

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-506088  
(P2004-506088A)

(43) 公表日 平成16年2月26日(2004.2.26)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
C08F 210/12

F I  
C08F 210/12

テーマコード (参考)  
4J100

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 85 頁)

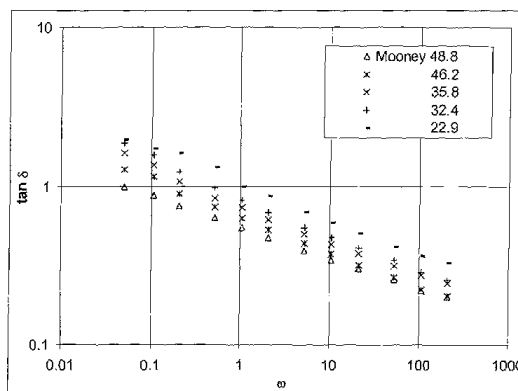
<p>(21) 出願番号 特願2002-521546 (P2002-521546)</p> <p>(86) (22) 出願日 平成13年8月21日 (2001.8.21)</p> <p>(85) 翻訳文提出日 平成15年2月24日 (2003.2.24)</p> <p>(86) 国際出願番号 PCT/CA2001/001188</p> <p>(87) 国際公開番号 W02002/016452</p> <p>(87) 国際公開日 平成14年2月28日 (2002.2.28)</p> <p>(31) 優先権主張番号 2,316,741</p> <p>(32) 優先日 平成12年8月24日 (2000.8.24)</p> <p>(33) 優先権主張国 カナダ (CA)</p>	<p>(71) 出願人 397042034 バイエル・インコーポレーテッド カナダ・オンタリオ エヌ7テイ 7エム 2・サーニア・バイダルストリートサウス 1265</p> <p>(74) 代理人 100062144 弁理士 青山 稜</p> <p>(74) 代理人 100086405 弁理士 河宮 治</p> <p>(74) 代理人 100083356 弁理士 柴田 康夫</p> <p>(72) 発明者 ガーバー・カスザス カナダ、エヌ6シー・3ゼット6、オンタ リオ、ロンドン、リッドアウト・ストリー ト・サウス359番</p>
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良された加工性のブチルゴムおよびその製造方法

(57) 【要約】

改良された加工性を有するブチルポリマーを、その製造方法と共に記載する。(i) C<sub>4</sub> ~ C<sub>7</sub> モノオレフィンモノマー (好ましくはイソブチレン) および C<sub>4</sub> ~ C<sub>14</sub> 多価オレフィンモノマー (好ましくはイソプレン) を含んでなるモノマー混合物、(ii) 多価オレフィン架橋剤 (好ましくはジビニルベンゼン)、並びに(iii) 連鎖移動剤 (好ましくはジイソブチレン(2,4,4-トリメチル-1-ペンテン)) を含む反応混合物から得られるブチルポリマー。このブチルポリマーは、常温流動、充填剤分散性、押出速度およびダイスエルの改良されたバランスを有する。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

改良された加工性を有するブチルポリマーであって、

( i )  $C_4 \sim C_7$  モノオレフィンモノマーおよび  $C_4 \sim C_{14}$  多価オレフィンモノマーまたは - ピネンを含んでなるモノマー混合物、

( i i ) 多価オレフィン架橋剤、並びに

( i i i ) 連鎖移動剤

を含んでなる反応混合物から得られるブチルポリマー。

## 【請求項 2】

$C_4 \sim C_7$  モノオレフィンモノマーを、イソブチレン、2 - メチル - 1 - ブテン、3 - メチル - 1 - ブテン、2 - メチル - 2 - ブテン、4 - メチル - 1 - ペンテンおよびそれらの混合物からなる群から選択する請求項 1 に記載のブチルポリマー。 10

## 【請求項 3】

$C_4 \sim C_7$  モノオレフィンモノマーがイソブチレンを含んでなる請求項 2 に記載のブチルポリマー。

## 【請求項 4】

$C_4 \sim C_{14}$  多価オレフィンモノマーを、イソブレン、ブタジエン、2 - メチルブタジエン、2 , 4 - ジメチルブタジエン、ピペリリン、3 - メチル - 1 , 3 - ペンタジエン、2 , 4 - ヘキサジエン、2 - ネオペンチルブタジエン、2 - メチル - 1 , 5 - ヘキサジエン、2 , 5 - ジメチル - 2 , 4 - ヘキサジエン、2 - メチル - 1 , 4 - ペンタジエン、2 - メチル - 1 , 6 - ヘプタジエン、シクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、1 - ビニル - シクロ - ヘキサジエンおよびそれらの混合物からなる群から選択する請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のブチルポリマー。 20

## 【請求項 5】

$C_4 \sim C_{14}$  多価オレフィンモノマーがイソブレンを含んでなる請求項 4 に記載のブチルポリマー。

## 【請求項 6】

モノマー混合物が、約 80 ~ 99 質量%の  $C_4 \sim C_7$  モノオレフィンモノマーおよび約 1 . 0 ~ 20 質量%の  $C_4 \sim C_{14}$  多価オレフィンモノマーまたは - ピネンを含んでなる請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のブチルポリマー。 30

## 【請求項 7】

モノマー混合物が、約 85 ~ 99 質量%の  $C_4 \sim C_7$  モノオレフィンモノマーおよび約 1 . 0 ~ 15 質量%の  $C_4 \sim C_{14}$  多価オレフィンモノマーまたは - ピネンを含んでなる請求項 6 に記載のブチルポリマー。

## 【請求項 8】

モノマー混合物が、約 95 ~ 99 質量%の  $C_4 \sim C_7$  モノオレフィンモノマーおよび 1 . 0 ~ 5 質量%の  $C_4 \sim C_{14}$  多価オレフィンモノマーまたは - ピネンを含んでなる請求項 7 に記載のブチルポリマー。

## 【請求項 9】

多価オレフィン架橋剤がジオレフィン炭化水素化合物を含んでなる請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のブチルポリマー。 40

## 【請求項 10】

多価オレフィン架橋剤を、ジビニルベンゼン、ジイソプロペニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン、およびそれらの  $C_1 \sim C_{20}$  アルキル置換誘導体からなる群から選択する請求項 9 に記載のブチルポリマー。

## 【請求項 11】

多価オレフィン架橋剤がジビニルベンゼンを含んで成る請求項 10 に記載のブチルポリマー。

## 【請求項 12】

多価オレフィン架橋剤が、モノマー混合物中の  $C_4 \sim C_7$  モノオレフィンモノマーの量に 50

に基づき、約 0.01 ~ 3.0 質量% の範囲の量で反応混合物中に存在する請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載のブチルポリマー。

【請求項 13】

多価オレフィン架橋剤が、モノマー混合物中の  $C_4 \sim C_{10}$  モノオレフィンモノマーの量に基づき、約 0.05 ~ 1.0 質量% の範囲の量で反応混合物中に存在する請求項 12 に記載のブチルポリマー。

【請求項 14】

多価オレフィン架橋剤が、モノマー混合物中の  $C_4 \sim C_7$  モノオレフィンモノマーの量に基づき、約 0.1 ~ 0.4 質量% の範囲の量で反応混合物中に存在する請求項 13 に記載のブチルポリマー。

10

【請求項 15】

連鎖移動剤を、ピペリレン、1-メチルシクロヘプテン、1-メチルシクロペンテン、2-エチル-1-ヘキセン、2,4,4-トリメチル-1-ペンテン、インデンおよびそれらの混合物からなる群から選択する請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載のブチルポリマー。

【請求項 16】

連鎖移動剤が 2,4,4-トリメチル-1-ペンテンを含んでなる請求項 15 に記載のブチルポリマー。

【請求項 17】

連鎖移動剤が、モノマー混合物中の  $C_4 \sim C_7$  モノオレフィンモノマーの量に基づき、約 0.01 ~ 2.0 質量% の範囲の量で反応混合物中に存在する請求項 1 ~ 16 のいずれかに記載のブチルポリマー。

20

【請求項 18】

連鎖移動剤が、モノマー混合物中の  $C_4 \sim C_7$  モノオレフィンモノマーの量に基づき、約 0.01 ~ 1.4 質量% の範囲の量で反応混合物中に存在する請求項 17 に記載のブチルポリマー。

【請求項 19】

連鎖移動剤が、モノマー混合物中の  $C_4 \sim C_7$  モノオレフィンモノマーの量に基づき、約 0.05 ~ 0.5 質量% の範囲の量で反応混合物中に存在する請求項 18 に記載のブチルポリマー。

【請求項 20】

ポリマーがハロゲン化ブチルポリマーを含んでなる請求項 1 ~ 19 のいずれかに記載のブチルポリマー。

30

【請求項 21】

ポリマーが臭素化ポリマーである請求項 20 に記載のブチルポリマー。

【請求項 22】

ポリマーが塩素化ポリマーである請求項 20 に記載のブチルポリマー。

【請求項 23】

ハロゲン量がポリマーの約 0.1 ~ 8 質量% の範囲である請求項 20 ~ 22 のいずれかに記載のブチルポリマー。

【請求項 24】

ハロゲン量がポリマーの約 0.5 ~ 4 質量% の範囲である請求項 23 に記載のブチルポリマー。

40

【請求項 25】

ハロゲン量がポリマーの約 1.5 ~ 3 質量% の範囲である請求項 24 に記載のブチルポリマー。

【請求項 26】

改良された加工性を有するブチルポリマーの製造方法であって、

$C_4 \sim C_7$  モノオレフィンモノマーおよび  $C_4 \sim C_{14}$  の多価オレフィンモノマーを含んでなるモノマー混合物；

多価オレフィン架橋剤；

50

連鎖移動剤；並びに  
触媒系

を含んでなる反応混合物を接触する段階を含む方法。

【請求項 27】

C<sub>4</sub> ~ C<sub>7</sub> モノオレフィンモノマーを、イソブチレン、2 - メチル - 1 - ブテン、3 - メチル - 1 - ブテン、2 - メチル - 2 - ブテン、4 - メチル - 1 - ペンテンおよびそれらの混合物からなる群から選択する、請求項 26 に記載の方法。

【請求項 28】

C<sub>4</sub> ~ C<sub>7</sub> モノオレフィンモノマーがイソブチレンを含んでなる請求項 27 に記載の方法。

10

【請求項 29】

C<sub>4</sub> ~ C<sub>14</sub> 多価オレフィンモノマーを、イソブレン、ブタジエン、2 - メチルブタジエン、2, 4 - ジメチルブタジエン、ピペリリン、3 - メチル - 1, 3 - ペンタジエン、2, 4 - ヘキサジエン、2 - ネオペンチルブタジエン、2 - メチル - 1, 5 - ヘキサジエン、2, 5 - ジメチル - 2, 4 - ヘキサジエン、2 - メチル - 1, 4 - ペンタジエン、2 - メチル - 1, 6 - ヘプタジエン、シクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、1 - ビニル - シクロ - ヘキサジエンおよびそれらの混合物からなる群から選択する請求項 26 ~ 28 のいずれかに記載の方法。

【請求項 30】

C<sub>4</sub> ~ C<sub>14</sub> 多価オレフィンモノマーがイソブレンを含んでなる請求項 29 に記載の方法。

20

【請求項 31】

モノマー混合物が、約 80 ~ 99 質量%の C<sub>4</sub> ~ C<sub>7</sub> モノオレフィンモノマーおよび約 1.0 ~ 20 質量%の C<sub>4</sub> ~ C<sub>14</sub> 多価オレフィンモノマーまたは - ピネンを含む請求項 26 ~ 30 のいずれかに記載の方法。

【請求項 32】

モノマー混合物が、約 85 ~ 99 質量%の C<sub>4</sub> ~ C<sub>7</sub> モノオレフィンモノマーおよび約 1.0 ~ 15 質量%の C<sub>4</sub> ~ C<sub>14</sub> 多価オレフィンモノマーまたは - ピネンを含んでなる請求項 31 に記載の方法。

【請求項 33】

モノマー混合物が、約 95 ~ 99 質量%の C<sub>4</sub> ~ C<sub>7</sub> モノオレフィンモノマーおよび約 1.0 ~ 5.0 質量%の C<sub>4</sub> ~ C<sub>14</sub> 多価オレフィンモノマーまたは - ピネンを含む請求項 32 に記載の方法。

30

【請求項 34】

多価オレフィン架橋剤がジオレフィン性炭化水素化合物を含んでなる請求項 26 ~ 33 のいずれかに記載の方法。

【請求項 35】

多価オレフィン架橋剤を、ジビニルベンゼン、ジイソプロペニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン、およびそれらの C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> アルキル置換誘導体からなる群から選択する請求項 34 に記載の方法。

40

【請求項 36】

多価オレフィン架橋剤がジビニルベンゼンを含んでなる請求項 26 ~ 33 のいずれかに記載の方法。

【請求項 37】

多価オレフィン架橋剤が、モノマー混合物中の C<sub>4</sub> ~ C<sub>7</sub> モノオレフィンモノマーの量に基づき、約 0.01 ~ 3.0 質量%の範囲の量で反応混合物中に存在する請求項 26 ~ 33 のいずれかに記載の方法。

【請求項 38】

多価オレフィン架橋剤が、モノマー混合物中の C<sub>4</sub> ~ C<sub>7</sub> モノオレフィンモノマーの量に基づき、約 0.05 ~ 1.0 質量%の範囲の量で反応混合物中に存在する請求項 37 に記

50

載の方法。

【請求項 39】

多価オレフィン架橋剤が、モノマー混合物中の  $C_4 \sim C_7$  モノオレフィンモノマーの量に基づき、約 0.1 ~ 0.4 質量%の範囲の量で反応混合物中に存在する請求項 38 に記載の方法。

【請求項 40】

連鎖移動剤を、ピペリレン、1-メチルシクロヘプテン、1-メチルシクロペンテン、2-エチル-1-ヘキセン、2,4,4-トリメチル-1-ペンテン、インデンおよびそれらの混合物からなる群から選択する請求項のいずれかに記載の方法。

【請求項 41】

連鎖移動剤が 2,4,4-トリメチル-1-ペンテンを含んでなる請求項 26 ~ 33 のいずれかに記載の方法。

10

【請求項 42】

連鎖移動剤が、モノマー混合物中の  $C_4 \sim C_7$  モノオレフィンモノマーの量に基づき、約 0.01 ~ 2.0 質量%の範囲の量で反応混合物中に存在する請求項 26 ~ 33 のいずれかに記載の方法。

【請求項 43】

連鎖移動剤が、モノマー混合物中の  $C_4 \sim C_7$  モノオレフィンモノマーの量に基づき、約 0.05 ~ 1.4 質量%の範囲の量で反応混合物中に存在する請求項 42 に記載の方法。

【請求項 44】

連鎖移動剤が、モノマー混合物中の  $C_4 \sim C_7$  モノオレフィンモノマーの量に基づき、約 0.1 ~ 0.5 質量%の範囲の量で反応混合物中に存在する請求項 43 に記載の方法。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

その側面の一つにおいて、本発明は、改良された加工特性を有するブチルポリマーに関する。別の側面において、本発明は、そのようなブチルポリマーの製造方法に関する。

【0002】

(背景技術)

ブチルポリマーまたはゴムは、技術分野、特にタイヤ産業での用途でよく知られている。ブチルポリマーおよびブチルゴムという用語は、以下により詳細に記述するように、当該分野において互換的に用いられ、イソオレフィンおよび共役ジエンのコポリマーに関する。一般に、市販のブチルポリマーは、典型例が三塩化アルミニウムであるルイス酸型触媒による低温カチオン重合方法で製造される。最も広く用いられている方法は、反応混合用希釈剤として塩化メチルを用い、重合を約 90 未満で行い、その結果、希釈剤のスラリー中にポリマーが得られる。あるいは、ポリマー用溶剤として働く希釈剤（例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素）中でポリマーを製造することが出来る。製造されたポリマーは、ゴム状ポリマーの回収において常套の技術により回収することが出来る。

30

【0003】

エラストマーは、ゴム状物質を製造する工程で多数回操作される。エラストマーは、貯蔵、混合、混練、圧延、押出、射出成型および成形操作の間に異なる剪断速度および応力にさらされる。原料またはコンパウンド中のエラストマーのレオロジー挙動は、加工性の観点から重要である。レオロジー特性は、エラストマーの構造的特徴により最終的に決定される。ポリマーの構造的特徴と共に、加工性の問題およびそのレオロジー挙動との関連に関しては、例えば、J. L. White および N. Tokita: J. Applied Polymer Science, vol. 11, 321-334 頁 (1967) または J. White: Rubber Chem. Technol., vol. 50, 163-185 頁 (1976) を参照できる。

40

【0004】

50

加工の異なる段階での要求は、しばしば矛盾している。例えば、ポリマーは貯蔵または輸送の間常温流動に抵抗するためにある一定の強度を持つことが望まれる。成形操作においては、より高い弾性または生強度も、コンパウンドが造形または成形される際にコンパウンドの過剰流動を防ぐために有利である。この観点から、高度の弾性記憶を示す高粘度材料が好ましい。常温流動に対する抵抗を、ポリマーの分子量の増加または長鎖分岐の増加により改良できると、一般に考えられている。対照的に、押出または射出成型では、速い押出速度および寸法安定性を保証するために、低い粘度および減少された弾性を有するポリマーを入手することがしばしば望まれている。押出物が材料押出後の取り扱いの間にその形を変えないように、これらの操作における高い応力緩和も望まれている。分子量または長鎖分岐の増加は、増大した弾性の故に、これらの操作に良くない影響を与えることがある。非常に高い弾性記憶は、ミキサーまたはロール機中で不十分な充填剤練りこみを招くことにもなる。

10

## 【0005】

分子量および長鎖分岐に加え、エラストマーの分子量分布(MWD)が、同じく重要である。例えば、狭い分子量分布は、ロール機上またはミキサー中でエラストマーの崩壊をもたらすと考えられている。MWDの拡大は、この問題を排除するために役立つ。しかし、MWDが増すにつれて、ポリマーの弾性が増加し、ダイスエルの増加またはコンパウンド収縮を生じるであろう。

## 【0006】

動力学的試験が、ポリマーのレオロジー特性および加工特性の評価にしばしば用いられる。動力学的試験から得られる重要な値は、貯蔵弾性率( $G'$ )、損失弾性率( $G''$ )、およびタンジェント・デルタ( $\tan \delta$ )である。貯蔵弾性率は、貯蔵されたエネルギーまたは弾性の尺度である。損失弾性は、失われたエネルギーまたは粘性特性の尺度である。タンジェント・デルタは、二つの弾性率の比( $\tan \delta = G'' / G'$ )である。大きい $\tan \delta$ は、サンプルがさらされているエネルギーを貯えるよりも応力下でサンプルが流動するであろうことを示している。逆に、小さい $\tan \delta$ は、サンプルが流動に抵抗し、増加した弾性を示すであろうことを示している。角周波数( $\omega$ )の関数として $\tan \delta$ の対数をプロットすることは、ポリマーのレオロジー挙動に関する非常に重要な情報を提供する。この曲線の傾きは、ポリマーの分子量分布および長鎖分岐にも関係付けられる。一般に、この傾きの減少は、長鎖分岐の増加または分子量分布の拡大を示すと考えられている。分岐度が増加するにつれて、傾きは減少し、最終的には零になる。ゲル化点またはその近傍でのポリマーは、周波数に依存しないタンジェント・デルタを有することが知られている。更なる情報は、例えば、*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Supplement Volume, John Wiley & Sons, Inc. 343-351頁(1989)のH. H. Winter: "Gel Point", H. C. Booji: Kautschuk und Gummi Kunststoffe, Vol. 44, No. 2, 128-130頁(1991)に見られる。*

20

30

## 【0007】

従来技術は、エラストマーの加工性改良に向けての多くの前例を含んでいる。前記のように、長鎖分岐の増加は常温流動を減少できる。長鎖分岐を増加させる方法の一つは、ジビニルベンゼン(DVB)のような多官能性モノマーの重合混合物中への導入である。DVBを重合混合物へ添加すると、直鎖の分岐を生じるのみならず、分子量分布を広げることとなる。DVBを非常に低い濃度で使用すると、ほとんど、少数のペンダントビニル芳香族基を含む直鎖が得られる。しかし、成長鎖の幾らかは、これらのペンダント基と反応して更に鎖が成長し、X-形の分子が生じることになる。このことは、得られるポリマーの分子量を倍増させ、直鎖およびX-形の分子が共存するので、分子量分布を広くする。DVB濃度が増すにつれて、より多くの鎖がこの分岐反応に関与し、その数の増加は、2つ以上のペンダント基との反応を可能にする。この過程は、分子量の数回の急増をもたらす。各急増は、新しい「個体群(population)」の形成を招く。しかし、重合

40

50

反応の統計的な性質のために、最終生成物は一様ではなく、これらの異なる「固体群」の混合物となるであろう。X-形分子およびより高い分岐度を有する他の「固体群」と共に、最終生成物中には直鎖も依然存在する。DVBの量の更なる増加は、ゲルを形成させることに。ゲル含量は、重合混合物へ添加されたDVBの量に依存するであろう。

**【0008】**

米国特許2781334 [Welchら (Welch #1特許)]には、得られるポリマーの生強度を改良するために、ブチルポリマー製造工程でジビニルベンゼンを使用することが示されている。具体的には、Welch #1特許には、少量のDVB (0.1質量% ~ 0.8質量%、好ましくは0.4 ~ 0.8質量%)の重合系への添加により、油溶性の低ゲル共重合体 (interpolymer) が得られることを教示している。それによれば、物理特性がポリマーの常温流動の減少により改良されている。しかし、押出速度の低下およびダイスエルの増加も観測されている。このことは、DVBの組み込みにより引き起こされた分子量および長鎖分岐の増加に帰することができる。

10

**【0009】**

米国特許2729626 [Welchら (Welch #2特許)]には、モノマー供給原料中に0.8 ~ 4質量%のDVBの使用により、実質的に不溶性のターポリマーを製造することが示されている。それによれば、このターポリマーは、弾性率の値に関して改良された物理特性を有する加硫生成物の生成に使用することができる。約4%以下のDVBを含んでなるコポリマーが、実際の押出をさせるのに十分高い押出速度を有することも主張されている。

20

**【0010】**

米国特許2671774 [McCrackenら (McCracken特許)]には、モノマー供給原料中に4 ~ 10質量%のDVBを用いて作られる生成物の製造が示されている。そのような生成物は、80%を越えるゲルを含んでいる。McCracken特許には、これらの生成物が非常に減少された常温流動性を有することが示されている。それによれば、達成可能な押出速度は未変性ポリマーよりも高く、ダイスエルは減少する。McCracken特許には、イソオレフィン-多価オレフィンコポリマーとの生成ターポリマーのブレンドも非常に有用であることも示されている。しかし、ポリマー中のゲルの存在は、硬化物特性を悪化させることにもなる (McCrackenの表II参照)。例えば、硬化ゴムの引っ張り強度および伸びは、減少した。部分的に架橋されたゴムは硬化剤および充填剤と均一に混合することが出来ないため、このことは驚くべきことではない。ゲルが、加硫中に通常用いられる充填剤および硬化剤の様な分散を難しくするため、ブチルポリマーのような共重合体中の特に大量のゲルの存在は、一般に望ましくない。このことは、ゴム様物質の物理的特性を劣化させ、予測不能にするような、その中の硬化不足および過硬化の部分の可能性を増加させる。

30

**【0011】**

これらの前例は、多官能性モノマーを用いた長鎖分岐の増加により常温流動の減少が達成できることを示している。しかし、それは加工性の別の面において良くない影響を有し、重合中にゲルを形成することがあり得る。高いゲル含量は、生成物の特性を悪化させる結果となる。ある場合には、多官能性ポリマーの使用は、好ましくない方法として言及されている。例えば、英国特許1143690には、多官能性基を有する化学架橋剤の使用による常温流動の減少が、ゴム生成物の性能を必然的に悪化させることになり、時にはその加工性をかなり低下させることが示されている。このことは、DVBが用いられている比較例により支持されている。DVBを用いて得られる生成物は、改良された常温流動を示したが、そのロール加工性は著しく悪化した。

40

**【0012】**

米国特許507113 [Powersら (Powers特許)]には、加工特性の良好なバランス (遅い常温流動および速い押出速度) は、重合混合物への効果的な量の官能性試薬の添加により達成できることが示されている。官能性試薬は、生成物ポリマーと共重合または化学結合形成可能な官能基を含むポリマーおよびコポリマーからなる群から選ばれ

50

る ( Powers 特許 16 欄 24 行 ~ 17 欄 19 行 参照 )。 Powers 特許は、 DVB 変性ブチルゴムに関する従来技術に言及しており、ポリマー生成物中で高いゲル含量を有するポリマーに関連しているので不十分なものと従来技術を特徴付けている。 Powers 特許は、官能性試薬として、活性分岐 ( 架橋 ) 官能性を含まないカチオン活性剤を特に選んでいる ( すなわち、成長ブチル鎖は、添加剤の反応性部位に結合した場合、それ以上成長することができない。 15 欄 14 ~ 21 行 )。実際、 Powers 特許は、ブチルポリマーの製造の際の架橋剤の使用を教示または示唆しておらず、結合後に鎖を停止させる傾向のある重合性変性剤を実施例で好ましいとしている。

#### 【 0013 】

( 発明の開示 )

技術の進歩にもかかわらず、( 低 ) 常温流動、( 高 ) 生強度、( 高速 ) 充填剤取りこみ、( 高度 ) 充填剤分散、( 高速 ) 応力緩和速度、および速い剪断速度での ( 低 ) 溶融粘度の改良されたバランスを有するブチルゴムが、今なお求められている。

本発明の目的は、従来技術の前記不利益を少なくとも一つ回避または低減することである。

本発明の別の目的は、新規ブチルポリマーを提供することである。

本発明の更なる目的は、ブチルポリマーの新規製造方法を提供することである。

本発明の更なる別の目的は、重合中に多官能性架橋剤を用いた場合のゲル形成を抑制する方法を提供することである。

本発明の更なる目的は、既存の加工装置で最適性能を達成するために、ブチルポリマーのレオロジー特性を意図的に変える方法を提供することである。

#### 【 0014 】

従って、側面の一つにおいて、本発明は、

( i )  $C_4 \sim C_7$  モノオレフィンモノマーおよび  $C_4 \sim C_{14}$  多価オレフィンモノマーまたは - ピネンを含んでなるモノマー混合物、

( i i ) 多価オレフィン架橋剤、並びに

( i i i ) 連鎖移動剤

を含んでなる反応混合物から得られ、改良された加工性を有するブチルポリマーを提供する。

#### 【 0015 】

別の側面において、本発明は、

( a )  $C_4 \sim C_7$  モノオレフィンモノマーおよび  $C_4 \sim C_{14}$  多価オレフィンモノマーまたは - ピネンを含んでなるモノマー混合物；

( b ) 多価オレフィン架橋剤；

( c ) 連鎖移動剤；並びに

( d ) 触媒系

を含んでなる反応混合物を接触する段階を含んでなる、改良された加工性を有するポリマーの製造方法を提供する。

#### 【 0016 】

即ち、本発明は、ブチルゴムポリマーに関する。「ブチルゴム」、「ブチルポリマー」および「ブチルゴムポリマー」なる用語は、本明細書全体を通して互換的に用いられ、各々は、 $C_4 \sim C_7$  モノオレフィンモノマーおよび  $C_4 \sim C_{14}$  多価オレフィンモノマーまたは - ピネンを含んでなるモノマー混合物の反応により製造されるポリマーを示すことを意図している。ブチルポリマーは、ハロゲン化または非ハロゲン化ポリマーであってよい。更に、モノマー混合物は、少量の一つまたはそれ以上の重合性モノマーを含んでよい。

#### 【 0017 】

驚くべきことに予期外にも、モノマー混合物に多価オレフィン架橋剤および連鎖移動剤を添加することにより、生強度、充填剤取り込みおよび応力緩和速度の改良されたバランスを有するブチルゴムが得られることが見出された。得られるブチルポリマーは、総合的に

10

20

30

40

50

改良された加工性を有する。より明確には、そのようなブチルポリマーは、レオロジー特性の非常に望ましい組み合わせを有する。一方、非常に低い剪断速度ではブチルポリマーの粘度および弾性は、イソオレフィンおよび共役ジエンの匹敵するコポリマーのそれらよりも高く、本発明のブチルポリマーは、常温流動に対してより抵抗性のあるものとなる。他方、高い剪断速度では、ブチルポリマーの粘度および弾性は、イソオレフィンおよび共役ジエンの匹敵するコポリマーのそれらより低く、本発明のブチルポリマーに改良された混合特性、より速い押出速度および減少されたダイスエールを与える。これらの改良された特性は、モノマー混合物、多価オレフィン架橋剤および連鎖移動剤の組み合わせにより得られると考えられる。

#### 【0018】

従って、本発明は、ポリマーのレオロジー特性を目的に応じて変更する手段を提供する。このことが、工程に添加する架橋剤の量により、および連鎖移動反応の程度を制御することにより、達成されることが見出された。後者は、所望の濃度で連鎖移動剤を添加すること、または重合温度を変化させることにより、達成できる。カチオン重合方法においては、連鎖移動が温度により強く影響されることが知られている。

#### 【0019】

架橋および連鎖移動反応を注意深くバランスさせることにより、タンジェント・デルタの対数 - 周波数の対数の曲線の傾きを変化させることができる。傾きの減少は、通常の線状ポリマーを超える加工性を意味する。すなわち：

1. 高周波数でのタンジェント・デルタが線状ポリマーよりも大きい、
2. 低周波数でのタンジェント・デルタが線状ポリマーよりも小さい、
3. 得られた生成物がコンパウンドおよび硬化に適している、すなわち、通常のゴム取り扱い操作に十分な分子量または弾性を有する。

最初の二つの項目は、線状ポリマーおよび分岐鎖を有するポリマーの、タンジェント・デルタの対数 - 周波数の対数のそれぞれの曲線が、交点を有することを意味している。

#### 【0020】

これらの特徴が本発明のブチルポリマーにおいて達成できることが見出された。大きく異なるタンジェント・デルタ - 周波数相関を有する種々のブチルポリマーを製造することができる。線状ポリマーおよびゲル化点近傍ポリマーの間でのタンジェント・デルタ曲線の交点をシフトすることができる。極端な場合、重合反応の制御により、周波数に依存しないタンジェント・デルタを有するゲル無含有ポリマーを作ることができ、タンジェント・デルタ値を変えることができる。得られるポリマーは、通常の方法により、加工、コンパウンドおよび硬化することができ、顕著に改良された加工性を示す。

#### 【0021】

本発明の様態を、添付図面を参照して説明する。図面中、

図1は、異なるムーニー粘度を有する通常のブチルポリマーのタンジェント・デルタを角周波数の関数として示す両対数プロットである。

図2は、異なるムーニー粘度を有する通常のブチルポリマーの複素粘性率を角周波数の関数として示す両対数プロットである。

図3は、DVBおよび異なる量の連鎖移動剤の存在下に製造された、異なる溶解性を有するポリマーのタンジェント・デルタを角周波数の関数として示す両対数プロットである。

図4は、DVBおよび異なる量の連鎖移動剤の存在下に製造された、異なる溶解性を有するポリマーの複素粘性率を角周波数の関数として示す両対数プロットである。

図5は、異なる量のDVBおよび連鎖移動剤の存在下に製造された、完全な溶解性を有するポリマーのタンジェント・デルタを角周波数の関数として示す両対数プロットである。

図6は、異なる量のDVBおよび連鎖移動剤の存在下に製造された、完全な溶解性を有するポリマーの複素粘性率を角周波数の関数として示す両対数プロットである。

図7は、通常の線状およびDVB分岐ブチルサンプルをカーボンブラックと混合する間のトルク発生を示す、トルクの時間の関数としてのプロットである。

図8は、カーボンブラックを充填した線状および分岐サンプルの120秒での残留応力を

10

20

30

40

50

初期傾きの関数として示すプロットである。

図 9 は、カーボンブラックを充填した線状および分岐サンプルの 120 秒での残留応力を初期応力の関数として示すプロットである。

図 10 は、カーボンブラックを充填した線状および分岐サンプルの連続ダイスエル (MPT 測定により決定) を内部応力 (応力緩和測定により決定) の関数として示すプロットである。

図 11 は、カーボンブラックを充填した線状および分岐サンプルの緩和ダイスエル (MPT 測定により決定) を初期応力 (応力緩和測定により決定) の関数として示すプロットである。

図 12 は、カーボンブラックを充填した線状および分岐サンプルの見掛け粘度 (MPT 測定により決定) を初期の傾き (応力緩和測定により決定) の関数として示すプロットである。

図 13 は、原料ポリマーのムーニー緩和曲線の下面積を、カーボンブラックを充填したコンパウンドを用いて応力緩和測定により求めた 120 秒での残留応力の関数として示すプロットである。

図 14 は、連続重合で製造されたサンプルのタンジェント・デルタを角周波数の関数として示す両対数プロットである。

#### 【0022】

本発明のブチルポリマーは、 $C_4 \sim C_7$  モノオレフィンモノマーおよび  $C_4 \sim C_{14}$  多価オレフィンモノマーまたは -ピネンを含んでなるモノマー混合物を使用して得られ、本発明の方法は、そのようなモノマー混合物の使用に関する。

好ましくは、モノマー混合物は、約 80 ~ 99 質量%の  $C_4 \sim C_7$  モノオレフィンモノマーおよび約 1.0 ~ 20 質量%の  $C_4 \sim C_{14}$  多価オレフィンモノマーまたは -ピネンを含んでなる。より好ましくは、モノマー混合物は、約 85 ~ 99 質量%の  $C_4 \sim C_7$  モノオレフィンモノマーおよび約 1.0 ~ 10 質量%の  $C_4 \sim C_{14}$  多価オレフィンモノマーまたは -ピネンを含んでなる。最も好ましくは、モノマー混合物は、約 95 ~ 99 質量%の  $C_4 \sim C_7$  モノオレフィンモノマーおよび約 1.0 ~ 5.0 質量%の  $C_4 \sim C_{14}$  多価オレフィンモノマーまたは -ピネンを含んでなる。

#### 【0023】

好ましい  $C_4 \sim C_7$  モノオレフィンモノマーは、イソブチレン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン、4-メチル-1-ペンテンおよびそれらの混合物を含んでなる群から選んでよい。最も好ましい  $C_4 \sim C_7$  モノオレフィンモノマーは、イソブチレンを含んでなる。

#### 【0024】

好ましい  $C_4 \sim C_{14}$  多価オレフィンモノマーは、イソプレン、ブタジエン、2-メチルブタジエン、2,4-ジメチルブタジエン、ピペリリン、3-メチル-1,3-ペンタジエン、2,4-ヘキサジエン、2-ネオペンチルブタジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、2,5-ジメチル-2,4-ヘキサジエン、2-メチル-1,4-ペンタジエン、2-メチル-1,6-ヘプタジエン、シクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、1-ビニル-シクロヘキサジエンおよびそれらの混合物を含んでなる群から選んでよい。最も好ましい  $C_4 \sim C_{14}$  多価オレフィンモノマーは、イソプレンを含んでなる。

#### 【0025】

前述のように、モノマー混合物は、少量の一つまたはそれ以上の更なる重合性コモノマーを含んでよい。例えば、モノマー混合物は、少量のスチレン性モノマーを含んでもよい。好ましいスチレン性モノマーは、p-メチルスチレン、スチレン、-メチルスチレン、p-クロロスチレン、p-メトキシスチレン、インデン (インデン誘導体を含む) およびそれらの混合物を含んでなる群から選んでよい。最も好ましいスチレン性モノマーは、スチレン、p-メチルスチレンおよびそれらの混合物を含む群から選んでよい。

用いるなら、モノマー混合物の約 5.0 質量%までの量のスチレン性モノマーを使用する

ことが好ましい。

【0026】

モノマー混合物中の別のモノマーの使用は、それらがモノマー混合物中で他のモノマーと共重合可能である限り、可能である。

【0027】

先に説明したように、ブチルポリマーは、ハロゲン化されていてもよい。好ましくは、ハロゲン化ブチルポリマーは、臭素化または塩素化ポリマーである。ハロゲンの量は、好ましくは、ポリマーの約0.1~8質量%、より好ましくは約0.5~4質量%、最も好ましくは約1.0~3.0質量%の範囲にある。

ハロゲン化ブチルポリマーは、前述のモノマー混合物から予め製造された前記ブチルポリマーをハロゲン化することにより製造することもできる。 10

【0028】

本発明のブチルポリマーの製造に用いられる反応混合物は、多価オレフィン架橋剤を更に含む。架橋剤の選択は、特に制限されない。好ましくは、架橋剤は、多価オレフィン性炭化水素化合物を含む。その例は、ノルボルナジエン、2-イソプロペニルノルボルネン、2-ビニル-ノルボルネン、1,3,5-ヘキサトリエン、2-フェニル-1,3-ブタジエン、ジビニルベンゼン、ジイソプロペニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン、およびそれらのC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルキル置換誘導体である。より好ましくは、多価オレフィン架橋剤は、ジビニルベンゼン、ジイソプロペニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン、およびそれらのC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルキル置換誘導体を含む群から選ば 20

【0029】

反応混合物中に用いられる架橋剤の量は、使用される多価架橋剤の種類に依存する。例えば、DVBの場合、DVBの量は、0.01~3質量%（質量%は、 $DVB / (IB + IP + DVB) \times 100$ で定義される）の範囲であり得る。好ましい範囲は、0.05~1質量%であり、最も好ましい範囲は、0.1~0.4質量%である。

【0030】

本発明のブチルポリマーを製造するのに用いられる反応混合物は、連鎖移動剤をさらに含む。 30

連鎖移動剤は、好ましくは強い連鎖移動剤であるべきである、すなわちそれは成長ポリマー鎖と反応することができ、その更なる成長を停止し、続いて新しいポリマー鎖を開始する能力を持たなければならない。連鎖移動剤の種類および量は、架橋剤の量に依存する。架橋剤の濃度が低い場合、少量の連鎖移動剤および/または弱い連鎖移動剤を用いることができる。しかし、架橋剤の濃度が増加するにつれて、連鎖移動剤の濃度を増加させ、および/または、より強い連鎖移動剤を選択しなければならない。

【0031】

過剰の連鎖移動剤が溶剤混合物の極性を減少させ、方法を不経済にするので、弱い連鎖移動剤の使用は避けなければならない。

連鎖移動剤の強度は、通常通りに決定することができる（例えば、*J. Macromol. Sci. - Chem.*, A1(6) 995-1004頁(1967) [Kennedyら]参照)。移動定数と呼ばれる数値は、連鎖移動剤の強度を表す。この文献に記載の数値によれば、1-ブテン（ExxonのDVB特許で使用）の移動定数は0である。 40

【0032】

好ましくは、連鎖移動剤は、少なくとも約10、より好ましくは少なくとも約50の移動係数を有する。有用な連鎖移動剤の限定されない例は、ピペリレン、1-メチルシクロヘブテン、1-メチルシクロペンテン、2-エチル-1-ヘキセン、2,4,4-トリメチル-1-ペンテン、インデンおよびそれらの混合物である。最も好ましい連鎖移動剤は、2,4,4-トリメチル-1-ペンテンである。 50

## 【0033】

用いられる連鎖移動剤の量は、使用される多官能架橋剤の量および種類に依存する。DVBおよび2, 4, 4-トリメチル-1-ペンテン(TMP-1)の場合、好ましい範囲は、用いられたイソブチレンの量に基づき0.01~1.4質量%である(TMP-1/IB×100)。より好ましくは、0.05~0.5質量%である。

## 【0034】

本発明の方法は、前記反応混合物を触媒系と接触することを含んでなる。

ブチルポリマーの製造方法は、好ましくは、ブチルポリマーの製造における通常の温度、例えば約-100~+50の範囲で行われる。ブチルポリマーは、溶液重合またはスラリー重合方法により製造されてよい。重合は、好ましくは懸濁液中で行われる(スラリー法)[Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Fifth, Completely Revised Edition, A23巻; Elversら編)参照]。

10

## 【0035】

例として、一つの様態において、本発明の方法は、脂肪族炭化水素希釈剤(n-ヘキサン等)、および主要量(約80~約99モル%)のジアルキルアルミニウムハライド(例えばジエチルアルミニウムクロリド)、非主要量(約1~20モル%)のモノアルキルアルミニウムジハライド(例えばイソブチルアルミニウムジクロリド)並びに非主要量(約0.01~約10ppm)の水、アルミノキサン(例えばメチルアルミノキサン)およびそれらの混合物からなる群から選ばれる少なくとも一つを含んでなる触媒混合物の存在下に行われる。

20

## 【0036】

もちろん、ブチルポリマー製造に通常用いられる別の触媒系を本発明で有用なブチルポリマーの製造に使用することができる[例えば、Joseph P. Kennedy著 "Cationic Polymerization of Olefins: A Critical Inventory" (John Wiley & Sons, Inc. 著作権1975)参照]。

## 【0037】

ハロゲン化ブチルポリマーを製造すること望ましい場合、前記方法で製造されたブチルポリマーを通常の方法でハロゲン化することができる(例えば、米国特許5886106参照)。即ち、ハロゲン化ブチルゴムは、微粉碎ブチルゴムを塩素または臭素のようなハロゲン化剤を用いて処理することにより、または、N-プロモスクシンイミド等の臭素化剤を予め製造されたブチルゴムと共に混合装置中で強く混合して臭素化ブチルゴムを製造することにより、製造することができる。別法として、ハロゲン化ブチルゴムは、予め製造されたブチルゴムの適当な有機溶剤の溶液または分散体中で、相当する臭素化剤で処理することにより製造することができる。更なる詳細は、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Fifth, Completely Revised Edition, A23巻, Elversら編)に記載されている。この方法でのハロゲン化の量は、最終ターポリマーが前記の好ましいハロゲン量を有するように制御され得る。

30

40

## 【0038】

ブチルゴムを、加硫ゴム生成物の製造に用いることができる。例えば、有用な加硫物は、カーボンブラック、シリカおよび/または他の既知の成分(例えば、他の充填剤、添加剤等)とブチルゴムを混合し、通常の方法で常套の硬化剤により混合物を架橋することにより、製造され得る。ハロゲン化ブチルゴムの加硫物は、同様に製造され得る。

## 【0039】

(実施例)

本発明の具体的様態を、以下の実施例を参照して説明するが、これら実施例を、本発明の範囲を解釈または限定する為に用いてはならない。

実施例 1

50

これは、比較例である。全てのポリマーは線状であり、DVBを用いることなく製造した。本実施例の目的は、レオロジー特性に対する分子量の影響を示すことである。分子量は、少量の連鎖移動剤（2, 4, 4-トリメチル-ペンテン（TMP-1））の添加により調節した。

一連のバッチ式実験を、イソブチレン71.5g、イソプレン2.04gおよび塩化メチル879.2gを用いて、高速プロペラ攪拌翼を備えたガラス製2000mL反応器中で行った。第一バッチには、連鎖移動剤を添加しなかった。残りのバッチには、ジイソブチレン（2, 4, 4-トリメチル-1-ペンテン）（TMP-1）を、表1に示すように量を増して、添加した。反応混合物を、-93に冷却し、アルミニウムトリクロリドの塩化メチル溶液の添加により重合を開始した。5分後、エタノール10mLの添加により、反応を停止した。得られたポリマーを、ヘキサンに溶解し、Irganox-1010（登録商標）0.2phrを添加することにより安定化し、温水中で凝集した。残留水分およびモノマーを、140で熱ロール上でサンプルを乾燥することにより除去した。結果を表1に示す。

10

【0040】

【表1】

実験番号	1	2	3	4	5
TMP-1(g)	0	0.035	0.071	0.14	0.21
AlCl <sub>3</sub> (mg)	43	42	43	43	42
触媒効率 (g.ポリマー/g.触媒)	1350	1280	1360	1350	1430
転化率（質量%）	79.0	73.0	79.2	78.9	81.4
μ <sub>n</sub> -(1+8 @125°C)	48.8	46.2	35.8	32.4	22.9
μ <sub>n</sub> -緩和(曲線下面積)	761	259	117	74	22

20

30

【0041】

μ<sub>n</sub>およびμ<sub>n</sub>-緩和は125で測定した。緩和時間を8分に設定した。緩和の間に記録された曲線下面積と共に、μ<sub>n</sub>値を表1に示す。結果は、明らかにTMP-1が効果的な連鎖移動剤であることを示している。充填におけるTMP-1の量が0から0.21gへ増すにつれて、μ<sub>n</sub>は約49から約23に減少した。結果は、連鎖移動剤が転化率または触媒効率に影響しないことも示している。

【0042】

μ<sub>n</sub>が減少するにつれて曲線下面積も減少することは、応力下で試料が緩和または流動する能力が増大することを示している。これは、動力学的機械試験により確認された。試料の動力学的特性を、Alpha Technology製のRPA2000ゴム加工性分析機を用いて決定した。測定は、0.05~209rad/s角周波数範囲の0.72度円弧を用い、125で行った。

40

【0043】

log tan δ - log ω 曲線（図1）は、μ<sub>n</sub>が減少するにつれて下方にシフトする。交点は存在せず、MWDの違いによる傾きのわずかな変化がある。

log G' - log ω 曲線（図2）は、低周波数でのニュートン領域への転移を示す。剪断減粘性が見られる。ニュートン流動から剪断減粘性への転移は、μ<sub>n</sub>が減少するにつれてより高周波数へ移動する。

【0044】

実施例2

50

本実施例は、重合混合物への強い連鎖移動剤の添加により、DVB架橋ポリマーの溶解性がどのように増大できるか、および十分に高い粘度を有するポリマーをなお得ることができるかを説明する。

一連のバッチ式実験を、高速プロペラ攪拌翼を備えたガラス製2000mL反応器中、イソブチレン146.6g、イソプレン4.15g、DVB(純度81質量%)、および塩化メチル879.2gを用いて行った。本実施例(および後の実施例)中に用いたDVBは、ジビニルベンゼンおよびエチルビニルベンゼンの混合物であった。混合物の組成は、メタ-ジビニルベンゼン(m-DVB)57質量%、パラ-ジビニルベンゼン(p-DVB)24質量%およびメタ-エチルビニルベンゼン9.9質量%およびパラ-エチルビニルベンゼン9.1質量%と測定された。

10

第一バッチには連鎖移動剤を添加しなかった。残りのバッチには、ジイソブチレン(2,4,4-トリメチル-1-ペンテン)(TMP-1)表2に示すように量を増して、添加した。反応混合物を、-92に冷却し、アルミニウムクロリドの塩化メチル飽和溶液15mLの添加により重合を開始した。4分後、エタノール10mLの添加により、反応を終了させた。

【0045】

【表2】

実験番号	6	7	8	9	10	11	比較 DVB無し
TMP-1(g)	0	0.20	0.40	0.81	1.63	2.05	-
転化率(質量%)	94.1	82.8	79.4	70.6	78.3	82.0	80.9
溶解性(質量%)	27	28.7	39.5	68.7	75.6	100	100
$k_{-1}$ -(1+8@125°C)	43.6	44.1	40.5	47.5	26.4	17.6	36.5
$k_{-1}$ -緩和(曲線下面積)	3150	3620	2840	3580	1420	915	1090

20

【0046】

得られたポリマーをヘキサン中に溶解し、Irganox-1010(商標)0.2phrを添加することにより安定化し、熱水中で凝集した。残留水分およびモノマーを140の熱ロール上でサンプルを乾燥することにより除去した。

30

これらの実験では、モノマー供給原料中のm-DVBおよびp-DVBの量は、2.20質量%であった。従来技術(Welch #2特許)によれば、このDVB濃度で、実質的に不溶性の共重合体を得られるはずである。実際、連鎖移動剤なしでの溶解性は低く、たった27質量%である。しかし、強い連鎖移動剤の導入により、溶解性は27質量%から100質量%へと増加した。

【0047】

この実験で得られたポリマーサンプルのムーニー粘度は、溶解性の増加により、約44から約18へと下がった。しかし、最大の連鎖移動剤濃度でさえ、ゴム状物質が得られ、それはコンパウンディングおよび硬化に適していた。

40

サンプルの動力学的特性を、実施例1に記載したように決定した。得られるポリマーの動力学的特性への連鎖移動剤の増加の効果を、図3および4により説明する。比較のため、DVBまたはDMPなしに作成された対照サンプルをこれらの図に含めた。動力学的特性の変化は、顕著である。全てのサンプルは、周波数に依存しないタンジェント・デルタを有する。連鎖移動剤の量が増加するにつれ、タンジェント・デルタはより高い値に移動する。高ゲル含量(溶解性27%)では、タンジェント・デルタは、全ての周波数で、参照線状サンプルのタンジェント・デルタの下方に留まる。溶解性が増すにつれてタンジェント・デルタは増加し、曲線は線状サンプルのタンジェント・デルタ上になる。全てのサン

50

ブルは、非常に低い周波数で参照線状ポリマーのタンジェント・デルタより低いタンジェント・デルタを示す。最も重要なことに、参照線状ポリマーサンプル(ムーニー36.5)と比べて明らかに低いムーニー粘度(26.4および17.6)を有する二つのサンプル(サンプル5および6)も、参照のタンジェント・デルタよりも低いその値を示した。この結果に基くと、常温流動の顕著な減少が期待できる。

#### 【0048】

いずれの理論または挙動の様式に拘束されることは望まないが、周波数に依存しないタンジェント・デルタを、そのゲル化点に近いエラストマーを製造することにより達成できると考えられる。そのゲル化点でのポリマーは、液体および固体の間の遷移状態にある。(H. H. Winter: Gel Point, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley & Sons, Supplement Volume, 343頁)。そのようなポリマーの分子量分布は非常に広く、分子は、最小の未反応オリゴマーから無限クラスターにまで広がる。ポリマーのゲル化点での損失タンジェント( $\tan \delta = G'' / G'$ )が、動力的実験の周波数に依存しないことは、理論により予測されている。

10

#### 【0049】

DVB-変性サンプルの別の重要な特徴は、その複素粘度が低周波数でニュートン挙動への転移を示さないことである。それは、全周波数範囲で、力学法則に従うことが明らかである。サンプルは全て、約10 rad/secを超える高い周波数で、より低い複素粘度を有する。一方、それらは低周波数で参照の複素粘度より高い複素粘度を有するが、これは、流動に対して高い抵抗を有することを示している。

20

#### 【0050】

動力的試験により得られる複素粘度は、Cox-Merzの法則(W. P. Cox and E. H. Merz: J. Polymer Sci, Vol 28, 619頁(1958))に従う毛管流中のサンプルの見掛け粘度を予測することに使用することができる。Cox-Merzの法則によれば、与えられた角周波数での複素粘度は、細管粘度計で定常剪断速度のもとに測定される見掛け粘度に等しい。このことは、ごく最近、RPAおよびMPT(モンサント加工性試験機)を用いた種々のエラストマーの粘度測定により確認された(J. S. Dick: Comparison of shear thinning behavior of different elastomers using capillary and rotorless shear rheometry, Paper No. 50, ACS Rubber Division Meeting Dallas, Texas, April 4-6, 2000.)。

30

#### 【0051】

ムーニー応力緩和測定も、独立した方法によるサンプルの常温流動に抵抗する能力を決定するために、これらのサンプルを用いて行った。選択した緩和時間は8分であった。サンプルを比較するために、トルク-時間曲線下面積を用いた。表2はその結果を示している。非常に低いムーニーのもの(ムーニー17.6)を除く全てのDVB変性サンプルは、本実施例の参照線状サンプルまたは実施例1中で製造された線状サンプルのいずれより広い曲線下面積を有する。ムーニー17.6のサンプルでも、参照線状サンプルと非常に類似した曲線下面積値を有する。より広い曲線下面積ほど、低い剪断速度の下での流動、すなわち常温流動に抵抗するサンプルの能力が高いことを示す。

40

#### 【0052】

##### 実施例3

本実施例は、種々の分岐度の動力的特性に及ぼす効果を示している。

一連のバッチ式実験を、高速プロペラ攪拌翼を備えたガラス製2000 mL反応器中、イソブチレン71.5 g、イソブレン2.04 gおよび塩化メチル1008 gを用いて行った。反応混合物に添加したDVBおよびTMP-1の量を表2に示す。反応混合物を-92に冷却し、アルミニウムクロリドの約0.30質量%の塩化メチル溶液の添加により重合を開始した。8分後、エタノール10 mLの添加により、反応を終了させた。実験結

50

果を表 3 に示す。

【 0 0 5 3 】

【 表 3 】

実験番号	12	13	14	15	16	17	18
DVB(g)	1.37	1.10	0.82	0.55	0.27	0	0
TMP-1(g)	0.99	0.79	0.59	0.40	0.20	0	0.07
AlCl <sub>3</sub> (mg)	50	48	47	37	36	47	43
触媒効率 (g.ホ <sup>o</sup> リマ <sup>o</sup> -/g.触媒)	1140	1120	1250	1610	1650	1280	1360
転化率 (質量%)	75.4	71.4	78.6	79.9	80.5	81.5	79.2
溶解性 (質量%)	102.0	101.0	101.0	101.0	101.0	100	100
Δ <sub>ニ</sub> -(1+8@125°C)	20.2	29.7	34.5	36.8	45.8	51.3	35.8
Δ <sub>ニ</sub> -緩和(曲線下面積)	670	1190	1590	1510	1680	1090	117

10

【 0 0 5 4 】

DVB変性サンプルに加えて、DVBを含まない二つの参照サンプルを用意した。全てのサンプルは、ヘキサンに完全に可溶性であった。ムーニーおよびムーニー緩和測定は、DVB変性サンプルが線状のものより常温流動に著しく良く抵抗できることを明らかに示している。非常に低い分子量のDVB変性サンプル(ムーニー粘度20.2)のみが、明らかに高い分子量(ムーニー粘度51.3)の線状サンプルよりも、狭い緩和曲線下面積を示した。

20

【 0 0 5 5 】

図5および6は、動力学的試験の結果を示す。DVB変性サンプルのタンジェント・デルタは、低周波数(1rad/sまたはそれ以下)で、線状サンプルのそれよりも低いものであると測定された。このことは、ムーニー緩和測定の結果を追認する、すなわち、それらは線状サンプルよりも常温流動に抵抗することができる。

30

【 0 0 5 6 】

全てのDVB変性サンプルは、二つの参照サンプルのタンジェント・デルタ-周波数曲線と交点を示す。約1rad/sよりも高い周波数では、全てのDVB変性サンプルが、より高いタンジェント・デルタを示した。このことは、より速い剪断速度で、これらのサンプルが小さい弾性を有することを示している。より速い剪断速度の低い弾性は、押出機のダイから排出される際に、変動が少なく、あるいはあまりスエールしない材料を得るのに好ましい。

【 0 0 5 7 】

#### 実施例 4

本実施例においては、同一の分岐度で異なるムーニー粘度を有するサンプルを製造するために、低い一定のDVB濃度を用い、ジソブチレン濃度を変化させることにより、サンプルを製造した。実験条件は、先の実施例と同一であった。実験結果を表4に示す。

40

【 0 0 5 8 】

【 表 4 】

実験番号	19	20	21	22	23
DVB(g)	.27	.27	.27	.27	.27
TMP-1(g)	0.14	.21	0.28	0.35	0.43
AlCl <sub>3</sub> (mg)	71	60	72	68	71
触媒効率(g.ホリマ/g.触媒)	880	1020	870	960	860
転化率(wt%)	84.1	82.4	84.1	87.7	82.2
溶解性(wt%)	100	100	100	100	100
μ- $\eta$ -(1+8@125°C)	51.9	36.9	28.1	19.1	16.6
μ- $\eta$ -緩和(曲線下面積)	2478	1319	609	95	30

10

## 【0059】

μ- $\eta$ -緩和測定によれば、この低DVB濃度で製造されたサンプルは依然として、参照サンプルまたはより高いμ- $\eta$ -の線状サンプルよりも優れた常温流動抵抗性を有する。例えば、本実施例（実験番号21）の28.1のμ- $\eta$ -のサンプルは、609の曲線下面積を有する。対照的に、実施例1の32.4、35.8および46.2のμ- $\eta$ -の線状サンプルでも、より低い曲線下面積値を有する（表1参照）

20

実施例1に示した線状サンプルと同様、実施例4のサンプルには、混合挙動を決定するため、かつレオロジー特性に対する充填剤の効果を評価するために、60phrのN660ブラックを配合した。これらの試験の一連の結果を、以下の表5および表6に示す。

## 【0060】

## 【表5】

線状コンパウンドサンプルの抜粋特性

実験番号	1	2	3	4	5
μ- $\eta$ -(1+8@125°C)	48.8	46.2	35.8	32.4	22.9
混合中の最高温度(C)	81.3	85.6	79.7	81.3	79.5
混合中の最大トルク	34.3	34.2	33.3	30.6	30.8
トルク合計	5040	6390	5080	5460	5200
連続 $\dot{\gamma}$ イシ (1000 1/s, 1/D=1)	104.5	85.8	83.8	76.2	63.7
緩和 $\dot{\gamma}$ イシ (1000 1/s, 1/D=1)	122.3	101.4	100	85.1	71.6
粘度 @1000 1/s (kPa·s)	3.48	2.84	2.65	2.31	1.84
DEFOによる常温流動 (30分後の残留高さ(mm))	11.7	11.3	10.9	10.7	10.5

30

40

## 【表6】

## DVB変性コンパウンドサンプルの抜粋特性

実験番号	19	20	21	22	23
μ-(1+8@125°C)	51.9	36.9	28.1	19.1	16.6
混合中最高温度(°C)	88.9	85.2	84	80.3	78.7
混合中最高トルク	39	40.9	36.2	36.1	37.4
トルク合計	7510	6600	6360	5660	5640
連続ダイスル (1000 1/s, 1/D=1)	80.8	74.2	68.1	64.8	55.9
緩和ダイスル (1000 1/s, 1/D=1)	92.2	89.2	79.2	77.7	67.2
粘度@ 1000 1/s (kPa·s)	3.17	2.68	2.39	2.12	1.86
DEFOによる常温流動 (30分後の残留高さ(mm))	11.9	11.3	10.8	10.2	9.6

10

## 【0061】

前記表から分かるように、DVB変性サンプルの混合挙動は改良される。それらサンプルは、同等もしくはより低い原料ポリマームーニーで、より高いトルクを発現する。それらは、トルク曲線の特徴的な第二極大（図7参照）も示す。これは、改良された充填剤分散性を示す。ブチルゴムは、カーボンブラックと良好には混合しないことが知られている。それは、特徴的な第二トルクピークを示さない。

20

## 【0062】

応力下に緩和するコンパウンドサンプルの能力を、PPA2000（ゴム加工分析機）装置の応力緩和プログラムを用いて決定した。この測定では、下方ダイの迅速な移動によりサンプルに一定の応力を加え、応力を上方ダイで時間の関数として測定する。この測定は、基本的にムーニー緩和測定と類似のものである。従って、より長時間で検出される応力を、サンプルの常温流動に抵抗する能力を特徴づけるのに用いることができる。より高い残留応力は、常温流動に対するより高い抵抗性を示している。2分での残留応力を、サンプルの常温流動抵抗を特徴付けるために選んだ。

30

## 【0063】

サンプルを大きい応力に非常に短時間さらす場合、応力緩和の初期速度によって、サンプルの緩和する能力を決定することが可能になる。このことの例は、速い剪断速度で、短く細いダイを通過してゴムまたはそのコンパウンドを押し出す場合である。ゴムがダイに入るとき、短時間に高い歪にさらされる。歪の適用直後の検出される初期応力は、サンプルのスエル挙動を特徴付けるために使用することができる。より小さい初期応力値は、サンプルがダイを出た後にスエルが小さいことを意味する。サンプルの挙動を特徴付けるために、 $\log(\text{応力}) - \log(\text{時間})$  曲線の0.01~1秒間における初期傾き、および1秒で計測される応力を選択した。

40

## 【0064】

表5および6に示したコンパウンドの応力緩和は125で測定した。加えた歪は100%であった。初期傾きの関数として2分での残留応力を図9に示した。図9は、1秒で検出された応力の関数として、2分での残留応力を示す。これらの図は、分岐サンプルと線状サンプルとの違い、及び分岐サンプルの優れた特性を明らかに示している。例えば、2分での同じ残留応力で、それらの初期緩和はより速く、それらの初期応力はより低い。一方、同一の初期傾きまたは初期応力で、長時間でのそれらの残留応力はより高い。これは、常温流動および押出特性を同時に改良できることを意味している。

## 【0065】

表5および6に示したコンパウンドサンプルのダイスエルを、毛管粘度計（モンサント加

50

工性試験機(MPT))により決定した。測定は、 $1000\text{ s}^{-1}$ の剪断速度および1/1のL/D比を有するダイを用いて125で行った。結果を表5および6に示す。それら結果は、分岐サンプルが、同じ原料ポリマームーニーで、より小さい連続(running)または緩和ダイスエルを有することを明白に示している。例えば、48.8ムーニー線状サンプルを用いて作られたサンプルは、連続ダイスエル104.5%および緩和ダイスエル122.3%を示した。対照的に、51.9%ムーニー分岐サンプルは、連続ダイスエル80.8%および緩和ダイスエル92.2%を示した。

#### 【0066】

サンプルの加工特性を表示するために応力緩和測定で得られる値の有用性を、図10~13により説明する。図10は、連続ダイスエルと初期応力の間に強い相関があり、この相関はポリマーの構造に依存しないことを示している。図11は、緩和ダイスエルと初期応力の間に強い相関があり、この相関はポリマーの構造に依存しないことを示している。図12は、見掛け粘度と応力緩和曲線の初期傾きの間に強い相関があり、この相関はポリマーの構造に依存しないことを示している。図13は、原料ポリマーについてのムーニー緩和測定により得られる曲線下面積と、応力緩和により求められる残留応力の間に強い相関があることを示している。この相関も、ポリマー構造に依存しない。

10

#### 【0067】

コンパウンドサンプルの常温流動特性を、いわゆる変形(DEF)測定により決定した。測定は、直径30mmおよび高さ13mmの圧縮成型ディスクを用いて行った。このディスクに、荷重(8N)をかけ、ディスクの高さを時間の関数として測定した。常温流動に対して高い抵抗性を有するサンプルは、そのもとの厚さを保持する。表5および6は、サンプルの残留高さを示している。これらの結果によれば、分岐サンプルの残留高さは、類似のムーニー線状サンプルのものより大きい。例えば、36.9のムーニー分岐サンプルの残留高さは、11.3mmであった。対照的に、35.8のムーニー線状サンプルの残留高さは、10.9mmであった。顕著に高いムーニーの線状サンプル(ムーニー46.2)のみが、ムーニー分岐サンプル36.9と同じ程度に常温流動に抵抗することができる。

20

#### 【0068】

##### 実施例5

本実施例は、改良された特性の組み合わせが、連続重合においても達成可能であることを示す。

30

連続反応器へ、塩化メチル71.2質量%、イソブチレン28質量%およびイソブレン0.8質量%を含む原料を170kg/分の速度で添加した。この供給原料へ、DVB(純度63%)およびTMP-1(純度76%)を、表7に指定した速度で添加した。重合を塩化メチルに溶解した $\text{AlCl}_3$ の0.1質量%溶液の添加により開始した。重合を-95で実施した。他の実験条件は表7に示す。

#### 【表7】

実験番号	24	25
DVB(g/分)	65	195
TMP-1(g/分)	20	42
$\text{AlCl}_3$ (kg/時間)	15	15
転化率(質量%)	87	89
溶解度(質量%)	100	100

40

#### 【0069】

サンプルのムーニーを、測定されたムーニー緩和曲線下面積と共に、表8に示す。比較のために、同一ムーニー粘度の対照線状サンプルの試験結果を、表8に含める。このサン

50

ルも連続重合で製造した。しかし、モノマー原料はDVBまたはTMP-1を含んでいなかった。DVBおよびTMP-1の存在下で製造されたサンプルのより大きい緩和曲線下面積は、増加した常温流動抵抗性を明らかに示している。

【0070】

動力学的試験により、目的に合致したレオロジー特性の変更が連続重合でもうまく達成できることを確認した。図14は、0.05~209rad/s角周波数範囲で、0.72度アークを用いて125で行った測定結果を示す。その結果によると、DVB変性サンプルのタンジェント・デルタは、低周波数で、線状サンプルのそれよりも低い。一方、DVB変性サンプルのタンジェント・デルタは、高周波数でより高く、交点が明らかに存在する。

10

【0071】

【表8】

実験番号	24	25	参照
$\mu_{-}(1+8@125^{\circ}\text{C})$	36.2	35.6	36.0
$\mu_{-}$ 緩和(曲線下面積)	350	890	220
連続ダイスエル(1000 1/s, 1/D=1)	63	63	68
緩和ダイスエル(1000 1/s, 1/D=1)	67	70	70
粘度@1000 1/s (kPa·s)			
DEFOによる常温流動 (30分後の残留高さ(mm))	10.8	11.2	10.4

20

【0072】

参照線状サンプルに加えて、実施例5の二つのサンプルを、60phrのN660ブラックとコンパウンドした。MPTおよび常温流動DEFO測定により、DVBおよびTMP-1存在下で製造したサンプルが加工特性の改良された組み合わせを有することを確認した。それらの増大した常温流動に対する抵抗は、より大きい残留高さにより示された。MPT測定によれば、この常温流動に対する抵抗の増加は、増加したダイスエルもたらさない。実際、DVB変性サンプルの連続および緩和ダイスエルを測定すると、より小さかった。

30

【0073】

本発明を、好ましい、特に示した様態を参照して記述したが、これらの好ましい例示の様態の様々な変形を、本発明の意図と範囲から逸脱することなく行ってよいことは、もちろん当業者により理解されるであろう。

【0074】

個々の刊行物、特許または特許出願が参照により取りこまれるのと同様に、これに関する全ての刊行物、特許および特許出願は同じ範囲まで本明細書の中に参照により取り込む。

【図面の簡単な説明】

40

【図1】異なる $\mu_{-}$ 粘度を有する通常のブチルポリマーのタンジェント・デルタを角周波数の関数として示す両対数プロットである。

【図2】異なる $\mu_{-}$ 粘度を有する通常のブチルポリマーの複素粘性率を角周波数の関数として示す両対数プロットである。

【図3】DVBおよび異なる量の連鎖移動剤の存在下に製造された異なる溶解性を有するポリマーのタンジェント・デルタを角周波数の関数として示す両対数プロットである。

【図4】DVBおよび異なる量の連鎖移動剤の存在下に製造された異なる溶解性を有するポリマーの複素粘性率を角周波数の関数として示す両対数プロットである。

【図5】異なる量のDVBおよび連鎖移動剤の存在下に製造された完全溶解性ポリマーのタンジェント・デルタを角周波数の関数として示す両対数プロットである。

50

【図6】異なる量のDVBおよび連鎖移動剤の存在下に製造された完全溶解性ポリマーの複素粘性率を角周波数の関数として示す両対数プロットである。

【図7】通常の線状およびDVB分岐サンプルを、カーボンブラックとそれらを混合する間の発生したトルクを時間の関数として示すプロットである。

【図8】カーボンブラック充填および分岐サンプルの120秒での残留応力を初期の傾きの関数として示すプロットである。

【図9】ブラック充填および分岐サンプルの120秒での残留応力を初期応力の関数として示すプロットである。

【図10】カーボンブラック充填線状および分岐サンプルの、連続ダイスエルの(MPT測定により決定)を内部応力(応力緩和測定により決定)の関数として示すプロットである

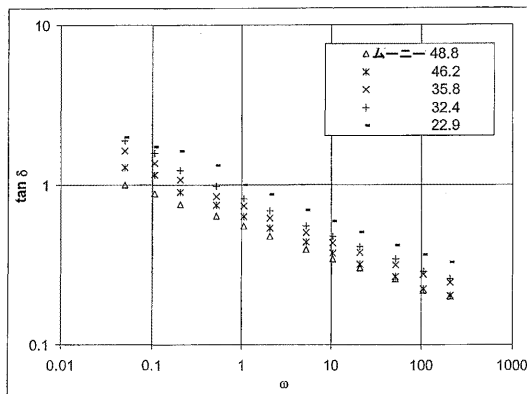
【図11】ブラック充填線状および分岐サンプルの緩和ダイスエルの(MPT測定により決定)を初期応力(応力緩和測定により決定)の関数として示すプロットである。

【図12】ブラック充填線状および分岐サンプルの見掛け粘度(MPT測定により決定)を初期の傾き(応力緩和測定により決定)の関数として示すプロットである。

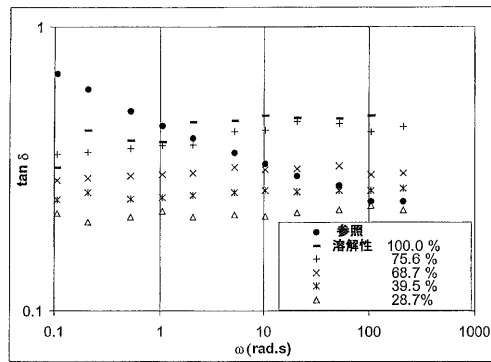
【図13】原料ポリマーのムーニー緩和曲線下面積を、ブラック充填コンパウンドを用いて応力緩和測定により求めた120秒でのそれらの残留応力の関数として示すプロットである。

【図14】タンジェント・デルタを、連続重合で製造されたサンプルの角周波数の関数として示す両対数プロットである。

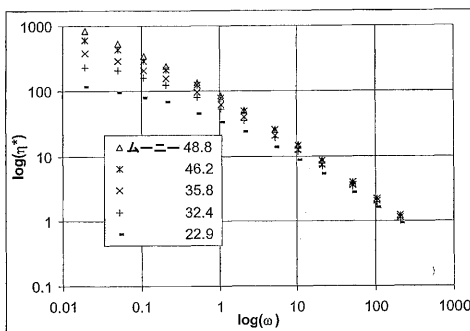
【図1】



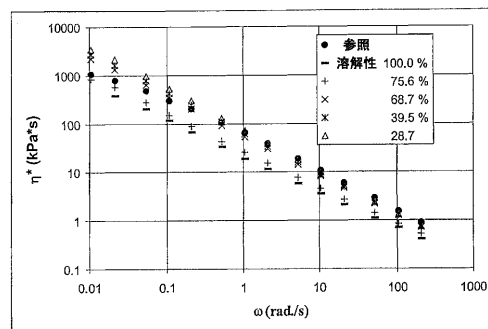
【図3】



【図2】



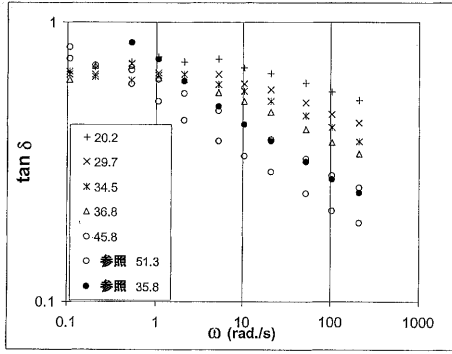
【図4】



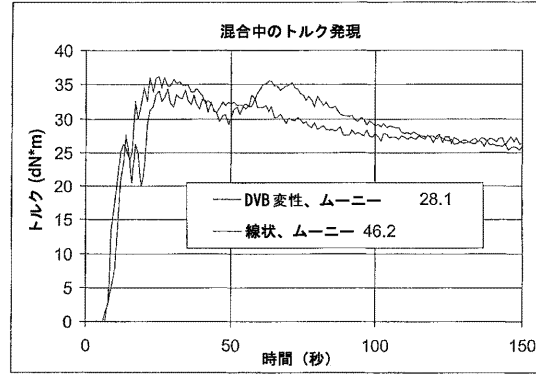
10

20

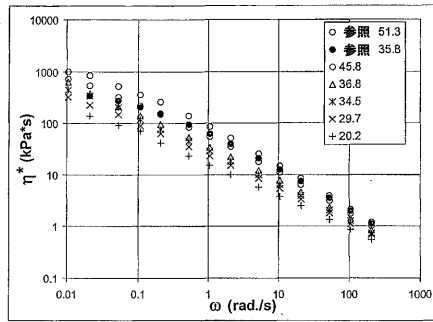
【 図 5 】



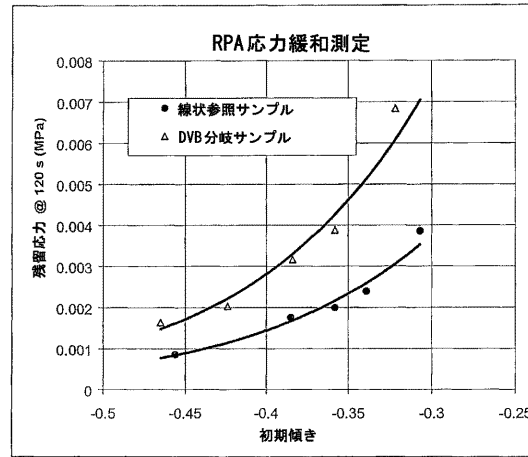
【 図 7 】



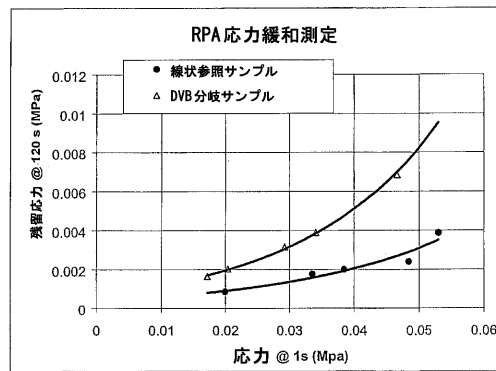
【 図 6 】



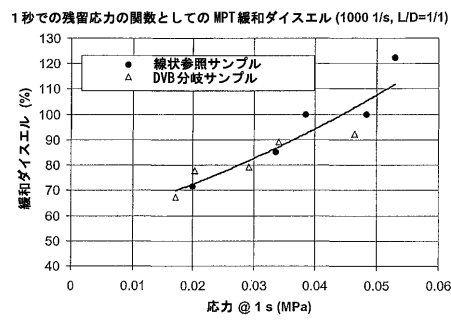
【 図 8 】



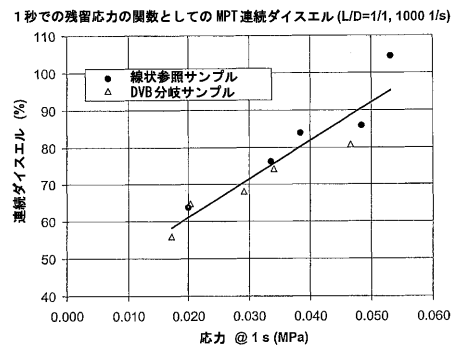
【 図 9 】



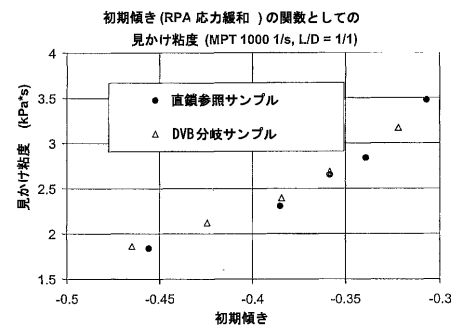
【 図 11 】



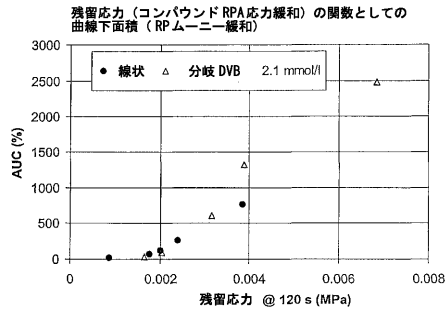
【 図 10 】



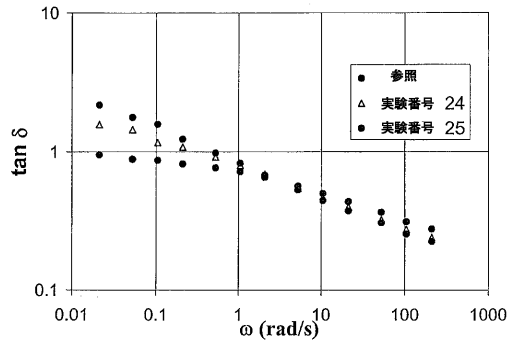
【 図 12 】



【 図 1 3 】



【 図 1 4 】



【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau



(43) International Publication Date  
28 February 2002 (28.02.2002)

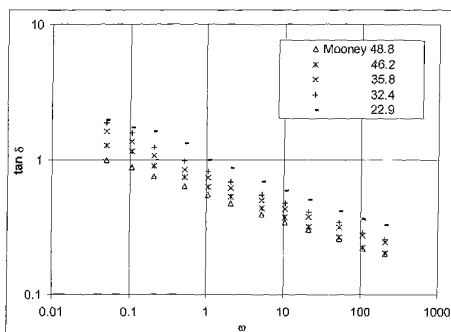
PCT

(10) International Publication Number  
**WO 02/16452 A1**

- (51) International Patent Classification: **C08F 210/12**, 2/38
- (74) Agents: MCHUGH, Michael et al., Smart & Biggar, P.O. Box 2999, Station D, 55 Metcalfe Street, Suite 900, Ottawa, Ontario K1P 5Y6 (CA).
- (21) International Application Number: PCT/CA01/01188
- (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) International Filing Date: 21 August 2001 (21.08.2001)
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 2,316,741 24 August 2000 (24.08.2000) CA
- (71) Applicant (for all designated States except US): BAYER INC. [CA/CA]; 1265 South Vidal Street, Sarnia, Ontario N7T 7M2 (CA).
- (72) Inventor; and
- (75) Inventor/Applicant (for US only): KASZAS, Gabor [CA/CA]; 359 Ridout Street South, London, Ontario N6C 3Z6 (CA).
- Published: — with international search report

[Continued on next page]

(54) Title: IMPROVED PROCESSABILITY BUTYL RUBBER AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF



(57) Abstract: A butyl polymer having improved processability is described, together with a process for production thereof. The butyl polymer derived from a reaction mixture which contains: (i) a monomer mixture comprising a C4 to C7 monoolefin monomer (preferably isobutylene) and a C4 to C14 multiolefin monomer (preferably isoprene); (ii) a multiolefin cross-linking agent (preferably divinyl benzene); and (iii) a chain transfer agent (preferably diisobutylene (2,4,4-trimethyl-1-pentene)). The subject butyl polymer has an improved balance of cold flow, filler dispersion, extrusion rate and die swell.



WO 02/16452 A1

**WO 02/16452 A1**



---

— *before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments*      *For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*

WO 02/16452

PCT/CA01/01188

1

IMPROVED PROCESSABILITY BUTYL RUBBER AND PROCESS FOR  
PRODUCTION THEREOF

In one of its aspects, the present invention relates  
5 to a butyl polymer having improved processability. In  
another of its aspects, the present invention relates to  
a process for production of such a butyl polymer.

Butyl polymer or rubber is well known in the art,  
10 particularly in its application in the production of  
tires.

The terms butyl polymer and butyl rubber are well  
known, interchangeably used terms of art and, as will be  
15 described in more detail hereinbelow, relate to a  
copolymer of an isopolefin and a conjugated diene.  
Generally, commercial butyl polymer is prepared in a low  
temperature cationic polymerization process using Lewis  
acid-type catalysts, of which a typical example is  
20 aluminum trichloride. The process used most extensively  
employs methyl chloride as the diluent for the reaction  
mixture and the polymerization is conducted at  
temperatures on the order of less than  $-90^{\circ}\text{C}$ , resulting  
in production of a polymer in a slurry of the diluent.  
25 Alternatively, it is possible to produce the polymer in a  
diluent which acts as a solvent for the polymer (e.g.,  
hydrocarbons such as pentane, hexane, heptane and the  
like). The product polymer may be recovered using  
conventional techniques in the recovery of rubbery  
30 polymers.

Elastomers go through a multitude of operations in  
the process of making a rubbery article. They are exposed  
to different shear rates and stresses during operations

WO 02/16452

PCT/CA01/01188

2

such as storage, mixing, milling, calendaring, extrusion, injection molding and forming. The rheological behavior of the elastomers in the raw or compounded form is critical from the viewpoint of processability. These  
5 rheological properties are ultimately determined by the structural characteristics of the elastomer. For a review of processability issues and their relationship to rheological behavior, as well as structural characteristics of the polymer see, for example, J. L.  
10 White and N. Tokita: J. Applied Polymer Science, vol. 11, pp. 321-334 (1967) or J. White: Rubber Chem. Technol, vol. 50, pp. 163 - 185 (1976).

The requirements at different stages of processing  
15 are frequently contradictory. For example, it is desired that the polymer have certain strength in order to resist cold flow during storage or transportation. Higher elasticity or green strength can also be beneficial in forming operations to prevent excessive flow of the  
20 compound as it is shaped or formed. In this respect a high viscosity material is preferred, showing a high degree of elastic memory. It is generally believed that resistance to cold flow can be improved by increasing the molecular weight of the polymer or by increasing long  
25 chain branching. In contrast, during extrusion or injection molding it is often desirable to have a polymer with low viscosity and reduced elasticity in order to ensure high extrusion rates and dimensional stability. Rapid relaxation of stresses during these operations is  
30 also desirable so that the extruded article does not change its shape during the post-extrusion handling of the material. Increasing molecular weight or long chain branching can have a negative impact on these operations because of the increased elasticity. Very high elastic

memory can also result in poor filler incorporation in a mixer or on a mill.

In addition to molecular weight and long-chain branching, the molecular weight distribution (MWD) of the elastomer is equally important. For example, narrow molecular weight distribution is believed to result in crumbling of the elastomer on a mill or in a mixer. Broadening of MWD can help to eliminate this problem. However, as MWD is increased, elasticity of the polymer will increase, resulting in an increase of die swell or compound shrinkage.

Dynamic testing is often used to assess rheological and processability characteristics of polymers. The key values derived from dynamic testing are the Storage Modulus ( $G'$ ), Loss Modulus ( $G''$ ) and Tangent Delta ( $\tan \delta$ ). The Storage Modulus is a measure of stored energy or elasticity. The Loss Modulus is a measure of lost energy or viscous property. Tangent delta is the ratio of the two moduli ( $\tan \delta = G''/G'$ ). Higher  $\tan \delta$  indicates that the sample will flow under stress rather than store the energy it was exposed to. Conversely, lower  $\tan \delta$  indicates that the sample will resist flow and show increased elasticity. Plotting the logarithm of  $\tan \delta$  as a function of the angular frequency ( $\omega$ ) provides very valuable information about the rheological behavior of the polymer. The slope of this curve can also be related to the molecular weight distribution and long chain branching of the polymer. Generally, a decrease in this slope is believed to indicate an increase in long chain branching or broadening of the molecular weight distribution. As the degree of branching is increased the

WO 02/16452

PCT/CA01/01188

4

slope decreases and eventually becomes zero. It is known that polymers close to, or at, the gel point have a frequency-independent tangent delta. For further information (see for example H. H. Winter: "Gel Point" in  
5 Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Supplement Volume, John Wiley & Sons, Inc. pp. 343-351 (1989), H. C. Booji: Kautschuk and Gummi Kunststoffe, Vol. 44, No. 2, pp. 128-130 (1991)).

10 The prior art contains numerous examples oriented toward the improvement of the processability of elastomers. As mentioned above, increasing long chain branching can reduce cold flow. One method of increasing long chain branching is the introduction of a  
15 multifunctional monomer, such as divinyl benzene (DVB), into the polymerization mixture. When DVB is added to a polymerization mixture it will cause branching of the linear chains, as well as causing broadening of the molecular weight distribution. Using very low  
20 concentration of DVB will produce mostly linear chains containing only a few pendant vinyl aromatic groups. However, some of the growing chains will react with these pendant groups and the chain will grow through, resulting in an X-shaped molecule. This will double the molecular  
25 weight of the resulting polymer, leading to the broadening of the molecular weight distribution as linear and X-shaped molecules co-exist. As DVB concentration is increased, more chains will participate in this branching reaction and an increasing number of them will be able to  
30 react with more than one pendant group. This process will result in several jumps in molecular weight and each jump will lead to the formation of a new "population". However, due to the statistical nature of the polymerization reaction, the final product will not be

WO 02/16452

5

PCT/CA01/01188

uniform, but will be a mixture of these different "populations". There will be still linear chains present in the final product along with the X-shaped and other "populations" representing higher degrees of branching.

5 Further increase in the amount of DVB will result in the formation of gel. The gel content will be dependent on the amount of DVB added to the polymerization mixture.

United States patent 2,781,334 [Welch et al. (Welch #1)] teaches the use of divinyl benzene in a butyl polymer production process to improve the green strength of the resulting polymer. Specifically, Welch #1 teaches that adding a small amount of DVB (0.1 to 0.8 weight %, preferably 0.4 to 0.8 weight %) to the polymerization

15 system yields an oil-soluble, low gel, interpolymer. The physical properties are purportedly improved by a reduction in the cold flow of the polymer. However, a decrease in extrusion rate and an increase in die swell were also observed. This can be attributed to the

20 increase of the molecular weight and long chain branching caused by the incorporation of DVB.

United States patent 2,729,626 [Welch et al. (Welch #2)] teaches that the use of 0.8 to 4 weight % DVB in the monomer feed produces a substantially insoluble

25 terpolymer. This terpolymer can purportedly be used to make vulcanized products having improved physical properties with regard to modulus values. It is also claimed that copolymers containing no more than about 4%

30 DVB have an extrusion rate sufficiently high to make extrusion practical.

United States patent 2,671,774 [McCracken et al. (McCracken)] teaches the production of products made

WO 02/16452

6

PCT/CA01/01188

using 4 to 10 weight % DVB in the monomer feed. Such products contain more than 80% gel. McCracken teaches that these products have greatly reduced cold flow. The achievable extrusion rate is purportedly higher than that of the unmodified polymer and die swell is decreased. McCracken also teaches that the blends of the product terpolymers with isooolefin-mutiolefin copolymers are also quite useful. However, the presence of gel in the polymer also resulted in the deterioration of cured properties (see Table II of McCracken). For example, tensile strength and elongation of the cured rubber decreased. This is not surprising, since the partially crosslinked rubber would not be able to homogeneously mix with the curatives and filler. In general, the presence of gel, especially in high amounts, in an interpolymer such as butyl polymer is not desirable because it makes the even dispersion of fillers and curatives normally used during vulcanization difficult. This increases the likelihood of under- and over-cured areas within the rubbery article, rendering its physical properties inferior and unpredictable.

These examples show that reduction of cold flow can be achieved by increasing long chain branching via the use of a multifunctional monomer. However, it has a negative impact on other aspects of processability, and formation of gel during polymerization is possible. High gel content results in inferior product properties. In some instances the use of a multifunctional polymer is cited as a method which is not preferred. For example, British patent 1,143,690 teaches that reduction of cold flow by the use of chemical crosslinking agents having polyfunctional groups inevitably results in the deterioration of the performance of the rubbery product

WO 02/16452

PCT/CA01/01188

7

and, sometimes, a considerable reduction in their processability. This is supported by a comparative example where DVB was used. The product obtained with DVB showed improved cold flow but its mill processability  
5 decreased significantly.

United States patent 5,071,13 [Powers et al. (Powers)] teaches that a good balance of processing characteristics (low cold flow and high extrusion rate)  
10 can be achieved by the addition of an effective amount of a functional reagent to the polymerization mixture. The functional reagent is selected from the group consisting of polymers and copolymers comprising functional groups capable of copolymerizing or forming a chemical bond with  
15 the product polymer - see column 16, line 24 to column 17, line 19 of Powers. Powers mentions the prior art related to DVB-modified butyl rubber and characterizes the prior art as deficient since it relates to polymers having a high gel content in the polymer product. Powers  
20 particularly prefers, as the functional reagent, such cationically active agents which do not contain active branching (crosslinking) functionality - i.e., the growing butyl chain can not propagate further if attached to the reactive site of the additive - column 15, lines  
25 14-21. Indeed, Powers does not teach or suggest the use of a crosslinking agent during production of the butyl polymer and gives preference in the Examples to polymeric modifiers which tend to terminate the chain after attachment.  
30

Despite the advances made in the art, there is an ongoing need for a butyl rubber which has an improved balance of (lower) cold flow, (higher) green strength, (faster) filler incorporation, (higher degree) of filler

WO 02/16452

8

PCT/CA01/01188

dispersion, (higher) stress relaxation rate and (lower) melt viscosity at high shear rates.

It is an object of the present invention to obviate or mitigate at least one of the above-mentioned disadvantages of the prior art.

It is another object of the present invention to provide a novel butyl polymer.

10

It is an additional object of the present invention to provide a novel process for producing a butyl polymer.

It is yet another objective of the present invention to provide a method for the prevention of gel formation when multifunctional crosslinking agents are used in the polymerization.

It is a further object of the present invention to provide a method for the purposeful alteration of the rheological properties of butyl polymer in order to achieve optimum performance in a given set of processing equipment.

Accordingly, in one of its aspects, the present invention provides a butyl polymer having improved processability, the butyl polymer being derived from a reaction mixture comprising :

- 30 (i) a monomer mixture comprising a C<sub>4</sub> to C<sub>7</sub> monoolefin monomer and a C<sub>4</sub> to C<sub>14</sub> multiolefin monomer or  $\beta$ -pinene;  
(ii) a multiolefin cross-linking agent ; and  
(iii) a chain transfer agent.

In another of its aspects the present invention provides a process for preparing a butyl polymer having improved processability, the process comprising the steps of contacting a reaction mixture comprising :

- (a) a monomer mixture comprising a C<sub>4</sub> to C<sub>7</sub> monoolefin monomer and a C<sub>4</sub> to C<sub>14</sub> multiolefin monomer or  $\beta$ -pinene;
- 10 (b) a multiolefin cross-linking agent;
- (c) a chain transfer agent ; and
- (d) a catalyst system.

Thus, the present invention relates to butyl rubber polymers. The terms "butyl rubber", "butyl polymer" and "butyl rubber polymer" are used throughout this specification interchangeably and each is intended to denote polymers prepared by reacting a monomer mixture comprising a C<sub>4</sub> to C<sub>7</sub> monoolefin monomer and a C<sub>4</sub> to C<sub>14</sub> multiolefin monomer or  $\beta$ -pinene. The butyl polymer may be halogenated or non-halogenated. Further, the monomer mixture may contain small amounts of one or more polymerizable co-monomers.

25 It has been surprisingly and unexpectedly discovered that a butyl rubber having an improved balance of green strength, filler incorporation and stress relaxation rate can be obtained by adding to the monomer mixture a multiolefin cross-linking agent and a chain transfer agent. The resulting butyl polymer has overall improved processability. More specifically, such butyl polymers have a highly desirable combination of rheological properties. On the one hand, the viscosity and elasticity of the butyl polymer at very low shear rates is higher

WO 02/16452

10

PCT/CA01/01188

than that of a comparable copolymer of an isocolefin and a conjugated diene, rendering the present butyl polymer more resistant to cold flow. On the other hand, the viscosity and elasticity of the butyl polymer at high shear rates is lower than that of a comparable copolymer of an isocolefin and a conjugated diene, resulting in improved mixing properties, higher extrusion rate and reduced die swell for the present butyl polymer. These improved properties are believed to result from the combination of the monomer mixture, the multiolefin cross-linking agent and the chain transfer agent.

Thus, the present invention provides a means to purposefully alter the rheological properties of polymers. It has been discovered that this may be achieved by the amount of crosslinking agent added to the process, and by the control of the intensity of the chain transfer reaction. The latter can be achieved by the addition of chain transfer agent in the desired concentration, or by changing the polymerization temperature. It is known that chain transfer in cationic polymerization processes is strongly influenced by temperature.

The careful balancing of the crosslinking and chain transfer reactions permits the alteration of the slope of logarithm tangent delta - logarithm frequency curve. The decrease in slope implies an improved processability characteristic over the conventional linear polymers provided that:

1. the tangent delta at high frequencies is higher than that of the linear polymers,

WO 02/16452

11

PCT/CA01/01188

2. the tangent delta at low frequencies is lower than that of the linear polymers, and

3. the product obtained is suitable for compounding and curing - i.e., it has sufficient molecular weight or elasticity for conventional rubber-handling operations.

The first two points imply that logarithm tangent delta - logarithm frequency curves of a linear polymer and of a polymer with branched chains has to have a crossover point.

It has been found that these features can be achieved in the present butyl polymer. Butyl polymers having widely different tangent delta - frequency relationships can be produced. The crossover point between the tangent delta curve of the linear polymer and the near-gel point polymer can be shifted. In the extreme, gel free polymers with frequency-independent tangent delta can be made and the tangent delta value can be changed by the control of the polymerization reaction. The polymers obtained can be processed, compounded and cured by conventional methods and they display a significantly improved processability.

Embodiments of the present invention will be described with reference to the accompanying drawings, in which :

Figure 1 is a double logarithmic plot showing the tangent delta as a function of the angular frequency of conventional butyl polymers with different Mooney viscosity.

Figure 2 is a double logarithmic plot showing the complex viscosity as a function of the angular frequency of conventional butyl polymers with different Mooney  
5 viscosity.

Figure 3 is a double logarithmic plot showing the tangent delta as a function of the angular frequency of polymers of different solubility made in the presence of DVB and  
10 different amounts of chain transfer agent.

Figure 4 is a double logarithmic plot showing the complex viscosity as a function of the angular frequency of polymers of different solubility made in the presence of  
15 DVB and different amounts of chain transfer agent.

Figure 5 is a double logarithmic plot showing the tangent delta as a function of the angular frequency of completely soluble polymers made in the presence of  
20 different amounts of DVB and chain transfer agent.

Figure 6 is a double logarithmic plot showing the complex viscosity as a function of the angular frequency of completely soluble polymers made in the presence of  
25 different amounts of DVB and chain transfer agent.

Figure 7 is a plot of torque as function of time showing the torque development of conventional linear and a DVB branched butyl sample during their mixing with carbon  
30 black.

Figure 8 is a plot showing the remaining stress at 120 s as a function of initial slope of black filled linear and branched samples.

WO 02/16452

13

PCT/CA01/01188

Figure 9 is a plot showing the remaining stress at 120 s as a function of initial stress of black filled linear and branched samples.

5

Figure 10 is a plot showing the running die swell (determined by MPT measurements) as a function of the initial stress (determined by stress relaxation measurements) of black filled linear and branched samples.

10

Figure 11 is a plot showing the relaxed die swell (determined by MPT measurements) as a function of the initial stress (determined by stress relaxation measurements) of black filled linear and branched samples.

15

Figure 12 is a plot showing the apparent viscosity (determined by MPT measurements) as a function of the initial slope (determined by stress relaxation measurements) of black filled linear and branched samples.

20

Figure 13 is a plot showing the area under the Mooney relaxation curve of the raw polymers as a function of their remaining stress at 120 s determined by stress relaxation measurements using the black filled compounds.

25

Figure 14 is a double logarithmic plot showing the tangent delta as a function of the angular frequency of samples made in continuous polymerization.

30

Thus, the present butyl polymer is derived from, and the present process relates to, the use of a monomer

WO 02/16452

14

PCT/CA01/01188

mixture comprising a C<sub>4</sub> to C<sub>7</sub> monoolefin monomer and a C<sub>4</sub> to C<sub>14</sub> multiolefin monomer or  $\beta$ -pinene.

Preferably, the monomer mixture comprises from about 5 80% to about 99% by weight of a C<sub>4</sub> to C<sub>7</sub> monoolefin monomer and from about 1.0 % to about 20% by weight of a C<sub>4</sub> to C<sub>14</sub> multiolefin monomer or  $\beta$ -pinene. More preferably, the monomer mixture comprises from about 85% to about 99% by weight of a C<sub>4</sub> to C<sub>7</sub> monoolefin monomer and from about 1.0% to about 10% by weight of a C<sub>4</sub> to C<sub>14</sub> multiolefin monomer or  $\beta$ -pinene. Most preferably, the monomer mixture comprises from about 95% to about 99% by weight of a C<sub>4</sub> to C<sub>7</sub> monoolefin monomer and from about 1.0% to about 5.0% by weight of a C<sub>4</sub> to C<sub>14</sub> multiolefin monomer or  $\beta$ -pinene. 15

The preferred C<sub>4</sub> to C<sub>7</sub> monoolefin monomer may be selected from the group comprising isobutylene, 2-methyl-1-butene, 3-methyl-1-butene, 2-methyl-2-butene, 4-methyl-1-pentene and mixtures thereof. The most preferred C<sub>4</sub> to C<sub>7</sub> monoolefin monomer comprises isobutylene. 20

The preferred C<sub>4</sub> to C<sub>14</sub> multiolefin monomer may be selected from the group comprising isoprene, butadiene, 25 2-methylbutadiene, 2,4-dimethylbutadiene, piperylene, 3-methyl-1,3-pentadiene, 2,4-hexadiene, 2-neopentylbutadiene, 2-methyl-1,5-hexadiene, 2,5-dimethyl-2,4-hexadiene, 2-methyl-1,4-pentadiene, 2-methyl-1,6-heptadiene, cyclopenta-diene, methylcyclopentadiene, cyclohexadiene, 1-vinyl-cyclohexadiene and mixtures thereof. The most preferred C<sub>4</sub> to C<sub>14</sub> multiolefin monomer comprises isoprene. 30

As discussed above, the monomer mixture may contain

WO 02/16452

15

PCT/CA01/01188

minor amounts of one or more additional polymerizable co-monomers. For example, the monomer mixture may contain a small amount of a styrenic monomer.

5       The preferred styrenic monomer may be selected from the group comprising p-methylstyrene, styrene,  $\alpha$ -methylstyrene, p-chlorostyrene, p-methoxystyrene, indene (including indene derivatives) and mixtures thereof. The most preferred styrenic monomer may be selected from the  
10       group comprising styrene, p-methylstyrene and mixtures thereof.

      If present, it is preferred to use the styrenic monomer in an amount of up to about 5.0% by weight of the  
15       monomer mixture.

      The use of other monomers in the monomer mixture is possible provided, of course, that they are copolymerizable with the other monomers in the monomer  
20       mixture.

      As stated hereinabove, the butyl polymer may be halogenated. Preferably, the halogenated butyl polymer is brominated or chlorinated. Preferably, the amount of  
25       halogen is in the range of from about 0.1 to about 8%, more preferably from about 0.5% to about 4%, most preferably from about 1.0 % to about 3.0%, by weight of the polymer.

30       The halogenated butyl polymer may also be produced by halogenating a previously-produced butyl polymer derived from the monomer mixture described hereinabove.

      The reaction mixture used to produce the present

WO 02/16452

16

PCT/CA01/01188

butyl polymer further comprises a multiolefin cross-linking agent. The choice of the cross-linking agent is not particularly restricted. Preferably, the cross-linking comprises a multiolefinic hydrocarbon compound.

5 Examples of these are norbornadiene, 2-isopropenylnorbornene, 2-vinyl-norbornene, 1,3,5-hexatriene, 2-phenyl-1,3-butadiene, divinylbenzene, diisopropenylbenzene, divinyltoluene, divinylxylene and C<sub>1</sub> to C<sub>20</sub> alkyl-substituted derivatives thereof. More

10 preferably, the multiolefin crosslinking agent is selected from the group comprising divinyl-benzene, diisopropenylbenzene, divinyltoluene, divinyl-xylene and C<sub>1</sub> to C<sub>20</sub> alkyl substituted derivatives thereof. Most preferably the multiolefin crosslinking agent comprises

15 divinylbenzene and diisopropenylbenzene.

The amount of crosslinking agent used in the reaction mixture depends upon the type of multifunctional crosslinking agent employed. For example, in the case of

20 DVB, the amount of DVB can range from 0.01 to 3 weight% (where weight percent is defined as  $DVB/(IB+IP+DVB)*100$ ). The preferred range is 0.05 to 1 weight%, the most preferred is 0.1 to 0.4 weight%.

25 The reaction mixture used to produce the present butyl polymer further comprises a chain transfer agent.

The chain transfer agent should preferably be a strong chain transfer agent - i.e., it should be capable of reacting with the growing polymer chain, terminate its

30 further growth and subsequently initiate a new polymer chain. The type and amount of chain transfer agent is dependent upon the amount of crosslinking agent. At low concentrations of crosslinking agent low amounts of chain

WO 02/16452

17

PCT/CA01/01188

transfer agent and/or a weak chain transfer agent can be employed. As the concentration of the crosslinking agent is increased, however, the chain transfer agent concentration should be increased and/or a stronger chain transfer agent should be selected.

Use of a weak chain transfer agent should be avoided because too much can decrease the polarity of the solvent mixture and also would make the process uneconomical.

10

The strength of the chain transfer agent may be determined conventionally - see, for example, J. Macromol. Sci.-Chem., A1(6) pp. 995-1004 (1967) [Kennedy et al.]. A number called the transfer constant expresses its strength. According to the values published in this paper, the transfer constant of 1-butene (used in Exxon's DVB patents) is 0.

Preferably, the chain transfer agent has a transfer coefficient of at least about 10, more preferably at least about 50. Non-limiting examples of useful chain transfer agents are piperylene, 1-methylcycloheptene, 1-methyl-cyclopentene, 2-ethyl-1-hexene, 2,4,4-trimethyl-1-pentene, indene and mixtures thereof. The most preferred chain transfer agent is 2,4,4-trimethyl-1-pentene.

The amount of chain transfer agent employed depends upon the amount and type of the multifunctional crosslinking agent used. In the case of DVB and 2,4,4-trimethyl-1-pentene (TMP-1) the preferred range is 0.01 to 1.4 weight %, based on the amount of isobutylene used (TMP-1/IB\*100). More preferred is 0.05 to 0.5 weight %.

The present process comprises contacting the reaction mixture described above with a catalyst system.

Preferably, the process for producing the butyl polymer is conducted at a temperature conventional in the production of butyl polymers - e.g., in the range of from about -100°C to about +50°C. The butyl polymer may be produced by polymerization in solution or by a slurry polymerization method. Polymerization is preferably conducted in suspension (the slurry method) - see, for example, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Fifth, Completely Revised Edition, Volume A23; Editors Elvers et al.).

As an example, in one embodiment the process is conducted in the presence of an aliphatic hydrocarbon diluent (such as n-hexane) and a catalyst mixture comprising a major amount (from about 80 to about 99 mole percent ) of a dialkylaluminum halide (for example diethylaluminum chloride), a minor amount (from about 1 to about 20 mole percent ) of a monoalkylaluminum dihalide (for example isobutylaluminum dichloride), and a minor amount (from about 0.01 to about 10 ppm ) of at least one of a member selected from the group comprising water, aluminoxane (for example methylaluminoxane ) and mixtures thereof.

Of course, other catalyst systems conventionally used to produce butyl polymers can be used to produce a butyl polymer which is useful herein - see, for example, "Cationic Polymerization of Olefins: A Critical Inventory" by Joseph P. Kennedy (John Wiley & Sons, Inc. © 1975).

WO 02/16452

19

PCT/CA01/01188

If it is desired to produce a halogenated butyl polymer, the butyl polymer prepared according to the above process may be halogenated in a conventional manner. See, for example, United States patent 5,886,106.

5 Thus, the halogenated butyl rubber may be produced either by treating finely divided butyl rubber with a halogenating agent such as chlorine or bromine, or by producing brominated butyl rubber by the intensive mixing, in a mixing apparatus, of brominating agents such

10 as N-bromosuccinimide with a previously made butyl rubber. Alternatively, the halogenated butyl rubber may be produced by treating a solution or a dispersion in a suitable organic solvent of a previously made butyl rubber with corresponding brominating agents. See, for

15 more detail, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Fifth, Completely Revised Edition, Volume A23; Editors Elvers et al.). The amount of halogenation during this procedure may be controlled so that the final terpolymer has the preferred amounts of halogen described

20 hereinabove.

The butyl rubbers may be used for the production of vulcanized rubber products. For example, useful vulcanizates may be produced by mixing the butyl rubber

25 with carbon black, silica and/or other known ingredients (e.g., other fillers, other additives, etc.) and crosslinking the mixture with a conventional curing agent in a conventional manner. Vulcanizates of halogenated butyl rubber may be similarly prepared.

30 Embodiments of the present invention will be illustrated with reference to the following Examples, which should not be used to construe or limit the scope of the present invention.

EXAMPLE 1

This is a comparative example. All polymers are  
5 linear and were made in the absence of DVB. The purpose  
of this example is to show the effect of the molecular  
weight on the rheological properties. Molecular weight  
was adjusted by the addition of small amounts of chain  
transfer agent (2,4,4-trimethyl-pentene (TMP-1)).

10

A series of batch experiments were carried out using  
71.5 g isobutylene, 2.04 g isoprene and 879.2 g methyl  
chloride in a 2000 mL glass reaction flask equipped with  
a high speed marine-type impeller. To the first batch, no  
15 chain transfer agent was added. To the rest, increasing  
amounts of diisobutylene (2,4,4-trimethyl-1-pentene)  
(TMP-1) were added, as specified in Table 1. The reaction  
mixture was cooled to -93°C and polymerization was  
initiated by the addition of a solution of aluminum  
20 trichloride in methyl chloride. After 5 minutes the  
reaction was terminated by the addition of 10 mL of  
ethanol. The resulting polymer was dissolved in hexane,  
stabilized by the addition 0.2 phr Irganox-1010™ and  
coagulated in hot water. Residual moisture and monomer  
25 were removed by drying samples on a hot mill at 140°C.  
Results are shown in Table 1.

Table 1.

Experiment No.	1	2	3	4	5
TMP-1 (g)	0	0.035	0.071	0.14	0.21
AlCl <sub>3</sub> (mg)	43	42	43	43	42
Catalyst Efficiency (g. polym./g. cat.)	1350	1280	1360	1350	1430
Conversion (wt%)	79.0	73.0	79.2	78.9	81.4
Mooney (1+8 @ 125°C)	48.8	46.2	35.8	32.4	22.9
Mooney relaxation (area under curve)	761	259	117	74	22

5 Mooney and Mooney relaxation were measured at 125°C. Relaxation time was set at eight minutes. Mooney values, as well as the area under the curve registered during relaxation, are listed in Table 1. The results clearly show that TMP-1 is an effective chain transfer agent.

10 Mooney decreased from about 49 to about 23 as the amount of TMP-1 was increased from 0 to 0.21 g in the charge. Results also show that the chain transfer agent had no effect on the conversion or catalyst efficiency.

15 As Mooney decreases the area under curve also decreases, indicating an increasing ability of the sample to relax or flow under stress. This was confirmed by dynamic mechanical testing. Dynamic properties of the samples were determined using an RPA 2000 rubber

20 processability analyzer made by Alpha Technology. Measurements were carried out at 125°C using 0.72 degree arc in the 0.05 - 209 rad/s angular frequency range.

Log  $\tan \delta$  - log  $\omega$  curves (Figure 1) are shifted downward as Mooney decreases. There is no crossover point, and there is a slight change in slope due to the difference in MWD.

Log  $\eta$  - log  $\omega$  curves (Figure 2) show the transition

WO 02/16452

22

PCT/CA01/01188

to the Newtonian region at low frequencies. Shear thinning is apparent. The transition from Newtonian to Shear thinning shifts to higher frequencies as Mooney decreases.

5

**EXAMPLE 2**

This Example illustrates how the solubility of a DVB cross-linked polymer can be increased by the addition of strong chain transfer agents to the polymerization mixture and still obtain polymers with sufficiently high viscosity.

15 A series of batch experiments were carried out using 146.6 g isobutylene, 4.15 g isoprene, 4.20 g DVB (81 wt% pure) and 879.2 g methyl chloride in a 2000 mL glass reaction flask equipped with a high speed marine-type impeller. The DVB used in this Example (and in subsequent  
20 Examples), was a mixture of divinylbenzene and ethylvinylbenzene. The composition of the mixture was measured to be 57 wt% meta-divinylbenzene (m-DVB), 24 wt% para-divinylbenzene (p-DVB), 9.9 wt% meta-ethylvinylbenzene and 9.1 wt % para-ethylvinylbenzene.

25

To the first batch, no chain transfer agent was added. To the rest, increasing amounts of diisobutylene (2,4,4-trimethyl-1-pentene) (TMP-1) were added as specified in the table. The reaction mixture was cooled  
30 to -92°C and the polymerization initiated by the addition of 15 mL of a saturated solution of aluminum chloride in methyl chloride. After 4 minutes the reaction was terminated by the addition of 10 mL of ethanol.

WO 02/16452

23

PCT/CA01/01188

TABLE 2

Experiment No.	6	7	8	9	10	11	Control (no DVB)
TMP-1 (g)	0	0.20	0.40	0.81	1.63	2.05	-
Conversion (wt%)	94.1	82.8	79.4	70.6	78.3	82.0	80.9
Solubility (wt%)	27	28.7	39.5	68.7	75.6	100	100
Mooney (1+8@125°C)	43.6	44.1	40.5	47.5	26.4	17.6	36.5
Mooney relaxation (area under curve)	3150	3620	2840	3580	1420	915	1090

5 The resulting polymer was dissolved in hexane, stabilized by the addition 0.2 phr Irganox-1010™ and coagulated in hot water. Residual moisture and monomer were removed by drying the samples on a hot mill at 140°C.

10

In these experiments the amount of *m*-DVB and *p*-DVB in the monomer feed was 2.20 wt%. According to the prior art (Welch #2), at this concentration of DVB a substantially insoluble interpolymer should be obtained. 15 Indeed the solubility in the absence of the chain transfer agent was low : only 27 weight %. However, by the introduction of the strong chain transfer agent, solubility was increased from 27 weight % to 100 weight %.

20

The Mooney viscosity of the polymer samples obtained in this Example decreased from about 44 to about 18 with increasing solubility. However, even at the highest chain transfer agent concentration an elastic material was 25 obtained which was suitable for compounding and curing.

Dynamic properties of the samples were determined as described in Example 1. The effect of increasing chain transfer agent on the dynamic properties of the resulting

WO 02/16452

24

PCT/CA01/01188

polymer is illustrated by Figures 3. and 4. For comparison purposes, the control sample prepared in the absence of DVB or DMP was included in these Figures. The change in the dynamic properties is dramatic. All samples have a frequency independent tangent delta. As the amount of chain transfer agent was increased the tangent delta shifted to higher values. At high gel content (27 % solubility), the tangent delta remained below the tangent delta of the linear control sample at all frequencies. As solubility increased tangent delta increased and the curve crossed over the tangent delta of the linear sample. All samples showed a tangent delta lower than that of the linear control polymer at very low frequencies. Most importantly, the two samples (sample 5 and 6), which had significantly lower Mooney viscosity (26.4 and 17.6) compared to the linear control sample (Mooney 36.5) also showed tangent delta values lower than that of the control. Based on this result, a significant reduction in cold flow is expected.

20

While not wishing to be bound by any particular theory or mode of action, it is believed that the frequency independent tangent delta is achieved by producing an elastomer which is close to its gel point. A polymer at its gel point is in a transition state between liquid and solid. (H.H. Winter: Gel Point, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley & Sons, Supplement Volume, p. 343). The molecular weight distribution of such a polymer is very broad, and molecules range from the smallest unreacted oligomers to the infinite cluster. It is predicted by theory that the loss tangent ( $\tan \delta = G''/G'$ ) of the polymer at its gel point is independent of the frequency of the dynamic experiment.

An additional important feature of the DVB-modified samples is that their complex viscosity does not show a transition toward Newtonian behavior at low frequencies. It appears that it follows a power law behavior in the whole frequency range. All samples have a lower complex viscosity at frequencies exceeding about 10 rad/s. On the other hand at lower frequencies they have a higher complex viscosity than that of the control, indicating higher resistance to flow.

The complex viscosity obtained from dynamic testing can be used to predict the apparent viscosity of sample in capillary flow according to the Cox-Merz rule (W. P. Cox and E. H. Merz: J. Polymer Sci, Vol 28, p 619 (1958)). The Cox-Merz rule states that the complex viscosity at a given angular frequency is equal to the apparent viscosity measured under steady shear rate in a capillary viscometer. This has been confirmed very recently by measuring the viscosity of different elastomers using RPA and MPT (Monsanto Processability Tester) (J. S. Dick: Comparison of shear thinning behavior of different elastomers using capillary and rotorless shear rheometry, Paper No. 50, ACS Rubber Division Meeting Dallas, Texas, April 4-6, 2000.)

Mooney stress relaxation measurements were also conducted using these samples to determine the ability of the samples to resist cold flow by an independent method. The selected relaxation time was eight minutes. The area under the torque - time curve was used to compare the samples. Table 2 shows the results. All DVB modified samples except the very low Mooney one (Mooney 17.6) has a higher area under curve value than the linear control

WO 02/16452

26

PCT/CA01/01188

sample of this example or any linear samples produced in Example 1. Even the 17.6 Mooney sample has very similar area under curve value to that of the linear control. The higher are under curve indicates a higher ability of the sample to resist flow under low shear rates, i.e., to resist cold flow.

**EXAMPLE 3**

10

This example shows the effect of different degrees of branching on dynamic properties.

A series of batch experiments were carried out using 71.5 g isobutylene, 2.04 g isoprene, and 1008 g methylchloride in a 2000 ml glass reaction flask equipped with a high speed marine-type impeller. The amount of DVB and TMP-1 added to the reaction mixture is specified in Table 2. The reaction mixture was cooled to -92°C and the polymerization initiated by the addition of an approximately 0.30 weight % solution of aluminum chloride in methyl chloride. After 8 minutes, the reaction was terminated by the addition of 10 mL of ethanol. Experimental results are listed in Table 3.

25

**TABLE 3**

Experiment No.	12	13	14	15	16	17	18
DVB (g)	1.37	1.10	0.82	0.55	0.27	0	0
TMP-1 (g)	0.99	0.79	0.59	0.40	0.20	0	0.07
AlCl <sub>3</sub> (mg)	50	48	47	37	36	47	43
Catalyst Efficiency (g. polym./g. cat.)	1140	1120	1250	1610	1650	1280	1360
Conversion (wt%)	75.4	71.4	78.6	79.9	80.5	81.5	79.2
Solubility (wt%)	102.0	101.0	101.0	101.0	101.0	100	100
Mooney (I+8 @ 125 °C)	20.2	29.7	34.5	36.8	45.8	51.3	35.8
Mooney relaxation (area under curve)	670	1190	1590	1510	1680	1090	117

WO 02/16452

27

PCT/CA01/01188

In addition to DVB modified samples, two control samples were also prepared in the absence of DVB. All samples were completely soluble in hexane. Mooney and Mooney relaxation measurements clearly show that the DVB modified samples can resist significantly better cold flow than the linear ones. Only the very low molecular weight DVB modified sample (Mooney viscosity 20.2) showed lower area under the relaxation curve than the significantly higher molecular weight (Mooney viscosity 51.3) linear sample.

Figure 5. And 6 show the results of dynamic testing. Tangent delta of the DVB modified samples was measured to be lower at low frequencies (1 rad/s or below) than that of the linear samples. This confirms the results of the Mooney relaxation measurements, i.e., they are able to resist cold flow more than the linear samples.

All DVB modified samples showed a cross over point with the tangent delta - frequency curve of the two control samples. At frequencies higher than about 1 rad/s, all DVB modified samples displayed a higher tangent delta. This indicates that at higher shear rates these samples will have less elasticity. Lower elasticity at higher shear rates is preferred in order to obtain a material which is less nerry or swells less as it exits the die of an extruder.

EXAMPLE 4

In this example samples were prepared using a low and constant DVB concentration, varying the diisobutylene

WO 02/16452

28

PCT/CA01/01188

concentration in order to prepare samples having identical degrees of branching but different Mooney viscosity. Experimental conditions were identical to that of the previous examples. Experimental results are listed in Table 4.

TABLE 4

Experiment No.	19	20	21	22	23
DVB (g)	.27	.27	.27	.27	.27
TMP-1 (g)	0.14	.21	0.28	0.35	0.43
AlCl <sub>3</sub> (mg)	71	60	72	68	71
Catalyst Efficiency (g. polym./g. cat.)	880	1020	870	960	860
Conversion (wt%)	84.1	82.4	84.1	87.7	82.2
Solubility (wt%)	100	100	100	100	100
Mooney (I+S @ 125 °C)	51.9	36.9	28.1	19.1	16.6
Mooney relaxation (area under curve)	2478	1319	609	95	30

10 According to the Mooney relaxation measurements, samples prepared at this low concentration of DVB are still able to resist cold flow better than comparable or even higher Mooney linear samples. For example, the 28.1 Mooney  
15 sample of this example (Experiment No. 21) has an area under curve value of 609. In contrast, the 32.4, 35.8 and even the 46.2 Mooney linear samples of Example 1 have a lower area under curve value (see Table 1.).

20 Samples of example 4, as well as the linear samples listed in Example 1, were compounded with 60 phr N660 black to determine mixing behavior and to assess the effect of the filler on the rheological properties. Results of a series of such tests are shown in tables 5  
25 and 6, below.

TABLE 5  
Select Properties of Linear Compounded Samples

Experiment No.	1	2	3	4	5
Mooney (I+8 @ 125 °C)	48.8	46.2	35.8	32.4	22.9
Maximum temp. during mixing ( C)	81.3	85.6	79.7	81.3	79.5
Maximum torque during mixing	34.3	34.2	33.3	30.6	30.8
Sum of torque	5040	6390	5080	5460	5200
Running Die Swell (1000 1/s, l/D=1)	104.5	85.8	83.8	76.2	63.7
Relaxed Die Swell (1000 1/s, l/D=1)	122.3	101.4	100	85.1	71.6
Viscosity @ 1000 1/s (kPa*s)	3.48	2.84	2.65	2.31	1.84
Cold Flow by DEFO (remaining height after 30 min (mm))	11.7	11.3	10.9	10.7	10.5

5

TABLE 6  
Select Properties of DVB-Modified Compounded Samples

Experiment No.	19	20	21	22	23
Mooney (I+8 @ 125 °C)	51.9	36.9	28.1	19.1	16.6
Maximum temp. during mixing ( C)	88.9	85.2	84	80.3	78.7
Maximum torque during mixing	39	40.9	36.2	36.1	37.4
Sum of torque	7510	6600	6360	5660	5640
Running Die Swell (1000 1/s, l/D=1)	80.8	74.2	68.1	64.8	55.9
Relaxed Die Swell (1000 1/s, l/D=1)	92.2	89.2	79.2	77.7	67.2
Viscosity @ 1000 1/s (kPa*s)	3.17	2.68	2.39	2.12	1.86
Cold Flow by DEFO (remaining height after 30 min (mm))	11.9	11.3	10.8	10.2	9.6

10

As can be seen from the above tables, the mixing behavior of the DVB modified samples is improved. They have higher torque development at similar or even lower raw polymer Mooney. They also show a distinctive second maximum of the torque curve (see Figure 7). This is an indication of improved filler dispersion. Butyl rubber is known to mix with black poorly. It does not show a distinctive second torque peak.

20

The ability of the compounded samples to relax under stress was determined using the stress relaxation program of the RPA 2000 (Rubber Process Analyzer) instrument. During this measurement a constant strain is applied to

WO 02/16452

30

PCT/CA01/01188

the sample by the rapid movement of the lower die and the stress is measured at the upper die as a function of time. This measurement is similar to the Mooney relaxation measurement in principle. Therefore, stresses detected at longer times can be used to characterize the ability of a sample to resist cold flow. A higher remaining stress is an indication of higher resistance to cold flow. The remaining stress at two minutes was selected for the characterization of the cold flow resistance of the samples.

The initial rate of stress decay enables one to determine the sample ability to relax when it is exposed to a large strain for a very short period of time. An example of this is the extrusion of rubber or its compound through a short and narrow die at a high shear rate. As the rubber enters the die, it is exposed to a high strain for a short period of time. The initial stress detected shortly after the application of strain can be used to characterize the die swell behavior of the sample. A lower initial stress value implies that the sample will swell less after exiting the die. For the characterization of behavior of the samples the initial slope of the  $\log(\text{stress}) - \log(\text{time})$  curve in the 0.01 - 1 s interval and the stress detected at 1 s were selected.

Stress relaxation of the compounds listed in Tables 5 and 6 were measured at 125 °C. The applied strain was 100%. Figure 9 shows the remaining stress at two minutes as a function of the initial slope. Figure 9 shows the remaining stress at two minutes as a function of stress detected at 1 s. The Figures clearly demonstrate the difference between branched and linear samples and the

WO 02/16452

31

PCT/CA01/01188

superior properties of branched samples. For example, at the same remaining stress at 2 minutes their initial relaxation is faster and their initial stress is lower. On the other hand at the same initial slope or initial stress their remaining stress at longer time is higher. This implies that cold-flow and extrusion properties can be improved at the same time.

The die swell of the compounded samples listed in Tables 5 and 6 were determined using a capillary viscometer (Monsanto Processability Tester (MPT)). Measurements were carried out at 125 °C using 1000 1/s shear rate and a die with an L/D ratio of 1/1. Results are listed in Table 5 and 6. They clearly indicate that the branched samples have a lower running or relaxed die swell at the same raw polymer Mooney. For example, the compound made using the 48.8 Mooney linear sample had a running die swell of 104.5% and a relaxed die swell of 122.3 %. In contrast the compound of the 51.9 Mooney branched sample had only 80.8 % running die swell and 92.2 % relaxed die swell.

Figures 10 - 13 are provided to illustrate the ability of the values determined by stress relaxation measurement to describe the processability characteristics of the samples. Figure 10 shows that there is a strong correlation between the running die swell and the initial stress and this correlation is independent of the structure of the polymer. Figure 11 shows that there is a strong correlation between the relaxed die swell and the initial stress and this correlation is independent of the structure of the polymer. Figure 12 shows that there is a strong correlation between the apparent viscosity and the

WO 02/16452

32

PCT/CA01/01188

initial slope of the stress relaxation curve and this correlation is independent of the structure of the polymer. Figure 13 shows that there is a strong correlation between the area under the curve determined by Mooney relaxation measurements conducted on the raw polymers and the remaining stress determined by stress relaxation measurement. This correlation is also independent of the structure of the polymer.

10 Cold flow properties of the compounded samples were determined using the so-called deformational (DEFO) measurements. The measurement is conducted using a 30 mm diameter and 13 mm high compression molded disk. On this disk a load (8 N) is applied and the height of the disk is measured as a function of time. Samples with higher resistance to cold flow will retain more of their original height. Table 5 and 6 lists the remaining height of the samples. According to the results, the remaining height of branched samples is higher than that of a similar Mooney linear sample. For example, the 36.9 Mooney branched sample remaining height was 11.3 mm. In contrast, the 35.8 Mooney linear sample remaining height was 10.9 mm. Only the significantly higher Mooney linear sample (Mooney 46.2) could resist to cold flow as much as the 36.9 Mooney branched sample.

Example 5.

30 This example shows that combination of improved properties can also be achieved in continuous polymerization.

To a continuous reactor a feed containing 71.2 wt%

WO 02/16452

33

PCT/CA01/01188

methylchloride, 28 wt% isobutylene and 0.8 wt% isoprene was added at 170 kg/min rate. To this feed DVB (63% purity) and TMP-1 (purity 76 %) was added at a rate specified in Table 7. The polymerization was initiated by the addition of 0.1 wt% solution of AlCl<sub>3</sub> dissolved in methylchloride. Polymerization was carried out at - 95 °C. Additional experimental conditions are listed in Table 7.

TABLE 7

10

Experiment No.	24	25
DVB (g/min)	65	195
TMP-1 (g/min)	20	42
AlCl <sub>3</sub> Solution (kg/hour)	15	15
Conversion (wt%)	87	89
Solubility (wt%)	100	100

The Mooney of the samples is listed in Table 8, along with the measured area under the Mooney relaxation curve. For comparison purposes, test results of a linear control sample of identical Mooney viscosity is included in Table 8. This sample was also made in continuous polymerization. However, the monomer feed contained no DVB or TMP-1. The increased cold flow resistance is clearly shown by the higher area under the relaxation curve of the samples made in the presence of DVB and TMP-1.

Dynamic testing confirmed that the purposeful alteration of rheological properties was successfully achieved in the continuous polymerization too. Figure 14. shows the results of measurements done at 125°C using 0.72 degree arc in the 0.05 - 209 rad/s angular frequency range. According to the results, the tangent delta of the DVB modified samples is lower at low frequencies than that of the linear sample. On the other hand it is higher at high

frequencies and the cross over point is clearly present.

TABLE 8

5

Experiment No.	24	25	Control
Mooney (I+8 @ 125 °C)	36.2	35.6	36.0
Mooney relaxation (area under curve)	350	890	220
Running Die Swell (1000 1/s, I/D=1)	63	63	68
Relaxed Die Swell (1000 1/s, I/D=1)	67	70	70
Viscosity @ 1000 1/s (kPa <sup>2</sup> s)			
Cold Flow by DEFO (remaining height after 30 min (mm))	10.8	11.2	10.4

The two samples of Example 5 along with the linear control sample were compounded with 60 phr N660 black. MPT and cold flow DEFO measurements confirmed that the samples made in the presence of DVB and TMP-1 has an improved combination of processing properties. Their increased resistance to cold flow is indicated by the higher remaining height values. According to the MPT measurements, this increased resistance to cold flow did not result in increased die swell. In fact, the running and relaxed die swell of the DVB modified samples was measured to be lower.

While the present invention has been described with reference to preferred and specifically exemplified embodiments, it will of course be understood by those of skill in the art that various modifications to these preferred and exemplified embodiments may be made without departing from the spirit and scope of the invention.

All publications, patents and patent applications referred to herein are incorporated by reference in their entirety to the same extent as if each individual publication, patent or patent application was

WO 02/16452

35

PCT/CA01/01188

specifically and individually indicated to be so  
incorporated.

WO 02/16452

36

PCT/CA01/01188

What is claimed is:

1. A butyl polymer having improved processability, the butyl polymer being derived from a reaction mixture comprising:
  - (i) a monomer mixture comprising a C<sub>4</sub> to C<sub>7</sub> monoolefin monomer and a C<sub>4</sub> to C<sub>14</sub> multiolefin monomer or β-pinene;
  - (ii) a multiolefin cross-linking agent; and
  - (iii) a chain transfer agent.
2. The butyl polymer defined in claim 1, wherein the C<sub>4</sub> to C<sub>7</sub> monoolefin monomer is selected from the group comprising isobutylene, 2-methyl-1-butene, 3-methyl-1-butene, 2-methyl-2-butene, 4-methyl-1-pentene and mixtures thereof.
3. The butyl polymer defined in claim 2, wherein the C<sub>4</sub> to C<sub>7</sub> monoolefin monomer comprises isobutylene.
4. The butyl polymer defined in any one of claims 1 to 3, wherein the C<sub>4</sub> to C<sub>14</sub> multiolefin monomer is selected from the group comprising isoprene, butadiene, 2-methylbutadiene, 2,4-dimethylbutadiene, piperylene, 3-methyl-1,3-pentadiene, 2,4-hexadiene, 2-neopentylbutadiene, 2-methyl-1,5-hexadiene, 2,5-dimethyl-2,4-hexadiene, 2-methyl-1,4-pentadiene, 2-methyl-1,6-heptadiene, cyclopentadiene, methylcyclopentadiene, cyclohexadiene, 1-vinyl-cyclo-hexadiene and mixtures thereof.
5. The butyl polymer defined in claim 4, wherein the C<sub>4</sub> to C<sub>14</sub> multiolefin monomer comprises isoprene.
6. The butyl polymer defined in any one of claims 1 to

WO 02/16452

37

PCT/CA01/01188

- 5, wherein the monomer mixture comprises from about 80% to about 99% by weight C<sub>4</sub> to C<sub>7</sub> monoolefin monomer and from about 1.0% to about 20% by weight C<sub>4</sub> to C<sub>14</sub> multiolefin monomer or  $\beta$ -pinene.
- 5
7. The butyl polymer defined in claim 6, wherein the monomer mixture comprises from about 85% to about 99% by weight C<sub>4</sub> to C<sub>7</sub> monoolefin monomer and from about 1.0% to about 15% by weight C<sub>4</sub> to C<sub>14</sub> multiolefin monomer or  $\beta$ -pinene.
- 10
8. The butyl polymer defined in claim 7, wherein the monomer mixture comprises from about 95% to about 99% by weight C<sub>4</sub> to C<sub>7</sub> monoolefin monomer and from about 1% to about 5.0% by weight C<sub>4</sub> to C<sub>14</sub> multiolefin monomer or  $\beta$ -pinene.
- 15
9. The butyl polymer defined in any one of claims 1 to 8, wherein the multiolefin crosslinking agent comprises a diolefinic hydrocarbon compound.
- 20
10. The butyl polymer defined in claim 9, wherein the multiolefin crosslinking agent is selected from the group comprising divinylbenzene, diisopropenylbenzene, divinyltoluene, divinylxylene and a C<sub>1</sub> to C<sub>20</sub> alkyl-substituted derivatives thereof.
- 25
11. The butyl polymer defined in claim 10, wherein the multiolefin crosslinking agent comprises divinylbenzene.
- 30
12. The butyl polymer defined in any one of claims 1 to 11, wherein the multiolefin crosslinking agent is present in the reaction mixture in an amount in the range of from about 0.01 % to about 3.0 % by weight based on the amount

of the C<sub>4</sub> to C<sub>7</sub> monoolefin monomer in the monomer mixture.

13. The butyl polymer defined claim 12, wherein the  
multiolefin crosslinking agent is present in the reaction  
5 mixture in an amount in the range of from about 0.05 % to  
about 1.0 % by weight based on the amount of the C<sub>4</sub> to C<sub>10</sub>  
monoolefin monomer in the monomer mixture.

14. The butyl polymer defined in claim 13, wherein the  
10 multiolefin crosslinking agent is present in the reaction  
mixture in an amount in the range of from about 0.1 % to  
about 0.4 % by weight based on the amount of the C<sub>4</sub> to C<sub>7</sub>  
monoolefin monomer in the monomer mixture.

15. The butyl polymer defined in any one of claims 1 to  
14, wherein the chain transfer agent is selected from the  
group comprising piperylene, 1-methylcycloheptene, 1-  
methylcyclo-pentene, 2-ethyl-1-hexene, 2,4,4-trimethyl-1-  
pentene, indene and mixtures thereof.

20 16. The butyl polymer defined in claim 15, wherein the  
chain transfer agent comprises 2,4,4-trimethyl-1-pentene.

17. The butyl polymer defined in any one of claims 1 to  
25 16, wherein the chain transfer agent is present in the  
reaction mixture in an amount in the range of from about  
0.01 % to about 2.0 % by weight based on the amount of  
the C<sub>4</sub> to C<sub>7</sub> monoolefin monomer in the monomer mixture.

30 18. The butyl polymer defined in claim 17, wherein the  
chain transfer agent is present in the reaction mixture  
in an amount in the range of from about ~~0.05~~ 0.01 % to  
about 1.4 % by weight based on the amount of the C<sub>4</sub> to C<sub>7</sub>  
monoolefin monomer in the monomer mixture.

19. The butyl polymer defined in claim 18, wherein the chain transfer agent is present in the reaction mixture in an amount in the range of from about ~~0.1~~ 0.05 % to  
5 about 0.5 % by weight based on the amount of the C<sub>4</sub> to C<sub>7</sub> monoolefin monomer in the monomer mixture.
20. The butyl polymer defined in any one of claims 1 to  
10 19, wherein the polymer comprises a halogenated butyl polymer.
21. The butyl polymer defined in claim 20, wherein the polymer is brominated.
- 15 22. The butyl polymer defined in claim 20, wherein the polymer is chlorinated.
23. The butyl polymer defined in any one of claims 20 to  
20 22, wherein the amount of halogen is in the range of from about 0.1 to about 8% by weight of the polymer.
24. The butyl polymer defined in claim 23, wherein the amount of halogen is in the range of from about 0.5 to about 4% by weight of the polymer.  
25
25. The butyl polymer defined in claim 24, wherein the amount of halogen is in the range of from about 1.5 to about 3% by weight of the polymer.
- 30 26. A process for preparing a butyl polymer having improved processability, the process comprising the steps of contacting a reaction mixture comprising:  
a monomer mixture comprising a C<sub>4</sub> to C<sub>7</sub> monoolefin monomer and a C<sub>4</sub> to C<sub>14</sub> multiolefin monomer;

WO 02/16452

40

PCT/CA01/01188

a multiolefin cross-linking agent;  
a chain transfer agent; and  
a catalyst system.

5 27. The process defined in claim 26, wherein the C<sub>4</sub> to C<sub>7</sub> monoolefin monomer is selected from the group comprising isobutylene, 2-methyl-1-butene, 3-methyl-1-butene, 2-methyl-2-butene, 4-methyl-1-pentene and mixtures thereof.

10 28. The process defined in claim 27, wherein the C<sub>4</sub> to C<sub>7</sub> monoolefin monomer comprises isobutylene.

29. The process defined in any one of claims 26 to 28, wherein the C<sub>4</sub> to C<sub>14</sub> multiolefin monomer is selected from  
15 the group comprising isoprene, butadiene, 2-methylbutadiene, 2,4-dimethylbutadiene, piperyline, 3-methyl-1,3-pentadiene, 2,4-hexadiene, 2-neopentylbutadiene, 2-methyl-1,5-hexadiene, 2,5-dimethyl-2,4-hexadiene, 2-methyl-1,4-pentadiene, 2-methyl-1,6-  
20 heptadiene, cyclopentadiene, methylcyclopentadiene, cyclohexadiene, 1-vinyl-cyclo-hexadiene and mixtures thereof.

30. The process defined in claim 29, wherein the C<sub>4</sub> to  
25 C<sub>14</sub> multiolefin monomer comprises isoprene.

31. The process defined in any one of claims 26 to 30, wherein the monomer mixture comprises from about 80% to about 99% by weight C<sub>4</sub> to C<sub>7</sub> monoolefin monomer and from  
30 about 1.0% to about 20% by weight C<sub>4</sub> to C<sub>14</sub> multiolefin monomer or β-pinene.

32. The process defined in claim 31, wherein the monomer mixture comprises from about 85% to about 99% by weight C<sub>4</sub>

WO 02/16452

41

PCT/CA01/01188

to C<sub>7</sub> monoolefin monomer and from about 1.0% to about 15%  
by weight C<sub>4</sub> to C<sub>14</sub> multiolefin monomer or  $\beta$ -pinene.

33. The process defined in claim 32, wherein the monomer  
5 mixture comprises from about 95% to about 99% by weight C<sub>4</sub>  
to C<sub>7</sub> monoolefin monomer and from about 1% to about 5.0%  
by weight C<sub>4</sub> to C<sub>14</sub> multiolefin monomer or  $\beta$ -pinene.

34. The process defined in any one of claims 26 to 33,  
10 wherein the multiolefin crosslinking agent comprises a  
diolefinic hydrocarbon compound.

35. The process defined in claim 34, wherein the  
multiolefin crosslinking agent is selected from the group  
15 comprising divinylbenzene, diisopropenylbenzene,  
divinyltoluene, divinylxylene and a C<sub>1</sub> to C<sub>20</sub> alkyl-  
substituted derivatives thereof.

36. The process defined in any one of claims 26 to 33,  
20 wherein the multiolefin crosslinking agent comprises  
divinylbenzene.

37. The process defined in any one of claims 26 to 33,  
wherein the multiolefin crosslinking agent is present in  
25 the reaction mixture in an amount in the range of from  
about 0.01 % to about 3.0 % by weight based on the amount  
of the C<sub>4</sub> to C<sub>7</sub> monoolefin monomer in the monomer mixture.

38. The process defined in claim 37, wherein the  
30 multiolefin crosslinking agent is present in the reaction  
mixture in an amount in the range of from about 0.05 % to  
about 1.0 % by weight based on the amount of the C<sub>4</sub> to C<sub>7</sub>  
monoolefin monomer in the monomer mixture.

WO 02/16452

42

PCT/CA01/01188

39. The process defined in claim 38, wherein the multiolefin crosslinking agent is present in the reaction mixture in an amount in the range of from about 0.1 % to about 0.4 % by weight based on the amount of the C<sub>4</sub> to C<sub>7</sub> monoolefin monomer in the monomer mixture.

40. The process defined in any one of claims •, wherein the chain transfer agent is selected from the group comprising piperylene, 1-methylcycloheptene, 1-methylcyclopentene, 2-ethyl-1-hexene, 2,4,4-trimethyl-1-pentene, indene and mixtures thereof.

41. The process defined in any one of claims 26 to 33, wherein the chain transfer agent comprises 2,4,4-trimethyl-1-pentene.

42. The process defined in any one of claims 26 to 33, wherein the chain transfer agent is present in the reaction mixture in an amount in the range of from about 0.01 % to about 2.0 % by weight based on the amount of the C<sub>4</sub> to C<sub>7</sub> monoolefin monomer in the monomer mixture.

43. The process defined in claim 42, wherein the chain transfer agent is present in the reaction mixture in an amount in the range of from about 0.05 % to about 1.4 % by weight based on the amount of the C<sub>4</sub> to C<sub>7</sub> monoolefin monomer in the monomer mixture.

44. The process defined in claim 43, wherein the chain transfer agent is present in the reaction mixture in an amount in the range of from about 0.1 % to about 0.5 % by weight based on the amount of the C<sub>4</sub> to C<sub>7</sub> monoolefin monomer in the monomer mixture.

WO 02/16452

PCT/CA01/01188

Figure 1

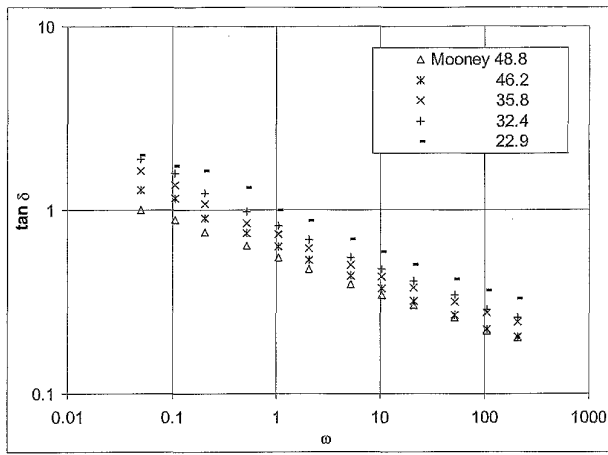


Figure 2.

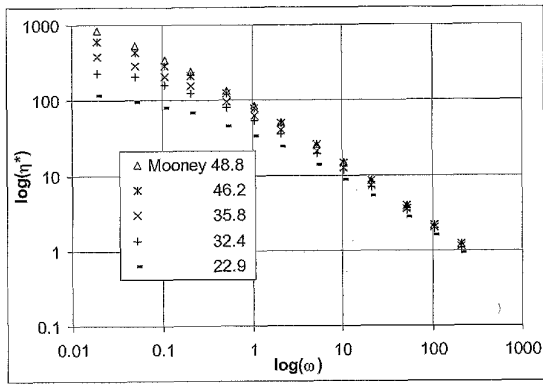


Figure 3.

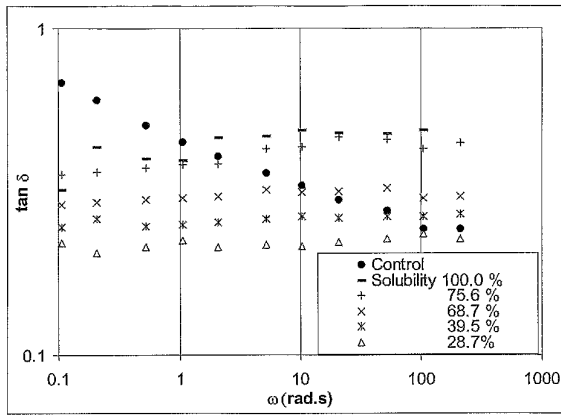


Figure 4.

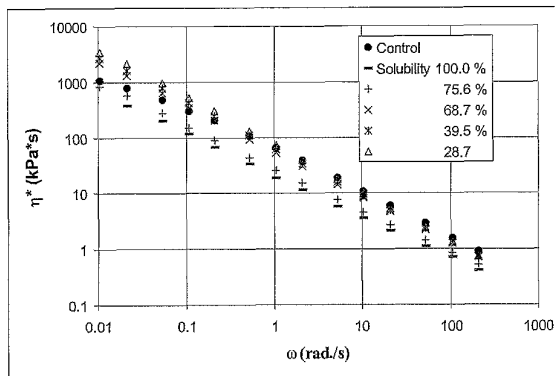


Figure 5.

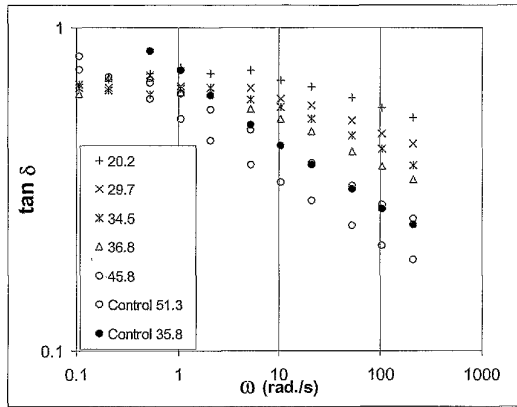


Figure 6.

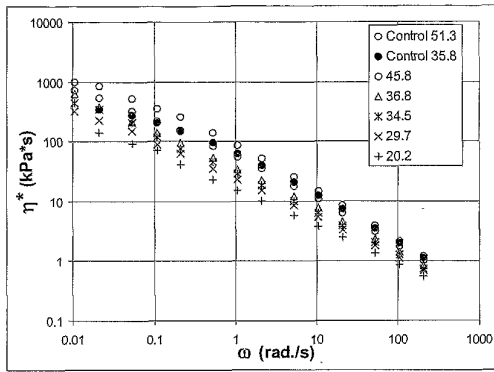


Figure 7

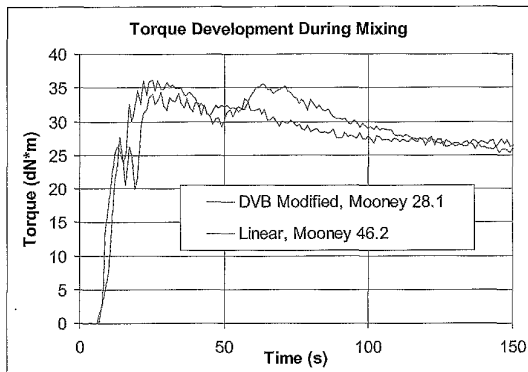


Figure 8.

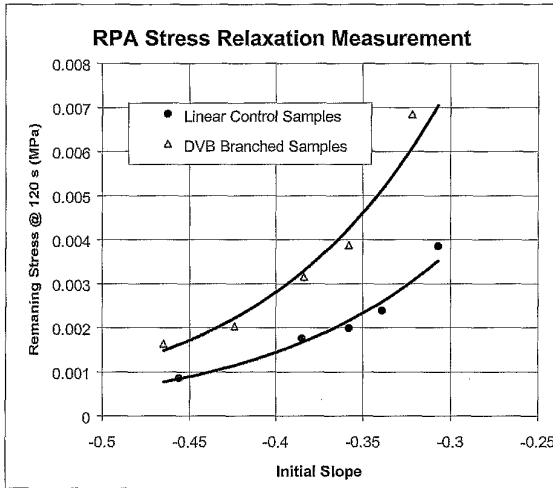


Figure 9.

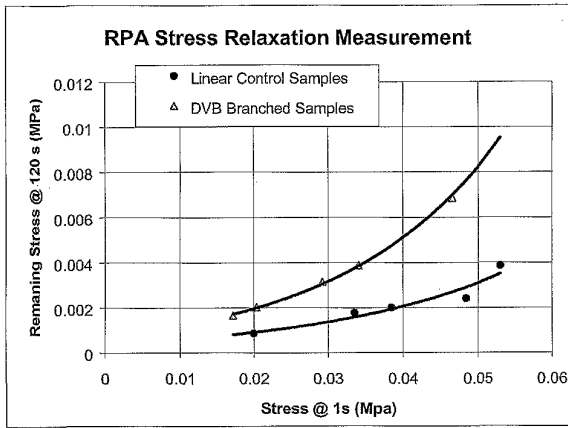


Figure 10.

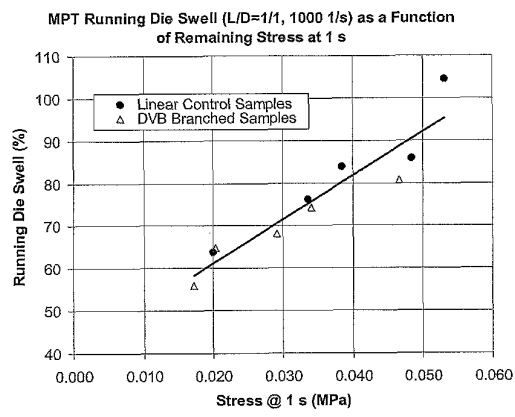


Figure 11.

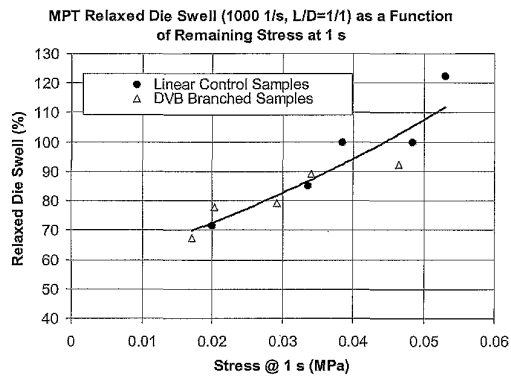


Figure 12

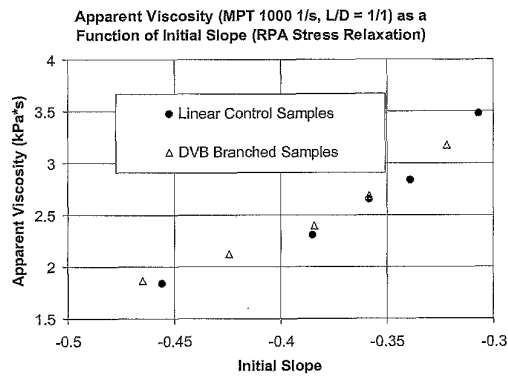


Figure 13

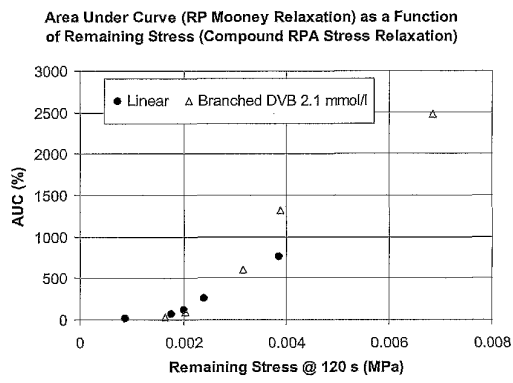
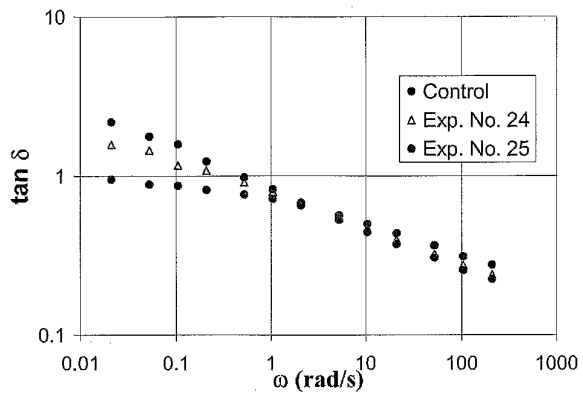


Figure 14



## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/CA 01/01188
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F210/12 C08F2/38		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F		
Documentation searched other than: minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2 781 334 A (TURNER LUTHER B ET AL) 12 February 1957 (1957-02-12) cited in the application the whole document ---	1-44
A	US 4 139 695 A (THALER WARREN A ET AL) 13 February 1979 (1979-02-13) claims ---	1-44
A	US 5 071 913 A (FUSCO JAMES V ET AL) 10 December 1991 (1991-12-10) cited in the application column 1, line 5 - line 39; claims ---	1-44
A	DE 44 26 756 A (BAYER AG) 1 February 1996 (1996-02-01) the whole document ---	1-44
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents:		
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
*E* earlier document but published on or after the international filing date		
*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		
*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
** later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention		
*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone		
** document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.		
*S* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search: 17 December 2001		Date of mailing of the international search report: 03/01/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5816 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2240, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3010		Authorized officer Kaumann, E

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/CA 01/01188

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 214 358 A (G.F. D'ALELIO) 26 October 1965 (1965-10-26) the whole document -----	1-44

Form PCT/AR/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members			International Application No. PCT/CA 01/01188	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 2781334	A	12-02-1957	NONE	
US 4139695	A	13-02-1979	US 4031300 A US 4153773 A	21-06-1977 08-05-1979
US 5071913	A	10-12-1991	AU 2674788 A BR 8806522 A CA 1330144 A1 CN 1036022 A DE 3855069 D1 DE 3855069 T2 DE 3856349 D1 DE 3856349 T2 EP 0320263 A2 EP 0678529 A2 ES 2085261 T3 ES 2134976 T3 JP 1207342 A JP 2865299 B2 KR 135766 B1 US 5182333 A	15-06-1989 22-08-1989 07-06-1994 04-10-1989 11-04-1996 10-10-1996 19-08-1999 24-02-2000 14-06-1989 25-10-1995 01-06-1996 16-10-1999 21-08-1989 08-03-1999 23-04-1998 26-01-1993
DE 4426756	A	01-02-1996	DE 4426756 A1 CA 2154625 A1 EP 0695767 A1 JP 8059745 A US 5539065 A	01-02-1996 29-01-1996 07-02-1996 05-03-1996 23-07-1996
US 3214358	A		NONE	

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

Fターム(参考) 4J100 AA06P AA08P AA09P AA15P AA17P AB15R AB16R AR18Q AR22Q AS01Q  
AS02Q AS03Q CA05 DA47 DA49 FA04 FA08