

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5210885号
(P5210885)

(45) 発行日 平成25年6月12日 (2013. 6. 12)

(24) 登録日 平成25年3月1日 (2013. 3. 1)

(51) Int. Cl. F I
CO8F 8/20 (2006.01) CO8F 8/20
CO8F 10/10 (2006.01) CO8F 10/10

請求項の数 17 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2008-548477 (P2008-548477)	(73) 特許権者	599134676
(86) (22) 出願日	平成17年12月28日 (2005. 12. 28)		エクソンモービル・ケミカル・パテント・
(65) 公表番号	特表2009-522398 (P2009-522398A)		インク
(43) 公表日	平成21年6月11日 (2009. 6. 11)		アメリカ合衆国、テキサス州 77079
(86) 国際出願番号	PCT/US2005/047093		、ヒューストン、ケーティ・フリーウェイ
(87) 国際公開番号	W02007/075164		13501
(87) 国際公開日	平成19年7月5日 (2007. 7. 5)	(74) 代理人	100071010
審査請求日	平成20年9月1日 (2008. 9. 1)		弁理士 山崎 行造
		(74) 代理人	100121762
			弁理士 杉山 直人
		(74) 代理人	100126767
			弁理士 白銀 博
		(74) 代理人	100118647
			弁理士 赤松 利昭

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリマーのハロゲン化方法であって、少なくとも一つのハロゲン化ポリマーを生成するために、溶液中で $C_4 \sim C_{10}$ イソオレフィン誘導単位を有する少なくとも一つのポリマー、少なくとも一つのハロゲン及び少なくとも一つのヒドロフルオロカーบอนを接触させる工程を含む方法であり、当該ヒドロフルオロカーบอนは、溶液総体積の5vol%～50vol%で当該溶液中に存在し、当該少なくとも一つのポリマーは当該ヒドロフルオロカーบอนに溶解しない方法。

【請求項 2】

前記少なくとも一つのハロゲン化ポリマーが同様な条件において塩素化炭化水素存在下でハロゲン化されたポリマーに比べて高いハロゲン利用率を示すことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

10

【請求項 3】

前記少なくとも一つのハロゲン化ポリマーが同様な条件において塩素化炭化水素存在下でハロゲン化されたポリマーに比べ少なくとも5%高いハロゲン利用率を示すことを特徴とする請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】

前記塩素化炭化水素が塩化メチルである請求項 2～3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

前記少なくとも一つのハロゲンが臭素または塩素である請求項 1～4 のいずれかの請求項

20

に記載の方法。

【請求項 6】

前記少なくとも一つのポリマーが、イソブチレンを含むイソオレフィン及び、イソプレンを含むマルチオレフィンの共重合体である請求項 1～5 のいずれかの請求項に記載の方法。

【請求項 7】

前記少なくとも一つのポリマーが、イソブチレンを含むイソオレフィン及びパラメチルスチレンを含むメチルスチレンのランダム共重合体である請求項 1～6 のいずれかの請求項に記載の方法。

【請求項 8】

請求項 1～7 のいずれかの請求項に記載の方法であって、溶液がさらにラジカル開始剤を含むかまたは熱あるいは光に晒されることを特徴とする方法。

【請求項 9】

前記ラジカル開始剤が有機過酸化物またはビスアゾ化合物である請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】

前記少なくとも一つのハロゲン化ポリマーがそのハロゲン化ポリマーの総重量に基づいて 1.4wt% またはこれより多いハロゲンを含むことを特徴とする請求項 1～9 のいずれかの請求項に記載の方法。

【請求項 11】

前記少なくとも一つのヒドロフルオロカーボンが化学式 $C_xH_yF_z$ で表され、 x が 1～40 の整数、 y 及び z が 1 または 1 より大きい整数である請求項 1～10 のいずれかの請求項に記載の方法。

【請求項 12】

前記 x が 1～6 の整数である請求項 11 記載の方法。

【請求項 13】

請求項 1～12 のいずれかの請求項に記載の方法であって、前記少なくとも一つのヒドロフルオロカーボンが、フッ化メタン、二フッ化メタン、三フッ化メタン、フッ化エタン、1,1-二フッ化エタン、1,2-二フッ化エタン、1,1,1-三フッ化エタン、1,1,2-三フッ化エタン、1,1,1,2-四フッ化エタン、1,1,2,2-四フッ化エタン、1,1,1,2,2-五フッ化エタン、1-フッ化プロパン、2-フッ化プロパン、1,1-二フッ化プロパン、1,2-二フッ化プロパン、1,3-二フッ化プロパン、2,2-二フッ化プロパン、1,1,1-三フッ化プロパン、1,1,2-三フッ化プロパン、1,1,3-三フッ化プロパン、1,2,2-三フッ化プロパン、1,2,3-三フッ化プロパン、1,1,1,2-四フッ化プロパン、1,1,1,3-四フッ化プロパン、1,1,2,2-四フッ化プロパン、1,1,2,3-四フッ化プロパン、1,1,3,3-四フッ化プロパン、1,2,2,3-四フッ化プロパン、1,1,1,2,2-五フッ化プロパン、1,1,1,2,3-五フッ化プロパン、1,1,1,3,3-五フッ化プロパン、1,1,2,2,3-五フッ化プロパン、1,1,2,3,3-五フッ化プロパン、1,1,1,2,2,3-六フッ化プロパン、1,1,1,2,3,3-六フッ化プロパン、1,1,1,3,3,3-六フッ化プロパン、1,1,1,2,2,3-七フッ化プロパン、1,1,1,2,3,3,3-七フッ化プロパン、1-フッ化ブタン、2-フッ化ブタン、1,1-二フッ化ブタン、1,2-二フッ化ブタン、1,3-二フッ化ブタン、1,4-二フッ化ブタン、2,2-二フッ化ブタン、2,3-二フッ化ブタン、1,1,1-三フッ化ブタン、1,1,2-三フッ化ブタン、1,1,3-三フッ化ブタン、1,1,4-三フッ化ブタン、1,2,2-三フッ化ブタン、1,2,3-三フッ化ブタン、1,3,3-三フッ化ブタン、2,2,3-三フッ化ブタン、1,1,1,2-四フッ化ブタン、1,1,1,3-四フッ化ブタン、1,1,1,4-四フッ化ブタン、1,1,2,2-四フッ化ブタン、1,1,2,3-四フッ化ブタン、1,1,2,4-四フッ化ブタン、1,1,3,3-四フッ化ブタン、1,1,3,4-四フッ化ブタン、1,1,4,4-四フッ化ブタン、1,2,2,3-四フッ化ブタン、1,2,2,4-四フッ化ブタン、1,2,3,3-四フッ化ブタン、1,2,3,4-四フッ化ブタン、2,2,3,3-四フッ化ブタン、1,1,1,2,2-五フッ化ブタン、1,1,1,2,3-五フッ化ブタン、1,1,1,2,4-五フッ化ブタン、1,1,1,3,3-五フッ化ブタン、1,1,1,3,4-五フッ化ブタン、1,1,1,4,4-五フッ化ブタン、1,1,2,2,3-五フッ化ブタン、1,1,2,2,4-五フッ化ブタン、1,1,2,3,3-五フッ化ブタン、1,1,2,4,4-五フッ化ブタン、1,1,3,3,4-五フッ化ブタン、1,2,2,3,3-五フッ化ブタン、1,2,2,3,4-

10

20

30

40

50

五フッ化ブタン、1,1,1,2,2,3-六フッ化ブタン、1,1,1,2,2,4-六フッ化ブタン、1,1,1,2,3,3-六フッ化ブタン、1,1,1,2,3,4-六フッ化ブタン、1,1,1,2,4,4-六フッ化ブタン、1,1,1,3,3,4-六フッ化ブタン、1,1,1,3,4,4-六フッ化ブタン、1,1,1,4,4,4-六フッ化ブタン、1,1,1,2,2,3,3-六フッ化ブタン、1,1,2,2,3,4-六フッ化ブタン、1,1,2,2,4,4-六フッ化ブタン、1,1,2,3,3,4-六フッ化ブタン、1,1,2,3,4,4-六フッ化ブタン、1,2,2,3,3,4-六フッ化ブタン、1,1,1,2,2,3,3-七フッ化ブタン、1,1,1,2,2,4,4-七フッ化ブタン、1,1,1,2,2,3,4-七フッ化ブタン、1,1,1,2,3,3,4-七フッ化ブタン、1,1,1,2,3,4,4-七フッ化ブタン、1,1,1,2,4,4,4-七フッ化ブタン、1,1,1,3,3,4,4-七フッ化ブタン、1,1,1,2,2,3,3,4-八フッ化ブタン、1,1,1,2,2,3,4,4-八フッ化ブタン、1,1,1,2,3,3,4,4-八フッ化ブタン、1,1,1,2,2,4,4,4-八フッ化ブタン、1,1,1,2,3,4,4,4-八フッ化ブタン、1,1,1,2,2,3,3,4,4-九フッ化ブタン、1,1,1,2,2,3,4,4,4-九フッ化ブタン、1-フッ化-2-メチルプロパン、1,1-ニフッ化-2-メチルプロパン、1,3-ニフッ化-2-メチルプロパン、1,1,1-三フッ化-2-メチルプロパン、1,1,3-三フッ化-2-メチルプロパン、1,3-ニフッ化-2-(フルオロメチル)プロパン (1,3-difluoro-2-(fluoromethyl)propane)、1,1,1,3-四フッ化-2-メチルプロパン、1,1,3,3-四フッ化-2-メチルプロパン、1,1,3-三フッ化-2-(フルオロメチル)プロパン、1,1,1,3,3,-五フッ化-2-メチルプロパン、1,1,3,3-四フッ化-2-(フルオロメチル)プロパン、フッ化シクロブタン(fluorocyclobutane)、1,1-ニフッ化シクロブタン、1,2-ニフッ化シクロブタン、1,3-ニフッ化シクロブタン、1,1,2-三フッ化シクロブタン、1,1,3-三フッ化シクロブタン、1,2,3-三フッ化シクロブタン、1,1,2,2-四フッ化シクロブタン、1,1,3,3-四フッ化シクロブタン、1,1,2,2,3-五フッ化シクロブタン、1,1,2,3,3-五フッ化シクロブタン、1,1,2,2,3,3-六フッ化シクロブタン、1,1,2,2,3,4-六フッ化シクロブタン、1,1,2,3,3,4-六フッ化シクロブタン、1,1,2,2,3,3,4-六フッ化シクロブタン、フッ化ビニル(vinyl fluoride)、1,1-ニフッ化エテン、1,2-ニフッ化エテン、1,1,2-三フッ化エテン、1-フッ化プロペン、1,1-ニフッ化プロペン、1,2-ニフッ化プロペン、1,3-ニフッ化プロペン、2,3-ニフッ化プロペン、3,3-ニフッ化プロペン、1,1,2-三フッ化プロペン、1,1,3-三フッ化プロペン、1,2,3-三フッ化プロペン、1,3,3-三フッ化プロペン、2,3,3-三フッ化プロペン、3,3,3-三フッ化プロペン、1-フッ化-1-ブテン、2-フッ化-1-ブテン、3-フッ化-1-ブテン、4-フッ化-1-ブテン、1,1-ニフッ化-1-ブテン、1,2-ニフッ化-1-ブテン、1,3-ニフッ化プロペン、1,4-ニフッ化-1-ブテン、2,3-ニフッ化-1-ブテン、2,4-ニフッ化-1-ブテン、3,3-ニフッ化-1-ブテン、3,4-ニフッ化-1-ブテン、4,4-ニフッ化-1-ブテン、1,1,2-三フッ化-1-ブテン、1,1,3-三フッ化-1-ブテン、1,1,4-三フッ化-1-ブテン、1,2,3-三フッ化-1-ブテン、1,2,4-三フッ化-1-ブテン、1,3,3-三フッ化-1-ブテン、1,3,4-三フッ化-1-ブテン、1,4,4-三フッ化-1-ブテン、2,3,3-三フッ化-1-ブテン、2,3,4-三フッ化-1-ブテン、2,4,4-三フッ化-1-ブテン、3,3,4-三フッ化-1-ブテン、3,4,4-三フッ化-1-ブテン、4,4,4-三フッ化-1-ブテン、1,1,2,3-四フッ化-1-ブテン、1,1,2,4-四フッ化-1-ブテン、1,1,3,3-四フッ化-1-ブテン、1,1,3,4-四フッ化-1-ブテン、1,1,4,4-四フッ化-1-ブテン、1,2,3,3-四フッ化-1-ブテン、1,2,3,4-四フッ化-1-ブテン、1,2,4,4-四フッ化-1-ブテン、1,3,3,4-四フッ化-1-ブテン、1,3,4,4-四フッ化-1-ブテン、1,4,4,4-四フッ化-1-ブテン、2,3,3,4-四フッ化-1-ブテン、2,3,4,4-四フッ化-1-ブテン、2,4,4,4-四フッ化-1-ブテン、3,3,4,4-四フッ化-1-ブテン、3,4,4,4-四フッ化-1-ブテン、1,1,2,3,3-五フッ化-1-ブテン、1,1,2,3,4-五フッ化-1-ブテン、1,1,2,4,4-五フッ化-1-ブテン、1,1,3,3,4-五フッ化-1-ブテン、1,1,3,4,4-五フッ化-1-ブテン、1,1,4,4,4-五フッ化-1-ブテン、1,2,3,3,4-五フッ化-1-ブテン、1,2,3,4,4-五フッ化-1-ブテン、1,2,4,4,4-五フッ化-1-ブテン、2,3,3,4,4-五フッ化-1-ブテン、2,3,4,4,4-五フッ化-1-ブテン、3,3,4,4,4-五フッ化-1-ブテン、1,1,2,3,3,4-六フッ化-1-ブテン、1,1,2,3,4,4-六フッ化-1-ブテン、1,1,2,4,4,4-六フッ化-1-ブテン、1,2,3,3,4,4-六フッ化-1-ブテン、1,2,3,4,4,4-六フッ化-1-ブテン、2,3,3,4,4,4-六フッ化-1-ブテン、1,1,2,3,3,4,4-七フッ化-1-ブテン、1,1,2,3,4,4,4-七フッ化-1-ブテン、1,1,3,3,4,4,4-七フッ化-1-ブテン、1,2,3,3,4,4,4-七フッ化-1-ブテン、1-フッ化-2-ブテン、2-フッ化-2-ブテン、1,1-ニフッ化-2-ブテン、1,2-ニフッ化-2-ブテン、1,3-ニフッ化-2-ブテン、1,4-ニフッ化-2-ブテン、2,3-ニフッ化-2-ブ

10

20

30

40

50

テン、1,1,1-三フッ化-2-ブテン、1,1,2-三フッ化-2-ブテン、1,1,3-三フッ化-2-ブテン、1,1,4-三フッ化-2-ブテン、1,2,3-三フッ化-2-ブテン、1,2,4-三フッ化-2-ブテン、1,1,1,2-四フッ化-2-ブテン、1,1,1,3-四フッ化-2-ブテン、1,1,1,4-四フッ化-2-ブテン、1,1,1,2,3-四フッ化-2-ブテン、1,1,1,2,4-四フッ化-2-ブテン、1,1,1,3,4-四フッ化-2-ブテン、1,1,1,2,3,4-五フッ化-2-ブテン、1,1,1,2,4,4-五フッ化-2-ブテン、1,1,1,3,4,4-五フッ化-2-ブテン、1,1,1,2,3,4,4-六フッ化-2-ブテン、1,1,1,2,4,4,4-六フッ化-2-ブテン、1,1,1,3,4,4,4-六フッ化-2-ブテン、1,1,1,2,3,4,4,4-七フッ化-2-ブテン及びこれらの混合物からなるグループから単独に選ばれることを特徴とする方法。

10

【請求項 1 4】

前記溶液中に少なくとも一つの非ハロゲン化溶剤を含むことを特徴とする請求項 1 ～ 1 3 のいずれかの請求項に記載の方法。

【請求項 1 5】

前記少なくとも一つのヒドロフルオロカーボンが-85℃で19.00またはこれより大きい誘電率（イプシロン）を有することを特徴とする請求項 1 ～ 1 4 のいずれかの請求項に記載の方法。

【請求項 1 6】

前記少なくとも一つのポリマーがスラリー重合プロセスにより製造される請求項 1 記載の方法。

20

【請求項 1 7】

ハロゲン化ポリマーを製造する方法であって、

- 1) 少なくとも一つのヒドロフルオロカーボンを含む希釈剤を流体中に使用するスラリー重合プロセスと
- 2) 前記重合プロセスの反応混合物を取り出さずに行われる、少なくとも一つのハロゲン化ポリマーを生成するための請求項 1 ～ 1 4 のいずれかに記載のハロゲン化プロセスを含む方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0 0 0 1】**

30

本発明は改善されたポリマーのハロゲン化法に関する。特にC₄-C₁₂イソオレフィンから製造されるポリマーの改善されたハロゲン化方法に関する。

【背景技術】**【0 0 0 2】**

イソオレフィンポリマーはカルボカチオン重合プロセスにより製造される。イソブチレンのカルボカチオン重合及びイソブチレンとイソプレンなどのモノマーとの共重合は機構的に複雑である。触媒系は通常開始剤とルイス酸の二成分からなる。ルイス酸の例にはAlCl₃やBF₃などが含まれる。開始剤の例にはHCl, RCOOH (Rはアルキル基), 及びH₂Oなどのブレンステッド酸 (Bronsted acid) が含まれる。重合プロセスにおいて、イソブチレンとルイス酸/開始剤対が反応し、カルベニウムイオンを生成する過程を一般に開始段階という。続いて、生成したカルベニウムイオンにモノマーを追加する過程を一般に成長段階という。これらの段階は通常希釈剤又は溶剤中で起こる。温度、希釈剤の極性及び対イオンは連鎖成長 (chemistry of propagation) に影響する。その中でも、一般的に希釈剤が重要と考えられる。

40

【0 0 0 3】

工業上、塩化メチル希釈剤を用いるスラリー重合方法（ポリイソブチレンのブチルゴムを生成）は幅広く利用されてきた。通常、塩化メチルは反応混合物の希釈剤として重合過程において低温、一般に-90℃で広く利用される。塩化メチルはポリマー生成物を溶解するが、モノマーと塩化アルミニウム触媒は溶解しないなど様々な理由で利用される。塩化メ

50

チルは低温重合を可能にする適当な凝固点とポリマー及び未反応モノマーから有効に分離できる適当な沸点を有している。塩化メチル中でのスラリー重合方法にはさらに多くの利点があり、スラリー重合方法により得られるポリマー濃度は反応混合物の約26vol%～37vol%まで達成可能で、これは溶液重合より得られるポリマーの濃度8vol%～12vol%とは対照的である。また、表面熱交換による反応重合熱を有効に除去することのできる比較的低粘度の好ましい塊状重合体を得られる。塩化メチル中でのスラリー重合方法は高分子量のポリイソブチレン及びイソブチレンーイソプレンのブチルゴムポリマーの製造に利用される。同じく、イソブチレン及びパラメチルスチレンの重合も塩化メチルを用いることにより実施される。同様に、星型に分岐 (star-branched) したブチルゴムも塩化メチルを用いることにより製造される。

10

【0004】

しかしながら、塩化メチル中での重合反応には多くの問題が存在する。例えば、反応炉中のポリマー粒子同士が凝集し、反応器壁、伝熱面、インペラ及び攪拌ポンプ (agitator pump) に堆積する傾向がある。ポリマー粒子の凝集速度は反応温度の上昇に伴い急増する。凝集した粒子はその接触する全ての表面に、例えば反応炉の吐き出し管や重合熱を除去するために用いられるいずれの熱伝導装置にも付着し、成長し、プレートアウト (plate-out) しやすく、深刻な問題となっており、反応温度を常に低温に保つ必要がある。

【0005】

20

これらゴムの製造に使用される営業用反応炉は10リットル～30リットル以上の容量及びポンプインペラにより提供される高循環速度を有し、反応物を十分に混合することができる容器である。重合反応とポンプの操作は両方とも熱を発生し、スラリーを低温に保つために反応システムに熱を発散する機能を備える必要がある。引例として参照により本明細書に組み込まれる米国特許5,417,930には連続流式攪拌反応器 (“CFSTR”) の一例が記載されており、以下一般に「反応器」又は「ブチル反応器」と称する。これらの反応器において、スラリーはポンプにより熱交換チューブの中を循環し、その際、シェル側の沸騰エチレンは冷却作用をする。スラリー温度は沸騰エチレンの温度、要求される熱流束及び全体的な熱伝導に対する抵抗 (overall resistance to heat transfer) により決まる。スラリー側では、ポリマーが徐々に熱交換器表面に堆積され、伝熱を阻害し、スラリー温度が上昇しやくなる。これにより、殆どどの反応器に用いられるスラリーの実濃度が制限され、スラリー、希釈剤及び未反応モノマーの全体積に対して26%～37%のスラリーが用いられることになる。ポリマー体積に関する課題はいくつの特許文献 (例えば米国特許第2,534,698号, 米国特許第2,538,415号, 米国特許第2,644,809号) に言及された。しかし、これらの特許文献は望ましい営業的製造方法を実施するためのポリマー粒子の凝集と関連のある多くの問題に十分に対処していない。

30

【0006】

米国特許第2,534,698号は特に以下の工程からなる重合方法について開示する。即ち、重合温度において液体であり、1分子当たり1～5個の炭素原子を有するフッ素置換された脂肪族炭水化物を含む材料を、それに対して0.5～10部の不十分な量の希釈剤で希釈して得られる溶液中に、イソブチレン及び1分子当たり4～14個の炭素原子を有するポリオレフィンの混合物を分散させる工程；及び分散させたイソブチレン及び1分子当たり4～14個の炭素原子を有するポリオレフィンの混合物を -20℃～-164℃でフリーデルクラフツ (Friedel-Crafts) 触媒を用いて重合する工程を含む重合方法に関する。しかし、特許‘698からは相応しい過フッ化炭素を使用してもモノマー、コモノマー及び触媒が実質的に過フッ化炭素に殆ど溶解せず、二相系が形成され、これらの利用を困難にし、満足できる結果が得られなくなることが示された。

40

【0007】

50

米国特許第2,548,415号は特に共重合体を製造する連続重合方法について開示する。この方法は多量のイソブチレンと少量のイソプレンからなる流体を連続的に重合反応器に提供する工程；上記混合物を0.5～10容量部の二フッ化エチリデン(ethylidene difluoride)で希釈する工程；イソブチレンとイソプレンの混合物を、予め用意した三フッ化ホウ素からなる重合触媒を含む反応混合物の二フッ化エチリデン溶液中に連続的に加えることにより共重合する工程を含む。そして、共重合反応の全過程において温度を-40℃～-103℃に保つ。特許'415は三フッ化ホウ素及びその複合体のルイス酸触媒としての利用及び1,1-ジフルオロエタンとの好ましい組み合わせ方法などについて開示する。この組み合わせは、触媒、モノマー及びコモノマーの全てを溶解しながら、且つ、反応器へのポリマーの付着を軽減する利点を得るための、ポリマーに対して高度の不溶性を示す系を提供した。しかしながら、種々の理由により三フッ化ホウ素は商業上ブチルポリマーの好ましい触媒として利用されていない。

10

【0008】

米国特許第2,644,809号は特に以下のステップからなる重合プロセスについて開示する。即ち、多量の1分子当りに4～8個の炭素原子を有するモノオレフィンと少量の1分子当りに4～14個の炭素原子を有するマルチオレフィンを混合するステップ；及び得られた混合物を、1～10容積部（混合オレフィンに基づいて計算）のジクロロジフルオロメタン、ジクロロメタン、トリクロロモノフルオロメタン、ジクロロモノフルオロメタン、ジクロロエトトラフルオロエタン及びこれらの混合物からなるグループから選ばれる液体の存在下で、フリーデルクラフツ（Friedel-Crafts）溶解触媒を用いて重合するステップを含む重合プロセスに関する。モノオレフィン及びマルチオレフィンは上記液体に溶解され、-20℃から液体の凝固点までの温度範囲内で重合される。特許'809はスラリーの理想的な特性を維持しかつ反応器への付着を最小限にするクロロフルオロカーボンの有用性について開示するが、クロロフルオロカーボン（CFC）を加えることによってジオレフィン（イソプレン）が混入することが示された。CFCはオゾン層破壊化学物質として知られている。政府規制によりCFCの製造及び流通は厳しく制御され、これら材料の商業的利用は魅力を失うようになった。

20

【0009】

30

また、Thaler, W.A., Buckley, Sr., D. J., 著のHigh Molecular-Weight, high Unsaturation Copolymers of Isobutylene and Conjugated Dienes, 49(4) Rubber Chemical Technology, 960(1976) は特にヘブタン中におけるイソブチレンとイソプレンの共重合体（ブチルゴム）及びイソプレンとシクロペンタジエンの共重合体のカチオン性スラリー重合（cationic slurry polymerization）について開示する。

【0010】

従って、粒子の凝集及び/または塩素化炭化水素（例えば、塩化メチル）量を軽減する新たな重合系を構築するための代替的希釈剤または希釈剤のブレンドが望ましい。

【0011】

40

ヒドロフルオロカーボン（HFC）は興味深く、W02004/058828及びW02004/058827は重合プロセスにおける、ヒドロフルオロカーボン（HFC）の利用について開示した。しかし、重合プロセスにおけるHFCの利用はこのような新しい技術に適應できる新型ポスト重合(post-polymerization)または後処理プロセス(downstream processes)を発見することを必要とする。

【0012】

このようなポスト重合または後処理プロセスにはポリマーをハロゲン化する方法も含まれる。例えば、米国特許第5,883,198号はC4-C6 イソオレフィン-C4-C6共役ジオレフィンポ

50

リマーの改善された臭素化方法について開示する。この方法は溶剤中で前記ポリマー溶液を調製する工程、臭素を前記溶液中に添加する工程及び約10℃～60℃で臭素とポリマーを反応させ、前記臭素化したイソオレフィン共役ジオレフィンポリマーを分離する工程からなる。前記ポリマー中における臭素の量は共役ジオレフィン分子1mol当り約0.30mol～1.0molである。この方法における改善は、前記溶剤が不活性の飽和パラフィン系炭化水素及び不活性のハロゲン含有炭化水素の混合物であり、パラフィン系炭化水素のハロゲン含有炭化水素に対する体積比が90/10～10/90であること、前記ハロゲン含有炭化水素がモノ、ジ、またはトリハロゲン化したC₁～C₆のパラフィン系炭化水素またはハロゲン化芳香族炭化水素であることにある。ハロゲン含有炭化水素は塩化メチル、塩化メチレン、塩化エチル、臭化エチル、ジクロロエタン、塩化n-ブチル及びモノクロロベンゼンからなる群から選ばれることが好ましい。米国特許第6,204,338、6,262,409、EP 0 803 517 B1及びEP 0 803 518 B1も参考されたい。

10

【0013】

しかしながら、HFCの利用を容易にし且つ/またはハロゲン化工程の効率を向上させる新しいハロゲン化方法の発見が望ましい。

【発明の開示】

【発明の概要】

【0014】

一つの実施形態において、本発明は少なくとも一つのハロゲン化ポリマーを生成するために、C₄～C₁₀イソオレフィン誘導単位を有する少なくとも一つのポリマー、少なくとも一つのハロゲン及び少なくとも一つのヒドロフルオロカーบอนを溶液中で接触させる工程を含むポリマーのハロゲン化方法を提供する。

20

【0015】

他の実施形態においては、本発明は少なくとも一つのハロゲン化ポリマーを生成するために、一つ以上のヒドロフルオロカーบอนを用いるスラリー重合方法より生成される、C₄～C₁₀イソオレフィン誘導単位を有する少なくとも一つのポリマーと少なくとも一つのハロゲンを溶液中で接触させる工程を含むポリマーのハロゲン化方法を提供する。

30

【0016】

前記いずれの実施形態においても、溶液は非官能性の炭化水素溶剤を含んでもよい。

【詳細な説明】

【0017】

請求範囲に記載されている発明を理解するために、好ましい実施形態及び本明細書に使用する定義を含む様々な特定の実施形態、変形実施形態及び実施例を述べる。権利侵害を決定するための発明の範囲は、いずれかの請求項に記載されている事項、それと均等な事項、及び請求項に記載される要素または限定と均等な事項を含む。

【0018】

本明細書では元素周期表のグループに対してCHEMICAL AND ENGINEERING NEWS, 63(5), 27(1985)と同様な新しい番付体系を使用する。

40

【0019】

反応器は化学反応が起こるいずれの容器をも含む。

【0020】

スラリーは希釈剤から沈殿されるポリマー、未反応のモノマー、触媒系及び/又は触媒系成分を含む希釈剤の混合物を示す。スラリー濃度は部分的に又は完全に沈殿したポリマーのスラリー総重量に対する重量%である。

【0021】

50

溶液は少なくとも一つの溶剤及び少なくとも一つのポリマーを含む混合物を示す。ここで、溶剤または溶剤混合物は均質な単相混合物を生成するためにポリマーを溶解することができるものである。

【0022】

使用可能なポリマーはホモポリマー、共重合体及び三元重合体などをいう。同様に、共重合体は少なくとも二つのモノマー、選択的にはさらに他のモノマーを含む重合体を示す。

【0023】

10

ポリマーがモノマーを含むという場合、モノマーはポリマー中に重合された形で、またはモノマーの誘導体の形で存在する。同様に、触媒が安定な中性成分を含むと記載されている場合、当業者はモノマーと反応し、ポリマーを生成するのはイオン性成分であることを十分理解している。

【0024】

イソブチレン由来のポリマーとは少なくとも80mol%のイソブチレンの繰り返し単位を有するポリマーを示す。

【0025】

20

イソオレフィンとは同一炭素が二つの置換基を有するオレフィンモノマーを示す。

【0026】

マルチオレフィンとは二つ以上の二重結合を有するモノマーを示す。一つの好ましい実施形態において、マルチオレフィンはイソプレンのような共役二重結合を含むモノマーである。

【0027】

エラストマーまたはエラストマー配合物は本明細書で使用されるようにASTM D1566に定義するものと一致するポリマーまたはポリマー組成物を示す。本明細書では、この用語は「ゴム」と同じ意味で使われる。

【0028】

30

アルキルはアルカンの化学式から一つ以上の水素が失われることにより生成されるメチル基 (CH_3)、または、エチル基 (CH_3CH_2) などのパラフィン系炭化水素基を示す。

【0029】

アリール基は例えば、ベンゼン、ナフタレン、フェナントレン、アントラセンなどの芳香族化合物の環状構造を形成する炭化水素基を示し、通常、構造内に一つおきにある二重結合 (不飽和) を有する。アリール基は芳香族化合物の化学式から一つ以上の水素が失われ、生成されるフェニル基又は C_6H_5 などの官能基である。

【0030】

40

ハロゲン化は、ポリマー中に少なくとも一つのハロゲンを導入し、ハロゲン化ポリマーを形成するための、少なくとも一つの不飽和単位を有する少なくとも一つのポリマーと、それと接触する、少なくとも一つのハロゲンとの間の接触反応を示す。この反応は、通常、溶液またはバルク中で行われる。ハロゲン化したポリマーは出発ポリマーの不飽和程度及び用いられるハロゲンの量により、ポリマー骨格中に異なる濃度のハロゲン原子を含むことができる。例えば、不飽和単位はイソプレンのようなジエンでもよい。他のポリマー、例えば、パラメチルスチレンなどのアルキルスチレンではハロゲン化する前に化学反応ま

50

たはプロセス処理をすることが要求される。例を挙げると、これらのポリマーは熱、光及び/または有機化酸化物、ビスアゾ化合物などの遊離基開始剤または増感剤を用いてハロゲン化することができる。以下、さらに詳しく議論する。また、少なくとも一つのハロゲンとはハロゲンが臭素、塩素または両方であってもよいことを示す。

【0031】

ハロゲン利用率とはハロゲン化反応に用いられるハロゲン量に対するポリマー骨格中に仕込まれるハロゲンの相対量を示す。この技術分野でよく知られているようにハロゲンの利用効率（通常％で表示）は出発ポリマーの不飽和度、反応に用いられるハロゲンの量及び温度、滞留時間などの反応条件の影響を受ける。

10

【0032】

ポリマー

イソブチレンポリマー及びその製造方法は産業上広く利用される。ハロゲン化イソブチレンポリマーは不通気性が重要視される場合のポリマーの選択肢としてよく利用される。これらのポリマーは、一般にイソブチレンなどのC₄-C₈イソオレフィンを高濃度で、栓流反応器及び/または攪拌槽型反応器などの様々な反応器中で連続又はバッチ式のカチオン重合方法により重合することで生成される。

【0033】

20

一つの実施形態においてイソブチレンポリマーは、一つ以上のモノマー、一つ以上のルイス酸及び一つ以上の開始剤を、以下にさらに詳しく議論する（例えば、WO 2004/058828及びWO 2004/058827を参考）一つ以上のヒドロフルオロカーボン（HFC）を含む希釈剤中で接触させることにより重合することができる。

【0034】

産業上重要ないくつかのイソブチレンポリマー、例えば「ブチルゴム」はExxonMobil Chemical Company, Houston, TX 及び Lanxess Corporation, Pittsburgh, PAから購入できる。

【0035】

30

以下、あらゆるバリエーションを説明するために、これらポリマーの生成に用いられる様々な触媒系とともに、若干のモノマー及びモノマーの組み合わせを示す。

【0036】

モノマー

典型的なモノマーには一つ以上のオレフィン、 α -オレフィン、二置換オレフィン、イソオレフィン、共役ジエン、非共役ジエン、スチレン類及び/または置換されたスチレン類及びビニルエーテルなどが含まれる。スチレン類は（環上で）アルキル基、アリール基、ハロゲン化物、アルコキシド基により置換されてもよい。好ましくは、モノマーは2から20の炭素原子、より好ましくは2から9、さらに好ましくは3から9の炭素原子を含むのが良い。好ましいオレフィンの例にはスチレン、パラアルキルスチレン、パラメチルスチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン、ジイソプロペニルベンゼン、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-ペンテン、イソプレン、ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、 β -ピネン、ミルセン、6,6-ジメチル-フルベン、ヘキサジエン、シクロペンタジエン、ピペリレン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル及びイソブチルビニルエーテルなどが含まれる。モノマーは二つ以上のモノマーの組み合わせでもよい。スチレン系ブロック共重合体をモノマーとして用いることもできる。好ましいブロック共重合体はスチレン、パラメチルスチレン、 α -メチルスチレンなどのスチレン類、及びイソプレン、ブタジエンなどのC₄~C₃₀ジオレフィンの共重合体を含

40

50

む。特に好ましいモノマーの組み合わせは1) イソブチレン及びパラメチルスチレン 2) イソブチレン及びイソプレン、及びイソブチレンのホモポリマーを含む。

【0037】

また、好ましいモノマーにはCationic Polymerization of Olefins, A Critical Inventory, Joseph Kennedy, Wiley Interscience, New York 1975.に記載されるようなカチオン重合可能なモノマーが含まれる。モノマーには、例えば、電子供与基を有するためカチオンまたは鎖成長中心 (propagating center) を安定させることができるモノマーなどのカチオン重合可能なモノマーが含まれる。カチオン性触媒に関する詳細な議論については、Cationic Polymerization of Olefins, A Critical Inventory, Joseph Kennedy, Wiley Interscience, New York 1975.を参照されたい。

10

【0038】

一つの実施形態において、モノマーは重合媒体中、75wt%~0.01 wt%で存在し、他の実施形態において、あるいは60wt%~0.1 wt%、あるいは40wt%~0.2 wt%、あるいは30wt%~0.5 wt%、あるいは20wt%~0.8 wt%、あるいは15wt%~1wt%で存在する。

【0039】

好ましいポリマーはこの項目に記するいずれかのモノマーのホモポリマーを含む。例えば、ホモポリマーには、ポリイソブチレン、ポリパラメチルスチレン、ポリイソプレン、ポリスチレン、ポリアルファメチルスチレン、ポリビニルエーテル (ポリメチルビニルエーテル、ポリエチルビニルエーテル) などが含まれる。

20

【0040】

好ましいポリマーは1) イソブチレン及びアルキルスチレン、例えば、メチルスチレン、好ましくはパラメチルスチレンなど；2) イソブチレン及びイソプレンの共重合体も含む。

【0041】

一つの実施形態において、ブチルポリマーはコモノマーの混合物を反応させることにより製造される。混合物は、少なくとも (1) イソブチレンなどのC₄-C₆イソオレフィンモノマー成分と (2) マルチオレフィンまたは共役ジエンモノマー成分を含む。一つの実施形態において、コモノマー混合物の総重量に対するイソオレフィンの重量%は70 wt%~99.5 wt%、他の実施形態では、85 wt %~99.5wt %である。また、他の実施形態では、92~99.5 wt%である。一つの実施形態において、共役ジエン成分のコモノマー混合物中における重量%は30~0.5 wt%、他の実施形態では、15~0.5%である。また、他の実施形態では、共役ジエンがコモノマー混合物の8~0.5%である。C₄-C₆イソオレフィンは一つまたは一つ以上のイソブテンである。例えば、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン、及び4-メチル-1-ブテンなど。マルチオレフィンはイソプレン、ブタジエン、2, 3-ジメチル-1,3-ブタジエン、β-ピネン、ミルセン、6,6-ジメチル-フルベン、ヘキサジエン、シクロペンタジエン及び、ピペリレンなどのC₄~C₁₄の共役ジエンでよい。本発明の一つの実施形態において、ブチルゴム重合体は85 wt%~99.5 wt%のイソブチレン及び15 wt%~0.5 wt%のイソプレン、または、他の実施形態では、95 wt%~99.5 wt%のイソブチレン及び5 wt%~0.5 wt%のイソプレンを反応させることにより得られる。以下の表は上記のwt%をmol%として表すものである。

30

40

【表 1】

wt % IC4 ^a	mol % IC4	wt % IC5 ^b	Mol % IC5
70	73.9	.5	.4
85	87.3	5	4.2
92	93.3	8	6.7
95	95.9	15	12.7
99.5	99.6	30	26.1

a. IC4-イソブチレン

b. IC5-イソプレン

【0042】

本発明はさらに、上記のモノマーのいずれかの組み合わせにより製造される三元重合体及び四元重合体 (tetrapolymer) に関する。好ましい三元重合体及び四元重合体はイソブチレン、イソプレン及びジビニルベンゼンから製造されるポリマー、イソブチレン、パラアルキルスチレン（好ましくはパラメチルスチレン）及びイソプレンから製造されるポリマー、シクロペンタジエン、イソブチレン及びパラアルキルスチレン（好ましくはパラメチルスチレン）から製造されるポリマー、イソブチレン、シクロペンタジエン及びイソプレンから製造されるポリマー、シクロペンタジエン、イソブチレン及びメチルシクロペンタジエンから製造されるポリマー、イソブチレン、パラメチルスチレン及びシクロペンタジエンから製造されるポリマーを含む。

【0043】

触媒系

触媒系は一般に少なくとも一つのルイス酸及び少なくとも一つの開始剤を含む。ルイス酸（共開始剤 (co-initiator) または触媒とも言う）は元素周期表の4, 5, 13, 14及び15族のホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、チタニウム、ジルコニウム、スズ、バナジウム、ヒソ、アンチモン及びビスマスなどの金属元素を含有するいずれのルイス酸でもよい。当業者であればある元素が本発明の実施により相応しいことを理解する。一つの実施形態において、金属はアルミニウム、ホウ素及びチタニウムであり、アルミニウムが好ましい。説明のための実施例には AlCl_3 , $(\text{alkyl})\text{AlCl}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ 及び $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}_2\text{Cl}_3$, BF_3 , SnCl_4 , TiCl_4 などが含まれる。

【0044】

また、ルイス酸はイソブチレン共重合体のカチオン重合に有用ないずれのルイス酸でもよい。例えば、三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、二塩化エチルアルミニウム (ethylaluminum dichloride), セスキ塩化エチルアルミニウム (ethylaluminum sesquichloride), 塩化ジエチルアルミニウム (diethylaluminum chloride), 二塩化メチルアルミニウム (methylaluminum dichloride), セスキ塩化メチルアルミニウム (methylaluminum sesquichloride), 塩化ジメチルアルミニウム (dimethylaluminum chloride), 三フッ化ホウ素 (boron trifluoride), 四塩化チタンなどが含まれる。その中でも、二塩化エチルアルミニウム (ethylaluminum dichloride) 及びセスキ塩化エチルアルミニウム (ethylaluminum sesquichloride) が好ましい。

【0045】

ルイス酸、例えば、メチルアルミノキサラン(MAO)及び $B(C_6F_5)_3$ のように特別に設計され、弱い配位結合を有するルイス酸は本発明において相応しいルイス酸である。

【0046】

当業者には前述のルイス酸のリストが包括的なものでなく、説明のために提供するものであることがわかる。重合プロセスにおけるルイス酸に関する詳しい情報は例えばWO 2004/058828及びWO 2004/058827を参考されたい。

【0047】

本発明に有用な開始剤は選択したルイス酸と適当な希釈剤中で複合し、オレフィンと迅速に反応する複合体を生成する開始剤であり、その複合体とオレフィンとの反応によりポリマーの連鎖成長が形成される。説明のための実施例には例えば、 H_2O 、 HCl 、 $RCOOH$ (Rはアルキル基)などのブレンステッド酸 (Bronsted acid) 及び $(CH_3)_3CCl$ 、 $C_6H_5C(CH_3)_2Cl$ 及び(2-クロロ-2,4,4-トリメチルペンタン)などのハロゲン化アルキルが含まれる。最近では、メタロセンなどの遷移金属錯体及弱い配位結合を有するルイス酸またはルイス酸塩により活性化されるシングルサイト触媒系として機能する他の材料などがイソブチレン重合反応の開始剤として利用されている。

【0048】

一つの実施形態において、開始剤は一つ以上のハロゲン化水素、カルボン酸、ハロゲン化カルボン酸 (carboxylic acid halide)、スルホン酸、アルコール、フェノール、ハロゲン化第三級アルキル (tertiary alkyl halide)、ハロゲン化第三級アラルキル (tertiary aralkyl halide)、第三級アルキルエステル (tertiary alkyl ester)、第三級アラルキルエステル (tertiary aralkyl ester)、第三級アルキルエーテル (tertiary alkyl ether)、第三級アラルキルエーテル (tertiary aralkyl ether)、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリール、ハロゲン化アルキルアリール (alkylaryl halide)、または、ハロゲン化アリールアルキル酸 (arylalkylacid halide)を含む。

【0049】

当業者であれば上記の開始剤のリストが包括的なものではなく、説明のために提供するものであることを理解する。重合プロセスにおける開始剤に関するより詳しい情報は例えば、WO 2004/058828及びWO 2004/058827を参考されたい。

【0050】

細かい粒子に加工されたこれらのポリマーが商業的に入手され、溶媒に溶解し、ハロゲン化プロセスに用いられるか、または、これらのポリマーが重合プロセス段階、溶解段階及びハロゲン化段階を取り入れた連続プロセスにより得られるかにかかわらず、ハロゲン化プロセスはそれらに応じて進行することができる。

【0051】

ハロゲン化

一つの実施形態において、ハロゲン化プロセスは以下のように進行する。ポリマーをペンタン、ヘキサンまたはヘプタンのような不活性溶媒に溶解させ、得られる溶液をハロゲン化反応器に加える。ハロゲン化反応器は通常、注入口、出口 (outlet line) 及び攪拌器を備える容器である。ポリマーの量及びポリマー中の二重結合の含量に基づいて、臭素などのハロゲンを制御速度で反応炉に加える。反応器から排出する材料を、水酸化ナトリウムなどのアルカリ水溶液で処理し、ハロゲン化反応で生成した臭化水素を中和すると同時に残留臭素を反応させる。その後、熱湯及びスチームに接触させ、溶媒を除去し、水中で臭素化ポリマースラリーを生成する。続いて、従来の方式により処理し、実質的に乾燥し

10

20

30

40

50

たハロゲン化ポリマーを得る。

【0052】

ある実施形態において、ハロゲン化プロセスは遊離基開始剤またはラジカル開始剤を用いることにより促進することができる。ラジカル開始剤は一つ以上の不対電子を有する、通常は寿命の短い、反応性に富む分子断片であれば、いずれでもよい。周知のように、遊離基開始剤は光（光化学的に）、熱（熱的に）、及び/または有機化酸化物あるいはビスアゾ化合物などの化合物または増感剤を適用することにより生じる。米国特許第5,162,445にはその一般的な技術が開示されている。一つの実施形態において、イソブチレン及びパラメチルスチレンのランダム共重合体は本明細書に記載されるようにラジカル開始剤を用いることによりハロゲン化される。

10

【0053】

典型的な開始剤は例えば、アゾビスイソブチロニトリル(azo bis isobutyronitrile)、アゾビス(2,4-ジメチルバレロ)ニトリル、アゾビス(2-メチルブチロ)ニトリルなどのビスアゾ化合物である。他のラジカル開始剤も使用できるが、臭素などのハロゲン分子と優先的に反応する、比較的水素引き抜きの弱いラジカル開始剤、例えば、共重合体または溶剤より臭素原子とアルキルラジカルを形成する開始剤の使用が好ましい。

【0054】

20

これらの化合物、例えば、VAZOTM 52開始剤及びVAZOTM 67開始剤などは商業的に購入できる。

【0055】

ある実施形態において、使用されるラジカル開始剤の量は共重合体重量の0.02% ~1.00%、または、0.02%~0.3%である。

【0056】

光、熱及び/またはラジカル開始剤の使用と関係なく、ハロゲン化プロセスは、非官能性炭化水素、例えば、非官能性炭化水素溶剤などの不活性飽和パラフィン系炭化水素及び少なくとも一つのヒドロフルオロカーボンのようなハロゲン含有炭化水素を含む溶剤または混合溶剤を用いて進行することもできる。

30

【0057】

例えば、炭化水素はC₄~C₂₂の線状、環状、分岐アルカン、アルケン、芳香族化合物及びこれらの混合物から選ばれてもよい。他の実施例には、ブタン、ペンタン、メチルシクロペンタン、イソヘキサン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、2-メチルブタン、2,2-ジメチルブタン、2,3-ジメチルブタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、3-エチルペンタン、2,2-ジメチルペンタン、2,3-ジメチルペンタン、2,4-ジメチルペンタン、3,3-ジメチルペンタン、2-メチルヘプタン、3-エチルヘキサン、2,5-ジメチルヘキサン、2,2,4-トリメチルペンタン、オクタン、ヘプタン、ブタン、ノナン、デカン、ドデカン、ウンデカン、ヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、1,1-ジメチルシクロペンタン、シス-1,2-ジメチルシクロペンタン、トランス-1,2-ジメチルシクロペンタン、トランス-1,3-ジメチルシクロペンタン、エチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン及びこれらの混合物などが含まれる。他の実施例には、ベンゼン、トルエン、キシレン、オルトキシレン、パラキシレン、メタキシレンなどの炭化水素が含まれる。

40

【0058】

他の例には、ブタン、ペンタン、メチルシクロペンタン、イソヘキサン、2-メチルペンタ

50

ン、3-メチルペンタン、2-メチルブタン、2,2-ジメチルブタン、2,3-ジメチルブタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、3-エチルペンタン、2,2-ジメチルペンタン、2,3-ジメチルペンタン、2,4-ジメチルペンタン、3,3-ジメチルペンタン、2-メチルペンタン、3-エチルヘキサン、2,5-ジメチルヘキサン、2,2,4-トリメチルペンタン、オクタン、ヘプタン、ブタン、ノナン、デカン、ドデカン、ウンデカン、ヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、1,1-ジメチルシクロペンタン、シス1,2-ジメチルシクロペンタン、トランス-1,2-ジメチルシクロペンタン、トランス-1,3-ジメチルシクロペンタン、エチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、オルトキシレン、パラキシレン、メタキシレン及びこれらの混合物などが含まれるがこれらに限定されるものではない。

10

【0059】

一つの実施形態においては、炭化水素は例えばシクロヘキサンなどのヘキサンである。

【0060】

ハロゲン含有炭化水素とは「少なくとも一つのヒドロフルオロカーボン」をいう。ヒドロフルオロカーボン（“HFC”）は少なくとも一つの炭素、少なくとも一つの水素及び少なくとも一つのフッ素を含む、基本的には水素、炭素及びフッ素からなる、飽和または不飽和化合物と定義される。

20

【0061】

ある実施形態においては、少なくとも一つのヒドロフルオロカーボンは式 $C_xH_yF_z$ で表され、Xは、1~40または1~30または1~20または1~10または1~6または2~20または3~10または3~6、最も好ましくは、1~3の整数で、Y及びZは1以上の整数である。

【0062】

具体的な例にはフッ化メタン、二フッ化メタン、三フッ化メタン、フッ化エタン、1,1-二フッ化エタン、1,2-二フッ化エタン、1,1,1-三フッ化エタン、1,1,2-三フッ化エタン、1,1,1,2-四フッ化エタン、1,1,2,2-四フッ化エタン、1,1,1,2,2-五フッ化エタン、1-フッ化プロパン、2-フッ化プロパン、1,1-二フッ化プロパン、1,2-二フッ化プロパン、1,3-二フッ化プロパン、2,2-二フッ化プロパン、1,1,1-三フッ化プロパン、1,1,2-三フッ化プロパン、1,1,3-三フッ化プロパン、1,2,2-三フッ化プロパン、1,2,3-三フッ化プロパン、1,1,1,2-四フッ化プロパン、1,1,1,3-四フッ化プロパン、1,1,2,2-四フッ化プロパン、1,1,2,3,4-五フッ化プロパン、1,1,3,3-四フッ化プロパン、1,2,2,3-四フッ化プロパン、1,1,1,2,2-五フッ化プロパン、1,1,1,2,3-五フッ化プロパン、1,1,1,3,3-五フッ化プロパン、1,1,1,2,2,3-六フッ化プロパン、1,1,1,2,3,3-六フッ化プロパン、1,1,1,3,3,3-六フッ化プロパン、1,1,1,2,2,3,3-七フッ化プロパン、1,1,1,2,3,3,3-七フッ化プロパン、1-フッ化ブタン、2-フッ化ブタン、1,1-二フッ化ブタン、1,2-二フッ化ブタン、1,3-二フッ化ブタン、1,4-二フッ化ブタン、2,2-二フッ化ブタン、2,3-二フッ化ブタン、1,1,1-三フッ化ブタン、1,1,2-三フッ化ブタン、1,1,3-三フッ化ブタン、1,1,4-三フッ化ブタン、1,2,2-三フッ化ブタン、1,2,3-三フッ化ブタン、1,3,3-三フッ化ブタン、2,2,3-三フッ化ブタン、1,1,1,2-四フッ化ブタン、1,1,1,3-四フッ化ブタン、1,1,1,4-四フッ化ブタン、1,1,2,2-四フッ化ブタン、1,1,2,3-四フッ化ブタン、1,1,2,4-四フッ化ブタン、1,1,3,3-四フッ化ブタン、1,1,3,4-四フッ化ブタン、1,1,4,4-四フッ化ブタン、1,2,2,3-四フッ化ブタン、1,2,2,4-四フッ化ブタン、1,2,3,3-四フッ化ブタン、1,2,3,4-四フッ化ブタン、2,2,3,3-四フッ化ブタン、1,1,1,2,2-五フッ化ブタン、1,1,1,2,3-五フッ化ブタン、1,1,1,2,4-五フッ化ブタン、1,1,1,3,3-五フッ化ブタン、1,1,1,3,4-五フッ化ブタン、1,1,1,4,4-五フッ化ブタン、1,1,2,2,3-五フッ化ブタン、1,1,2,2,4-五フッ化ブタン、1,1,2,3,3-五フッ化ブタン、1,1,2,4,4-五フ

30

40

50

ッ化ブタン、1,1,3,3,4-五フッ化ブタン、1,2,2,3,3-五フッ化ブタン、1,2,2,3,4-五フッ化ブタン、1,1,1,2,2,3-六フッ化ブタン、1,1,1,2,2,4-六フッ化ブタン、1,1,1,2,3,3-六フッ化ブタン、1,1,1,2,3,4-六フッ化ブタン、1,1,1,2,4,4-六フッ化ブタン、1,1,1,3,3,4-六フッ化ブタン、1,1,1,3,4,4-六フッ化ブタン、1,1,1,4,4,4-六フッ化ブタン、1,1,2,2,3,3-六フッ化ブタン、1,1,2,2,3,4-六フッ化ブタン、1,1,2,2,4,4-六フッ化ブタン、1,1,2,3,3,4-六フッ化ブタン、1,1,2,3,4,4-六フッ化ブタン、1,2,2,3,3,4-六フッ化ブタン、1,1,1,2,2,3,3-七フッ化ブタン、1,1,1,2,2,4,4-七フッ化ブタン、1,1,1,2,2,3,4-七フッ化ブタン、1,1,1,2,3,3,4-七フッ化ブタン、1,1,1,2,3,4,4-七フッ化ブタン、1,1,1,2,4,4-七フッ化ブタン、1,1,1,3,3,4,4-七フッ化ブタン、1,1,1,2,2,3,3,4-八フッ化ブタン、1,1,1,2,2,3,4,4-八フッ化ブタン、1,1,1,2,3,3,4,4-八フッ化ブタン、1,1,1,2,2,4,4-八フッ化ブタン、1,1,1,2,3,4,4,4-八フッ化ブタン、1,1,1,2,2,3,3,4,4-九フッ化ブタン、1,1,1,2,2,3,4,4,4-九フッ化ブタン、1-フッ化-2-メチルプロパン、1,1-ニフッ化-2-メチルプロパン、1,3-ニフッ化-2-メチルプロパン、1,1,1-三フッ化-2-メチルプロパン、1,1,3-三フッ化-2-メチルプロパン、1,3-ニフッ化-2-(フルオロメチル)プロパン(1,3-difluoro-2-(fluoromethyl)propane)、1,1,1,3-四フッ化-2-メチルプロパン、1,1,3,3-四フッ化-2-メチルプロパン、1,1,3-三フッ化-2-(フルオロメチル)プロパン、1,1,1,3,3-五フッ化-2-メチルプロパン、1,1,3,3-四フッ化-2-(フルオロメチル)プロパン、フッ化シクロブタン(fluorocyclobutane)、1,1-ニフッ化シクロブタン、1,2-ニフッ化シクロブタン、1,3-ニフッ化シクロブタン、1,1,2-三フッ化シクロブタン、1,1,3-三フッ化シクロブタン、1,2,3-三フッ化シクロブタン、1,1,2,2-四フッ化シクロブタン、1,1,3,3-四フッ化シクロブタン、1,1,2,2,3-五フッ化シクロブタン、1,1,2,3,3-五フッ化シクロブタン、1,1,2,2,3,3-六フッ化シクロブタン、1,1,2,2,3,4-六フッ化シクロブタン、1,1,2,3,3,4-六フッ化シクロブタン、1,1,2,2,3,3,4-七フッ化シクロブタン及びこれらの混合物が含まれ、下記の不飽和HFCの混合物も含まれる。特に好ましいHFCにはニフッ化メタン、三フッ化メタン、1,1-にフッ化エタン、三フッ化エタン、フッ化メタン、及び1,1,1,2-四付加エタンが含まれる。

【0063】

不飽和ヒドロフルオロカーボン具体的な例には、フッ化ビニル、1,1-ニフッ化エタン、1,2-ニフッ化エタン、1,1,2-三フッ化エタン、1-フッ化プロペン、1,1-ジフッカプロペン、1,2-ニフッカプロペン、1,3-ニフッカプロペン、2,3-ニフッカプロペン、3,3-ニフッカプロペン、1,1,2-三フッ化プロペン、1,1,3-三フッ化プロペン、1,2,3-三フッ化プロペン、1,3,3-三フッ化プロペン、2,3,3-三フッ化プロペン、3,3,3-三フッ化プロペン、1-フッ化-1-ブテン、2-フッ化-1-ブテン、3-フッ化-1-ブテン、4-フッ化-1-ブテン、1,1-ニフッ化-1-ブテン、1,2-ニフッ化-1-ブテン、1,3-ニフッ化プロペン、1,4-ニフッ化-1-ブテン、2,3-ニフッ化-1-ブテン、2,4-ニフッ化-1-ブテン、3,3-ニフッ化-1-ブテン、3,4-ニフッ化-1-ブテン、4,4-ニフッ化-1-ブテン、1,1,2-三フッ化-1-ブテン、1,1,3-三フッ化-1-ブテン、1,1,4-三フッ化-1-ブテン、1,2,3-三フッ化-1-ブテン、1,2,4-三フッ化-1-ブテン、1,3,3-三フッ化-1-ブテン、1,3,4-三フッ化-1-ブテン、1,4,4-三フッ化-1-ブテン、2,3,3-三フッ化-1-ブテン、2,3,4-三フッ化-1-ブテン、2,4,4-三フッ化-1-ブテン、3,3,4-三フッ化-1-ブテン、3,4,4-三フッ化-1-ブテン、4,4,4-三フッ化-1-ブテン、1,1,2,3-四フッ化-1-ブテン、1,1,2,4-四フッ化-1-ブテン、1,1,3,3-四フッ化-1-ブテン、1,1,3,4-四フッ化-1-ブテン、1,1,4,4-四フッ化-1-ブテン、1,2,3,3-四フッ化-1-ブテン、1,2,3,4-四フッ化-1-ブテン、1,2,4,4-四フッ化-1-ブテン、1,3,3,4-四フッ化-1-ブテン、1,3,4,4-四フッ化-1-ブテン、1,4,4,4-四フッ化-1-ブテン、2,3,3,4-四フッ化-1-ブテン、2,3,4,4-四フッ化-1-ブテン、2,4,4,4-四フッ化-1-ブテン、3,3,4,4-四フッ化-1-ブテン、3,4,4,4-四フッ化-1-ブテン、1,1,2,3,3-五フッ化-1-ブテン、1,1,2,3,4-五フッ化-1-ブテン、1,1,2,4,4-五フッ化-1-ブテン、1,1,3,3,4-五フッ化-1-ブテン、1,1,3,4,4-五フッ化-1-ブテン、1,1,4,4,4-五フッ化-1-ブテン、1,2,3,3,4-五フッ化-1-ブテン、1,2,3,4,4-五フッ化-1-ブテン、1,2,4,4,4-五フッ化-1-ブテン、1,3,3,4,4-五フッ化-1-ブテン、2,3,4,4,4

-五フッ化-1-ブテン、3,3,4,4,4-五フッ化-1-ブテン、1,1,2,3,3,4-六フッ化-1-ブテン、1,1,2,3,4,4-六フッ化-1-ブテン、1,1,2,4,4,4-六フッ化-1-ブテン、1,2,3,3,4,4-六フッ化-1-ブテン、1,2,3,4,4,4-六フッ化-1-ブテン、2,3,3,4,4,4-六フッ化-1-ブテン、1,1,2,3,3,4,4-七フッ化-1-ブテン、1,1,2,3,4,4,4-七フッ化-1-ブテン、1,1,3,3,4,4,4-七フッ化-1-ブテン、1,2,3,3,4,4,4-七フッ化-1-ブテン、1-フッ化-2-ブテン、2-フッ化-2-ブテン、1,1-ニフッ化-2-ブテン、1,2-ニフッ化-2-ブテン、1,3-ニフッ化-2-ブテン、1,4-ニフッ化-2-ブテン、2,3-ニフッ化-2-ブテン、1,1,1-三フッ化-2-ブテン、1,1,2-三フッ化-2-ブテン、1,1,3-三フッ化-2-ブテン、1,1,4-三フッ化-2-ブテン、1,2,3-三フッ化-2-ブテン、1,2,4-三フッ化-2-ブテン、1,1,1,2-四フッ化-2-ブテン、1,1,1,3-四フッ化-2-ブテン、1,1,1,4-四フッ化-2-ブテン、1,1,2,3-四フッ化-2-ブテン、1,1,2,4-四フッ化-2-ブテン、1,2,3,4-四フッ化-2-ブテン、1,1,1,2,3-五フッ化-2-ブテン、1,1,1,2,4-五フッ化-2-ブテン、1,1,1,3,4-五フッ化-2-ブテン、1,1,1,4,4-五フッ化-2-ブテン、1,1,2,3,4-五フッ化-2-ブテン、1,1,2,4,4-五フッ化-2-ブテン、1,1,1,2,3,4-六フッ化-2-ブテン、1,1,1,2,4,4-六フッ化-2-ブテン、1,1,1,3,4,4-六フッ化-2-ブテン、1,1,1,4,4,4-六フッ化-2-ブテン、1,1,2,3,4,4-六フッ化-2-ブテン、1,1,1,2,3,4,4-七フッ化-2-ブテン、1,1,1,2,4,4,4-七フッ化-2-ブテン及びこれらの混合物並びに上記の飽和HFCの混合物が含まれる。

【0064】

他の実施形態において、HFCはジフルオロメタン、トリフルオロメタン、1,1-ジフルオロメタン、1,1,1-トリフルオロメタン及び1,1,1,2-テトラフルオロメタン及びこれらの混合物からなるグループから選ばれる。

【0065】

ある実施形態において、少なくとも一つのヒドロフルオロカーボンの誘電率は-85℃において10より大きく、好ましくは15より大きく、さらに好ましくは20より大きく、さらに好ましくは25より大きく、さらに好ましくは40より大きい。誘電率イプシロン_Dは、流体(測定値C_D)、誘電率イプシロン_R既知の参照流体(測定値C_R)及び空気中(イプシロン_A=1)(測定値C_A)における平行板コンデンサーの電気容量を測定することにより決める。いずれの場合にも、式 $C_M = \text{イプシロン} C_C + C_S$ から測定した容量C_Mを算出する。ここで、イプシロン_Dは流体の誘電率、C_Cはセル容量、C_Sは浮遊容量を示す。これらの測定から式 $\text{イプシロン}_D = ((C_D - C_A) \text{イプシロン}_R + (C_R - C_D)) / (C_R - C_A)$ によりイプシロン_Dを得る。または、Brookhaven Instrument Corporation BIC-870などの専用(特設)計器を用いて流体の誘電率を測定することができる。以下、-85℃におけるいくつかの流体の誘電率(イプシロン)を示す。

【表 2】

流体	ϵ at -85°C
塩化メチル	18.34
ニフッ化メタン	36.29
1,1-ニフッ化エタン	29.33
1,1,1-三フッ化エタン	22.18
1,1,1,2-四フッ化エタン	23.25
1,1,2,2-四フッ化エタン	11.27
1,1,1,2,2-五フッ化エタン	11.83

10

【0066】

ある実施形態において、溶液中に存在するHFCは通常、溶液総体積の1v%～50v%であり、あるいは5v%～50v%、あるいは10v%～50v%、あるいは15v%～50v%、あるいは20v%～50v%、あるいは25v%～50v%で、これらの範囲は変更可能である。しかし、期待されるように、溶液中に用いられるHFCの最大使用量はその溶液中におけるポリマーの溶解度により制限される。

20

【0067】

他の実施形態においては、炭化水素のヒドロフルオロカーボンに対する体積比は約90/10～50/50である。

【0068】

ポリマーのハロゲン化反応に用いられる溶液には総溶液の約20v%、又は1v%～15v%の水が含まれてもよい。

30

【0069】

従って、これらの混合物をポリマーの溶媒として使用することによりポリマーに取り込まれる臭素などのハロゲンの量が増加し、ポリマーの加硫を促進する化学構造が形成される。

【0070】

産業上の利用

本明細書に記載される発明は幅広い応用性を有するハロゲン化ポリマーの製造に利用できる。低いガス透過性の特性はこれらポリマーの最大の用途を占める。即ち、タイヤチューブ (inner tubes) やタイヤインナーライナ (tire innerliners) などに利用される。この性質はエアクッション、空気バネ、エアベローズ (air bellows)、圧縮空気バッグ (accumulator bag) 及び薬用容器の栓 (pharmaceutical closures) などにおいても重要である。本発明によるポリマーは熱安定であるので、これらのポリマーはゴムタイヤの硬化用内袋、高温作業用ホース (high temperature service hoses)、及び高温材料を扱うベルト・コンベヤー用に理想的である。

40

【0071】

ある実施形態においては、ハロゲン化ポリマーは高減衰を示し、温度及び振動数両方にお

50

いて特異的に広い幅のダンピング（減衰）及び緩衝帯（shock absorption ranges）を有する。これらポリマーは成型ゴム部品（molded rubber parts）の製造に有用であり、自動車懸架緩衝装置、自動車排気ハンガー及び胴体マウントなどにも広く応用される。

【0072】

ほかの実施形態において、本発明によるポリマーはタイヤの側面部及びトレッド用の化合物の製造に利用される。ポリマーの特性はタイヤの側面部に優れた耐オゾン性、クラックやカットの成長に対する耐性及び外観（appearance）を付与する。本発明により製造されるポリマーはブレンドされてもよい。適宜に調合された共連続相を示す高ジエン系ゴム（high diene rubber）とのブレンドは、優れた性能の側壁（sidewall）を作り出す。本発明により製造されるポリマーを利用することにより、磨耗抵抗及び転がり抵抗を損なうことなく、雨、雪及び氷に対する滑り抵抗並びに乾燥牽引を改善し、高性能タイヤを完成することができる。

【0073】

ハロゲン化ポリマーは接着剤、コーク、封止剤及び光沢化合物としても利用できる。使用目的によって、ハロゲン化ポリマーは薬用容器の栓（pharmaceutical stoppers）などの医療分野、及び塗料ローラの技術にも利用される。

【0074】

実施例

炭化水素溶媒中におけるポリマーの臭素化

典型的なバッチ臭素化技術を用いて、1,1,1,2-テトラフルオロエタン（R-134a）中でブチルポリマーの臭素化及び塩化メチル中で比較ブチルポリマーの臭素化反応を行った。臭素化工程の前に、500 mlの円形底面フラスコに適量のシクロヘキサン（Aldrich, 99.9+, HP LC grade, lot #CA 00148CA）を加え、そこに必要な量のブチルポリマーを溶解し、ブチルポリマー溶液（セメント）を調製した。ポリマー溶液中における臭素分子の分散を向上させるために、液体臭素（Aldrich Chemical Co., 99.5 %, A.C.S. reagent grade, lot #1 0020 HR）を3～5倍の体積のシクロヘキサンで希釈し、臭素溶液を調製した。

【0075】

上記の臭素溶液をポリマー溶液に強く攪拌しながら加えることにより臭素化反応を行った。臭素化反応装置として円形底面三つ口フラスコを利用した。臭素ラジカルの生成を回避/最小化するために、慎重に操作し、臭素化反応中の露光量を最小化した。添加用漏斗を用いて臭素溶液（標的臭素、反応器におけるポリマーの重量及び実験条件下で期待される臭素の利用率に基づく）をゆっくり反応器に加えた。臭素化反応をさらに1分間持続させた。臭素添加完了後、冷却ポリマー溶液を形成するために反応混合物を脱イオン水で調製した2wt%の水酸化ナトリウム（Fisher certified, 99.9%, A.C.S. grade）溶液で急冷した。残留臭素及び臭素化反応の副生成物（HBr）を完全に中和するために、冷却ポリマー溶液を15分から20分間強く攪拌した。中和したポリマー溶液を底層の水相と上層の有機相が明確に分離するまで放置した。

【0076】

上記の臭素化した中和ポリマー混合液を大きい分液漏斗に静かに注ぎ入れ、脱イオン水で水相のpHが中性になるまで数回洗浄した。ポリマー溶液を保留し、底層の水相は分離排出した。ポリマー溶液を大きい3Lのビーカーに移し入れ、攪拌しながらメタノール（Fisher certified A.C.S. grade, 99.9%）を徐々に加え、ポリマーを沈殿させた。沈殿したポリマーを、窒素パージしながら35℃で、真空オーブンで数日間乾燥させ、プロトン NMR分析に提出した。

【0077】

10

20

30

40

50

臭素化ポリマーにおける構造ⅠⅠ（臭素が2-アリル位に仕込まれる）及び構造ⅠⅠⅠ（臭素が1-アリル位に仕込まれる）の異性体のmol%を、500 MHz Varian Unity Plus NMR 分光計を用いて常温で、CDCl₃ またはトルエン-d₈溶液中で標準プロトンNMR分析を行うことにより決めた。全Br mol% は構造ⅠⅠ及び構造ⅠⅠⅠの異性体のBr mol%の合計であり、全Br wt%は全Br mol%から計算した。

【表 3】

サンプル (出発骨格)	出発重合体 中における イソプレン の 含 量 (Mole%)	重合体 Wt.(g)	添加した Br ₂ (g)	構造Ⅱ (m%)	構造Ⅲ (m%)	総 Br (m%)	総 Br (wt%)
A(R-134a 存在下で 製造されたブチル)	1.54	67.37	2.06	0.146	0.912	1.06	1.51
B(R-134a 存在下で 製造されたブチル)	1.54	68.04	1.70	0.137	0.910	1.05	1.50
C(R-134a 存在下で 製造されたブチル)	1.54	69.94	2.14	0.156	0.895	1.05	1.50
D(MeCl 存在下で製 造されたブチル)	1.66	68.08	1.88	0.151	0.955	1.11	1.58
E(MeCl 存在下で製 造されたブチル)	1.66	62.70	2.01	0.144	0.956	1.10	1.57
F(MeCl 存在下で製 造されたブチル)	1.66	54.62	1.63	0.200	0.918	1.12	1.60
G (ブチル 2255 骨格)	0.96	15.00	1.50	0.177	0.996	1.173	1.68
H(R-134a 存在下で 製造されたブチル)	1.54	100.02	6.70	0.268	0.736	1.004	1.44
I(R-134a 存在下で 製造されたブチル)	1.54	100.01	6.71	0.346	0.674	1.020	1.46
J(MeCl 存在下で製 造されたブチル)	1.66	100.02	6.71	0.209	0.682	0.891	1.27
K(MeCl 存在下で製 造されたブチル)	1.66	100.00	6.70	0.220	0.659	0.879	1.26

【0078】

このデータは、R-134a存在下で製造されたブチルポリマーが同様な臭素化条件において、塩化メチル中で製造されたブチルポリマーに比べて同様な性能またはより高い臭素利用率を示すことを示唆する。また、いずれの結果も塩化メチル中で製造され、その後ハロゲン

化される従来のポリマーに比べて、進歩を示した。それは、進歩性のある実施例において、重合後、進歩的な方法によりハロゲン化される一つ以上のHFCを含む連続重合方法の相溶性及び実現可能性が証明されるからである。

【0079】

混合溶媒を用いるポリマーの臭素化

典型的なバッチ臭素化技術を利用し、ブチルポリマーを臭素化した。臭素化工程の前に、異なる量の1,1,1,2-テトラフルオロエタン (HFC R-134a Dupont, commercial grade, >98% purity) または1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン (HFC 365, Honeywell, commercial grade, >98% purity) を、500mlの円形底面フラスコに6wt%のブチル268ポリマー (市販のブチルゴム、ExxonMobil Chemical Company, Houston, TX) を含むヘキサン (ULB, technical grade) 溶液に加えた。R-134a HFCのブチルポリマーへの添加は、室温でブチルポリマーセメント中にR-134aガスを飽和するまで10分間バブリングすることにより行った。HFC-365は攪拌しながらブチルポリマーセメント中に液体として加えられた。臭素分子のポリマー溶液中での分散を向上させるために、液体臭素 (Aldrich Chemical Co., 99.5%, A.C.S. reagent grade, lot#10020 HR) を3~5倍体積のシクロヘキサンで希釈することにより臭素溶液を調製した。

【0080】

上記の臭素溶液をポリマー溶液中に強く攪拌しながら加えることにより臭素化反応を行った。臭素ラジカルの形成を回避/最小化するために慎重に操作し、臭素化反応中の露光量を最小化した。添加用漏斗を用いて臭素溶液 (臭素標的、反応器におけるポリマーの重量及び実験条件下で期待される臭素の利用率により) をゆっくり反応器に加えた。臭素添加完了後、臭素化反応をさらに1分間持続させた。その後、反応混合物を脱イオン水で調製した2wt%の水酸化ナトリウム (Fisher certified, 99.9%, A.C.S. grade) 溶液で急冷した。冷却したポリマー溶液を15分から20分間強く攪拌し、残留臭素及び臭素化反応の副生成物 (HBr) を完全に中和した。中和ポリマー溶液を水相と有機相がはっきり分離するまで放置した。

【0081】

上記の臭素化中和ポリマー混合液を大きい分液漏斗に静かに注ぎ入れ、脱イオン水で水相のpHが中性になるまで数回洗浄した。ポリマー溶液を保留し、底層の水相は分離排出した。得られたポリマー溶液を大きいビーカーに移し入れ、攪拌しながらメタノール (Fisher certified A.C.S. grade, 99.9%) を徐々に加え、ポリマーを沈殿させた。沈殿したポリマー (99+%収率) を、窒素パージしながら35℃で、真空オーブンで数日間乾燥させ、プロトン NMR分析に提出した。

【0082】

プロトンNMR分光分析は、500 MHz Varian Unity Plus NMR spectrometer を使い、常温で、 CDCl_3 またはトルエン- d_8 溶液中で行った。臭素はポリマー中のイソプレン単位に構造 I I (臭素が2-アシル位に仕込まれる) または構造 I I I (臭素が1-アシル位に仕込まれる) で仕込まれることができる。ポリマー中の構造 I I 及び構造 I I I のmol%は、構造 I I または構造 I I I のNMRシグナル積分を、ポリマー骨格中におけるイソブチレン及びイソプレンの全NMRシグナル積分と比較することにより計算した。Br総量は、サンプル中の構造 I I 及び構造 I I I におけるBr量の合計である。

【0083】

HFC存在下における臭素の相対効率は、臭素の相対利用率、即ち、同様な条件において、ポリマー中に取り込まれる臭素の総量を反応器に添加する臭素の総量に対して%で示して定義する相対利用率により決めることができる。臭素化過程において、 Br_2 分子中の一つのBr原子だけがポリマーに付加でき、他のBr原子は副生成物としてHBrに変換するため、

理論上の臭素の最大利用率は50%である。熟練工により予測されるように、実験室で粘性の高いポリマーセメントを処理することは困難であるため、実施例におけるセメント中のポリマー濃度は工業用臭素化工程による従来のセメント中のポリマー濃度に比べて大分低い。従って、理論にとらわれずに述べると、実施例における臭素利用率は工業用製造工程による臭素利用率に比べて顕著に低いと思われる。しかし、臭素の利用率に及ぼすHFC添加のプラス効果の程度及びデータの如何に関係なく、HFC非存在下に対するHFC存在下での臭素の相対利用率に関する原理は一般的に適用すべきである。

【表 4】

【表 4】

サンプル	重合体 wt(g)	添加した Br ₂ (g)	構造Ⅱ (m%)	構造Ⅲ (m%)	総 Br (m%)	総 Br (wt%)	B.U. (%)
ブチルセメント w/o HFC	50.1	2.86	0.751	0.137	0.888	1.27	22.2
ブチルセメント +R-134a	50.0	2.86	0.791	0.180	0.971	1.39	24.3
ブチルセメント w/1vol% HFC-365	50.0	2.86	0.830	0.116	0.946	1.35	23.7
ブチルセメント w/5vol% HFC-365	50.0	2.87	0.819	0.178	0.997	1.43	24.8
ブチルセメント w/10vol% HFC-365	50.0	2.87	0.758	0.302	1.06	1.52	26.4
ブチルセメント w/15vol% HFC-365	50.0	2.87	0.941	0.212	1.153	1.65	28.7

【0084】

特に、このデータはブチルポリマーにHFCを添加することにより臭素利用率またはポリマーに仕込まれる臭素量が改善されることを証明した。表の最初の二列のデータから常温におけるR-134を含む飽和ポリマー/ヘキサンセメントにおいて、ポリマー中に仕込まれる臭素が同様な反応条件で、0.888m%から0.971m%まで9%増加することが示された。その次の4列のデータからは、ポリマー/ヘキサンセメント中に添加するHFC-365量の増加によりポリマー中に仕込まれる臭素が明らかに増加することが示された。同様な臭素化条件で、ポリマーセメント中に15v%のHFC-365を添加することによりポリマー中に仕込まれる臭素が0.888mol%から1.153mol%まで大体30%増加した。理論にとらわれずに述べると、このデータは臭素利用率の改善程度がポリマー/ヘキサンセメント中に添加するHFC量の増加により増加することを示すものと思われる。更に、ブチルポリマーセメント中に添加できるHFCの最大量はHFCの沸点及びHFCのポリマーセメントとの相溶性に依存すると考えられる。例えば、低沸点のR-134a(b.p.=-48℃) HFCが用いられる場合、常温で、ポリマーセメント中において非常に限られたHFC濃度しか期待できない。しかし、HFC-365のように高い沸点を有するHFCを用いる場合、常温で明らかに高い濃度のHFC-365をポリマーセメント中に加えることができる。ブチルポリマー中に加えられるHFCの最大有効濃度はHFCのポリマー/ヘキサンセメントとの相溶性の制限を受ける。HFCの濃度が最大許容濃度を超えると、ポリマーは溶液から沈殿し始める。HFC-365において、ポリマー沈殿を起こさずに、ポリマー中に加えられる最大許容濃度は15v%であり、ポリマーに仕込まれる臭素量はポリマー中

に添加されるHFC量の増加に伴い徐々に増加した。このような増加は原材料のコストを下げるだけでなく、臭素化過程で生成される好ましくない副生成物の量も減らすので、顕著な改善であることを表す。

【0085】

本明細書に引用される全ての特許、特許出願、試験方法（例えばASTM法）及び他の文献は、これらの開示内容が本発明と矛盾しない限り、本出願に適用される法制度の許容範囲内で、参照により本発明に十分組み入れられた。

【0086】

本明細書に数値の下限及び上限が記載されている場合は、これら範囲内の値が考慮の対象となる。

10

【0087】

本発明の実施形態に詳しく記載されている事項に基づいて当業者は本発明の精神と範囲から逸脱することなく様々な変更を容易に実施することができると考えられる。従って、本出願に添付する特許請求の範囲に記載の発明の範囲は本明細書の実施例及び説明内容に限定されるものではなく、当業者により均等な事項と考えられる全ての特徴を含み、本発明の有する特許可能な全ての新規な特徴を包含するものと解釈すべきである。

フロントページの続き

- (74)代理人 100138519
弁理士 奥谷 雅子
- (74)代理人 100138438
弁理士 尾首 亘聰
- (74)代理人 100123892
弁理士 内藤 忠雄
- (74)代理人 100131543
弁理士 常光 克明
- (74)代理人 100159020
弁理士 安藤 麻子
- (72)発明者 チャン、デイビッド・イエーンルン
アメリカ合衆国、テキサス州 77401、ベレア、パーム・ストリート 4815
- (72)発明者 マクドナルド、マイケル・フランシス
アメリカ合衆国、テキサス州 77345、キングウッド、スプリング・ロッジ 5634
- (72)発明者 ウェブ、ロバート・ノーマン
アメリカ合衆国、テキサス州 77345、キングウッド、ラピッド・クリーク・コート 5902
- (72)発明者 ヘンブリー、リチャード・ドワイト
アメリカ合衆国、ルイジアナ州 70791、ザカリー、バーネット・ロード 17539

審査官 松本 淳

- (56)参考文献 特表2000-515192 (JP, A)
特開平07-292038 (JP, A)
特開平10-045829 (JP, A)
特開平10-053615 (JP, A)
特開平06-145222 (JP, A)
国際公開第2004/058835 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 6/00-246/00
C08F 301/00