



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0027816

(51)⁷ C08L 41/00; C08K 5/01; C09J 11/06;
C08L 9/00; C09D 7/12; C08F 8/22

(13) B

(21) 1-2014-00491

(22) 17/07/2012

(86) PCT/EP2012/063993 17/07/2012

(87) WO2013/011017 24/01/2013

(30) 11005942.5 20/07/2011 EP; 11005975.5 21/07/2011 EP

(45) 25/03/2021 396

(43) 25/12/2014 321A

(73) ARLANXEO Deutschland GmbH (DE)

Alte Heerstrasse 2, 41540, Dormagen, Germany

(72) LEIBERICH, Ricarda (DE); RITTER, Joachim (DE); PAUL, Hanns-Ingolf (DE);
WIESNER, Udo (DE); LÜSGEN, Holger (DE).

(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)

(54) QUY TRÌNH SẢN XUẤT CHẤT GẮN KẾT

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình thân thiện với môi trường, có hiệu quả về năng lượng để sản xuất chất gắn kết, quy trình này sử dụng tác nhân brom hóa và tác nhân oxy hóa để tăng cường việc sử dụng brom có trong tác nhân brom hóa. Trong một phương án được ưu tiên, môi trường chung đối với cả polyme hóa dung dịch và brom hóa sau đó của cao su được sử dụng.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình thân thiện với môi trường, có hiệu quả về năng lượng để tạo ra cao su butyl được brom hóa, quy trình này sử dụng brom hoặc tiền chất brom hoặc cả hai và tác nhân oxy hóa để làm tăng cường việc sử dụng brom. Trong một phương án được ưu tiên, môi trường béo chung đối với cả sự polyme hóa dung dịch và brom hóa sau đó của cao su được sử dụng.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Cao su butyl như cao su isobuten-isopren (còn đề chỉ là IIR) và các dạng tương tự được halogen hóa của chúng thuộc loại cao su tổng hợp quan trọng.

Trong quy trình tạo ra cao su butyl được brom hóa thông thường (còn đề chỉ cao su bromobutyl hoặc BIIR), ví dụ, isobuten và isopren được polyme hóa đầu tiên trong môi trường môi trường halohydrocacbon có cực, như metyl clorua với hệ khởi đầu trên cơ sở nhôm, thường là nhôm triclơua (AlCl_3) hoặc etyl nhôm diclơua (EtAlCl_2). Cao su butyl không hòa tan đáng kể trong môi trường có cực này, nhưng có mặt ở dạng các hạt lơ lửng và do vậy mà quy trình này thường đề chỉ quy trình bột nhão. Các monome còn lại và môi trường polyme hóa sau đó là hơi nước tách loại ra từ cao su butyl, trước khi nó hòa tan trong môi trường brom hóa, thường là môi trường không cực như hexan. Sau cùng, quy trình brom hóa là tạo ra thành phẩm được brom hóa. Do đó, quy trình thông thường dùng các bước polyme hóa và brom hóa riêng rẽ dùng hai môi trường khác nhau. Việc sử dụng môi trường có cực để polyme hóa và môi trường không cực để brom hóa cần thiết các bước trung gian tách loại và hòa tan và là không hiệu quả theo quan điểm về năng lượng.

Bước tách các monome và metyl clorua từ cao su butyl được tiến hành trước khi brom hóa để tránh hình thành các sản phẩm phụ có độc tính cao từ phản ứng của brom với các monome còn lại. Nhiệt độ sôi thông thường của các thành phần được sử dụng trong quy trình là: metyl clorua, -24°C ; isobutylen, -7°C ; và isopren, 34°C . Quy trình tách loại ra bất kỳ mà loại phần nặng hơn của các monome còn lại (isopren) cũng sẽ loại cơ bản là tất cả metyl clorua và isobutylen. Quy trình loại tất cả các thành phần không phản ứng ra khỏi bột nhão cao su đòi hỏi lượng năng lượng đáng kể. Trọng

lượng phân tử lớn hơn (và do đó nhiệt độ sôi lớn hơn) của các monome được brom hóa cũng ngăn ngừa việc loại các loại monome này sau quy trình brom hóa.

Các quy trình dung dịch để polyme hóa cao su butyl đã được biết đến từ nhiều năm và được mô tả ví dụ trong patent Canada số CA 1,019,095 và patent Hoa Kỳ số US 3,361,725, trong đó iso-pentan và n-hexan được sử dụng làm môi trường polyme hóa và công bố đơn sáng chế quốc tế số WO 2010/006983, mà bộc lộ việc sử dụng môi trường béo bao gồm ít nhất một hoặc nhiều hydrocacbon béo có nhiệt độ sôi nằm trong khoảng từ 45°C đến 80°C ở áp suất là 1013hPa với lượng 50% theo trọng lượng làm môi trường polyme hóa được ưu tiên.

Công bố đơn sáng chế quốc tế số WO2010/006983 còn bộc lộ quy trình halogen hóa tiêu chuẩn tiếp sau, trong đó brom được sử dụng làm tác nhân brom hóa. Tính không hiệu quả chủ yếu của quy trình này là phần suất theo lý thuyết của brom có mặt trong hỗn hợp phản ứng mà có thể được đưa vào polyme tối đa là 50% của giá trị lý thuyết, và việc sử dụng thực tế quan sát được trong các nhà máy kinh doanh thường là ít hơn 45%. Hầu hết brom còn lại bị thất thoát do sự tạo thành hydro bromua làm sản phẩm phụ, mà ở các điều kiện bình thường, không brom hóa thành polyme thêm chút nào nữa. Hydro bromua sau đó được trung hòa bằng vật liệu bazơ như dung dịch natri hydroxit và được rửa đi cao su bromobutyl, như được mô tả, ví dụ, trong patent Hoa Kỳ số US 5,077,345. Kết quả là, các lượng lớn bromua kim loại kiềm hoặc bromua kim loại kiềm thổ được pha loãng bị vứt bỏ hàng năm.

Một phương pháp đã biết để tăng cường việc sử dụng brom trong quá trình brom hóa cao su butyl đòi hỏi áp dụng ít nhất 0,5mol/mol tác nhân brom hóa của tác nhân oxy hóa như hydro peroxit hoặc hypoclorit kim loại kiềm hoặc kim loại kiềm thổ, tùy ý với sự có mặt của chất nhũ hóa, là chất oxy hóa lại hydro bromua trở lại thành brom nguyên tố. Do đó, brom được tạo ra là khả thi đối với quá trình brom hóa tiếp theo của cao su butyl, vậy nên làm tăng rõ rệt việc sử dụng brom. Các quy trình này được bộc lộ, ví dụ, trong các patent Hoa Kỳ số US 3,018,275, US 5,681,901 và đơn yêu cầu cấp patent châu Âu số EP 803 517 A. Việc sử dụng brom trong patent Hoa Kỳ số US 5,681,901 tối đa là 84% đối với các nhũ tương bao gồm tác nhân oxy hóa và ở tối đa 73% đối với các thực nghiệm không có chất nhũ hóa. Dung môi được sử dụng để brom hóa là xyclohexan.

Đơn yêu cầu cấp patent châu Âu số EP 709 401 A bộc lộ quy trình để cải thiện hiệu quả brom hóa trong các quy trình brom hóa cao su bằng cách tiến hành phản ứng brom hóa với sự có mặt của brom nguyên tố và dung dịch trong nước của hợp chất azo hữu cơ như azodiisobutyronitril và/hoặc hypoclorit kim loại kiềm hoặc kim loại kiềm thổ. Tuy nhiên, vẫn còn có nhu cầu đối với quy trình hiệu quả, thân thiện với môi trường để tạo ra cao su bromobutyl mà giảm đáng kể tiêu thụ năng lượng và vật liệu thô và đồng thời cho phép thu được cao su được brom hóa với vi cấu trúc mong muốn.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất quy trình để tạo ra chất gắn kết bao gồm môi trường béo và ít nhất một cao su butyl được brom hóa ít nhất bao gồm các bước:

a) cung cấp chất gắn kết cao su butyl bao gồm:

A) ít nhất là một, tốt hơn là một cao su butyl với lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 30% theo trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 8 đến 25% theo trọng lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 10 đến 22% theo trọng lượng,

B) nước với lượng nằm trong khoảng từ 0 đến 5% theo trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0 đến 0,9% theo trọng lượng, tốt hơn nữa là từ 0 đến 0,6% theo trọng lượng và tốt hơn nữa là từ 0 đến 0,4% theo trọng lượng,

C) và lượng môi trường béo bao gồm ít nhất 50% theo trọng lượng của một hoặc nhiều hydrocarbon béo có nhiệt độ sôi nằm trong khoảng từ 45,0°C đến 80,0°C ở áp suất là 1013hPa, được chọn theo cách sao cho tổng của A), B) và C) nằm trong khoảng từ 96 đến 100% theo trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 98 đến 100% theo trọng lượng và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 99 đến 100% theo trọng lượng và thậm chí tốt hơn nữa là 100% theo trọng lượng của tổng lượng chất gắn kết cao su butyl,

b) brom hóa cao su butyl hoặc cao su butyl có trong chất gắn kết cao su butyl được cung cấp vào trong bước a) với brom nguyên tố với sự có mặt của tác nhân oxy hóa trong nước được bổ sung để thu được hỗn hợp dị pha ít nhất bao gồm:

- chất gắn kết bao gồm môi trường béo và cao su butyl được brom hóa, và
- pha trong nước và hoặc là

c) sử dụng bazơ để điều chỉnh giá trị độ pH của pha trong nước, tốt hơn là trong phạm vi hỗn hợp dị pha thu được theo bước b), nằm trong khoảng từ 6 đến 13, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 8 đến 12, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 8 đến 11 và thậm chí tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 9 đến 10,

d1) tách chất gắn kết bao gồm môi trường béo và cao su butyl được brom hóa từ pha trong nước,

hoặc

d2) tách hỗn hợp dị pha thu được theo bước b) để thu được chất gắn kết bao gồm môi trường béo và cao su butyl được brom hóa và pha trong nước, và

d3) rửa chất gắn kết bao gồm môi trường béo và cao su butyl được brom hóa bằng hỗn hợp trong nước, tốt hơn là dung dịch trong nước của bazơ.

Phạm vi của sáng chế bao gồm tổ hợp bất kỳ của các định nghĩa, các thông số và các minh họa được liệt kê ở đây hoặc là theo tổng quan hoặc trong phạm vi tham chiếu.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Tổng hợp lại bản mô tả sáng chế, các phương án được ưu tiên của nó sẽ được mô tả với mục đích làm ví dụ kèm tham chiếu đến Fig.1, trong đó Fig.1 là hình vẽ thể hiện biểu đồ tiến trình đối với quy trình theo theo sáng chế, mà còn mô tả phương pháp được ưu tiên để tạo ra chất gắn kết cao su được sử dụng trong bước a cũng như phương pháp được ưu tiên để tách cao su butyl được brom hóa.

Mô tả chi tiết sáng chế

Trong bước a) chất gắn kết cao su butyl được cung cấp vào, bao gồm:

- A) ít nhất một, tốt hơn là một cao su butyl với lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 30% theo trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 8 đến 25% theo trọng lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 10 đến 22% theo trọng lượng;
- B) nước với lượng nằm trong khoảng từ 0 đến 0,9% theo trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0 đến 0,6% theo trọng lượng và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0 đến 0,4% theo trọng lượng;
- C) và lượng môi trường béo bao gồm ít nhất một hoặc nhiều hydrocacbon béo có nhiệt

độ sôi nằm trong khoảng từ 45°C đến 80°C ở áp suất là 1013hPa với lượng 50% theo trọng lượng, được chọn theo cách sao cho tổng của A), B) và C) nằm trong khoảng từ 96 đến 100% theo trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 98 đến 100% theo trọng lượng và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 99 đến 100% theo trọng lượng của tổng lượng chất gắn kết cao su butyl.

Phần còn lại đến 100% theo trọng lượng, nếu có, có thể bao gồm hoặc được tạo thành từ, ví dụ, các chất phụ gia và các sản phẩm phụ trợ thường được bổ sung vào cao su butyl, như chất chống oxy hóa, tác nhân tạo bọt, tác nhân chống lão hóa, chất ổn định nhiệt, chất ổn định ánh sáng, chất ổn định ozon, chất trợ quy trình, chất dẻo hóa, chất tăng dính, tác nhân tạo khí, thuốc nhuộm, chất tạo màu, sáp, chất độn, axit hữu cơ, các chất ức chế mà đã được biết rõ trong ngành công nghiệp cao su.

Chất gắn kết cao su butyl bao gồm ít nhất một cao su butyl làm thành phần A). Thuật ngữ “cao su butyl” như được sử dụng ở đây là để chỉ a co-polymer bao gồm các đơn vị cấu trúc lặp lại có nguồn gốc từ

- ít nhất một, tốt hơn là một isoolefin có từ 4 đến 7 cacbon, và
- ít nhất một, tốt hơn là một dien được liên hợp có từ 4 đến 14 cacbon, và
- hoặc là không có, có một hoặc nhiều monome có thể đồng polyme hóa hơn nữa.

Isoolefin có từ 4 đến 7 cacbon được ưu tiên là isobuten, 2-metyl-1-buten, 3-metyl-1-buten, 2-metyl-2-buten và hỗn hợp của chúng, do đó isobuten được ưu tiên hơn.

Dien được liên hợp có từ 4 đến 14 cacbon được ưu tiên là butadien, isopren, 2,4-dimetylbutadien, piperylin, 3-metyl-1,3-pentadien, 2,4-hexadien, 2-neopentylbutadien, 2-metyl-1,5-hexadien, 2,5-dimetyl-2,4-hexadien, 2-metyl-1,4-pentadien, 2-metyl-1,6-heptadien, xyclopentadien, metylxyclopentadien, 1,3-xyclohexadien, 1-vinyl-1,3-xyclohexadien và hỗn hợp của chúng, do đó isopren, butadien và xyclopentadien được ưu tiên hơn và isopren còn được ưu tiên hơn nữa.

Làm các monome có thể đồng polyme hóa hơn nữa, monome đồng polyme hóa bất kỳ với isoolefin và/hoặc dien được liên hợp đã được biết đến đối với người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này có thể được sử dụng. Các monome có thể đồng

polyme hóa hơn nữa được ưu tiên bao gồm α -metyl styren, p-metyl styren, α -clorostyren, p-clorostyren inden và β - pinen.

Trong một phương án, cao su butyl bao gồm các đơn vị cấu trúc lặp lại có nguồn gốc từ ít nhất một, tốt hơn là một isoolefin có từ 4 đến 7 cacbon với lượng nằm trong từ 92,0 đến 99,5, tốt hơn là 92,0 đến 99,0 và tốt hơn nữa là 97,5 đến 98,5 hoặc 94,0 đến 96,6%mol; tốt hơn là isobuten với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 8,0, tốt hơn là từ 1,0 đến 8,0 và tốt hơn nữa là từ 1,5 đến 2,5 hoặc từ 3,5 đến 0,6mol% ít nhất một, tốt hơn là một dien liên hợp có từ 4 đến 14 cacbon, tốt hơn là isopren.

Trong một phương án khác nữa, cao su butyl bao gồm các đơn vị cấu trúc lặp lại có nguồn gốc từ:

- i) ít nhất một, tốt hơn là một isoolefin có từ 4 đến 7 cacbon; tốt hơn là isobuten,
- ii) ít nhất một, tốt hơn là một dien được liên hợp có từ 4 đến 14 cacbon, tốt hơn là isopren có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 8,0, tốt hơn là từ 1,0 đến 8,0 và tốt hơn nữa là từ 1,5 đến 2,5 hoặc từ 3,5 đến 6,0%mol, và
- iii) các monome có thể đồng polyme hóa hơn nữa với lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 20, tốt hơn là 1 đến 20% theo trọng lượng,

do đó các đơn vị cấu trúc lặp lại có nguồn gốc từ i), ii) và iii) lên đến 100%mol của các đơn vị cấu trúc lặp lại có trong cao su butyl.

Cao su butyl đặc biệt được ưu tiên là các copolyme isobuten và isopren bao gồm 1,5 đến 2,5%mol các đơn vị cấu trúc lặp lại có nguồn gốc từ isopren.

Tốt hơn là, trọng lượng phân tử trung bình của cao su butyl M_w nằm trong khoảng từ 30.000 đến 2.000.000g/mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 50.000 đến 1.000.000g/mol tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 300.000 đến 1.000.000g/mol và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 350.000 đến 600.000g/mol, còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 375.000 đến 550.000g/mol và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 400.000 đến 500.000g/mol. Trừ phi được quy định khác, trọng lượng phân tử thu được bằng cách sử dụng sắc ký thẩm qua gel trong tetrahydrofuran (THF) dung dịch sử dụng các tiêu chuẩn trọng lượng phân tử polystyren.

Làm thành phần C) của chất gắn kết được cung cấp vào trong bước a) của quy trình theo sáng chế môi trường béo bao gồm ít nhất 50% theo trọng lượng của một

hoặc nhiều hydrocacbon béo có nhiệt độ sôi nằm trong khoảng từ 45,0°C đến 80,0°C ở áp suất là 1013hPa được sử dụng. Phát hiện ra rằng, việc sử dụng dung môi có hàm lượng lớn hơn hoặc bao gồm các hợp chất có nhiệt độ sôi lớn hơn 80,0°C ở 1013hPa sẽ gây ra các khó khăn trong việc tách từ cao su sau khi brom hóa. Độ nhớt dung dịch được cung cấp vào bằng cách sử dụng các dung môi này sau đó làm cho dung dịch có độ nhớt lớn hơn đáng kể nên khó xử lý hơn và khó tách trong bước d).

Trong một phương án theo sáng chế, môi trường béo bao gồm ít nhất 80% theo trọng lượng của một hoặc nhiều hydrocacbon béo có nhiệt độ sôi nằm trong khoảng từ 45,0°C đến 80,0°C ở áp suất là 1013hPa, tốt hơn là ít nhất 90% theo trọng lượng, thậm chí tốt hơn nữa là ít nhất 95% theo trọng lượng và thậm chí còn tốt hơn nữa là ít nhất 97% theo trọng lượng. Hydrocacbon béo có nhiệt độ sôi nằm trong khoảng từ 45,0°C đến 80,0°C ở áp suất là 1013hPa bao gồm xyclopentan, 2,2-dimetylbutan, 2,3-dimetylbutan, 2-metylpentan, 3-metylpentan, n-hexan, metylxyclopentan và 2,2-dimetylpentan.

Môi trường béo có thể hoặc còn bao gồm các hợp chất khác mà ít nhất cơ bản là trơ ở các điều kiện brom hóa hoặc không. Chẳng hạn như các hợp chất khác mà ít nhất cơ bản là trơ ở các điều kiện brom hóa bao gồm hydrocacbon béo có nhiệt độ sôi lớn hơn 80,0°C ở áp suất là 1013hPa bao gồm xyclohexan, n-heptan và n-octan và hydrocacbon béo có nhiệt độ sôi thấp hơn 45,0°C ở áp suất là 1013hPa bao gồm propan, butan và pentan axyclic, hơn nữa halohydrocacbon như metyl clorua và hydrocacbon béo được clo hóa khác mà ít nhất cơ bản là trơ ở các điều kiện brom hóa cũng như hydroflocarbon do đó hydroflocarbon ví dụ những hợp chất có công thức: $C_xH_yF_z$ trong đó x là số nguyên từ 1 đến 20, theo cách khác là từ 1 đến tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 3, trong đó y và z là số nguyên và ít nhất một.

Trong một phương án được ưu tiên khác của sáng chế, môi trường béo cơ bản là không có halohydrocacbon.

Trong một phương án khác của sáng chế môi trường béo có hàm lượng hydrocacbon béo mạch vòng nhỏ hơn 25% theo trọng lượng, tốt hơn là nhỏ hơn 20% theo trọng lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,01 đến 20% theo trọng lượng, thậm chí tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 5 đến 20% theo trọng lượng.

Trong một phương án khác của sáng chế môi trường béo có hàm lượng

xyclohexan (nhiệt độ sôi: 80,9°C ở 1013hPa) nhỏ hơn 5% theo trọng lượng, tốt hơn là nhỏ hơn 2,5% theo trọng lượng.

Như được sử dụng ở trên đây và dưới đây, thuật ngữ “cơ bản là không có halohydrocacbon” là để chỉ hàm lượng của halohydrocacbon trong phạm vi môi trường béo chung nhỏ hơn 2% theo trọng lượng, tốt hơn là nhỏ hơn 1% theo trọng lượng, tốt hơn nữa là nhỏ hơn 0,1% theo trọng lượng và thậm chí tốt hơn nữa là không có halohydrocacbon.

Chất gắn kết cao su butyl được sử dụng trong bước a) chứa nước với lượng nằm trong khoảng từ 0 đến 0,9% theo trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0 đến 0,6% theo trọng lượng và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0 đến 0,4% theo trọng lượng. Lượng nước thường dẫn đến từ độ ẩm không khí hoặc các vết nước có mặt trong môi trường béo nhưng có thể, dù là không được ưu tiên, được bổ sung vào chất gắn kết cao su butyl.

Chất gắn kết cao su butyl có thể được tạo ra bằng cách hòa tan cao su butyl trong môi trường béo, hoặc bằng cách thay thế dung môi như được bộc lộ trong patent Hoa Kỳ số 5,021,509. Tuy nhiên/ trong một phương án được ưu tiên, chất gắn kết cao su butyl được sử dụng trong bước a) được tạo ra trong quy trình bao gồm ít nhất các bước:

pre-a1) cung cấp môi trường phản ứng bao gồm:

- môi trường béo bao gồm ít nhất một hoặc nhiều hydrocacbon béo có nhiệt độ sôi nằm trong khoảng từ 45°C đến 80°C ở áp suất là 1013hPa với lượng 50% theo trọng lượng, và
- hỗn hợp monome bao gồm ít nhất một isoolefin có từ 4 đến 7 cacbon, ít nhất một dien được liên hợp có từ 4 đến 14 cacbon và là không có, có một hoặc nhiều monome có thể đồng polyme hóa tiếp.

với tỷ lệ khối lượng của hỗn hợp monome so với môi trường béo nằm trong khoảng từ 35:65 đến 99:1, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 50:50 đến 85:15 và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 61:39 đến 80:20;

pre-a2) polyme hóa hỗn hợp monome trong phạm vi môi trường phản ứng để tạo thành dung dịch cao su butyl bao gồm cao su butyl mà ít nhất cơ bản là hòa tan trong

môi trường bao gồm môi trường béo và monome còn lại của hỗn hợp monome;

pre-a3) tách các monome còn lại của hỗn hợp monome từ dung dịch cao su butyl để tạo thành chất gắn kết cao su butyl, do đó việc tách tốt hơn là được tiến hành bằng cách chưng cất.

Như được sử dụng trên đây, thuật ngữ “cơ bản ít nhất được hòa tan” là để chỉ rằng ít nhất polyme cao su butyl thu được theo bước b) với lượng nằm trong khoảng từ 70% theo trọng lượng, tốt hơn là ít nhất 80% theo trọng lượng, tốt hơn nữa là ít nhất 90% theo trọng lượng và thậm chí tốt hơn nữa là ít nhất 95% theo trọng lượng được hòa tan trong môi trường.

Thuộc trong phạm vi của sáng chế là, thành phần của môi trường béo có thể có thể hơi biến đổi trước và sau khi loại các monome không phản ứng do nhiệt độ sôi khác nhau của các thành phần của nó. Trong bước tùy ý pre-a4) môi trường béo bổ sung của cùng thành phần hoặc các thành phần khác nhau như được sử dụng trong bước pre-a1) có thể được bổ sung vào chất gắn kết cao su butyl thu được trong bước pre-a3) để điều chỉnh nồng độ cao su butyl hoặc thành phần môi trường béo.

Do môi trường béo được sử dụng trong bước pre-a1) được sử dụng làm dung môi trong polyme hóa theo bước pre-a2) cũng như trong brom hóa sau đó của bước b) hiệu quả năng lượng tổng thể và việc sử dụng vật liệu thô của quy trình được cải thiện hơn nữa bằng cách bỏ đi nhu cầu tách cao su butyl từ chất pha loãng đầu tiên hoặc dung môi được sử dụng để polyme hóa, sau đó hòa tan lại nó trong dung môi thứ hai để brom hóa. Do đó, quy trình tích hợp này cho sự cải thiện về năng lượng và hiệu quả sử dụng vật liệu thô và giảm về số bước quy trình như so với các quy trình không tích hợp thông thường để tạo cao su butyl được brom hóa.

Còn phát hiện ra rằng, thành phần đặc hiệu của môi trường béo còn cho phép giảm độ nhớt dung dịch trong quy trình polyme hóa mà thường được tiến hành ở các nhiệt độ thấp.

Trong một phương án theo sáng chế, polyme hóa theo bước pre-a2) và việc đề xuất dung dịch theo bước pre-a1) diễn ra nhờ sử dụng bình phản ứng polyme hóa dung dịch. Bình phản ứng phù hợp là các loại đã biết đối với người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này và bao gồm các bình phản ứng polyme hóa có dòng chảy qua thường đã biết.

Bước pre-a3) của quy trình có thể dùng quá trình chung cất để tách các monome còn lại không phản ứng, tức là các monome isoolefin và các monome multiolefin từ môi trường. Điều này làm giảm bớt sự hình thành các sản phẩm phụ brom hóa không mong muốn từ các monome không phản ứng. Nếu các bước pre-a1) đến pre-a3) được sử dụng để tạo ra chất gắn kết cao su butyl để được sử dụng trong bước a) và chung cất được sử dụng để thực hiện bước pre-a3) isoolefin có từ 4 đến 7 cacbon và các dien được liên hợp có từ 4 đến 14 cacbon và các monome tùy ý có thể đồng polyme hóa hơn nữa được sử dụng được giới hạn ở các hợp chất có nhiệt độ sôi thấp hơn $80,0^{\circ}\text{C}$ ở áp suất là 1013hPa, tốt hơn là thấp hơn $60,0^{\circ}\text{C}$ ở áp suất là 1013hPa, tốt hơn nữa là thấp hơn $45,0^{\circ}\text{C}$ ở áp suất là 1013hPa và thậm chí tốt hơn nữa là thấp hơn $40,0^{\circ}\text{C}$ ở áp suất là 1013hPa.

Rõ ràng rằng, nhiệt độ sôi của các monome có thể lớn hơn $45,0^{\circ}\text{C}$ ở áp suất là 1013hPa, nếu môi trường béo bao gồm hydrocacbon béo có nhiệt độ sôi lớn hơn nhiệt độ sôi của thành phần có nhiệt độ sôi cao nhất của hỗn hợp monome nhưng vẫn còn thấp hơn $80,0^{\circ}\text{C}$ ở áp suất là 1013hPa.

Tỷ lệ đặc hiệu của các monome cần thiết trong bước pre-a1) để thu được cao su butyl theo phần mô tả được đưa ra trong các phương án cụ thể của bước a), cụ thể là khi xét đến Mw và monome việc kết hợp phụ thuộc vào một vài yếu tố như nhiệt độ và chất khơi mào được sử dụng trong bước pre-a1), chế phẩm dung môi chính xác và độ nhớt mà được nêu tên chính xác một vài là đã biết rõ đối với người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này. Tuy nhiên, cách tốt nhất để thu được cao su butyl mong muốn có thể dễ dàng được xác định bởi các thực nghiệm rất thông thường.

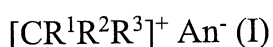
Polyme hóa trong bước pre-a2) được bắt đầu bởi ít nhất một chất khơi mào polyme hóa, mà ví dụ được chọn từ nhóm bao gồm các chất khơi mào cation, do đó thuật ngữ chất khơi mào cation là để chỉ và bao gồm các chất khơi mào có khả năng bắt đầu polyme hóa cation.

Các chất khơi mào cation phù hợp là các chất khơi mào tạo ra proton, carbocation hoặc cation silyl có khả năng bắt đầu polyme hóa cation.

Các chất khơi mào cation này bao gồm nhưng không chỉ giới hạn ở các sản phẩm phản ứng của:

- ít nhất một axit Lewis như nhôm trihalogenua như nhôm trichlorua, titan halogenua như titan tetrachlorua, thiếc halogenua như thiếc tetrachlorua, Bo halogenua như Bo triflorua và Bo trichlorua, antimon halogenua như antimon pentachlorua hoặc antimon pentaflorua hoặc ít nhất một hợp chất hữu cơ-kim loại như dialkyl nhôm halogenua như diethyl nhôm clorua, alkyl nhôm dihalogenua như ethyl nhôm diclorua hoặc hỗn hợp của axit Lew được đề cập trên đây và/hoặc các hợp chất hữu cơ-kim loại và
- ít nhất một nguồn proton như nước, rượu như rượu béo có từ 1 đến 12 cacbon như metanol, etanol hoặc isopropanol, phenol, axit carboxylic, axit sulfonic, thiol hoặc axit vô cơ như dihydrosulfit, hydro clorua, hydro bromua hoặc axit sulfuric

hợp chất carbocation có công thức (I)

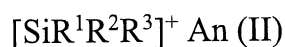


trong đó R^1 , R^2 và R^3 độc lập là hydro, C_1 - C_{20} -alkyl hoặc C_5 - C_{20} -aryl với điều kiện là là một hoặc không trong số R^1 , R^2 và R^3 là hydro và

An^- là để chỉ một monoanion hoặc đương lượng 1/p của anion hóa trị p

hoặc

hợp chất silyl có công thức (II)



trong đó R^1 , R^2 và R^3 và An^- có cùng nghĩa như được nêu trên đây đối với công thức (I)

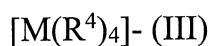
- hoặc hỗn hợp của các hợp chất được đề cập trên đây và các sản phẩm phản ứng

Tỷ lệ mol được ưu tiên của axit Lewis hoặc các hợp chất hữu cơ-kim loại và các nguồn proton nằm trong khoảng từ 1:0,0001 đến 1:5, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1:0,5 đến 1:3 và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1:0,5 đến 1:2.

Trong công thức (I) và (II) R^1 , R^2 và R^3 tốt hơn là độc lập được chọn từ nhóm bao gồm phenyl, tolyl, xylyl và biphenyl, metyl, ethyl, n-propyl, n-butyl, n-pentyl, n-

hexyl, xyclohexyl, n-octyl, n- nonyl, n-dexyl, n-dodexyl, 3-metylpentyl và 3,5,5-trimetylhexyl.

Trong công thức (I) và (II) An^- tốt hơn là để chỉ anion có công thức (III)



trong đó:

M là Bo, nhôm, Gali hoặc Indi ở trong trạng thái oxy hóa +3 và R^4 là độc lập, tốt hơn nữa là đồng dạng, được chọn từ nhóm bao gồm hydrua, dialkylamido, halogenua như clorua, C_1 - C_{20} -alkyl hoặc C_5 - C_{20} -aryl, C_1 - C_{20} -haloalkyl hoặc C_5 - C_{20} -haloaryl.

Các chất khơi mào cation được ưu tiên là

- các sản phẩm phản ứng của
- ít nhất một axit Lewis như nhôm trihalogenua như nhôm triclơua, titan halogenua như titan tetraclorea, thiếc halogenua như thiếc tetraclorea, Bo halogenua như Bo triflorua và Bo triclơua, antimon halogenua như antimon pentaclorea hoặc antimon pentaflorua hoặc ít nhất một hợp chất hữu cơ-kim loại như dialkyl nhôm halogenua như dietyl nhôm clorua, alkyl nhôm dihalogenua như etyl nhôm diclorea hoặc hỗn hợp của axit Lew được đề cập trên đây và/hoặc các hợp chất hữu cơ-kim loại và
- ít nhất một nguồn proton như nước, rượu như rượu béo có từ 1 đến 12 cacbon như metanol, etanol và isopropanol, phenol, axit carboxylic, axit sulfonic, thiol hoặc axit vô cơ như dihydrosulfit, hydro clorua, hydro bromua hoặc axit sulfuric làm chất khơi mào cation và

Các chất khơi mào cation được ưu tiên hơn là các sản phẩm phản ứng của dietyl nhôm clorua hoặc etyl nhôm diclorea hoặc hỗn hợp của chúng với ít nhất một nguồn proton như nước, rượu như rượu béo có từ 1 đến 12 cacbon như metanol, etanol và isopropanol, phenol, axit carboxylic, thiol hoặc axit vô cơ như dihydrosulfit, hydro clorua, hydro bromua hoặc axit sulfuric được sử dụng, do đó nước và hydroclorit được ưu tiên hơn nữa và nước là đặc biệt được ưu tiên.

Tỷ lệ mol được ưu tiên của dietyl nhôm clorua hoặc etyl nhôm diclorea hoặc hỗn hợp của chúng với các nguồn proton này hoặc tốt hơn là hydro clorua và nước và

tốt hơn nữa là nước nằm trong khoảng từ 1:0,01 đến 1:3, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1:0,5 đến 1:2.

Các chất khơi mào cation được đặc biệt ưu tiên là các sản phẩm phản ứng của hỗn hợp dietyl nhôm clorua và etyl nhôm diclorua, cụ thể là hỗn hợp theo tỷ lệ 1:1mol mà còn được gọi là etyl nhôm sesquiclorua với hydro clorua hoặc nước, tốt hơn là nước, do đó lượng của nước hoặc hydro clorua so với nhôm nằm trong khoảng từ 50 đến 200%mol.

Các chất khơi mào polyme hóa bao gồm dietyl nhôm clorua và etyl nhôm diclorua thường và tốt hơn là được sử dụng làm dung dịch 0,5-10% theo trọng lượng trong hexan với lượng từ 0,0001 đến 20% theo trọng lượng, tốt hơn nữa là 0,01 đến 10% theo trọng lượng và thậm chí tốt hơn nữa là 0,05 đến 5% theo trọng lượng của môi trường phản ứng được sử dụng trong bước pre-a2).

Nhìn chung, các chất khơi mào polyme hóa tốt hơn là được sử dụng với lượng từ 0,0001 đến 20% theo trọng lượng, tốt hơn nữa là 0,01 đến 10% theo trọng lượng và thậm chí tốt hơn nữa là 0,02 đến 5% theo trọng lượng của môi trường phản ứng được sử dụng trong bước pre-a2).

Trong một phương án, nhiệt độ quy trình của bước pre-a2) nằm trong khoảng từ -100°C đến -40°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ -95°C đến -60°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ -80°C đến -60°C.

Mặc dù nhiệt độ lớn hơn là mong muốn, trong đó việc sử dụng năng lượng để làm lạnh và bơm (do độ nhớt thấp ở nhiệt độ lớn hơn) là giảm, điều này nhìn chung là dẫn đến hạ thấp trọng lượng phân tử các polyme mà không như mong muốn về thương mại. Tuy nhiên, do sử dụng tỷ lệ monome so với môi trường béo cao trong theo sáng chế, có thể thu được trọng lượng phân tử giảm nhưng vẫn còn chấp nhận được với nhiệt độ lớn hơn.

Do đó, trong một phương án khác, nhiệt độ nằm trong khoảng từ -50°C đến thấp hơn -75°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ -55°C đến -72°C, tốt hơn nữa là từ -59°C đến -70°C, còn tốt hơn nữa là từ -61°C đến -69°C, được sử dụng trong khi vẫn còn thu được trọng lượng phân tử mong muốn của cao su butyl.

Độ nhớt của dung dịch cao su butyl thu được trong bước pre-a2) ở nhiệt độ

được sử dụng để polyme hóa tốt hơn là nhỏ hơn 2000 cP, tốt hơn là ít hơn 1500 cP, tốt hơn nữa là ít hơn 1000 cP. Khoảng giá trị được ưu tiên nhất của độ nhớt là nằm trong khoảng từ 500 đến 1000 cP. Tất cả các độ nhớt đưa ra là để chỉ độ nhớt cắt zero ngoại suy. Độ nhớt cắt zero được ngoại suy từ các số đo ở nhiệt độ đưa ra có sử dụng nhớt kế Haake Rheostress RS 150 hoặc lưu biến kế quay có dạng nón-tấm phẳng đối với các mẫu rất nhớt. Việc ngoại suy được tiến hành bằng cách lấy đa thức bậc 2 khớp nhất để phản ánh ứng suất cắt đối lại đồ thị tốc độ cắt thu được từ các số đo. Phần tuyến tính của đa thức phản ánh độ dốc ở tốc độ cắt bằng zero và do đó là độ nhớt cắt zero.

Hàm lượng chất rắn của dung dịch cao su butyl thu được trong bước pre-a2) tốt hơn là nằm trong khoảng từ 3 đến 25%, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 10 đến 20%, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 12 đến 18%, còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 14 đến 18%, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 14,5 đến 18%, vẫn còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 15 đến 18%, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 16 đến 18% theo trọng lượng. Như được mô tả trên đây, hàm lượng chất rắn lớn hơn được ưu tiên, nhưng đòi hỏi tăng độ nhớt dung dịch. Tỷ lệ monome so với môi trường béo lớn hơn được sử dụng trong quy trình này cho phép hàm lượng chất rắn lớn hơn để đạt được so với trước đây và cũng có lợi cho phép sử dụng môi trường béo đối với cả polyme hóa và brom hóa.

Như được sử dụng ở đây thuật ngữ “hàm lượng chất rắn” là để chỉ phần trăm theo trọng lượng polyme thu được theo bước pre-a2) tức là trong polyme hóa và có mặt trong dung dịch cao su.

Trong bước pre-a3), monome còn lại không phản ứng được loại khỏi dung dịch sau polyme hóa. Điều này tốt hơn là được thực hiện bằng cách sử dụng quy trình chưng cất. Các quy trình chưng cất để tách các chất lỏng có các nhiệt độ sôi khác nhau là đã biết rõ trong ngành và được mô tả trong, ví dụ ấn phẩm: *Encyclopedia of Chemical Technology*, Kirk Othmer, 4th Edition, pp. 8-311.

Mức độ tách phụ thuộc rất nhiều vào số lượng khay được sử dụng trong cột. Mức monome còn lại trong dung dịch chấp nhận được và được ưu tiên sau việc tách là nhỏ hơn 20 phần triệu theo trọng lượng. Khoảng 40 khay được phát hiện ra là đủ đạt được mức độ tách này. Việc tách môi trường béo từ các monome là không quan trọng và hàm lượng các thành phần của môi trường béo, ví dụ, lên đến 10% theo trọng lượng

là chấp nhận được trong dòng trên cùng từ quy trình chưng cất. Trong một phương án được ưu tiên hàm lượngs của các thành phần của môi trường béo trong dòng trên cùng từ quy trình chưng cất là nhỏ hơn 5% theo trọng lượng, tốt hơn nữa là nhỏ hơn 2% theo trọng lượng, thậm chí tốt hơn nữa là nhỏ hơn 1% theo trọng lượng.

Trong một phương án, các monome được loại trong bước pre-a3) được quay vòng vào bước pre-a1), tốt hơn là sau khi tinh chế. Việc tinh chế các monome có thể được tiến hành bằng cách cho chúng đi qua các cột hấp phụ chứa các sàng phân tử phù hợp hoặc vật liệu hấp phụ chứa alumina, để giảm thiểu giao thoa với phản ứng polyme hóa, tổng nồng độ của nước và các chất nền như rượu và các hợp chất hữu cơ chứa oxy khác mà tác động như chất độc đến phản ứng tốt hơn giảm đến ít hơn 50 phần triệu, tốt hơn là ít hơn 10 phần triệu dựa trên trọng lượng. Tỷ phần của các monome mà là khả thi để quay vòng phụ thuộc vào mức độ chuyển hóa thu được trong quá trình polyme hóa. Ví dụ, lấy tỷ lệ của monome so với môi trường béo là 66:34, nếu các mức chất rắn trong dung dịch cao su được tạo ra là 10%, khi đó 85% của các monome là khả thi để được quay vòng trong dòng quay vòng. Nếu các mức chất rắn tăng đến 18%, khi đó 73% của các monome là khả thi để quay vòng.

Trong một phương án được ưu tiên, polyme hóa theo bước pre-a2) được tiến hành liên tục.

Trong một phương án được ưu tiên, việc điều chế chất gắn kết cao su butyl theo các bước pre-a1) đến pre-a3) được tiến hành một cách liên tục.

Trong bước b) theo sáng chế, cao su butyl hoặc cao su butyl có trong chất gắn kết cao su butyl được cung cấp vào trong bước a) được brom hóa với brom nguyên tố với sự có mặt của tác nhân oxy hóa trong nước được bổ sung. Brom (Br_2) phản ứng với polyme cao su butyl để tạo thành cao su butyl được brom hóa và hydro bromua mà khi đó bởi tác nhân oxy hóa trong nước được bổ sung được oxy hóa lại thành brom nguyên tố mà có thể brom hóa tiếp cao su butyl lại tạo ra hydro bromua. Chu trình brom hóa-oxy hóa lại này lý tưởng được lặp lại cho đến khi tất cả brom đã có được kết hợp vào polyme. Các quy trình là đã biết trong ngành, tuy nhiên, chỉ cho phép sử dụng các nguồn brom ở tối đa là 84% như được mô tả trên đây.

Brom nguyên tố cần thiết để bắt đầu brom hóa có thể hoặc là

- được bổ sung vào chất gắn kết cao su butyl là trong chất nền hoặc làm dung

dịch brom nguyên tố, tốt hơn là làm dung dịch trong môi trường béo, tốt hơn nữa là trong chất nền hoặc

- là được tạo bổ sung hoặc theo cách khác được tạo thành bằng phản ứng của hydro bromua hoặc bromua kim loại hoặc hỗn hợp của hydro bromua hoặc bromua kim loại làm tiền chất brom với tác nhân oxy hóa trong nước tại chỗ.

Bromua kim loại được ưu tiên là bromua kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ hoặc kẽm do đó natri, kali và kẽm bromua được ưu tiên hơn và natri bromua còn được ưu tiên hơn nữa.

Trong đó việc dùng brom của dung dịch trong nước của hydro bromua hoặc bromua kim loại hoặc hỗn hợp của hydro bromua hoặc bromua kim loại được ưu tiên.

Được ưu tiên hơn nữa là việc dùng dung dịch trong nước đậm đặc hoặc thậm chí là bão hòa của bromua kim loại và hỗn hợp đồng sôi của hydro bromua và nước bao gồm hydro bromua với lượng 48% theo trọng lượng.

Trong một phương án được ưu tiên, brom nguyên tố và tác nhân oxy hóa trong nước được bổ sung vào chất gắn kết cao su butyl.

Tác nhân oxy hóa trong nước có thể được bổ sung vào chất gắn kết cao su butyl trước khi, đồng thời hoặc kế tiếp với việc bổ sung brom nguyên tố hoặc tiền chất brom.

Trong một phương án được ưu tiên, tác nhân oxy hóa trong nước được bổ sung trước brom nguyên tố hoặc tiền chất brom, tốt hơn là brom để cho phép phân tán nó trong toàn bộ môi trường phản ứng. Các tác nhân oxy hóa trong nước mà được phát hiện ra là phù hợp đối với các mục đích theo sáng chế là các dung dịch trong nước của peroxit hòa tan trong nước mà có khả năng để oxy hóa hydro bromua hoặc các ion bromua thành brom nguyên tố. Peroxit hòa tan trong nước được ưu tiên được lấy làm ví dụ bởi các chất nền sau: hydro peroxit và các hợp chất tạo ra hydro peroxit, như peraxit, peroxit kim loại kiềm và sản phẩm cộng của hydro peroxit và muối kim loại kiềm như natri percacbonat, do đó dung dịch trong nước của hydro peroxit được ưu tiên hơn nữa.

Dung dịch trong nước được ưu tiên của hydro peroxit là các dung dịch bao gồm

hydro peroxit với lượng nằm trong khoảng từ 25 đến 60% theo trọng lượng, tốt hơn là từ 28 đến 38% theo trọng lượng, tốt hơn nữa là từ 32 đến 37% theo trọng lượng, thậm chí tốt hơn nữa là từ 34 đến 36% theo trọng lượng.

Phát hiện ra rằng, việc hạ thấp hàm lượng nước trong chất gắn kết, tốt hơn là sử dụng brom và tiến hành oxy hóa với hydro peroxit.

Tỷ lệ khối lượng của peroxit hòa tan trong nước, cụ thể là hydro peroxit, so với nước trong phạm vi hỗn hợp phản ứng được tạo thành bằng cách bổ sung tác nhân oxy hóa trong nước vào chất gắn kết cao su butyl do đó tốt hơn là bắt đầu lớn hơn 0,05, tốt hơn nữa là lớn hơn 0,12, tốt hơn nữa là lớn hơn 0,14. Rõ ràng rằng tỷ lệ khối lượng của peroxit hòa tan trong nước, cụ thể là hydro peroxit, so với nước trong phạm vi hỗn hợp phản ứng giảm với việc xử lý tiêu thụ tác nhân oxy hóa.

Trong một phương án khác, lượng nguyên tử brom được sử dụng ở dạng brom nguyên tố hoặc tiền chất brom hoặc brom và tiền chất brom, tốt hơn là chỉ brom nguyên tố có mặt với lượng từ 0,2 đến 1,2 lượng mol của liên kết đôi có trong cao su butyl, tốt hơn là từ 0,3 đến 1,0, tốt hơn nữa là từ 0,6 đến 1,0 lượng mol.

Các tác nhân oxy hóa trong nước có thể là được sử dụng kết hợp với chất hoạt động bề mặt hoặc không. Trong một phương án được ưu tiên, không có chất hoạt động bề mặt được bổ sung.

Chất hoạt động bề mặt phù hợp, nếu được sử dụng, ví dụ là C₆-C₂₄-alkyl- hoặc muối của axit C₆-C₁₄-aryl-sulfonic, rượu béo và rượu béo được etoxyl hóa và các hợp chất tương tự.

Lượng tác nhân oxy hóa được sử dụng theo sáng chế phụ thuộc vào lượng và dạng nguồn brom được sử dụng.

Ví dụ, tác nhân oxy hóa trong nước được tính trên hydro peroxit trên mol brom nguyên tố với lượng nằm trong khoảng từ 0,6 đến 5 mol có thể được sử dụng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,8 đến 3 mol và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,8 đến 1,2 mol và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1,0 đến 1,2 mol.

Nếu hydro bromua hoặc bromua kim loại làm tiền chất brom được sử dụng, tác nhân oxy hóa trong nước được tính trên hydro peroxit trên mol bromua có trong tiền chất với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 5 mol có thể được sử dụng, tốt hơn là nằm

trong khoảng từ 1,5 đến 3mol và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1,5 đến 2,4mol và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1,8 đến 2,1mol.

Quy trình brom hóa có thể được vận hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 0°C đến 90°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 20°C đến 80°C và thậm chí tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 40 đến 70°C và thời gian phản ứng có thể, ví dụ, nằm trong khoảng từ 1 phút đến 24 giờ, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 phút đến 1 giờ, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 10 đến 30 phút. Áp suất trong bình phản ứng brom hóa có thể nằm trong khoảng từ 0,08 đến 1 mPa.

Tất nhiên, việc khuấy hỗ trợ để trộn các chất phản ứng. Trong một phương án, năng lượng cơ học vào là 0,5 W/l của môi trường phản ứng (tức là chất gắn kết cao su butyl, tác nhân oxy hóa trong nước được bổ sung và brom hoặc tiền chất brom) hoặc cao hơn, tốt hơn là 0,7 W/l hoặc cao hơn.

Việc khuấy tốt hơn là có hiệu quả nhờ các thiết bị khuấy và thiết bị trộn đã biết đối với người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này.

Năng lượng cơ học vào của thiết bị khuấy và thiết bị trộn có thể ví dụ được xác định bằng cách đo việc tiêu thụ năng lượng điện ở tốc độ quay nào đó trong môi trường phản ứng và trong không khí rồi lấy sự khác biệt.

Trong một phương án được ưu tiên brom hóa theo bước b) được tiến hành liên tục, ví dụ, sử dụng bình phản ứng halogen hóa có dòng chảy qua thường đã biết.

Trong một phương án được ưu tiên khác nữa, quy trình theo bước b) và c) được tiến hành liên tục.

Trong một phương án được ưu tiên khác nữa, quy trình theo các bước b), c) và d) được tiến hành liên tục.

Lượng brom hóa trong quá trình này có thể dễ dàng được kiểm soát sao cho polyme thành phẩm có các lượng được ưu tiên của brom được mô tả trên đây.

Trong bước c) giá trị độ pH của pha trong nước trong phạm vi hỗn hợp dị pha thu được theo bước b) được điều chỉnh đến từ 6 đến 13, tốt hơn là từ 8 đến 12, tốt hơn nữa là từ 8 đến 11 và thậm chí tốt hơn nữa là từ 9 đến 10 bằng cách sử dụng bazơ.

Trong toàn bộ bản mô tả này, việc áp dụng thuật ngữ giá trị độ pH là để chỉ giá trị độ pH được đo ở 25°C.

Hỗn hợp dị pha ít nhất bao gồm chất gắn kết bao gồm môi trường béo và cao su butyl được brom hóa và pha trong nước thu được trong bước b) thường có tính axit do sự tạo thành hydro bromua trong quá trình brom hóa. Việc điều chỉnh độ pH trung hòa hydro bromua, brom và hydro peroxit còn lại và như thấy ở đây, cụ thể là ngăn ngừa việc phân hủy sau halogen hóa của cao su butyl được brom hóa, mà có ảnh hưởng bất lợi đến màu, độ nhớt Mooney và trọng lượng phân tử, đối với các giá trị độ pH nằm trong khoảng từ 8 đến 12, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 8 đến 11 và thậm chí tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 9 đến 10.

Việc điều chỉnh thường được thực hiện với các bazơ như dung dịch nước hoặc huyền phù đặc của hydroxit hoặc cacbonat kim loại kiềm hoặc kiềm thổ, tốt hơn là với dung dịch trong nước của hydroxit kim loại kiềm như natri và kali hydroxit, do đó natri hydroxit được ưu tiên.

Nếu bước d3) được áp dụng, chất gắn kết bao gồm môi trường béo và cao su butyl được brom hóa được rửa đi bằng hỗn hợp trong nước, tốt hơn là dung dịch trong nước của bazơ. Giá trị độ pH của pha trong nước có thể, ví dụ, nằm trong khoảng từ 8 đến 14, tốt hơn là từ 10 đến 14, tốt hơn nữa là từ 12 đến 14 và thậm chí tốt hơn nữa là từ 12 đến 13,5.

Trong toàn bộ bản mô tả này, việc áp dụng thuật ngữ giá trị độ pH là để chỉ giá trị độ pH được đo ở 25°C.

Các bazơ phù hợp bao gồm các bazơ vô cơ và hữu cơ, do đó các bazơ vô cơ như kim loại cacbonat và hydroxit được ưu tiên. Hydroxit kim loại kiềm hoặc kim loại kiềm thổ hoặc cacbonat là đặc biệt được ưu tiên. Hầu hết được ưu tiên là dung dịch trong nước của natri hydroxit.

Trong các bước d1) hoặc d2), chất gắn kết bao gồm môi trường béo và cao su butyl được brom hóa được tách từ pha trong nước. Việc này có thể được thực hiện trong thiết bị tách bất kỳ đã biết đối với người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này. Trong một phương án, việc tách diễn ra liên tục trong thiết bị tách bao gồm phần lắng đọng do đó việc tách tốt hơn là được hỗ trợ bởi các phương tiện của thiết bị kết tụ. Các ví dụ phù hợp về thiết bị kết tụ bao gồm vật liệu đệm được tạo cấu trúc hoặc không được tạo cấu trúc. Vật liệu đệm được tạo cấu trúc là, ví dụ, tấm phẳng, cánh phẳng, cánh dạng mác và cánh với các lỗ theo phương thẳng đứng. Cánh hoặc tấm có thể được định vị vuông góc hoặc song song với hướng dòng chảy chính hoặc

với độ dốc. Vật liệu đệm không được tạo cấu trúc là, ví dụ, mạng dây, vật liệu đệm được làm từ các vòng, các dạng hình cầu, các dạng hình trụ, các dạng hình học không theo quy luật và đập nước như các tấm phân phối mà có các lỗ hoặc đường rạch, các tấm thẳng đứng phủ một phần của đường chảy chính. Vật liệu đệm có thể được làm từ vật liệu khả thi kỹ thuật bất kỳ như, ví dụ, kim loại, thủy tinh, gốm, kim loại được phủ, kim loại được làm thẳng và vật liệu polyme như ví dụ PTFE, ETFE, polyetylen (PE), polyeteeteketone (PEEK), Polypropylen (PP), polyamit (PA) và polyvinylidenflorua (PVDF).

Trong bước tùy ý nhưng được ưu tiên e) thành phần dễ bay hơi có nhiệt độ sôi thấp hơn 250°C ở 1013hPa được loại khỏi cao su butyl được brom hóa để thu được cao su butyl được brom hóa ở dạng rắn, do đó hàm lượng còn lại của thành phần dễ bay hơi này tốt hơn là thấp hơn 2000ppm tốt hơn nữa là thấp hơn 1000ppm và thậm chí tốt hơn nữa là thấp hơn 500ppm.

Trong một phương án, điều này có thể diễn ra bởi sự tách loại ra của hơi nước hoặc kết tủa, ví dụ, khi sử dụng rượu thấp như isopropanol, tiếp theo là làm khô. Trong một phương án được ưu tiên khác của bước e) được tiến hành như được bộc lộ trong công bố đơn sáng chế quốc tế số WO2010/031823 bằng cách các phương tiện của máy ép đùn, tốt hơn là máy ép đùn hai trục ren. Giữa các bước d) và e) bước rửa tiêu chuẩn có thể được áp dụng.

Cao su được brom hóa có thể được lưu hóa trong bước khác nữa. Việc lưu hóa của cao su được brom hóa là đã được biết rõ trong ngành.

Hệ lưu hóa phù hợp để sử dụng với sản phẩm theo sáng chế là các hệ đã biết trong ngành để sử dụng với cao su butyl được brom hóa và thường bao gồm hệ lưu hóa thông thường như hệ lưu hóa lưu huỳnh, nhựa và peroxit.

Cao su được brom hóa và cao su brom hóa được lưu hóa thu được bằng cách sử dụng quy trình theo sáng chế có thể được sử dụng làm lớp lót ở bên trong lớp xe, ta lông lớp xe, các thành bên, chất dính, pha trộn với các chất đàn hồi, đồ đi ở chân, các màng lưu giữ, vải bảo vệ, nút đẩy được phủ, vật liệu lót, và lớp phủ ngăn hoặc được sử dụng trong quy trình tạo ra chúng. Chất gắn kết cao su được brom hóa (chất gắn kết) và cao su được brom hóa có thể còn được sử dụng để tạo ra ionome và hỗn hợp nano polyme bao gồm chất độn và ionome.

Cao su butyl được brom hóa thu được theo sáng chế ở dạng riêng biệt hoặc là chất gắn kết thu được trong bước d) thể hiện hàm lượng các liên kết đôi exo rất cao với brom ở vị trí allyl mà tạo thuận tiện liên kết ngang trong các ứng dụng thương mại.

Việc dùng chung nguyên tử brom nằm ở vị trí allyl vào các liên kết đôi exo như được đo bởi $^1\text{H-NMR}$ thường vượt quá 40% hoặc thậm chí 50% theo tổng hàm lượng brom của cao su butyl được brom hóa như được đo bởi XRF.

Tham chiếu đến Fig.1, bình phản ứng polyme hóa dung dịch 40 được đề xuất với việc nạp các monome M, bao gồm isopren và isobutylen, và nạp môi trường béo S nhờ thiết bị trao đổi nhiệt lựa chọn 10, tốt hơn là thiết bị trao đổi nhiệt thu hồi, và thiết bị làm mát nạp 20. Các monome có thể là được trộn trước với môi trường béo hoặc được trộn trong phạm vi bình phản ứng polyme hóa 40. Dung dịch chất khơi mào, bao gồm hệ hoạt hóa chất khơi mào carbocation hoặc có dạng được sử dụng để polyme hóa cao su butyl được trộn trước với môi trường béo S trong cơ cấu tạo ra chất khơi mào 30 và còn được đưa vào bình phản ứng 40. Sau đó để cho polyme hóa dung dịch xuất hiện trong phạm vi bình phản ứng polyme hóa 40. Bình phản ứng polyme hóa dung dịch 40 có dạng phù hợp để sử dụng trong quy trình tích hợp theo sáng chế, theo với việc kiểm soát quy trình và các thông số vận hành của các bình phản ứng này, được mô tả, ví dụ, trong đơn yêu cầu cấp patent châu Âu số EP 0 053 585 A. Việc chuyển hóa được cho phép để diễn ra đến phạm vi mong muốn và sau đó, bổ sung tác nhân dừng phản ứng Q, ví dụ nước hoặc rượu như metanol và được trộn vào dòng xả bình phản ứng bao gồm môi trường béo S, các monome không phản ứng M và cao su butyl IIR trong thiết bị trộn 50. Dung dịch polyme tạo thành bao gồm các monome không phản ứng M tức là isopren và isobutylen, môi trường béo S và cao su butyl IIR được cho qua thiết bị trao đổi nhiệt thu hồi 10, ở đó nó được làm ấm bằng các phần nạp vào bình phản ứng, trong khi đồng thời giúp làm mát các phần nạp này trước khi chúng đi vào thiết bị làm mát các phần nạp cuối 20. Dung dịch polyme được làm ấm khi đó được đưa vào cột chưng cất 60 để việc loại đi các monome không phản ứng. Một khi các monome không phản ứng được tách làm dòng quay vòng MR, chúng đi ra từ đỉnh của cột 60 và chất gắn kết cao su butyl được tách (S, HR) đi ra từ đáy của cột 60 vào dung dịch bình phản ứng brom hóa 70. Môi trường béo bổ sung S có thể được cung cấp vào bình phản ứng brom hóa 70 để cung cấp các điều kiện mong muốn cho quá trình brom hóa. Việc nạp brom hoặc tiền chất brom B và tác nhân oxy hóa OX cũng

được đề xuất vào bình phản ứng brom hóa 70. Cao su bromobutyl (BIIR) rời khỏi bình phản ứng làm chất gắn kết cao su được brom hóa (chất gắn kết) (S, BIIR) và khi đó kết thúc có sử dụng thiết bị hoàn thiện 80, như thường đã được biết, tốt hơn là máy ép đùn. Môi trường béo được loại trong quá trình bước hoàn thiện được gửi làm dòng quay vòng SR để gom dung môi 110 trước khi đưa vào phần tinh chế dung môi 120. Môi trường béo bổ sung SF có thể được bổ sung trước khi tinh chế 120 hoặc sau đó, nếu môi trường đã được tinh chế sơ bộ. Môi trường béo chung được tinh chế được quay vòng trở lại thiết bị trao đổi nhiệt thu hồi 10 và thiết bị làm mát nạp cuối 20 để sử dụng lại trong quy trình. Các monome không phản ứng được tách từ dung dịch polyme trong cột chưng cất 60 được gửi làm dòng quay vòng M_R vào cơ cấu gom monome 90 và sau đó tinh chế trong phần tinh chế monome 100 trước khi được quay vòng trở lại thiết bị trao đổi nhiệt thu hồi 10 và thiết bị làm mát nạp 20. Các monome được làm mới bổ sung M_F có thể được bổ sung là trước khi tinh chế monome 100 hoặc sau đó, nếu các monome đã được tinh chế sơ bộ. Phần mô tả quy trình được đưa ra trên đây chỉ là ví dụ và có thể được áp dụng cho tất cả các thành phần môi trường béo chung cũng như cho tất cả các monome và các thành phần sản phẩm được đề cập ở đây.

Thuộc trong phạm vi của sáng chế có thành phần của môi trường béo có thể hơi biến đổi trước và sau khi loại các monome không phản ứng do nhiệt độ sôi khác nhau của các thành phần của nó.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1 - Polyme hóa và Chưng cất

Bình phản ứng có tổng dung tích 4 lít được hoạt động theo cách liên tục. Nạp vào bình phản ứng 6,438kg/h isobuten, 0,150kg/h isopren và 5,382kg/h môi trường béo bao gồm

- 2,0% theo trọng lượng butan và pentan có nhiệt độ sôi thấp hơn 45°C ở áp suất là 1013hPa,
- 97,5% theo trọng lượng pentan và hexan có nhiệt độ sôi nằm trong khoảng từ 45°C đến 80°C ở áp suất là 1013hPa,
- 0,5% theo trọng lượng hexan, heptan và octan có nhiệt độ sôi cao hơn 80°C ở áp suất là 1013hPa,

do đó môi trường béo bao gồm ít hơn 20% theo trọng lượng hợp chất béo mạch vòng dẫn đến tỷ lệ khối lượng monome/môi trường béo là 55:45.

Làm chất khơi mào, 1,5% theo trọng lượng hỗn hợp theo tỷ lệ 1:1mol của dietyl nhôm clorua và dung dịch etyl nhôm diclorua trong n-hexan được hoạt hóa với 100mol% nước dựa trên hàm lượng nhôm được sử dụng với lượng 35g/giờ.

Nhiệt độ phản ứng được sử dụng là -65°C và tạo ra dung dịch có hàm lượng chất rắn nằm trong khoảng từ 14 đến 15% theo trọng lượng. Vật liệu này có trọng lượng phân tử trung bình là khoảng 420kg/mol và hàm lượng isopren là khoảng 1,8%mol. Nạp dung dịch từ bình phản ứng vào cột chưng cất với 40 khay và tiến hành tách các monome từ dung dịch cao su. Gia nhiệt sơ bộ cho dung dịch đến 42°C và sử dụng nồi đun lại ở đáy của cột để duy trì nhiệt độ đáy là 113°C . Thiết bị ngưng hồi lưu được sử dụng để quay vòng một phần dòng trên cùng vào đỉnh của cột duy trì nhiệt độ ở đó là 36°C . Việc tách đạt được trong cột để lại ít hơn 10ppm monome isopren còn lại trong dung dịch cao su được tách và 1,2% môi trường béo trong dòng monome trên cùng. Tinh chế monome được tách, sau đó đưa lại vào bình phản ứng polyme hóa dung dịch. Do đó thu được chất gắn kết cao su butyl chứa cao su butyl trong môi trường béo với lượng 18% theo trọng lượng. Hàm lượng nước của chất gắn kết cao su butyl là thấp hơn 0,1% theo trọng lượng.

Ví dụ 2 - halogen hóa với brom nguyên tố

Chất gắn kết cao su butyl của Ví dụ 1 được halogen hóa có sử dụng thiết bị brom hóa dạng bể quy mô phòng thí nghiệm. Dung dịch hydro peroxit trong nước 35% theo trọng lượng (ở tỷ lệ mol là 1,1:1 với brom cần được bổ sung) được đưa vào dung dịch này và khuấy hỗn hợp tạo thành ở 45°C đến 2 phút trước khi bổ sung brom nguyên tố. Lượng brom được bổ sung là 21,0kg/tấn cao su butyl. Sau giai đoạn phản ứng lên đến 20 phút, bổ sung dung dịch natri hydroxit vào hỗn hợp phản ứng để trung hòa hydro bromua, brom và hydro peroxit còn lại bất kỳ và điều chỉnh giá trị độ pH đến 9,5. Dội rửa chất gắn kết cao su butyl được brom hóa tạo thành với nước ở tỷ lệ khối lượng 1:1.

Chất chống oxy hóa (irganox), chất ổn định (paraplex) và canxi stearat được tạo phân tán trong chất gắn kết trước khi việc sử dụng bơm dòng để loại dung môi còn lại. Làm khô polyme tạo thành bằng cách sử dụng cán nóng cho đến khi đạt được thất

thoát ít hơn 0,1% trọng lượng, và phân tích có sử dụng proton NMR để xác định vi cấu trúc. Các kết quả NMR được đưa vào bảng dưới đây. Các giá trị được đưa ra theo %mol.

liên kết đôi không thay đổi có được từ việc kết hợp 1,4 isopren	các liên kết đôi exo với brom ở vị trí allyl
0,80	0,73

Cao su butyl được brom hóa thu được theo sáng chế thể hiện hàm lượng các liên kết đôi exo cao với brom ở vị trí allyl mà tạo thuận tiện liên kết ngang trong các ứng dụng thương mại.

Việc kết hợp brom vào polyme như được xác định bởi XRF là 18,0kg/tấn dẫn đến lượng brom sử dụng là 85,7%.

Ví dụ 3 - halogen hóa với HBr trong nước với lượng 48% theo trọng lượng

Chất gắn kết cao su butyl của Ví dụ 1 được halogen hóa có sử dụng thiết bị brom hóa dạng bể quy mô phòng thí nghiệm. Dung dịch hydro peroxit trong nước 35% theo trọng lượng (ở tỷ lệ mol là 2,05:1 với HBr cần được bổ sung) được đưa vào dung dịch này và khuấy hỗn hợp tạo thành ở 45°C đến 2 phút trước khi bổ sung 48% theo trọng lượng hydro bromua trong nước. Lượng hydro brom (48% theo trọng lượng) được bổ sung là 49kg/tấn cao su butyl.

Sau giai đoạn phản ứng 3 phút, bổ sung dung dịch natri hydroxit vào hỗn hợp phản ứng để trung hòa hydro bromua, brom và hydro peroxit còn lại bất kỳ và để điều chỉnh giá trị độ pH đến 9,5. Dội rửa chất gắn kết cao su butyl được brom hóa tạo thành với nước ở tỷ lệ khối lượng 1:1.

Chất chống oxy hóa (irganox), chất ổn định (paraplex) và canxi stearat được tạo phân tán trong chất gắn kết trước khi sử dụng bơm dòng để loại dung môi còn lại. Làm khô polyme tạo thành sử dụng cán nóng cho đến khi đạt được thất thoát ít hơn 0,1% trọng lượng, và phân tích có sử dụng proton NMR để xác định vi cấu trúc. Các kết quả NMR được đưa vào bảng dưới đây. Các giá trị được đưa ra theo %mol.

liên kết đôi không thay đổi có được từ việc kết hợp 1,4 isopren	các liên kết đôi exo với brom ở vị trí allyl
0,71	0,74

Kết hợp brom vào polyme như được xác định bởi XRF là 18,0kg/tấn dẫn đến lượng brom sử dụng là 76,5%.

Ví dụ 4 -halogen hóa liên tục với brom nguyên tố

Chất gắn kết cao su butyl của Ví dụ 1 được halogen hóa có sử dụng thiết bị brom hóa liên tục ở quy mô nhỏ (phòng thí nghiệm). Sử dụng thiết bị dựa trên thiết bị trộn cắt cao kết hợp với bể 16 lít được khuấy (năng lượng cơ học vào trong bể là 1 W/l).

Dung dịch chứa 35% theo trọng lượng hydro peroxit trong nước và brom (ở tỷ lệ mol là 1,1:1 H₂O₂:brom) được trộn vào 34kg/h của dung dịch cao su ở 45°C sử dụng thiết bị trộn cắt cao. Lượng brom được bổ sung ở tỷ lệ 19kg/tấn cao su cơ sở.

Sau khi để 20 phút, bổ sung dung dịch natri hydroxit vào hỗn hợp phản ứng để trung hòa hydro bromua, brom và hydro peroxit còn lại bất kỳ và điều chỉnh giá trị độ pH đến 9,5. Dội rửa cao su butyl được brom hóa chất gắn kết với nước ở tỷ lệ khối lượng 1:1.

Chất chống oxy hóa (irganox), chất ổn định (paraplex) và canxi stearat được tạo phân tán trong chất gắn kết trước khi sử dụng bơm dòng để loại dung môi còn lại. Làm khô polyme tạo thành sử dụng cán nóng cho đến khi đạt được thất thoát ít hơn 0,1% trọng lượng, và phân tích có sử dụng proton NMR để xác định vi cấu trúc. Các kết quả NMR được đưa vào bảng dưới đây. Các giá trị được đưa ra theo %mol.

liên kết đôi không thay đổi có được từ việc kết hợp 1,4 isopren	các liên kết đôi exo với brom ở vị trí allyl
0,60	0,80

Việc kết hợp brom vào polyme như được xác định bởi XRF là 18,0kg/tấn dẫn đến lượng brom sử dụng là 94,7%.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình sản xuất chất gắn kết bao gồm môi trường béo và ít nhất một cao su butyl được brom hóa, quy trình này bao gồm các bước:

a) tạo ra chất gắn kết cao su butyl bao gồm:

A) ít nhất một cao su butyl với lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 30% theo trọng lượng,

B) nước với lượng nằm trong khoảng từ 0 đến 0,9% theo trọng lượng,

C) và lượng môi trường béo bao gồm ít nhất 50% theo trọng lượng của một hoặc nhiều hydrocacbon béo có nhiệt độ sôi nằm trong khoảng từ 45,0°C đến 80,0°C ở áp suất 1013hPa,

được chọn theo cách sao cho tổng của A), B) và C) nằm trong khoảng từ 96 đến 100% theo trọng lượng của tổng lượng chất gắn kết cao su butyl;

b) brom hóa theo quy trình liên tục cao su butyl hoặc cao su butyl có trong chất gắn kết cao su butyl được tạo ra ở bước a) với brom nguyên tố với sự có mặt của tác nhân oxy hóa trong nước được bổ sung để thu được hỗn hợp dị pha bao gồm:

chất gắn kết bao gồm môi trường béo và cao su butyl được brom hóa, và

pha nước,

trong đó tác nhân oxy hóa trong nước là dung dịch nước chứa từ 25 đến 60% trọng lượng hydro peroxit;

và hoặc các bước:

c) điều chỉnh giá trị độ pH của pha nước của hỗn hợp dị pha thu được theo bước

b) đến giá trị nằm trong khoảng từ 6 đến 13 bằng cách sử dụng bazơ; và

d1) tách chất gắn kết bao gồm môi trường béo và cao su butyl được brom hóa từ pha nước,

hoặc theo cách khác, các bước

d2) tách hỗn hợp dị pha thu được ở bước b) để thu được chất gắn kết bao gồm môi trường béo và cao su butyl được brom hóa và pha nước, và

d3) rửa chất gắn kết bao gồm môi trường béo và cao su butyl được brom hóa bằng hỗn

hợp chứa nước.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó chất gắn kết cao su butyl được tạo ra trong quy trình bao gồm:

tạo ra môi trường phản ứng bao gồm:

môi trường béo bao gồm một hoặc nhiều hydrocacbon béo có nhiệt độ sôi nằm trong khoảng từ 45°C đến 80°C ở áp suất là 1013hPa với lượng ít nhất là 50% theo trọng lượng, và

hỗn hợp monome bao gồm ít nhất một isoolefin có từ 4 đến 7 cacbon, ít nhất một dien được liên hợp có từ 4 đến 14 cacbon và không có, có một hoặc nhiều monome có thể copolyme hóa khác nữa,

với tỷ lệ khối lượng giữa hỗn hợp monome và môi trường béo nằm trong khoảng từ 35:65 đến 99:1;

polyme hóa hỗn hợp monome trong môi trường phản ứng để tạo thành dung dịch cao su butyl chứa cao su butyl mà ít nhất về cơ bản được hòa tan trong môi trường bao gồm môi trường béo và các monome còn lại của hỗn hợp monome; và

tách các monome còn lại của hỗn hợp monome từ dung dịch cao su butyl để tạo thành chất gắn kết cao su butyl.

3. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, trong đó cao su butyl bao gồm:

các đơn vị cấu trúc lặp lại có nguồn gốc từ ít nhất một isoolefin có từ 4 đến 7 cacbon với lượng nằm trong khoảng từ 92,0 đến 99,5%mol và ít nhất một dien được liên hợp có từ 4 đến 14 cacbon với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 8,0%mol, hoặc

các đơn vị cấu trúc lặp lại có nguồn gốc từ

i) ít nhất một isoolefin có từ 4 đến 7 cacbon;

ii) ít nhất một dien được liên hợp có từ 4 đến 14 cacbon với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 8,0%mol và

iii) các monome có thể copolyme hóa khác với lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 20% theo trọng lượng, do đó các đơn vị cấu trúc lặp lại có nguồn gốc từ i), ii) và iii) chiếm lên đến 100%mol các đơn vị cấu trúc lặp lại có trong cao su butyl.

4. Quy trình theo điểm 1, trong đó cao su butyl là copolyme của isobuten và isopren bao gồm từ 1,5 đến 2,5%mol các đơn vị cấu trúc lặp lại có nguồn gốc từ isopren.
5. Quy trình theo điểm 1, trong đó môi trường béo có hàm lượng hydrocacbon béo mạch vòng nhỏ hơn 25% theo trọng lượng.
6. Quy trình theo điểm 1, trong đó môi trường béo có hàm lượng xyclohexan nhỏ hơn 5% theo trọng lượng.
7. Quy trình theo điểm 1, trong đó brom nguyên tố cần thiết để thực hiện bước b) được bổ sung vào chất gắn kết cao su butyl ở dạng chất hoặc ở dạng dung dịch brom nguyên tố trong môi trường béo hoặc được tạo thành theo cách khác hoặc thay thế bằng phản ứng của hydro bromua hoặc bromua kim loại hoặc hỗn hợp gồm hydro bromua hoặc bromua kim loại làm tiền chất brom với tác nhân oxy hóa trong nước tại chỗ.
8. Quy trình theo điểm 1, trong đó brom nguyên tố và tác nhân oxy hóa trong nước được bổ sung vào chất gắn kết cao su butyl trong bước b) và tác nhân oxy hóa được bổ sung vào cao su trước khi, đồng thời với, hoặc sau khi bổ sung brom nguyên tố.
9. Quy trình theo điểm 1, trong đó tỷ lệ khối lượng giữa hydro peroxit và nước trong hỗn hợp phản ứng được tạo thành bằng cách bổ sung tác nhân oxy hóa trong nước vào chất gắn kết cao su butyl khởi đầu lớn hơn 0,05.
10. Quy trình theo điểm 1, trong đó lượng nguyên tử brom được sử dụng ở dạng brom nguyên tố hoặc tiền chất brom hoặc brom và tiền chất brom trong bước b) là gấp 0,2 đến 1,2 lần lượng mol của liên kết đôi có trong cao su butyl.
11. Quy trình theo điểm 1, trong đó chất hoạt động bề mặt không được bổ sung vào.
12. Quy trình theo điểm 1, trong đó sử dụng từ 0,6 đến 5mol tác nhân oxy hóa trong nước được tính theo hydro peroxit/mol brom nguyên tố, hoặc sử dụng từ 1 đến 5mol tác nhân oxy hóa trong nước được tính theo hydro peroxit/mol bromua có trong tiền chất brom nếu hydro bromua hoặc bromua kim loại làm tiền chất brom được sử dụng.
13. Quy trình theo điểm 1, trong đó bước b) được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 0°C đến 90°C.
14. Quy trình theo điểm 1, trong đó thời gian phản ứng ở bước b) nằm trong khoảng từ 1 phút đến 1 giờ.

15. Quy trình theo điểm 1, trong đó trong bước b) năng lượng cơ học đi vào là 0,5 W/l hoặc lớn hơn để khuấy chất gắn kết cao su butyl, tác nhân oxy hóa trong nước được bổ sung và brom hoặc tiền chất brom.

16. Quy trình theo điểm 1, trong đó các bazơ được dùng trong bước c) hoặc d3) là dung dịch nước hoặc huyền phù đặc chứa hydroxit hoặc cacbonat của kim loại kiềm hoặc kiềm thổ.

17. Quy trình theo điểm 1, trong đó bước d1) hoặc d2) diễn ra một cách liên tục trong thiết bị tách bao gồm phần lắng đọng, do đó việc tách được hỗ trợ bởi thiết bị kết tụ.

18. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình này còn bao gồm bước e) trong đó thành phần dễ bay hơi có nhiệt độ sôi thấp hơn 250°C ở 1013hPa được loại ra khỏi cao su butyl được brom hóa để thu được cao su butyl được brom hóa ở dạng rắn.

19. Quy trình theo điểm 18, trong đó việc loại bỏ được tiến hành bằng quy trình sử dụng máy ép đùn.

20. Quy trình theo điểm 1, trong đó cao su butyl đã được brom hóa được lưu hóa trong bước khác nữa.

21. Quy trình theo điểm 1, trong đó cao su butyl được brom hóa chứa tỷ lệ nguyên tử brom nằm ở vị trí allyl so với các liên kết đôi exo như được xác định bởi $^1\text{H-NMR}$ vượt quá 40% theo tổng hàm lượng brom của cao su butyl được brom hóa như được xác định bởi XRF.

22. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, trong đó:

chất gắn kết cao su butyl chứa cao su butyl với lượng từ 8 đến 25% trọng lượng và nước với lượng từ 0 đến 0,6% trọng lượng và tổng lượng A), B) và C) bổ sung vào lên tới 98 đến 100% trọng lượng của tổng lượng chất gắn kết cao su butyl;

cao su butyl này bao gồm:

các đơn vị cấu trúc lặp lại có nguồn gốc từ

ít nhất một isoolefin có từ 4 đến 7 cacbon với lượng từ 97,5 đến 98,5%mol, và

một dien liên hợp có từ 4 đến 14 cacbon với lượng từ 0,5 đến 8,0%mol, hoặc

các đơn vị cấu trúc lặp lại có nguồn gốc từ

i) một isoolefin có từ 4 đến 7 cacbon;

ii) một dien liên hợp có từ 4 đến 14 carbon với lượng từ 3,5 đến 6,0%mol; và

iii) các monome có khả năng copolyme hóa khác với lượng từ 1 đến 20% trọng lượng

do đó các đơn vị cấu trúc lặp lại có nguồn gốc từ i), ii) và iii) bổ sung vào lên đến 100%mol các đơn vị cấu trúc lặp lại có trong cao su butyl;

dung dịch nước của hydro peroxit chứa từ 28 đến 38% trọng lượng hydro peroxit;

giá trị độ pH của pha nước được điều chỉnh đến giá trị nằm trong khoảng từ 8 đến 12;

môi trường béo có hàm lượng hydrocarbon béo mạch vòng nằm trong khoảng từ 5 đến 20% trọng lượng;

tỷ lệ khối lượng giữa hydro peroxit với nước trong hỗn hợp phản ứng ban đầu cao hơn 0,05;

brom nguyên tố được bổ sung vào chất gắn kết cao su butyl ở dạng chất hoặc ở dạng dung dịch chứa brom nguyên tố trong môi trường béo, hoặc được tạo thành theo cách khác hoặc thay thế bằng phản ứng giữa hydro bromua hoặc bromua kim loại hoặc hỗn hợp gồm hydro bromua hoặc bromua kim loại ở dạng tiền chất của brom với tác nhân oxy hóa trong nước tại chỗ;

dung dịch nước chứa hydro peroxit được bổ sung vào chất gắn kết cao su butyl trước khi, đồng thời với, hoặc sau khi bổ sung brom nguyên tố, và lượng nguyên tử brom trong bước b) là gấp 0,2 đến 1,2 lần lượng mol của liên kết đôi có trong cao su butyl;

từ 0,6 đến 5mol tác nhân oxy hóa trong nước được tính theo hydro peroxit/mol brom nguyên tố được sử dụng;

bước b) được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 0°C đến 90°C trong từ 1 đến 60 phút với năng lượng cơ học đi vào là 0,5 W/l hoặc lớn hơn để khuấy chất gắn kết cao su butyl, dung dịch nước chứa hydro peroxit và brom nguyên tố;

các bazơ được dùng trong bước c) hoặc d3) là dung dịch nước hoặc huyền phù đặc chứa hydroxit hoặc cacbonat của kim loại kiềm hoặc kiềm thổ;

bước d1) hoặc d2) diễn ra một cách liên tục trong thiết bị tách bao gồm phần lắng đọng;

quy trình này còn bao gồm bước e) trong đó thành phần dễ bay hơi có nhiệt độ sôi thấp

hơn 250°C ở 1013hPa được loại ra khỏi cao su butyl được brom hóa để thu được cao su butyl được brom hóa ở dạng rắn có hàm lượng thành phần dễ bay hơi còn lại nhỏ hơn 2000 phần triệu;

cao su butyl đã được brom hóa được lưu hóa trong bước khác nữa; và

cao su butyl đã brom hóa chứa nhiều hơn 40% nguyên tử brom ở vị trí allyl so với liên kết đôi exo theo tổng hàm lượng brom của cao su butyl được brom hóa.

23. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, trong đó:

chất gắn kết cao su butyl chứa cao su butyl với lượng từ 10 đến 22% trọng lượng và nước với lượng từ 0 đến 0,4% trọng lượng và tổng lượng A), B) và C) bổ sung vào lên tới 100% trọng lượng của tổng lượng chất gắn kết cao su butyl;

cao su butyl này là copolyme của isobuten và isopren và bao gồm các đơn vị cấu trúc lặp lại có nguồn gốc từ isopren với lượng từ 1,5 đến 2,5% mol;

dung dịch nước của hydro peroxit chứa từ 34 đến 36% trọng lượng hydro peroxit;

giá trị độ pH của pha nước được điều chỉnh đến giá trị nằm trong khoảng từ 9 đến 10;

môi trường béo có hàm lượng xyclohexan nhỏ hơn 2,5% trọng lượng;

tỷ lệ khối lượng giữa hydro peroxit với nước trong hỗn hợp phản ứng ban đầu cao hơn 0,14;

brom nguyên tố được bổ sung vào chất gắn kết cao su butyl ở dạng chất;

dung dịch nước chứa hydro peroxit được bổ sung vào chất gắn kết cao su butyl trước khi, đồng thời với, hoặc sau khi bổ sung brom nguyên tố, và lượng nguyên tử brom trong bước b) là gấp 0,6 đến 1,0 lần lượng mol của liên kết đôi có trong cao su butyl;

không bổ sung chất hoạt động bề mặt:

từ 1,0 đến 1,2mol tác nhân oxy hóa trong nước được tính theo hydro peroxit/mol brom nguyên tố được sử dụng;

bước b) được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 40°C đến 70°C trong từ 10 đến 30 phút với năng lượng cơ học đi vào là 0,7 W/l hoặc lớn hơn để khuấy chất gắn kết cao su butyl, dung dịch nước chứa hydro peroxit và brom nguyên tố;

các bazơ được dùng trong bước c) hoặc d3) là dung dịch nước hoặc huyền phù đặc

chứa natri hydroxit;

bước d1) hoặc d2) diễn ra một cách liên tục trong thiết bị tách bao gồm phần lắng đọng và việc tách được hỗ trợ bởi thiết bị kết tụ;

quy trình này còn bao gồm bước e) trong đó thành phần dễ bay hơi có nhiệt độ sôi thấp hơn 250°C ở 1013hPa được loại ra khỏi cao su butyl được brom hóa trong thiết bị ép đùn hai trục vít để thu được cao su butyl được brom hóa ở dạng rắn có hàm lượng thành phần dễ bay hơi còn lại nhỏ hơn 500 phần triệu;

cao su butyl đã được brom hóa được lưu hóa trong bước khác nữa bằng cách sử dụng lưu huỳnh, hệ thống lưu hóa nhựa và peroxit; và

cao su butyl đã brom hóa chứa nhiều hơn 50% nguyên tử brom ở vị trí allyl so với liên kết đôi exo như được xác định bởi $^1\text{H-NMR}$ theo tổng hàm lượng brom của cao su butyl được brom hóa như được xác định bởi XRF.

