

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08F 8/20

C08F 8/22

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93114751.4

[45]授权公告日 2000年5月10日

[11]授权公告号 CN 1052242C

[22]申请日 1993.11.25 [24]颁证日 1999.12.17

[21]申请号 93114751.4

[30]优先权

[32]1993.2.10 [33]IT [31]T093A00081

[73]专利权人 普莱斯工业股份公司

地址 瑞士卢加诺

[72]发明人 P·斯特兰奥 C·麻福佐尼

A·马凯吉奥 E·莫雷蒂

A·佩纳蒂

[56]参考文献

EP124278 1984.11.7

EP124278 1984.11.7

US4254240 1981.3.3

US4254240 1981.3.3

审查员 仲惟兵

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

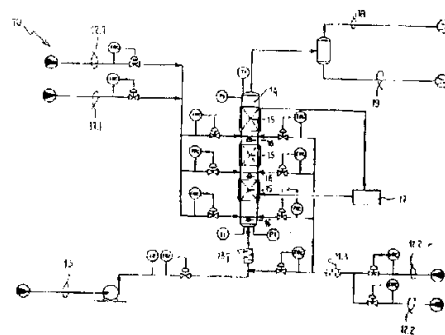
代理人 陈季壮

权利要求书 3 页 说明书 10 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 弹性体卤化的连续法和装置

[57]摘要

本发明涉及一种弹性体卤化的连续法,其中把一种卤化剂添加到一种不饱和弹性体的有机溶剂溶液中。这种连续法包括把该卤化剂混拌在该弹性体溶液的连续液流里并使之与在同一连续液流中的该弹性体反应,并在该卤化剂和该弹性体反应过程中,使该弹性体溶液的连续液流在没有液流反转现象的情况下保持湍动状态。



ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 弹性体卤化的连续方法，其中使卤化剂进入一种不饱和弹性体的有机溶剂溶液，其特征在于，该方法包括把该卤化剂混拌在该弹性体溶液的连续液流里，弹性体的浓度相当于粘度低于 1.0 Pa. s，因而使该卤化剂溶解并使之与在同一连续液流中的该弹性体反应，在该卤化剂和该弹性体反应过程中，使该弹性体溶液的连续液流在没有液流反转现象的情况下保持湍流状态。

2. 按照权利要求 1 的方法，其中弹性体是丁基橡胶，卤化剂是氯。

3. 按照权利要求 1 的方法，其中弹性体是丁基橡胶，卤化剂是溴。

4. 按照权利要求 2 或 3 的方法，其中在卤化剂溶解和反应期间，弹性体溶液流的温度大于 10℃。

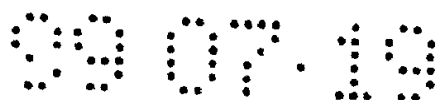
5. 按照权利要求 4 的方法，其中弹性体溶液流的温度是 10℃ - 40℃。

6. 按照权利要求 2 或 3 的方法，其中有机溶剂是己烷，以及在卤化剂溶解和反应期间，弹性体溶液的温度是 10℃ - 40℃。

7. 按照权利要求 2 或 3 的方法，其中弹性体溶液的粘度为 0.1 - 0.5 Pa. s。

8. 按照权利要求 2 的方法，其中氯在进入弹性体溶液的连续液流以前用一种惰性气体进行稀释，惰性气体/氯之比为 1: 1v/v - 10: 1v/v。

9. 按照权利要求 8 的方法，其中惰性气体是氮气。



10. 按照权利要求 8 或 9 的方法，其中惰性气体/氯之比为 5:1。
11. 按照权利要求 2 的方法，其中进入弹性体溶液的氯量达到这种程度以使氯化橡胶含氯至少 0.5%，同时弹性体分子中每个双键含氯原子不超过 1 个。
12. 按照权利要求 3 的方法，其中进入弹性体溶液的溴量达到这种程度，以使溴化橡胶含溴至少 0.5%。
13. 按照权利要求 3 的方法，其中有机溶剂是己烷，并用该有机溶剂稀释溴。
14. 按照权利要求 2 或 3 的方法，其中使一种惰性气体，进入该弹性体溶液的连续液流中以便增进湍流性和最终脱气。
15. 按照权利要求 12 的方法，其中惰性气体是氮气。
16. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于在卤化剂溶解和反应期间使该弹性体溶液的连续液流保持在常压下。
17. 按照权利要求 1 的方法，其中增进湍流性的机械设施可以是静态的或者动态的，设置在弹性体溶液的连续液流中以便保持该溶液的湍动。
18. 实施按照前面任何一项权利要求的方法的装置，其中使弹性体的有机溶剂溶液在管式反应器（14）中连续流动，其特征在于，该反应器包括促进湍流的机械设施（15），该设施可以是静态的或者动态的，插入该反应器（14）中。
19. 按照权利要求 18 的装置，其特征在于，该装置包括至少一个连接在该反应器（14）上的分配器（16），用于导入一种卤化剂。

09 07 19

20. 按照权利要求 18 或 19 的装置，其特征在于，该装置包括至少一个连接在该反应器（14）上的分配器（16），用于导入一种惰性气体。

00 07 19

说明书

弹性体卤化的连续法和装置

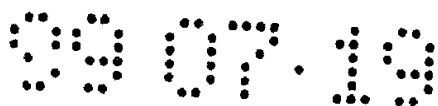
本发明涉及一种弹性体卤化的连续法并更具体地涉及一种溶于有机溶剂的不饱和弹性体卤化的连续法。本发明还涉及一种实现这种方法的装置。

弹性体卤化的已知技术需要把气态或液态卤素混合和分布在一种弹性体的高粘度溶液内。这通常是通过所谓的间歇法来实现的，其中需要相当大的能量消耗来搅拌该粘性物质。为了避免卤素的局部浓度过高，卤素的添加非常缓慢，而且生产率低，连续不断地消耗混合能量。尽管采用了种种技术手段，产品质量仍然具有卤素在整个被搅物质中不均匀分散的缺点。

已以提出采用一种高粘度溶液卤化的连续法，以便避免上述间歇法的某些缺点。

US 专利 3,966,692 举例说明了一种高粘度 (1.5 - 6.0 Pa. s) 弹性体溶液的卤化方法，使该溶液以雷诺数小于 100 的方式沿管道流动，该法在压力下进行以便促使卤素溶解而避免气泡的形成，该气泡会干扰液流的层流性。

本发明的发明人现已发现，使用一种保持湍动状态并避免液流反转现象的低粘度 (例如 $< 1.0 \text{ Pa. s}$) 弹性体溶液流，就能够做到



增进卤素的分散与扩散，避免卤素的局部浓度过高而造成的弹性体链的大量降解。

因此，本发明的主要目的是提供一种弹性体的卤化方法，该法在避免该卤素局部浓度过高的同时促使增进卤素的分散与扩散。此外本发明推荐提供一种实施上述方法的装置。

根据这些目的，本发明提供一种弹性体卤化的连续法，其中把一种卤化剂添加到弹性体的有机溶剂溶液中，其主要特征在于此法包括把该卤化剂混拌在该弹性体溶液的连续液流里，因而使该卤化剂溶解并使之与在同一连续液流中的该弹性体反应，在该卤化剂和该弹性体反应过程中，使该弹性体溶液的连续液流保持湍动状态。

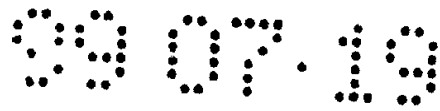
在实施上述方法的装置中，借助引起湍流的机械方法来增进溶液的湍流性，该方法可以是静态的或者动态的，诸如填充到管道（诸如塔式反应器）中的腊希圈，使弹性体的有机溶液在管道中连续流动。

最好把一种惰性气体加到该弹性体溶液中，以便增进卤素的分散，增进湍流度并降低卤化剂和这样形成的氢卤酸的局部浓度。

向该弹性体溶液的连续液流中添加卤化剂是在常压下完成的，在所用的操作条件下带来高反应速度。

本发明的其它优点将出现在权利要求书中，当然全部编列于此。

借助本发明的方法降低了卤素的局部浓度，增进了卤素的分散与扩散，因而提供一种更加均匀和始终如一的卤化产物。避免了卤



素的局部过量并阻止了弹性体链的降解。溶液粘度在卤化之后没有明显改变。惰性气体的存在促使形成的氢卤酸的放出。

在下文中参照附图,通过实施例详细说明了本发明,其中简单的图解是本发明方法所用装置的一个实施方案简图。

本发明的弹性体卤化装置用 10 大致表示,该装置或用气态卤化剂或用液态卤化剂来操作。前者诸如氯气,经由进入管线 11.1 进料;后者诸如溴,经由进入管线 11.2 进料。12.1 和 12.2 表示用来稀释卤化剂的物料的进入管线:氯和溴用的惰性气体(管线 12.1),溴用的有机溶剂(管线 12.2)。13 表示不饱和弹性体的有机溶剂溶液的进入管线。

使待卤化的不饱和弹性体的有机溶液在管式塔(构成反应器)14 中向上流动,该反应器中装入多量腊希环 15 或类似的引起湍流的静态或动态的设备。

气态卤素经由分配器 16 进入塔式反应器 14,该分配器位于各个腊希环床层的最靠近上游处,(参照弹性体溶液的流动方向)。

卤素气流经由多个分配器 16 进一步分配,以便使进入反应器 14 的卤素的局部含量变稀。

用另一种方法,通过单个分配器 16 使卤素气流进入反应器 14。

气态卤素进入塔式反应器 14(从底部到顶部)用的单个或多个分配器 16 的选择,使该反应器中弹性体溶液脱气的停留时间得到改变。

如上所述,可用一种惰性气体诸如氮气来稀释卤素气流。那么,在反应器 14 中形成较大的湍流并增进卤素的分散。

17 表示使反应器 14 保持预定温度的恒温器,以便使溶液粘度,溶液内气体的扩散和反应速度保持恒定。这明显导致得到一种均匀和始终如一的产物。

该装置不需要保持在超大气压力下,从而简化了离开反应器 14 时的脱气工序。

18 表示离开反应器 14 的气体排出管线,19 表示离开反应器 14 的卤化弹性体产物的排出管线。

如上所述,装置 10 还适合于使用一种液态卤化剂,诸如溴(进入管线 11.2)。

那么,为了增进卤素在弹性体溶液中的分散,最好先用一种合适的溶剂(进入管线 12.2)借助混合器 11.3 使该混合物从腊希环 15 各床层进入反应器 14 上游(在弹性体溶液流动的意义上),或者在一个最靠近反应器 14 上游的合适的混合器 13.1 中。

立即形成湍流而使弹性体溶液中的溴得到极好的分散。经由分配器 16 进入反应器 14 的惰性气体使湍流性增加。

在附图的简单图解中另外使用了下列标记:

—FRC:流量计

—TR:温度记录器

—TI:温度指示器

—PI: 压力指示器。

尽管本发明的方法适用于能够与卤素反应并能够分散在惰性有机溶剂中的任何弹性体，在一个特别优选的实施方案中该方法对丁基橡胶的卤化(或氯化或溴化)很合适。丁基橡胶极易溶于己烷，而很多别的溶剂也能用于同一目的。为简便起见，而不意味着限制，下文指的就是已溶于己烷的丁基橡胶的氯化 and 溴化。

为了较好地实施本发明的方法，溶于己烷的丁基橡胶粘度最好不超过 1.0Pa. s, 而应以 0.1-0.5Pa. s 为宜。这当己烷中丁基橡胶浓度大约为 10% 时是容易实现的。已知特定温度下，聚合物溶液的粘度是其分子量以及浓度的函数，当丁基橡胶的牌号改变时，有必要调整其溶度以便使之有一个合适的粘度。当粘度过分降低时，卤素的湍流，分散和扩散虽然增进但产率降低。粘度过分提高则具有相反的效果。当丁基橡胶用氯或溴卤化时，反应温度应保持在 10—40℃。

与不饱和丁基橡胶反应的卤素用量与其不饱和度成正比。当考虑到下列等式：

$$X = \frac{M_3 L}{(100-L)M_1 + L(M_2 + M_3)} \times 100$$

式中：

X = 卤化聚合物中卤素的 % (重量)；



L = 丁基橡胶中二烯烃的% (摩尔);

$M1$ = 丁基橡胶中烯烃的分子量;

$M2$ = 丁基橡胶中二烯烃的分子量;

$M3$ = 卤素的分子量

和供工业应用的卤素含量从 0.5% 到 X 不等的事实, 卤素的用量必须是以弹性体为基准的这一量的两倍。再大量的卤素是不适当的, 因为正如所知这会导致产物的降解。另外, 当卤素是氯时, 该氯化弹性体分子中每个双键所含的氯原子不得超过 1 个。

如上所述, 卤素可在塔 14 的各种高度从单个分配器 16 或多个分配器 16 进入塔 14。在后者情况下, 避免了卤素局部浓度的增大, 从而生成一种高质量的卤化产物。用稀释能实现卤素最好的分散。当使用氯时, 最好用一种惰性气体诸如想要选择的氮或别的气体来加以稀释。惰性气体/氯气之比可随意改变, 考虑到增大该比值增进卤素的湍流, 分散和脱气, 但同时使用量和设备尺寸增大。业已发现, 氮/氯的体积比为约 4 或 5 是极好的折衷方案, 但这不是对本发明方法的限制。

当使用诸如溴之类的液态卤素时, 卤素的添加量应以弹性体不饱和度为基准。为了增进分散, 最好不同量的溶剂进行预先稀释, 溶剂的品种最好与稀释弹性体所用的相同。稀释到 10% 是最适宜的, 但这显然不是把限制强加给本发明的方法。

可用适于提供良好混合的任何装置来实现这一稀释。静态

混合器 11.3 用于此设备的实施方案。

这样稀释的溴可在塔式反应器 14 的一个或多个部位导入，或者紧靠反应器的上游处—参照弹性体溶液的流动方向—在合适的混合器诸如混合器 13.1 中导入。为了增进湍流，分散和脱气，还适宜于经由分配器 16 添加一种惰性气体。

完成卤化反应所需的反应时间取决于温度，弹性体和卤素的品种和浓度。而反应塔 14 的长度可以改变以使反应达到完成。

业已发现，采用使卤素的分散与扩散得到增进的本发明的方法，在反应塔中的停留时间约 30 秒就足够，而且通常用约 120 秒的时间。显然这些数值不是对本发明方法的限制。

惰性气体的存在和该法在常压下进行的事实促使最终脱气，其中形成的氢氟酸或氢溴酸以及任何未反应的卤素从溶液中除去，避免了随后不希望有的卤化，这种卤化在卤化橡胶溶液洗涤前是可能发生的。

脱气后的水洗能足以除去所有的微量酸和微量未反应的卤素。而用一种碱性溶液进行最终洗涤是值得推荐的。这样，中和溶液的使用量就大大减少。

从卤化橡胶中除去有机溶剂的种种方法中优选的是使溶液进入被搅拌的热水中来蒸发和分出溶剂，使溶液的粘度和浓度降低。

为了更清楚地具体说明本发明给出下面这些实施例。

实施例 1



氯与丁基橡胶的反应在装置 10 中进行。

反应器 14 用玻璃制成并包括叠置成塔的管式构件，每个构件的内径 20mm，高 1500mm，并装有分配器 16 和一层直径 $5 \times 5\text{mm}$ 的玻璃腊希环 15。

为了进行下述实验，使用了三个叠置成管式塔反应器 14 的管式构件。分配器 16 由 G4 型玻璃料组成。

所用丁基橡胶的测粘分子量是约 500,000，不饱和度是 2.3%。

一种粘度为 0.45Pa·s 的 12.3% 丁基橡胶的己烷熔液在 30°C 下以 4l/h 的进料速度进入反应器 14 的底部。

氯只从第一分配器 16 进入—参照弹性体溶液的流动方向—预先用氮气稀释之后进入。

氯和氮的进料速度分别为 2.5Nl/h 和 12Nl/h。

在这些条件下在反应器 14 中产生强烈的湍动。在这些进料速度下，反应器 14 中的己烷熔液脱气前的停留时间是 2 分钟。

所得橡胶的氯含量是 1.15%，同时其测粘分子量降低 2.2%。

实施例 2

重复实施例 1 的实验，只是把同一气体混合物(分成两等份)同时进入反应器 14 的第一和第二分配器 16—参照弹性体溶液的流动方向。

所得橡胶的分子量没有降低，同时其氯含量为 1.2%。

实施例 3



所用橡胶的测粘分子量是约 390,000, 不饱和度是 2%。

制备一种 11.3% 溶液, 并在 25°C 下使之以 6l/h 的进料速度进入反应器 14。在这些条件下, 溶液粘度是 0.34Pa. s.

用 3NI/h 氮稀释 3NI/h 氯制得的气体混合物从第三分配器 16 进入一参照弹性体溶液的流动方向。

在这些条件下在反应器 14 反应区脱气前的停留时间是 30 秒。

所得橡胶的氯含量是 1.10%, 其分子量降低 10%。

门尼粘度 $ML1+8(125^{\circ}C)$ 从 53.5 变成 47.5。

实施例 4

使用一种测粘分子量为 440,000, 不饱和度为 3% 的丁基橡胶。

制备一种 9.8% 己烷溶液。在 17°C 下使该溶液以 6l/h 的进料速度进入反应器。在这些条件下, 粘度是 0.22Pa. s.

用 20MI/h 氮稀释 4MI/h 氯制得的气体混合物从第二分配器 16 进入一参照弹性体溶液的流动方向。

在这些条件下, 在反应区脱气前的停留时间是 60 秒。

所得橡胶的氯含量是 1.38%。其分子量降低 5%。门尼粘度 $ML1+8(125^{\circ}C)$ 从 52.5 变成 51.5。

实施例 5

使用一种测粘分子量为 420,000, 不饱和度为 2.6% 的丁基橡胶。制备一种 9.8% 溶液, 并在 25°C 下使之以 6l/h 的进料速度进入反应器 14。在这些条件下溶液粘度是 0.18Pa. s.

以 20g/h 溴(在己烷中稀释到 10%)的进料速度把溴添加到该溶液中。溴溶液与 17Nl/h 氮一起从第二分配器 16 进入一参照弹性体溶液的流动方向。在这些条件下在反应器 14 反应区脱气前的停留时间是约 1 分钟。

所得橡胶的溴含量是 2.25%，其测粘分子量降低 15%，门尼粘度 $ML1+8(125^{\circ}C)$ 从 52 变成 44。

实施例 6

使用一种测粘分子量为 420,000，不饱和度为 2.0% 的丁基橡胶。

制备一种 9.8% 溶液并在 25°C 下以 6l/h 的进料速度进入反应器。在这些条件下溶液粘度为 0.18Pa. s.

未经稀释的溴以 18g/h 的进料速度添加到该溶液中，溴与 17Nl/h 氮一起从第一分配器 16 进入一参照弹性体溶液的流动方向。在这些条件下，在反应区脱气前的停留时间是约 90 秒。

所得橡胶的溴含量是 1.90%，其测粘分子量降低 20%。

门尼粘度 $ML 1+8(125^{\circ}C)$ 从 52 变成 37。

不用说，本发明涉及诸如所附权利要求书中提出的任何方法和装置，当使用上列原则时能够产生同样的技术效果。

说明书附图

