(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3920400号
(P3920400)
(45)発行日　平成19年5月30日(2007.5.30)　(24)登録日　平成19年2月23日(2007.2.23)

(51)Int.Cl.　F I
C08F 8/20 (2006.01)　C08F 8/20

請求項の数 2　(全 10 頁)

(21)出願番号　特願平9-117401
(22)出願日　平成9年4月22日(1997.4.22)
(65)公開番号　特開平10-45829
(43)公開日　平成10年2月17日(1998.2.17)
審査請求日　平成16年1月27日(2004.1.27)
(31)優先権主張番号　2174794
(32)優先日　平成8年4月23日(1996.4.23)
(33)優先権主張国　カナダ(CA)

(73)特許権者　591063187
バイエル　アクチェンゲゼルシャフト
Ｂａｙｅｒ　Ａｋｔｉｅｎｇｅｓｅｌｌｓｃｈａｆｔ
ドイツ連邦共和国　レーフエルクーゼン（番地なし）
Ｄ－５１３６８　Ｌｅｖｅｒｋｕｓｅｎ，Ｇｅｒｍａｎｙ
(74)代理人　100060782
弁理士　小田島　平吉
(72)発明者　ガボー・カスザス
カナダ・エヌＯエヌ１ジーＯ・オンタリオ・コランナ・カスコート３９８

最終頁に続く

(54)【発明の名称】改良された溶液中における重合体臭素化法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

溶媒中にＣ$_4$～Ｃ$_6$イソオレフィン－Ｃ$_4$～Ｃ$_6$共役ジオレフィン重合体を含む溶液をつくり、該溶液に臭素を加え、温度10～60℃において該臭素を該重合体と反応させ、臭素の量が該重合体中の共役ジオレフィン1モル当たり0.3～1.0モルである臭素化されたイソオレフィン－共役ジオレフィン重合体を分離するＣ$_4$～Ｃ$_6$イソオレフィン－Ｃ$_4$～Ｃ$_6$共役ジオレフィン重合体を臭素化する方法において、該溶媒は不活性ハロゲン含有炭化水素及び最高20容積％の水を含み、該ハロゲン含有炭化水素はハロゲン化されたＣ$_2$～Ｃ$_6$パラフィン炭化水素およびハロゲン化された芳香族炭化水素から成る群から選ばれることを特徴とする改良法。

【請求項２】

臭素化されたイソブチレン－イソプレン重合体は臭素化された重合体に関し1～4重量％の臭素を含み、結合した臭素の80％より少なくない量の臭素がエキソ臭化アリル構造、エンド臭化アリル構造、および再配列されたエキソ臭化アリル構造を含む、該重合体の加硫工程に関与する主要構造で存在し、もとのイソブチレン－イソプレン重合体の1、4－イソプレン単位の70％より少なくない量が臭素化された重合体中においてエキソ臭化アリル構造、エンド臭化アリル構造、および再配列されたエキソ臭化アリル構造を含む、該重合体の加硫工程に関与する主要構造に変化していることを特徴とする請求項1記載の方法の生成物。

【発明の詳細な説明】

【０００１】
【本発明の分野】
本発明はイソオレフィン重合体の臭素化を行う改良法、およびこのような改良法によって得られる生成物に関する。
【０００２】
【本発明の背景】
イソオレフィン重合体は多年に亙って公知であり、イソオレフィンおよび共役ジオレフィンの重合体、特にイソブチレンおよびイソプレンの重合体として市販されている。このような重合体は広範囲の所望の性質をもっているが、高度の不飽和性をもった重合体。例えば１個またはそれ以上の共役ジオレフィンを高い割合で含む重合体と一緒に加硫することは容易ではない。このような問題を克服するために、イソオレフィン－共役ジオレフィン重合体、特にブチル重合体として知られているイソブチレン－イソプレンをハロゲン化する方法が行われて来た。このハロゲン化、特に塩素化または臭素化は、ブチル重合体の不活性有機溶媒溶液を一定量の塩素または臭素で処理することによって達成される。ハロゲン化により得られたブチル重合体はブチル重合体の固有の満足すべき性質をもっており、同時に高度の不飽和性をもった重合体と一緒に加硫することができる。
【０００３】
ハロゲン化法はかなり非能率的であることは良く知られている。この非能率性の理由の一つは、重合体の中に導入される各塩素または臭素原子に対し、１分子の塩化水素または臭化水素が生じることである。他の理由はこの塩化水素または臭化水素の若干量が重合体に付加し、化学的に望ましくない基を生じることである。さらに他の理由としては、塩素または臭素の実際の利用効率は非常に低く、一般に約２５～約４０重量％程度であることが挙げられる。
【０００４】
【従来法の説明】
ブチル重合体の製造法は公知であり、イソオレフィン、好ましくはイソブチレン、および共役ジオレフィン、好ましくはイソプレンを不活性希釈剤、好ましくは塩化メチル中において、フリーデル・クラフツ触媒、好ましくは塩化アルミニウムを存在させ、温度約－８０～－１２０℃において反応させる。このようにして得られたブチル重合体は約９５～約９９．５モル％のイソブチレンと約０．５～約５モル％のイソプレンを含んでいる。このような重合体を有機溶媒に溶解し、約１０～約６０℃において好ましくは塩素または臭素と、重合体中の二重結合１個当たり１個以下の結合塩素、または重合体中の二重結合１個当たり３個以下、好ましくは１個以下のの結合臭素を含むような重合体が得られるのに十分な時間の間反応させる。例えば米国特許第２　９４４　５７８号および同第３　０１１　９９６号参照。米国特許第３　０１８　２７５号には、ハロゲン化工程の間過酸化水素、過酸化ナトリウム、塩素酸ナトリウムまたは臭素酸ナトリウム、および次亜塩素酸ナトリウムから成る群から選ばれる材料を含む酸化剤を存在させ、該工程におけるハロゲン化剤の利用率を向上させるブチル重合体のハロゲン化法が記載されている。
【０００５】
【本発明の総括】
本発明の目的は工程中における臭素の利用率を向上させることによりイソブチレン重合体を臭素化する改良法を提供することである。
【０００６】
本発明の他の目的はこの改良法を使用することにより改良された臭素化ブチル重合体を提供することである。
【０００７】
従って本発明の一態様においては、溶媒中にC_4～C_6イソオレフィン－C_4～C_6共役ジオレフィン重合体を含む溶液をつくり、該溶液に臭素を加え、温度約１０～６０℃において該臭素を該重合体と反応させ、臭素の量が該重合体中の共役ジオレフィン１モル当たり約０．３～約１．０モルである臭素化されたイソオレフィン－共役ジオレフィン重合体を分

離するC_4～C_6イソオレフィン－C_4～C_6共役ジオレフィン重合体を臭素化する方法において、該溶媒は不活性ハロゲン含有炭化水素から成り、該ハロゲン含有炭化水素はハロゲン化されたC_2～C_6パラフィン炭化水素およびハロゲン化された芳香族炭化水素から成る群から選ばれることを特徴とする改良法が提供される。

【０００８】

本発明の一態様においては、溶媒中にC_4～C_6イソオレフィン－C_4～C_6共役ジオレフィン重合体を含む溶液をつくり、該溶液に臭素を加え、温度約１０～６０℃において該臭素を該重合体と反応させ、臭素の量が該重合体中の共役ジオレフィン１モル当たり約０．３０～約１．０モルである臭素化されたイソオレフィン－共役ジオレフィン重合体を分離するC_4～C_6イソオレフィン－C_4～C_6共役ジオレフィン重合体を臭素化する方法において、該溶媒は臭化エチル、塩化プロピル、塩化ｎ－ブチルおよびモノクロロベンゼンから成る群から選ばれる不活性ハロゲン含有炭化水素から成っている改良法が提供される。

【０００９】

本発明の他の態様においては、溶媒がさらに最高２０容積％の水を含んでいる。

【００１０】

本発明の一態様においては、溶媒がさらに最高２０容積％の酸化剤水溶液を含んでいる方法が提供される。この酸化剤は水溶性であり、この工程中重合鎖を実質的に酸化することなく臭化水素を酸化して臭素にするのに適している。特定の態様においては、酸化剤は次亜塩素酸ナトリウム、過酸化水素、過酸化ナトリウム、塩素酸ナトリウム、臭素酸ナトリウム、または他の適当な酸化剤から成る群から選ばれる酸素を含んだ酸化剤である。

【００１１】

本発明のさらに他の態様においては、溶媒は最高２０容積％の次亜塩素酸ナトリウムの水溶液を含み、次亜塩素酸ナトリウムの量は加えた臭素のモル数の約２００％に対応する量よりも少ない。

【００１２】

本発明のさらに他の態様においては、臭素化された重合体が臭素化された重合体に関して約１～約４重量％の臭素を含み、結合した臭素原子の約８０％より少なくない量が該重合体の加硫に関与するのに適した形で存在し、もとのイソオレフィン－共役ジオレフィン重合体中の１，４－イソプレン単位の約７０％より少なくない量が該重合体の加硫に関与するのに適した形に変わっている上記方法で製造された改良された臭素化イソオレフィン－共役ジオレフィン重合体が提供される。

【００１３】

【本発明の詳細な説明】

イソオレフィン－共役ジオレフィン重合体、及び該重合体の製造法は公知である。イソオレフィンはC_4～C_6イソオレフィンから選ばれ、イソブチレンが好適なイソオレフィンである。共役ジオレフィンはC_4～C_6イソオレフィンから選ばれ、イソプレンが好適なジオレフィンである。このような重合体はイソオレフィン約９５～約９９．５モル％、好ましくはイソブチレン約９７～約９９．５モル％、および共役ジオレフィン約０．５～約５モル％、好ましくはイソプレン約０．５～約３モル％から成っている。この重合体は不活性希釈剤、好ましくは塩化メチル中において、温度約－８０℃～約－１２０℃で、フリーデル・クラフツ触媒、好ましくは塩化アルミニウムを存在させ、イソオレフィンと共役ジオレフィンとを陽イオン重合させることにより製造される。

【００１４】

従来法の臭素化法においては、重合体を不活性炭化水素溶媒、例えばペンタン、ヘキサンおよびヘプタンに溶解し、この溶液をハロゲン化反応器に供給する。ハロゲン化反応器は典型的には入口および出口ラインおよび撹拌機を備えた容器である。重合体の量および該重合体の二重結合含量に関連して調節された割合で臭素をまたハロゲン化反応器に供給する。反応器から出て来る材料を水酸化ナトリウムのようなアルカリ水溶液で処理し、ハロゲン化反応によって生じた臭化水素を中和し、残留臭素と反応させ、次いで高温の水および水蒸気と接触させて溶媒を除去し、水中に臭素化された重合体を含むスラリをつくり、

これを通常の方法で処理して実質的に乾燥した重合体を得る。回収工程において臭素化された重合体に対する安定剤を加えることができる。

【００１５】

このような従来法においては、重合体に導入される各臭素原子に対して１分子の臭化水素が生成し、少量の臭化水素が重合体に付加し、実際に重合体に混入されるよりも多くの臭素を使用する必要があるため、ハロゲン化工程における臭素の利用率は悪い。

【００１６】

本発明においては、不活性ハロゲン含有炭化水素、さらに詳細にはハロゲン化されたC_2～C_6パラフィン炭化水素またはハロゲン化された芳香族炭化水素から成る溶媒を重合体に対する溶媒として使用すると、ハロゲン化工程を著しく改善し得ることが見出された。好ましくは不活性ハロゲン含有炭化水素は臭化エチル、塩化プロピル、塩化ｎ－ブチルおよびモノクロロベンゼンから成る群から選ばれる。溶媒はまた全溶媒に関し最高約２０容積％、好ましくは約３～約１５容積％の水を含んでいることができる。さらに溶媒は全溶媒に関し最高約２０容積％、好ましくは約３～約１５容積％の酸化剤水溶液、例えば次亜塩素酸ナトリウム、過酸化水素、過酸化ナトリウム、塩素酸または臭素酸ナトリウムから成る群から選ばれる酸素を含んだ酸化剤水溶液を含んでいることができる。この酸化剤は水溶性であり、工程中において重合鎖を実質的に酸化することなく臭化水素を酸化して臭素にするのに適している。重合体の酸化を防ぐかまたはこれを最小限度に抑制するためには、次亜塩素酸ナトリウムのような弱い酸化剤を低濃度で使用することが好適である。好ましくは酸化剤は次亜塩素酸ナトリウムの水溶液から成り、次亜塩素酸ナトリウムの量は工程に加えた臭素のモル数の約２００％以下、好ましくは約１００～約１４０％に相当する量である。

【００１７】

このような溶媒を重合体に対して使用すると、重合体中に混入されて該重合体の加硫に関与する化学構造をつくる臭素の量が増加する。本発明方法において一定の反応時間の間に工程に供給された臭素の約８５モル％が重合体中に導入されて重合体の加硫に関与する化学構造をつくることが見出された。これとは対照的に従来法においては、僅かに約６０～７０モル％の臭素が導入されるに過ぎない。溶媒が水を含んでいる場合、所望の化学構造をつくるのに利用される臭素の利用率の改善は幾分大きい。これは反応で生じる臭化水素が好適にも水溶性であり、臭化水素が付加された構造をつくるのに容易に使用されることがないためであると思われる。溶媒が次亜塩素酸ナトリウム水溶液を含んでいる場合、所望の化学構造をつくるのに利用される臭素の割合の改善はかなり大きく、工程に供給された臭素の最高約１９０モル％になることもできる。このことは反応中に生じた臭化水素が次亜塩素酸ナトリウムによって酸化されて臭素になり、これがさらに重合体と反応し得るからであると考えられる。

【００１８】

本発明の範囲を限定するつもりはないが、臭素利用率の改善は、不活性炭化水素溶媒中で製造されたイソオレフィン－共役ジオレフィンの溶液に、選ばれたハロゲン含有炭化水素を加えることにより反応媒質の誘電定数を増加させることによって達成されると考えられる。ハロゲン含有炭化水素の誘電定数は、本発明方法に対する適切な反応媒質を選択する指標として使用できものと思われる。下記表Ａに若干のハロゲン含有炭化水素およびヘキサンの誘電定数を掲げた。すべてのハロゲン含有炭化水素が本発明方法に適しているとは言えないことがこの表から明らかである。例えば四塩化炭素の誘電定数はヘキサンよりも僅かに大きいだけであり、僅かな改善が期待できるだけである。これとは対照的に、モノクロロベンゼン、塩化ｎ－ブチル、臭化エチルのような誘電定数の高い溶媒を使用すると例外的な結果が得られるに相違ない。所望の結果を得るためには、誘電定数は四塩化炭素よりも大きくなければならないであろう。

【００１９】

表Ａに掲げたハロゲン化された溶媒の幾つかには、重合体に対する溶解度が小さいものがある。このような場合或る種の炭化水素を加えることは、重合体を溶解する助けとなるた

めに推奨される。

【００２０】

表Ａ　－　数種の溶媒の誘電定数

ハロゲン化された溶媒	４５℃における誘電定数
ヘキサン	１．８５
四塩化炭素	２．１９
クロロフォルム	４．３８
ブロモベンゼン	５．１１
クロロベンゼン	５．３０
塩化ｎ－ブチル	６．４２
ブロモエタン	８．１６
塩化メチレン	８．２３
塩化メチル	８．６４
ジクロロエタン	９．１７

このような発見は、工程に供給される臭素の量を減少させることができ、臭素化された重合体と共に臭素化反応器を出る過剰の量の臭素を減少させ、従ってそれと反応させるのに必要なアルカリ水溶液の量を減少させることができ、重合体中で化学的に結合される臭素の量を以後の加硫工程においてより効率的に使用でき、重合体の不飽和度（結合した共役ジオレフィンの量）を減少させることができることを意味する。何故ならば臭素が十分に利用されるようになると、従来法に比べ重合体中の不飽和結合が一層効果的に臭素化されるからである。

【００２１】

臭素化された重合体中における所望の化学構造はエキソ臭化アリル構造、エンド臭化アリル構造、および再配列されたエキソ臭化アリル構造を含んでいる。これらのすべての場合において臭素原子は炭素－炭素二重結合をもつアリル型の配置にある炭素原子に結合して存在している（即ちＣ＝Ｃ－ＣＢｒとして）。ここでエキソおよびエンドは通常の意味をもっている。これらの場合臭素原子は化学的に非常に活性であり、後で行われる加硫工程に関与する。これらの種々の化学構造の量は５００ＭＨｚのＨＮＭＲにより容易に極めて高い精度で決定することができる。エキソ臭化アリル構造は主要な構造であり、通常所望の化学構造の約７５～約８５％をなしている。従って全主要構造はエキソ臭化アリル、エンド臭化アリルおよび再配列した臭化アリルの全部を意味し、本発明の生成物では、結合した臭素原子の約８０％より少なくない量が後で活性的に加硫工程に関与するこのような配置をとっている。本発明方法を用いれば、結合した１，４－イソプレン単位の多くがこの主要構造に変化する。本発明方法では７０％以上で最高９０％またはそれ以上がこの主要構造に変化するが、従来法では約５０～約６０％がこのような変化をするに過ぎない。結合した１，４－イソプレン単位の割合として表した全主要構造が明らかにこの効果を示している。

【００２２】

ハロゲン化工程は約１０～約６０℃、好ましくは約２０～約５０℃の温度で操作され、反応時間は約１～約１０分、好ましくは約１～約５分であることができる。ハロゲン化反応器の中の圧力は約０．８～約１０バールであることができる。

【００２３】

ハロゲン化工程から回収された臭素化された重合体は典型的にはムーニイ粘度（１２５℃におけるＭＬ　１＋８）で表して約２５～約５５の分子量をもっている。ブロモブチル重合体のような臭素化された重合体は、重合体の炭化水素含量に関し約０．５～約３モル％、最も好ましくは約１～約２モル％のイソプレン、および約９７～約９９．５モル％、最も好ましくは約９８～約９９モル％のイソブチレンを含み、ブロモブチル重合体に関し約１～４重量％、好ましくは約１．５～約３重量％の臭素原子を含んでいる。さらに本発明の生成物は重合体の加硫に関与するのに適した形の結合した臭素原子を約８０％より少なくない量で含んでいる。従来法の生成物では、炭素－炭素二重結合に臭化水素分子が付加

する結果として結合した臭素の量は少なく、加硫工程において臭素原子は実質的に不活性である飽和基が生じる。本発明の生成物においては、炭素－炭素二重結合に臭化水素分子が付加する結果として重合体中に存在する結合した臭素の量は従来法よりも減少している。臭素化された重合体の構造組成を決定する方法は５００ＭＨｚのＨＮＭＲで分析する方法である。イソブチレン－イソプレン重合体においては、１，４－配置で結合したイソプレンはＨＮＭＲで約５．１ｐｐｍで共鳴する。臭素化されたイソブチレン－イソプレン重合体においては、エキソ臭化アリル構造に対応する約５．４、５．０５および４．３５ｐｐｍ、エンド臭化アリル構造に対応する約５．６ｐｐｍ、および再配置エキソ臭化アリル構造に対応する約４．０８および４．１０ｐｐｍに共鳴が観測される。臭化水素化された構造は物質収支から計算される。また本発明方法の生成物においては、臭素原子と反応した（加硫工程で活性がある不飽和臭素含有基をつくるために）炭素－炭素二重結合の割合は、従来法の生成物の場合よりも遥かに高い。従って本発明方法の生成物は加硫工程に関与するのに適した形の結合した臭素原子を高い割合で含んでいる。

【００２４】

臭素化された重合体は加硫を行うのに使用される。重合体の加硫は公知である。カーボンブラックは当業界において加硫物を補強するものとして良く知られており、配合工程中重合体に加えられる。炭化水素の伸展油も配合工程に使用される公知の材料である。一般にカーボンブラックはファーナス・カーボンブラックおよびチャンネル・カーボンブラックから選ばれ、重合体１００重量部当たり約２０～約９０重量部の量で使用することができる。炭化水素伸展油はパラフィン油、ナフテン油および芳香族油から、好ましくはパラフィン油およびナフテン油から選ばれ、重合体１００重量部当たり約５～約４０重量部の量で使用される。本発明方法と共に使用される加硫システムはブロモブチル重合体と共に使用される当業界に公知のものであり、一般に金属酸化物、少なくとも１種の硫黄をベースにした促進剤、および随時元素状の硫黄を含んでいる。適当な金属酸化物は酸化亜鉛であり、重合体１００重量部当たり約１～約７重量部の量で使用される。適当な硫黄をベースにした促進剤は硫化チウラム、チオカーバメート、チアジル化合物およびベンゾチアジル化合物から選ぶことができる。このような促進剤の量は重合体１００重量部当たり約０．３～約３重量部である。元素状の硫黄は重合体１００重量部当たり最高２重量部の量で存在することができる。種々の安定剤、酸化防止剤、粘着化剤等を配合工程で加えることができる。配合自身はゴム混練機または内部混合機を使用する通常の方法により、一または二段階で温度をコントロールして約８０℃以下に保ち、一般に硬化活性成分を最後に添加して行われる。このようにして生じた配合物を次に成形し、約１５０～約２００℃の温度において約５～約６０分加熱することにより加硫する。

【００２５】

実施例　１

撹拌機および二つの試薬投入口を装着した０．５Ｌのガラス製反応器に、溶媒２７０ｍｌ中にブチル重合体（イソプレン１．７７モル％を含むイソブチレン－イソプレン重合体）２０ｇの溶液を加えた。使用した溶媒を表ＩＶに示した。撹拌機を作動させながら重合体溶液を４５℃に加熱し、次いで水または次亜塩素酸水溶液１８ｍｌを加え、溶液中に十分に分散させた。反応混合物を光から保護し、重合体または溶媒が光で誘起されて臭素化されるのを避けた。試薬投入口の一つを通して臭素０．１８ｍｌを加え、混合物の撹拌を継続した。２分の反応時間の後、第２の試薬投入口から水酸化ナトリウムの６％水溶液２０ｍｌを加えて反応を停める。重合体に対する安定剤を加え、中性になるまで蒸溜水で洗滌し、溶媒の大部分を回転蒸発器中で除去し、最後に真空炉中で乾燥して臭素化された重合体を回収した。

【００２６】

５００ＭＨｚのＨＮＭＲで重合体を分析した結果を表Ｉに示す。実験＃１は溶媒としてヘキサンを使用したから対照例である。この結果において生成物の性質の改善は明白である。

【００２７】

実施例　2

実施例１記載の方法を用い、表ＩＩに示すように他の溶媒を評価した。実験＃６および７は対照例である。

【００２８】

表Ｉ

実験番号＃	1	2	3	4	5
溶媒－ヘキサン(ml)	270	-	-	-	-
－臭化エチル(ml)	-	270	270	-	-
－塩化ｎ－ブチル(ml)	-	-	-	270	270
－H_2O(ml)	18	18	-	18	-
－ＮａＯＣｌ／H_2O(ml)	-	-	18	-	18
生成物の組成					
エキソ構造（モル％）	0.53	0.88	1.32	0.74	1.29
全主要構造（モル％）	0.61	0.94	1.46	0.79	1.37
未反応イソプレン（モル％）	1.05	0.66	0.2	0.91	0.29
臭化水素化された構造（モル％）	0.11	0.17	0.11	0.07	0.11
臭素利用率（モル％）	62.4	97.2	151	81.4	141.6
存在する全臭素に対する百分率としての全主要構造(％)	84.3	84.8	93.1	92.5	92.2
もとの重合体の結合した１，４－イソプレンに対する百分率としての全主要構造（％）	34.5	53.1	82.5	44.6	77.4

表ＩＩ

実験番号＃	6	7	8	9
溶媒－四塩化炭素(ml)	270	270	-	-
－モノクロロベンゼン(ml)	-	-	270	270
－H_2O(ml)	18	-	18	-
－ＮａＯＣｌ／H_2O(ml)	-	18	-	18
生成物の組成				
エキソ構造（モル％）	0.69	1.00	0.89	1.4
全主要構造（モル％）	0.78	1.22	0.96	1.53
未反応イソプレン（モル％）	0.87	0.45	0.66	0.15
臭化水素化された構造（モル％）	0.12	0.1	0.15	0.09

臭素利用率（モル%）	80.2	125.8	98.6	158.6
存在する全臭素に対する百分率としての全主要構造(%)	86.6	91.1	86.5	94.7
もとの重合体の結合した1,4－イソプレンに対する百分率としての全主要構造（%）	44.1	68.9	54.2	86.4

定義
ハロゲン化された溶媒に関連した不活性という言葉は、臭素化条件下において臭素との反応に対し不活性であることを意味する。

【００２９】
上記実施例は勿論本発明を例示するものであり、本発明を限定するものではない。本発明の精神または添付特許請求の範囲を逸脱することなく本発明の種々の変形を行うことができる。

【００３０】
本発明の主な特徴及び態様は次の通りである。

１．溶媒中にC_4～C_6イソオレフィン－C_4～C_6共役ジオレフィン重合体を含む溶液をつくり、該溶液に臭素を加え、温度約１０～６０℃において該臭素を該重合体と反応させ、臭素の量が該重合体中の共役ジオレフィン１モル当たり約０．３～約１．０モルである臭素化されたイソオレフィン－共役ジオレフィン重合体を分離するC_4～C_6イソオレフィン－C_4～C_6共役ジオレフィン重合体を臭素化する方法において、該溶媒は不活性ハロゲン含有炭化水素から成り、該ハロゲン含有炭化水素はハロゲン化されたC_2～C_6パラフィン炭化水素およびハロゲン化された芳香族炭化水素から成る群から選ばれる改良法。

【００３１】
２．溶媒中にC_4～C_6イソオレフィン－C_4～C_6共役ジオレフィン重合体を含む溶液をつくり、該溶液に臭素を加え、温度約１０～６０℃において該臭素を該重合体と反応させ、臭素の量が該重合体中の共役ジオレフィン１モル当たり約０．３～約１．０モルである臭素化されたイソオレフィン－共役ジオレフィン重合体を分離するC_4～C_6イソオレフィン－C_4～C_6共役ジオレフィン重合体を臭素化する方法において、該溶媒は不活性ハロゲン含有ジオレフィンから成り、該ハロゲン含有炭化水素は臭化エチル、塩化プロピル、塩化ｎ－ブチルおよびモノクロロベンゼンから成る群から選ばれる改良法。

【００３２】
３．該溶媒はさらに最高２０容積％の水を含んでいる上記第１または２項記載の方法。

【００３３】
４．溶媒はさらに、工程中重合鎖を実質的に酸化することなく臭化水素を酸化して臭素にするのに適した水溶性の酸化剤の水溶液を最高２０容積％含んでいる上記１または２項記載の方法。

【００３４】
５．溶媒はさらに次亜塩素酸ナトリウム、過酸化水素、過酸化ナトリウム、塩素酸ナトリウムまたは臭素酸ナトリウムから成る群から選ばれる酸素を含んだ酸化剤を最高２０容積％含んでいる上記１または２項記載の方法。

【００３５】
６．溶媒は最高２０容積％の次亜塩素酸ナトリウムの水溶液を含み、次亜塩素酸ナトリウムの量は加えた臭素のモル数の約２００％に対応する量よりも少ない上記第１または２項記載の方法。

【００３６】
７．該イソオレフィン－共役ジオレフィン重合体はイソブチレンを約９７～約９９．５モル％含み、イソプレンを約０．５～約３モル％含むイソブチレン－イソプレン重合体であ

る上記第１、２、３、４、５または６項記載の方法。
【００３７】
８．該イソオレフィン－共役ジオレフィン重合体はイソブチレンを約９７～約９９．５モル％含み、イソプレンを約０．５～約３モル％含むイソブチレン－イソプレン重合体であり、溶媒は臭化エチルおよび塩化ｎ－ブチルから成る群から選ばれ、反応は温度約２０～約５０℃、反応時間約１～５分で行われる上記第１、２、３、４、５、または６項記載の方法。
【００３８】
９．該イソオレフィン－共役ジオレフィン重合体はイソブチレンを約９７～約９９．５モル％含み、イソプレンを約０．５～約３モル％含むイソブチレン－イソプレン重合体であり、溶媒は臭化エチルおよび塩化ｎ－ブチルから成る群から選ばれるハロゲン含有炭化水素、および溶媒の約３～約１５容積％をなす水であり、反応は温度約２０～約５０℃、反応時間約１～５分で行われる上記第３項記載の方法。
【００３９】
１０．該イソオレフィン－共役ジオレフィン重合体はイソブチレンを約９７～約９９．５モル％含み、イソプレンを約０．５～約３モル％含むイソブチレン－イソプレン重合体であり、溶媒は臭化エチルおよび塩化ｎ－ブチルから成る群から選ばれるハロゲン含有炭化水素、および溶媒の約３～約１５容積％をなす次亜塩素酸ナトリウム水溶液であり、反応は温度約２０～約５０℃、反応時間約１～５分で行われる上記第４項記載の方法。
【００４０】
１１．臭素化されたイソブチレン－イソプレン重合体は臭素化された重合体に関し約１～約４重量％の臭素を含み、結合した臭素の８０％より少なくない量の臭素が該重合体の加硫に関与するのに適した形で存在し、もとのイソブチレン－イソプレン重合体の１，４－イソプレン単位の約７０％より少なくない量が臭素化された重合体中において該重合体の加硫に関与するのに適した形に変化している上記第８項記載の方法の生成物。
【００４１】
１２．臭素化されたイソブチレン－イソプレン重合体は臭素化された重合体に関し約１～約４重量％の臭素を含み、結合した臭素の８０％より少なくない量の臭素が該重合体の加硫に関与するのに適した形で存在し、もとのイソブチレン－イソプレン重合体の１，４－イソプレン単位の約７０％より少なくない量が臭素化された重合体中において該重合体の加硫に関与するのに適した形に変化している上記第９項記載の方法の生成物。
【００４２】
１３．臭素化されたイソブチレン－イソプレン重合体は臭素化された重合体に関し約１～約４重量％の臭素を含み、結合した臭素の８０％より少なくない量の臭素が該重合体の加硫に関与するのに適した形で存在し、もとのイソブチレン－イソプレン重合体の１，４－イソプレン単位の約７０％より少なくない量が臭素化された重合体中において該重合体の加硫に関与するのに適した形に変化している上記第１０項記載の方法の生成物。
【００４３】
１４．上記第１、２、３、４、５、６または７項記載の方法の生成物。

フロントページの続き

(72)発明者　ボルフガング・バーデ
ドイツ２７７９３ビルデスハウゼン・ツシユラークスベーク６４
(72)発明者　ハインリヒ・ケーニヒスホーフエン
ドイツ５１４６５ベルギツシユグラートバツハ・アムミユーレンベルク２６

審査官　武貞　亜弓

(56)参考文献　米国特許第０３０４２６６２（ＵＳ，Ａ）
特公昭４４－００１５４３（ＪＰ，Ｂ１）
英国特許出願公開第００７０１４５３（ＧＢ，Ａ）
特開平１０－０５３６１５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08F 8/00- 8/50
PLUSPAT(QWEB)