

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5864738号
(P5864738)

(45) 発行日 平成28年2月17日(2016.2.17)

(24) 登録日 平成28年1月8日(2016.1.8)

(51) Int.Cl. F I
CO8C 19/12 (2006.01) CO8C 19/12

請求項の数 23 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2014-520638 (P2014-520638)	(73) 特許権者	511013418 ランクセス・インターナショナル・ソシエ テ・アノニム スイス・CH-1763・グランジュ・パ コ・ルート・ルイ・ブライユ・12
(86) (22) 出願日	平成24年7月17日(2012.7.17)	(74) 代理人	100108453 弁理士 村山 靖彦
(65) 公表番号	特表2014-520941 (P2014-520941A)	(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
(43) 公表日	平成26年8月25日(2014.8.25)	(74) 代理人	100089037 弁理士 渡邊 隆
(86) 国際出願番号	PCT/EP2012/063993	(74) 代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(87) 国際公開番号	W02013/011017		
(87) 国際公開日	平成25年1月24日(2013.1.24)		
審査請求日	平成26年3月11日(2014.3.11)		
(31) 優先権主張番号	11005942.5		
(32) 優先日	平成23年7月20日(2011.7.20)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁(EP)		
(31) 優先権主張番号	11005975.5		
(32) 優先日	平成23年7月21日(2011.7.21)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁(EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 臭素化ブチルゴムの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

脂肪族媒体および少なくとも1種の臭素化ブチルゴムを含むセメントを調製するための方法であって、少なくとも下記の工程、

a) 以下:

A) 5 ~ 30 重量%の、少なくとも1種のブチルゴム、

B) 0 ~ 5 重量%の水、および

C) 1013 hPaの圧力で45.0 ~ 80.0 の範囲の沸点を有する1種または複数の脂肪族炭化水素を少なくとも50重量%含む、ある量の脂肪族媒体

(ここで、A)とB)とC)との合計は、ブチルゴムセメントの全量の、96 ~ 100 重量%となるように選択する)

を含むブチルゴムセメントを準備する工程;

b) 元素状の臭素を用い、添加された水性酸化剤の存在下で、工程a)で準備した前記ブチルゴムセメント中に含まれる前記ブチルゴムを臭素化して、少なくとも以下:

- 脂肪族媒体および臭素化ブチルゴムを含むセメント、および

- 水性相

を含む異相混合物を得る工程

(ここで、前記水性酸化剤は、25 ~ 60 重量%の過酸化水素を含む、過酸化水素の水溶液であり、工程b)は、連続的に実施される); ならびに、

c) 前記水性相のpH値を、工程b)に従って得た前記異相混合物中、塩基を使用して、

6 ~ 13 に調節する工程；

d 1) 脂肪族媒体および臭素化ブチルゴムを含む前記セメントを、前記水性相から分離する工程、または

d 2) 工程 b) に従って得た前記異相混合物を分離して、脂肪族媒体および臭素化ブチルゴムおよび水性相を含む前記セメントを得る工程；および

d 3) 水性混合物を用いて、脂肪族媒体および臭素化ブチルゴムを含む前記セメントを洗浄する工程、

を含む、方法。

【請求項 2】

少なくとも下記の工程：

pre - a 1) 以下：

・ 1013 hPa の圧力で 45 ~ 80 の範囲の沸点を有する 1 種または複数の脂肪族炭化水素を少なくとも 50 重量%含む、脂肪族媒体、および

・ 少なくとも 1 種の $C_4 \sim C_7$ イソオレフィン、少なくとも 1 種の $C_4 \sim C_{14}$ 共役ジエンを含み、1 種もしくは 2 種以上のさらなる共重合性モノマーを含むかまたは含まない、モノマー混合物、

(ここで、モノマー混合物対脂肪族媒体の質量比は、(35 : 65) から (99 : 1) までである)

を含む反応媒体を準備する工程、

pre - a 2) 前記反応媒体中で前記モノマー混合物を重合させて、前記脂肪族媒体および前記モノマー混合物の残存モノマーを含む前記媒体中に少なくとも 70 重量% 溶解されているブチルゴムを含むブチルゴム溶液を形成させる工程、

pre - a 3) 前記ブチルゴム溶液から前記モノマー混合物の残存モノマーを分離してブチルゴムセメントを形成させる工程であって、前記分離を、蒸留によって実施する工程、を含む方法において前記ブチルゴムセメントを調製する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記ブチルゴムが、92.0 ~ 99.5 モル%の、少なくとも 1 種の $C_4 \sim C_7$ イソオレフィン；ならびに 0.5 ~ 8.0 モル%の、少なくとも 1 種の $C_4 \sim C_{14}$ 共役ジエンから誘導される繰り返し単位を含むか、あるいは

前記ブチルゴムが、以下

i) 少なくとも 1 種の $C_4 \sim C_7$ イソオレフィン、

ii) 0.5 ~ 8.0 モル%の少なくとも 1 種の $C_4 \sim C_{14}$ 共役ジエン、および

iii) 0.1 ~ 2.0 重量%のさらなる共重合性モノマー、

(ここで、i)、ii) および iii) から誘導される繰り返し単位を合計すると、前記ブチルゴムの中に含まれる繰り返し単位の 100 モル%になる)

から誘導される繰り返し単位を含む、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記ブチルゴムが、イソブレンから誘導される繰り返し単位を 1.5 ~ 2.5 モル%含む、イソブテンとイソブレンとのコポリマーである、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記脂肪族媒体が、25 重量%未満の環状脂肪族炭化水素含量を有する、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 6】

前記脂肪族媒体が、5 重量%未満のシクロヘキサン含量を有する、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 7】

工程 b) を実施するために必要とされる前記元素状の臭素が、元素状の臭素そのままかまたは前記脂肪族媒体中の元素状の臭素の溶液としてかのいずれかで前記ブチルゴムセメントに添加されるか、あるいは、追加的にかまたは別法としてのいずれかで、臭素前駆体

10

20

30

40

50

としての臭化水素、金属臭化物、または臭化水素もしくは金属臭化物の混合物と前記水性酸化剤との系内での反応によって生成される、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 8】

工程 b) において、元素状の臭素および水性酸化剤を前記ブチルゴムセメントに添加する、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 9】

前記水性酸化剤が、元素状の臭素または前記臭素前駆体の添加の前、添加と同時、または添加の後に、前記ブチルゴムセメントに対して添加される、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 10】

前記ブチルゴムセメントに前記水性酸化剤を添加することによって形成される前記反応混合物における過酸化水素の水に対する重量比が、初期の段階で、0.05 より大である、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 11】

工程 b) において、元素状の臭素、臭素前駆体、または臭素および臭素前駆体の形態の臭素原子の量が、前記ブチルゴム中に含まれる二重結合のモル量の 0.2 ~ 1.2 倍のモル量である、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 12】

界面活性剤を添加しない、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 13】

元素状の臭素 1 モルあたり、過酸化水素として計算した水性酸化剤を 0.6 ~ 5 モル使用するか、または、臭素前駆体として臭化水素または金属臭化物を使用する場合には、前記臭素前駆体中に含まれる臭化物 1 モルあたり、過酸化水素として計算した水性酸化剤を 1 ~ 5 モル使用する、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 14】

工程 b) を、0 ~ 90 の温度で実施する、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 15】

工程 b) において、反応時間が 1 分間 ~ 1 時間である、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 16】

工程 b) において、工程 b) における前記ブチルゴムセメント、添加された前記水性酸化剤、および前記臭素または前記臭素前駆体を攪拌するための機械動力の入力が、0.5 W / L 以上である、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 17】

工程 c) または d 3) において採用される前記塩基が、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物または炭酸塩の水溶液またはスラリーの水溶液である、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 18】

工程 d 1) または d 2) が、沈降セクションを有する分離装置の中で連続的に実施され、前記分離が、コアレッサーの手段によって支持されている、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 19】

前記方法がさらに、1013 hPa で 250 未満の沸点を有する揮発性成分を、前記臭素化ブチルゴムから除去して、固体形態の前記臭素化ブチルゴムを得る工程 e) を含む、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 20】

前記除去を、押出機を使用する方法により実施する、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】

前記臭素化ブチルゴムを、さらなる工程において硬化させる、請求項 1 または 2 に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 2 2】

前記臭素化ブチルゴムが、XRF法によって測定した前記臭素化ブチルゴムの全臭素含量に対して、 $^1\text{H-NMR}$ によって測定して40%を超える、エキソ二重結合に対してアリル位に存在する臭素原子の割合を有する、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 2 3】

タイヤのインナーライナー、トレッド、サイドウォール、接着剤、熱可塑性エラストマーとのブレンド、履き物、貯蔵膜、防護衣、医薬品用の栓、ライニング、またはバリアー塗料としての、あるいはそれらを調製するための方法における、請求項 1 9 ~ 2 2 に従って得ることが可能な前記臭素化ゴムまたは硬化された臭素化ゴムの使用。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、臭素化ブチルゴムを調製するための、エネルギー効率がよく、環境的に望ましい方法であって、臭素もしくは臭素前駆体またはそれら両方と、臭素の利用率を向上させるための酸化剤とを使用する方法に関する。好ましい実施態様においては、溶液重合とそれに続くゴムの臭素化との両方のための共通の脂肪族媒体を採用する。

【背景技術】

【0002】

ブチルゴム、たとえばイソブテン-イソプレンゴム（IIRとも呼ばれる）など、およびそれらをハロゲン化した類似体は、重要なタイプの合成ゴムである。

20

【0003】

臭素化ブチルゴム（プロモブチルゴムまたはBIIRとも呼ばれる）を製造するために慣用されている方法においては、最初に、たとえばイソブテンおよびイソプレンを、極性のハロ炭化水素媒体（たとえば塩化メチルなど）中で、アルミニウムをベースとする重合開始系、典型的には三塩化アルミニウム（ AlCl_3 ）または二塩化エチルアルミニウム（ EtAlCl_2 ）のいずれかを用いて重合させる。ブチルゴムは、この極性媒体中にはあまり溶解せず、懸濁粒子として存在するので、この方法は通常、スラリー法と呼ばれている。次いで、ブチルゴムから残存モノマーおよび重合媒体をスチーム蒸留で除去し、その後で、臭素化媒体、典型的には非極性媒体（たとえばヘキサンなど）中にそれを溶解させる。結局のところ、この臭素化工程によって、最終的な臭素化反応生成物が得られる。従って、従来からのプロセスでは、重合工程と臭素化工程とを分離して採用し2種の異なった媒体を使用している。重合のためには極性媒体を、そして臭素化のためには非極性媒体を使用すると、中間体のストリッピング工程と溶解工程とが必要となり、エネルギーの観点からも非効率的である。

30

【0004】

ブチルゴムからモノマーおよび塩化メチルを分離する工程は、臭素化の前に実施されるが、その理由は、臭素が残存モノマーと反応して極めて有毒な反応副生物が生成することを避けるためである。プロセスにおいて使用される成分の標準沸点は、塩化メチルが -24 、イソブチレンが -7 、そしてイソプレンが 34 である。残存モノマーのなかでも沸点が高いもの（イソプレン）を除去するストリッピングプロセスでは、塩化メチルおよびイソブチレンの実質的に全部をも除去することになるであろう。ゴムスラリーから未反応の成分を全部除去するプロセスは、顕著な量のエネルギーを必要とする。臭素化モノマーの高い分子量（従って、高い沸点）は、臭素化プロセスの後でこれらの化学種を除去することも妨げる。

40

【0005】

ブチルゴムを重合させるための溶液プロセスは、ずっと以前から公知であって、たとえば（特許文献1）および（特許文献2）に記載があり、そこでは重合媒体としてイソペンタンおよびn-ヘキサンが使用されているし、また、（特許文献3）には、好ましい重合媒体として、 1013hPa の圧力で $45 \sim 80$ の範囲の沸点を有する1種または複数種の脂肪族炭化水素を少なくとも50重量%含む、脂肪族媒体を使用することが開示

50

されている。

【0006】

(特許文献3)にはさらに、それに続く標準的なハロゲン化プロセスであって、臭素化剤として臭素を使用するプロセスが開示されている。このプロセスの主たる非効率性は、ポリマーに導入可能な、反応混合物の中に存在する臭素の理論的な割合が、最大でも理論の50%であり、商業プラントにおいて観察される実際の利用率は通常45%未満であるという点にある。残りの臭素のほとんどは、副反応生成物としての臭化水素の生成によって失われ、この臭化水素は、通常の条件下では、それ以上、ポリマーを臭素化させることはない。臭化水素は次いで、たとえば(特許文献4)に記載されているように、塩基性の物質たとえば水酸化ナトリウム溶液を用いて中和され、プロモブチルゴムから洗浄除去される。その結果、毎年大量の、希釈されたアルカリ金属臭化物またはアルカリ土類金属臭化物が廃棄されている。

10

【0007】

ブチルゴムの臭素化の際の臭素利用率を向上させるための公知の方法としては、場合によっては乳化剤の存在下で、臭素化剤1モルあたり少なくとも0.5モルの酸化剤、たとえば過酸化水素またはアルカリもしくはアルカリ土類金属の次亜塩素酸塩などを添加すると、それが臭化水素を再酸化して元素状の臭素に戻す、という方法が挙げられる。次いで、そのようにして再生された臭素は、ブチルゴムのさらなる臭素化に利用することが可能であり、それによって臭素の利用率が顕著に向上する。そのような方法は、たとえば(特許文献5)、(特許文献6)、および(特許文献7)に開示されている。(特許文献6)における臭素の利用率は、酸化剤を含むエマルジョンでは最大で84%、乳化剤なしの実験では最大で73%である。臭素化のために使用された溶媒は、シクロヘキサンであった。

20

【0008】

(特許文献8)には、元素状の臭素と、有機アゾ化合物、たとえばアゾジイソブチロニトリルおよび/またはアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の次亜塩素酸塩などの水溶液との存在下で臭素化反応を実施することによる、ゴム臭素化プロセスにおける臭素化効率を改良するための方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0009】

- 【特許文献1】カナダ国特許第1,019,095号明細書
- 【特許文献2】米国特許第3,361,725号明細書
- 【特許文献3】国際公開第2010/006983号パンフレット
- 【特許文献4】米国特許第5,077,345号明細書
- 【特許文献5】米国特許第3,018,275号明細書
- 【特許文献6】米国特許第5,681,901号明細書
- 【特許文献7】欧州特許出願公開第803 517A号明細書
- 【特許文献8】欧州特許出願公開第709 401A号明細書

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかし、プロモブチルゴムを調製するための、エネルギーおよび原料の消費量を顕著に抑制すると同時に、所望の微細構造を有する臭素化ゴムを得ることを可能とする、効率的で環境的に望ましい方法が依然として必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0011】

ここで、脂肪族媒体および少なくとも1種の臭素化ブチルゴムを含むセメント(cement)を調製するための方法が提供するが、それには少なくとも下記の工程が含まれる:

a) 以下:

50

A) 5 ~ 30 重量%、好ましくは8 ~ 25 重量%、より好ましくは10 ~ 22 重量%の、少なくとも1種、好ましくは1種のみ**の**ブチルゴム、

B) 0 ~ 5 重量%、好ましくは0 ~ 0.9 重量%、より好ましくは0 ~ 0.6 重量%、より好ましくは0 ~ 0.4 重量%の水、および

C) 1013 hPa の圧力で45.0 ~ 80.0 の範囲の沸点を有する1種または複数の脂肪族炭化水素を少なくとも50 重量%含む、ある量の脂肪族媒体

(ここでA)とB)とC)とを合計したものが、ブチルゴムセメントの全量の、96 ~ 100 重量%、好ましくは98 ~ 100 重量%、より好ましくは99 ~ 100 重量%、さらにより好ましくは100 重量%になるように、それらの量を選択する)

を含むブチルゴムセメントを準備する工程、

b) 元素状の臭素を用い、添加された水性酸化剤の存在下に、工程 a) の前記ブチルゴム、または準備した前記ブチルゴムセメントに含まれるブチルゴムを臭素化させて、少なくとも以下:

- 脂肪族媒体および臭素化ブチルゴムを含むセメント、および
- 水性相

を含む異相混合物を得る工程、ならびに、

c) 好ましくは工程 b) に従って得られた異相混合物中、塩基を使用して、異相混合物の水性相のpH値を、6 ~ 13、好ましくは8 ~ 12、より好ましくは8 ~ 11、さらにより好ましくは9 ~ 10 に調節する工程、

d1) 脂肪族媒体および臭素化ブチルゴムを含むセメントを、水性相から分離する工程、または

d2) 工程 b) に従って得られた異相混合物を分離して、脂肪族媒体および臭素化ブチルゴムおよび水性相を含むセメントを得る工程、および

d3) 水性混合物、好ましくは塩基の水溶液を用いて、脂肪族媒体および臭素化ブチルゴムを含むセメントを洗浄する工程。

【0012】

本発明の範囲には、本明細書において、一般的記載か、好ましい範囲の記載かには関係なく、列記した定義、パラメーター、および説明の可能なあらゆる組合せが包含されるものとする。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明を要約すると、その好ましい実施態様は、第図1を参照しながら例示的に説明される。第1図には、本発明による方法のためのプロセスフローダイヤグラムが示されており、それはさらに、工程 a) において採用されたゴムセメントを調製するための好ましい方法、さらには臭素化ブチルゴムを単離するための好ましい方法が示されている。

【発明を実施するための形態】

【0014】

工程 a) においては、ブチルゴムセメントが準備されるが、それには、以下が含まれている:

A) 5 ~ 30 重量%、好ましくは8 ~ 25 重量%、より好ましくは10 ~ 22 重量%の、少なくとも1種、好ましくは1種のみ**の**ブチルゴム、

B) 0 ~ 0.9 重量%、好ましくは0 ~ 0.6 重量%、より好ましくは0 ~ 0.4 重量%の水、および

C) 1013 hPa の圧力で45 ~ 80 の範囲の沸点を有する1種または複数の脂肪族炭化水素を少なくとも50 重量%含む、ある量の脂肪族媒体

(ここでA)とB)とC)とを合計したものが、ブチルゴムセメントの全量の、96 ~ 100 重量%、好ましくは98 ~ 100 重量%、より好ましくは99 ~ 100 重量%になるように、その量を選択する)。

【0015】

100 重量%に足りない分があるとすれば、それには、たとえば添加剤および典型的に

10

20

30

40

50

はブチルゴムに添加される補助的薬品が含まれるか、それらからなっていてよいが、そのようなものとしては、たとえば、抗酸化剤、発泡剤、老化防止剤、熱安定剤、光安定剤、オゾン安定剤、加工助剤、可塑剤、粘着付与剤、発泡剤、染料、顔料、ワックス、エクステンダー、有機酸、抑制剤などが挙げられるが、それらはゴム工業界においては周知のものである。

【0016】

ブチルゴムセメントには、成分A)として、少なくとも1種のブチルゴムが含まれる。本明細書で使用するとき「ブチルゴム」という用語は、以下のものから誘導される繰り返し単位を含むコポリマーを指している：

- ・ 少なくとも1種、好ましくは1種のみ $C_4 \sim C_7$ イソオレフィン、および
- ・ 少なくとも1種、好ましくは1種のみ $C_4 \sim C_{14}$ 共役ジエン、および
- ・ 存在するかまたは存在しない、1種もしくは2種以上のさらなる共重合性モノマー

10

【0017】

好ましい $C_4 \sim C_7$ イソオレフィンは、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-ブテンおよびそれらの混合物であるが、ここでは、イソブテンがより好ましい。

【0018】

好ましい $C_4 \sim C_{14}$ 共役ジエンは、ブタジエン、イソプレン、2,4-ジメチルブタジエン、ピペリレン、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、1,3-シクロヘキサジエン、1-ビニル-1,3-シクロヘキサジエン、およびそれらの混合物であるが、ここでイソプレン、ブタジエンおよびシクロペンタジエンがより好ましく、イソプレンがさらにより好ましい。

20

【0019】

さらなる共重合性モノマーとしては、当業者には公知の、イソオレフィンおよび/または共役ジエンと共重合することが可能な任意のモノマーを使用することができる。好ましいさらなる共重合性モノマーとしては、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 α -クロロスチレン、 p -クロロスチレン、インデン、および α -ピネンが挙げられる。

30

【0020】

一つの実施態様においては、ブチルゴムが、92.0~99.5、好ましくは92.0~99.0、より好ましくは97.5~98.5または94.0~96.6モル%の、少なくとも1種、好ましくは1種のみ $C_4 \sim C_7$ イソオレフィン、好ましくはイソブテン、ならびに0.5~8.0、好ましくは1.0~8.0、より好ましくは1.5~2.5または3.5~6.0モル%の、少なくとも1種、好ましくは1種のみ $C_4 \sim C_{14}$ 共役ジエン、好ましくはイソプレン、から誘導される繰り返し単位を含む。

【0021】

一つのさらなる実施態様においては、ブチルゴムには、以下のものから誘導される繰り返し単位が含まれる：

40

i) 少なくとも1種、好ましくは1種のみ $C_4 \sim C_7$ イソオレフィン、好ましくはイソブテン、

ii) 0.5~8.0、好ましくは1.0~8.0、より好ましくは1.5~2.5または3.5~6.0モル%の少なくとも1種、好ましくは1種のみ $C_4 \sim C_{14}$ 共役ジエン、好ましくはイソプレン、および

iii) 0.1~2.0、好ましくは1~2.0重量%のさらなる共重合性モノマー

(ここで、i)、ii)およびiii)から誘導される繰り返し単位を合計すると、ブチルゴムの中に含まれる繰り返し単位の100モル%になる)。

【0022】

50

特に好ましいブチルゴムは、イソプレンから誘導される繰返し単位を1.5~2.5モル%含む、イソプレンとイソプレンとのコポリマーである。

【0023】

好ましくは、ブチルゴムの質量平均分子量Mwは、30,000~2,000,000g/モルの間、好ましくは50,000~1,000,000g/モルの間、より好ましくは300,000~1,000,000g/モルの間、さらにより好ましくは350,000~600,000g/モル、さらにより好ましくは375,000~550,000g/モル、最も好ましくは400,000~500,000g/モルである。特に断らない限り、分子量は、ポリスチレン分子量標準を使用し、テトラヒドロフラン(THF)溶液中のゲル浸透クロマトグラフィーを使用して得たものである。

10

【0024】

本発明における方法の工程a)で得られるセメントの成分C)としては、少なくとも50重量%の、1013hPaの圧力で45.0~80.0の範囲の沸点を有する、1種または複数種の脂肪族炭化水素を含む脂肪族媒体が採用される。1013hPaで80.0を超える沸点を有する化合物をより高い含量で含むか、またはそれらからなる溶媒を使用すると、臭素化後にゴムから分離することが困難となることを見いだされた。そのような溶媒を使用して得られる溶液の粘度は、顕著に高くなり、その溶液を扱ったり、工程d)において分離したりすることがさらに困難となる。

【0025】

本発明の一つの実施態様においては、脂肪族媒体が、1013hPaの圧力で45.0~80.0の範囲の沸点を有する、1種または複数種の脂肪族炭化水素を、少なくとも80重量%、好ましくは少なくとも90重量%、さらにより好ましくは少なくとも95重量%、さらにより好ましくは少なくとも97重量%含んでいる。1013hPaの圧力で45.0~80.0の範囲の沸点を有する脂肪族炭化水素としては、シクロペンタン、2,2-ジメチルブタン、2,3-ジメチルブタン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、n-ヘキサン、メチルシクロペンタン、および2,2-ジメチルペンタンが挙げられる。

20

【0026】

脂肪族媒体にはさらに、臭素化条件下では少なくとも実質的に不活性であるその他の化合物を含んでいても、あるいは含んでいなくてもよい。臭素化条件下では少なくとも実質的に不活性である、そのようなその他の化合物としては、1013hPaの圧力で80.0よりも高い沸点を有する、たとえばシクロヘキサン、n-ヘプタン、およびn-オクタンなどの脂肪族炭化水素、1013hPaの圧力で45.0よりも低い沸点を有する、たとえばプロパン、ブタン、および非環状ペンタンなどの脂肪族炭化水素、さらには、たとえば、塩化メチル、および臭素化条件下では少なくとも実質的に不活性であるその他の塩素化脂肪族炭化水素などの八口炭化水素、さらにはヒドロフルオロカーボンが挙げられる。このヒドロフルオロカーボンは、たとえば、式： $C_xH_yF_z$ (式中、xは、1~20,あるいは好ましくは1~3の整数であり、yおよびzは、整数であり、少なくとも1である)によって表される。

30

【0027】

本発明のまた別な好ましい実施態様においては、脂肪族媒体には、八口炭化水素が実質的に含まれていない。

40

【0028】

本発明のまた別な実施態様においては、脂肪族媒体が、25重量%未満、好ましくは20重量%未満、より好ましくは0.01~20重量%、さらにより好ましくは5~20重量%の環状脂肪族炭化水素含量を有している。

【0029】

本発明のまた別な実施態様においては、脂肪族媒体が、5重量%未満、好ましくは2.5重量%未満のシクロヘキサン(1013hPaにおける沸点:80.9)含量を有している。

50

【0030】

本明細書でこれまで、およびこれ以後に使用するとき、「実質的に八口炭化水素を含まない」という用語は、共通の脂肪族媒体中の八口炭化水素の含量が、2重量%未満、好ましくは1重量%未満、より好ましくは0.1重量%未満の含量であり、さらにより好ましくは八口炭化水素をまったく含まないということの意味している。

【0031】

工程a)において採用したブチルゴムセメントは、0~0.9重量%、好ましくは0~0.6重量%、より好ましくは0~0.4重量%の水を含んでいる。この水の量は、典型的には、空気中の湿分または脂肪族媒体中に存在している微量の水から来たものであるが、(好ましいことではないが)ブチルゴムセメントに添加したものであってもよい。

10

【0032】

ブチルゴムセメントは、脂肪族媒体中にブチルゴムを溶解させるか、または米国特許第5,021,509号明細書(参照することにより本明細書に組み込むものとする)に開示されているように、溶媒置換によって調製することができる。しかし、好ましい実施態様においては、工程a)において採用されるブチルゴムセメントは、少なくとも次の工程を含む方法で調製される：

pre-a1)以下を含む反応媒体を準備する工程：

- ・ 1013hPaの圧力で45~80の範囲の沸点を有する1種または複数種の脂肪族炭化水素を少なくとも50重量%含む脂肪族媒体、および

- ・ 少なくとも1種のC₄~C₇イソオレフィン、少なくとも1種のC₄~C₁₄共役ジエンを含み、1種もしくは2種以上のさらなる共重合性モノマーを含むかまたは含まない、モノマー混合物

20

(ここで、モノマー混合物対脂肪族媒体の質量比は、(35:65)から(99:1)まで、好ましくは(50:50)から(85:15)まで、さらにより好ましくは(61:39)から(80:20)までである)；

pre-a2)反応媒体の中でモノマー混合物を重合させて、脂肪族媒体およびそのモノマー混合物の残存モノマーを含む媒体中に少なくとも実質的に溶解されているブチルゴムを含むブチルゴム溶液を形成させる工程；

pre-a3)ブチルゴム溶液からモノマー混合物の残存モノマーを分離してブチルゴムセメントを形成させる工程(ここで、分離は、蒸留によって実施することが好ましい)。

30

【0033】

本明細書で先に使用したとおり、「少なくとも実質的に溶解されている」という用語は、工程b)において得られたブチルゴムポリマーの少なくとも70重量%、好ましくは少なくとも80重量%、より好ましくは少なくとも90重量%、さらにより好ましくは少なくとも95重量%が、その媒体中に溶解されていることを意味する。

【0034】

未反応モノマーの除去の前と後では、その成分の沸点が異なるため、脂肪族媒体の組成物が、やや変動した組成を有することも、本発明の範囲内である。任意工程であるpre-a4)において、工程pre-a1)において採用されたのと同じであるかまたは異なった組成の追加の脂肪族媒体を、工程pre-a3)において得られたブチルゴムセメントに添加して、ブチルゴム濃度または脂肪族媒体の組成を調節してもよい。

40

【0035】

工程pre-a1)において採用した脂肪族媒体を、工程pre-a2)における重合のみならず、それに続く工程b)の臭素化における溶媒としても使用するので、重合のために使用した第一の希釈剤または溶媒からブチルゴムを分離し、次いでそれを臭素化のための第二の溶媒に再溶解させる必要性がなくなることによって、このプロセスの総合的なエネルギー効率および原料利用率がさらに改良される。したがって、この一体化されたプロセスによって、臭素化ブチルゴムを製造するために従来から慣用されている一体化されていないプロセスと比較して、改良されたエネルギー効率および原料効率をもたらされる。

50

【0036】

特定の組成の脂肪族媒体では、典型的には低温で実施される重合プロセスにおける溶液粘度を低下させることが可能となるということもさらに見いだされた。

【0037】

本発明の一つの実施態様においては、工程 pre - a 2) における重合、および工程 pre - a 1) における溶液の準備は、溶液重合反応器を使用して実施される。好適な反応器は、当業者には公知のものであり、一般的によく知られている貫流型の重合反応器が挙げられる。

【0038】

この方法の工程 pre - a 3) では、蒸留を採用して、媒体から、未反応の残存モノマー、すなわち、イソオレフィンモノマーおよびマルチオレフィンモノマーを分離してもよい。これによって、未反応モノマーから望ましくない臭素化反応副生物が生成することが抑制される。工程 pre - a 1) から pre - a 3) までを使用して、工程 a) において採用されるブチルゴムセメントを調製し、そして工程 pre - a 3) を実施するのに蒸留を採用するのならば、そこで採用される C₄ ~ C₇ イソオレフィンおよび C₄ ~ C₁₄ 共役ジエンおよび任意に採用されるさらなる共重合性モノマーは、1013 hPa の圧力で 80.0 未満、好ましくは 1013 hPa の圧力で 60.0 未満、より好ましくは 1013 hPa の圧力で 45.0 未満、さらにより好ましくは 1013 hPa の圧力で 40.0 未満の沸点を有するものに限定される。

10

【0039】

脂肪族媒体が、モノマー混合物の中で最高の沸点の成分の沸点より高く、しかも 1013 hPa の圧力で 80.0 未満の沸点を有している脂肪族炭化水素を含んでいる場合には、それらのモノマーの沸点が、1013 hPa の圧力で 45.0 よりも高くてもよいことは明らかである。

20

【0040】

工程 pre - a 1) において、特に Mw およびモノマーの組み込みに関連して、工程 a) に規定された実施態様で与えられる仕様に従ってブチルゴムを得るために必要なモノマーの具体的な比率は、いくつかの因子、いくつかの例を挙げれば、たとえば工程 pre - a 1) において採用される温度および重合開始剤、正確な溶媒組成および粘度などに依存し、それらは当業者には周知である。しかし、所望するブチルゴムを得るための最善の方法は、極めてわずかなルーチン的な実験で容易に決めることができる。

30

【0041】

工程 pre - a 2) における重合は、少なくとも 1 種の重合開始剤によって開始させられ、それらは、たとえばカチオン重合開始剤の群から選択されるが、ここで「カチオン重合開始剤」という用語は、カチオン重合を開始させることが可能な重合開始剤を示し、それらを含んでいる。

【0042】

適切なカチオン重合開始剤は、カチオン重合を開始させることが可能なプロトン、カルボカチオン、またはシリリウムカチオンを発生させるものである。

【0043】

そのようなカチオン重合開始剤としては以下のものが挙げられるが、これらに限定される訳ではない：

40

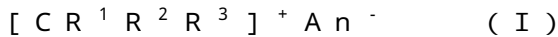
- ・ 次のものの反応生成物

- 少なくとも 1 種のルイス酸、たとえば、三八ロゲン化アルミニウムたとえば三塩化アルミニウム、ハロゲン化チタンたとえば四塩化チタン、ハロゲン化第一スズたとえば四塩化第一スズ、ハロゲン化ホウ素たとえば三フッ化ホウ素および三塩化ホウ素、ハロゲン化アンチモンたとえば五塩化アンチモンもしくは五フッ化アンチモン、または、少なくとも 1 種の有機金属化合物、たとえば、ハロゲン化ジアルキルアルミニウムたとえば塩化ジエチルアルミニウム、二ハロゲン化アルキルアルミニウムたとえば二塩化エチルアルミニウム、または上述のルイス酸および/または有機金属化合物の混合物、および

50

・ 少なくとも1種のプロトン源、たとえば、水、アルコール、たとえば $C_1 \sim C_{12}$ 脂肪族アルコール、たとえばメタノール、エタノールもしくはイソプロパノール、フェノール、カルボン酸、スルホン酸、チオール、または無機酸、たとえば、硫化二水素、塩化水素、臭化水素、または硫酸、

・ 式(I)のカルボカチオン性化合物：



[式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は独立に、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル、または $C_5 \sim C_{20}$ -アリールであるが、ただし、 R^1 、 R^2 、および R^3 の一つが水素であるか、あるいはいずれも水素ではなく、かつ、

An^- は、モノアニオンまたは、 p 価のアニオンの $1/p$ 当量を表す]

または、

・ 式(II)のシリリウム化合物：



[式中、 R^1 、 R^2 および R^3 ならびに An^- は、上に式(I)について述べたものと同じ意味を有している]

または

・ 上述の化合物および反応生成物の混合物。

【0044】

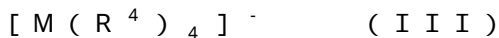
ルイス酸または有機金属化合物のプロトン源に対する好ましいモル比は、(1:0.0001)から(1:5)まで、好ましくは(1:0.5)から(1:3)まで、より好ましくは(1:0.5)から(1:2)までの範囲である。

【0045】

式(I)および(II)において、 R^1 、 R^2 および R^3 は、好ましくは独立に、フェニル、トリル、キシリル、およびピフェニル、メチル、エチル、 n -プロピル、 n -ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、シクロヘキシル、 n -オクチル、 n -ノニル、 n -デシル、 n -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からなる群より選択される。

【0046】

式(I)および(II)において、 An^- は、好ましくは式(III)のアニオンを表す。



[式中、

M は、+3ホルマー酸状態にある、ホウ素、アルミニウム、ガリウムまたはインジウムであり、かつ、

R^4 は、独立に、より好ましくは同一であり、水素化物、ジアルキルアミド、ハロゲン化物たとえば塩化物、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルまたは $C_5 \sim C_{20}$ -アリール、 $C_1 \sim C_{20}$ -ハロアルキルまたは $C_5 \sim C_{20}$ -ハロアリールからなる群より選択される。]

【0047】

好ましいカチオン重合開始剤は、次のものである：

・ カチオン開始剤としての、次のものの反応生成物

・ 少なくとも1種のルイス酸、たとえば、三八ロゲン化アルミニウムたとえば三塩化アルミニウム、ハロゲン化チタンたとえば四塩化チタン、ハロゲン化第一スズたとえば四塩化第一スズ、ハロゲン化ホウ素たとえば三フッ化ホウ素および三塩化ホウ素、ハロゲン化アンチモンたとえば五塩化アンチモンもしくは五フッ化アンチモン、または、少なくとも1種の有機金属化合物、たとえば、ハロゲン化ジアルキルアルミニウムたとえば塩化ジエチルアルミニウム、二ハロゲン化アルキルアルミニウムたとえば二塩化エチルアルミニウム、または上述のルイス酸および/または有機金属化合物の混合物、および

・ 少なくとも1種のプロトン源、たとえば、水、アルコール、たとえば $C_1 \sim C_{12}$ 脂肪族アルコールたとえばメタノール、エタノールおよびイソプロパノール、フェノール、カルボン酸、スルホン酸、チオール、または、無機酸、たとえば、硫化二水素、塩化

10

20

30

40

50

水素、臭化水素、または硫酸。

【0048】

より好ましいカチオン重合開始剤は、塩化ジエチルアルミニウムまたは二塩化エチルアルミニウムまたはそれらの混合物と、少なくとも1種のプロトン源、たとえば、水、アルコール、たとえば $C_{1} \sim C_{12}$ 脂肪族アルコール、たとえばメタノール、エタノールおよびイソプロパノール、フェノール、カルボン酸、チオール、または、無機酸、たとえば、硫化水素、塩化水素、臭化水素または硫酸と、の反応生成物であり、ここで、水および塩化水素がさらにより好ましく、水が特に好ましい。

【0049】

塩化ジエチルアルミニウムまたは二塩化エチルアルミニウムまたはそれらの混合物の、そのようなプロトン源、好ましくは塩化水素および水、より好ましくは水に対する好ましいモル比は、(1:0.01)から(1:3)まで、より好ましくは(1:0.5)から(1:2)までの範囲である。

10

【0050】

特に好ましいカチオン重合開始剤は、塩化ジエチルアルミニウムおよび二塩化エチルアルミニウムの混合物、特にそれらのモル比で1:1の混合物（これは、セスキ塩化エチルアルミニウムとも呼ばれる）と、塩化水素または水、好ましくは水との反応生成物であるが、ここで、水または塩化水素のアルミニウムに対する量は、50~200モル%の間である。

【0051】

塩化ジエチルアルミニウムおよび二塩化エチルアルミニウムを含む重合開始剤は、典型的かつ好ましくは、ヘキサン中0.5~10重量%溶液として、工程pre-a2)において採用される反応媒体の、0.0001~20重量%、より好ましくは0.01~10重量%、さらにより好ましくは0.05~5重量%の量で使用される。

20

【0052】

一般的には、重合開始剤は、工程pre-a2)において採用される反応媒体の、0.0001~20重量%、より好ましくは0.01~10重量%、さらにより好ましくは0.02~5重量%の量で使用することが好ましい。

【0053】

一つの実施態様においては、工程pre-a2)のプロセス温度は、-100~-40の範囲、好ましくは-95~-60の範囲、より好ましくは-80~-60の範囲である。

30

【0054】

冷却およびポンプ輸送のためのエネルギー使用量が少なくなる（温度が高いほど粘度が低くなるため）ため、より高い温度の方が望ましいが、そうすると一般的には低分子量のポリマーが生成することになり、それは商品として望ましくない。しかし、本発明においては、高いモノマー対脂肪族媒体比率の使用により、より高い温度でも、低下はするが、なお受容可能な分子量を得ることができる。

【0055】

したがって、また別な実施態様においては、-50から-75未満まで、好ましくは-55~-72、より好ましくは-59~-70、さらにより好ましくは-61~-69の範囲の温度を使用してもなお、ブチルゴムの所望の分子量を得ることができる。

40

【0056】

工程pre-a2)で得られるブチルゴム溶液の、重合で採用される温度での粘度は、好ましくは2000cP未満、好ましくは1500cP未満、より好ましくは1000cP未満である。最も好ましい粘度範囲は、500~1000cPである。表記した粘度はすべて、ゼロ剪断粘度に外挿したものを示している。ゼロ剪断粘度は、Haake Rheostress RS150粘度計、または、極めて粘稠な試料の場合ではコーンプレートタイプの回転レオメーターを使用して、所定の温度で測定したのから外挿する。

50

この外挿は、測定で得られた、剪断応力対剪断速度のグラフを反映させるのに最適な二次多項式をとることによって実施する。その多項式の線形部分が、剪断速度ゼロにおける勾配を反映しているため、これがゼロ剪断粘度である。

【0057】

工程 pre - a 2) において得られるブチルゴム溶液の固形分含量は、好ましくは 3 ~ 25 %、より好ましくは 10 ~ 20 %、さらにより好ましくは 12 ~ 18 %、さらにより好ましくは 14 ~ 18 %、さらにより好ましくは 14 . 5 ~ 18 %、さらにより好ましくは 15 ~ 18 %、最も好ましくは 16 ~ 18 重量% の範囲である。先に説明したように、固形分含量が高い方が好ましいが、必然的に溶液粘度も高くなる。本発明の方法において使用するモノマー対脂肪族媒体の高い比率によれば、過去の場合よりも、高い固形分含量を達成することが可能となり、さらに有利なことには、脂肪族媒体を重合と臭素化との両方に使用することが可能となる。

10

【0058】

本明細書で使用するとき、「固形分含量」という用語は、工程 pre - a 2) により、すなわち重合で得られ、そのゴム溶液の中に存在しているポリマーの重量パーセントを指す。

【0059】

工程 pre - a 3) においては、重合の後にその溶液から未反応の残存モノマーを除去する。これは、蒸留プロセスを使用して実施することが好ましい。異なった沸点の液体を分離するための蒸留プロセスは、当業界では周知であり、たとえば、Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk Othmer, 4th Edition, p. 8 ~ 311 に記載がある(この文献を、参考として引用し、本明細書に組み入れたものとする)。

20

【0060】

分離の程度は、そのカラムで使用されるトレイの数に大きく依存する。分離の後にその溶液の中に残存するモノマーの受容可能且つ好ましいレベルは、20 重量 ppm 未満である。このレベルの分離を達成するためには、約 40 段のトレイで充分であることが見いだされた。脂肪族媒体のモノマーからの分離は、あまり厳しいものではなく、蒸留プロセスからの塔頂ストリームにおいて、たとえば最高 10 重量% までの脂肪族媒体成分の含量があっても受容可能である。好ましい実施態様においては、その蒸留プロセスからの塔頂ストリーム中の脂肪族媒体成分の含量が、5 重量% 未満、より好ましくは 2 重量% 未満、さらにより好ましくは 1 重量% 未満である。

30

【0061】

一つの実施態様においては、工程 pre - a 3) において除去されたモノマーは、好ましくは精製してから、工程 pre - a 1) にリサイクルする。モノマーの精製は、適切なモレキュラーシーブまたはアルミナを含有する吸着剤物質を含む吸着剤カラムの中に、それらを通すことによって実施すればよい。重合反応への妨害を最小限とするためには、その反応に対する毒性物質として作用する水ならびにアルコールおよびその他の有機酸素含有化合物の全濃度を、重量基準で 50 ppm 未満、好ましくは 10 ppm 未満に下げることが好ましい。リサイクルして利用することが可能なモノマーの比率は、その重合プロセスの際の転化率に依存する。たとえば、モノマー対脂肪族媒体の比率を 66 : 34 とし、製造したゴム溶液中の固形分レベルが 10 % であるならば、モノマーの 85 % を、リサイクルストリームの中に戻して、利用することができる。固形分レベルを 18 % にまで上げると、モノマーの 73 % をリサイクルに利用することができる。

40

【0062】

一つの良い実施態様においては、工程 pre - a 2) における重合を、連続的に実施する。

【0063】

好ましい実施態様においては、工程 pre - a 1) から pre - a 3) までのブチルゴムセメントの調製を連続的に実施する。

50

【 0 0 6 4 】

本発明による工程 b) においては、ブチルゴム、または工程 a) において準備されたブチルゴムセメント中に含まれるブチルゴムを、添加した水性酸化剤の存在下で、元素状の臭素を用いて臭素化させる。臭素 (Br_2) が、ブチルゴムポリマーと反応して臭素化ブチルゴムおよび臭化水素が生成し、次いでその臭化水素は添加した水性酸化剤によって再酸化されて元素状の臭素となり、それがさらに、ブチルゴムを再び臭素化させて、もう一度臭化水素が生成する。理想的には、この臭素化 - 再酸化のサイクルが繰り返されて、利用可能な臭素の全部がポリマーの中に取り込まれる。しかしながら、当業界で公知の方法では、臭素源を、上記に比較して最大で 8 4 % までしか利用することができない。

【 0 0 6 5 】

臭素化を開始させるのに必要な元素状の臭素は、次のいずれかで存在させることができる：

- 元素状の臭素そのままかまたは溶液としてかのいずれかで、好ましくは脂肪族媒体中の溶液として、より好ましくはそのまま、ブチルゴムセメントに添加するか、あるいは

- 追加的にかまたは別法としてのいずれかで、臭素前駆体としての臭化水素、金属臭化物、または臭化水素もしくは金属臭化物の混合物の、系内での水性酸化剤との反応によって生成させる。

【 0 0 6 6 】

好ましい金属臭化物は、アルカリ金属、アルカリ土類金属または亜鉛の臭化物であり、ここで、臭化ナトリウム、臭化カリウム、および臭化亜鉛がより好ましく、臭化ナトリウムがさらにより好ましい。

【 0 0 6 7 】

臭化水素、金属臭化物、または臭化水素もしくは金属臭化物の混合物の水溶液を採用した臭素が、好ましい。

【 0 0 6 8 】

濃縮するか、さらには飽和させた金属臭化物の水溶液、および 4 8 重量 % の臭化水素を含む臭化水素と水との共沸混合物を採用することが、さらにより好ましい。

【 0 0 6 9 】

好ましい実施態様においては、元素状の臭素および水性酸化剤をブチルゴムセメントに添加する。

【 0 0 7 0 】

その水性酸化剤は、元素状の臭素または臭素前駆体の添加前、添加と同時、または添加の後に、ブチルゴムセメントに対して添加してよい。

【 0 0 7 1 】

好ましい実施態様においては、元素状の臭素または臭素前駆体、好ましくは臭素より前に、水性酸化剤を添加して、反応媒体全体に分散できるようにするのが好ましい。本発明の目的において好適であることが見いだされた水性酸化剤は、水溶性過酸化物の水中溶液であって、それは、臭化水素または臭化物イオンを酸化させて元素状の臭素とすることができる。好ましい水溶性過酸化物の例としては、以下の物質が挙げられる。過酸化水素および過酸化水素発生性化合物、たとえば過酸、アルカリ金属過酸化物、および過酸化水素とアルカリ金属塩たとえば過炭酸ナトリウムとの付加体。ここで、過酸化水素の水溶液がより好ましい。

【 0 0 7 2 】

好ましい過酸化水素の水溶液は、2 5 ~ 6 0 重量 %、好ましくは 2 8 ~ 3 8 重量 %、より好ましくは 3 2 ~ 3 7 重量 %、さらにより好ましくは 3 4 ~ 3 6 重量 % の過酸化水素を含むものである。

【 0 0 7 3 】

セメント中の水含量が低いほど、臭素利用率および過酸化水素を用いた酸化能力がより良好となるということが見いだされた。

10

20

30

40

50

【0074】

ブチルゴムセメントに対して水性の酸化剤を添加することによって形成される反応混合物における、水溶性過酸化物、特に過酸化水素の水に対する重量比は、初期の段階で、したがって、好ましくは0.05超、より好ましくは0.12超、より好ましくは0.14超である。反応混合物における、水溶性過酸化物、特に過酸化水素の水に対する重量比が、酸化剤の消費が進行するにつれて、低下することは明らかである。

【0075】

また別な実施態様においては、元素状の臭素、臭素前駆体、または臭素および臭素前駆体の量、好ましくは元素状の臭素のみの形態で採用される臭素原子の量が、そのブチルゴムの中に含まれる二重結合のモル量の0.2~1.2倍、好ましくは0.3~1.0倍、より好ましくは0.6~1.0倍のモル量である。

10

【0076】

水性酸化剤は、界面活性剤と組み合わせて使用しても、あるいは組み合わせず使用してもよい。好ましい実施態様においては、界面活性剤をまったく添加しない。

【0077】

界面活性剤を採用するとすれば、好適な界面活性剤としては、たとえばC₆~C₂₄-アルキル-、またはC₆~C₁₄-アリール-スルホン酸塩、脂肪族アルコール、およびエトキシ化脂肪族アルコールなどが挙げられる。

【0078】

本発明において使用される酸化剤の量は、使用される臭素源の種類と量に依存する。

20

【0079】

たとえば、元素状の臭素1モルあたり、過酸化水素として計算した水性酸化剤を0.6~約5モル、好ましくは0.8~3モル、より好ましくは0.8~1.2モル、さらにより好ましくは1.0~1.2モル使用してよい。

【0080】

臭素前駆体としての臭化水素または金属臭化物を使用する場合、その臭素前駆体の中に含まれる臭化物1モルあたり、過酸化水素として計算した水性酸化剤を1~約5モル、好ましくは1.5~3モル、より好ましくは1.5~2.4モル、さらにより好ましくは1.8~2.1モル使用してよい。

【0081】

臭素化プロセスは、0~90、好ましくは20~80、さらにより好ましくは40~70の温度で実施してよく、その反応時間は、たとえば1分間~24時間、好ましくは1分間~1時間、より好ましくは10~30分間としてよい。臭素化反応器内の圧力は、0.08~1mPaとしてよい。

30

【0082】

言うまでもないことではあるが、攪拌が反応剤を混合するのに役立つ。一つの実施態様においては、機械動力の入力は、反応媒体(すなわち、ブチルゴムセメント、添加した水性酸化剤、および臭素または臭素前駆体)1Lあたり0.5Wまたはそれ以上、好ましくは0.7W/Lまたはそれ以上である。

【0083】

攪拌は、当業者に公知のスターラーおよびミキサーによって実施するのが好ましい。

40

【0084】

スターラーおよびミキサーの機械動力の入力は、たとえば、特定の回転速度で一度は反応媒体中、一度は空気中で電力消費量を測定して、その差をとることによって求めることができる。

【0085】

一つの好ましい実施態様においては、工程b)における臭素化を、たとえばよく知られている貫流型のハロゲン化反応器を使用して連続的に実施する。

【0086】

さらに好ましい実施態様においては、工程b)およびc)によるプロセスを連続的に実

50

施する。

【 0 0 8 7 】

さらに好ましい実施態様においては、工程 b)、 c)、および d) によるプロセスを連続的に実施する。

【 0 0 8 8 】

この手順の間の臭素化の量は、容易に調節可能で、その最終的なポリマーが、本明細書において先に述べた好ましい量の臭素を含むようにすることができる。

【 0 0 8 9 】

工程 c) において、工程 b) に従って得られた異相混合物の中の水性相の pH 値を、塩基を使用して、6 ~ 13、好ましくは 8 ~ 12、より好ましくは 8 ~ 11、さらにより好ましくは 9 ~ 10 に調節する。

10

【 0 0 9 0 】

本出願全体を通して、「pH 値」という用語は、25 で測定した pH 値を表している。

【 0 0 9 1 】

工程 b) において得られる、脂肪族媒体および臭素化ブチルゴムおよび水性相を含むセメントを少なくとも含む異相混合物は、典型的には、臭素化プロセスの間に臭化水素が生成するために酸性である。残存している臭化水素、臭素および過酸化水素を中和して、特に 8 ~ 12、好ましくは 8 ~ 11、さらにより好ましくは 9 ~ 10 の pH 値とする pH 値の調節によって、臭素化ブチルゴムの後ハロゲン化分解（これは、色、ムーニー粘度および分子量に悪影響を及ぼす）が防止される。

20

【 0 0 9 2 】

その調節は、典型的には、塩基、たとえば、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物または炭酸塩の水溶液またはスラリーを用いて、好ましくはアルカリ金属水酸化物たとえば水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムの水溶液を用いて実施するが、ここでは、水酸化ナトリウムが好ましい。

【 0 0 9 3 】

工程 d 3) を適用する場合、水性混合物、好ましくは塩基の水溶液を用いて、脂肪族媒体および臭素化ブチルゴムを含むセメントを洗浄する。その水性相の pH 値は、たとえば 8 ~ 14、好ましくは 10 ~ 14、より好ましくは 12 ~ 14、さらにより好ましくは 12 ~ 13.5 とするのがよい。

30

【 0 0 9 4 】

本出願全体を通して、「pH 値」という用語は、25 で測定した pH 値を表している。

【 0 0 9 5 】

好適な塩基としては、無機塩基および有機塩基が挙げられるが、ここでは、金属の炭酸塩および水酸化物のような無機塩基が好ましい。アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物または炭酸塩が特に好ましい。最も好ましいのは、水酸化ナトリウムの水溶液である。

【 0 0 9 6 】

40

工程 d 1) または d 2) において、脂肪族媒体および臭素化ブチルゴムを含むセメントを水性相から分離する。これは、当業者に公知の各種の分離装置を用いて、実施することができる。一つの実施態様においては、その分離を、沈降セクションを有する分離装置の中で連続的に実施するが、そこでは、コアレッサーの手段によってその分離を支持するのが好ましい。好適なコアレッサーの例としては、構造化または非構造化パッキングが挙げられる。構造化パッキングは、たとえば平らな板、平らな羽根状物、屋根の形状の羽根状物、および垂直方向に孔を有する羽根状物である。それらの羽根状物または板は、主な流れの方向に対して、直角または平行、あるいは勾配を有するように配置してもよい。非構造化パッキングは、たとえば、ワイヤメッシュ、環、球、円筒、不規則形状で作られたパッキング、および孔またはスリットを有する分配板のような堰、主流路の一部を覆う垂直

50

板などである。それらのパッキングは、各種の工業的に可能な材料、たとえば、金属、ガラス、セラミックス、被覆金属、ライニングされた金属、およびポリマー材料たとえば、PTFE、ETFE、ポリエチレン(PE)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリプロピレン(PP)、ポリアミド(PA)、およびポリビニリデンフルオリド(PVDF)などから製造することができる。

【0097】

任意ではあるが、好ましい工程e)においては、1013hPaで250未満の沸点を有する揮発性成分を、臭素化ブチルゴムから除去して、固形物の形態で臭素化ブチルゴムを得るが、ここで、そのような揮発性成分の残含量は、好ましくは2000ppm未満、より好ましくは1000ppm未満、さらにより好ましくは500ppm未満である

10

【0098】

一つの実施態様においては、これは、スチームストリッピングか、またはたとえば低級アルコールたとえばイソプロパノールを使用する沈降法によって達成することが可能で、その後で乾燥させる。また別な好ましい実施態様においては、工程e)を、国際公開第2010/031823号パンフレットにおける開示に従って、押出機、好ましくは2軸スクリュウ押出機の手段によって実施する。工程d)と工程e)との間に、標準的な洗浄工程を適用してもよい。

【0099】

さらなる工程において、臭素化ゴムを硬化させてよい。臭素化ゴムの硬化は公知である

20

【0100】

本発明の製品に使用するのに好適な硬化系は、臭素化ブチルゴムに使用するための、当業界ではすでに公知の系であり、一般的には、従来からの硬化系、たとえば、硫黄、樹脂、および過酸化物硬化系が挙げられる。

【0101】

本発明における方法を使用して得ることが可能な臭素化ゴムおよび硬化させた臭素化ゴムは、タイヤのインナーライナー、トレッド、サイドウォール、接着剤、熱可塑性エラストマーとのブレンド物、履き物、貯蔵膜(storage membrane)、防護衣、医薬品用の栓(pharmaceutical stopper)、ライニング、およびバリアー塗料として使用することができるし、あるいはそれらを調製するためのプロセスにおいても使用することができる。それらの臭素化ゴムセメントおよび臭素化ゴムはさらに、アイオノマー、ならびに充填剤およびアイオノマーを含むポリマーナノ複合材料を調製するために使用することもできる。

30

【0102】

本発明によって得ることが可能な臭素化ブチルゴムは、単離された形態にあるかあるいは工程d)において得られるセメントとして存在するかに関わらず、アリル位に臭素を有するエキソ二重結合(exo-double bond)の極めて高い含量を示し、それによって、商業的用途における架橋が容易となる。

【0103】

¹H-NMRによって測定した、エキソ二重結合に対するアリル位に存在する臭素原子の割合は、XRF法によって測定したその臭素化ブチルゴムの全臭素含量に対して、典型的には40%、さらには50%を超える。

40

【0104】

図1を参照すると、溶液重合反応器40には、イソブレンおよびイソブチレンを含むモノマーMのフィード、任意機器の熱交換器(好ましくは回収熱交換器)10を経由する脂肪族媒体Sのフィード、およびフィードクーラー20が備わっている。それらのモノマーは、脂肪族媒体とあらかじめ混合しておいてもよいし、あるいは重合反応器40の中で混合させてもよい。ブチルゴムの重合に使用されるタイプのカルボカチオン重合開始剤-活性化剤系を含む重合開始剤溶液は、重合開始剤調製ユニット30の中で脂肪族媒体Sとあ

50

らかじめ混合しておき、これもまた反応器40に導入される。次いで、重合反応器40の中で溶液重合を起こさせる。本発明の一体化プロセスにおいて使用するのに好適なタイプの溶液重合反応器40、およびそのような反応器のプロセス制御および操作パラメータは、たとえば欧州特許出願公開第0053585A号明細書に記載されている(参照することにより、本明細書に取り入れたものとする)。転化率が所望の程度まで進んだら、ミキサー50内で、脂肪族媒体S、未反応モノマーMおよびブチルゴムIIRを含む反応器排出ストリーム中に、反応停止剤Q、たとえば水またはアルコールたとえばメタノールを添加し、混合する。そうして得られた、未反応モノマーM、すなわちイソプレンおよびイソブチレン、脂肪族媒体S、ならびにブチルゴムIIRを含むポリマー溶液を、回収熱交換器10に通過させると、そこでそれが、入ってくる反応器へ向かうフィード物によって温められるのと同時に、もう一方では、それらのフィード物を、最終的なフィード物クーラー20に入る前に冷却するのに役立つ。そのようにして温められたポリマー溶液を次いで、未反応モノマーを除去するための蒸留カラム60に送る。未反応モノマーがリサイクルストリーム M_R として分離されると、それらはカラム60の塔頂から排出され、分離されたブチルゴムセメント(S、IIR)は、カラム60の塔底から溶液臭素化反応器70へと排出される。臭素化のための所望の条件になるように、臭素化反応器70に追加の脂肪族媒体Sを加えてもよい。臭素化反応器70には、臭素または臭素前駆体Bおよび酸化剤OXのフィードもまた備わっている。プロモブチルゴム(BIIR)は、臭素化ゴムセメント(S、BIIR)として反応器から排出されてから、仕上げ機器80(従来から公知の、好ましくは押出機)を使用して仕上げ加工される。仕上げ工程の間に除去された脂肪族媒体は、リサイクルストリーム S_R として溶媒回収110に送られ、その後で、溶媒精製セクション120に導入される。追加の脂肪族媒体 S_F は、精製120の前に添加しても、あるいはその後に添加してもよいが、その媒体はすでに予備精製されている必要がある。そのようにして精製された共通の脂肪族媒体をプロセスにおいて再使用するためにリサイクルして、回収熱交換器10および最終のフィードクーラー20に戻す。蒸留カラム60においてポリマー溶液から分離された未反応モノマーは、リサイクルストリーム M_R としてモノマー回収ユニット90に送り、モノマー精製セクション100の中で精製した後に、回収熱交換器10およびフィードクーラー20にリサイクルして戻す。追加のフレッシュモノマー M_F は、モノマー精製100の前に添加しても、あるいはその後に添加してもよいが、それらのモノマーは予備精製されている必要がある。上に示したプロセスの記述は単なる例示であり、本明細書に記載の、すべての一般的な脂肪族媒体組成物、さらにはすべてのモノマーおよび反応生成物の組成物にもあてはめることができる。

【0105】

未反応モノマーの除去の前と後では、それらの成分の沸点が異なっているために、その脂肪族媒体の組成物が、やや変動した組成を有している可能性があるものの、本発明の範囲内である。

【実施例】

【0106】

実施例1：重合および蒸留

全容量4リットルの反応器を、連続モードで運転した。反応器へのフィード物は、6.438kg/hのイソブテン、0.150kg/hのイソプレン、および5.382kg/hの、以下のものを含む脂肪族媒体であったが、

- ・ 2.0重量%の、1013hPaの圧力で45未満の沸点を有するブタンおよびペンタン、
- ・ 97.5重量%の、1013hPaの圧力で45～80の範囲の沸点を有するペンタンおよびヘキサン、
- ・ 0.5重量%の、1013hPaの圧力で80より高い沸点を有するヘキサン、ヘプタンおよびオクタン、

ここで、その脂肪族媒体には、20重量%未満の環状脂肪族化合物が含まれていて、モノマー対脂肪族の質量比が55:45になっている。

【0107】

重合開始剤としては、アルミニウム含量を基準にして100モル%の水を用いて活性化させた、n-ヘキサン中1.5重量%の、塩化ジエチルアルミニウムと二塩化エチルアルミニウムとの1:1モル比混合物の溶液を35g/hの量で使用した。

【0108】

使用した反応温度は-65であり、14~15重量%の固形分含量を有する溶液が得られた。この物質は、約420kg/モルの重量平均分子量と、約1.8モル%のイソプレン含量とを有していた。反応器からの溶液を、40トレイを有する蒸留カラムにフィードし、ゴム溶液からのモノマーの分離を実施した。溶液は予備加熱して42とし、カラムの塔底でリボイラーを使用して、塔底温度を113に維持した。リフラックスコンデンサーを使用して塔頂ストリームの一部をカラムの塔頂に戻して、その温度を36に維持した。カラムの中での分離が達成されて、分離されたゴム溶液の中の残存イソプレンモノマーが10ppm未満、そして塔頂のモノマーストリーム中の脂肪族媒体1.2%となった。分離したモノマーは、精製してから、溶液重合反応器に再導入した。このようにして得られたブチルゴムセメントには、脂肪族媒体中1.8重量%のブチルゴムが含まれていた。そのブチルゴムセメントの水分含量は、0.1重量%未満であった。

10

【0109】

実施例2：元素状の臭素を用いたハロゲン化

実施例1のブチルゴムセメントを、パイロットスケールのバッチ式臭素化装置を使用して、ハロゲン化させた。水中35重量%の過酸化水素溶液(添加される臭素とのモル比が1.1:1)をこの溶液の中に導入し、得られた混合物を、45で最高2分間攪拌してから、元素状の臭素を添加した。添加した臭素の量は、ブチルゴム1トンあたり21.0kgであった。最高20分間までの反応時間が経過したら、その反応混合物に水酸化ナトリウム溶液を添加して、残存している臭化水素、臭素および過酸化水素のすべてを中和して、pH値9.5に調節した。こうして得られた臭素化ブチルゴムセメントを、水を用いて、1:1の質量比で洗浄した。

20

【0110】

そのセメントの中に抗酸化剤(Irganox)、安定剤(Paraplex)およびステアリン酸カルシウムを分散させてから、スチーム注入を使用して残存している溶媒を除去した。こうして得られたポリマーを、ホットミルを使用して、質量ロスが0.1%未満になるまで乾燥させ、プロトンNMRを使用して分析して、その微細構造を調べた。NMRの結果を、下の表に示す。数値はモル%で表したものである。

30

【0111】

【表1】

1,4-イソプレン組入れに由来する未変化の二重結合	アリル位に臭素を有するエキソ二重結合
0.80	0.73

40

【0112】

本発明によって得られた臭素化ブチルゴムは、アリル位に臭素を有するエキソ二重結合の高い含量を示し、この二重結合によって、商業的応用における架橋が容易となる。

【0113】

XRFによって求めたポリマーの中への臭素の組み入れは、18.0kg/トンであり、その結果臭素の利用率は85.7%であった。

【0114】

実施例3：水中4.8重量%のHBrを用いたハロゲン化

実施例1のブチルゴムセメントを、パイロットスケールのバッチ式臭素化装置を使用して、ハロゲン化させた。水中35重量%の過酸化水素溶液(添加されるHBrとのモル比

50

が 2.05 : 1) をこの溶液中に導入し、得られた混合物を、45 で最高 2 分間攪拌してから、水中 4.8 重量% の臭化水素を添加した。添加した臭化水素 (4.8 重量%) の量は、ブチルゴム 1 トンあたり 4.9 kg であった。

【0115】

3 分間の反応時間が経過したら、その反応混合物に水酸化ナトリウム溶液を添加して、残存している臭化水素、臭素および過酸化水素のすべてを中和して、pH 値 9.5 に調節した。こうして得られた臭素化ブチルゴムセメントを、水を用いて、1 : 1 の質量比で洗浄した。

【0116】

このセメント中に、抗酸化剤 (Irganox)、安定剤 (Paraplex) およびステアリン酸カルシウムを分散させてから、スチーム注入を使用して残存している溶媒を除去した。こうして得られたポリマーを、ホットミルを使用して、質量ロスが 0.1% 未満になるまで乾燥させ、プロトン NMR を使用して分析して、その微細構造を調べた。NMR の結果を、下の表に示す。数値はモル% で表したものである。

【0117】

【表 2】

1, 4-イソプレン組入れに由来する未変化の二重結合	アリル位に臭素有するエキソ二重結合
0.71	0.74

【0118】

XRF によって求めたポリマーの中への臭素の組み入れは、18.0 kg / トンであり、その結果臭素の利用率は 76.5% であった。

【0119】

実施例 4 : 元素状の臭素を使用した連続ハロゲン化

実施例 1 のブチルゴムセメントを、パイロットスケールの連続式臭素化装置を使用して、ハロゲン化させた。攪拌を有する 16 L の容器 (容器における機械動力 : 1 W / L) と組み合わせた高剪断ミキサーをベースとする装置を使用する。

【0120】

高剪断ミキサーを使用して、水中 3.5 重量% 過酸化水素の溶液および臭素を (H₂O₂ : 臭素のモル比 1.1 : 1 で) 45 で、3.4 kg / h のゴム溶液中に混ぜ込んだ。添加した臭素の量は、ベースゴム 1 トンあたり 1.9 kg の割合であった。

【0121】

20 分間の滞留時間が経過したら、その反応混合物に水酸化ナトリウム溶液を添加して、残存している臭化水素、臭素および過酸化水素のすべてを中和して、pH 値 9.5 に調節した。その臭素化ブチルゴムセメントを、水を用いて、1 : 1 の質量比で洗浄した。

【0122】

このセメント中に抗酸化剤 (Irganox)、安定剤 (Paraplex) およびステアリン酸カルシウムを分散させてから、スチーム注入を使用して残存している溶媒を除去した。こうして得られたポリマーを、ホットミルを使用して、質量ロスが 0.1% 未満になるまで乾燥させ、プロトン NMR を使用して分析して、その微細構造を調べた。NMR の結果を、下の表に示す。数値はモル% で表したものである。

【0123】

10

20

30

40

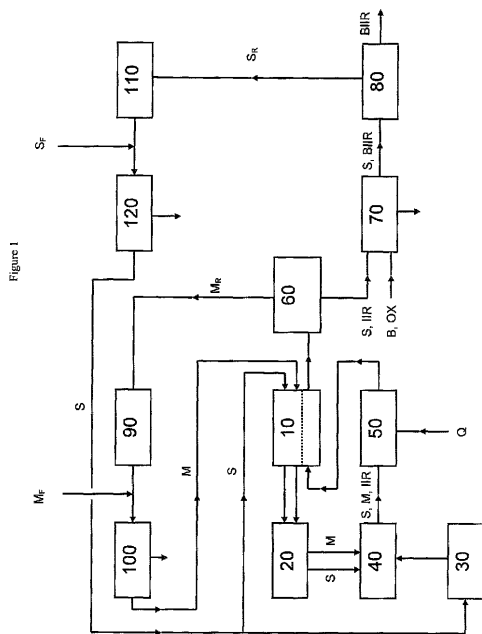
【表 3】

1, 4-イソプレン組入れに由来する未変化の二重結合	アリル位に臭素を有するエキソ二重結合
0.60	0.80

【 0 1 2 4 】

XRFによって求めたポリマーの中への臭素の組み入れは、18.0kg/トンであり、その結果臭素の利用率は94.7%であった。 10

【 図 1 】



フロントページの続き

- (72)発明者 リカルダ・ライベリッヒ
ドイツ・62263・ノイ-イーゼンブルク・アン・デア・アウエ・15
- (72)発明者 ヨアヒム・リッター
ドイツ・51381・レバークーゼン・ノイクローネンベルガー・シュトラッセ・63
- (72)発明者 ハンス-インゴルフ・パウル
ドイツ・51375・レバークーゼン・スールダーシュトラッセ・20アー
- (72)発明者 ウド・ヴィースナー
ドイツ・53332・ボルンハイム・ゲルヴァシウスシュトラッセ・8
- (72)発明者 ホルガー・リュースゲン
ドイツ・42697・ゾーリンゲン・シュニッタルター・ヴェーク・37

審査官 藤本 保

- (56)参考文献 特表2000-515192(JP,A)
特開2007-217690(JP,A)
特開2009-114465(JP,A)
特表2000-515193(JP,A)
特開平10-306128(JP,A)
特表2011-528053(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08C19/12-19/16
C08F8/20-8/22