝共聚物。也可以根据 Hsieh 和 Quirk 在 Anionic Polymerization Principles and Practical Applications, Marcel Dekker, Inc., New York, 1996 的第 9 章中描述的方法制备苯乙烯/丁二烯无规和接枝共聚物。

[0016] 所述丁二烯聚合物也可以含有通过聚合除丁二烯和乙烯基芳族单体之外的单体

形成的重复单元。这些其它单体包括烯烃如乙烯和丙烯,丙烯酸酯或丙烯酸类单体如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸等。这些单体可以与丁二烯无规聚合,可以聚合形成嵌段,或可以接枝到丁二烯聚合物上。

[0017] 最优的丁二烯聚合物类型是包含一种或多种聚苯乙烯嵌段和一种或多种聚丁二烯嵌段的嵌段共聚物。这些嵌段共聚物中,两嵌段共聚物和具有中间的聚丁二烯嵌段和端部的聚苯乙烯嵌段的三嵌段共聚物是尤其优选的。

[0018] 所述丁二烯聚合物的重均分子量 (M_w) 在 1,000 到 400,000、优选 2,000 到 300,000、更优选 5,000 到 200,000 且甚至更优选 50,000 到 175,000 的范围内。为了本发明的目的,分子量是通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定的相对于聚苯乙烯标准品的表现分子量。可以使用配备两个串联连接的 Polymer Laboratories PLgel 5 微米 Mixed-C 柱和安捷伦 (Agilent) G1362A 示差折光检测器的安捷伦 1100 系列液相色谱仪进行 GPC 分子量测试,四氢呋喃 (THF) 的流速为 1mL/min 并加热到 35°C 的温度作为洗脱剂。

[0019] 溴化反应在溶剂混合物存在下实施,所述溶剂混合物包含 (1) 至少一种多卤代烷烃和 / 或至少一种卤代芳族化合物和 (2) 至少一种单卤代烷烃。所述混合物在溴化反应条件下是液体。

[0020] 多卤代烷烃或卤代芳族化合物本身是溴化聚丁二烯聚合物的溶剂,对于本发明的目的,这意味着溴化聚丁二烯聚合物本身在 25°C 下可在所述多卤代烷烃或卤代芳族化合物中以至少 10、优选至少 25 并更优选至少 50 重量份 / 100 重量份多卤代烷烃或卤代芳族化合物的程度溶解。

[0021] 多卤代烷烃优选包含 1 至 8 个碳原子,更优选 1 或 2 个碳原子,和至少两个卤素原子。卤素原子优选是氯并更优选是溴,但是多卤代溶剂可以包含两种或更多种不同类型的卤素原子,例如一个或多个氯和一个或多个溴。卤素原子全部可以与单个碳原子键合,或者可以与两个或更多个碳原子键合。优选的多卤代烷烃包括二氯甲烷、二溴甲烷、溴氯甲烷、氯仿、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、1,1-二氯乙烷、1,2-二溴乙烷、1,1-二溴乙烷等。

[0022] 可用于本文中的卤代芳族化合物可以具有一个或多个卤素原子,所述卤素原子优选是氯并更优选是溴,并可以包含单环或多环。多环可以具有稠合和 / 或桥的结构。有用的卤代芳族化合物的实例包括氯苯、多氯代苯、溴苯或多溴代苯。

[0023] 单卤代烷烃优选包含 1 至 8 个碳原子,更优选 1 或 2 个碳原子,和只一个卤素原子。卤素原子优选是氯并更优选是溴。单卤代烷烃溶剂的实例包括溴甲烷、氯甲烷、溴乙烷、氯乙烷、溴丙烷 (任何异构体或异构体混合物)、氯丙烷 (任何异构体或异构体混合物) 等。

[0024] 多卤代烷烃或卤代芳族化合物与单卤代烷烃的重量比率可以以重量计为约 3 : 1 至约 1 : 3。如果存在的单卤代烷烃或卤代芳族化合物太多,季铵三溴化物或季磷三溴化物溴化剂可能在溶剂混合物中只有有限的溶解度。

[0025] 本发明中使用的溴化剂是季铵三溴化物或季磷三溴化物。三溴化吡啶鎓、苄基三烷基三溴化铵、苄基三烷基三溴化铵和四烷基三溴化铵是合适的季铵三溴化物。具体的实例包括苄基三甲基三溴化铵、苄基三甲基三溴化铵、四甲基三溴化铵、四乙基三溴化铵、四丙基三溴化铵、四正丁基三溴化铵等。合适的季磷三溴化物包含可以由式 R_4P^+ 表示的季磷基团,其中每个 R 是烷基。季磷三溴化物可以是四烷基三溴化磷,在这种情况下,每个 R 基团是烷基。四个 R 基团可以全部相同。或者,可以有两个、三个或甚至四个不同的 R 基团与

磷原子相连。所述 R 基团各自优选是具有 1 至 20 个碳原子的烷基。R 基团更优选是具有 1 至 8 个碳原子的烷基。具体的季磷三溴化物的实例包括四甲基三溴化磷、四乙基三溴化磷、四（正丙基）三溴化磷、四（正丁基）三溴化磷、四己基三溴化磷、四辛基三溴化磷、三己基十四烷基三溴化磷等，或其混合物。

[0026] 季铵三溴化物或季磷三溴化物溴化剂可以通过将相应的季铵或季磷一溴化物盐与单质溴混合而制备。一溴化物盐通常是水溶性的，商业上经常可作为水溶液得到，因此制造三溴化物的适宜的方式是向一溴化物盐的水溶液中添加单质溴。该反应在大约室温下可以较好地进行，但是如果期望的话可以使用较高的或较低的温度。三溴化物倾向于从水相中沉淀出来，因此可以通过任何合适的固液分离方法从液相中回收。三溴化物可溶于有机溶剂，例如上面描述的多卤代烷烃和卤代芳族化合物，并且如果期望的话，可以溶于这样的溶剂中，以促进与起始丁二烯聚合物的掺混。在替代途径中，可以在没有水的有机溶剂中用单质溴处理纯的一溴化物盐。

[0027] 此外，三溴化物可以在溶剂混合物和 / 或起始丁二烯聚合物存在下原位形成，如下面更全面的描述。该方法具有使用较少的起着将添加的溴引入到聚合物上的作用的昂贵的化合物的优点，且是优选的。

[0028] 反应通过将所述起始丁二烯聚合物、溶剂混合物和季铵三溴化物或季磷三溴化物混合到一起来进行并允许该混合物反应直至期望比例的丁二烯单元已经被溴化。加入的顺序不是特别重要，除非如果所述三溴化物和起始丁二烯聚合物首先混合，优选在明显的反应发生前加入溶剂混合物。

[0029] 所述溶剂混合物以足以溶解起始丁二烯聚合物的量使用。在所述溶剂混合物中起始丁二烯聚合物的浓度可以为例如 1 到 50 重量%、尤其是 5 到 35 重量%。起始聚合物中每摩尔丁二烯单元适合地使用约 0.5 到约 5 摩尔的三溴化物溴化剂；更适合的量是约 0.9 到约 2.5 摩尔 / 摩尔和甚至更适合的量是 1 到 1.5 摩尔 / 摩尔。

[0030] 通常，只需要温和的条件引起溴化。溴化温度的范围可以是 -20 到 100°C，并且优选 0 到 85°C 和尤其是 10 到 40°C。可以使用高于 100°C 的温度，但不是必需的并且可能导致选择性的损失和 / 或副产物增加。随着反应的进行，三溴化物转化成相应的季铵单溴化物盐或季磷单溴化物盐。

[0031] 反应的时间足以实现期望的溴化量。通常，在起始丁二烯聚合物中至少 25% 的丁二烯单元上发生溴化。更优选地，丁二烯单元的至少 50% 并更优选至少 70% 并甚至更优选至少 80% 或甚至至少 90% 被溴化。本发明的优点在于，即使在 50% 或更多或者甚至 70% 或更多的丁二烯单元已经被溴化之后，溴化反应仍继续快速地进行，因此所述方法能够利用商业上合理的反应时间产生高度溴化的丁二烯聚合物。溴化的程度可以利用质子 NMR 法确定。可以通过比较合适的质子引起的信号的积分面积来测定残留双键的百分比、聚合苯乙烯单体含量和 1,2 异构体含量（残留的双键质子在 4.8 和 6ppm 之间）（相对于四甲基硅烷 (TMS)），苯乙烯芳族质子在 6.2-7.6ppm 之间，和溴化的聚丁二烯的质子在 3.0 和 4.8ppm 之间）。Varian INOVA™ 300 NMR 光谱仪或等效的装置可用于这样的测定，操作中的延迟时间为 30 秒，以最大化用于定量积分的质子的弛豫。氘取代的溶剂例如氘-氯仿或 d₅-吡啶适合地用于稀释 NMR 分析的样品。

[0032] 在本发明的某些实施方式中，通过分别添加单质溴和相应的季铵一溴化物盐或季

磷一溴化物盐,三溴化物溴化剂在反应混合物中原位形成。据信溴和一溴化物盐经混合在一起后形成三溴化物,所生成的三溴化物然后与起始丁二烯聚合物反应,以溴化所述聚合物并再生所述一溴化物盐。因为在该反应序列中消耗了单质溴,可以连续或间断地向反应混合物中添加更多的溴,以再生产三溴化物并维持所述反应。

[0033] 原位形成三溴化物溴化剂的能力使其自己用于连续或半连续方法的操作,其中随着三溴化物在反应中被消耗并再生单溴化物盐,单质溴连续地或在任何数目的阶段进料到反应混合物中。单质溴与再生的单溴化物盐结合重新形成三溴化物。

[0034] 对于本发明,随着溴化反应进行,溴化丁二烯聚合物优选保持可溶于反应混合物中,很少或不形成其中三溴化物溴化剂可溶性差的分离的高度浓缩相。因此,三溴化物溴化剂倾向于保留在与溴化丁二烯聚合物相同的有机相中,直到反应完成。反应中形成的季铵或季磷一溴化物盐通常在溶剂混合物中的可溶性差,并且在大多数情况下将形成沉淀。利用任何适宜的液/固分离方法例如过滤或离心,容易地回收沉淀的一溴化物盐。如果期望,可以用水或用于一溴化物盐的其他溶剂洗涤有机相,以回收有机相中保留的任何一溴化物盐。

[0035] 溴化的丁二烯聚合物通过合适的方法,例如溶剂蒸馏或添加引起所述溴化聚合物变得不溶和沉淀的反溶剂,可以从溶剂混合物中容易地回收。这样的反溶剂的实例包括低级醇例如甲醇、乙醇和 1-丙醇、2-丙醇、正丁醇和叔丁醇。在这种情况下,残留量的一溴化物盐可以被萃取到反溶剂中。

[0036] 根据特殊应用的期望或要求,可以纯化回收的聚合物以除去残留的溴、任何残留的溴化剂、溶剂和副产物。可以通过将聚合物通过硅胶或离子交换树脂床除去溴化物盐。

[0037] 本发明的方法倾向于生产具有优异的热稳定性的溴化聚合物产物。热稳定性的有用的指标是 5% 失重温度,其由如下的热重分析测定:使用 Hi-Res TGA 2950 型 TA Instruments 或等同的设备,以 60 毫升/每分 (mL/min) 的氮气流速和 10°C/min 的加热速率在室温(标称 25°C)到 600°C 的温度范围内分析 10mg 聚合物。在加热过程中,监测试样的质量损失,并且试样失去其在 100°C 时重量的 5% 时的温度被指定为 5% 失重温度 (5% WLT)。本方法基于 100°C 时的样品重量,提供了样品经历 5wt% 的累积失重的温度。所述溴化的聚合物优选表现出至少 200°C 的 5% WLT。5% WLT 优选至少 220°C、更优选至少 230°C、甚至更优选至少 240°C、和仍更优选至少 250°C。其中至少 70% 的丁二烯单元已经被溴化,并且具有这样的 5% WLT 值的溴化聚合物特别重要。

[0038] 如果用碱金属碱处理溴化丁二烯聚合物,有时会看到热稳定性进一步提高。所述碱金属碱可以是,例如,氢氧化物或碳酸盐。所述碱金属碱优选碱金属醇盐,因为碱金属醇盐倾向于比一些其它碱如碱金属氢氧化物、碳酸盐或羧酸盐提供更多的热稳定性的提高。碱金属可以是锂、钠、钾或铯。锂、钠和钾是优选的。在优选的实施方式中所述碱是碱金属醇盐。醇盐离子可以含有 1 到 8 个,优选 1 到 4 个碳原子,甲醇盐和乙醇盐是尤其优选的。尤其优选的碱金属醇盐是甲醇锂、甲醇钠、甲醇钾、乙醇锂、乙醇钠和乙醇钾。可以使用聚合物中每摩尔聚合的丁二烯单元(无论溴化的或未溴化的)少至 0.01 摩尔碱金属碱来处理溴化丁二烯聚合物。碱金属碱的量没有上限,尽管成本和处理因素阻碍使用聚合物中每摩尔聚合的(溴化的或未溴化的)丁二烯单元多于约 1 摩尔碱金属碱。优选的量是 0.03 到 0.50 摩尔/摩尔聚合的(溴化的或未溴化的)丁二烯单元、并且尤其优选的量是 0.05 到

0.20 摩尔 / 摩尔。

[0039] 溴化聚合物作为阻燃添加剂可用于多种有机聚合物中。重要的有机聚合物包括乙烯基芳族或乙烯基芳族聚合物（包括乙烯基芳族均聚物、乙烯基芳族共聚物、或一种或多种乙烯基芳族均聚物和 / 或乙烯基芳族共聚物的共混物），以及其它有机聚合物，在其中溴化的聚合物是可溶的或能被分散形成尺寸上小于 $10\ \mu\text{m}$ 、优选小于 $5\ \mu\text{m}$ 的域。优选在所述共混物中存在足够的溴化聚合物，以提供具有基于共混物重量的 0.1 重量%到 25 重量%的溴含量的共混物。

[0040] 含有溴化聚合物的有机聚合物可以是多孔状的。本文中挤出的泡沫特别有意义，因为溴化聚合物的一个优点在于它对挤出条件是高度稳定的。

[0041] 溴化聚合物的共混物可以包括其它的添加剂如其它的阻燃添加剂、阻燃助剂、热稳定剂、紫外光稳定剂、成核剂、抗氧化剂、发泡剂、酸清除剂和着色剂。

[0042] 提供下面的实施例以说明本发明，但是不限制其范围。除非另有指明，所有的份数和百分比以重量计。

实施例

[0043] 96, $300M_w$ (重均分子量) 的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段橡胶被溴化，所述橡胶的组成为 30wt% 聚苯乙烯和 70% 丁二烯，其中 83% 的丁二烯处于 1,2-异构体的形式。这种起始材料包含 12.6 毫摩尔双键 / 克。将 7.0g 所述三嵌段橡胶在 60mL 的二氯甲烷与溴乙烷以重量计按 50/50 的混合物中的溶液加热到回流，同时在 10 分钟时间内添加溴 (14.9g, 0.0933 摩尔) 和四乙基溴化铵 (23.5g, 0.112 摩尔) 在 30mL 相同溶剂混合物中的溶液。所生成的混合物被加热到回流并机械搅拌 (250rpm) 2 小时，在此期间沉淀形成。添加 50mL 水并将混合物在回流下再搅拌两小时。停止搅拌并让反应混合物分离成水相和有机相。整个反应中只显现单一有机相。分离水相和有机相，并用 60mL 水与 8mL 10% 亚硫酸氢钠水溶液的混合物洗涤有机相，并再次用 70mL 水洗涤。向洗涤过的有机相添加 500mL 异丙醇，以沉淀所述聚合物。通过过滤收集聚合物，然后干燥。NMR 显示，起始橡胶中的 99% 双键已经被溴化。它的 5% 失重温度是 254°C 。