

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5081369号

(P5081369)

(45) 発行日 平成24年11月28日(2012.11.28)

(24) 登録日 平成24年9月7日(2012.9.7)

(51) Int.Cl. F I
CO8F 4/14 (2006.01) CO8F 4/14
CO8F 210/12 (2006.01) CO8F 210/12

請求項の数 2 外国語出願 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2004-37892(P2004-37892)	(73) 特許権者	504351677
(22) 出願日	平成16年2月16日(2004.2.16)		ランクセス・インコーポレイテッド
(65) 公開番号	特開2004-244638(P2004-244638A)		Lanxess Inc.
(43) 公開日	平成16年9月2日(2004.9.2)		カナダ、エヌ7ティ・7エム2、オンタリオ、サーニア、バイダル・ストリート・サウス1265番
審査請求日	平成19年2月15日(2007.2.15)	(74) 代理人	100081422
(31) 優先権主張番号	2418884		弁理士 田中 光雄
(32) 優先日	平成15年2月14日(2003.2.14)	(74) 代理人	100101454
(33) 優先権主張国	カナダ(CA)		弁理士 山田 卓二
前置審査		(74) 代理人	100104592
			弁理士 森住 憲一
		(74) 代理人	100083356
			弁理士 柴田 康夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高イソブレンブチルゴムの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

A1C1₃ の存在下で、イソブテン、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-ペンテンおよびこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種のイソオレフィンモノマー、4.1モル%より多い少なくとも1種のマルチオレフィンモノマー、および任意に、-メチルスチレン、p-メチルスチレンおよびクロロスチレンからなる群から選択されるさらなる共重合性モノマーから誘導される繰り返し単位、並びに重合工程を開始可能な少なくとも1種のプロトン源および/またはカチオノーゲン、および少なくとも1種のマルチオレフィン架橋剤を含んで成る、ムーニー単位25以上のムーニー粘度および15重量%より小さいゲル含有量を有するポリマーを50~95%の転化率範囲で連続的に製造する方法であって、遷移金属化合物と有機ニトロ化合物の不存在下に製造を行い、前記マルチオレフィンは、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、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-1,6-シクロヘキサジエンおよびこれらの混合物からなる群から選択され、および前記マルチオレフィン架橋剤は、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

10

20

ンおよびこれらのC 1 ~ C 2 0 アルキル置換誘導体並びにこれらの混合物からなる群から選択される、方法。

【請求項 2】

イソブテン、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-ペンテンおよびこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種のイソオレフィンモノマー、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、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-1,6-シクロヘキサジエンおよびこれらの混合物からなる群から選択される4.1モル%より多い少なくとも1種のマルチオレフィンモノマー、および任意に、-メチルスチレン、p-メチルスチレンおよびクロロスチレンからなる群から選択されるさらなる共重合性モノマーから誘導される繰り返し単位、およびノルボルナジエン、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これらのC 1 ~ C 2 0 アルキル置換誘導体並びにこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種のマルチオレフィン架橋剤を含んで成るムーニー単位30以上のムーニー粘度および15重量%より小さいゲル含有量を有するポリマーであって、遷移金属触媒残渣または有機ニトロ化合物残渣を含有しないポリマー。

10

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、 $AlCl_3$ の存在下で、少なくとも1種のイソオレフィンモノマーから誘導される繰り返し単位、少なくとも1種のマルチオレフィンモノマーから誘導される4.1モル%より多い繰り返し単位、および任意にさらなる共重合性モノマー、並びに適当なプロトン源（例えば水）またはカチオノーゲン、および少なくとも1種のマルチオレフィン架橋剤を含んで成る、ムーニー単位25以上のムーニー粘度および15重量%より小さいゲル含有量を有するポリマーを50~95%の転化率範囲で連続的に製造する方法であって、遷移金属化合物と有機ニトロ化合物の不存在下に製造を行う方法に関する。

30

【0002】

好ましくは、前記ポリマーはマルチオレフィン含有量が4.1モル%より多く、ゲル含有量が10重量%より小さく、70~95%の転化率範囲で製造されたものである。好ましくは、前記ポリマーはムーニー粘度の範囲が25~70MU、より好ましくは30~60MU、更に好ましくは30~55MUである。

【背景技術】

【0003】

ブチルゴムは、イソオレフィンおよびコモノマーとして1種またはそれ以上の、好ましくは共役のマルチオレフィンとのコポリマーであると理解される。市販ブチルゴムは、大部分のイソオレフィンおよび少量で2.5モル%以下の共役マルチオレフィンを含む。好ましいイソオレフィンはイソブチレンである。しかし、本発明は、任意に追加の共重合性コモノマーを含むポリマーも包含する。

40

【0004】

ブチルゴムまたはブチルポリマーは、一般に、溶媒として塩化メチルおよび重合開始剤の一部としてフリーデル-クラフツ触媒を使用するスラリー法で製造される。塩化メチルは、比較的安価なフリーデル-クラフツ触媒である $AlCl_3$ を、イソブチレンおよびイソブレンコモノマーのように、その中に溶解するという利点を提供する。さらにブチルゴムポリマーは、塩化メチルに不溶性であり、微粒子として溶液から析出する。重合は、一般に約-90~-100の温度で行われる。米国特許第2,356,128号およびUllmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry、第A23巻、1993年、第288~295頁を参照された

50

い。低い重合温度が、ゴム用途のために十分に高い分子量を達成するために要求される。

【0005】

反応温度を上昇させること、または供給モノマー中のイソプレン量を増加させると、不良な生成物の性質、特に低い分子量が生ずる。しかし、高不飽和度が、他の高不飽和ジエンゴム（BR、NRまたはSBR）とのより有効な架橋のために望ましい。

ジエンモノマーの分子量低減の影響を、基本的に、いっそう低い反応温度により埋め合わせることができる。しかし、この場合、ゲル化を生ずる二次反応がより大きな程度で生じ、このプロセスはより費用がかかる。約 - 120 の反応温度でのゲル化およびそれを削減するための可能な選択肢は記載されている（W.A. Thaler, D.J. Buckley Sr., Meeting of the Rubber Division, ACS, クリーブランド, オハイオ, 1975年5月6日～9日、Rubber Chemistry & Technology 49, 第960～966頁(1976年)中で公表、を参照）。この目的のために必要な補助溶媒、例えばCS₂は、取扱いが困難であるだけでなく、比較的高い濃度でも使用しなければならない。CS₂の使用に関連するさらなる不都合は、この種の重合反応物は本質的に均質であるという事実にある。従って、重合反応が進むにつれて溶液粘度の著しい増加が生じる。高い溶液粘度により熱伝達の問題が生じ、そのためこの重合反応を低転化率で行うことが必要となる（即ち、単位溶剤体積あたりのポリマー量がより低く、その結果、費用面で不利）。

【0006】

さらに、ゴム用途のために十分に高い分子量の生成物を約 - 40 の温度で生じさせるために、前処理されたバナジウムテトラクリロリド（欧州特許出願公開第1 818 476号）、ニトロ化合物およびバナジウム（欧州特許出願公開第1 122 267号）またはジルコニウム化合物（国際公開第02/18460号パンフレット）の組合せなどを使用して、イソブテンと様々なモノマーとのゲルフリー共重合を行うことも知られている。

本発明は、バナジウム-、ジルコニウム-および/またはハフニウム化合物の不存在下で行われる。

【0007】

ハロゲン化ブチルは、該技術において周知であり、優れた性質、例えばオイルおよびオゾンに対する耐性および空気に対する向上した不透過性を有する。市販ハロブチルゴムは、イソブチレンおよび約2.5モル%までのイソプレンのハロゲン化コポリマーである。

【特許文献1】欧州特許出願公開第1 818 476号

【特許文献2】欧州特許出願公開第1 122 267号

【特許文献3】国際公開第02/18460号パンフレット

【非特許文献1】W.A. Thaler, D.J. Bruckley Sr., Meeting of the Rubber Division, ACS, クリーブランド, オハイオ, 1975年5月6～9日、Rubber Chemistry & Technology 49, 第960～966頁(1976年)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、ムーニー単位25以上のムーニー粘度および15重量%より小さいゲル含有量を有するポリマーを50～95%の転化率範囲で連続的に製造する方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

1つの側面において本発明は、AlCl₃の存在下で、少なくとも1種のイソオレフィンモノマーから誘導される繰り返し単位、少なくとも1種のマルチオレフィンモノマーから誘導される4.1モル%より多い繰り返し単位、および任意にさらなる共重合性モノマー、並びに重合工程を開始可能なプロトン源および/またはカチオノーゲン、および少なくとも1種のマルチオレフィン架橋剤を含んで成る、ムーニー単位25以上のムーニー粘度および15重量%より小さいゲル含有量を有するポリマーを連続的に製造する方法であって、遷移金属化合物と有機ニトロ化合物の不存在下に製造を行う方法を提供するもので

ある。

【0010】

別の側面において本発明は、 $AlCl_3$ の存在下で、イソブテンモノマーから誘導される繰り返し単位、イソプレンモノマーから誘導される4.1モル%より多い繰り返し単位、および任意にさらなる共重合性モノマー、並びに重合工程を開始可能なプロトン源および/またはカチオノーゲン、および少なくとも1種のマルチオレフィン架橋剤を含んで成る、ムーニー単位25以上のムーニー粘度および15重量%より小さいゲル含有量を有するポリマーを製造するための連続スラリー法であって、遷移金属化合物と有機ニトロ化合物の不存在下に製造を行う方法を提供するものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

ポリマーのムーニー粘度は、125で大きいローター、予熱期1分、分析期8分(M_L1+8@125)を用いてASTM試験D1646により決定される。

本発明は、特別なイソオレフィンに限定されない。しかし、4~16個の範囲の炭素原子、特に4~7個の炭素原子を有するイソオレフィン、例えばイソブテン、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-ペンテンおよびこれらの混合物が好ましい。最も好ましいものは、イソブテンである。

【0012】

本発明は、特別なマルチオレフィンに限定されない。イソオレフィンと共重合性である当業者に既知のあらゆるマルチオレフィンを、使用することができる。しかし、4~14個の範囲の炭素原子を有するマルチオレフィン、例えばイソプレン、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(piperylene)、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-1,6-シクロヘキサジエンおよびこれらの混合物、特に共役ジエンを、使用することが好ましい。イソプレンを使用することが特に好ましい。

本発明では、イソオレフィン用のコモノマーとして、 α -ピネンを使用することもできる。

【0013】

任意のモノマーとして、イソオレフィンおよび/またはジエンと共重合性である当業者に既知のあらゆるモノマーを、使用することができる。 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、クロロスチレン、シクロペンタジエンおよびメチルシクロペンタジエンを使用することが好ましい。インデンおよび他のスチレン誘導体も本発明において使用してよい。

【0014】

マルチオレフィン含有量は、少なくとも4.1モル%より多く、より好ましくは5.0モル%より多く、さらに好ましくは6.0モル%より多く、なお好ましくは7.0モル%より多い。

好ましくは、モノマー混合物は、80~95重量%の範囲の少なくとも1種のイソオレフィンモノマーおよび4.0~20重量%の範囲の少なくとも1種のマルチオレフィンモノマー(α -ピネンを含む)並びに0.01~1重量%の範囲の少なくとも1種のマルチオレフィン架橋剤を含む。より好ましくは、モノマー混合物は、83~94重量%の範囲の少なくとも1種のイソオレフィンモノマーおよび5.0~17重量%の範囲のマルチオレフィンモノマーまたは α -ピネン並びに0.01~1重量%の範囲の少なくとも1種のマルチオレフィン架橋剤を含む。最も好ましくは、モノマー混合物は、85~93重量%の範囲の少なくとも1種のイソオレフィンモノマーおよび6.0~15重量%の範囲の少なくとも1種のマルチオレフィンモノマー(α -ピネンを含む)並びに0.01~1重量%の範囲の少なくとも1種のマルチオレフィン架橋剤を含む。

【0015】

重量平均分子量 M_w は、好ましくは240kg/molより大きく、より好ましくは30

10

20

30

40

50

0 k g / モルより大きく、さらに好ましくは 5 0 0 k g / モルより大きく、なお好ましくは 6 0 0 k g / モルより大きい。

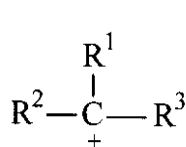
【 0 0 1 6 】

本発明に関しては、「ゲル」の用語は、還流下で沸騰シクロヘキサン中に 6 0 分間不溶なポリマー画分を意味するものと理解される。ゲル含有量は、好ましくは 1 0 重量 % 未満、より好ましくは 5 重量 % 未満、さらに好ましくは 3 重量 % 未満、なお好ましくは 1 重量 % 未満である。

【 0 0 1 7 】

重合は、 $AlCl_3$ およびプロトン源および / または重合工程を開始可能なカチオノーゲンの存在下で行う。本発明の範囲内のプロトン源は、 $AlCl_3$ 或いは $AlCl_3$ 含有組成物へ添加するとプロトンを生じる任意の化合物である。プロトンは $AlCl_3$ と水、アルコールまたはフェノールなどのプロトン源との反応により発生し得、プロトンおよび相当する副生成物を生じる。そのような反応は、プロトン源のプロトン化添加剤との反応がモノマーとの反応と比較してより早い場合に好ましいことがある。他のプロトン発生反応体には、チオール、カルボン酸などが含まれる。別の態様において、低分子量ポリマー生成物を所望する場合には、脂肪族または芳香族アルコールが好ましい。最も好ましいプロトン源は水である。 $AlCl_3$ 対水の好ましい重量比は 5 : 1 ~ 1 0 0 : 1 の間である。 $AlCl_3$ 誘導可能な触媒系から、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムクロリド、四塩化チタン、四塩化スズ、三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素またはメチルアルモキサラン(alumoxane)をさらに導入することが有利であり得る。プロトン源に加え若しくはプロトン源の代わりに、重合工程を開始可能なカチオノーゲンを使用し得る。本発明の範囲内のカチオノーゲンは、当該条件下でカルボカチオンを生じる任意の化合物である。好ましいカチオノーゲン群は式：

【化 1】



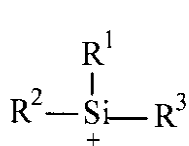
A^{b-}

[式中、 R^1 , R^2 および R^3 は独立して、水素、または直鎖、分枝状或いは環状の芳香族基または脂肪族基である (但し、 R^1 , R^2 および R^3 の 1 つだけが水素であり得る)] を有するカルボカチオン性化合物からなる。好ましくは、 R^1 , R^2 および R^3 は独立して、 $C_1 \sim C_{20}$ の芳香族基または脂肪族基である。適当な芳香族基の例は、フェニル、トリル、キシリルおよびビフェニルよりなる群から選ばれ得るが、限定されるものではない。適当な脂肪族基の例は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、3-メチルペンチルおよび 3 , 5 , 5-トリメチルヘキシルよりなる群から選ばれ得るが、限定されるものではない。

【 0 0 1 8 】

別の好ましいカチオノーゲン群は式：

【化 2】



A^{b-}

[式中、 R^1 , R^2 および R^3 は独立して、水素、または直鎖、分枝状或いは環状の芳香族基または脂肪族基である (但し、 R^1 , R^2 および R^3 の 1 つだけが水素であり得る)] を有する置換シリリウムカチオン性化合物からなる。 R^1 , R^2 および R^3 のいずれも H でないことが好ましい。好ましくは、 R^1 , R^2 および R^3 は独立して、 $C_1 \sim C_{20}$ の芳香族基または脂肪族基である。より好ましくは、 R^1 , R^2 および R^3 は独立して、

$C_1 \sim C_8$ のアルキル基である。有用な芳香族基の例は、フェニル、トリル、キシリルおよびピフェニルよりなる群から選ばれ得る。有用な脂肪族基の例は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、3-メチルペンチルおよび3, 5, 5-トリメチルヘキシルよりなる群から選ばれ得るが、限定されるものではない。特に好ましい反応性置換シリリウムカチオン群は、トリメチルシリリウム、トリエチルシリリウムおよびベンジルジメチルシリリウムよりなる群から選ばれ得る。そのようなカチオンは、例えば、 $R^1 R^2 R^3 Si-H$ の水素化物基を非配位アニオン (NCA)、例えば $Ph_3 C^+ B(pfp)_4^-$ で置換し、 $R^1 R^2 R^3 Si B(pfp)_4$ のように適切な溶媒中でカチオンを得る組成物を生じることによって調製し得る。

【0019】

本発明の範囲では、 A^{b-} はアニオンを表わす。特に、好ましいアニオンは、2つの成分が結合すると形成され得る活性触媒種上の電荷をバランスさせるために必要な程度まで負に帯電した、電荷を有する金属或いはメタロイドのコアをもつ単一の配位錯体からなるアニオンである。より好ましくは、 A^{b-} は一般式： $[MQ_4]^-$

[式中、

Mは、+3形式的酸化状態でのホウ素、アルミニウム、ガリウムまたはインジウムであり；

Qは、独立して、水素化物基、ジアルキルアミド基、ハロゲン化物基、ヒドロカルビル基、ヒドロカルビルオキシド基、ハロ置換ヒドロカルビル基、ハロ置換ヒドロカルビルオキシド基、およびハロ置換シリルヒドロカルビル基から選ばれる]

を有する化合物に相当する。

【0020】

この工程で用いる有機ニトロ化合物または遷移金属はない。

本発明のブチルポリマーを製造するために用いる反応混合物は、さらにマルチオレフィン架橋剤を含有してなる。「架橋剤」の用語は、当業者に既知であり、ポリマー鎖に付加するモノマーに対抗してポリマー鎖間の化学的架橋を引き起こす化合物を意味するものと理解される。いくつかの簡易な予備試験により、ある化合物がモノマーとして作用するか架橋剤として作用するかが明らかとなる。架橋剤の選択は特に制限されない。特に、架橋剤はマルチオレフィン性炭化水素化合物を包含する。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これらの $C_1 \sim C_{20}$ アルキル置換誘導体である。より好ましくは、マルチ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-キシレンおよびこれらの $C_1 \sim C_{20}$ アルキル置換誘導体、並びに前記化合物の混合物である。最も好ましくは、マルチオレフィン架橋剤はジビニルベンゼンおよびジイソプロペニルベンゼンを包含する。

【0021】

重合は、適当な希釈剤、例えばクロロアルカン（米国特許第5,417,930号に記載されている）中のスラリー（懸濁液）中で連続的方法にて行なう。

モノマーを、一般にカチオンの、好ましくは $-120 \sim +120$ の範囲、より好ましくは $-100 \sim -20$ の範囲の温度および $0.1 \sim 4$ barの範囲の圧力で重合させる。

【0022】

バッチ式反応器に対して連続反応器を使用すると、本方法に好ましい効果が見られる。好ましくは、容積が $0.1 \sim 100 m^3$ 、より好ましくは $1 \sim 10 m^3$ の少なくとも1種の連続反応器中で本方法を行なう。

【0023】

ブチル重合のために当業者に既知の不活性溶媒または希釈剤を、溶媒または希釈剤（反応媒体）として考慮してよい。これらは、アルカン、クロロアルカン、シクロアルカンまたは芳香族化合物を含み、これらは、しばしばハロゲンにより単置換または多置換されて

10

20

30

40

50

いる。ヘキサン/クロロアルカン混合物、塩化メチル、ジクロロメタンまたはこれらの混合物を、特に挙げることができる。クロロアルカンを、好ましくは本発明の方法に使用する。

【0024】

重合を、連続的に行う必要である。本方法を、好ましくは以下の3つの供給流：

I) 溶媒/希釈剤+イソオレフィン(好ましくはイソブテン)+マルチオレフィン(好ましくはジエン、イソプレン)

II) 開始剤系

III) マルチオレフィン架橋剤

を用いて行う。

10

注目すべきは、マルチオレフィン架橋剤を、イソオレフィンおよびマルチオレフィンと同じ供給流中で添加することもできることである。

【0025】

本発明の方法を使用して、 $AlCl_3$ の存在下で、少なくとも1種のイソオレフィンモノマーから誘導される繰り返し単位、少なくとも1種のマルチオレフィンモノマーから誘導される4.1モル%より多い繰り返し単位、および任意にさらなる共重合性モノマー、並びに重合工程を開始可能な少なくとも1種のプロトン源および/またはカチオノーゲン、および高二重結合含有量で同時に低ゲル含有量である少なくとも1種のマルチオレフィン架橋剤を含んで成る、ムーニー単位25以上のムーニー粘度および15重量%より小さいゲル含有量を有する新規な遷移金属フリーのポリマーを製造することが可能である。二重結合含有量はプロトン磁気共鳴分光法によって測定し得る。

20

【0026】

これらのコポリマーは、ハロブチルポリマーを製造するためのハロゲン化法のための出発物質とすることができる。特に好ましいのは、少なくとも1種のイソオレフィンモノマーから誘導される繰り返し単位、少なくとも1種のマルチオレフィンモノマーから誘導される4.1モル%より多い繰り返し単位、および任意のさらなる共重合性モノマーを含んで成る、ムーニー単位30以上のムーニー粘度および15重量%より小さいゲル含有量を有する部分的或いは全体的に塩素化または臭素化されたポリマーであって、何らの遷移金属触媒残渣または有機ニトロ化合物残渣も含有しないポリマーである。これらは本発明のさらなる目的を形成する。臭素化または塩素化は、Rubber Technology, 第3版, Maurice Morton編, Kluwer Academic Publishers, 第297~300頁および同報文に引用された報文に記載された手順に従って行なうことができる。

30

【0027】

本発明の提供するコポリマーは、あらゆる種類の成形品、特にタイヤ構成要素、および工業用ゴム製品、例えば栓、減衰要素、プロフィル、フィルム、コーティングを製造するために申し分無く適している。該ポリマーは、この目的のために、純粋形態で、または他のゴム、例えばNR、BR、HNBR、NBR、SBR、EPDMまたはフルオログムとの混合物として使用される。これらのコンパウンドの製造は当業者に知られている。ほとんどの場合にカーボンブラックがフィラーとして添加され、硫黄ベース硬化系が使用される。配合および加硫のために、Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 第4巻、S.66以降(配合)および第17巻、S.666以降(加硫)が参照される。

40

コンパウンドの加硫は、通常100~200、好ましくは130~180の範囲の温度(所望により10~200 barの範囲の圧力下)で行われる。

【実施例】

【0028】

以下の実施例を、本発明を説明するために提供する。

装置

ポリマー不飽和度を、Brukerを用いて 1H NMR分光法により測定し、Bruker 500 MHz NMR分光計で 1H NMRスペクトルを得た。イソプレン含有量を測定するために使用したNMR試料を $CDCl_3$ 中で調製した。DV B含有量を測定するために使用したN

50

M R 試料を T H F - d₈ 中で調製した。微細構造情報を事前に構築した積分法を使用して計算した。ピークシフトを T M S 内部標準と照合した。

【 0 0 2 9 】

G P C 分析を、Waters Alliance 2690 Separations Module およびViscotek Model 300 Triple Detector Array を使用して行なった。G P C 試料を T H F 中に溶解することにより調製した。

ポリマーゲル含有量を、乾燥した炭化水素不溶画分（60分間にわたる攪拌下で沸騰シクロヘキサンに不溶のもの）の通常の重量分析により測定した。

【 0 0 3 0 】

化学薬品

イソブテンを、当業者にとってブチルゴムの製造に許容されるレベルまで精製した。

イソブレンを、Exxon Chemical Co から入手し、そのまま使用した。イソブレン二量体濃度は約200ppmであった。

塩化メチルを、Dow Chemical Co. から入手し、非活性化したアルミナゲルを用いて使用前に乾燥した。

D V B（64％純度ジビニル-ベンゼン、Dow Chemical Co.）を使用した。このD V Bの組成と純度をG C 分析により確認した。分析によると、この材料は45重量％のm-ジビニルベンゼン（m-D V B）、19.5重量％のp-ジビニル-ベンゼン（p-D V B）、24重量％のm-エチルビニルベンゼンおよび11.5重量％のp-エチルビニルベンゼンを含むことがわかった。

【 0 0 3 1 】

実験例 1

以下の実施例は、イソブレン含有量が5.0モル％以下、ムーニー粘度（M L 1 + 8 @ 125）が35～40MUの間であるI I Rの新規グレードを連続的方法により製造できることを説明するものである。

供給モノマー組成はイソブレン（I PまたはI C 5）2.55重量％およびイソブテン（I PまたはI C 4）27.5重量％から成るものであった。この供給混合物を連続重合反応器中へ5900kg/時間の速度で導入した。さらに、D V Bを5.4～6kg/時間の速度で該反応器中へ導入した。A l C l₃ / M e C l 溶液（M e C l 中0.23重量％のA l C l₃）を204～227kg/時間の速度で導入することにより重合を開始した。蒸発冷却法を用いることによって、連続反応の内部温度を-95～-100の間に保持した。反応器内で十分滞留させた後、新たに形成されたポリマーグラムをM e C l 希釈剤から水性フラッシュタンクを用いて分離した。この際、約1重量％のステアリン酸をポリマーグラム中へ導入した。乾燥に先立ち、0.1重量％のIrganox（登録商標）1010をポリマーへ添加した。得られた材料の乾燥はコンベヤーオープンを用いて行なった。表1に最終材料の特性を列挙する。

【 0 0 3 2 】

実験例 2

以下の実施例は、イソブレン含有量が8.0モル％以下、ムーニー粘度（M L 1 + 8 @ 125）が35～40MUの間であるI I Rの新規グレードを連続的方法により製造できることを説明するものである。

供給モノマー組成はイソブレン（I PまたはI C 5）4.40重量％およびイソブテン（I PまたはI C 4）25.7重量％から成るものであった。この供給混合物を連続重合反応器中へ5900kg/時間の速度で導入した。さらに、D V Bを5.4～6kg/時間の速度で該反応器中へ導入した。A l C l₃ / M e C l 溶液（M e C l 中0.23重量％のA l C l₃）を204～227kg/時間の速度で導入することにより重合を開始した。蒸発冷却法を用いることによって、連続反応の内部温度を-95～-100の間に保持した。反応器内で十分滞留させた後、新たに形成されたポリマーグラムをM e C l 希釈剤から水性フラッシュタンクを用いて分離した。この時点で、約1重量％のステアリン酸をポリマーグラム中へ導入した。乾燥に先立ち、0.1重量％のIrganox（登録商標）

10

20

30

40

50

1010をポリマーへ添加した。得られた材料の乾燥はコンベヤーオープンを用いて行なった。表2に最終材料の特性を列挙する。

【0033】

実験例3

この比較実施例は、全イソブレン濃度が7.26モル%のIIRのバッチ重合法による製造を説明するものである。無水 AlCl_3 (1.739g、13mmol、Aldrich 99.99%)を塩化メチル(400mL)中に-30℃で溶解することにより触媒溶液を調製し、この溶液を30分間攪拌した後に-95℃に冷却した。-95℃に冷却され、オーバーヘッド攪拌機およびT型熱電対が装備された2Lのモートン式反応槽へ、塩化メチル(900mL)、イソブテン(85.8g、-95℃で凝縮)、イソブレン(12.3g)およびDVB(0.565g)を添加した。この混合物へ、触媒溶液(50mL)を一度に添加して重合を開始させた。反応を10分間進行させ、その時点で10mLの EtOH/NaOH を添加して反応を終結させ、次いで1phrのIrganox 1076を添加した。得られたスラリーを室温まで暖め、この時間の間に塩化メチルおよび蒸発した残存モノマー並びにヘキサンを添加してポリマーを溶解した。ポリマーをヘキサンから回収し、スチーム凝固によって固め、次いで2-ロールミル上で135℃にて乾燥した。表3に最終材料の特性を列挙する。

【0034】

実験例4

この比較実施例は、全イソブレン濃度が7.00モル%のIIRの、架橋剤(例えばDVB)を存在させないバッチ重合法による製造を説明するものである。無水 AlCl_3 (0.3g、Aldrich 99.99%)を塩化メチル(200mL)中に-30℃で溶解することにより触媒溶液を調製し、この溶液を30分間攪拌した後に-95℃に冷却した。-95℃に冷却され、オーバーヘッド攪拌機およびT型熱電対が装備された2Lのモートン式反応槽へ、塩化メチル(900mL)、イソブテン(11.82g、-95℃で凝縮)、イソブレン(2.04g)を添加した。この混合物へ、触媒溶液(22mL)を一度に添加して重合を開始させた。反応を10分間進行させ、その時点で10mLの EtOH/NaOH を添加して反応を終結させ、次いで1phrのIrganox 1076を添加した。得られたスラリーを室温まで暖め、この時間の間に塩化メチルおよび蒸発した残存モノマー並びにヘキサンを添加してポリマーを溶解した。ポリマーをヘキサンから回収し、スチーム凝固によって固め、次いで2-ロールミル上で135℃にて乾燥した。表4に最終材料の特性を列挙する。

【0035】

これらの実験例から、高濃度のIP(IC5)および許容可能なムーニー粘度(35~40MU)のIIRの製造を、DVBの存在下(実施例1および2)にて $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ で開始される連続重合法において首尾よく行ない得ることがわかる。イソブレン含有量が7.26molのIIRをバッチ法(DVB使用)で製造し得るものの、実験例3に提示したデータから明らかなように、そのような材料は著しく低いムーニー粘度、 M_w および M_z を有し、低下した転化率で製造される。同様に、そのような材料をDVBの不存在下(実験例4)で製造する場合には、ムーニー粘度および M_w のさらなる低下が観測される。

【0036】

10

20

30

40

【表 1】

イソプレン含有量 (モル%)	4.5 ~ 5.0
DVB含有量 (モル%)	0.07 ~ 0.11
ムーニー粘度 (MU, ML 1 + 8 @ 125℃)	35 ~ 40
ゲル含有量 (重量%)	< 5.0
M _w (kg/mol)	450 ~ 550
M _n (kg/mol)	200 ~ 220
M _z (kg/mol)	900 ~ 1400
転化率 (%)	77 ~ 84

10

【0037】

【表 2】

イソプレン含有量 (モル%)	7.0 ~ 8.0
DVB含有量 (モル%)	0.07 ~ 0.11
ムーニー粘度 (MU, ML 1 + 8 @ 125℃)	35 ~ 40
ゲル含有量 (重量%)	< 5.0
M _w (kg/mol)	700 ~ 900
M _n (kg/mol)	100 ~ 105
M _z (kg/mol)	3200 ~ 5500
転化率 (%)	77 ~ 84

20

【0038】

【表 3】

イソプレン含有量 (モル%)	7.26
DVB含有量 (モル%)	0.18
ムーニー粘度 (MU, ML 1 + 8 @ 125℃)	28
ゲル含有量 (重量%)	< 5.0
M _w (kg/mol)	427
M _n (kg/mol)	132
M _z (kg/mol)	1026
転化率 (%)	50

30

【0039】

【表 4】

イソプレン含有量 (モル%)	7.0
DVB含有量 (モル%)	N/A
ムーニー粘度 (MU, ML 1 + 8 @ 125℃)	15
ゲル含有量 (重量%)	< 5
M _w (kg/mol)	358
M _n (kg/mol)	140
M _z (kg/mol)	1202
転化率 (%)	78

40

50

本発明の主たる態様および好ましい態様は、以下を包含する。

〔１〕 $AlCl_3$ の存在下で、少なくとも１種のイソオレフィンモノマーから誘導される繰り返し単位、少なくとも１種のマルチオレフィンモノマーから誘導される４．１モル％より多い繰り返し単位、および任意にさらなる共重合性モノマー、並びに重合工程を開始可能な少なくとも１種のプロトン源および／またはカチオノーゲン、および少なくとも１種のマルチオレフィン架橋剤を含んで成る、ムーニー単位２５以上のムーニー粘度および１５重量％より小さいゲル含有量を有するポリマーを５０～９５％の転化率範囲で連続的に製造する方法であって、遷移金属化合物と有機ニトロ化合物の不存在下に製造を行う方法。

〔２〕 ポリマーは６０～９５％の転化率範囲で製造され、マルチオレフィンから誘導される繰り返し単位を５モル％より多く有し、ゲル含有量が１０重量％より小さい、上記〔１〕に記載の方法。

〔３〕 ポリマーは７５～９５％の転化率範囲で製造され、マルチオレフィンから誘導される繰り返し単位を７モル％より多く有し、ゲル含有量が５重量％より小さい、上記〔１〕に記載の方法。

〔４〕 イソオレフィンモノマーはイソブテンである上記〔１〕に記載の方法。

〔５〕 容積が０．１～１００ m^3 の少なくとも１種の連続反応器中で製造を行なう上記〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の方法。

〔６〕 容積が１～１０ m^3 の少なくとも１種の連続反応器中で製造を行なう上記〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の方法。

〔７〕 マルチオレフィンはイソブレンである上記〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の方法。

〔８〕 マルチオレフィン架橋剤はジビニルベンゼンである上記〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の方法。

〔９〕 少なくとも１種のイソオレフィンモノマーから誘導される繰り返し単位、少なくとも１種のマルチオレフィンモノマーから誘導される４．１モル％より大きい繰り返し単位、および任意にさらなる共重合性モノマーを含んで成るムーニー単位３０以上のムーニー粘度および１５重量％より小さいゲル含有量を有するポリマーであって、遷移金属触媒残渣または有機ニトロ化合物残渣を含有しないポリマー。

〔１０〕 一部または全部が塩素化されている上記〔９〕に記載のポリマー。

〔１１〕 一部または全部が臭素化されている上記〔９〕に記載のポリマー。

〔１２〕 マレエート化されている上記〔１０〕または〔１１〕に記載のポリマー。

〔１３〕 NR_3 、 $-OR$ 、 $-SR$ 、 PR_3 、 $-OPR_3$ 、 $-OSiR_3$ 、 $-CR_3$ 、 $-O_2CR$ 〔式中、 $R = H, F, Cl, Br, I, C_xH_2CH_3$ ($x = 0 \sim 20$)、フェニル（または任意の芳香族誘導体）またはシクロヘキシル基〕のような求核性種で官能性化されている上記〔１０〕または〔１１〕に記載のポリマー。

10

20

30

フロントページの続き

- (72)発明者 ルイ・リセンス
カナダ、エヌ7エス・4エイチ7、オンタリオ、サーニア・ロックロモンド・ブレイス58番
- (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
- (72)発明者 マーク・ドルーイット
カナダ、ケイ7エル・4エイ5、オンタリオ、キングストン、トロント・ストリート3-101番
- (72)発明者 シュテファン・グランダー
カナダ、エヌ7ティ・7エイチ6、オンタリオ、サーニア、ヒューロン・ショアーズ・ドライブ2116番
- (72)発明者 ゲルハルト・ラングシュタイン
ドイツ連邦共和国51515キュルテン、アム・リンゲンシュトック43番
- (72)発明者 マルティン・ボーネンポール
ドイツ連邦共和国51375レーフエルクーゼン、ゲツェリンアレー57番

審査官 松元 洋

- (56)参考文献 国際公開第02/016452(WO, A1)
特表2003-530471(JP, A)
特開昭61-185516(JP, A)
特開昭63-213505(JP, A)
特開2004-182990(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 4/00 - 4/82