



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201030037 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：098140742

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 11 月 30 日

(51)Int. Cl.：

C08F8/20 (2006.01)

C08F12/16 (2006.01)

B01F17/52 (2006.01)

(30)優先權：2008/12/02

美國

61/119,276

(71)申請人：亞比馬利股份有限公司 (美國) ALBEMARLE CORPORATION (US)

美國

(72)發明人：雷曼 小威廉 J LAYMAN, JR., WILLIAM J. (US)；可利奇 查理斯 H KOLICH, CHARLES H. (US)；馬克 亞瑟 G MACK, ARTHUR G. (US)；安德森 史帝芬 A ANDERSON, STEVEN A. (US)；摩卡尼 強納森 P MCCARNEY, JONATHAN P. (US)；王真左 WANG, JUNZUO (CN)；莫黎斯 裘吉 MORICE, JORGE (US)；葛宗新 GE, ZHONGXIN (CN)

(74)代理人：何金塗；王彥評

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 44 頁

(54)名稱

衍生自甲苯與苯乙烯之短鏈聚合物混合物之溴化法

BROMINATION OF TELOMER MIXTURES DERIVED FROM TOLUENE AND STYRENE

(57)摘要

本發明係關於由甲苯及苯乙烯衍生之新穎且適用之短鏈聚合物分散劑，該等分散劑為適用於製備溴化阻燃劑之基質。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201030037 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：098140742

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 11 月 30 日

(51)Int. Cl.：

C08F8/20 (2006.01)

C08F12/16 (2006.01)

B01F17/52 (2006.01)

(30)優先權：2008/12/02

美國

61/119,276

(71)申請人：亞比馬利股份有限公司 (美國) ALBEMARLE CORPORATION (US)

美國

(72)發明人：雷曼 小威廉 J LAYMAN, JR., WILLIAM J. (US)；可利奇 查理斯 H KOLICH, CHARLES H. (US)；馬克 亞瑟 G MACK, ARTHUR G. (US)；安德森 史帝芬 A ANDERSON, STEVEN A. (US)；摩卡尼 強納森 P MCCARNEY, JONATHAN P. (US)；王真左 WANG, JUNZUO (CN)；莫黎斯 裘吉 MORICE, JORGE (US)；葛宗新 GE, ZHONGXIN (CN)

(74)代理人：何金塗；王彥評

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 44 頁

(54)名稱

衍生自甲苯與苯乙烯之短鏈聚合物混合物之溴化法

BROMINATION OF TELOMER MIXTURES DERIVED FROM TOLUENE AND STYRENE

(57)摘要

本發明係關於由甲苯及苯乙烯衍生之新穎且適用之短鏈聚合物分散劑，該等分散劑為適用於製備溴化阻燃劑之基質。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於製備由甲苯及苯乙烯衍生之短鏈聚合物 (telomer) 之溴化混合物的新穎方法，該等溴化混合物適用作於熱塑性基質中之阻燃劑。該方法產生具有高芳族溴含量、低熱不穩定性溴含量及良好顏色之阻燃劑產物。

【先前技術】

高芳族溴含量因其預示每單位重量阻燃劑之阻燃性增強而為一有益品質。然而，高芳族溴含量會伴有比所想要程度高的熱不穩定性溴含量。溴化阻燃劑之熱不穩定性溴含量係藉由量測加熱該阻燃劑至一特定高溫（例如 300℃）歷時一段特定時間時所產生之 HBr 廢氣來測定。該熱不穩定性溴含量取決於阻燃劑的截留於阻燃劑中之 HBr 副產物的含量（即使在降低此含量之後處理步驟後）及所存在之分子非芳族溴的量。非芳族溴之一實例為烷基溴，其中該烷基為芳族基團之間的橋接基團或為芳族基團上之烷基取代基。不論來源為何，來自熱塑性調配物中所用之阻燃劑之 HBr 廢氣均會導致用於（在高溫下）將熱塑性調配物模制為物品（例如 TV 外殼等）之模制設備的損壞。儘管存在用於移除截留於阻燃劑中之 HBr 副產物之方法，但化學鍵結之分子非芳族溴化物更成為問題。在後一情況下對於從業者存在極少選擇，因為用於減少截留 HBr 之技術極少用於對付棘手得多的非芳族溴。

某些溴化聚苯乙烯（HP 7010 及 HP 3010 阻燃劑；亞

比馬利股份有限公司 (Albemarle Corporation) 由於其高芳族溴含量、低熱不穩定性溴含量及有效性而被認為商業上重要的用於多種熱塑性塑料中之阻燃劑。此等商業產品顯示少於約 500 ppm 之熱不穩定性溴含量，同時產品中仍提供高達約 68 wt% 之芳族溴。

若能找到提供溴含量甚至比 HP 7010 及 HP 3010 阻燃劑還高同時顯示與預溴化二苯基烷烴阻燃劑（諸如十溴二苯基乙烷）情況下相當之熱不穩定性溴含量且當與 UV 穩定劑混配時亦具有合意 UV 特徵的相對低分子量非聚合溴化芳族阻燃劑之方法，將會為有利的。若達成該等結果之同時能夠提供具有合意顏色特性之非聚合阻燃劑，則將特別有利。

咸信本發明使得能夠達成一些（若非全部）該等優勢。

【發明內容】

本發明係關於製備溴化阻燃劑組成物之方法，該方法包含在催化量之 AlBr_3 及溶劑存在下溴化包含陰離子型鏈轉移衍生之甲苯與苯乙烯短鏈聚合物分散劑的進料。

本發明方法之另一特徵在於短鏈聚合物分散劑係作為溶質與溴化劑及 AlBr_3 之聯合或單獨進料接近或同時饋入。該等進料係饋入預先裝有溶劑或來自前一操作之尾料之反應器中，且該等進料連同預先裝入之溶劑一起至少部分形成包含以下之粗反應物質：（i）溴化短鏈聚合物分散劑；（ii）副產物/雜質；（iii）溶劑；（iv） AlBr_3 ；及（v）視情況存在之未反應溴化劑。該等進料係饋入反應物質水平面之表面下方。反應物質之溫度在約 -20°C 至約 5°C 之範

圍內。溴化反應進行快速。自反應器移除所得粗產物（反應物質）供下游後處理。

在粗產物中可能存在 N-溴胺。該等胺係來源於鏈轉移調聚反應促進劑，例如伴隨來自短鏈聚合物製備之短鏈聚合物分散劑進料的 N,N,N',N'-四甲基乙二胺（TMEDA）。N-溴胺會導致形成色體，其若不移除或減少會使最終溴化阻燃劑帶上不良顏色。

溴化後，粗反應物質較佳在水中淬滅以鈍化 AlBr_3 催化劑，該淬滅形成水相及有機漿液相。接著分離各相並視情況再進行水洗滌，或自有機漿液中蒸餾出溴。

本發明方法之一較佳特徵包含在分離各相後，用鹼性 NaBH_4 水溶液洗滌所分離之有機相或由其得到之任何其他有機相以降低 N-溴胺色體及可能仍存在之 HBr 之含量，該或該等洗滌在約 36°C 至約 65°C 範圍內之溫度下進行。當使用與水形成沸點低於約 50°C 之共沸液之溴化溶劑時，需要在超大氣壓力下進行處理以便可在冷凝相中達成 50°C 至 65°C 範圍內之釜溫度。應注意：已發現在大量活性溴物質存在下，在有機漿液與鹼性 NaBH_4 水溶液接觸時可能會發生劇烈反應。因此，應確保溴物質之存在僅為最少量，諸如藉由使用額外水萃取或蒸餾。 NaBH_4 處理後，由於有機漿液傾向於保留殘餘部分之鹼性水性洗滌液，因此該有機漿液具有相對較高之 pH 值。因此，另外使用新鮮水洗滌液來降低漿液之 pH 值水準，如分離水洗滌液之 pH 值所顯示。

視溴化溶劑與水之共沸沸點而定，最佳藉由在約 60°C

至約 98℃ 範圍內之溫度下將漿液饋入含有新鮮水之充分攪拌之容器中來分離產物漿液。在進行此操作時，將分離之有機漿液相饋入含有水性介質之容器中，同時藉由蒸餾或共沸蒸餾移除溴化溶劑，包括可能存在之任何可蒸餾雜質。因為固體或固體材料會含有夾雜溴，因此需要向水性沉澱介質中引入少量（例如少於總水相之 0.1 wt%） NaBH_4 以破壞可能會在分離過程中釋放之任何活性溴物質。不考慮進行沉澱之溫度，最佳藉由加熱至約 98℃ 以有助於移除任何夾雜於固體中之溴來完成該步驟。藉由諸如過濾、離心、傾析或類似步驟之任何習知固液分離步驟來移除固體。乾燥所得濕濾餅並在需要時於烘箱中於 130℃ 至 180℃ 下在氮氣淨化流下烘烤。

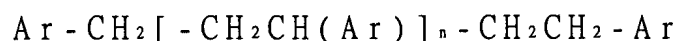
在以下“實施方式”中進一步描述本發明之方法。描述所適用之方法特徵部分或全部在本文所揭示之本發明之範疇內。

【實施方式】

短鏈聚合物分散劑進料

根據本發明之方法為溴化之合適進料之短鏈聚合物分散劑之特徵在於一或多種以下：

(a) 下式分子之分散劑



其中對於該分散劑中之各分子而言，各 Ar 為苯基，

“n”為 0 至 6 範圍內之整數，且其中

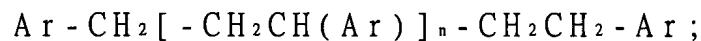
(i) 至少約 46 GPC 面積%之分子，該分子具有等於 0

之“n”值，

(ii) 約 1 至約 26 GPC 面積 % 之分子，該分子具有等於 1 之“n”值，且

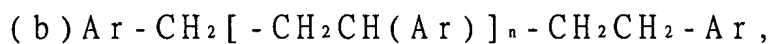
(iii) 0 至約 14 GPC 面積 % 之分子，該分子具有等於 2 之“n”值；

(b) 下式分子之分散劑



其中對於該分散劑中之各分子而言，各 Ar 為苯基，“n”為 0 至 6 範圍內之整數，且其中該分散劑之特徵為該分散劑中之大多數分子的“n”值為 0 且該分散劑中之少數（不超過 49 GPC 面積 %）分子的“n”值為 1、2、3、4、5 或 6，其中“n”等於 1 之 GPC 面積 % > “n”等於 2 之 GPC 面積 % > “n”等於 3 之 GPC 面積 % > “n”等於 4 之 GPC 面積 % > “n”等於 5 之 GPC 面積 % > “n”等於 6 之 GPC 面積 %；

(c) 下式分子之非聚合物及非寡聚物分散劑



其中各 Ar 為苯基，且對於該分散劑中之各分子而言，“n”為 0 至 6 範圍內之整數，且其中該分散劑包括“n”值為 1 至 6 之分子。

較佳短鏈聚合物混合物具有如上文參考式呈示之短鏈聚合物分散劑，該等分散劑之特徵為具有約 46 至約 76 GPC 面積 % 之“n”=0 之分子；約 16 至約 26 GPC 面積 % 之“n”=1 之分子；及約 1 至約 14 GPC 面積 % 之“n”=2 之分子的

含量。

其他較佳短鏈聚合物混合物具有如上文參考式呈示之短鏈聚合物分散劑，該等分散劑之特徵為具有 (i) 約 76 至約 95 GPC 面積 % 之 “n” 值等於 0 之分子，(ii) 約 17 至約 5 GPC 面積 % 之 “n” 值等於 1 之分子，及 (iii) 約 5 至 0 GPC 面積 % 之 “n” 值等於 2 之分子的含量。

其他較佳短鏈聚合物混合物具有如上文參考式呈示之短鏈聚合物分散劑，該等分散劑之特徵為具有 (i) 約 95 至約 99 GPC 面積 % 之 “n” 值等於 0 之分子，及 (ii) 約 5 至約 1 GPC 面積 % 之 “n” 值等於 1 之分子的含量。

雖然上文引述 “n” 值為 0、1 及 2 或 0 及 1 之分子之 GPC 面積 %，但並非意謂不可存在具有 0 至 2 或 0 至 1 範圍以外之 “n” 值的其他分子。實情為藉由僅引述 “n” 等於 0 至 2 或 0 至 1 之群體之分子之 GPC 面積 % 來表徵進料，可突出此有限群體及與其相關之較高 GPC 面積 % 數值的重要性。參見實例 1-7，其中所產生之產物屬於前述表徵範圍內，而且亦具有 “n” 值儘管不大但仍大於 2 或 1 之分子的群體。

如自上文可見，本發明溴化方法中所用之短鏈聚合物分散劑偏向於相較於 “n” 值範圍為 7 至 25 寡聚物分散劑及相較於 “n” 值範圍為 26 至 80 之聚合物分散劑 “n” 值範圍較低的分子群體。使用 “n” 為 0 至 6 之短鏈聚合物混合物可實現兩種益處。首先，上述短鏈聚合物分散劑有利於獲得極高 Br wt%，因為本發明短鏈聚合物分散劑之五可

溴化芳族端基比四可溴化內部芳族基團之比例本身就比寡聚物或聚合物分散劑大。因此，本發明之溴化阻燃劑可具有極高芳族溴含量，超過 72 wt% 溴且容易達到高於 78 wt% 溴。

其次，相比於藉由例如自由基聚合、陰離子聚合等習知聚合技術產生之較高分子量聚苯乙烯，則本發明之短鏈聚合物分散劑中存在較少形成熱不穩定性物質非芳族溴的位點 (site)。

如上文所用，術語“非聚合物”的定義欲採用 OECD (經濟合作與發展組織) 中所定義的以下“聚合物”之情形。

“一種化學物質，其係由以一或多種類型單體單元之順序為特徵的分子組成且包含簡單重量多數之含有至少三個與至少另一個單體單元或另一反應物共價結合且由少於簡單重量多數之具有相同分子量之分子組成的單體單元之分子。該等分子須分散於分子量差異主要歸因於單體單元數量之差異的分子量範圍內。”

本發明方法中所用之短鏈聚合物分散劑進料可藉由使用催化量之與聚(三級胺)錯合之鋰試劑向甲苯進行陰離子加成 1 至約 7 個苯乙烯單元來獲得。該短鏈聚合物方法之特徵在於使用甲苯作為反應物及反應溶劑。更具體而言，藉由在催化量之烷基鋰 (較佳丁基鋰) 及 TMEDA 存在下向甲苯中添加苯乙烯來實現該方法。在添加期間反應物質溫度應在約 77°C 至約 115°C 之範圍內。此加成反應為陰離子型鏈轉移調聚反應。關於可用於製備本發明方法中所用之

短鏈聚合物進料之陰離子型鏈轉移調聚反應的其他細節可見於共同擁有之國際公開案第 W0_____號 [代理人案號 F1-7807*-PCT，其主張 2008 年 12 月 2 日申請之標題為 “ Toluene and Styrene Derived Telomer Distributions” 之美國臨時申請案的權益，該臨時申請案之全部揭示內容包含於本文中] 中，該國際公開案係以引用的方式併入本文中，仿佛其充分闡明一般。

實例 1-7 說明獲得適用作本發明方法之進料之短鏈聚合物分散劑之方法。

實例 1

一乾燥 500 毫升 4 頸油套玻璃瓶，它裝備熱電偶、具有玻璃槳葉之玻璃頂置攪拌器、冷凝器及 N₂ 入口。在環境溫度下向反應器中裝入 150 mL (130.5 g, 1.55 mol) 無水甲苯及隨後相繼裝入 2.7 mL (0.0054 mol) 正丁基鋰 (於環己烷中 2 M) 及 0.72 mL (0.56 g, 0.0048 mol) TMEDA。使反應混合物之溫度升至 110°C。經 137 分鐘以恒定速率向反應器中泵入苯乙烯 (50 mL, 45 g, 0.43 mol)，同時保持對混合物之恒定及明顯之攪拌。苯乙烯進料完成後，向反應混合物中泵入 20 mL 無水甲苯以清潔苯乙烯進料管線。隨後使反應混合物冷卻至 80°C 並隨後用 0.5 mL 異丙醇淬滅。冷卻至室溫且使異丙醇鋰鹽沉降後，對反應器取樣以供 GPC 分析。排除未反應甲苯之 GPC 面積%分析如下：

C₁₅H₁₆ 64.3%；C₂₃H₂₄ 23.4%；C₃₁H₃₂ 8.2%；C₃₉H₄₀ 2.9%；C₄₇H₄₈

0.9% ; $C_{55}H_{56}$ 0.3% ; $C_{63}H_{64}$ 0% ; $C_{71}H_{72}$ 0% ; $C_{79}H_{80}$ 0% ; $C_{87}H_{88}$ 及更高級寡聚物 0%。

實例 2

使用實例 1 之步驟，例外為經 127 分鐘之時間向由 130.5 g (1.55 mol) 無水甲苯、1.8 mL (0.0036 mol) 2 M 正丁基鋰及 0.42 g (0.0036 mol) TMEDA 形成之反應物質中饋入 45 g (0.43 mol) 苯乙烯。排除未反應甲苯之 GPC 面積%分析如下： $C_{15}H_{16}$ 46.1% ; $C_{23}H_{24}$ 25.5% ; $C_{31}H_{32}$ 13.6% ; $C_{39}H_{40}$ 7.2% ; $C_{47}H_{48}$ 3.8% ; $C_{55}H_{56}$ 1.7% ; $C_{63}H_{64}$ 及更高級寡聚物 2%。

實例 3

使用實例 1 之步驟，例外為經 173 分鐘之時間向由 115.0 g (1.25 mol) 無水甲苯、2.4 mL (0.00487 mol) 2 M 正丁基鋰及 0.57 g (0.00487 mol) TMEDA 形成之反應物質中饋入 60.9 g (0.58 mol) 苯乙烯。排除未反應甲苯之 GPC 面積%分析如下： $C_{15}H_{16}$ 64.8% ; $C_{23}H_{24}$ 22.3% ; $C_{31}H_{32}$ 7.6% ; $C_{39}H_{40}$ 3.0% ; $C_{47}H_{48}$ 1.9%。

實例 4

反應器系統

具有油套之球形玻璃 12 公升褶形反應器，它裝備回流冷凝器、蒸餾頭、浸入式熱電偶、底部放泄閥及不銹鋼內部冷卻旋管。經由調節流向冷卻旋管之水流的 PID 控制器使溫度緊密維持於設定點。藉助於由 19 mm OD 玻璃軸與兩組與該軸融合之玻璃槳葉（一組傾斜且另一組平直）構成

之頂置攪拌總成實現強烈攪拌。反應器基本上不含所有濕潤 PTFE 零件或其他聚合氟化材料或彈性體。

進料技術

在所有操作期間均將反應器維持在惰性乾燥 N_2 氛圍下。經由料腿 (dip leg) 藉助於隔膜泵向反應器中裝入鏈轉移劑。烷基鋰、其他溶劑及胺促進劑 TMEDA 均經由相同料腿饋入至經攪拌之鏈轉移劑表面下方。苯乙烯係藉助於計量泵經由 3" 圓柱形鹼性氧化鋁 (EMD Chemicals, 氧化鋁 90, 篩目 70-230, 管柱層析級) 管柱 (1.75" 直徑 ≈ 100 g) 泵入反應器中且經由兩個 1/16" OD 進料噴嘴以細流或噴霧形式傳遞至反應混合物表面上方。

詳細步驟

向預先加熱至 115°C 之反應器中裝入甲苯 2913 g (3.4 公升, 31.61 mol)。使甲苯回流並經 4 小時之時間共沸乾燥；卡費雪 (Karl Fischer) 水分分析儀指示存在 21 ppm 之殘餘 H_2O ，用 1.5 g 正丁基鋰溶液乾燥此甲苯。用均設定於 82°C 之油套及 PID 控制器操作冷卻旋管使經乾燥之甲苯冷卻至 82°C 。冷卻至設定點溫度後，經由伸入輕柔攪拌 (300 rpm) 甲苯反應混合物表面下方之料腿裝入 63 g 正丁基鋰溶液 (環己烷中 2 M, 0.162 mol)。隨後用 75 mL 無水甲苯沖洗進料管線。隨後經由表面下進料管線向反應器中裝入 46.4 g 之 TMEDA (0.399 mol)，形成特徵性亮紅色 TMEDA 錯合之苄基鋰陰離子，同時伴隨排出丁烷氣體。經由計量泵再次用 75 mL 無水甲苯等分試樣沖洗表面下管線。反應

器攪拌增至 510 rpm 並經 360 分鐘饋入溶解於 3070 g 甲苯中之 1713 g 苯乙烯 (99+%, 16.45 mol)。設定經充分校正之計量泵之步驟以便以 13.3 g/min 之恒定速率進料。向苯乙烯進料系統中裝入無水環己烷 (2x200 mL) 以沖洗氧化鋁床。當觀察到不再有反應熱時，認為饋入反應器中之苯乙烯進料完成，此通常以關閉冷卻旋管上之自動控制閥為標誌。PID 溫度控制器之設定點維持於 82°C 且需要時經由冷卻旋管饋入水，同時改變繞過反應器夾套之熱油之流量。在 75°C 下用去氧水之 50 mL 等分試樣淬滅反應混合物，產生水白混濁混合物。用去氧水 (3 x 650 mL) 洗滌反應混合物。相分離為迅速的並僅需要極短沉降時間。經由底部放泄閥移除水及任何碎片或乳液。在 6 小時進料時程中，在 3 小時後移除等分試樣以供分析。GPC 面積 % 分析 (排除未反應甲苯) 如下： $M_n = 226$ ， $M_w = 247$ ， $M_z = 281$ ， $PD = 1.091$ ， $C_{15}H_{16}$ 70.3%； $C_{23}H_{24}$ 20.1%； $C_{31}H_{32}$ 6.4%；及更高級寡聚物 3.2%。使油套之溫度增至 130°C，同時關閉冷卻旋管之控制閥。經由簡單蒸餾頭 (1 個大氣壓) 蒸餾環己烷、殘餘水分及甲苯，直至觀察到釜溫度為 114°C。移除等分試樣供經由 GPC 分析，反應產物混合物之組成 (本發明之短鏈聚合物分散劑) 如下： $C_{15}H_{16}$ 75.7%； $C_{23}H_{24}$ 17.4%； $C_{31}H_{32}$ 4.7%；及更高級短鏈聚合物 2.2%。

因此可見，此實例 4 中形成之經分離本發明短鏈聚合物分散劑由 1,3-二苯基丙烷 (75.7 GPC 面積%)、1,3,5-三苯基戊烷 (17.4 GPC 面積%)、1,3,5,7-四苯基庚烷 (4.7

GPC 面積%) 及 2.2 GPC 面積%之更高級短鏈聚合物(其可能主要或完全為 1,3,5,7,9-五苯基壬烷)構成。其 GPC 概況如下: $M_n = 219$, $M_w = 238$, $M_z = 269$, $PD = 1.087$ 。

實例 5

向一乾燥 500 毫升 4 頸油套玻璃瓶裝備熱電偶、具有玻璃槳葉之玻璃頂置攪拌器、冷凝器及氮氣入口。在環境溫度下向反應器中裝入 175 mL (151.4 g, 1.64 mol) 無水甲苯及隨後相繼裝入 2.24 g (0.0082 mol) 正丁基鋰(於環己烷中 23.5 wt%) 及 2.97 mL (2.29 g, 0.0197 mol) TMEDA。使反應混合物之溫度升至 85°C。混合苯乙烯 (94.6 mL, 86 g, 0.83 mol) 及甲苯 (175 mL, 151.4 g, 1.64 mol) 且經 359 分鐘以恒定速率泵入反應器中, 同時在 85°C 之溫度下維持對混合物之恒定且明顯之攪拌。苯乙烯進料完成後, 向反應混合物中泵入 20 mL 無水甲苯以清潔苯乙烯進料管線。隨後使反應混合物冷卻至 80°C 並隨後用 0.5 mL 異丙醇淬滅。冷卻至室溫且使異丙醇鋰鹽沉降後, 對反應器取樣以供 GPC 分析。此反應產物混合物之 GPC 面積%分析(排除未反應甲苯)如下: $M_n = 203$, $M_w = 210$, $M_z = 220$, $PD = 1.033$, 其中 $C_{15}H_{16}$ 86.3%; $C_{23}H_{24}$ 11.9%; $C_{31}H_{32}$ 1.8%; 及更高級寡聚物 0%。

因此可見, 此實例 5 中形成之本發明之未分離短鏈聚合物分散劑由 1,3-二苯基丙烷(86.3 GPC 面積%)、1,3,5-三苯基戊烷(11.9 GPC 面積%)及 1,3,5,7-四苯基庚烷(1.8 GPC 面積%)構成。

實例 6

向一乾燥 500 毫升 4 頸油套玻璃瓶裝備熱電偶、具有玻璃槳葉之玻璃頂置攪拌器、冷凝器及 N_2 入口。在環境溫度下向反應器中裝入 150 mL (130.5 g, 1.55 mol) 無水甲苯及隨後相繼裝入 2.7 mL (0.0054 mol) 正丁基鋰 (於環己烷中 2 M) 及 2.42 mL (1.88 g, 0.0162 mol) TMEDA。使反應混合物之溫度升至 110°C 。經 56 分鐘之時期以恒定速率向反應器中泵入溶解於 150 mL 甲苯中之苯乙烯 (50 mL, 45 g, 0.43 mol)，同時在保持於 $110\text{-}115^\circ\text{C}$ 溫度之情況下維持對混合物恒定且明顯之攪拌。苯乙烯進料完成後，向反應混合物中泵入 20 mL 無水甲苯以清潔苯乙烯進料管線。隨後使反應混合物冷卻至 80°C 並隨後用 0.5 mL 異丙醇淬滅。冷卻至室溫且使異丙醇鋰鹽沉降後，對反應器取樣以供 GPC 分析。排除未反應甲苯之 GPC 面積%分析如下： $M_n = 214$ ， $M_w = 225$ ， $M_z = 243$ ， $PD = 1.054$ ， $C_{15}H_{16}$ 84.5%； $C_{23}H_{24}$ 13.1%； $C_{31}H_{32}$ 2.3%； $C_{39}H_{40}$ 0.2%；及更高級寡聚物 0%。

因此可見，此實例 6 中形成之本發明之未分離短鏈聚合物分散劑由 1,3-二苯基丙烷 (84.5 GPC 面積%)、1,3,5-三苯基戊烷 (13.1 GPC 面積%)、1,3,5,7-四苯基庚烷 (2.3 GPC 面積%) 及 1,3,5,7,9-五苯基壬烷 (0.2 GPC 面積%) 構成。

實例 7

一玻璃內襯 100 加侖夾套反應器，它裝備頂置冷凝器、浸入式熱套管/熱電偶及底部放泄閥。藉由使用蒸汽控制閥控制流經夾套之水之溫度使溫度維持於設定點。藉助於可變速度驅動器上之三槳葉後行曲線攪拌器實現強烈攪拌。反應器基本上不含所有濕潤 PTFE 零件或其他聚合氟化材料或彈性體。

在所有操作期間均將反應器維持在惰性乾燥 N_2 氛圍下。經由料腿藉助於自可攜式槽進行壓力轉移向反應器中裝入鏈轉移劑。烷基鋰、其他溶劑及胺促進劑 (TMEDA) 均經由相同料腿饋入至經攪拌之鏈轉移劑表面下方。藉助於計量閥經由具有 3Å 莫耳篩 (Zeochem) 之 24" 圓柱形管柱 (3" 直徑 $\approx$ 6 磅) 自可攜式壓力容器壓力轉移苯乙烯且以細流或噴霧形式經由狹縫式進料噴嘴傳遞於反應混合物表面上方。

向反應器中裝入 140 磅甲苯 (689 mol)；卡費雪水分分析儀指示殘餘 7 ppm H_2O 。再次攪拌。藉由向容器夾套施加溫水將溶劑加熱至 $78^\circ C$ 。達到設定點溫度後，經由伸入經攪拌甲苯反應混合物表面下方之料腿向反應器中裝入於 10 磅甲苯 (49.24 mol) 中之 4.07 磅 TMEDA (15.9 mol)。隨後用 21 磅 (103 mol) 無水甲苯沖洗進料管線。接著，經由表面下進料管線裝入 3.9 磅正丁基鋰溶液 (於環己烷中 23.5 wt%) (6.53 mol 正丁基鋰)，從而形成亮紅色-橙色與 TMEDA 錯合之苄基鋰陰離子，同時伴隨排出丁烷氣體。隨後用 21 磅 (103 mol) 無水甲苯沖洗進料管線。經 162 分鐘

饋入 374.4 磅 苯 乙 烯 (99+% , 1629 mol , American Styrenics) 。藉助於經由計量閥以 2.31 lb/min 之恒定速率自經氮氣調節之可攜式槽壓力轉移來添加苯乙烯。將反應器放置 5 分鐘以確保反應完成。

在 70°C 下 10 加侖去氧隔夜之 0.75 wt% 氯化銨溶液淬滅反應混合物。再用 10 加侖去氧水洗滌反應混合物。相分離為迅速的並僅需要極短沉降時間。經由底部放泄閥移除水及任何碎片或乳液。

對容器夾套使用溫水將反應器加熱至大氣壓沸點。隨後對反應器夾套施加蒸汽以使反應器夾套溫度升至 140°C。環己烷、殘餘水分及甲苯沸騰，冷凝於頂置冷凝器中並排至圓筒中直至觀察到釜溫度為 135°C。使反應器冷卻至 50°C。對容器施加真空並將反應器加熱至沸點。隨後對反應器夾套施加蒸汽以使反應器夾套溫度升至 140°C。使用真空使反應器壓力降至 35 mm Hg。環己烷、殘餘水分及甲苯沸騰，冷凝於頂置冷凝器中並排至圓筒中直至觀察到釜溫度為 135°C。自反應器中移除等分試樣以供經由 GPC 分析 (M_p : 301, M_n : 433, M_w : 626, M_z : 883, PD: 1.45)。將反應物質 (443 磅) 收集於 350 加侖搬運箱中。

使用刮膜式蒸發器 (WFE) 經由連續操作殘餘甲苯及 1,3-二苯基丙烷汽提 3893 g 大規模汽提之粗反應混合物樣品 (至 1.0 GPC 面積 % 最大規格) 以得到 3111 g 具有以下 GPC 分析結果之產物: M_p : 409, M_n : 543, M_w : 698, M_z : 907, PD: 1.29。WFE 操作條件如下: 進料速率 = 1.33 L/hr, 油

套溫度 = 155°C，壓力 = <0.1 mmHg 及冷凝器溫度 = 0 °C。

此外，冷指冷凝之 784 g 混合物具有以下 GPC 分析結果：

$M_n = 204$ ， $M_w = 212$ ， $PD = 1.04$ ，其中 $C_{15}H_{16}$ 80.65%； $C_{23}H_{24}$ 17.7%； $C_{31}H_{32}$ 1.5%；及 $C_{39}H_{40}$ 0.2%。

因此可見，此冷凝物本發明之短鏈聚合物分散劑由 1,3-二苯基丙烷（80.65 GPC 面積%）、1,3,5-三苯基戊烷（17.7 GPC 面積%）、1,3,5,7-四苯基庚烷（1.5 GPC 面積%）及 1,3,5,7,9-五苯基壬烷（0.2 GPC 面積%）構成。

實例 1 至 7 中闡明之 GPC 面積%值係藉由 GPC（在下文更詳細描述）使用 oligopore 管柱（其提供個別短鏈聚合物之基線間分辨力以及部分分辨之任何伴隨短鏈寡聚物）獲得。因此可就分立分子之相關形成來討論此等產物混合物。所得資料表明在不同制程條件下可製備多種短鏈聚合物混合物。產物分散劑證明對單體與鏈轉移劑之比率、對單體與三級多胺錯合物有機鋰引發劑之比率及對單體進料速率的依賴性。

表 1 概述實例 1-7 之條件及結果。

表 1

實例			1	2	3	4	5	6	7
苯乙烯/甲苯（體積/體積）			0.33	0.33	0.5	0.26	0.27	0.16	n/a
TMEDA/丁基鋰（莫耳/莫耳）			1	1	1	2.46	2.4	3.0	n/a
苯乙烯/丁基鋰（莫耳/莫耳）			80	120	120	101	101	80	n/a
苯乙烯進料時間（分鐘）			137	127	173	360	360	56	n/a
溫度（℃）			110-115	110-115	110-115	82	85	110 - 115	
產物			GPC 面積%	GPC 面積%	GPC 面積%	GPC 面積%	GPC 面積%	GPC 面積%	GPC 面積%
n =	MW	式							
0	196.29	C ₁₅ H ₁₆	64.3	46.1	64.8	75.7	86.3	84.5	80.7
1	300.44	C ₂₃ H ₂₄	23.4	25.5	22.3	17.4	11.9	13.1	17.7
2	404.59	C ₃₁ H ₃₂	8.2	13.6	7.6	4.7	1.8	2.3	1.5
3	508.74	C ₃₉ H ₄₀	2.9	7.2	3	2.2		0.2	0.2
4	612.89	C ₄₇ H ₄₈	0.9	3.8	1.9				
5	717.04	C ₅₅ H ₅₆	0.3	1.7					
6+	821.19	C ₆₃ H ₆₄		2					

溴化

在本發明之實施中，可採用用於溴化芳族烴之任何已知方法。一般而言，溴化係在無光且較佳使用元素溴作為溴化劑之情形下進行。在無水條件下使用諸如鹵化鋁或鹵化鐵催化劑之適合路易士酸（Lewis acid）催化劑進行溴化。為使對脂族碳原子的溴化最少，較佳在低於 25℃ 之溫度下進行反應。在該方法中通常使用諸如二溴甲烷、二溴乙烷、溴氯甲烷、二氯甲烷、二氯乙烷之溴化溶劑。

以下概括描述本發明之實施中所用之溴化步驟：

溴化之準備

用酸性氧化鋁之活性氧化鋁（EMD Chemicals，氧化鋁，篩目 70-230，管柱層析級）乾燥二氯甲烷（DCM）或其他適合溴化溶劑（根據卡費雪 5-40 ppm 水分）。乾燥所有進料管線、進料槽及玻璃器具（適當時 130℃ 下烘箱乾燥最少 2 小時）並在用於溴化反應之前淨化隔夜。在設定及操作溴化反應器過程中將所有玻璃器具、進料管線及進料槽維持在 N₂ 氛圍下。

稱量製備 0.25 莫耳%（使用式 $[AlBr_3 \text{ 莫耳數} / Br_2 \text{ 莫耳數}] * 100\% = 0.25 \text{ 莫耳}\% AlBr_3 \text{ 計算}$ ）活性催化劑溶液所需之量的 AlBr₃ 催化劑（市售）並轉移至氮氣淨化手套箱中之烘箱乾燥試劑瓶中。活性催化劑意謂催化劑之量高於會因溴本身或溴化反應中之任何其他制程流中之水分而另外鈍化之任何額外量。將溴（5-10 ppm 水分含量）泵入含有 AlBr₃ 之試劑瓶中並隨後用經 PTFE 塗布之磁性攪拌棒攪

拌 30 分鐘以確保催化劑均勻溶解。隨後將溴溶液中之 0.25 莫耳 % AlBr_3 轉移至置於大容量實驗室天平上之刻度進料容器中。

將所用陰離子型鏈轉移苯乙烯短鏈聚合物 (ACTST) 溶解於無水 (5-10 ppm 水分) DCM 中以製備 25-wt% 溶液。隨後將溶液裝入刻度進料容器中。在 0°C 至 -10°C 下經由獨立蠕動泵經 $\approx 1/8"$ (3.2 mm) O.D. 進料管線將溴中之 0.25 莫耳 % AlBr_3 及 DCM 溶液中之 25 wt% ACTST 共同饋入無水 DCM 之充分攪拌之新鮮或循環尾料中。不斷監測相對進料速率以使得所饋入兩種試劑之比率在親電子溴化反應過程中保持恒定或近乎恒定。

溴化設備設定：

向一 5 L 油套燒瓶 (溴化反應器) 裝備頂置玻璃攪拌器軸、PTFE 攪拌槳葉、水冷冷凝器、熱套管、氮氣入口及底部放泄閥。經由硫酸鈣除濕機排出反應器至充分攪拌之鹼洗滌器以吸收副產物 HBr 及夾帶之 Br_2 。另外對反應器配備三個入口管線：1) 用於初始將 BCM 饋入反應器中之 $1/4"$ (6.4 mm) O.D. PTFE BCM 進料管線 (BCM 可為新鮮的或來自前一輪之循環尾料)；2) $1/8"$ (3.2 mm) O.D. 基質/BCM 表面下進料管線；及 3) $1/8"$ (3.2 mm) O.D. $\text{Br}_2/\text{AlBr}_3$ 表面下進料管線。緊固 $\text{AlBr}_3/\text{Br}_2$ 及 ACTST/BCM 進料管線以使得該兩條入口管線緊密接近排放其內容物，從而產生局部高試劑濃度。將溴化反應器用鋁箔完全覆蓋以阻擋光並在黑暗通風罩中進行反應。

將溴化反應器置於具有 3/8" (9.5 mm) O.D. PTFE 放泄管線之 6 公升水淬滅釜上方，該放泄管線連接溴化反應器之底部放泄閥與淬滅釜以直接轉移溴化反應器之內容物。淬滅釜具有油套並裝備有頂置攪拌機構、熱套管並具擋板以密切混合有機相與水相。淬滅釜具有氮氣入口並淨化至鹼洗滌器中。淬滅釜具有底部放泄閥以使得能夠將鍋之內容物轉移至中間 5 公升儲存容器。

中間儲存容器連有管線以轉移其內容物至洗滌鍋。洗滌鍋為裝備有頂置攪拌器、熱電偶及底部放泄閥之 6 公升油套有擋板反應器。

產物分離設定提供含水容器，伴隨同時共沸移除 DCM 將產物饋入其中。使沉澱物通過烘箱以便乾燥。

實例 8 (溴化)

向上述 5 L 溴化反應器中裝入 3320.23 g (4.4 公升) 無水 DCM (33 ppm 水分，卡費雪)。在黑暗中冷卻 DCM 至 -1 °C 並將先前製備之包含 200 g 實例 7 濃縮物 (其由 $C_{15}H_{16}$ 80.65% ; $C_{23}H_{24}$ 17.7% ; $C_{31}H_{32}$ 1.5% ; 及 $C_{39}H_{40}$ 0.2% 構成) 及 399.3 g 無水 DCM 之 25 wt% 溶液裝入配備有安置以便藉助於蠕動計量泵轉移量瓶之全部內容物至溴化反應器中之 1/8" (3.2 mm) PTFE 進料管線之乾燥 2000 mL N_2 覆蓋刻度量瓶中。經由蠕動泵將先前製備之於溴 (1600 g) 中之 $AlBr_3$ (0.25 mol%) 轉移至 1.5 公升刻度量瓶中。將此進料容器維持在 N_2 氛圍下並配備安置以便藉助於蠕動計量泵轉移所要量之溴溶液至溴化反應器中之 1/8" (3.2

mm) PTFE 進料管線。

以預定相對速率共同饋入該兩種試劑以使得在 120 分鐘內裝入該兩種進料之全部內容物並同時完成。在整個操作中進行充分冷卻以使得反應溫度保持接近 -2°C 。完成進料後，再攪拌反應 60 分鐘並逐漸溫熱至 15°C 以消耗未反應溴。經由底部放泄閥及 $3/8"$ (9.5 mm) O.D. PTFE 轉移管線轉移 (重力) 反應混合物至 6 L 淬滅釜中。

預先向淬滅釜中裝入 1000 mL 自來水 (25°C) 並以 400 rpm 攪拌以確保密切混合有機相及水相。淬滅為放熱反應並觀察到溫度升高 10°C 。減緩攪拌至 20 rpm 並讓有機漿液相沉降。逐漸分離紅色溴 / HBr 水相以形成頂層。轉移下部漿液相至含有 1000 mL 10% NaOH 之 5 L 儲存容器中。

接著將該兩相系統轉移至 6 L 洗滌鍋中並回流 (39°C) 30 分鐘。中斷攪拌並自反應器分離底部有機層。將有機層返回至完全排幹之鍋中並用 1000 mL 自來水洗滌兩次直至觀察到 pH 值為 10 及水洗滌液之顏色微黃。隨後在 36°C 下用於 2 wt% NaOH 中之 0.5 wt% 硼氫化鈉洗滌有機漿液。分離有機漿液並用 1000 mL 自來水洗滌最後一次。

將漿料置於攪拌槽中且以重力饋入沉澱反應器 (含有 2 公克 NaHBH_4 之 10 公升自來水, 60°C) 中並同時共沸蒸餾 DCM。完成進料後，使釜溫度升至 98°C 且在該溫度下保持 20 分鐘。藉由真空過濾收集所得灰白色產物，用自來水沖洗直至記錄到沖洗液之 pH 值小於 9。在氮氣淨化烘箱中在 185°C 下乾燥產物至恒定重量 850 g。如此獲得之產物具有

表 2 中所示之分析結果。

表 2

溴化實例		BR-8
Wt% Br XRF		78.09
熱 HBr 280°C (ppm)		202
熱 HBr 300°C (ppm)		540
DSC (°C)	T _g	180
	MP (分鐘) (°C)	225.67
TGA (°C)	1%重量損失	259.87
	5%重量損失	322.48
	10%重量損失	342.07
	50%重量損失	390.83
ASTM D 1925	L	88.33
	a	0.12
	b	4.86
	YI	9.92

關於本發明溴化方法之其他細節闡明於下文中。

溴化溶劑

形成短鏈聚合物分散劑溶液及反應器預先裝入物中所用之溶劑可選自任何以下例示溶劑：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、溴環己烷及其液態異構體、同系物或類似物及前述任兩種或兩種以上之混合物。較佳溶劑為二氯甲烷、二溴甲烷及1,2-二氯乙烷。二氯甲烷為尤其較佳之溶劑。

無論所選溶劑為何物，重要的是確保相對不含水。如此項技術中所認識到，溴化期間反應系統中之水將會影響 $AlBr_3$ 之催化活性。一般而言，最佳溶劑含有少於約 50 ppm（重量比）水。就水而言，所有反應物應乾燥。溴化劑（例如溴）應不含多於 30 ppm 水。短鏈聚合物分散劑進料亦應足夠乾燥以不向溴化反應中引入有害量之水。

短鏈聚合物分散劑溶液進料中溶劑之量為至少使得能夠形成不發泡低黏度溶液之量。在短鏈聚合物分散劑已為低黏度液體之情況下，可考慮使用無溶劑短鏈聚合物分散劑進料。然而，已發現使用溶劑較佳，因為於其有助於稀釋短鏈聚合物分散劑進料從而可在反應物質中進行高效溴化。一般而言，當溶劑為二氯甲烷時，溶液之約 40 至約 80 wt% 為溶劑。溶劑之較佳量為 65 至約 75 wt%。

在反應物及催化劑進料之前預先向反應器中裝入之溶劑的量將提供足夠品質以提供足夠散熱體以分散溴化反應之熱及副產物 HBr 溶液之熱以便使在接近上述進料的地方“熱衝擊”或溫度增加最小。為此，較佳攪拌粗反應器內容物/粗反應物質以促進熱及物質在其中均一。此外，向反應器中預先裝入的溶劑應足以使主要呈漿液形式之反應混

合物呈充分流體狀態使固體黏附於反應器內部表面之程度降至最小及便於其在溴化反應完成後轉移至另一容器。

AlBr₃ 催化劑

AlBr₃ 可以溶質或溴化溶劑中之漿液形式饋入或與溴化劑進料分開稀釋。然而，該單獨進料流程並非較佳。方法便利性要求溴化劑為溴且 AlBr₃ 及溴作為單一進料饋入。AlBr₃ 容易溶解於溴中。所饋入 AlBr₃ 之量（無論是單獨抑或與溴進料組合）為足以提供每莫耳所饋入之溴約 0.3 至約 1 莫耳 % AlBr₃ 之催化量。

莫耳 % AlBr₃ = (AlBr₃ 之重量 / 266.7 ÷ 溴之重量 / 159.81) × 100。

溴化劑

所饋入溴之量為假定一些溴化劑隨副產物 HBr 一起自塔頂餾出而損失少量的情況下達成所尋求之所要溴化程度所需的量。因此舉例而言，獲得含 68 wt% 溴之組成物需要相對於每莫耳存在於指定短鏈聚合物分散劑中之苯基饋入約 2.8 莫耳 Br⁺，而當需要獲得 72 wt% 溴含量時，每莫耳所存在之苯基需要饋入約 3.3 莫耳 Br⁺。若需要獲得極高溴含量，例如約 78 wt% 溴，則每莫耳所存在之苯基需要饋入約 4.5 莫耳 Br⁺。若需要獲得極高溴含量，例如約 80 wt% 溴，則每莫耳所存在之苯基需要饋入約 4.9 莫耳 Br⁺。

較佳溴化劑為 Br₂，每莫耳 Br₂ 提供 1 莫耳 Br⁺。其他溴化劑為預混或預先形成之氯化溴，或現場形成之氯化溴。然而，其均不佳，因為三溴化鋁在添加至氯化溴中時

不能以溶質形式保留。實情為其傾向於因交換反應形成不可溶三氯化鋁而分離。

對於較佳溴化劑溴，宜基於以下等式可簡單地裝填溴（此忽略由於質子經溴取代並因此產生輕於所裝入溴之輕物質而致的少量未溴化短鏈聚合物分散劑損失，足以補償隨 HBr 塔頂餾出損失之溴）在下文中，“短鏈聚合物分散劑” = “短鏈聚合物”。

$$a) \text{ wt Br} = \text{wt\% Br} \cdot \text{wt 短鏈聚合物 溴化}$$

$$b) \text{ wt 溴化} \approx \text{wt 短鏈聚合物 未溴化} / (1 - \text{wt\% Br})$$

應注意：在 b) 中，近似值為忽略不歸因於質子經溴取代所致之少量物質的結果。

因此，

$$c) \text{ Wt Br} \approx \text{wt\% Br} \cdot [\text{wt 短鏈聚合物 未溴化} / (1 - \text{wt\% Br})]$$

且

$$d) \text{ 溴莫耳數} = 2 \cdot \text{wt Br} / 159.81$$

$$e) \text{ 溴莫耳數} \approx 2 \cdot \text{wt\% Br} \cdot [\text{wt 短鏈聚合物 未溴化} / (1 - \text{wt\% Br})] / 159.81$$

較佳饋入盡可能接近僅獲得所要溴重量百分比所需之溴的量。若饋入過量溴，則至少一些該過量將留在粗反應物質中且將不得不在下游後處理步驟中移除。然而，當從業者尋求極高溴含量組成物（亦即約 74 至約 80 wt% 溴）時，不使用過量溴進料變得成為問題。為獲得該組成物，使用約 0.05% 至約 2% 溴過量以在實施時提供最有利反應動力學。

無論在粗反應物質中存在過量溴之原因為何，均可使用此項技術中所公認移除該過量溴之習知技術，例如使用還原劑（例如亞硫酸鈉）來使溴轉變為水溶性溴化物鹽。然而已觀測到使用該等還原劑易在一些下游後處理步驟中助長乳液及/或碎片之形成。該乳液或碎片層導致分離困難及方法效率低。本發明之一特徵為該等乳液及碎片層可藉由使用介面活性劑（例如十二烷基硫酸鈉）來使乳液及碎片層減至最少而容易地處理，均如下文所述。然而，若不使用亞硫酸鹽及/或亞硫酸氫鹽及可能使用之硫代硫酸鹽，所有該等問題均可避免。藉由習知方式使用多次水萃取或蒸餾來移除過量溴替代使用該等含硫還原劑為根據本發明推薦使用之步驟。可採用諸如肼之其他還原劑，單由於受規章限制之毒性問題不推薦使用。

短鏈聚合物分散劑溶液、溴化劑及 $AlBr_3$ 進料應饋入至反應器內容物/反應物質表面下方並彼此接近。本發明之原則為短鏈聚合物分散劑之溴化應快速進行。本發明溴化之反應速率由於反應動力學而極快。因此，在本發明之方法中，速率決定因素為物質轉移之速率。因此，使用緊接之進料以便反應物及催化劑彼此接近。確保快速溴化之另一因素為在溶液中與溴一起饋入 $AlBr_3$ 。咸信用溴將 $AlBr_3$ 預處理為活性催化劑狀態使得在首次饋入時催化劑便為活性。一種確保緊接進料之技術為規定使進入反應器內容物/反應物質之進料管保持在一起以便其並行相鄰或在直接衝擊方向上排放。

使進料排放至反應器內容物 / 粗反應物質液體水平面下方由於其確保熱量自進料區耗散開去而有益。應在商業上可能之程度上避免在進料區存在“熱點”。另外，攪拌反應器內容物 / 粗反應物質亦有助於熱分散。

預先裝填至反應器中之溶劑的量應為實現熱耗散功能而不加重方法高於所需材料處理花費負擔所必需的量。

個別進料之進料速率應考慮反應器規模及設計、必須處理之熱及可用於幫助熱控制之冷卻、可用進料裝置及安全處理 HBr 副產物氣體之能力而盡可能高。可能之進料速率愈高，方法愈高效。

共同進料期間，反應器內容物 / 粗反應物質應保持在約 -20°C 至約 5°C 範圍內且較佳在約 -7°C 至約 0°C 範圍內之溫度下。向反應器進料宜在約環境溫度（亦即 25°C ）下饋入。為獲得上文提及之反應器內容物 / 粗反應物質溫度，反應器應具備足夠冷卻。實施時，溫度應接近進料區量測。

溴化期間反應器中之壓力並不關鍵，標準為超大氣壓力。然而，極高壓力由於設備要求及安全性問題而並不優選。可允許自生壓力。

反應物及催化劑進料之後，可允許反應物質經歷靜置時間（ride time）以確保溴化停止。當溴化高於 71 wt% 溴時，實施時可允許使溫度升溫至約 25°C 以有助於促進所饋入之溴盡可能多地消耗及反應完。此舉在溴化高於 73% 及從業者決定在初始水性淬滅過程中放棄使用溴還原劑時特別需要，以便避免任何乳液及碎片層難題。當產生高度

溴化短鏈聚合物分散劑時，靜置時間將長於需要較低溴化產物情況下之時間。一般而言，適合靜置時間為 15 分鐘至 60 分鐘。

在進料完成及靜置時間（若存在）通過後，自反應器移除粗反應物質並在水中淬滅。淬滅宜在環境溫度下進行且一般而言除溶解殘餘 HBr 之熱外不需要加熱以實現相分離。因為會存在溴及其他活性溴化物質，因此較佳使對混合物之加熱減至最少及限制暴露於可見光。此在一定程度上有助於確保低熱不穩定性溴含量。藉由習知方式使用多次水萃取或蒸餾以移除過量溴。如先前所提及，若粗反應物質或換言之在溴化下游處理之任何有機相含有未反應溴，則可藉由在後續洗滌步驟中使用還原劑 NaBH_4 來降低或消除該溴含量。

水淬滅並不具有靜置時間，因為水淬滅之目的並不在於鈍化 AlBr_3 。淬滅完成後，形成兩個明確相，水相及有機漿液相。有機漿液相含有溶劑及溴化短鏈聚合物分散劑且將需要進一步處理。為啓始處理，將有機相與水相分離。

在完成水淬滅及相分離及任何額外溴移除步驟（水萃取或蒸餾）後，本發明之一較佳特徵為用鹼性硼氫化鈉溶液洗滌有機漿液相。硼氫化物及其硼烷副產物其作用使可用活性溴物質（包括未反應溴化劑，例如溴（若使用則應仍存在））及由未反應溴化劑形成之任何可用衍生物（例如次溴酸鹽及 / 或次溴酸）以及任何可用 N-溴胺轉化，以便溴及活性溴物質還原為溴化物，且在 N-溴化物之情況下

使此物質還原為溴化鈉與游離胺。在溴化聚苯乙烯之製備中使用硼氫化鈉來還原溴為已知的。然而，本發明較佳方法之一新穎特徵在於使用硼氫化鈉之鹼性溶液來降低伴隨溴化短鏈聚合物分散劑之 N-溴胺衍生之色體之量。因此，對於本發明之方法，硼氫化鈉具有第一功能，亦即降低所存在 N-溴胺之量，及第二功能，亦即降低任何所存在溴之量。因此，在量上，所用硼氫化鈉之量為行使該兩種功能必需之量。如在此段落中所用，結合活性溴物質、未反應溴化劑、由未反應溴化劑形成之衍生物及 N-溴胺使用之術語“可用”表示指定物質在致使其不能簡單地藉由與硼氫化鈉溶液接觸而移除之程度上未夾雜在固體中。

當使用鹼性硼氫化鈉水溶液來處理有機相時，形成水相。硼氫化鈉溶液之 pH 值為使得在所形成水相與有機相接觸之整個時期中該所形成水相之 pH 值在約 10 與約 14 之間的 pH 值。

處理溶液之較佳硼氫化鈉含量以該處理溶液之總重量計在約 0.05 至約 0.5 wt% 硼氫化鈉之範圍內。

硼氫化鈉步驟之一重要特徵在於在處理期間在一個大氣壓下維持高於約 36°C 及較佳在約 50°C 至約 65°C 範圍內之溫度。另外，對於與水形成沸點低於 50°C 之共沸混合物之溴化溶劑，可使用超大氣壓力以使得可獲得較佳釜溫度範圍。

硼氫化鈉處理溫度維持至少獲得處理益處所需之時間量，一般認為 30 分鐘時期之適宜時間為足夠的，且實際上

較短之時間可能足夠，尤其在進行此步驟及 / 或在此步驟之前作為連續過程涉及溴化之所有步驟。從業者可根據其適當需要選擇較少時間量或較高時間量。

使用上述鹼性硼氫化鈉水溶液或洗滌液可在水淬滅步驟及相分離之後的任何時間及對下游後處理順序中之任何回收之有機相使用。

在最終洗滌後，將有機漿液相與水相分離並饋入熱水（亦即約 60℃ 至約 98℃，視所用有機溴化溶劑之特性而定）中以除去所存在之溶劑及產生於水相中之固體。如上文所提及，最佳在約 98℃ 之溫度下完成該方法以幫助移除可能存在於固體中之夾雜溴。另外，需要該等溫度以確保由氯化烴或氯溴烴與析出 HBr 之間的鹵素交換反應產生之較高沸點鹵化溶劑組分的完全移除。除去溶劑後，藉由習知方法（例如過濾及其類似方法）將固體自水中分離。隨後藉由在惰性氛圍淨化下（例如氮氣淨化）暴露於高溫（例如 135℃ 至 185℃）將所分離固體乾燥至恒定重量以確保移除夾雜於固體中之溴。若粒度使得其過於粗糙以致不能在阻燃組成物中使用，則可能需要在乾燥之前研磨該等固體。無論是否經受研磨或其他形式之粉碎，經乾燥之固體均為本發明之成品溴化短鏈聚合物阻燃組成物。

分析步驟

可使用或改適已知分析方法來用於檢定本發明之組成物及調配物之特徵。

GPC wt%短鏈聚合物分散劑

使用具有 Shimadzu 自動取樣器 (SIL-9 型)、Shimadzu 折射率偵測器 (RID-6A 型)、Waters HPLC 泵 (510 型) 及 Waters TCM 管柱加熱器之模組系統藉由 GPC 獲得 GPC 面積 % 值。所用管柱為 Polymer Labs (Varian) Oligopore 管柱, 300 mm×7.5 mm, 零件編號 1113-6520。所用溶劑為 HPLC 級四氫呋喃。所用測試步驟要求溶解約 0.10 g 樣品於 10 mL THF 中。過濾此溶液之等分試樣並注射 50 μ L 於管柱上。基於分離之 1,3-二苯基丙烷及 1,3,5-三苯基戊烷加合物, 且分離模式為尺寸排阻 (size exclusion), 根據其以 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之溶離順序鑒別峰。隨後將寡聚材料之個別峰指定理論分子量值。使用此等理論值及其相應滯留時間解釋校準曲線。基於此校準, 計算出總體分布資料並加以報導。藉由 Viscotek Omnisec 第 4.2.0.237 版凝膠滲透層析 (GPC) 資料收集及處理系統執行計算。

總體溴含量 (燃燒)

由本發明之短鏈聚合物產生之溴化產物之溴含量通常藉由使用燃燒方法來測定。此方法之步驟如下：

於 5 分位分析天平上以 0.00001 g 精確度稱量 0.04-0.08 g 溴化短鏈聚合物樣品於 1/4 張折疊黑色濾紙上。樣品折疊於濾紙內部放置於鉑樣品固持器中。藉由添加 15 mL 鹼性亞砷酸鹽溶液及 3 滴濃 NH_4OH 來準備燃燒瓶。用氧氣徹底吹拂燒瓶至少 2 分鐘。將鉑樣品固持器置於燃燒瓶頂部, 接著再將燒瓶吹拂至少 1 分鐘。將燒瓶塞上並

緊固以便在顛倒時燒瓶仍具氣密性。使用聚矽氧潤滑脂來形成整個介面表面之連續密封。將顛倒之含有樣品之燃燒瓶置於 Thomas-Ogg 氧氣燒瓶紅外點火器中。樣品被點燃且將殘餘物溶解於藉由添加固體 KOH 製成鹼性之去離子水中並藉由煮沸而進一步消化。濃縮溶液，冷卻並用硫酸酸化。隨後使用銀電極在自動滴定儀上用 0.1 至 0.01 N AgNO₃ 標準化溶液滴定溴化物。溴化短鏈聚合物之溴重量百分比係由以下等式給出：

$$\text{wt\% Br} = \frac{(S-B)(N) (7.9904)}{\text{以公克計之樣品重量}}$$

其中：

S = 滴定樣品所需之 AgNO₃ 之毫克數

B = 滴定空白所需之 AgNO₃ 之毫克數

N = AgNO₃ 之當量濃度

黃色指數漢特色度計

為評估由本發明短鏈聚合物形成之溴化產物之顏色特性，採用 ASTM D 1925 中所述之分析步驟。

熱重分析

亦使用熱重分析 (TGA) 來測試由本發明短鏈聚合物形成之阻燃組成物之熱行為。藉由使用 TA Instruments 熱重分析儀來獲得 TGA 值。在 Pt 盤上在 50-60 mL/min 之氮氣流下以每分鐘 10°C 將各樣品自 25°C 加熱至 600°C。

熱穩定性測試 (熱不穩定性溴測試)

用於測定藉由溴化本發明短鏈聚合物產生之溴化阻燃

劑之熱穩定性的此測試步驟為基本上如美國專利第 5,637,650 號所述的步驟。進行此測試時，各樣品重複進行兩次。將 2.00 g $\pm$ 0.01 g 樣品置於新的潔淨 20 mm x 150 mm 試管中。採用氯丁橡膠塞及 Viton® 氟彈性體管材，使試管與氮氣淨化管線連接，其中自試管排出之氣體連續穿過三個各含有 200 mL 0.1 N NaOH 及 5 滴酚酞之 250-mL 側壁集管濾瓶中的表面下氣體分散玻璃料。在 0.5 SCFH 之恒定氮氣淨化下，在熔融鹽浴（51.3% KNO_3 / 48.7% NaNO_3 ）中在 300°C 下加熱試管 15 分鐘，接著在室溫下放置 5 分鐘。接著將含有樣品之試管用潔淨乾燥試管替代，並再用氮氣淨化裝置 10 分鐘同時將空試管置於 300°C 鹽浴中。試管、管材及氣體分散管均用去離子水清洗，並將清洗液與三個收集瓶中之溶液定量合併。合併之溶液用 1:1 HNO_3 酸化並使用自動電位滴定儀（Metrohm 670、716、736 及等效物）用 0.01 N AgNO_3 加以滴定。結果計算為 ppm HBr： $\text{HBr} = (\text{至終點之 } \text{AgNO}_3 \text{ 之毫升數}) \cdot (\text{AgNO}_3 \text{ 之當量濃度}) \cdot (80912) / (\text{樣品重量})$ 。管材在下一次分析之前用氮氣徹底乾燥。每一天在第一個樣品之前，測試三個空的潔淨試管作為空白以確保在系統中不存在殘餘鹵化氫。

本發明之溴化短鏈聚合物分散劑可用作具有幾乎任何可燃材料之調配物中的阻燃劑。該材料可為大分子，例如纖維素材料或聚合物。說明性聚合物為：交聯及以其他方式形成之烯烴聚合物，例如乙烯、丙烯及丁烯之均聚物；兩種或兩種以上此類烯烴單體之共聚物及一或多種此類烯

烴單體與其他可共聚合單體之共聚物，例如乙烯/丙烯共聚物、乙烯/丙烯酸乙酯共聚物及乙烯/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；烯系不飽和單體之聚合物，例如聚苯乙烯（例如高衝擊性聚苯乙烯）及苯乙烯共聚物；聚胺甲酸酯；聚醯胺；聚醯亞胺；聚碳酸酯；聚醚；丙烯酸樹脂；聚酯，尤其聚（對苯二甲酸乙二酯）及聚（對苯二甲酸丁二酯）；聚氯乙烯；熱固性樹脂，例如環氧樹脂；彈性體，例如丁二烯/苯乙烯共聚物及丁二烯/丙烯腈共聚物；丙烯腈、丁二烯及苯乙烯之三元聚合物；天然橡膠；丁基橡膠及聚矽氧烷。適當時，聚合物可藉由化學方式或藉由輻射交聯。本發明之溴化短鏈聚合物分散劑亦可用於織物應用中，諸如用於乳膠基背塗層中。

調配物中所用之本發明溴化短鏈聚合物分散劑之量將為獲得所尋求阻燃性所需之量。一般而言，調配物及所得產物可含有約1至約30 wt%、較佳約5至約25 wt%的本發明之溴化短鏈聚合物分散劑。與額外量之基質聚合物或黏合劑摻和的含有溴化短鏈聚合物分散劑之聚合物的母料通常含有甚至更高濃度的阻燃劑，例如高達95 wt%或更高。

本發明之溴化短鏈聚合物分散劑宜與銻基增效劑（例如 Sb_2O_3 ）組合使用。該使用慣用於大部分（若非全部）使用芳族溴阻燃劑之阻燃劑應用中。一般而言，本發明之阻燃劑產物將與銻基增效劑以約1:1至7:1及較佳約2:1至約4:1範圍內之重量比聯合使用。

熱塑性調配物中所用之多種常規添加劑中的任一者可以其相應常規量用於本發明之溴化短鏈聚合物分散劑，例如增塑劑、抗氧化劑、填充劑、顏料、UV穩定劑等。

由含有熱塑性聚合物及本發明溴化短鏈聚合物分散劑產物之調配物形成之熱塑性物品可以習知方式例如藉由射出成型、擠制成型、壓縮成型及其類似方式製造。在某些情況下吹氣成型亦可為適當的。

在本文之說明書及申請專利範圍之任何地方，以化學名稱或式提及之組分不論是以單數或複數提及，均視為其在與另一以化學名稱或化學類型提及之物質（例如另一組分、溶劑等）接觸之前即存在。重要的並非可能發生之化學變化、轉變及/或反應在所得混合物或溶液中發生，因為該等變化、轉變及/或反應為在稱為根據本發明之條件下使指定組分組合在一起的天然結果。因此認定所述組分為與完成所要的操作或在形成所要的組成物所組合在一起之成分。同樣，即使下文之申請專利範圍可能會以現在時態提及物質、組分及/或成分（“包含”、“為”等），但該提及係指物質、組分或成分恰在其首先與本發明之一或多種其他物質、組分及/或成分接觸、摻和或混合之前的時間存在之形式。實情為若根據本發明且以普通化學工作者技藝執行，則物質、組分或成分可能在化學反應或轉變的整個過程中在接觸、摻和或混合操作過程期間已喪失其原始特性，因此實際上無關緊要。

在本說明書之任何部分中提及之每一及所有專利或公

開案全部係以引用的方式併入本文中，如同其在本文中充分闡明一般。

除非另外清楚說明，否則冠詞“一”在本文中使用的情況下及在本文中使用时不欲且亦不應解釋為將所主張者限於單個該冠詞所提及之要素。相反，在本文中使用的情况下及在本文中使用时，冠詞“一”意欲涵蓋一或多個此類要素，除非上下文中有正文另外清楚說明。

本發明可包含本文引述之物質及/或步驟，由或基本上由本文引述之物質及/或步驟組成。

本發明在其實施時容易發生各種變化。因此，前述說明內容不欲且亦不應解釋為將本發明限於上文所提供的特定實例。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

發明專利說明書

PD1095920F

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98140742

C08F 7/00 (2006.01)

※申請日：98.11.30

※IPC 分類：

C08F 7/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C08F 7/00 (2006.01)

衍生自甲苯與苯乙烯之短鏈聚合物混合物之溴化法

BROMINATION OF TELOMER MIXTURES DERIVED FROM TOLUENE
AND STYRENE

二、中文發明摘要：

本發明係關於由甲苯及苯乙烯衍生之新穎且適用之短鏈聚合物分散劑，該等分散劑為適用於製備溴化阻燃劑之基質。

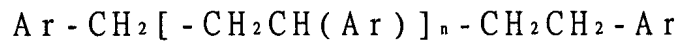
三、英文發明摘要：

This invention relates to novel and useful toluene and styrene derived telomer distributions, such distributions being desirable substrates for the preparation of brominated flame retardants.

七、申請專利範圍：

1. 一種製備溴化阻燃組成物之方法，該方法包含溴化特徵為一或多種以下之短鏈聚合物分散劑：

(a) 下式分子之分散劑



其中對於該分散劑中之各分子而言，各 Ar 為苯基，“n”為 0 至 6 範圍內之整數，且其中

(i) 至少約 46 GPC 面積%之分子，該分子具有等於 0 之“n”值，

(ii) 約 1 至約 26 GPC 面積%之分子，該分子具有等於 1 之“n”值，且

(iii) 0 至約 14 GPC 面積%之分子，該分子具有等於 2 之“n”值；

(b) 下式分子之分散劑



其中對於該分散劑中之各分子而言，各 Ar 為苯基，“n”為 0 至 6 範圍內之整數，且其中該分散劑之特徵為該分散劑中之大多數分子的“n”值為 0 且該分散劑中不超過 49 GPC 面積%之少數分子的“n”值為 1、2、3、4、5 或 6，其中“n”等於 1 之 GPC 面積% > “n”等於 2 之 GPC 面積% > “n”等於 3 之 GPC 面積% > “n”等於 4 之 GPC 面積% > “n”等於 5 之 GPC 面積% > “n”等於 6 之 GPC 面積%；

(c) 下式分子之非聚合物及非寡聚物分散劑



其中各 Ar 為苯基，且對於該分散劑中之各分子而言，“n”為 0 至 6 範圍內之整數，且其中該分散劑包括“n”值為 1 至 6 之分子。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該分子分散劑之特徵為具有約 46 至約 76 GPC 面積%之“n” = 0 之分子；約 16 至約 26 GPC 面積%之“n” = 1 之分子；及約 1 至約 14 GPC 面積%之“n” = 2 之分子的含量。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該分子分散劑之特徵為具有 (i) 約 76 至約 95 GPC 面積%之“n”值等於 0 之分子，(ii) 約 17 至約 5 GPC 面積%之“n”值等於 1 之分子，及 (iii) 約 5 至 0 GPC 面積%之“n”值等於 2 之分子的含量。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該分子分散劑之特徵為具有 (i) 約 95 至約 99 GPC 面積%之“n”值等於 0 之分子，及 (ii) 約 5 至約 1 GPC 面積%之“n”值等於 1 之分子的含量。
5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之方法，其中該短鏈聚合物分散劑係作為溶質與作為溴化劑之溴及作為催化劑之 AlBr_3 的聯合或單獨進料接近及同時饋入，該等進料係饋入預先裝有溶劑之反應器，且該等進料連同預先裝入之溶劑至少部分形成包含以下之反應物質：(i) 藉由饋入該等分子分散劑及其雜質、溴化劑及 AlBr_3 獲得之

反應產物；(ii) 溶劑；(iii) AlBr_3 ；及 (iv) 視情況存在之未反應溴化劑，且該等進料係饋入該反應物質水平面之表面下方且該反應物質具有約 -20°C 至約 5°C 範圍內之溫度。

6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該短鏈聚合物分散劑進料及該聯合或單獨進料為衝擊進料。

7. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該短鏈聚合物分散劑係饋入具有二氯甲烷之溶液中。

8. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中至少一部分該溴化劑及 AlBr_3 係作為包含其之溶液聯合饋入。

9. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該溴化劑及該 AlBr_3 係作為包含該二者之溶液聯合饋入。

10. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中該短鏈聚合物分散劑進料及該聯合進料為衝擊進料。

11. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該溴化係在約 -10°C 至約 0°C 範圍內之溫度下進行。

12. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該溴化劑為溴。

13. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該方法進一步包含
(1) 在水中淬滅該反應物質以鈍化該 AlBr_3 催化劑，該淬滅形成水相及有機漿液相，及 (2) 使該有機漿液相與該水相彼此分離。

14. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中在該淬滅之後，將該分離之有機漿液相 (i) 用多份新鮮水洗滌，或 (ii) 蒸餾以盡可能多地移除游離溴，且此後用鹼性 NaBH_4 水

溶液處理以減少可用活性溴物質，包括可用 N-溴胺，該用鹼性 NaBH_4 水溶液處理係在約 36°C 至約 65°C 範圍內之溫度下進行。

15. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中在該用鹼性 NaBH_4 水溶液處理之後，分離該有機漿液相並用水洗滌，直至分離之洗滌水顯示小於或等於 10 之 pH 值。
16. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中將該分離之有機漿液相饋入含有水性介質之容器中，該水性介質視情況含有以該水性介質之總重量計至多約 0.1 wt% 之量的硼氫化鈉，同時藉由蒸餾或共沸蒸餾移除該溴化溶劑，包括可能存在之任何可蒸餾雜質。
17. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中在沉澱及同時共沸蒸餾溶劑之後，藉由固液分離步驟分離該固體產物，且視情況研磨或粉碎以獲得所要粒度分布，並隨後在惰性氛圍及約 135°C 至約 185°C 範圍內之溫度下使該固體產物乾燥為恒定重量，該研磨或粉碎另外促進在乾燥期間移除可能存在於該等固體中之夾雜溴。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。