



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2003135483/04, 08.12.2003**(24) Дата начала действия патента: **08.12.2003**(43) Дата публикации заявки: **27.05.2005**(45) Опубликовано: **10.12.2005 Бюл. № 34**(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **US 5087674 A, 11.02.1992. RU 2170237 C2, 10.07.2001. RU 2148589 C1, 10.05.2000. SU 433684 A, 25.06.1974.**

Адрес для переписки:

423570, Республика Татарстан, г. Нижнекамск, пр. Шинников, 48, кв.21, В.П. Дорожкину

(73) Патентообладатель(ли):

**Максимов Денис Александрович (RU),
Дорожкин Валерий Петрович (RU)**

(54) ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к получению галогенированных полимеров, которые могут быть использованы в резиновой и шинной промышленности, в частности для изготовления автомобильных камер, боковин радиальных шин, изделий медицинского назначения, клеев, инъекционных и экструзионных изделий.

Галогенирование полимеров осуществляют путем взаимодействия галогенсодержащего агента и полимера. В качестве галогенсодержащего агента используют галоген, соединенный с твердым носителем. Технический результат способа состоит в сокращении числа стадий процесса, что приводит к уменьшению энергетических и материальных затрат. 3 з.п. ф-лы.

RUSSIAN FEDERATION



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 265 613** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 08 C 19/14, 19/18, C 08 F**
8/18

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2003135483/04, 08.12.2003**

(24) Effective date for property rights: **08.12.2003**

(43) Application published: **27.05.2005**

(45) Date of publication: **10.12.2005 Bull. 34**

Mail address:

**423570, Respublika Tatarstan, g.
Nizhnekamsk, pr. Shinnikov, 48, kv.21, V.P.
Dorozhkinu**

(73) Proprietor(s):

**Maksimov Denis Aleksandrovich (RU),
Dorozhkin Valerij Petrovich (RU)**

(54) **POLYMER HALOGENATION**

(57) Abstract:

FIELD: chemical technology, polymers.

SUBSTANCE: invention relates to a method for preparing halogenated polymers. Halogenation of polymers is carried out by interaction of halogen-containing agent and polymers. Halogen bound with a solid carrier is used as a halogen-containing agent. Prepared polymers can be used in tire

industry, in particular, in making inner tubes, sidewall radial tires, articles for medicinal designations, glues, injection and extrusion articles. Invention provides reducing number of the process that results to reducing energy and material consumptions.

EFFECT: improved preparing method.

4 cl, 51 ex

RU 2 2 6 5 6 1 3 C 2

RU 2 2 6 5 6 1 3 C 2

Изобретение относится к получению галогенированных полимеров, которые могут быть использованы в резиновой и шинной промышленности, в частности галобутилкаучуки используются для изготовления автомобильных камер, боковин радиальных шин, изделий медицинского назначения, клеев и т.д. При наиболее распространенных способах

5 получения галогенированных полимеров основными стадиями процесса являются: растворение исходного полимера, галогенирование газообразным хлором в смеси с азотом или раствором брома в соответствующем растворителе, нейтрализация кислых соединений галогена, выделение галогенированного полимера, его стабилизация (см. Шмарлин В.С. и др. Тематический обзор "Синтез, свойства и применение модифицированных каучуков", М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1973, с.79).

10

На первой стадии процесса требуется предварительное измельчение полимера для последующего его растворения в таких растворителях, как бензин, пентан, гептан, толуол, хлорированные углеводороды. Необходимо контролировать вязкость раствора - он не должен быть слишком густым, чтобы не препятствовать растворению галогенирующего

15 агента. Таким образом, первая стадия процесса требует достаточно высоких энергетических затрат для измельчения и растворения полимера и тщательного контроля физико-химических свойств раствора, кроме того, выбранный растворитель не должен быть активен по отношению к галогенам и должен легко испаряться при температурах, не приводящих к разложению полимера.

20 Условия проведения второй стадии процесса - галогенирования - могут в некоторой степени регулироваться для насыщенных полимеров и ненасыщенных каучуков.

Так, например, полиэтилен хлорируют в широком интервале температур от -30 до 140 °С, хлорирование бутилкаучука, как и полиизопрена, проводят от 0 до 100°С (см. Донцов А.А. и др. "Хлорированные полимеры", М.: Химия, 1976, с.10).

25 Применение высоких или низких температур следует отнести к недостаткам этой стадии, так как это связано с энергетическими затратами. Недостатком является и тот факт, что при повышении температуры происходит хлорирование растворителя, что требует дополнительной стадии очистки растворителя от хлорсодержащих компонентов (см. Патент US 4713413, МПК С 08 F 8/22, 1987).

30 При хлорировании бутилкаучука необходимо строго дозировать количество хлора, что является весьма затруднительным при осуществлении процесса, избыток хлора против оптимального количества приводит к частичной деструкции каучука (см. Минскер К.С., Сангалов Ю.А. "Изобутилен и его полимеры", М.: Химия, 1986, с.201). Следует отметить, что галогенирующие агенты являются высокотоксичными и агрессивными реагентами,

35 требующими специальных мер по технике безопасности как при их доставке к месту проведения процесса, так и во время его проведения.

На третьей стадии процесса проводят нейтрализацию и удаляют нежелательные свободные галогены и их соединения щелочным раствором и тщательной промывкой

40 водой. К этой стадии нужно отнести трудность удаления образовавшихся при нейтрализации солей в водно-органической фазе: требуется тщательное, интенсивное и повторяющееся разделение несмешивающихся органической и водной фаз для достижения удовлетворительной степени перехода галоидов из органической фазы в водную, что требует высоких энергетических затрат.

Четвертая стадия заключается в отгонке органического растворителя, что также

45 требует высоких энергетических затрат. На пятой стадии процесса для повышения стабильности галогенированных полимеров при хранении и переработке в них вводят стабилизаторы и противостарители. Наиболее часто в качестве стабилизаторов используются композиции, состоящие из: а) карбоксилата щелочного или щелочно-земельного металла; б) эфира; в) оксида или гидроксида щелочного и щелочно-земельного

50 металла (см. Патент US 4130519, МПК С 08 К 5/10, 1978).

Наиболее близким по технической сущности к заявляемому объекту является способ получения галогенированного бутилкаучука, в котором бутилкаучук непрерывно хлорируют или бромруют в растворе в присутствии солей щелочных или щелочно-земельных

металлов, эпоксида, гидроксида, что позволяет уменьшить снижение молекулярной массы полимера (см. Патент US 5087674, МПК С 08 F 8/22, 1992). Недостатками известного способа получения являются многостадийность процесса, высокие энергетические затраты, связанные с применением органического растворителя, применение агрессивных и высокотоксичных галогенирующих агентов.

Задачей изобретения является повышение эффективности процесса получения галогенированных полимеров.

Предлагаемый способ отличается тем, что галоген из водного или иного раствора либо при пропускании газа вносится в твердый носитель и в дальнейшем вводится в полимер при смешении такого носителя с каучуком.

Носитель определенной формы характеризуется величинами удельной поверхности и пористости. Носители обладают способностью вступать в различные виды взаимодействия с галогенами и/или интергаллоидными соединениями (соединениями, включающими галоген).

Носителем в процессе выступает твердое вещество, различное по форме (волокна, порошки, гранулы, нити, поверхность) и химической природе.

В соответствии с этими требованиями можно выделить следующие типы носителей:

1) оксиды металлов (Al_2O_3 , ZnO и т.д.). Как правило, это вещества кристаллической структуры, удельная поверхность и пористость порошков которых зависит от способа получения и модификации кристаллической решетки. Некоторые оксиды оказывают дополнительное специфическое действие: оксиды металлов переменной валентности (хром, титан, и т.п.) вызывают активацию реакций окислительной деструкции, что имеет значение, если необходимо одновременно снизить вес.

Удельная поверхность оксидов металлов колеблется в пределах от 50 до 400 m^2/g .

2) кремнезем (силикагель, кизельгур, кабосил, аэросил, белая сажа).

Силикагель - неупорядоченный полимер со связями силоксанового типа (Si-O-Si), удельная поверхность может достигать до 700 m^2/g , а средний диаметр пор - около 4 нм.

Кизельгур (диатомитовая земля) - природный кремнезем, содержащий небольшие количества железа и алюминия, удельная поверхность составляет 20-40 m^2/g , а средний диаметр пор - около 100 нм.

Аэросил, кабосил - кремнезем высокой чистоты, получаемый газофазным методом, удельная поверхность составляет до 500 m^2/g .

Белая сажа - кремнезем высокой чистоты, получаемый жидкофазным методом, удельная поверхность составляет до 280 m^2/g .

3) углерод (технический углерод, активированный уголь) - обработанные особым образом углеродистые вещества, из которых удалены летучие вещества. Содержит до 10% кислорода, входящего в различные функциональные группировки. Удельная поверхность составляет до 1200 m^2/g .

4) цеолиты - мелкодисперсный порошок с крайне малым размером пор, соизмеримым с размерами молекул, удельная поверхность от 500 до 800 m^2/g .

5) волокна и другие полимерные носители - сравнительно новый тип носителей, представляют собой анидные, амидные, вискозные и некоторые другие виды волокон.

Все перечисленные виды носителей благодаря наличию в своем составе различных функциональных групп и электрических диполей способны связываться с галогеном, т.е. образовывать с молекулой галогена или интергаллоидного соединения связи различной энергии. Взаимодействие может носить как лабильный адсорбционный (физическая адсорбция), так и достаточно сильный хемосорбционный характер (химическая адсорбция). Наиболее вероятным является комплексное взаимодействие с полным спектром различных по энергии видов связи.

В процессе галогенирования полимер может претерпевать изменение состояния в зависимости от температуры (от состояния размягчения до расплава). В зависимости от полимера температура размягчения начинается от 50°C до 100°C, температура расплава -

от 170 до 250°C. Так, например, для каучука СКИ-3 температура расплава - 220°C, температура размягчения - 70°C, для БК соответственно 190°C и 65°C, для СКС-30 - 210°C и 75°C.

5 Техническая задача решается тем, что галоген из водного или иного раствора либо при пропускании газа вносится в носитель и в дальнейшем галогенсодержащий носитель смешивается с полимером.

Техническая задача решается тем, что галоген подается как в виде индивидуальных веществ (Br_2 , Cl_2 , I_2), так и виде смесей с инертными газами (азот, гелий, аргон), инертными в условиях реакции растворителями (гексан, тетрахлорметан, трихлорметан, 10 вода, этилацетат и т.п.) или в виде интергалоидных соединений (IBr , ICl , BrI_3 и т.п.).

При решении технической задачи могут быть использованы следующие типы носителей: оксиды металлов (Al_2O_3 , ZnO и т.д.), кремнезем (силикагель, коллоидный кремнезем, кизельгур, кабосил, аэросил), углерод (технический углерод, активированный уголь), цеолиты, волокна и другие полимерные носители.

15 Температурный предел при смешении с полимером от 0 до 150°C, в случаях, когда в качестве исходного полимера используют полимер в твердом виде или после стадии получения, когда в качестве исходного полимера используют полимер в состоянии от его размягчения до состояния его расплава используют температурный интервал от 50°C до 250°C, продолжительность смешения для всех случаев от 0,5 до 120 минут.

20 Техническая задача может быть решена при использовании любого оборудования для смешения: резиносмесителей, валковых машин, червячных машин, прессовальных машин.

Объектами галогенирования могут быть насыщенные, ненасыщенные, наполненные и ненаполненные полимеры, в процессе может изменяться содержание галогена и 25 ненасыщенность.

Полимер может быть подвергнут обработке после стадии получения (для растворного каучука после стадий полимеризации, дегазации или на стадии выделения, для эмульсионного каучука после стадии дегазации латекса либо после коагуляции или на 30 стадии выделения). Предложенный нами способ может быть реализован без предварительного растворения полимера в органическом растворителе и, следовательно, исключаются энергетические затраты на отгонку растворителя.

Техническая задача может быть решена удалением твердого носителя из полимера или без такового, так как носитель может оставаться в полимере и быть использованным при 35 приготовлении резиновой смеси.

Техническое решение иллюстрируется следующими примерами конкретного 40 выполнения.

Пример 1.

В качестве носителя был применен технический углерод марки П245, подготовленный 45 следующим образом.

Навеску технического углерода массой 4,0 г помещают в бромную воду объемом 50 мл с 50 концентрацией брома 16 г/л, определенной титрометрически иодометрическим методом (см. Ю.Ю.Лурье «Аналитическая химия промышленных сточных вод» - М.: Химия, 1984. - с.227). Далее суспензию технического углерода перемешивали и отделяли от водной фазы при помощи фильтрации. Количество вошедшего в технический углерод брома определилось по разности количества поданного брома в водной фазе и количеством, оставшимся после фильтрования суспензии. Концентрация оставшегося в воде брома была определена титрометрически иодометрическим методом. Концентрация составила 2 г/л.

Галогенсодержащий техуглерод смешивали на вальцах с 20 граммами бутилкаучука БК1675Н в течение 15 минут при фрикции вальцов 1:1,25.

Полученную смесь подвергли анализу на содержание химически связанного брома в каучуке. Предварительно производили отделение каучука от техуглерода из смеси в аппарате Сокслетта растворителем гексаном при температуре 61°C в течение 80 часов.

Отделенный от техуглерода каучук подвергли анализу на содержание химически

связанного брома по методу определения галогенов (метод Шонингера) (см. «Анализ полимеризационных пластмасс»/ Г.С.Попова и др. - Л.: Химия, 1988. - с.163).

Концентрация химически связанного брома в каучуке оказалась 1,66% масс.

Пример 2.

5 Выполнялся так же, как пример 1, но в качестве галогена использовался хлор.

Навеску технического углерода массой 4,0003 г помещали в закрытый сосуд с хлором.

Количество вошедшего в технический углерод хлора определяли по разности масс навески до контакта с хлором и после него. Масса навески после контакта с хлором 4,3223 г.

Далее выполняли как в примере 1.

10 Содержание связанного хлора в бутилкаучуке 1,12% масс.

Пример 3.

Выполнялся так же, как пример 1, но в качестве каучука использовался СКИ-3.

Содержание связанного брома в СКИ-3 составило 1,93% масс.

Пример 4.

15 Выполнялся так же, как пример 2, но в качестве каучука использовался СКИ-3.

Содержание связанного хлора в СКИ -3 составило 1,35% масс.

Пример 5.

Выполнялся так же, как пример 1, но в качестве каучука использовался СКЭП-50.

Содержание связанного брома в СКЭП-50 составило 1,45% масс.

20 Пример 6.

Выполнялся так же, как пример 2, но в качестве каучука использовался СКЭП-50.

Содержание связанного хлора в СКЭП-50 составило 0,97% масс.

Пример 7.

Выполнялся так же, как пример 1, но в качестве каучука использовался СКМС-30 АРКМ-

25 15.

Содержание связанного брома в СКМС-30 АРКМ-15 составило 1,32% масс.

Пример 8.

Выполнялся так же, как пример 2, но в качестве каучука использовался СКМС-30 АРКМ-

15.

30 Содержание связанного хлора в СКМС-30 АРКМ-15 составило 1,09% масс.

Пример 9.

Выполнялся так же, как пример 1, но в качестве каучука использовался СКД-К.

Содержание связанного брома в СКД-К составляет 2,04% масс.

Пример 10.

35 Выполнялся так же, как пример 2, но в качестве каучука использовался СКД-К.

Содержание связанного хлора в СКД-К составило 1,26% масс.

Примеры 11-20.

Выполнялись так же, как примеры 1-10, но в качестве носителя использовался техуглерод П-514.

40 Содержание связанного брома в БК по примеру 11 составило 1,07% масс.

Содержание связанного хлора в БК по примеру 12 составило 0,88% масс.

Содержание связанного брома в СКИ-3 по примеру 13 составило 1,22% масс.

Содержание связанного хлора в СКИ-3 по примеру 14 составило 1,13% масс.

Содержание связанного брома в СКЭП-50 по примеру 15 составило 1,04% масс.

45 Содержание связанного хлора в СКЭП-50 по примеру 16 составило 0,63% масс.

Содержание связанного брома в СКМС-30 АРКМ-15 по примеру 17 составило 1,22% масс.

Содержание связанного хлора в СКМС-30 АРКМ-15 по примеру 18 составило 1,01% масс.

50 Содержание связанного брома в СКД-К по примеру 19 составило 1,39% масс.

Содержание связанного хлора в СКД-К по примеру 20 составило 1,33% масс.

Примеры 21-30.

Выполнялись так же, как примеры 1-10, но в качестве носителя использовался каолин.

Содержание связанного брома в БК по примеру 21 составило 1,23% масс.

Содержание связанного хлора в БК по примеру 22 составило 0,98% масс.

Содержание связанного брома в СКИ-3 по примеру 23 составило 1,67% масс.

Содержание связанного хлора в СКИ-3 по примеру 24 составило 1,34% масс.

5 Содержание связанного брома в СКЭП-50 по примеру 25 составило 1,08% масс.

Содержание связанного хлора в СКЭП-50 по примеру 26 составило 0,69% масс.

Содержание связанного брома в СКМС-30 АРКМ-15 по примеру 27 составило 1,24% масс.

10 Содержание связанного хлора в СКМС-30 АРКМ-15 по примеру 28 составило 1,45% масс.

Содержание связанного брома в СКД-К по примеру 29 составило 1,43% масс.

Содержание связанного хлора в СКД-К по примеру 30 составило 1,22% масс.

Примеры 31-40.

15 Выполнялись так же, как примеры 1-10, но в качестве носителя использовалась белая сажа БС-120.

Содержание связанного брома в БК по примеру 31 составило 1,44% масс.

Содержание связанного хлора в БК по примеру 32 составило 1,22% масс.

Содержание связанного брома в СКИ-3 по примеру 33 составило 1,99% масс.

Содержание связанного хлора в СКИ-3 по примеру 34 составило 1,55% масс.

20 Содержание связанного брома в СКЭП-50 по примеру 35 составило 1,37% масс.

Содержание связанного хлора в СКЭП-50 по примеру 36 составило 1,02% масс.

Содержание связанного брома в СКМС-30 АРКМ-15 по примеру 37 составило 1,78% масс.

25 Содержание связанного хлора в СКМС-30 АРКМ-15 по примеру 38 составило 1,45% масс.

Содержание связанного брома в СКД-К по примеру 39 составило 2,30% масс.

Содержание связанного хлора в СКД-К по примеру 40 составило 1,95% масс.

Примеры 41-50.

30 Выполнялись так же, как примеры 1-10, но в качестве носителя использовался оксид цинка.

Содержание связанного брома в БК по примеру 41 составило 1,03% масс.

Содержание связанного хлора в БК по примеру 42 составило 0,65% масс.

Содержание связанного брома в СКИ-3 по примеру 43 составило 1,18% масс.

Содержание связанного хлора в СКИ-3 по примеру 44 составило 0,87% масс.

35 Содержание связанного брома в СКЭП-50 по примеру 45 составило 0,76% масс.

Содержание связанного хлора в СКЭП-50 по примеру 46 составило 0,42% масс.

Содержание связанного брома в СКМС-30 АРКМ-15 по примеру 47 составило 1,08% масс.

40 Содержание связанного хлора в СКМС-30 АРКМ-15 по примеру 48 составляет 0,55% масс.

Содержание связанного брома в СКД-К по примеру 49 составило 1,21% масс.

Содержание связанного хлора в СКД-К по примеру 50 составило 0,81% масс.

Пример 51. Выполнялся так же, как пример 1, но смешение проводилось при температуре 80°C, для нагрева использовалась горячая вода, подаваемая внутрь вальцов.

45 Таким образом, как видно из примеров конкретного выполнения, заявляемый способ галогенирования полимеров имеет меньшее число стадий по сравнению с прототипом (исключается стадия растворения полимера в органическом растворителе и соответственно стадия отгонки растворителя). Сокращение числа стадий процесса приводит к уменьшению энергетических и материальных затрат.

50

Формула изобретения

1. Способ галогенирования полимеров путем взаимодействия галогенсодержащего агента и полимера, отличающийся тем, что в качестве галогенсодержащего агента

используется галоген, соединенный с твердым носителем.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве исходного полимера используют полимер в твердом виде.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве исходного полимера используют полимер от его размягчения до состояния его расплава.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве исходного полимера используют полимер после стадии получения.

10

15

20

25

30

35

40

45

50