



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101636369 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 30

(21) 申请号 200780052202. 9

(22) 申请日 2007. 08. 17

(30) 优先权数据

60/895, 376 2007. 03. 16 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2009. 09. 16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2007/076177 2007. 08. 17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02008/115260 EN 2008. 09. 25

(73) 专利权人 雅宝公司

地址 美国路易斯安那州

(72) 发明人 邦尼·加里·麦金尼

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

公司 11243

代理人 丁文蕴

(51) Int. Cl.

C07C 17/12 (2006. 01)

C07C 25/18 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 20040110996 A1, 2004. 06. 10,

US 5030778 , 1991. 07. 09,

US 5324874 A, 1994. 06. 28,

US 5741949 A, 1998. 04. 21,

审查员 王险

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

高测定含量十溴二苯基乙烷的制备和提供

(57) 摘要

制备和提供一种高测定含量反应衍生十溴二苯基乙烷产物。所述方法包括将二苯基乙烷、部分溴化二苯基乙烷或两者送入一种反应混合物的液相液面下,所述反应混合物由包括过量液溴和铝基路易斯酸溴化催化剂的组分形成。在所述方法中,使反应混合物温度、反应混合物过量溴中催化剂浓度和进料时间相互协调,制备高测定含量反应衍生十溴二苯基乙烷产物。描述了影响此协调的方式。

1. 一种制备高测定含量反应衍生十溴二苯基乙烷产物的方法,所述产物包含至少 99.0GC 面积百分比的十溴二苯基乙烷,其余基本由九溴二苯基乙烷组成,并且该产物的组成由以下反应决定,而不是使用下游纯化技术来获得的,所述方法包括将 (i) 二苯基乙烷、(ii) 溴数小于 2 的部分溴化二苯基乙烷,或 (iii) (i) 和 (ii) 两者,送入反应混合物的液相液面下,所述反应混合物由包括过量液溴和铝基路易斯酸溴化催化剂的组分形成,其中使反应混合物温度、反应混合物过量溴中催化剂浓度和进料时间相互协调制备反应衍生十溴二苯基乙烷产物,其中所述方法是在如下条件下进行的:a) 分批进行;b) 在全部溴化反应时间的大部分时间内,如果是非全部时间,反应温度为至少 60℃温度;以及 c) 至少 2 小时的进料时间,且向含过量液溴的反应混合物加入金属铝或卤化铝,其中卤素原子为氯和/或溴,致使反应混合物中存在至少 2000ppm 铝作为铝基路易斯酸溴化催化剂。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其中在形成所述反应混合物中加入的所述铝基路易斯酸溴化催化剂为溴化铝。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其中在形成所述反应混合物中加入的所述铝基路易斯酸溴化催化剂为氯化铝。

## 高测定含量十溴二苯基乙烷的制备和提供

### 技术领域

[0001] 本发明涉及高测定含量反应衍生十溴二苯基乙烷产物的制备和提供及其用途。

### 发明背景

[0002] 十溴二苯基乙烷为一种经得起时间考验的阻燃剂,这种阻燃剂可用于很多可燃大分子材料,如热塑性材料、热固性材料、纤维素材料和极高品质背面涂层。

[0003] 政府管理机构倾向于抛弃部分溴化的类似物,而是更倾向于全溴化化合物,如最近欧盟 RoHS(有害物质限制)指令(2002/95/EC)涉及部分溴化二苯醚的部分所述。即使按照 2005/717/EC 从 RoHS 免除对十溴二苯醚的限制,其关于电器产品和电子产品中可接受的九溴二苯醚含量的规定还是不够明确。因此,一些终端用户为使用其中存在显著量九溴二苯醚杂质的市售十溴二苯醚而感到不安。为了满足终端用户对 RoHS 的最严格要求,Albemarle 公司正销售一种高测定含量十溴二苯醚类型产品。由于对在阻燃剂产品中存在少量溴化较低的杂质存在疑惑,因此在市场上需要极高测定含量的全溴化阻燃剂。

[0004] 十溴二苯基乙烷目前以从 1,2-二苯基乙烷溴化得到的粉末形式销售。实现此类溴化的首选方法为美国专利号 6,518,468、6,958,423、6,603,049、6,768,033 和 6,974,887 中所描述的。本申请受让人用标准工业方法生产十溴二苯基乙烷已有很多年。每批产物都通过 GC 法分析。GC 分析回顾表明,十溴二苯基乙烷产物超过 4000 批的平均溴含量为 97.57 面积百分比,3 $\sigma$  精确度为  $\pm 1.4$  面积百分比。在某些情况下,从特定试验的产物分析得出约 99 面积百分比和高于 99 面积百分比范围的十溴二苯基乙烷测定含量,而在其他一些情况下,得到显著较低的 GC 测定含量。关于此差异的原因不能从现有的资料得出结论。

[0005] 在某些情况下,在市场上从其他制造商得到的市售十溴二苯基乙烷产物的气相色谱分析也得到高达约 99.6 面积百分比的十溴二苯基乙烷产物测定含量。在其他情况下,在市场上得到的市售十溴二苯基乙烷产物的 GC 分析表明产物中存在更低量的十溴二苯基乙烷。关于制备这种高测定含量产物的方法和所用纯化方法的信息一般还未向外公布(若有的话)。

[0006] 至少从提供环境友好方法技术的观点出发,能够发现可以始终地制备十溴二苯基乙烷产物的可行工业方法则非常理想,所述产物包含至少约 99.0GC 面积百分比的十溴二苯基乙烷(Br<sub>10</sub>DPE),其余基本由九溴二苯基乙烷(nonabromodiphenylethane)(Br<sub>9</sub>DPE)组成。此说明书和权利要求书在以下内容中将称此产物为“高测定含量十溴二苯基乙烷产物”。另外,这种高测定含量十溴二苯基乙烷产物为一种“反应衍生产物”,在本文(包括权利要求书)中使用的此术语是指产物的组成由反应决定,而不是使用下游纯化技术的结果,如重结晶或色谱,或是可能影响产物化学组成的类似方法。术语“反应衍生”不排除将水或碱水溶液(如氢氧化钠)加入到反应混合物使催化剂钝化,也不排除用水性洗涤液(如用水或稀碱水溶液)洗掉非化学结合的杂质。换句话讲,产物在合成过程中直接产生,而不用任何随后步骤去除十溴二苯基乙烷中的九溴二苯基乙烷。

## 发明概述

[0007] 通过广泛研究,已发现一种能够制备十溴二苯基乙烷产物的可行工业方法,所述产物包含至少约 99.0GC 面积百分比十溴二苯基乙烷 ( $\text{Br}_{10}\text{DPE}$ ),其余基本由九溴二苯基乙烷 ( $\text{Br}_9\text{DPE}$ ) 组成。可由本发明制备的反应衍生十溴二苯基乙烷产物一般包含  $\text{Br}_{10}\text{DPE}$  与至少可检测的少量  $\text{Br}_9\text{DPE}$ 。然而,可以相信,本发明的方法技术能够制备含有不可检测  $\text{Br}_9\text{DPE}$  的反应衍生  $\text{Br}_{10}\text{DPE}$ 。

[0008] 更具体地讲,可根据本发明通过一种方法制备高测定含量反应衍生十溴二苯基乙烷产物,所述方法包括将 (i) 二苯基乙烷 (DPE)、(ii) 溴数小于约 2 的部分溴化二苯基乙烷 (pb-DPE),或 (iii) (i) 和 (ii) 两者,送入反应混合物的液相液面下,所述反应混合物由包含过量液溴和铝基路易斯酸溴化催化剂的组分形成,其中使反应混合物温度、催化剂浓度和进料时间相互协调制备高测定含量反应衍生十溴二苯基乙烷产物。通过适当调整反应混合物温度、催化剂浓度和进料时间,可在各试验中始终一批接一批地制备高测定含量反应衍生十溴二苯基乙烷产物。

[0009] 本发明也提供一种通过本发明的方法制备的反应衍生十溴二苯基乙烷产物,所述产物包含至少约 99.0GC 面积百分比十溴二苯基乙烷 ( $\text{Br}_{10}\text{DPE}$ ),其余基本由九溴二苯基乙烷 ( $\text{Br}_9\text{DPE}$ ) 组成。在一个优选的实施例中,本发明提供一种通过本发明的方法制备的反应衍生十溴二苯基乙烷产物,所述产物包含至少约 99.5GC 面积百分比十溴二苯基乙烷 ( $\text{Br}_{10}\text{DPE}$ ),其余基本由九溴二苯基乙烷 ( $\text{Br}_9\text{DPE}$ ) 组成。在一个更优选的实施例中,本发明提供一种通过本发明的方法制备的反应衍生十溴二苯基乙烷产物,所述产物包含至少约 99.7GC 面积百分比十溴二苯基乙烷 ( $\text{Br}_{10}\text{DPE}$ ),其余基本由九溴二苯基乙烷 ( $\text{Br}_9\text{DPE}$ ) 组成。

[0010] 在随后的说明和所附的权利要求中,本发明的以上和其他的实施例及特征将更加显而易见。

## 能够适当协调反应条件的本发明基本特征的进一步详细说明

[0011] 如上所述,为了制备高测定含量反应衍生十溴二苯基乙烷产物,可用以可行的工业制备此产物的方法使几个反应变量相互协调。为了理解这些反应变量之间的相互关系,已经考虑根据本发明以广泛研究为基础而产生的以下基本观点:

[0012] 首先,利用溴化速率控制十溴二苯基乙烷产物的测定含量,如上所述,所述产物通过将 DPE 和 / 或 pb-DPE 送入含高过量液溴和铝基催化剂的反应混合物来制备。但是,由于  $\text{Br}_{10}\text{DPE}$  和  $\text{Br}_9\text{DPE}$  在溴中的溶解度有限,不能简单地把每样物质加到一起,然后将反应混合物加热一段时间。一旦沉淀,这些物质就不能在 5-10 小时的合理时间内重新溶解,而随后溴化也完成了。相反,溴在任何时刻在  $\text{Br}_{10}\text{DPE}$  中都饱和。加入即时更多的 DPE 和 / 或 pb-DPE,并溴化成  $\text{Br}_9\text{DPE}$  和  $\text{Br}_{10}\text{DPE}$ ,由于溴与  $\text{Br}_{10}\text{DPE}$  的过量饱和,一定会有一些物质沉淀。如果在沉淀发生时存在很多  $\text{Br}_9\text{DPE}$ ,就可能会存在于颗粒内与  $\text{Br}_{10}\text{DPE}$  共沉淀,产生低测定含量产物。

[0013] 其次,通过减慢 DPE 和 / 或 pb-DPE 的加料速率,可降低沉淀速率(例如,1bs/hr)。那么  $\text{Br}_9\text{DPE}$  有更多时间进行溴化。因此,DPE 加料速率(其他所有因素相同)对产物的测定含量具有很显著的影响,DPE 和 / 或 pb-DPE 加料越慢,测定含量越高。然而,缓慢 DPE 和 / 或 pb-DPE 的加料也降低设备的生产能力。为了使工业规模设备中十溴二苯基乙烷产物产

量最大化,DPE 和 / 或 pb-DPE 应尽可能快地加入,即,优选在差不多约 2 小时内加入。为了解决得到低测定含量问题,已发现使溴化反应加速是必要的。根据本发明,这可通过以下方法实现:1) 加入更多铝基催化剂,即在操作所述方法时,在反应混合物中使用更高浓度的铝基催化剂;和 / 或 2) 提高反应温度。这当然可能需要比大气压力更大的压力,但这在工业设备操作中不构成显著问题。如果决定在方法 1) 和 2) 之间作出选择,由于催化剂成本以及除去并处理所产生的铝盐,相信方法 2) 是优选的。然而,方法 1) 工业上也可行,并且可以使用。实际上,在工业操作中可能并且更优选以工业上可行的反应混合物 DPE 和 / 或 pb-DPE 的进料速率,利用方法 1) 和 2) 的组合,所述反应混合物包含过量液态溴和铝基催化剂。

[0014] 因此,根据本发明制备包括至少约 99.0GC 面积百分比十溴二苯基乙烷 ( $\text{Br}_{10}\text{DPE}$ ) 并且其余基本由九溴二苯基乙烷 ( $\text{Br}_9\text{DPE}$ ) 组成的十溴二苯基乙烷产物,其配套条件的一个实例包括使用以下条件:1) 在分批溴化中最少约 2 小时进料时间;2) 向含过量液溴的反应混合物加入金属铝(例如铝箔、铝粉、铝切屑、铝锉屑等形式)或卤化铝(其中卤素原子为氯和 / 或溴)(优选为氯化铝或溴化铝),致使所述反应混合物中存在至少约 2000ppm 铝作为铝基路易斯酸溴化催化剂;并且 3) 在全部溴化反应时间的大部分(如果非全部)时间内,反应温度为至少约  $60^\circ\text{C}$ 。

[0015] 根据本发明制备包含至少约 99.0GC 面积百分比十溴二苯基乙烷 ( $\text{Br}_{10}\text{DPE}$ ) 并且其余基本由九溴二苯基乙烷 ( $\text{Br}_9\text{DPE}$ ) 组成的十溴二苯基乙烷产物,所述配套条件的另一个实例包括使用以下条件:1) 在分批溴化中最少约 6 小时进料时间;2) 向含过量液溴的反应混合物加入金属铝(例如铝箔、铝粉、铝切屑、铝锉屑等形式)或卤化铝(其中卤素原子为氯和 / 或溴)(优选为氯化铝或溴化铝),致使所述反应混合物中存在至少约 700ppm 铝作为铝基路易斯酸溴化催化剂;并且 3) 在全部溴化反应时间的大部分(如果非全部)时间内,反应温度为至少约  $60^\circ\text{C}$ 。

[0016] 如上所述,根据配套反应条件的示例性实例,本领域的技术人员现在能够研究制备十溴二苯基乙烷产物的其他适当配套反应条件,所述产物包含约 99.0GC 面积百分比十溴二苯基乙烷 ( $\text{Br}_{10}\text{DPE}$ ),其余基本由九溴二苯基乙烷 ( $\text{Br}_9\text{DPE}$ ) 组成。因此,根据几个试验反应,本领域的技术人员可很容易在任何特定情况下确定一套条件,得到所述重要和非常理想的结果。例如,如果在  $60^\circ\text{C}$  利用 2 小时进料时间并按照中以上所述形式之一向过量液溴加入 X ppm 的铝,进行中试反应,并且得不到所需测定含量,则可根据前面所述说明,在已知此做法可增加测定含量的前提条件下,增加系统中铝的温度或浓度,或两者同时使用。

### 发明实施例详述

[0017] 如本文(包括权利要求书)所述,1) 术语“反应衍生”是指产物的组成由反应决定,而不是使用下游纯化技术的结果,如重结晶或色谱,或可能影响产物化学组成的类似方法。术语“反应衍生”不排除将水或碱水溶液(如氢氧化钠)加入到反应混合物使催化剂钝化,也不排除用水性洗涤液(如用水或稀碱水溶液)洗掉非化学结合的杂质。换句话讲,产物在合成过程中直接产生,而不用任何随后步骤去除十溴二苯基乙烷 ( $\text{Br}_{10}\text{DPE}$ ) 中的九溴二苯基乙烷 ( $\text{Br}_9\text{DPE}$ )。2) 除非另外说明,术语“高测定含量”是指反应衍生十溴二苯基乙烷产物包含至少约 99.0GC 面积百分比十溴二苯基乙烷 ( $\text{Br}_{10}\text{DPE}$ ),其余基本由九溴二苯基乙烷

(Br<sub>9</sub>DPE) 组成。优选的反应衍生十溴二苯基乙烷产物包含至少 99.5% 的十溴二苯基乙烷, 更优选的反应衍生十溴二苯基乙烷产物包含至少 99.7% 的 Br<sub>10</sub>DPE, 在两种情况下, 其余基本由九溴二苯基乙烷 (Br<sub>9</sub>DPE) 组成。3) 除非另外说明, 术语“二苯基乙烷”是指 1,2-二苯基乙烷。1,2-二苯基乙烷也被称为联苳基或联苳。术语“溴数小于约 2 的部分溴化二苯基乙烷”是指二苯基乙烷平均包含小于 2 个溴原子作为化合物苯基上的取代基。4) 术语“液面下”是指进料低于反应混合物的连续含溴液相的表面。

[0018] 在本发明的各方法中, 将二苯基乙烷和 / 或平均溴数小于约 2 的部分溴化二苯基乙烷送入一种反应混合物, 所述反应混合物包含过量液溴和适量铝基路易斯酸溴化催化剂。反应混合物也可包含惰性有机溶剂或稀释剂, 如卤化烃, 例如, 氯溴甲烷、二溴甲烷、1,2-二溴乙烷、1,2-二氯乙烷、1,1-二溴乙烷、三溴甲烷等。如果需要, 此溶剂或稀释剂可在反应过程中加入。

[0019] 二苯基乙烷和 / 或部分溴化二苯基乙烷可以不同形式送入。例如, 可与液溴混合送入, 作为如上所述惰性有机溶剂或稀释剂中的溶液送入, 或者作为与溴和如上所述惰性有机溶剂或稀释剂两者的混合物送入。或者, 可以粒状固体形式或在熔融条件下送入二苯基乙烷和 / 或部分溴化二苯基乙烷。

[0020] 在路易斯酸催化溴化反应中使用过量溴。一般反应混合物包含每摩尔送入的二苯基乙烷和 / 或部分溴化二苯基乙烷至少约 14 摩尔范围的溴, 优选反应混合物包含每摩尔送入的二苯基乙烷和 / 或部分溴化二苯基乙烷约 16 至约 25 摩尔范围的溴。可使用每摩尔二苯基乙烷大于 25 摩尔溴, 但通常这不是必需的。

[0021] 在本发明实施中使用的进料由 (i) 二苯基乙烷或 (ii) 平均溴数小于约 2 的部分溴化二苯基乙烷, 或 (iii) (i) 和 (ii) 两者组成。在用二苯基乙烷和部分溴化二苯基乙烷两者作为进料时, 这些进料组分可作为预形成的混合物送入, 或者可单独、同时或依次送入。在此混合物或单独进料中的组分可为任何相互比例。

[0022] 在本发明实施中使用铝基路易斯酸溴化催化剂。加到反应混合物的催化剂组分可以为金属铝的形式, 例如铝箔、铝切屑、铝片、铝粉或其他铝金属细分形式。或者, 加到反应混合物的催化剂组分可以为卤化铝的形式, 其中卤素原子为氯原子、溴原子或氯原子和溴原子的组合。从材料的经济和易得性观点来看, 氯化铝的进料更合乎需要。考虑比氯化铝更易溶于液溴并因此能够与液溴一起进入反应区域, 溴化铝的进料合乎需要, 这是一种理想的操作方式。所用铝基催化剂的量如上述已经提到。

[0023] 当然, 反应混合物应保持无水, 并且避光。溴化可分批、半连续或连续进行。分批进行反应较为简单, 因为一般能够使用比其他操作方式更慢的进料速度和更长的反应时间。

[0024] 无论是由本发明生成, 还是另外生成, 测定十溴二苯基乙烷产物组成所用的 GC 方法如下。气相色谱在惠普 5890 系列 II 气相色谱仪上进行, 色谱仪装配有火焰离子化检测器, 冷柱头温度和压力可编程入口及程序升温能力。柱为 12QC5HTS 毛细管柱, 12 米, 0.15 μ 薄膜厚度, 0.53mm 直径, 得自 SGE 公司, 零件号 054657。条件为: 检测器温度 350°C; 入口温度 70°C; 氦载气, 10ml/min; 入口压力 4.0psig (约 1.29x10<sup>5</sup>Pa), 以 0.25psi/min 升高到 9.0psig (约 1.63x10<sup>5</sup>Pa), 并保持在 9.0psig, 直至试验结束; 箱温 60°C, 以 12°C/min 加热至 350°C, 并保持 10min; 冷柱头注射模式。样品制法是, 利用温热, 将 0.003 克溶于 10 克二溴甲烷, 并注射 2 微升此溶液。峰积分用 Thru-Put Systems 公司的 Target Chromatography

Analysis Software 软件进行。然而可使用适用于色谱峰积分的其他商业软件。Thru-Put Systems 公司目前属于 ThermoLab Systems, 地址是 5750 Major Blvd., Suite 200, Orlando, FL 32819。SGE, 公司的地址是 2007 Kramer Lane, Austin, TX 78758。

[0025] 现提出以下实施例, 用于说明。它们不使本发明仅限于其中使用的具体操作和条件。实例 1 说明根据本发明在溴化反应中用高反应温度生成高测定含量反应衍生十溴二苯基乙烷产物的益处。

### 实例 1

[0026] 所用反应系统由 500mL 夹套式压力反应器 (产自 Ace Glass 公司)、具有热电偶的热电偶管、机械搅拌器、1/32 英寸 (约 0.08cm) I. D. 汲取管和 0°C 冷却冷凝器装配而成, 后者用 1/4 英寸 (约 0.64cm) O. D. Teflon 聚合物管连接到 Teflon 聚合物回压调节阀。使压力表刚好在回压调节阀之前连接到此 1/4 英寸 Teflon 聚合物管, 以备加入小的氮气吹扫, 并连接到耐压瓶的蒸气空间。反应器由使加热水循环通过夹套来加热, 并控制其温度, 以得到所需的反应温度。

[0027] 向反应器加入 2.06 克氯化铝和 920 克溴。向耐压瓶加 116 克含 40 重量百分比二苯基乙烷 (DPE) 的二溴甲溶液。用 HBr 气使溴鼓泡 10 分钟, 然后静置 2 小时。在压力下将混合物加热到 82.7°C, 在时间 0 以恒定速率开始 DPE 溶液的进料。记录了以下数据。

时间, min.	温度, °C	压力, psig
0	82.7	27 (2.88x10 <sup>5</sup> Pa)
3	84.6	
6	86.9	40 (3.77x10 <sup>5</sup> Pa)
10	85.5	41 (3.84x10 <sup>5</sup> Pa)
13	84.6	41 (3.84x10 <sup>5</sup> Pa)
22	83.6	41 (3.84x10 <sup>5</sup> Pa)
36	84.2	40 (3.77x10 <sup>5</sup> Pa)
40	84.2	40 (3.77x10 <sup>5</sup> Pa)
49	84.5	41 (3.84x10 <sup>5</sup> Pa)
58	84.7	41 (3.84x10 <sup>5</sup> Pa)
71	84.3	

[0028] 在第 71 分钟时, 所有 DPE 溶液均已加入。将反应器在压力下冷却到 35°C, 排气, 并加入 150mL 冰水。将反应器内含物转移到为蒸馏安装的 1 升烧瓶, 加水 300mL, 蒸馏溴到 100°C。使混合物冷却到 40°C, 加入 40 克 25% 的 NaOH, 收集固体并用水洗涤。在烘箱干燥

后分析样品,为约 99.3 面积百分比十溴二苯基乙烷 ( $\text{Br}_{10}\text{DPE}$ )。

[0029] 以下实例为比较性实例,而非本发明的实例。所述比较性实例显示较低温度、使用低催化剂浓度和二苯基乙烷 (DPE) 快速进料对所述反应的影响。

### 比较性实例

[0030] 本实施例中使用的设备为如实例 1 所述装配的 500mL 夹套式压力反应器 (产自 Ace Glass 公司)。向反应器加入 2.1 克氯化铝和 925 克溴。用 HBr 加压到 10psig ( $1.70 \times 10^5 \text{Pa}$ )。向耐压瓶加入 116 克含 40% DPE 的二溴甲烷溶液。将溴加热到 61.5°C,在时间 0 开始 DPE 溶液的进料。记录以下数据。

时间, min.	温度, °C	压力, psig
0	61.5	31 ( $3.15 \times 10^5 \text{Pa}$ )
10	63.7	34 ( $3.36 \times 10^5 \text{Pa}$ )
15	60.3	31 ( $3.15 \times 10^5 \text{Pa}$ )
30	60.6	31 ( $3.15 \times 10^5 \text{Pa}$ )
45	61.0	36 ( $3.50 \times 10^5 \text{Pa}$ )
62	60.8	34 ( $3.36 \times 10^5 \text{Pa}$ )
75	60.9	36 ( $3.50 \times 10^5 \text{Pa}$ )
86	61.2	35 ( $3.43 \times 10^5 \text{Pa}$ )

[0031] 在第 88 分钟时,所有 DPE 溶液均已加入。再搅拌 6 分钟,然后使混合物部分冷却,并排气。如实例 1 所述,检测发现反应混合物得到一种产物,经分析为 96.8%  $\text{Br}_{10}\text{DPE}$ ,其余为  $\text{Br}_9\text{DPE}$ 。

[0032] 实例 2-4 说明用高浓度铝基路易斯酸溴化催化剂制备高测定含量反应衍生十溴二苯基乙烷产物。实例 4 也显示可使用略低温度,同时仍得到高测定含量反应衍生产物。

### 实例 2

[0033] 同样使用如实例 1 所述装配的 500mL 夹套式压力反应器 (产自 AceGlass 公司)。向反应器加入 10.4 克氯化铝和 924 克无水溴。在经 10 分钟加热到 50°C 时,用无水 HBr 鼓泡。向耐压瓶加入含 40 重量百分比 DPE 的二溴甲烷溶液。将反应器加热到 60°C,使用蠕动泵,在时间 0 开始通过液面下的汲取管将 DPE 溶液连续送入溴中。记录以下数据。

时间, min.	温度, °C	压力, psig
0	60	8 ( $1.57 \times 10^5 \text{Pa}$ )



21	60.5	14(1.98x10 <sup>5</sup> Pa)
27	61.2	22(2.53x10 <sup>5</sup> Pa)
35	61.4	27(2.88x10 <sup>5</sup> Pa)
55	61.5	34(3.36x10 <sup>5</sup> Pa)
80	61.2	41(3.84x10 <sup>5</sup> Pa)
105	62.1	40(3.77x10 <sup>5</sup> Pa)
135	61.9	42(3.91x10 <sup>5</sup> Pa)
165	61.9	42(3.91x10 <sup>5</sup> Pa)
203	61.9	39(3.70x10 <sup>5</sup> Pa)
240	61.8	41(3.84x10 <sup>5</sup> Pa)
280	62.0	41(3.84x10 <sup>5</sup> Pa)
327	62.0	41(3.84x10 <sup>5</sup> Pa)
401	62.2	41(3.84x10 <sup>5</sup> Pa)
435	62.2	43(3.98x10 <sup>5</sup> Pa)
460	62.2	41(3.84x10 <sup>5</sup> Pa)

[0034] 在第 477 分钟时中断 DPE 进料,此时已加入 95 克溶液。使反应器部分冷却,排气,并加入 150mL 冰水。将反应器内含物转移到为蒸馏安装的 1 升反应器。加入另外 300mL 水,并蒸馏溴到 100℃。在冷却到 55℃后,收集固体,水洗并在 125℃烘箱干燥。GC 分析显示反应衍生十溴二苯基乙烷产物包含 99.8%的 Br<sub>10</sub>DPE。

### 实例 3

[0035] 用加热套、热电偶、机械搅拌器、串联的两个 0℃冷凝器和 1/4 英寸(约 0.64cm) O. D. 汲取管装配 1 升 Morton 烧瓶,汲取管在末端具有 1/16 英寸(约 0.16cm) I. D. 孔,用于送入 DPE 溶液与溴混合。利用迪安斯达克分水器在水冷却冷凝器和反应器之间收集溴冷凝液,并用溴冷凝液稀释汲取管中的 DPE 溶液。到汲取管的两种进料由蠕动泵送入。将 DPE 溶液往下送给延伸到接近 1/4 英寸汲取管底部的 1/8 英寸(约 0.32cm) O. D. 管,将溴送入环形空间,以便两者在从孔离开之前立即在汲取管中混合。向反应器加入 10.0 克 AlCl<sub>3</sub> 和

1039 克溴。向量筒加入 82ml (125 克) 含 40% DPE 的二溴甲烷溶液。使反应器回流,同时开始溴和 DPE 溶液的进料。DPE 溶液以约 0.7mL/min 的速率送入。溴以 15-21mL/min 的速率用泵送入。记录以下数据。

时间, min.	温度, °C
0	58.9
4	58.6
20	59.0
47	59.4
66	59.8
88	60.6
102	61.2
110	61.7
113	62.0

[0036] 使混合物再回流 5 分钟,冷却到 35°C,并加入 450mL 水。为反应器安装蒸馏,并蒸馏溴到 100°C。使混合物冷却到 40°C,收集固体,用水充分洗涤,然后烘箱干燥。GC 分析显示 99.85% Br<sub>10</sub>DPE,其余为 Br<sub>9</sub>DPE。

#### 实例 4

[0037] 向装配有热电偶管和热电偶、机械搅拌器、1/32 英寸 (约 0.08cm) I. D. 汲取管和 0°C 冷却 Friedrichs 冷凝器的 1 升 Morton 烧瓶加入 10 克氯化铝和 982 克溴。向量筒加入 82ml (125 克) 含 40% DPE 的二溴甲烷溶液。使用蠕动泵,通过汲取管送入 DPE 溶液。记录以下数据。

时间, min.	温度, °C
0	59.3
10	64.2
30	54.6
50	55.1
65	55.5

80	56.0
102	57.0
110	57.2
116	57.6

[0038] 在第 116 分钟时,所有 DPE 溶液均已加入。通过加入 2mL 二溴甲烷清洗进料管线。将混合物加热到 63°C 回流经历 4 分钟,然后冷却,加入 450ml 水,蒸馏溴到 100°C。将其冷却,收集固体,并用水充分洗涤。分析样品显示 99.16% Br<sub>10</sub>DPE,其余为 Br<sub>9</sub>DPE。

[0039] 应注意到,在实例 2、3 和 4 中,所用氯化铝催化剂的量相当于每百万份溴中含有 2276、1947 和 2060ppm 的铝。

[0040] 为了进一步帮助理解本文规定反应变量的协调概念,术语“协调”或“协调的”旨在表示规定反应变量间适当次序或关系将受影响,或者已受影响,使得变量组合共同作用并达到规定目的。理解这些术语的另一种方式是,它们需要变量的适合当相互关系,其中通过变量之间的互相或交互关系或次序联系达到规定目的。

[0041] 在本发明的方法中生成的高测定含量反应衍生十溴二苯基乙烷产物(以后称为本发明的产物)几乎可为作阻燃剂用于任何可燃材料的配料中。所述材料可以为大分子,例如纤维素材料或聚合物。示例性聚合物为,交联和其他类型的烯烃聚合物,例如乙烯、丙烯和丁烯的均聚物;两种或更多种此类烯烃单体的共聚物和一种或多种此类烯烃单体和其他可共聚单体的共聚物,例如,乙烯/丙烯共聚物、乙烯/丙烯酸乙酯共聚物和乙烯/丙烯共聚物、乙烯/丙烯酸酯共聚物和乙烯/乙酸乙烯酯共聚物;烯不饱和单体的聚合物,例如聚苯乙烯(如高抗冲聚苯乙烯和苯乙烯共聚物);聚氨酯;聚酰胺;聚酰亚胺;聚碳酸酯;聚醚;丙烯酸类树脂;聚酯,尤其是聚(对苯二甲酸乙二酯)和聚(对苯二甲酸丁二酯);聚氯乙烯;热固性材料,如环氧树脂;弹性体,例如丁二烯/苯乙烯共聚物和丁二烯/丙烯腈共聚物;丙烯腈、丁二烯和苯乙烯的三元共聚物;天然橡胶;丁基橡胶和聚硅氧烷。适当时,聚合物可通过化学方法或通过照射交联。本发明的产物也可用于纺织应用,如用于胶乳基背面涂层。

[0042] 在配料中本发明产物的使用量为得到要求阻燃性所需的量。通常,配料和所得制品可包含约 1 至约 30 重量百分比,优选约 5 至约 25 重量百分比本发明的产物。与额外量基质聚合物混合的包含本发明产物的聚合物母料一般包含甚至更高浓度的本发明产物,例如最多 50 重量百分比或更高。

[0043] 用本发明的产物与铈基协合剂(例如 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)组合是有利的。这种用法常规在所有的十溴二苯基乙烷应用中实施。一般,本发明的产物与铈基协合剂以约 1 : 1 至 7 : 1 范围,优选约 2 : 1 至约 4 : 1 的重量比范围使用。

[0044] 在热塑性配料中利用的任何几种常规添加剂可按其相应常规用量与本发明的产物一起使用,例如增塑剂、抗氧化剂、填料、颜料、UV 稳定剂等。

[0045] 可常规通过例如注塑、挤塑、压塑等将包含热塑性聚合物和本发明产物的配料制成热塑性制品。在某些情况下,吹塑也可能是合适的。

[0046] 如说明书或权利要求书所述,任何地方以化学命名或分子式提及的组分,无论是单数还是复数形式,均被认为是在与以化学命名或化学分子式提及的另一种物质(例如,另一种组分、溶剂等)接触之前存在的。它无关乎在所得混合物或溶液中发生什么化学变化、转化和/或反应(如果发生),因为这些变化、转化和/或反应是在本公开要求的条件下将规定组分集合在一起的自然结果。因此,将所述组分确定为与进行所需操作有关或在形成所需组合中要集合在一起的成分。另外,即使后面权利要求可能以一般现在时态涉及物质、组分和/或成分(“包括”(comprises)、“为”(is)等),但这些物质、组分或成分也应指刚好在,如本发明公开所示,首先与一种或多种其他物质、组分和/或成分接触、共混或混合之前的存在形式。因此,物质、组分或成分可能在这种接触、共混或混合操作过程中(如果根据本公开并用化学工作者的一般技术进行操作)通过化学反应或转化失去其最初特性的这一情况没有实际意义。

[0047] 除非另外明确指明,如在本文中使用,冠词“a(一)”或“an(一)”不使权利要求局限于,也不应被理解为使权利要求局限于冠词所指的单一要素。相反,除非本文另外明确指明,如在本文中使用,冠词“a(一)”或“an(一)”旨在覆盖一个或多个此类要素。

[0048] 在本说明书任何部分中涉及的各个和每一个专利或出版物,如本文完全描述一样,全文通过引用结合到本文中。

[0049] 本发明在实施中允许有相当量的改变。因此,前述说明不使本发明局限于,也不应被理解为使本发明局限于上述具体范例。