



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012109101/05, 11.03.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
11.03.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 11.03.2012

(45) Опубликовано: 10.12.2013 Бюл. № 34

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2177956 C1, 10.01.2002. RU 2415873 C1, 10.04.2011. RU 2007141018 A, 20.05.2009. RU 2272813 C1, 27.03.2006. RU 2373224 C1, 20.11.2009. EP 006020 B1, 23.02.1983. US 5286804 A, 15.02.1994.

Адрес для переписки:

117997, Москва, ГСП-7, ул.
Кржижановского, 16, корп.1, ОАО "СИБУР
Холдинг", Управляющему директору

(72) Автор(ы):

Лемпорт Павел Сергеевич (RU),
Максимов Денис Александрович (RU),
Орлов Юрий Николаевич (RU),
Абрамова Наталья Васильевна (RU),
Григорук Жанна Геннадьевна (RU),
Пешехонова Галина Ивановна (RU),
Лебедева Светлана Александровна (RU),
Рахматуллин Артур Игоревич (RU),
Фильченков Константин
Александрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Открытое акционерное общество "СИБУР
Холдинг" (RU)**(54) СПОСОБ БРОМИРОВАНИЯ БУТИЛКАУЧУКА И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БРОМБУТИЛКАУЧУКА**

(57) Реферат:

Изобретение относится к производству галогенированных полимеров, в частности бромированных бутилкаучуков, и может быть использовано в нефтехимической и химической промышленности. Способ включает приготовление сырья для получения бромной воды, электрохимическое получение бромной воды, получение бромирующего агента экстрагированием брома из бромной воды неводным растворителем, обработку раствора бутилкаучука бромирующим агентом в присутствии воды, и/или бромной воды, и/или обедненной бромной воды, образовавшейся в результате экстрагирования брома из бромной воды неводным растворителем, нейтрализацию и отмывку раствора бром-бутилкаучука. В

качестве сырья для электрохимического получения бромной воды используют водный раствор бромида щелочного металла или его смесь с содержащей соединения брома промывной водой, возвращаемой со стадии нейтрализации и отмывки раствора бромбутилкаучука, и/или обедненную бромную воду, образовавшуюся в результате экстрагирования брома из бромной воды неводным растворителем. Изобретение позволяет уменьшить время бромирования без изменения молекулярно-массовых характеристик получаемого бромбутилкаучука и уменьшить количество получаемых отходов при осуществлении процесса. 2 н. и 4 з.п. ф-лы, 1 ил., 8 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08C 19/12 (2006.01)
C08C 19/14 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2012109101/05, 11.03.2012

(24) Effective date for property rights:
11.03.2012

Priority:

(22) Date of filing: 11.03.2012

(45) Date of publication: 10.12.2013 Bull. 34

Mail address:

117997, Moskva, GSP-7, ul. Krzhizhanovskogo,
16, korp.1, OAO "SIBUR Kholding",
Upravljajushchemu direktoru

(72) Inventor(s):

**Lemport Pavel Sergeevich (RU),
Maksimov Denis Aleksandrovich (RU),
Orlov Jurij Nikolaevich (RU),
Abramova Natal'ja Vasil'evna (RU),
Grigoruk Zhanna Gennad'evna (RU),
Peshekhonova Galina Ivanovna (RU),
Lebedeva Svetlana Aleksandrovna (RU),
Rakhmatullin Artur Igorevich (RU),
Fil'chenkov Konstantin Aleksandrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Otkrytoe aktsionernoe obshchestvo "SIBUR
Kholding" (RU)**

(54) METHOD FOR BROMATION OF BUTYL RUBBER AND METHOD OF PRODUCING BROMOBUTYL RUBBER

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method involves preparing material for producing bromine water, electrochemical production of bromine water, preparing a bromating agent by extracting bromine from bromine water with a non-aqueous solvent, treating the butyl rubber solution with the bromating agent in the presence of water and/or bromine water and/or diluted bromine water formed from extracting bromine from bromine water with the non-aqueous solvent, neutralising and washing the bromobutyl rubber solution. The material used for

electrochemical production of bromine water is an aqueous solution of an alkali metal bromide or a mixture thereof with bromine-containing washing water returned from the neutralisation step and bromobutyl rubber wash-off and/or diluted bromine water formed from extracting bromine from bromine water with a non-aqueous solvent.

EFFECT: invention shortens the duration of bromation without changing molecular weight characteristics of the obtained bromobutyl rubber and reduces the amount of wastes from the process.

6 cl, 1 dwg, 8 ex

Изобретение относится к производству галогенированных полимеров, в частности, бромированных бутилкаучуков, и может быть использовано в нефтехимической и химической промышленности.

5 Существуют способы галогенирования бутилкаучука, описанные в патентах РФ [RU 2272813 от 27.03.2006 и RU 2373224 от 20.11.2009], заключающиеся в постадийном взаимодействии бутилкаучука с галогеном в инертном растворителе в присутствии воды, в соответствии с которыми в качестве раствора бутилкаучука в инертном растворителе используют раствор исходного бутилкаучука, содержащий 10 воду в количестве 0,1-10 масс.%, галогенирование проводят в две стадии, при этом после проведения первой стадии галогенирования осуществляют разделение фаз и отделяют нижний слой, представляющий собой водный раствор галогеноводорода, а на второй стадии в раствор частично галогенированного бутилкаучука вводят воду и 15 раствор галогена, после чего также проводят разделение фаз и отделяют воду от раствора галогенированного бутилкаучука, при этом дозировку брома на первой стадии выдерживают в пределах 0,2-0,5 мас. % на каучук. В качестве растворителя в процессе галогенирования используют алканы нормального или разветвленного строения, слабополярные галогенсодержащие углеводороды и другие растворители, 20 способные растворять бутилкаучук и инертные по отношению к хлору или бром в условиях настоящего способа.

Недостатком данного способа является необходимость использования дополнительного реактора на стадии галогенирования раствора бутилкаучука, что приводит к дополнительным затратам при осуществлении данного процесса в 25 промышленности, а также к увеличению времени осуществления процесса.

Известен способ получения галогенированного бутилкаучука, заключающийся в растворении бутилкаучука в углеводородном растворителе, например, гексане, в присутствии катионоактивного агента, воды и солей насыщенных карбоновых кислот, 30 предпочтительно стеарата кальция, в количестве (0,1-2,0) мас. %, лучше (0,15-1,0) мас. % и воды в количестве (0,1-5,0) мас. %, галогенированием молекулярным хлором, бромом, йодом или галогенсодержащими агентами, способными выделять свободный галоген, при температуре (0-100)°С и давлении 0-14 атм., включающий также нейтрализацию выделяющегося при галогенировании галогеноводорода путем 35 контакта раствора галогенированного бутилкаучука с водным раствором щелочи (KOH, NaOH) при температуре (10-100)°С и давлении 0-7 атм. при величине pH меньше 10, предпочтительно 7,0-9,5, с дальнейшим выделением галогенированного бутилкаучука [пат. US 5286804, МКИ 5 C08 19/12, C08F 8/18, опубл. 15.02.94].

40 Согласно этому способу для нейтрализации кислых продуктов галогенирования используют гидроксиды щелочных металлов, что полностью исключает возможность образования взрывоопасных веществ, однако реализация способа требует использования солей насыщенных карбоновых кислот, что в свою очередь затрудняет стадию отмывки раствора галогенированного бутилкаучука.

45 Известен способ галогенирования полимеров с использованием галогена, электрохимически выделяемого *in situ* непосредственно в реакторе галогенирования [RU 2217440 от 20.01.2003]. Скорость генерирования галогена в этом процессе может регулироваться, что позволяет работать с невысокими 50 концентрациями галогена для предотвращения деструкции полимера, кроме того способ может быть реализован без предварительного растворения полимера в органическом растворителе.

Недостатками данного способа является сложное технологическое оформление

реактора галогенирования, который помимо реактора для галогенирования должен совмещать в себе функцию электролизера. Получение бромбутилкаучука в электролизере влечет за собой целый ряд технологических сложностей, связанных с выделением каучука. Более того, скорости галогенирования при реализации такого способа сравнительно низкие.

Наиболее близким по своей технической сущности к заявляемому способу является изобретение RU 2177956 C1, которое относится к способу получения галогенированных бутилкаучуков, например, бромированных. По этому способу получение бромбутилкаучука осуществляют обработкой раствора бутилкаучука в инертном углеводородном растворителе бромлирующим агентом в течение 15 минут, нейтрализацией бромированного раствора бутилкаучука водным раствором щелочи, дегазацией и сушкой бромированного бутилкаучука. При этом в качестве бромлирующего агента используют раствор брома в углеводородном растворителе, полученный, в том числе, экстрагированием брома из его водного раствора. Недостатками этого способа являются относительно большая продолжительность процесса бромирования, а также то, что водный раствор брома получается при обработке хлором раствора бромида натрия, образующегося на стадии нейтрализации. Применение хлора является нежелательным с точки зрения потенциального нанесения серьезного вреда окружающей среде. Кроме того, использование хлора связано с целым рядом технических сложностей.

Задачей настоящего изобретения является разработка эффективного, экологически безопасного способа получения бромбутилкаучука.

Технический результат заключается в уменьшении времени бромирования без изменения молекулярно-массовых характеристик получаемого бромбутилкаучука за счет осуществления стадии бромирования бромлирующим агентом в присутствии воды и/или бромной воды и/или «обедненной» бромной воды; уменьшении количества получаемых отходов при осуществлении процесса.

Поставленная задача и технический результат достигаются тем, что предлагаемый способ бромирования бутилкаучука включает стадию электрохимического получения бромной воды, стадию приготовления сырья для получения бромной воды, стадию получения бромлирующего агента посредством экстрагирования брома неводным растворителем из бромной воды, стадию приготовления раствора бутилкаучука в неводном растворителе, стадию обработки раствора бутилкаучука бромлирующим агентом в присутствии воды и/или бромной воды и/или «обедненной» бромной воды, образовавшейся в результате экстрагирования брома из бромной воды неводным растворителем нейтрализации и отмывки раствора бромбутил каучука, в котором в качестве сырья для электрохимического получения бромной воды используют водный раствор бромида щелочного металла или его смесь с содержащей соединения брома промывной водой, возвращаемой со стадии нейтрализации и отмывки раствора бромбутил каучука и/или «обедненную» бромную воду, образовавшуюся в результате экстрагирования брома из бромной воды неводным растворителем.

С целью получения товарного бромбутил каучука, полученный раствор бромбутил каучука подвергают таким стандартными процедурам, как заправка раствора бромбутил каучука модификаторами (антиоксидантом(-ами) и другими добавками), дегазация, сушка и упаковка бромированного полимера.

Предлагаемый способ бромирования бутилкаучука осуществляют по схеме, изображенной на фиг.1.

Для получения бромной воды по линии 1 в электролизер 2 подают водный раствор

бромиды щелочного металла (натрия или калия) и/или его смесь с возвратной промывной водой, содержащей соединения брома, либо смесь водного раствора щелочного металла с «обедненной» бромной водой. Для получения брома электрохимическим способом могут использоваться электролизеры любой

5 производительности и конструкции, позволяющие получать бром в виде его водного раствора, т.е. бромную воду.

Бромная вода из электролизера 2 по линии 3 поступает в экстрактор 4, где осуществляют экстрагирование брома неводным растворителем, способным

10 экстрагировать бром из его водного раствора. Для этого в экстрактор 4 из узла очистки неводного растворителя 5 по линии 6 подают нейтральный по отношению к бромоводороду неводный растворитель. Объемное соотношение бромная вода / неводный растворитель может быть любым, хотя предпочтительно соотношение, взятое в интервале от 1/0,1 до 1/10. Стадию экстрагирования осуществляют в течение времени,

15 достаточного для наиболее полного (в соответствии с коэффициентом распределения брома в неводном растворителе) перехода брома из бромной воды в фазу неводного растворителя. Как правило, для осуществления экстрагирования требуется от 0,01 до 10 минут, предпочтительно от 0,1 до 3 минут.

Стадия бромирования бутилкаучука осуществляется в реакторе 7. Для этого из емкости 8 по линии 9 в реактор подают раствор бутилкаучука в любом относительно инертном по отношению к бромоводороду растворителе. Для приготовления раствора бутилкаучука в емкость 8 подают бутилкаучук и по линии 10 из узла 5 очищенный

25 неводный растворитель. В качестве неводного растворителя могут быть использованы такие вещества как 2-метилбутан, пентан, 2-метилпентан, 3-метилпентан, гексан, гептан, циклогексан, гексановая фракция, гептановая фракция, либо другой гомологичный или изомерный алкан линейного, разветвленного или циклического строения, четыреххлористый углерод, хлороформ, хлористый метилен, толуол, другие ароматические углеводороды и др., также допускается использование

30 смесей перечисленных растворителей в любых соотношениях. Предпочтительно использование предельных углеводородов либо их смесей, которые могут содержать в виде примесей незначительные количества других веществ. Концентрация раствора бутилкаучука может варьироваться в пределах от 5 до 25 масс.%, предпочтительно использование раствора с концентрацией от 10 до 20 мас. % бутилкаучука. В качестве сырья возможно использование как товарного бутилкаучука, так и бутилкаучука в виде мокрой крошки либо пульпы.

Бромирование бутилкаучука в реакторе 7 проводят в присутствии небольших

40 количеств воды, роль которой заключается в том, чтобы выводить из сферы реакции бромоводород (газ), образующийся в результате реакции бромирования бутилкаучука, минимизации за счет этого образования абгазов, а также в предотвращении нежелательных реакций изомеризации и деструкции каучука. При этом бромирование более предпочтительно осуществлять в присутствии бромной воды (линия 11) и/или

45 «обедненной» бромной воды (линия 12), поскольку это препятствует миграции брома из сферы реакции бромирования в водную фазу за счет содержащегося в ней брома, приводя к увеличению скорости и уменьшению времени галогенирования. Суммарное количество бромной воды и/или «обедненной» бромной воды должно быть

50 достаточным для предотвращения нежелательных побочных процессов, но в то же время не должно превышать определенного значения во избежание существенного снижения скорости процесса. Предпочтительно использование от 1 до 200 мас. частей содержащей бром водной среды по отношению к массе исходного бутилкаучука,

наиболее предпочтительно использование от 10 до 100 мас. частей на 100 мас. частей бутылкаучука. В принципе, возможно использование бромной воды любой концентрации, деминерализованной воды, а также воды, присутствующей в крошке бутылкаучука с производства либо воды, отделяемой от пульпы бутылкаучука.

5 Возможно также использование слабоконцентрированных водных растворов галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов.

После добавления воды, бромной и/или «обедненной» бромной воды к раствору бутылкаучука в реактор 7 при интенсивном перемешивании по линии 13 из
10 экстрактора 4 подают бромирующий агент, представляющий собой раствор брома в неводном растворителе. Объем и концентрация раствора брома зависят от количеств и соотношения бромной воды и/или «обедненной» бромной воды и растворителя, используемых на стадии экстрагирования. Количество растворенного молекулярного
15 брома варьируют в пределах от 1 до 6 мас. частей по отношению к массе исходного бутылкаучука, предпочтительно использование от 3 до 4,5 мас. частей молекулярного брома. Взаимодействие раствора бутылкаучука с бромом проводят при перемешивании в температурном интервале от 0 до 60°C, предпочтительно при температуре от 15 до 40°C. Реакция бромирования бутылкаучука протекает
20 сравнительно быстро и составляет от 0,5 до 10 минут, предпочтительно от 1 до 3 минут.

После осуществления стадии бромирования бутылкаучука образовавшаяся реакционная смесь поступает по линии 14 в узел 15, где происходит освобождение
25 раствора бромбутылкаучука от бромоводородной кислоты, образовавшейся на стадии бромирования бутылкаучука в реакторе 7. При этом за счет использования щелочного раствора, образующегося в анодном пространстве электролизера, возможна полная либо частичная нейтрализация бромистого водорода. Предпочтительным является отделение воды, содержащей бром в виде бромоводородной кислоты, с последующим
30 ее направлением по линии 16 в узел 17, где происходит смешение возвратной воды с бромидом щелочного металла либо его водным раствором. Для достижения наиболее полного рецикла соединений брома возможна подача в узел 15 (стадия нейтрализации и отмывки) либо узел 17 (подготовка сырья для получения бромной воды)
35 «обедненной» бромной воды из экстрактора 4. Предпочтительным является частичное удаление «обедненной» бромной воды после ее предварительной нейтрализации в узле 18.

После отделения воды, содержащей соединения брома, раствор бромбутылкаучука из узла 15 поступает по линии 19 в узел 20, где происходит дополнительная отмывка
40 и/или нейтрализация раствора бромбутылкаучука. После отделения водной фазы раствор бромбутылкаучука направляют по линии 21 в узел 22, где происходит заправка бромбутылкаучука всевозможными модификаторами, под которыми понимают антиоксиданты и другие добавки, улучшающие свойства конечного полимерного продукта.

45 После заправки модификаторами раствор бромбутылкаучука по линии 23 направляют в узел 24, где происходит дегазация раствора каучука. После удаления растворителя бромбутил каучук из узла 24 отправляют на сушку и упаковку, а неводный растворитель по линии 25 направляют в аппарат 5, где происходит очистка
50 неводного растворителя с целью его последующего использования для приготовления раствора бутылкаучука в аппарате 8 и для экстрагирования брома из бромной воды в экстракторе 4.

Таким образом, нами разработана принципиальная схема производства

бромбутилкаучука высокого качества, интегрированная с электрохимическим получением брома, предполагающая частичную либо полную утилизацию побочных продуктов электролиза и рециклизацию бромидов, образующихся в ходе получения бромбутилкаучука.

5 Пример 1 (получение бромной воды электрохимическим способом)

Получение бромной воды электрохимическим способом проводили на лабораторном мембранном электролизере фильтр-прессного типа с выносным титановым перфорированным катодом, плоскопараллельным анодом ОРТА и перфторированной катионообменной мембраной типа МФ-4СК-100 и рабочей площадью мембраны и электродов 0,7 дм². Толщина электродных камер 2 мм. Электролизер работал в проточном режиме по анолиту и в смешанном - проточном и циркуляционном - по католиту. Электропитание электролизера осуществляли от стабилизированного источника постоянного тока. В качестве анолита использовался 10 раствор бромида натрия с концентрацией 60 г/л. Плотность тока составляла 1кА/м². Концентрация брома в полученной бромной воде составляла 28 г/л.

15 Пример 2 (получение бромбутилкаучука путем бромирования бутилкаучука бромом, выделенным электрохимическим способом)

20 К 400 мл помещенной в экстрактор бромной воды, полученной электрохимическим способом (см. Пример 1), добавляют 400 мл гексана (соотношение объемов бромная вода/углеводород составляет - 1/1), интенсивно встряхивают в течение 1 мин, дают фазам разделиться, отделяют водную фазу («обедненную» бромную воду). Экстрагирование осуществляют в делительной воронке (объем 1 л), затемненной при 25 помощи непрозрачного эластичного материала.

К смеси 150 мл деминерализованной воды и раствора 300 г бутилкаучука в 2 л гексана при 20°С и интенсивном перемешивании добавляют 400 мл раствора брома в гексане, полученного посредством экстрагирования, как описано выше.

30 Реакцию бромирования ведут при перемешивании в затемненном реакторе при температуре 20°С в течение 5 минут, затем к реакционной смеси добавляют 1 л деминерализованной воды, перемешивают в течение 5 минут, после чего дают фазам разделиться, водную фазу отделяют и возвращают на стадию электрохимического получения брома. Органическую фазу подщелачивают водным 5%-ным 35 раствором NaOH, после чего тщательно отмывают раствор бромбутилкаучука от неорганических примесей, проводят заправку каучука модификаторами. Посредством безводной дегазации выделяют около 300 г бромбутилкаучука с ММХ, минимально отличающимися от ММХ исходного бутилкаучука.

40 Пример 3 (получение бромбутилкаучука в присутствии бромной воды)

К раствору 300 г бутилкаучука в 2 л гексана добавляют 100 мл бромной воды, полученной электрохимическим способом. К этой смеси при 40°С и интенсивном перемешивании добавляют 300 мл раствора брома в гексане, полученного 45 посредством экстрагирования. Экстрагирование осуществляют, как описано ниже, в делительной воронке (объем 1 л), затемненной при помощи непрозрачного эластичного материала.

К 400 мл помещенной в экстрактор бромной воды, полученной электрохимическим способом (см. Пример 1), добавляют 300 мл гексана (соотношение объемов бромная 50 вода/углеводород составляет - 1,3/1), интенсивно встряхивают в течение 1 мин, дают фазам разделиться, отделяют водную фазу («обедненную» бромную воду).

Реакцию бромирования ведут при перемешивании в затемненном реакторе при температуре 40°С в течение 2 минут, затем к реакционной смеси добавляют 1 л

деминерализованной воды, перемешивают в течение 5 минут, после чего дают фазам
разделиться, водную фазу отделяют и возвращают на стадию электрохимического
получения брома. Органическую фазу подщелачивают водным 5%-ным
раствором NaOH, после чего тщательно отмывают раствор бромбутил каучука от
5 неорганических примесей, проводят заправку каучука модификаторами. Посредством
безводной дегазации выделяют около 300 г бромбутилкаучука с ММХ, минимально
отличающимися от ММХ исходного бутилкаучука.

Пример 4 (получение бромбутилкаучука в присутствии бромной воды)

10 К раствору 300 г бутилкаучука в 2 л гексана добавляют 100 мл бромной воды,
полученной электрохимическим способом. К этой смеси при 50°C и интенсивном
перемешивании добавляют 300 мл раствора брома в гексане, полученного
посредством экстрагирования. Экстрагирование осуществляют, как описано ниже, в
15 делительной воронке (объем 1 л), затемненной при помощи непрозрачного
эластичного материала.

К 400 мл помещенной в экстрактор бромной воды, полученной электрохимическим
способом (см. Пример 1), добавляют 300 мл гексана (соотношение объемов бромная
вода/углеводород составляет - 1,3/1), интенсивно встряхивают в течение 1 мин, дают
20 фазам разделиться, отделяют водную фазу («обедненную» бромную воду).

Реакцию бромирования ведут при перемешивании в затемненном реакторе при
температуре 50°C в течение 0,5 минут, затем к реакционной смеси добавляют 1 л
деминерализованной воды, перемешивают в течение 5 минут, после чего дают фазам
25 разделиться, водную фазу отделяют и возвращают на стадию электрохимического
получения брома. Органическую фазу подщелачивают водным 5%-ным
раствором NaOH, после чего тщательно отмывают раствор бромбутилкаучука от
неорганических примесей, проводят заправку каучука модификаторами. Посредством
безводной дегазации выделяют около 300 г бромбутилкаучука с ММХ, минимально
30 отличающимися от ММХ исходного бутилкаучука.

Пример 5 (получение бромбутилкаучука в присутствии бромной воды)

К раствору 300 г бутилкаучука в 2 л гексана добавляют 100 мл бромной воды,
полученной электрохимическим способом. К этой смеси при 10°C и интенсивном
перемешивании добавляют 300 мл раствора брома в гексане, полученного
35 посредством экстрагирования. Экстрагирование осуществляют, как описано ниже, в
делительной воронке (объем 1 л), затемненной при помощи непрозрачного
эластичного материала.

К 400 мл помещенной в экстрактор бромной воды, полученной электрохимическим
40 способом (см. Пример 1), добавляют 300 мл гексана (соотношение объемов бромная
вода/углеводород составляет - 1,3/1), интенсивно встряхивают в течение 1 мин, дают
фазам разделиться, отделяют водную фазу («обедненную» бромную воду).

Реакцию бромирования ведут при перемешивании в затемненном реакторе при
температуре 10°C в течение 10 минут, затем к реакционной смеси добавляют 1 л
45 деминерализованной воды, перемешивают в течение 5 минут, после чего дают фазам
разделиться, водную фазу отделяют и возвращают на стадию электрохимического
получения брома. Органическую фазу подщелачивают водным 5%-ным
раствором NaOH, после чего тщательно отмывают раствор бромбутилкаучука от
50 неорганических примесей, проводят заправку каучука модификаторами. Посредством
безводной дегазации выделяют около 300 г бромбутилкаучука с ММХ, минимально
отличающимися от ММХ исходного бутилкаучука.

Пример 6 (получение бромбутилкаучука в присутствии «обедненной» бромной

воды)

К 500 мл помещенной в экстрактор бромной воды, полученной электрохимическим способом (см. Пример 1), добавляют 330 мл изопентана (соотношение объемов бромная вода/углеводород 1,5/1), интенсивно встряхивают в течение 0,5 мин в делительной воронке, затемненной при помощи непрозрачного эластичного материала, дают фазам разделиться (разделение происходит за 10-20 с), отделяют водную фазу («обедненную» бромную воду). Затем 90 мл «обедненной» бромной воды добавляют к раствору 300 г бутилкаучука в 2 л изопентана, после чего при интенсивном перемешивании со скоростью 400 об/мин при комнатной температуре добавляют всю органическую фазу со стадии экстрагирования (раствор брома в углеводороде) общим объемом около 330 мл. Реакцию ведут при перемешивании в затемненном реакторе при температуре 20-25°C в течение 5 минут, затем реакцию смесь нейтрализуют водным 5%-ным раствором NaOH в течение 5 минут. После этого к реакционной массе добавляют 2 л деминерализованной воды, тщательно перемешивают в течение 10 минут для удаления из раствора бромбутилкаучука неорганических солей, затем дают фазам разделиться, проводят заправку каучука модификаторами. Посредством безводной дегазации выделяют около 300 г бромбутилкаучука с ММХ, минимально отличающимися от ММХ исходного бутилкаучука. Образующийся на стадии нейтрализации раствор бромид натрия возвращают на стадию получения брома.

Пример 7 (получение бромбутилкаучука с совместным использованием бромной воды и «обедненной» бромной воды)

К 400 мл помещенной в экстрактор бромной воды, полученной электрохимическим способом (см. Пример 1), добавляют 300 мл изопентана (соотношение объемов бромная вода/углеводород 1,33/1), интенсивно встряхивают в течение 1 мин в делительной воронке, затемненной при помощи непрозрачного эластичного материала, дают фазам разделиться (разделение происходит за 10-20 с), отделяют водную фазу («обедненную» бромную воду). Затем 50 мл «обедненной» бромной воды со стадии экстракции и 100 мл бромной воды со стадии электролиза добавляют к раствору 300 г бутилкаучука в 2 л изопентана, после чего при интенсивном перемешивании со скоростью 400 об/мин при комнатной температуре добавляют всю органическую фазу со стадии экстрагирования (раствор брома в углеводороде) общим объемом около 300 мл. Реакцию ведут при перемешивании в затемненном реакторе при температуре 35°C в течение 5 минут, затем реакцию смесь нейтрализуют водным 5%-ным раствором NaOH в течение 5 минут. После этого к реакционной массе добавляют 2 л деминерализованной воды, тщательно перемешивают в течение 10 минут для удаления из раствора бромбутилкаучука неорганических солей, затем дают фазам разделиться, проводят заправку каучука модификаторами. Посредством безводной дегазации выделяют около 300 г бромбутил каучука с ММХ, минимально отличающимися от ММХ исходного бутилкаучука. Образующийся на стадии нейтрализации раствор бромид натрия возвращают на стадию получения брома.

Пример 8 (получение бромбутилкаучука с использованием «обедненной» бромной воды на стадии отмывки)

К интенсивно перемешиваемому в присутствии 150 мл деминерализованной воды раствору 300 г бутилкаучука в 2 л гептановой фракции при 40°C добавляют 500 мл раствора брома в гептановой фракции, полученного при экстрагировании молекулярного брома из 500 мл бромной воды. Экстрагирование осуществляют, как описано ниже, в делительной воронке (объем 1 л), затемненной при помощи

непрозрачного эластичного материала.

К 500 мл помещенной в экстрактор бромной воды, полученной электрохимическим способом (см. Пример 1), добавляют 500 мл гептановой фракции (соотношение объемов бромная вода/углеводород составляет 1/1), интенсивно встряхивают в течение 2 мин, дают фазам разделиться, отделяют водную фазу («обедненную» бромную воду).

Реакцию бромирования ведут при перемешивании в затемненном реакторе при температуре 40°C в течение 3 минут, затем к реакционной смеси добавляют 500 мл деминерализованной воды и 500 мл «обедненной» бромной воды со стадии экстрагирования брома, интенсивно перемешивают в течение 5 минут и дают фазам разделиться, водную фазу отделяют и возвращают на стадию электрохимического получения брома. Органическую фазу тщательно отмывают раствор бромбутилкаучука от неорганических примесей, проводят заправку каучука модификаторами. Посредством безводной дегазации выделяют около 300 г бромбутилкаучука с ММХ, минимально отличающимися от ММХ исходного бутилкаучука.

Формула изобретения

1. Способ бромирования бутилкаучука, включающий стадии: приготовления сырья для получения бромной воды, электрохимического получения бромной воды, получения бромирующего агента посредством экстрагирования брома неводным растворителем из бромной воды, приготовления раствора бутилкаучука в неводном растворителе, обработки раствора бутилкаучука бромирующим агентом в присутствии воды, и/или бромной воды, и/или «обедненной» бромной воды, образовавшейся в результате экстрагирования брома из бромной воды неводным растворителем, нейтрализации и отмывки раствора бромбутилкаучука, в котором в качестве сырья для электрохимического получения бромной воды используют водный раствор бромида щелочного металла или его смесь с содержащей соединения брома промывной водой, возвращаемой со стадии нейтрализации и отмывки раствора бромбутилкаучука, и/или «обедненную» бромную воду, образовавшуюся в результате экстрагирования брома из бромной воды неводным растворителем.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что бромирование бутилкаучука осуществляют при температуре от 10 до 50°C в течение 0,5-10 мин.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что «обедненную» бромную воду, образующуюся при экстрагировании, направляют на стадию электрохимического получения бромной воды через узел приготовления сырья для получения бромной воды.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что «обедненную» бромную воду, образующуюся при экстрагировании, направляют на отмывку бромбутилкаучука.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что получаемый на стадии электрохимического получения бромной воды водный раствор гидроксида натрия направляют на стадию нейтрализации раствора бромбутилкаучука.

6. Способ получения бромбутилкаучука, включающий способ бромирования по п.1 с последующими стадиями заправки полученного раствора бромбутилкаучука модификаторами, дегазации, сушки и упаковки.

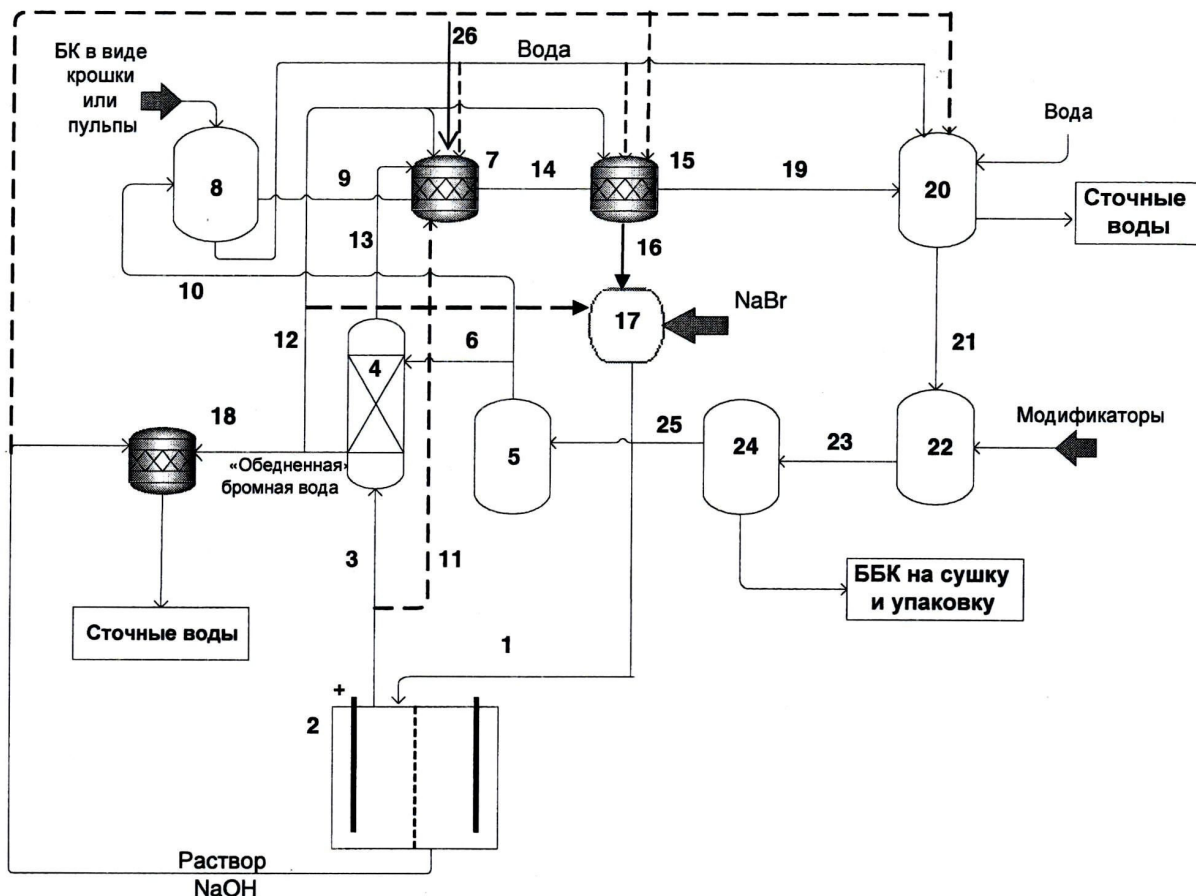


Схема получения бромбутилкаучука.

- 1 – линия подачи раствора NaBr
- 2 – электролизер
- 3, 11 – линии подачи бромной воды
- 4 – экстрактор
- 5 – узел очистки неводного растворителя
- 6, 10, 25 – линии подачи неводного растворителя
- 7 – реактор галогенирования
- 8 – узел приготовления раствора БК
- 9 – линия подачи раствора БК
- 12 – линия подачи «обедненной» бромной воды
- 13 – линия подачи бромлирующего агента
- 14, 19, 21, 23 – линии подачи раствора ББК
- 15, 20 – нейтрализация и отмывка раствора БК
- 16 – линия подачи содержащей соединения брома промывной воды
- 17 – узел подготовки сырья для получения бромной воды
- 18 – узел нейтрализации водных стоков
- 22 – узел заправки ББК модификаторами
- 24 – узел дегазации ББК
- 26 – линия подачи воды в реактор галогенирования

Фиг. 1