

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
17. April 2014 (17.04.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/056845 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08F 110/10 (2006.01) C08F 4/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/070825

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. Oktober 2013 (07.10.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
12188381.3 12. Oktober 2012 (12.10.2012) EP

(71) Anmelder: BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder: LANGE, Arno; Oberes Gaistal 3b, 67098 Bad Dürkheim (DE). KIEFER, Matthias; Richard-Wagner-Str. 8, 67061 Ludwigshafen (DE). KLEINER, Matthias; Goethestr. 14, 68161 Mannheim (DE). CSIHONY, Szilard; Hauptstrasse 375A, 69517 Gornxheimertal (DE). POSSELT, Dietmar; Ziegelhäuser Landstr.7, 69120 Heidelberg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

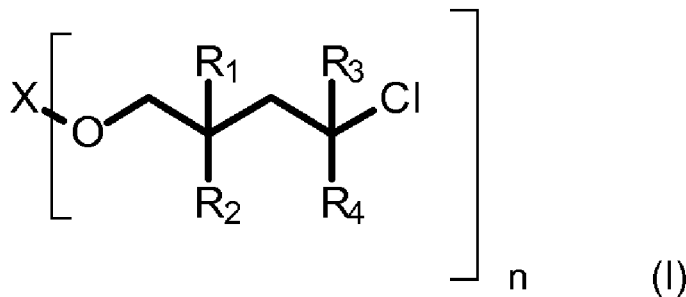
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYISOBUTENES

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYISOBUTENEN



(57) Abstract: A method for producing bifunctional polyisobutenes, according to which method isobutene or a monomer mixture containing isobutene is polymerized in the presence of a Lewis acid and a compound of formula (I), where X represents an acyl radical or the radical of an organic or inorganic acid group, R₁ to R₄ are identical or different and represent hydrogen or a hydrocarbyl.

(57) Zusammenfassung: Herstellung von bifunktionellen Polyisobutenen, bei dem man Isobuten oder ein Isobutenhaltiges Monomerenmisch in Gegenwart einer Lewis-Säure und einer Verbindung der Formel (I), worin X für einen Acylrest oder den Rest einer organischen oder anorganischen Säuregruppe steht, R₁ bis R₄ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest stehen, polymerisiert.

WO 2014/056845 A1

Verfahren zur Herstellung von Polyisobutenen

Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von bifunktionellen Polyisobutenen sowie nach dem Verfahren erhältliche bifunktionelle Polyisobutene und bestimmte Funktionalisierungsprodukte davon.

10 Homo- und Copolymere des Isobutens finden in vielfältiger Weise Verwendung, beispielsweise zur Herstellung von Kraftstoff- und Schmierstoff-Additiven, als Elastomere, als Klebstoffe oder Klebrohstoffe oder als Grundbestandteil von Dichtungs- und Versiegelungsmassen.

15 Die Herstellung von Polyisobutenen durch lebende kationische Polymerisation von Isobuten ist bekannt. Das eingesetzte Initiatorsystem umfasst in der Regel eine Lewis-Säure und eine organische Verbindung, die mit der Lewis-Säure ein Carbokation oder einen kationogenen Komplex bildet.

20 Für die Weiterverarbeitung, beispielsweise zu Dichtungs- und Versiegelungsmassen oder zu Klebe(roh)stoffen, besonders geeignete Polyisobutene sind telechel, d.h. sie weisen zwei oder mehr reaktive Endgruppen auf. Bei diesen Endgruppen handelt es sich vor allem um Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, die sich weiter funktionalisieren lassen, oder um mit einem Terminierungsgagens funktionalisierte Gruppen. So beschreibt die EP-A 722 957 die Herstellung telecheler Isobuten-Polymere unter Verwendung eines mindestens difunktionellen Initiators wie Dicumylchlorid. Nachteilig an den bekannten Verfahren ist, dass die beschriebenen aromatischen Initiatoren zu Indanyl- oder Diindangruppen reagieren können, was die gezielte Synthese definierter telecheler Polyisobutene beeinträchtigt.

30 Die deutsche Offenlegungsschrift 100 61 727 beschreibt die Herstellung von Isobutenpolymeren mit olefinisch ungesättigten Endgruppen. Zur Herstellung von Isobutenpolymeren mit zwei olefinisch ungesättigten Endgruppen werden bifunktionelle Starter eingesetzt. Die Reaktivität der dabei erhaltenen Endgruppen lässt zu wünschen übrig. Die deutsche Offenlegungsschrift 102 32 157 beschreibt eine kationische Isobutenpolymerisation unter Verwendung von 3-Chlorcyclopenten als Initiator.

35 In der WO 2004/113402 wird die Herstellung von bifunktionellen Polyisobutenen beschrieben, bei der man Isobuten in Gegenwart einer Lewis-Säure und eines eine olefinische Doppelbindung enthaltenden Isobuten-Oligomers als Initiator polymerisiert.

40 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war, ein Verfahren bereitzustellen, mit welchem bifunktionelle und vor allem -OH funktionalisierte Polyisobutene mit einem einfachen Initiatorsystem erhältlich sind.

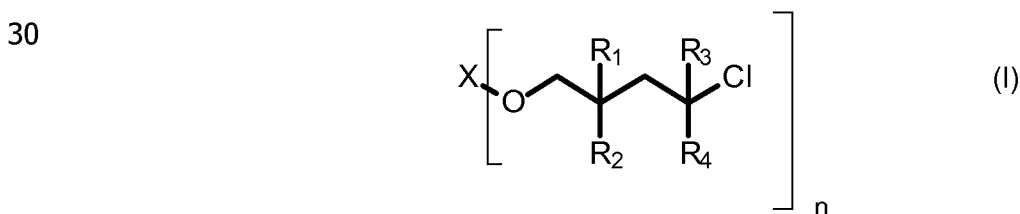
Polyisobutene, die mit einer -OH-Funktion terminiert sind, stellen wertvolle Zwischenprodukte zur Herstellung von Makromeren (Acrylaten, Epoxiden, Allylethern) oder Polymeren (Polyurethanen) dar. Es ist das Verdienst von Kennedy und Ivan, als erste eine Syntheseroute zu solchen Verbindungen über Boran-Addition publiziert zu haben (Ivan, Kennedy, Chang; J. Polym. Chem. Chem. Ed. 18, 3177 (1980)). Ohne die Reproduzierbarkeit der Angaben dieser Publikation im industriechemischen Labor bezweifeln zu wollen, darf hier aber darauf hingewiesen werden, dass die Verwendung von Boranen zur Herstellung technischer Polymere zu aufwendig ist.

Insoweit war es folgerichtig, Anstrengungen zu unternehmen, eine -OH Funktionalität über einen geeigneten Initiator und lebende kationische Polymerisation direkt in die Polyisobutenkette einzubauen. Eine direkte Synthese wurde erst von Storey ca. 25 Jahre später ausgearbeitet (Breland, Murphy, Storey; Polym. 47, 1852 (2006)). Der Initiator ist hier 3,3,5-Trimethyl-5-chlorhexylacetat, welches über Boran-Addition und Grignardsynthese hergestellt wird.

Allerdings haftet auch diesem nachvollziehbaren Weg der Nachteil teurer Einsatzstoffe und technisch aufwendiger Prozesse an. Insoweit war bislang die Lehre, dass zur Herstellung dieser aliphatisch -OH funktionalisierter Polyisobutene die Verwendung der teuren und sicherheitstechnisch aufwendigen Borane notwendig ist.

Es war daher überraschend, dass ausgehend von technischem 2,2,4-Trimethylpentandiol-(1,3) unter Einsatz industriell üblicher Verfahren und Stoffe die nachfolgend beschriebenen Initiatoren für die lebende Polymerisation hergestellt werden können, welche die oben genannte Aufgabe lösen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von bifunktionalen Polyisobutenen, bei dem man Isobuten oder ein Isobuten-haltiges Monomergemisch in Gegenwart einer Lewis-Säure und einer Verbindung der Formel I



worin
n für die Zahl 1, 2, 3 oder 4 steht,

X für einen Acylrest der Formel $\text{R}_5\text{CO}-$ oder den Rest einer organischen oder anorganischen Säuregruppe steht, die mit ihrem Zentralatom Z, welches aus S, P, N und B ausgewählt ist und mindestens ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom trägt, an das Sauerstoffatom der Verbindung (I) kovalent gebunden ist und deren möglicherweise vorhandene Hydroxylfunktionen in veresterter Form vorliegen,

R₁ bis R₄ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, einen aliphatischen (Alkyl), cycloaliphatischen (Cycloalkyl) oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest (Aryl) stehen, der 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweist, und

5

R₅ die gleiche Bedeutung wie R₁ bis R₄ aufweist und zusätzlich im Fall von n = 2 bis 4 an (n-1)-Stelle(n) weiter mit einer oder mehreren weiteren Acylgruppierungen substituiert sein kann,

10 polymerisiert.

Demnach betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung bifunktioneller Polymere, bei welchem man Isobuten oder ein Isobuten-haltiges Monomerenmisch in Gegenwart einer Lewis-Säure mit einer Verbindung der hier definierten Formel I umsetzt. Die Verbindungen I werden
15 nachfolgend auch als Initiatoren oder Initiator-Verbindungen I bezeichnet.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren sind insbesondere Isobuten-Polymere erhältlich, die an einem Terminus (sogenannter Kettenanfang) einen Alkohol oder ein Alkoholderivat (Gruppe X) und am anderen Terminus (sogenanntes distales Kettenende) ein Chloratom enthalten. Je nach
20 Aufarbeitungsbedingungen können auch Isobuten-Polymere erhalten werden, die anstelle des Chloratoms eine olefinische Doppelbindung enthalten. Die Doppelbindung kann dann in an sich bekannter Weise in eine andere Funktionalität, z. B. OH, SH, Silan, Siloxan, Hydroxyphenyl, Succinylester, Succinimid, Oxiran, Carboxyl etc., umgewandelt werden.

25 Wenn einer oder mehrere der Reste R₁, R₂, R₃, R₄ und R₅ für Alkyl stehen, dann ist es ein gesättigter, linearer oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest, der typischerweise 1 bis 20, häufig 1 bis 10 und insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweist und der beispielsweise für Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 3-Methylbut-2-yl, 2-Methylbut-2-yl, 2,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, 2-
30 Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methylpentyl, 2-Methylpent-3-yl, 2-Methylpent-2-yl, 2-Methylpent-4-yl, 3-Methylpent-2-yl, 3-Methylpent-3-yl, 3-Methylpentyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbut-3-yl, 2,3-Dimethylbut-2-yl, 2,3-Dimethylbutyl, n-Heptyl, 2-Methylhexyl, 2-Methylhex-2-yl, 2-Methylhex-3-yl, 2-Methylhex-4-yl, 2-Methylhex-5-yl, 3-Methylhex-2-yl, 3-Methylhexyl, 3-Methylhex-3-yl, 3-Methylhex-4-yl, 2-Methylhex-4-yl, 2,2-Dimethylpentyl, 2,2-Dimethylpent-3-yl, 2,2-Dimethylpent-4-yl, 2,3-
35 Dimethylpent-2-yl, 2,3-Dimethylpent-3-yl, 2,3-Dimethylpent-4-yl, 2,3-Dimethylpent-5-yl, 2,4-Dimethylpentyl, 2,4-Dimethylpent-2-yl, 2,4-Dimethylpent-3-yl, 2,4-Dimethylpent-4-yl, 2,4-Dimethylpent-5-yl, 3,3-Dimethylpentyl, 3,3-Dimethylpent-2-yl, 3-Ethylpentyl, 3-Ethylpent-2-yl, 3-Ethylpent-3-yl, 2,2,3-Trimethylbutyl, 2,2,3-Trimethylbut-3-yl, 2,2,3-Trimethylbut-4-yl, n-Octyl, 2-Methylheptyl, 2-Methylhept-2-yl, 2-Methylhept-3-yl, 2-Methylhept-4-yl, 2-Methylhept-5-yl, 2-
40 Methylhept-6-yl, 2-Methylhept-7-yl, 3-Methylheptyl, 3-Methylhept-2-yl, 3-Methylhept-3-yl, 3-Methylhept-4-yl, 3-Methylhept-5-yl, 3-Methylhept-6-yl, 3-Methylhept-7-yl, 4-Methylheptyl, 4-Methylhept-2-yl, 4-Methylhept-3-yl, 4-Methylhept-4-yl, 2,2-Dimethylhexyl, 2,2-Dimethylhex-3-yl,

2,2-Dimethylhex-4-yl, 2,2-Dimethylhex-5-yl, 2,2-Dimethylhex-6-yl, 2,3-Dimethylhexyl, 2,3-Dimethylhex-3-yl, 2,3-Dimethylhex-4-yl, 2,3-Dimethylhex-5-yl, 2,3-Dimethylhex-6-yl, 2,4-Dimethylhexyl, 2,4-Dimethylhex-3-yl, 2,4-Dimethylhex-4-yl, 2,4-Dimethylhex-5-yl, 2,4-Dimethylhex-6-yl, 2,5-Dimethylhexyl, 2,5-Dimethylhex-3-yl, 2,5-Dimethylhex-4-yl, 2,5-Dimethylhex-5-yl, 2,5-Dimethylhex-6-yl, 3,3-Dimethylhexyl, 3,3-Dimethylhex-2-yl, 3,3-Dimethylhex-4-yl, 3,3-Dimethylhex-5-yl, 3,3-Dimethylhex-6-yl, 3,4-Dimethylhexyl, 3,4-Dimethylhex-2-yl, 3,4-Dimethylhex-4-yl, 3,4-Dimethylhex-3-yl, 2-Ethylhexyl, 3-Ethylhexyl, 3-Ethylhex-2-yl, 3-Ethylhex-3-yl, 3-Ethylhex-4-yl, 3-Ethylhex-5-yl, 3-Ethylhex-6-yl, 2,2,3-Trimethylpentyl, 2,2,3-Trimethylpent-3-yl, 2,2,3-Trimethylpent-4-yl, 2,2,3-Trimethylpent-5-yl, 2,2,4-Trimethylpentyl, 2,2,4-Trimethylpent-3-yl, 2,2,4-Trimethylpent-4-yl, 2,2,4-Trimethylpent-5-yl, 2,3,3-Trimethylpentyl, 2,3,3-Trimethylpent-2-yl, 2,3,3-Trimethylpent-4-yl, 2,3,3-Trimethylpent-5-yl, 2,3,4-Trimethylpentyl, 2,3,4-Trimethylpent-3-yl, 2,3,4-Trimethylpent-2-yl, 3-Ethyl-2-methylpentyl, 3-Ethyl-2-methylpent-2-yl, 3-Ethyl-2-methylpent-3-yl, 3-Ethyl-2-methylpent-4-yl, 3-Ethyl-2-methylpent-5-yl, 3-Ethyl-3-methylpentyl, 3-Ethyl-3-methylpent-2-yl, 2,2,3,3-Tetramethylbutyl, n-Nonyl, 2-Methylnonyl, n-Decyl, 2-Propylheptyl, 3-Propylheptyl und dergleichen steht. Methyl ist eine bevorzugte Ausführungsform.

Wenn einer oder mehrere der Reste R₁, R₂, R₃, R₄ und R₅ für Cycloalkyl stehen, dann ist es ein gesättigter, gegebenenfalls verzweigter cyclischer Kohlenwasserstoffrest, der typischerweise 3 bis 20, häufig 3 bis 10 und insbesondere 5 oder 6 Kohlenstoffatome aufweist und der beispielsweise für Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Bicyclo[2.2.1]hept-1-yl, Bicyclo[2.2.1]hept-2-yl, Bicyclo[2.2.1]hept-7-yl, Bicyclo[2.2.2]octan-1-yl, Bicyclo[2.2.2]octan-2-yl, 1-Adamantyl oder 2-Adamantyl steht. Cyclohexyl ist eine bevorzugte Ausführungsform.

Wenn einer oder mehrere der Reste R₁, R₂, R₃, R₄ und R₅ für Aryl stehen, dann ist es ein aromatischer, gegebenenfalls substituierter Kohlenwasserstoffrest; Aryl steht für einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest wie beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl oder 2-Naphthyl. Phenyl ist eine bevorzugte Ausführungsform.

In einer weiteren Ausführungsform sind die Reste aus den einzelnen Merkmalen kombiniert, so können aus Alkyl-, Cycloalkyl und Arylresten Kombinationen wie Benzyl, 4-Methylcyclohexyl oder Ethylphenyl zusammengesetzt sein. Die Reste R₁ bis R₅ können in geringem Umfang noch Heteroatome wie Halogenatome, beispielsweise Chlor oder Fluor, oder inerte funktionelle Gruppen wie Cyanogruppen oder Estergruppen tragen, ohne ihren weitgehenden Kohlenwasserstoff-Charakter zu verlieren.

In einer Ausführungsform steht n für 1 und der Acylrest X für eine R₅-CO-Gruppe, wobei R₅ ein Kohlenwasserstoffrest ist, der wie die Reste R₁, R₂, R₃ und R₄ definiert ist. Dabei ist es auch möglich, dass die Reste weiter mit Halogen substituiert sind, beispielsweise Cl-C₂H₄-CO- oder CF₃-CO-.

In einer anderen Ausführungsform steht n für 2, 3 oder 4 und der Acylrest X für eine R₅-CO-Gruppe, wobei R₅ hier ein Rest ist, der wie die Reste R₁, R₂, R₃ und R₄ definiert ist und an (n-1)-Stelle(n) weiter mit einer oder mehreren Acylgruppierungen substituiert ist, beispielsweise liegt dann ein Phthalyl-, Terphthalyl-, Gallyl-, Malonyl- oder Succinylrest vor.

5

In einer weiteren Ausführungsform steht X für den Rest einer organischen oder anorganischen Säuregruppe mit dem Zentralatom Z, beispielsweise bei n = 1 für CH₃-SO₂⁻, CH₃-O-SO₂⁻ oder (CH₃-O)₂PO⁻ und bei n = 2, 3 oder 4 für die Gruppierungen -SO₂⁻, =PO⁻ oder =B⁻. Soweit das Zentralatom Z aus den Elementen S, P oder N ausgewählt ist, trägt es mindestens ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom. Bei Z = B können auch drei einfach gebundene Sauerstoffatome an das Zentralatom Z geknüpft sein, beispielsweise im Falle von Borsäureester-Gruppierungen wie (CH₃-O)₂B⁻.

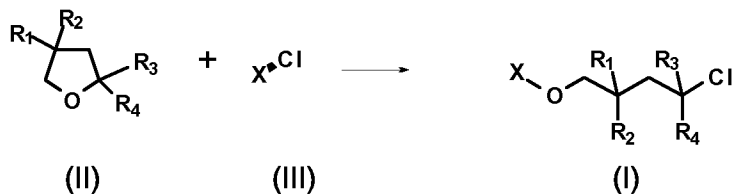
10

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, in der R₁, R₂, R₃ und R₄ gleich sind und für Methyl stehen.

15

Die Verbindungen der Formel (I) können durch Ringöffnung von Tetrahydrofuranen der Formel II mit Säurederivaten der Formel III in an sich bekannter Weise hergestellt werden, wie in Reppe et al. Ann. Chem. 596, 110, beschrieben.

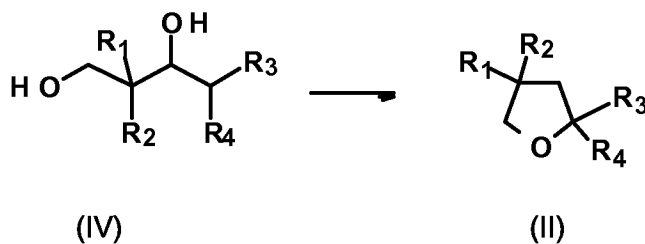
20



Dabei haben X, R₁, R₂, R₃ und R₄ die bereits benannten Bedeutungen.

25

Die Tetrahydrofurane (II) können durch Umlagerung und Cyclisierung aus 1,3-Diolen der Formel IV hergestellt werden.



30

Dabei haben R₁, R₂, R₃ und R₄ die bereits benannten Bedeutungen.

Die Umsetzung von (IV) zu (II) und weiter die Umsetzung mit (III) zu (I) kann kontinuierlich und diskontinuierlich durchgeführt werden. Insbesondere ist sie geeignet, in kontinuierlicher und/oder diskontinuierlicher Fahrweise technisch den Initiator (I) herzustellen. In diskontinuierli-

35

cher Fahrweise bedeutet dies Batchgrößen über 10 kg, besser >100 kg, noch optimaler >1000 kg oder >5000 kg. In kontinuierlicher Fahrweise bedeutet dies Produktionsmengen über 100 kg/Tag, besser >1000 kg/Tag, noch optimaler >10 t/Tag oder >100 t/Tag.

- 5 Verbindung (IV) kann zur oben genannten Synthese von (II) gelöst, suspendiert, geschmolzen oder gasförmig eingesetzt werden. Als Lösungsmittel eignen sich hierbei prinzipiell alle Lösungsmittel, die unter Reaktionsbedingungen inert sind. Beispiele sind Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol, Solvent Naphtha, verzweigte und lineare Aliphaten, Alkohole oder Wasser.
- 10 Die Umsetzung von (IV) zu (II) und weiter die Umsetzung mit (III) zu (I) kann durch Säuren beschleunigt werden. Typischerweise setzt man die Säuren in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Verbindungen der Formel II, ein. Bevorzugte Säuren sind hierbei Brönstedt-Säuren, beispielsweise organische Carbonsäuren wie z. B. Trifluoressigsäure, Oxalsäure oder Milchsäure sowie organische Sulfonsäuren wie Methansulfonsäure, Trifluormethansulfonsäure oder p-Toluolsulfonsäure. Ebenfalls geeignet sind anorganische Brönstedt-Säuren wie HCl, H₃PO₄, H₂SO₄ oder HClO₄. Als Lewis-Säure kann zum Beispiel BF₃, BCl₃, SnCl₄, TiCl₄, oder AlCl₃ eingesetzt werden. Auch der Einsatz von komplex gebundenen oder in ionischen Flüssigkeiten gelösten Lewis-Säuren ist möglich. Durch Kombination mit Basen wie NaOH können definierte Säurestärken eingestellt werden. Weiterhin ist es möglich,
- 15 Festkörper mit saurer Oberfläche einzusetzen, beispielsweise Silika, deren Oberfläche weiter mit einer der genannten Säuren aktiviert sein kann.
- 20

- Die Umsetzung von (IV) zu (II) kann in einem weiten Temperaturbereich von ca. 60°C bis ca. 500°C durchgeführt werden. Dabei wird man bei Verfahren mit langer Verweilzeit wie Batchverfahren vor allem Temperaturen im Bereich von 100°C bis 300°C, bevorzugt 150°C bis 250°C,
- 25 wählen, während sich für Verfahren mit kurzer Verweilzeit wie kontinuierlichen Verfahren vor allem Temperaturen im Bereich von 200°C bis 400°C anbieten. Die Reaktionszeiten liegen hierbei im Bereich von wenigen Sekunden (zum Beispiel 1, 2, 5, 10, 20, 100 oder 200 Sekunden), einigen Minuten (zum Beispiel 1, 2, 5, 10, 20, 30 oder 40 Minuten) bis zu Stunden (zum
- 30 Beispiel ca. 1, ca. 2, ca. 3 oder ca. 5 Stunden).

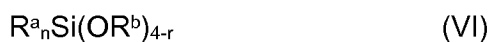
- Als Lewis-Säure zur Auslösung der Polymerisation gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren, wie es in Anspruch 1 definiert ist, kommen kovalente Metallhalogenide und Halbmetallhalogenide, die eine Elektronenpaarlücke aufweisen, in Betracht. Derartige Verbindungen sind dem
- 35 Fachmann bekannt, beispielsweise aus J.P. Kennedy et al. in US 4,946,889, US 4,327,201, US 5,169,914, EP-A 206 756, EP-A 265 053 sowie umfassend in in der Monographie von J.P. Kennedy und B. Ivan, *Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering*, Oxford University Press, New York, 1991. Die Lewis-Säuren sind in der Regel ausgewählt unter Halogen-Verbindungen des Titans, des Zinns, des Aluminiums, des Vanadiums oder des Eisens
- 40 sowie den Halogeniden des Bors. Bevorzugt sind die Chloride, und im Falle des Aluminiums auch die Monoalkylaluminiumdichloride und die Dialkylaluminiumchloride. Bevorzugte Lewis-Säuren sind Titan-tetrachlorid, Bor-trichlorid, Bor-trifluorid, Zinn-tetrachlorid, Aluminium-trichlorid,

Vanadiumpentachlorid, Eisentrichlorid, Alkylaluminiumdichloride und Dialkyl-aluminiumchloride. Besonders bevorzugte Lewis-Säuren sind Titantetrachlorid, Bortrichlorid und Bortrifluorid und insbesondere Titantetrachlorid.

- 5 Es hat sich bewährt, die Polymerisation gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren in Gegenwart eines Elektronendonors durchzuführen. Als Elektronendonoren kommen aprotische organische Verbindungen in Betracht, die ein an einem Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefelatom befindliches, freies Elektronenpaar aufweisen. Bevorzugte Donorverbindungen sind ausgewählt unter Pyridinen wie Pyridin selbst, 2,6-Dimethyl-pyridin, sowie sterisch gehinderten Pyridinen
 10 wie 2,6-Diisopropylpyridin und 2,6-Di-tert.-butylpyridin; Amiden, insbesondere N,N-Dialkylamiden von aliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren wie N,N-Dimethylacetamid; Lactamen, insbesondere N-Alkylactamen wie N-Methylpyrrolidon; Ethern, z.B. Dialkylethern wie Diethylether und Diisopropylether, cyclischen Ethern, wie Tetrahydrofuran; Aminen, insbesondere Trialkylaminen wie Triethylamin; Estern, insbesondere C₁-C₄-Alkylestern aliphatischer C₁-
 15 C₆-Carbonsäuren wie Ethylacetat; Thioethern, insbesondere Dialkylthioethern oder Alkylarylthioethern, wie Methylphenylsulfid; Sulfoxiden, insbesondere Dialkylsulfoxiden, wie Dimethylsulfoxid; Nitrilen, insbesondere Alkylnitrilen wie Acetonitril und Propionitril; Phosphinen, insbesondere Trialkylphosphinen oder Triarylphosphinen, wie Trimethylphosphin, Triethylphosphin, Tri-n-butylphosphin und Triphenylphosphin und nicht polymerisierbaren, aprotischen siliziumorganischen Verbindungen, die wenigstens einen über Sauerstoff gebundenen organischen Rest
 20 aufweisen.

Unter den vorgenannten Donoren werden Pyridin und sterisch gehinderte Pyridin-Derivate sowie insbesondere siliziumorganische Verbindungen bevorzugt.

- 25 Bevorzugte derartige siliziumorganische Verbindungen sind hierbei solche der allgemeinen Formel VI:



- 30 worin r für 1, 2 oder 3 steht,

- R^a gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander C₁-C₂₀-Alkyl, C₃-C₇-Cycloalkyl, Aryl oder Aryl-C₁-C₄-alkyl bedeuten, wobei die drei letztgenannten Reste auch
 35 eine oder mehrere C₁-C₁₀-Alkylgruppen als Substituenten aufweisen können, und

R^b gleich oder verschieden sein können und C₁-C₂₀-Alkyl bedeuten oder für den Fall, dass r für 1 oder 2 steht, zwei Reste R^b gemeinsam für Alkylen stehen können.

- 40 In der Formel VI steht r vorzugsweise für 1 oder 2. R^a bedeutet vorzugsweise eine C₁-C₈-Alkylgruppe, und insbesondere eine verzweigte oder über ein sekundäres C-Atom gebundene Alkylgruppe, wie Isopropyl, Isobutyl, sec.-Butyl, oder eine 5-, 6- oder 7-gliedrige Cycloalkylgrup-

pe, oder eine Arylgruppe, insbesondere Phenyl. Die Variable R^b steht vorzugsweise für eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe oder für einen Phenyl-, Toly- oder Benzylrest.

5 Beispiele für derartige bevorzugte Verbindungen sind Dimethoxydiisopropylsilan, Dimethoxyisobutylisopropylsilan, Dimethoxydiisobutylsilan, Dimethoxydicyclopentylsilan, Dimethoxyisobutyl-2-butylsilan, Diethoxyisobutylisopropylsilan, Triethoxytoluylsilan, Triethoxybenzylsilan und Triethoxyphenylsilan.

10 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung steht C_1 - C_4 -Alkyl für einen verzweigten oder linearen Alkylrest, wie für Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, Isobutyl oder tert.-Butyl. C_1 - C_8 -Alkyl steht darüber hinaus insbesondere für Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl und deren Stellungsisomere. C_1 - C_{20} -Alkyl steht darüber hinaus insbesondere für Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Eicosyl und deren Stellungsisomere.

15 C_3 - C_7 -Cycloalkyl steht beispielsweise für Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl.

20 Aryl steht insbesondere für Phenyl, Naphthyl oder Toly.

Aryl- C_1 - C_4 -alkyl steht insbesondere für Benzyl oder 2-Phenylethyl.

25 Alkylen steht beispielsweise für C_2 - C_5 -Alkylen, wie 1,2-Ethylen, 1,2- und 1,3-Propylen, 1,4-Butylen und 1,5-Pentylen.

Die Lewis-Säure wird in einer Menge eingesetzt, die zur Bildung des Initiatorkomplexes aus Lewis-Säure und Initiator ausreicht. Das Molverhältnis von Lewis-Säure zu Initiator-Verbindung (I) beträgt im Allgemeinen 10:1 bis 1:10, insbesondere 1:1 bis 1:4 und speziell 1:1 bis 1:2,5.

30 Die Lewis-Säure und der Elektronendonator werden vorzugsweise in einem Molverhältnis von 20:1 bis 1:20, besonders bevorzugt von 5:1 bis 1:5 und insbesondere von 2:1 bis 1:2 eingesetzt.

35 Die Konzentration an Lewis-Säure in der Reaktionsmischung liegt üblicherweise im Bereich von 0,1 bis 200 g/l und insbesondere im Bereich von 1 bis 50 g/l.

40 Als Isobuten-Einsatzstoffe für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich sowohl Isobuten selbst als auch isobutenhaltige C_4 -Kohlenwasserstoffströme, beispielsweise C_4 -Raffinate, C_4 -Schnitte aus der Isobuten-Dehydrierung, C_4 -Schnitte aus Steamcrackern, FCC-Crackern (FCC: Fluid Catalyzed Cracking), sofern sie weitgehend von darin enthaltenem 1,3-Butadien befreit sind. Erfindungsgemäß geeignete C_4 -Kohlenwasserstoffströme enthalten in der Regel weniger als 500 ppm, vorzugsweise weniger als 200 ppm Butadien. Bei Einsatz von C_4 -Schnitten als

Einsatzmaterial übernehmen die von Isobuten verschiedenen Kohlenwasserstoffe die Rolle eines inerten Lösungsmittels.

5 Es können auch Monomermischungen des Isobutens mit olefinisch ungesättigten Monomeren, welche mit Isobuten unter kationischen Polymerisationsbedingungen copolymerisierbar sind, umgesetzt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren ist außerdem zur Blockcopolymerisation von Isobuten mit unter kationischen Polymerisationsbedingungen polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Comonomeren geeignet. Sofern Monomermischungen des Isobutens mit geeigneten Comonomeren copolymerisiert werden sollen, enthält die Monomermischung vorzugsweise mehr als 80 Gew.-%, insbesondere mehr als 90 Gew.-%, und, besonders bevorzugt, mehr als 95 Gew.-% Isobuten, und weniger als 20 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-%, und insbesondere weniger als 5 Gew.-%, Comonomere.

15 Als copolymerisierbare Monomere kommen Vinylaromaten wie Styrol und α -Methylstyrol, C₁-C₄-Alkylstyrole wie 2-, 3- und 4-Methylstyrol, sowie 4-tert-Butylstyrol, Isoolefine mit 5 bis 10 C-Atomen wie 2-Methylbuten-1, 2-Methylpenten-1, 2-Methylhexen-1, 2-Ethylpenten-1, 2-Ethylhexen-1 und 2-Propylhepten-1. Als Comonomere kommen weiterhin Olefine in Betracht, die eine Silylgruppe aufweisen wie 1-Trimethoxysilyl-ethen, 1-(Trimethoxysilyl)propen, 1-(Trimethoxysilyl)-2-methylpropen-2, 1-[Tri(methoxy-ethoxy)silyl]ethen, 1-[Tri(methoxyethoxy)silyl]propen, und 1-[Tri(methoxyethoxy)silyl]-2-methylpropen-2.

Zur Herstellung von Blockcopolymeren kann das distale Kettenende, d.h. das vom Kettenanfang, welcher sich vom Initiator ableitet, abgewandte Ende des erhaltenen Isobuten-Polymers, mit Comonomeren, wie den oben aufgeführten, z.B. Vinylaromaten umgesetzt werden. So kann man z.B. zuerst Isobuten homopolymerisieren und anschließend das Comonomer zusetzen. Das dabei neu entstehende Comonomer-stämmige reaktive Kettenende wird entweder deaktiviert oder nach einer der nachstehend beschriebenen Ausführungsformen unter Ausbildung einer funktionellen Endgruppe terminiert oder zur Bildung höherer Blockcopolymerer erneut mit Isobuten umgesetzt.

30 Die Polymerisation wird üblicherweise in einem Lösungsmittel durchgeführt. Als Lösungsmittel kommen alle niedermolekularen, organischen Verbindungen oder deren Gemische in Betracht, die eine geeignete Dielektrizitätskonstante und keine abstrahierbaren Protonen aufweisen und die unter den Polymerisationsbedingungen flüssig sind. Bevorzugte Lösungsmittel sind Kohlenwasserstoffe, z.B. acyclische Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 und vorzugsweise 3 bis 8 Kohlenstoffatomen wie Ethan, Iso- und n-Propan, n-Butan und seine Isomeren, n-Pentan und seine Isomeren, n-Hexan und seine Isomeren, n-Heptan und seine Isomeren, sowie n-Octan und seine Isomeren, cyclische Alkane mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen wie Cyclopentan, Methylcyclopentan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Cycloheptan, acyclische Alkene mit vorzugsweise 2 bis 8 Kohlenstoffatomen wie Ethen, Iso- und n-Propen, n-Buten, n-Penten, n-Hexen und n-Hepten, cyclische Olefine wie Cyclopenten, Cyclohexen und Cyclohepten, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol, Ethylbenzol, sowie halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie halogenierte

aliphatische Kohlenwasserstoffe, z.B. wie Chlormethan, Dichlormethan, Trichlormethan, Chloroethan, 1,2-Dichlorethan und 1,1,1-Trichlor-ethan und 1-Chlorbutan, sowie halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol und Fluorbenzol. Die als Lösungsmittel verwendeten halogenierten Kohlenwasserstoffe umfassen keine Verbindungen, worin Halogenatome an sekundären oder tertiären Kohlenstoffatomen sitzen.

Bevorzugte Lösungsmittel sind aromatische Kohlenwasserstoffe, wovon Toluol besonders bevorzugt ist. Ebenfalls bevorzugt sind Lösungsmittelgemische, die wenigstens einen halogenierten Kohlenwasserstoff und wenigstens einen aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoff umfassen. Insbesondere umfasst das Lösungsmittelgemisch Hexan und Chlormethan und/oder Dichlormethan. Das Volumenverhältnis von Kohlenwasserstoff zu halogeniertem Kohlenwasserstoff liegt dabei vorzugsweise im Bereich von 1:10 bis 10:1, besonders bevorzugt im Bereich von 4:1 bis 1:4 und insbesondere im Bereich von 2:1 bis 1:2.

Bevorzugt sind auch chlorierte Kohlenwasserstoffe, deren Polarität es erlaubt, in einem einheitlichen Lösungsmittel zu polymerisieren. Beispiele sind die Propyl-, Butyl- und Pentylchloride wie 1-Chlorbutan und 2-Chlorpropan.

In der Regel wird man das erfindungsgemäße Verfahren bei Temperaturen unterhalb 0°C, z.B. im Bereich von 0 bis -140°C, vorzugsweise im Bereich von -30 bis -120°C, und besonders bevorzugt im Bereich von -40 bis -110°C durchführen. Der Reaktionsdruck ist von untergeordneter Bedeutung.

Die Abführung der Reaktionswärme erfolgt in üblicher Weise, beispielsweise durch Wandkühlung und/oder unter Ausnutzung einer Siedekühlung.

Zum Reaktionsabbruch werden die lebenden distalen Kettenenden desaktiviert, beispielsweise durch Zugabe einer protischen Verbindung, insbesondere durch Zugabe von Wasser, Alkoholen wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, sec.-Butanol oder tert.-Butanol, oder deren Mischungen mit Wasser.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren erhält man telechele (bifunktionelle) Polyisobutene, die zum einen eine Alkoholfunktion am Kettenanfang aufweisen, die durch den Rest X-O- der Initiator-Verbindung der Formel I eingeführt wird, und zum anderen einen Terminus (distales Kettenende, d.h. dem Kettenanfang entgegengesetztes Kettenende) mit einer funktionellen Gruppe enthalten. Bei dieser funktionellen Gruppe handelt es sich vorzugsweise um eine Gruppierung der Formel $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Halogen}$. Diese wird meist beim Reaktionsabbruch mit einem protischen Desaktivierungsmittel gebildet. Das Halogenatom in dieser terminalen Gruppe stammt in der Regel von der zur Polymerisation eingesetzten Lewis-Säure. Vorzugsweise steht Halogen für Chlor.

Diese telechelen Polyisobutene sind wertvolle Zwischenprodukte für die Herstellung weiterer bifunktioneller Polyisobuten-Derivate. Als Beispiele für die Derivatisierung seien die Alkylierung von Phenolen und die Eliminierung von Halogenwasserstoff aus der Gruppierung $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Halogen unter Bildung einer ethylenisch ungesättigten terminalen Gruppe genannt.

5

Die Überführung der terminalen Gruppierung $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Halogen in einen ethylenisch ungesättigten Rest (Methylen-Doppelbindung) kann beispielsweise thermisch, z. B. durch Erwärmen auf eine Temperatur von 70 bis 200°C, oder durch Behandlung mit einer Base erfolgen. Geeignete Basen sind z.B. Alkalimetallalkoxide, wie Natriummethanolat, Natriumethanolat und Kalium-tert.-Butanolat, basisches Aluminiumoxid, Alkalimetallhydroxide wie Natriumhydroxid, und tertiäre Amine wie Pyridin oder Tri-butylamin, vgl. Kennedy et al., Polymer Bulletin 1985, 13, 435-439. Bevorzugt wird Natriumethanolat verwendet.

10

Es ist jedoch auch möglich, am Kettenende ethylenisch terminierte Polyisobutene zu erhalten, ohne zuvor die Gruppierung $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Halogen einzuführen. Hierzu setzt man in geeigneter Weise das lebende Kettenende des Isobutenpolymers mit einem Terminierungsreagenz um, welches an das Kettenende eine ethylenisch ungesättigte Gruppe anfügt.

15

Geeignete Terminierungsreagenzien sind beispielsweise Trialkylallylsilan-Verbindungen, z.B. Trimethylallylsilan. Das lebende Kettenende wird dabei durch Zugabe einer Trialkylallylsilan-Verbindung terminiert. Die Verwendung der Allylsilane führt zum Abbruch der Polymerisation unter Einführung eines Allylrestes am Polymerkettenende, vgl. EP 264 214.

20

Ein anderes Beispiel für ein Terminierungsreagenz ist 1,1-Diphenylethylen. Das lebende Kettenende wird dabei durch Zugabe von 1,1-Diphenylethylen und einer Base terminiert, wodurch eine diphenylsubstituierte Doppelbindung am Kettenende eingeführt wird, vgl. J. Feldthusen, B. Iván, A. H. E. Müller und J. Kops, Macromol. Rep. 1995, A32, 639, J. Feldthusen, B. Iván und A. H. E. Müller, Macromolecules 1997, 30, 6989 und Macromolecules 1998, 31, 578, DE-A 19648028 und DE-A 19610350.

25

30

Ferner sind konjugierte Diene, z.B. Butadien, als Terminierungsreagenzien geeignet. Hierbei wird das reaktive Kettenende mit dem konjugierten Dien umgesetzt und anschließend wie zuvor beschrieben deaktiviert, vgl. DE-A 40 25 961.

35

Außerdem sind mit dem erfindungsgemäßen Verfahren telechele Polyisobutene erhältlich, die an sämtlichen Kettenenden eine Alkoholfunktion aufweisen, die sich vom Rest XO- der Verbindung (I) ableiten. Hierzu werden durch Zusatz eines Kopplungsmittels zwei oder mehrere lebende Polymerketten gekoppelt. Kopplung bedeutet die Ausbildung von chemischen Bindungen zwischen den reaktiven Kettenenden, so dass zwei oder mehrere Polymerketten des erfindungsgemäß gebildeten lebenden Polyisobutens über ihre distalen Enden zu einem Molekül verbunden werden. Die durch Kopplung erhaltenen Moleküle sind symmetrische telechele oder sternförmige Moleküle mit Funktionen $-\text{OX}$ an den Molekülenden bzw. den Enden der Äste des

40

sternförmigen Moleküls. Auf diese Weise lassen sich auch durch Kopplung von lebenden Copolymeren des Typs AB⁺ Triblockcopolymeren des Typs AB-BA herstellen, worin A für einen Polyisobutenblock und B für einen davon verschiedenen Polymerblock, z.B. einen Polyvinylaromatenblock, steht.

5

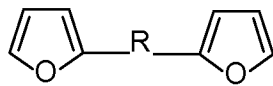
Geeignete Kopplungsmittel weisen beispielsweise wenigstens zwei allylständig zur gleichen oder verschiedenen Doppelbindungen angeordnete elektrofuge Austrittsgruppen, z.B. Trialkylsilylgruppen, auf, so dass sich das kationische Zentrum eines reaktiven Kettenendes in einer konzertierten Reaktion unter Abspaltung der Austrittsgruppe und Verschiebung der Doppelbindung anlagern kann. Andere Kopplungsmittel weisen wenigstens ein konjugiertes System auf, an das sich das kationische Zentrum eines reaktiven Kettenendes unter Ausbildung eines stabilisierten Kations elektrophil addieren kann. Durch Abspaltung einer Austrittsgruppe, z.B. eines Protons, entsteht dann unter Rückbildung des konjugierten Systems eine stabile s-Bindung zu der Polymerkette. Mehrere dieser konjugierten Systeme können durch inerte Spacer miteinander verbunden sein.

15

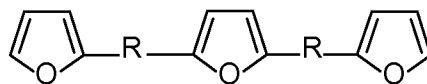
Zu den geeigneten Kopplungsmitteln zählen:

(i) Verbindungen, die wenigstens zwei 5-gliedrige Heterocyclen mit einem unter Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff ausgewählten Heteroatom aufweisen, z.B. organische Verbindungen, die wenigstens zwei Furanringe aufweisen, wie

20



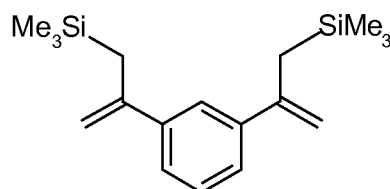
25



30 worin R für C₁-C₁₀-Alkylen steht, vorzugsweise Methylen oder 2,2-Propandiyl;

(ii) Verbindungen mit wenigstens zwei allylständigen Trialkylsilylgruppen, wie 1,1-Bis(trialkylsilylmethyl)ethylene, z.B. 1,1-Bis(trimethylsilylmethyl)ethylen, oder wie Bis[(trialkylsilyl)-propenyl]benzole, z.B.

35

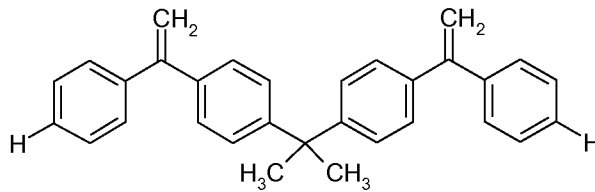


40

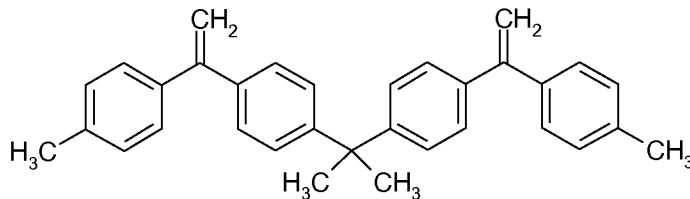
(worin Me für Methyl steht),

(iii) Verbindungen mit wenigstens zwei konjugiert zu jeweils zwei aromatischen Ringen angeordneten Vinylidengruppen, wie Bis-diphenylethylene, z.B.

5



10



15 Eine Beschreibung geeigneter Kopplungsmittel findet sich in folgenden Literaturstellen; die Kopplungsreaktion kann in analoger Weise zu den dort beschriebenen Umsetzungen durchgeführt werden: R. Faust, S. Hadjikyriacou, *Macromolecules* 2000, 33, 730-733; R. Faust, S. Hadjikyriacou, *Macromolecules* 1999, 32, 6393-6399; R. Faust, S. Hadjikyriacou, *Polym. Bull.* 1999, 43, 121-128; R. Faust, Y. Bae, *Macromolecules* 1997, 30, 198; R. Faust, Y. Bae, *Macromolecules* 1998, 31, 2480; R. Storey, Maggio, *Polymer Preprints* 1998, 39, 327-328; WO99/24480; US 5,690,861 und US 5,981,785.

Die Kopplung erfolgt in der Regel in Gegenwart einer Lewis-Säure, wobei sich solche Lewis-Säuren eignen, die auch zur Durchführung der eigentlichen Polymerisationsreaktion verwendbar sind. Zur Durchführung der Kopplungsreaktion sind außerdem auch die gleichen Lösungsmittel und Temperaturen geeignet, wie man sie zur Durchführung der eigentlichen Polymerisationsreaktion einsetzt. Zweckmäßigerweise kann man die Kopplung daher als Eintopfreaktion im Anschluss an die Polymerisationsreaktion im gleichen Lösungsmittel in Gegenwart der zur Polymerisation eingesetzten Lewis-Säure durchführen. Üblicherweise verwendet man eine molare Menge des Kopplungsmittels, die etwa dem Quotienten der zur Polymerisation verwendeten molaren Menge des Initiators der Formel I, dividiert durch die Zahl der Kopplungsstellen des Kopplungsmittels, entspricht.

35 Nach der Terminierung (Desaktivierung und/oder Einführung einer ethylenisch ungesättigten terminalen Gruppe) oder Kopplung wird in der Regel das Lösungsmittel in geeigneten Aggregaten wie Rotations-, Fallfilm- oder Dünnschichtverdampfern oder durch Entspannung der Reaktionslösung entfernt.

40 In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahren wird die Polymerisation diskontinuierlich, also als Batchreaktion, durchgeführt. Dazu kann man zum Beispiel Isobuten in einem Lösungsmittel vorlegen, Initiator und ggf. weitere Zusätze wie Siloxane zusetzen und die Reaktion mit einer Lewis-Säure starten. Ebenso ist es möglich, Lösungsmittel, Initiator, Lewis-Säure

und ggf. weitere Zusätze wie Siloxane vorzulegen und die Reaktion durch kontinuierliche Zugabe von Isobuten zu steuern. In allen Fällen wird man die Reaktionstemperatur durch geeignete Kühlmaßnahmen im gewünschten Bereich halten. Eine besondere Herausforderung bei der Polymerisation ist durch eine in einem kurzen Zeitraum anfallende hohe Reaktionswärme gegeben. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das es gestattet, die schnelle Wärmeabgabe der Reaktion zu kontrollieren. Insbesondere im industriellen Maßstab durchgeführte Polymerisationen stellen bei größeren Umsatzmengen eine Herausforderung bezüglich der anfallenden schnellen Wärmeabgabe dar. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren bereitzustellen, das es gestattet, im industriellen Maßstab Polymerisationsreaktionen durchzuführen.

In einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Polymerisation kontinuierlich durchgeführt. Um in einer lebenden kationischen Polymerisation höhere Molekulargewichte zu erreichen, ist es nötig, eine gute Temperaturkontrolle über die Wärmeabfuhr in kontinuierlichen Polymerisationsverfahren zu erreichen. Entsprechend bieten sich Reaktoren mit hohen Wärmeübertragflächen bezogen auf das Reaktionsvolumen an. Dies können neben Rohrreaktoren auch Reaktoren mit Rechteckkanälen, Rührkesselreaktoren oder bestimmte Mikro- oder Milli-Reaktoren sein. Mikro- oder Milli-Reaktoren erlauben eine gute Temperaturkontrolle auch bei stark exothermen Reaktionen. Durch das größere Verhältnis von Oberfläche zu Reaktorvolumen wird beispielsweise eine sehr gute Wärmezufuhr bzw. -abfuhr ermöglicht, weshalb sich auch stark exotherme Reaktionen annähernd isotherm durchführen lassen. Darüber hinaus lassen sich insbesondere Milli-Reaktoren aufgrund ihrer Bauform gut in den industriellen Maßstab hochskalieren.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Polymerisation im kontinuierlichen Verfahren durchgeführt, welches mindestens die folgenden Schritte umfasst:

- (I) Kontinuierliches Eindosieren von Isobuten, Lösungsmittel, Initiator, und gewünschtenfalls weiteren Zusätzen in einen Mischer und Vermischen der Edukte in der Mischeinheit;
- (II) Start der kontinuierlichen Polymerisation durch kontinuierliches Eindosieren einer Lewis-Säure und Vermischen mit den Edukten bei Reaktionstemperatur;
- (III) Kontinuierliche Polymerisation, indem man das erhaltene Reaktionsgemisch durch mindestens eine auf Reaktionsbedingungen temperierte Reaktionszone hindurchleitet.

Folgende Apparaturen können vorzugsweise verwendet werden:

Die Polymerisation wird – insbesondere wenn sie kontinuierlich durchgeführt wird – bevorzugt unter Verwendung von Milli-Reaktoren durchgeführt. Milli-Reaktoren unterscheiden sich von herkömmlichen Apparaturen durch ihre charakteristische Dimension. Unter der charakteristi-

schen Dimension einer durchströmten Einrichtung, z.B. eines Mischers oder eines Reaktors, versteht man im Rahmen der vorliegenden Erfindung die kleinste, zur Strömungsrichtung senkrechte Ausdehnung. Die charakteristische Dimension von Milli-Reaktoren ist deutlich kleiner als die herkömmlicher Apparaturen. Sie kann insbesondere im Millimeterbereich liegen. Im Vergleich zu herkömmlichen Reaktoren zeigen daher Milli-Reaktoren in Bezug auf die ablaufenden Wärme- und Stofftransportvorgänge ein signifikant verschiedenes Verhalten. Durch das größere Verhältnis von Oberfläche zu Reaktorvolumen wird beispielsweise eine sehr gute Wärmezufuhr bzw. -abfuhr ermöglicht, weshalb sich auch stark endo-therme oder exotherme Reaktionen annähernd isotherm durchführen lassen. Im Vergleich zu Mikro-Reaktoren, deren charakteristische Dimensionen im Mikrometerbereich liegen, sind Milli-Reaktoren aufgrund der charakteristischen Dimensionen weniger Verstopfungsanfällig und weisen somit eine höhere Robustheit im Hinblick auf eine industrielle Anwendung auf.

Herkömmliche Reaktoren weisen eine charakteristische Dimension von >30 mm auf, Milli-Reaktoren hingegen von 30 mm oder kleiner. Die charakteristische Dimension eines Milli-Reaktors für die Polymerisation von Isobuten oder eines Isobuten-haltigen Monomergemisches beträgt in der Regel höchstens 30 mm, insbesondere 0,1 bis 30 mm oder vorzugsweise 0,3 bis 30 mm oder besonders bevorzugt 0,5 bis 30 mm; vorzugsweise höchstens 20 mm, z.B. 0,1 bis 20 mm oder vorzugsweise 0,3 bis 20 mm oder besonders bevorzugt 0,5 bis 20 mm; besonders bevorzugt höchstens 15 mm, z.B. 0,1 bis 15 mm oder vorzugsweise 0,3 bis 15 mm oder besonders bevorzugt 0,5 bis 15 mm; stärker bevorzugt höchstens 10 mm, z.B. 0,1 bis 10 mm oder vorzugsweise 0,3 bis 10 mm oder besonders bevorzugt 0,5 bis 10 mm; noch stärker bevorzugt höchstens 8 mm, z.B. 0,1 bis 8 mm oder vorzugsweise 0,3 bis 8 mm oder besonders bevorzugt 0,5 bis 8 mm; insbesondere höchstens 6 mm, z.B. 0,1 bis 6 mm oder vorzugsweise 0,3 bis 6 mm oder besonders bevorzugt 0,5 bis 6 mm; und speziell höchstens 4 mm, z.B. 0,1 bis 4 mm oder vorzugsweise 0,3 bis 4 mm oder besonders bevorzugt 0,5 bis 4 mm.

Erfindungsgemäß einzusetzende Milli-Reaktoren sind vorzugsweise ausgewählt unter temperierbaren Rohrreaktoren, Rohrbündelwärmetauschern, Plattenwärmetauschern und temperierbaren Rohrreaktoren mit Einbauten. Erfindungsgemäß einzusetzende Rohrreaktoren, Rohrbündelwärmetauscher und Plattenwärmetauscher weisen als charakteristische Dimensionen Rohr- bzw. Kapillardurchmesser im Bereich von vorzugsweise 0,1 mm bis 25 mm, besonders bevorzugt im Bereich von 0,5 mm bis 6 mm, stärker bevorzugt im Bereich von 0,7 bis 5 mm und insbesondere im Bereich von 0,8 mm bis 4 mm, und Schichthöhen bzw. Kanalbreiten im Bereich von vorzugsweise 0,2 mm bis 10 mm, besonders bevorzugt im Bereich von 0,2 mm bis 6 mm und insbesondere im Bereich von 0,2 mm bis 4 mm auf. Erfindungsgemäß einzusetzende Rohrreaktoren mit Einbauten weisen Rohrdurchmesser im Bereich von 5 mm bis 500 mm, bevorzugt im Bereich von 8 mm bis 200 mm und besonders bevorzugt im Bereich von 10 mm bis 100 mm auf. Alternativ können auch Plattenapparaten vergleichbare Flachkanäle mit eingelegten Mischstrukturen erfindungsgemäß zum Einsatz kommen. Sie weisen Höhen im Bereich von 1 mm bis 20 mm und Breiten im Bereich von 10 mm bis 1000 mm und insbesondere im Bereich von 10

mm bis 500 mm auf. Optional können die Rohrreaktoren Mischelemente enthalten, welche von Temperierkanälen durchzogen sind.

5 Die optimale charakteristische Dimension ergibt sich hierbei aus den Anforderungen an die zulässige Anisothermie der Reaktionsführung, den maximal zulässigen Druckverlust und die Verstopfungsanfälligkeit des Reaktors.

Besonders bevorzugte Milli-Reaktoren sind:

- 10 •Rohrreaktoren aus Kapillaren, Kapillarbündeln mit Rohrquerschnitten von 0,1 bis 25 mm, bevorzugt von 0,5 bis 6 mm, besonders bevorzugt von 0,7 bis 4 mm, mit oder ohne zusätzliche mischende Einbauten, wobei die Rohre bzw. Kapillaren von einem Temperiermedium umspült werden können;
- 15 •Rohrreaktoren, bei dem der Wärmeträger in den Kapillaren/Rohren geführt wird, und das zu temperierende Produkt um die Rohre geführt und durch Einbauten (Mischelemente) homogenisiert wird;
- 20 •Plattenreaktoren, die wie Plattenwärmetauscher mit isolierten parallelen Kanälen, Netzwerken von Kanälen oder Flächen, welche mit oder ohne strömungsbrechenden Einbauten (Pfosten) ausgerüstet sind, aufgebaut sind, wobei die Platten Produkt und Wärmeträger parallel oder in einer Schichtstruktur, welche abwechselnd Wärmeträger- und Produkt-Lagen aufweist, führen, so dass während der Reaktion die chemische und thermische Homogenität sichergestellt werden kann;
- 25 •Reaktoren mit "flachen" Kanalstrukturen, welche nur in der Höhe eine "Milli-Dimension" aufweisen und nahezu beliebig breit sein können, deren typische kammförmige Einbauten die Ausbildung eines Strömungsprofils verhindern und zu einer für die definierte Reaktionsführung und Verweilzeit wichtigen, engen Verweilzeitverteilung führen.

30 In einer bevorzugten Ausführung der Erfindung wird mindestens ein Reaktor eingesetzt, der weitgehend die Verweilzeitcharakteristik einer Pfropfenströmung aufweist. Liegt in einem Rohrreaktor eine Pfropfenströmung ("plug-flow") vor, so kann der Zustand des Reaktionsgemisches (z.B. Temperatur, Zusammensetzung etc.) in Strömungsrichtung variieren, für jeden einzelnen

35 Querschnitt senkrecht zur Fließrichtung hingegen ist der Zustand des Reaktionsgemisches gleich. Damit haben alle in das Rohr eintretenden Volumenelemente die gleiche Verweilzeit im Reaktor. Bildlich gesehen durchströmt die Flüssigkeit das Rohr, als handele es sich um eine Anreihung leicht durch das Rohr gleitender Pfropfen. Zusätzlich kann die Quervermischung durch den intensivierten Stofftransport senkrecht zur Strömungsrichtung den Konzentrations-

40 gradienten senkrecht zur Strömungsrichtung ausgleichen.

Trotz der meist laminaren Durchströmung von Apparaturen mit Mikrostrukturen lässt sich also Rückvermischung vermeiden und eine enge Verweilzeitverteilung ähnlich wie bei einem idealen Strömungsrohr erreichen.

- 5 Die Bodensteinzahl Bo ist eine dimensionslose Kennzahl und beschreibt das Verhältnis des Konvektionsstromes zum Dispersionsstrom (z.B. M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken, Chemische Reaktionstechnik, Lehrbuch der Technischen Chemie, Band 1, 2. Auflage, S. 332 ff), sie charakterisiert also die Rückvermischung innerhalb eines Systems:

$$10 \quad Bo = \frac{uL}{D_{ax}}$$

wobei u für die Strömungsgeschwindigkeit [ms^{-1}], L für die Länge des Reaktors [m] und D_{ax} für den axialen Dispersionskoeffizienten [m^2h^{-1}] stehen.

- 15 Eine Bodensteinzahl von Null entspricht der vollständigen Rückvermischung in einem idealen kontinuierlichen Rührkessel. Eine unendlich große Bodensteinzahl hingegen bedeutet absolut keine Rückvermischung, wie bei der kontinuierlichen Durchströmung eines idealen Strömungsrohres.
- 20 In Kapillarreaktoren kann das gewünschte Rückvermischungsverhalten durch Einstellung des Verhältnisses von Länge zu Durchmesser in Abhängigkeit von den Stoffparametern und dem Strömungszustand eingestellt werden. Die zu Grunde liegenden Berechnungsvorschriften sind dem Fachmann bekannt (z.B. M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken: Chemische Reaktionstechnik, Lehrbuch der Technischen Chemie, Band 1, 2. Auflage, S. 339 ff). Soll ein möglichst rückvermischungsarmes Verhalten realisiert werden, so wird die oben definierte Bodensteinzahl bevorzugt größer 10, besonders bevorzugt größer 20 und insbesondere größer 50 gewählt. Für
- 25 eine Bodensteinzahl von größer 100 besitzt der Kapillarreaktor dann weitgehend einen Pfropfenströmungscharakter.
- 30 Als Materialien für die erfindungsgemäß einzusetzenden Mischer und Reaktoren haben sich im Bereich niedriger Temperaturen austenitische Edelstähle, wie 1.4541 bzw. 1.4571, allgemein als V4A bzw. als V2A bekannt, sowie Edelstähle der US-Typen SS316 und SS317Ti, als vorteilhaft erwiesen. Bei höheren Temperaturen und unter korrosiven Bedingungen sind Polyetherketone ebenfalls geeignet. Es können aber auch korrosionsresistentere Hastelloy®-Typen, Glas
- 35 oder Keramik als Materialien und/oder entsprechende Beschichtungen, wie beispielsweise TiN₃, Ni-PTFE, Ni-PFA oder dergleichen, für die erfindungsgemäß einzusetzenden Reaktoren verwendet werden.

- 40 Die Reaktoren sind so konstruiert, dass die Wärmeübertrageflächen in sehr gutem Kontakt mit einem Temperiermedium steht, so dass ein sehr guter Wärmeübergang zwischen der Reakti-

onsmischung in der Reaktionszone sowie dem Temperiermedium möglich ist und eine weitgehend isotherme Reaktionsführung möglich wird.

5 Das Temperiermedium sollte eine ausreichend hohe Wärmekapazität aufweisen, intensiv umgewälzt werden und mit einer Thermostatisiereinheit ausreichender Leistung versehen sein. Der Wärmeübergang zwischen der Reaktionszone und dem Temperiermedium sollte möglichst gut sein, um eine möglichst homogene Temperaturverteilung in der Reaktionszone zu gewährleisten.

10 Hierzu sollte – je nach Exothermie und charakteristischer Reaktionszeit der Polymerisationsreaktion – das Verhältnis von Wärmeaustauschfläche zu Reaktionsvolumen in der Regel zwischen ca. 50 und ca. 5000 m²/m³, bevorzugt zwischen ca. 100 und ca. 3000 m²/m³, besonders bevorzugt zwischen ca. 150 und ca. 2000 m²/m³ und insbesondere zwischen ca. 200 und ca. 1300 m²/m³ gewählt werden. Typischerweise liegen die Werte für Reaktoren mit Produktionskapazitäten von ca. 5000 Tonnen pro Jahr im Bereich von ca. 200 m²/m³, für Reaktoren mit Produktionskapazitäten von ca. 500 Tonnen pro Jahr im Bereich von ca. 500 m²/m³ und für Reaktoren im Labormaßstab bei ca. 600 bis 1300 m²/m³.

20 Weiterhin sollte der Wärmeübergangskoeffizient auf der Seite des Reaktionsmediums in der Regel mehr als 50 W/m²K, bevorzugt mehr als 100 W/m²K, besonders bevorzugt mehr als 200 W/m²K und insbesondere mehr als 400 W/m²K betragen.

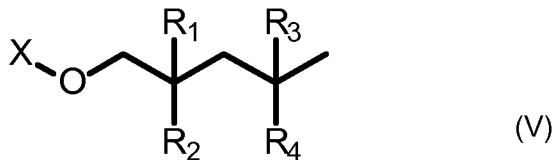
25 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten bifunktionellen Polyisobutene weisen eine enge Molekulargewichtsverteilung auf. Der Polydispersitätsindex $PDI = M_w/M_n$ liegt dabei meist unter 2,0, vorzugsweise unterhalb von 1,60, besonders bevorzugt unterhalb von 1,40 und insbesondere unterhalb von 1,35.

30 Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von bifunktionellen Polyisobutenen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 200 bis 100000, besonders bevorzugt von 400 bis 50000 und insbesondere von 500 bis 15000 eingesetzt.

Die erfindungsgemäß hergestellten bifunktionellen Polyisobutene sind an einem Kettenende (Kettenanfang) durch Alkoholfunktion XO- des Initiators der Formel I terminiert. Bei der entgegengesetzten (distalen) Endgruppe handelt es sich vorzugsweise um eine Gruppe -CH₂-C(CH₃)₂-Halogen, besonders bevorzugt um -CH₂-C(CH₃)₂-Cl. Alternativ handelt es sich bei der entgegengesetzten Gruppe vorzugsweise um eine ethylenisch ungesättigte Gruppe, die wie oben beschrieben thermisch oder durch Umsetzung des Halogen-substituierten Kettenendes mit einer geeigneten Base oder durch Umsetzung der bei der Polymerisation gebildeten lebenden Polyisobutenketten mit einer Trialkylallylsilanverbindung, mit 1,1-Diphenylethylen oder einem konjugierten Dien erhältlich ist. Außerdem sind mit dem erfindungsgemäßen Verfahren durch Kopplung der lebenden Polyisobutenketten auch Polyisobutene erhältlich, die an allen Kettenenden durch Funktionen -OX terminiert sind.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Polyisobuten, das an wenigstens einem Molekülende durch eine Gruppe der Formel V terminiert ist,

5



10

worin X, R₁, R₂, R₃ und R₄ wie vorstehend definiert sind,

oder ein Funktionalisierungsprodukt davon, das durch

- 15 i) Hydrosilylierung,
 ii) Hydrosulforierung,
 iii) elektrophile Substitution an Aromaten,
 iv) Epoxidierung und gewünschtenfalls Umsetzung mit Nucleophilen,
 v) Hydroborierung und gewünschtenfalls oxidative Spaltung,
 20 vi) Umsetzung mit einem Enophil in einer En-Reaktion,
 vii) Addition von Halogenen oder Halogenwasserstoffen oder
 viii) Hydroformylierung

einer Gruppe der Formel V erhältlich ist.

25

Die genannten Funktionalisierungen können wie folgt erfolgen:

i) Hydrosilylierung

30 Zur Funktionalisierung kann ein gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Polyisobuten einer Umsetzung mit einem Silan in Gegenwart eines Silylierungskatalysators unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Silylgruppen funktionalisierten Polyisobutens unterworfen werden.

35 Geeignete Hydrosilylierungskatalysatoren sind z.B. Übergangsmetallkatalysatoren, wobei das Übergangsmetall vorzugsweise ausgewählt ist unter Pt, Pd, Rh, Ru und Ir. Zu den geeigneten Platinkatalysatoren zählt beispielsweise Platin in feinverteilter Form ("Platinmohr"), Platinchlorid und Platinkomplexe wie Hexachloroplatinsäure oder Divinylidisiloxan-Platin-Komplexe, z.B. Tetramethyldivinylidisiloxan-Platin-Komplexe. Geeignete Rhodiumkatalysatoren sind beispielsweise
 40 (RhCl(P(C₆H₅)₃)₃) und RhCl₃. Geeignet sind weiterhin RuCl₃ und IrCl₃. Geeignete Katalysatoren sind weiterhin Lewis-Säuren wie AlCl₃ oder TiCl₄ sowie Peroxide. Dabei kann es von Vorteil sein, Kombinationen oder Gemische der zuvor genannten Katalysatoren einzusetzen.

Geeignete Silane sind z.B. halogenierte Silane, wie Trichlorsilan, Methylchlorosilan, Dimethylchlorosilan und Trimethylsilyloxydichlorsilan; Alkoxysilane, wie Methylmethoxysilan, Phenylmethoxysilan, 1,3,3,5,5,7,7-Heptamethyl-1,1-dimethoxytetrasiloxan und Trialkoxysilane, z. B. Trimethoxysilan und Triethoxysilan, sowie Acyloxysilane. Bevorzugt verwendet man Trialkoxysilane.

Die Reaktionstemperatur bei der Silylierung liegt vorzugsweise in einem Bereich von 0 bis 140°C, besonders bevorzugt 40 bis 120°C. Die Reaktion wird üblicherweise unter Normaldruck durchgeführt, kann jedoch auch bei erhöhten Drücken, wie z.B. im Bereich von etwa 1,5 bis 20 bar, oder verringerten Drücken, wie z.B. 200 bis 600 mbar, erfolgen.

Die Reaktion kann ohne Lösungsmittel oder in Gegenwart eines geeigneten Lösungsmittels erfolgen. Als Lösungsmittel bevorzugt sind beispielsweise Toluol, Tetrahydrofuran und Chloroform.

ii) Hydrosulfurierung

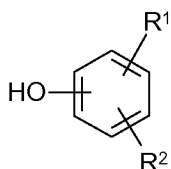
Zur Funktionalisierung kann ein gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Polyisobuten einer Umsetzung mit Schwefelwasserstoff oder einem Thiol, wie Alkyl- oder Arylthiole, Hydroxymercaptane, Aminomercaptane, Thiocarbonsäuren oder Silanthiole, unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Thiogruppen funktionalisierten Polyisobutens unterzogen werden. Geeignete Hydro-Alkylthio-Additionen sind in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S. 766-767 beschrieben, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird. Die Umsetzung kann in der Regel sowohl in Abwesenheit als auch in Anwesenheit von Initiatoren sowie in Anwesenheit von elektromagnetischer Strahlung erfolgen. Bei der Addition von Schwefelwasserstoff werden mit Thiolgruppen funktionalisierte Polyisobutene erhalten. Die Addition von Schwefelwasserstoff erfolgt bevorzugt bei Temperaturen unterhalb von 100°C und einem Druck von 1 bis 50 bar, besonders bevorzugt von etwa 10 bar. Außerdem erfolgt die Addition vorzugsweise in Gegenwart eines Kationenaustauscherharzes, wie Amberlyst 15. Bei der Umsetzung mit Thiolen in Abwesenheit von Initiatoren werden in der Regel die Markovnikov-Additionsprodukte an die Doppelbindung erhalten. Geeignete Initiatoren der Hydro-Alkylthio-Addition sind beispielsweise Protonen- und Lewis-Säuren, wie konzentrierte Schwefelsäure oder $AlCl_3$, und saure Kationenaustauscher, wie Amberlyst 15. Geeignete Initiatoren sind weiterhin solche, die zur Ausbildung von freien Radikalen befähigt sind, wie Peroxide oder Azoverbindungen. Bei der Hydro-Alkylthio-Addition in Gegenwart dieser Initiatoren werden in der Regel die Anti-Markovnikov-Additionsprodukte erhalten. Die Reaktion kann weiterhin in Gegenwart von elektromagnetischer Strahlung einer Wellenlänge von 400 bis 10 nm, bevorzugt 200 bis 300 nm, erfolgen.

iii) Elektrophile Substitution an Aromaten

Zur Derivatisierung kann ein gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Polyisobuten mit einer Verbindung, die wenigstens eine aromatische oder heteroaromatische Gruppe aufweist, in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators umgesetzt werden. Geeignete aromatische und heteroaromatische Verbindungen, Katalysatoren und Reaktionsbedingungen dieser sogenannten Friedel-Crafts-Alkylierung sind beispielsweise in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S. 534-539 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird.

Vorzugsweise wird zur Alkylierung eine aktivierte aromatische Verbindung eingesetzt. Geeignete aromatische Verbindungen sind beispielsweise Alkylaromaten, Alkoxyaromaten, Hydroxyaromaten oder aktivierte Heteroaromaten, wie Thiophene oder Furane.

Die zur Alkylierung eingesetzte aromatische Hydroxyverbindung ist vorzugsweise ausgewählt unter phenolischen Verbindungen mit 1, 2 oder 3 OH-Gruppen, die gegebenenfalls wenigstens einen weiteren Substituenten aufweisen können. Bevorzugte weitere Substituenten sind C₁-C₈-Alkylgruppen und insbesondere Methyl und Ethyl. Bevorzugt sind insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel,



worin R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff, OH oder CH₃ stehen. Besonders bevorzugt sind Phenol, die Kresol-Isomere, Katechol, Resorcinol, Pyrogallol, Fluoroglucinol und die Xylenol-Isomere. Insbesondere werden Phenol, o-Kresol und p-Kresol eingesetzt. Gewünschtenfalls können auch Gemische der zuvor genannten Verbindungen zur Alkylierung eingesetzt werden. Geeignet sind auch Polyaromaten, wie Polystyrol, Polyphenylenoxid oder Polyphenylensulfid, oder Copolymere von Aromaten beispielsweise mit Butadien, Isopren, (Meth)Acrylsäurederivaten, Ethylen oder Propylen.

Der Katalysator ist vorzugsweise ausgewählt unter Lewis-sauren Alkylierungskatalysatoren, worunter im Rahmen der vorliegenden Anmeldung sowohl einzelne Akzeptor-atome als auch Akzeptor-Ligand-Komplexe, Moleküle, etc. verstanden werden, sofern diese insgesamt (nach außen) Lewis-saure (Elektronenakzeptor-)Eigenschaften aufweisen. Dazu zählen beispielsweise AlCl₃, AlBr₃, BF₃, BF₃·2 C₆H₅OH, BF₃[O(C₂H₅)₂]₂, TiCl₄, SnCl₄, AlC₂H₅Cl₂, FeCl₃, SbCl₅ und SbF₅. Diese Alkylierungskatalysatoren können gemeinsam mit einem Cokatalysator, beispielsweise einem Ether, eingesetzt werden. Geeignete Ether sind Di-(C₁-C₈-)alkylether, wie Dimethylether, Diethylether, Di-n-propylether, sowie Tetrahydrofuran, Di-(C₅-C₈-)cycloalkylether, wie Dicyclohexylether, und Ether mit mindestens einem aromatischen Kohlenwasserstoffrest, wie Anisol. Wird zur Friedel-Crafts-Alkylierung ein Katalysator-Cokatalysator-Komplex eingesetzt, so liegt das Molmengenverhältnis von Katalysator zu Cokatalysator vorzugsweise in einem Bereich von 1:10 bis 10:1. Die Reaktion kann auch mit Protonensäuren wie Schwefelsäure, Phos-

phorsäure oder Trifluormethansulfonsäure katalysiert werden. Organische Protonensäuren können auch in polymer gebundener Form vorliegen, beispielsweise als Ionenaustauscherharz. Geeignet sind auch Zeolithe sowie anorganische Polysäuren.

- 5 Die Alkylierung kann lösungsmittelfrei oder in einem Lösungsmittel durchgeführt werden. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise n-Alkane und deren Gemische und Alkylaromaten, wie Toluol, Ethylbenzol und Xylol sowie halogenierte Abkömmlinge davon.

- 10 Die Alkylierung wird bevorzugt bei Temperaturen zwischen -10°C und +100°C durchgeführt. Die Reaktion wird üblicherweise bei Atmosphärendruck durchgeführt, kann aber auch bei höheren oder geringeren Drücken durchgeführt werden.

- 15 Durch geeignete Wahl der Molmengenverhältnisse von aromatischer oder heteroaromatischer Verbindung zu Polyisobuten und des Katalysators kann der erzielte Anteil an alkylierten Produkten und deren Alkylierungsgrad eingestellt werden. Im Wesentlichen monoalkylierte Polyisobutenylphenole werden im Allgemeinen mit einem Überschuss an Phenol oder in Gegenwart eines Lewis-sauren Alkylierungskatalysators erhalten, wenn zusätzlich ein Ether als Cokatalysator eingesetzt wird.

- 20 Zur weiteren Funktionalisierung kann man das erhaltene Polyisobutenylphenol einer Umsetzung im Sinne einer Mannichreaktion mit wenigstens einem Aldehyd, beispielsweise Formaldehyd, und wenigstens einem Amin, das wenigstens eine primäre oder sekundäre Aminfunktion aufweist, unterziehen, wobei man eine mit Polyisobuten alkylierte und zusätzlich wenigstens teilweise aminoalkylierte Verbindung erhält. Es können auch Reaktions- und/oder Kondensationsprodukte von Aldehyd und/oder Amin eingesetzt werden. Die Herstellung solcher Verbindungen sind in WO 01/25 293 und WO 01/25 294 beschrieben, auf die hiermit im vollen Umfang Bezug genommen wird.

iv) Epoxidierung

- 30 Zur Funktionalisierung kann ein gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Polyisobuten mit wenigstens einer Peroxidverbindung unter Erhalt eines wenigstens teilweise epoxidierten Polyisobutens umgesetzt werden. Geeignete Verfahren zur Epoxidierung sind in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S. 826-829 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird. Vorzugsweise wird als Peroxidverbindung wenigstens eine Persäure, wie m-Chlorperbenzoesäure, Perameisensäure, Peressigsäure, Trifluorperessigsäure, Perbenzoesäure und 3,5-Dinitroperbenzoesäure eingesetzt. Die Herstellung der Persäuren kann in situ aus den entsprechenden Säuren und H₂O₂ gegebenenfalls in Gegenwart von Mineralsäuren erfolgen. Weitere geeignete Epoxidierungsreagenzien sind beispielsweise alkalisches Wasserstoffperoxid, molekularer Sauerstoff und Alkylperoxide, wie tert.-Butylhydroperoxid. Geeignete Lösungsmittel für die Epoxidierung sind beispielsweise übliche, nicht polare Lösungsmittel. Besonders geeignete Lösungsmittel sind Kohlenwasserstoffe wie

Toluol, Xylol, Hexan oder Heptan. Das gebildete Epoxid kann anschließend ringöffnend mit Wasser, Säuren, Alkoholen, Thiolen oder primären oder sekundären Aminen umgesetzt werden, wobei man u.a. Diole, Glykolether, Glykolphioether und Amine erhält.

5 v) Hydroborierung

Zur Funktionalisierung kann man ein gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Polyisobuten einer Umsetzung mit einem (gegebenenfalls in situ erzeugten) Boran unterziehen, wobei ein wenigstens teilweise hydroxyliertes Polyisobuten erhalten wird. Geeignete Verfahren zur Hydroborierung sind in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S. 783-789 beschrieben, worauf hiermit Bezug genommen wird. Geeignete Hydroborierungsreagenzien sind beispielsweise Diboran, das in der Regel in situ durch Umsetzung von Natriumborhydrid mit BF_3 -Etherat erzeugt wird, Diisamylboran (Bis-[3-methylbut-2-yl]boran), 1,1,2-Trimethyl-propylboran, 9-Borbornon, Diisocamphenylboran, die durch Hydroborierung der entsprechenden Alkene mit Diboran erhältlich sind, Chlorboran-Dimethylsulfid, Alkyldichlorborane oder $\text{H}_3\text{B-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Üblicherweise führt man die Hydroborierung in einem Lösungsmittel durch. Geeignete Lösungsmittel für die Hydroborierung sind beispielsweise acyclische Ether wie Diethylether, Methyl-tert.-butylether, Dimethoxyethan, Diethylenglykoldimethylether, Triethylenglykoldimethylether, cyclische Ether wie Tetrahydrofuran oder Dioxan sowie Kohlenwasserstoffe wie Hexan oder Toluol oder Gemische davon. Die Reaktionstemperatur wird in der Regel von der Reaktivität des Hydroborierungsmittels bestimmt und liegt normalerweise zwischen dem Schmelz- und Siedepunkt des Reaktionsgemisches, vorzugsweise im Bereich von 0°C bis 60°C .

Üblicherweise setzt man das Hydroborierungsmittel im Überschuss bezogen auf das Alken ein. Das Boratom addiert sich vorzugsweise an das weniger substituierte und somit sterisch weniger gehinderte Kohlenstoffatom.

Üblicherweise werden die gebildeten Alkylborane nicht isoliert, sondern durch nachfolgende Umsetzung direkt in die Wertprodukte überführt. Eine sehr bedeutsame Umsetzung der Alkylborane ist die Reaktion mit alkalischen Wasserstoffperoxid unter Erhalt eines Alkohols, der vorzugsweise formal der Anti-Markovnikov-Hydratisierung des Alkens entspricht. Des Weiteren können die erhaltenen Alkylborane einer Umsetzung mit Brom in Gegenwart von Hydroxid-Ionen unter Erhalt des Bromids unterzogen werden.

vi) En-Reaktion

Zur Funktionalisierung kann ein gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Polyisobuten mit wenigstens einem Alken, das eine elektrophil-substituierte Doppelbindung aufweist, in einer En-Reaktion umgesetzt werden (siehe z.B. DE-A 4 319 672 oder H. Mach und P. Rath in Lubrication Science V (1999), S. 175-185, worauf vollinhaltlich Bezug genommen wird).

Bei der En-Reaktion wird ein als En bezeichnetes Alken mit einem Allyl-ständigen Wasserstoffatom mit einem elektrophilen Alken, dem sogenannten Enophil, in einer pericyclischen Reaktion, umfassend eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsknüpfung, eine Doppelbindungsverschiebung und einen Wasserstofftransfer umgesetzt. Vorliegend reagiert das Polyisobuten als En.

5 Geeignete Enophile sind Verbindungen, wie sie auch als Dienophile in der Diels-Alder-Reaktion eingesetzt werden. Bevorzugt wird als Enophil Maleinsäureanhydrid eingesetzt. Dabei resultieren wenigstens teilweise mit Bernsteinsäureanhydridgruppen (Succinanhydridgruppen) funktionalisierte Polyisobutene.

10 Die En-Reaktion kann gegebenenfalls in Gegenwart einer Lewis-Säure als Katalysator durchgeführt werden. Geeignet sind beispielsweise Aluminiumchlorid und Ethylaluminiumchlorid.

Zur weiteren Funktionalisierung kann man beispielsweise ein mit Bernsteinsäureanhydridgruppen derivatisiertes Polyisobuten einer Folgereaktion unterziehen, die ausgewählt ist

15 unter:

a) Umsetzung mit wenigstens einem Amin unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Succinimidgruppen und/oder Succinamidgruppen funktionalisierten Polyisobutens,

20 b) Umsetzung mit wenigstens einem Alkohol unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Succinestergruppen funktionalisierten Polyisobutens, und

c) Umsetzung mit wenigstens einem Thiol unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Succinthioestergruppen funktionalisierten Polyisobutens.

25

vii) Addition von Halogen oder Halogenwasserstoffen

Zur Funktionalisierung kann ein gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Polyisobuten einer Umsetzung mit Halogenwasserstoff oder einem Halogen unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Halogengruppen funktionalisierten Polyisobutens unterzogen werden.

30 Geeignete Reaktionsbedingungen der Hydro-Halo-Addition werden in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S. 758-759 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird. Zur Addition von Halogenwasserstoff eignen sich prinzipiell HF, HCl, HBr und HI. Die Addition von HI, HBr und HF kann in der Regel bei Raumtemperatur erfolgen, wohingegen zur Addition von HCl in der Regel erhöhte Temperaturen eingesetzt werden.

35

Die Addition von Halogenwasserstoffen kann prinzipiell in Abwesenheit oder in Anwesenheit von Initiatoren oder von elektromagnetischer Strahlung erfolgen. Bei der Addition in Abwesenheit von Initiatoren, speziell von Peroxiden, werden in der Regel die Markovnikov-

40 Additionsprodukte erhalten. Unter Zusatz von Peroxiden führt die Addition von HBr in der Regel zu Anti-Markovnikov-Produkten.

- Die Halogenierung von Doppelbindungen wird in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S. 812-814 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird. Zur Addition von Cl, Br und I können die freien Halogene eingesetzt werden. Zum Erhalt von gemischt-halogenierten Verbindungen ist der Einsatz von Interhalogen-Verbindungen bekannt. Zur Addition von Fluor werden in der Regel fluorhaltige Verbindungen, wie CoF_3 , XeF_2 und Mischungen von PbO_2 und SF_4 eingesetzt. Brom addiert in der Regel bei Raumtemperatur in guten Ausbeuten an Doppelbindungen. Zur Addition von Chlor können neben dem freien Halogen auch chlorhaltige Reagenzien, wie SO_2Cl_2 , PCl_5 etc. eingesetzt werden.
- 5
- 10 Wird zur Halogenierung Chlor oder Brom in Gegenwart von elektromagnetischer Strahlung eingesetzt, so erhält man im Wesentlichen die Produkte der radikalischen Substitution an der Polymerkette und nicht oder nur in untergeordnetem Maß Additionsprodukte an die endständige Doppelbindung.
- 15 Bevorzugte Funktionalisierungsprodukte sind die Bisepoxide, Dithiole, Diole (Antimarkovnikov-Produkte wie sie z.B. aus der Hydroborierung erhältlich sind und Markovnikov-Produkte, wie sie z.B. aus der Epoxidierung und anschließende Umsetzung des Epoxids mit Wasser und gegebenenfalls einer Säure erhältlich sind) und Bis(trialkoxysilane).
- 20 Bestimmte durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältliche Polyisobutene, die an einem Kettenende durch eine Gruppe der Formel V terminiert sind und am entgegengesetzten Kettenende eine davon verschiedene, zuvor beschriebene, terminierende Gruppe aufweisen, können aufgrund der unterschiedlichen Reaktivitäten der terminierenden Gruppen unterschiedlich funktionalisiert werden. Dies ist insbesondere für die Verwendung des Polyisobutens in Kraft- und
- 25 Schmierstoffen von Vorteil, da hier hydrophile und hydrophobe Eigenschaften zusammentreffen müssen. Weiterhin ist die einfache Zugänglichkeit der Verbindung der Formel (I) von Vorteil. Damit der Verbindung der Formel (I) nur eine einseitig wachsende Kette initiiert wird, verringert sich die benötigte Menge an Lewis-Säure und Terminierungsreagenz im Vergleich zu polyfunktionellen Initiatoren. Außerdem unterliegt die aus dem Initiator stammende terminierende Gruppe nicht den eingangs genannten Nebenreaktionen, die bei Verwendung von polyfunktionellen aromatischen Initiatoren des Standes der Technik auftreten.
- 30
- viii) Hydroformylierung
- 35 Bezüglich der Hydroformylierung oder Oxosynthese wird auf die Onlineausgabe von 2012 der Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry verwiesen (Online ISBN: 9783527306732). Dort findet sich in den Kapiteln „Oxo Synthesis“ (Verfasser H. Bahrmann und H. Bach; DOI: 10.1002/14356007.a18_321) sowie „Carbonylation“ (Verfasser W. Bertleff, M. Roeper, X. Sava; DOI: 10.1002/14356007.a05_217.pub2) eine Beschreibung der Reaktion. Darauf und auf
- 40 die dort zitierte Literatur wird hier ausdrücklich Bezug genommen.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen.

Beispiele

5 Beispiel 1: Herstellung von 2,2,4,4-Tetramethyltetrahydrofuran (TMTHF)

In einem 500ml- Vierhalskolben, der mit Tropftrichter und Destillationsbrücke mit Vorlage ausgestattet war, wurden 150g Silicagel vorgelegt. Dazu gab man eine Lösung, die durch Zugabe von 12 g konz. H_2SO_4 und 2,4 g NaOH zu 150 ml Wasser hergestellt worden war. Unter N_2 -
10 Strom wurde das Wasser bis zu einer Badtemperatur von $170^\circ C$ abdestilliert. Dann ließ man über 4 h 360g aufgeschmolzenes 2,2,4-Trimethylpentan-diol-(1,3) zutropfen, wobei die Badtemperatur auf $190^\circ C$ erhöht wurde. Es destillierte rohes TMTHF über, welches in der Vorlage über $NaHCO_3$ -Lösung aufgefangen wurde. Im Scheidetrichter wurde die wässrige Phase abgetrennt und die organische Phase wurde dreimal mit Wasser gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet.
15

Die organische Phase wurde destilliert und es wurden 266 g einer Fraktion vom Siedebereich $118^\circ C$ - $138^\circ C$ aufgefangen. Diese bestand nach NMR zu 81% aus TMTHF:

1H -FT-NMR (500 MHz, 16 Scans, CD_2Cl_2):

20 1,22 ppm, 6H, S; 1,38 ppm, 6H, S; 1,73 ppm, 2H, S; 3,60 ppm, 2H, S.

Beispiel 2: Herstellung von 4-Chlor,2,2,4-trimethylpentylacetat

25 In einem 1000 ml-Vierhalskolben, der mit Tropftrichter, Thermometer und Rührer ausgestattet war, wurden 266 g TMTHF aus Beispiel 1 (81%) vorgelegt und 2 g Zinkpulver zugesetzt. Unter Eisbadkühlung tropfte man im Bereich von $15^\circ C$ - $25^\circ C$ 138,5 g Acetylchlorid zu und rührte 45 min bei $45^\circ C$ nach. Bei Raumtemperatur wurde dreimal mit $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen, mit CH_2Cl_2 verdünnt und mit Wasser gewaschen. Es wurde mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und am
30 Rotationsverdampfer bei $50^\circ C$ und 200 mbar das Lösungsmittel abgezogen. 305 g einer leicht beweglichen Flüssigkeit, die nach NMR zu 75% aus 4-Chlor,2,2,4-trimethylpentylacetat bestand (daneben TMTHF und 2,2,4-Trimethylpenten(-4)ylacetat).

1H -FT-NMR (500 MHz, 16 Scans, CD_2Cl_2):

35 1,09 ppm, 6H, S; 1,66 ppm, 6H, S; 1,93 ppm, 2H, S; 2,08 ppm, 3H, S; 3,90 ppm, 2H, S.

Beispiel 3: Polymerisation von Isobuten mit 4-Chlor,2,2,4-trimethylpentylacetat

40 In einem 2 l-Vierhalskolben wurden 1000 ml trockenes n-Chlorbutan und 134g Isobuten bei $-10^\circ C$ vorgelegt. Dann setzte man 81 g 4-Chlor,2,2,4-trimethylpentylacetat aus Beispiel 2 (75%) und 3 g Pyridin zu und startete die Polymerisation mit 40 ml $TiCl_4$. Mittels Kühlbad hielt man

über 60 min eine Temperatur von -10°C . Dann wurden 500ml Hexan zugesetzt und mit 300ml Isopropanol abgebrochen. Die Hexan/Polyisobuten-phase wurde abgetrennt, dreimal mit Wasser gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer bei 120°C und 50 mbar abgezogen. Man erhielt 160 g eines klaren, hellen Öls.

5

GPC: $M_n = 1200$; $M_w = 1900$

^1H -FT-NMR (500 MHz, 16 Scans, CD_2Cl_2):

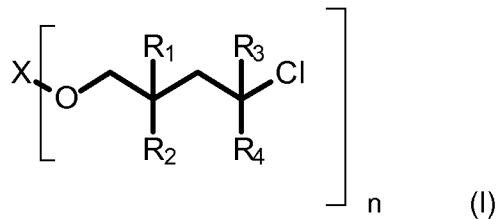
3,79 ppm ($\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-}$); 2,03 ppm ($\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-}$); 1,52 ppm ($\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-}$); 1,43 ppm ($-\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-}$); 1,12 ppm ($-\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-}$);

10

Aus GPC und NMR ergibt sich eine Funktionalität von 70%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von bifunktionellen Polyisobutenen, bei dem man Isobuten oder ein Isobuten-haltiges Monomergemisch in Gegenwart einer Lewis-Säure und einer Verbindung der Formel I



worin

X für einen Acylrest der Formel $\text{R}_5\text{CO}-$ oder den Rest einer organischen oder anorganischen Säuregruppe steht, die mit ihrem Zentralatom Z, welches aus S, P, N und B ausgewählt ist und mindestens ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom trägt, an das Sauerstoffatom der Verbindung (I) kovalent gebunden ist und deren möglicherweise vorhandene Hydroxyfunktionen in veresterter Form vorliegen,

R_1 bis R_4 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest stehen, der 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweist, und

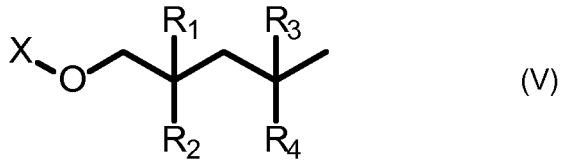
R_5 die gleichen Bedeutungen wie R_1 bis R_4 aufweist und zusätzlich im Fall von $n = 2$ bis 4 an $(n-1)$ -Stelle(n) weiter mit einer oder mehreren weiteren Acyl-gruppierungen substituiert sein kann,

polymerisiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Lewis-Säure ausgewählt ist unter Titan-tetrachlorid, Bortrichlorid, Zinntetrachlorid, Aluminiumtrichlorid, Dialkylaluminiumchloriden, Alkylaluminiumdichloriden, Vanadiumpentachlorid, Eisentrichlorid und Bortrifluorid.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Polymerisation in Gegenwart eines Elektronendonors erfolgt, welcher ausgewählt ist unter Pyridinen, Amiden, Lactamen, Ethern, Aminen, Estern, Thioethern, Sulfoxiden, Nitrilen, Phosphinen und nicht polymerisierbaren, aprotischen siliziumorganischen Verbindungen, die wenigstens einen über Sauerstoff gebundenen organischen Rest aufweisen.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das bei der Polymerisation von Isobuten oder des Isobuten-haltigen Monomergemisches gebildete lebende Polyisobuten mit einem Kopplungsmittel umgesetzt wird, wodurch zwei oder mehrere Polymerketten

ten über ihre distalen Enden zu einem Molekül verbunden werden.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei das Kopplungsmittel ausgewählt ist unter
- 5 (i) Verbindungen, die wenigstens zwei 5-gliedrige Heterocyclen mit einem unter Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff ausgewählten Heteroatom aufweisen,
- 10 (ii) Verbindungen mit wenigstens zwei allylständigen Trialkylsilylgruppen, und
- (iii) Verbindungen mit wenigstens zwei konjugiert zu jeweils zwei aromatischen Ringen angeordneten Vinylidengruppen.
- 15 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation im kontinuierlichen Verfahren durchgeführt wird, welches mindestens die folgenden Schritte umfasst:
- 20 (I) Kontinuierliches Eindosieren von Isobuten, Lösungsmittel, Initiator, und gewünschtenfalls weiteren Zusätzen in einen Mischer und Vermischen der Edukte in der Mischeinheit;
- (II) Start der kontinuierlichen Polymerisation durch kontinuierliches Eindosieren einer Lewis-Säure und Vermischen mit den Edukten bei Reaktionstemperatur;
- 25 (III) Kontinuierliche Polymerisation, indem man das erhaltene Reaktionsgemisch durch mindestens eine auf Reaktionsbedingungen temperierte Reaktionszone hindurchleitet.
- 30 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation in Milli-Reaktoren mit einer charakteristischen Dimension von 0,1 bis 30 mm durchführt.
8. Polyisobuten, an wenigstens einem Molekülende terminiert durch eine Gruppe der Formel V
- 35



worin X, R₁, R₂, R₃ und R₄ wie vorstehend definiert sind,

oder ein Funktionalisierungsprodukt davon, erhältlich durch

10

- i) Hydrosilylierung,
- ii) Hydrosulfurierung,
- iii) elektrophile Substitution an Aromaten,
- iv) Epoxidierung und gegebenenfalls Umsetzung mit Nucleophilen,
- 15 v) Hydroborierung und gegebenenfalls oxidative Spaltung,
- vi) Umsetzung mit einem Enophil in einer En-Reaktion,
- vii) Addition von Halogenen oder Halogenwasserstoffen oder
- viii) Hydroformylierung

20 einer Gruppe der Formel V.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/070825

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08F110/10 C08F4/005
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2011/306738 A1 (STOKES CASEY D [US] ET AL) 15 December 2011 (2011-12-15) example 7	1-8
X	----- IVAN; KENNEDY; CHANG: "New Telechelic Polymers and Sequential Copolymers by Polyfunctional Initiator-Transfer Agents (Inifers).VII. Synthesis and Characterization of a, o-Di (hydroxy) polyisobutylene", J.POLYM.CHEM. CHEM. ED., vol. 18, no. 11, November 1980 (1980-11), pages 3177-3191, XP002716514, cited in the application the whole document -----	8

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search 18 November 2013	Date of mailing of the international search report 10/12/2013
---	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Balmer, J
--	-------------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/070825

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 2011306738	A1	15-12-2011	CA 2801545 A1	15-12-2011
			CN 102884089 A	16-01-2013
			EP 2580252 A2	17-04-2013
			JP 2013528246 A	08-07-2013
			SG 185608 A1	28-12-2012
			US 2011306738 A1	15-12-2011
			US 2013267669 A1	10-10-2013
			WO 2011156110 A2	15-12-2011

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C08F110/10 C08F4/005
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C08F

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2011/306738 A1 (STOKES CASEY D [US] ET AL) 15. Dezember 2011 (2011-12-15) Beispiel 7	1-8
X	----- IVAN; KENNEDY; CHANG: "New Telechelic Polymers and Sequential Copolymers by Polyfunctional Initiator-Transfer Agents (Inifers).VII. Synthesis and Characterization of a, o-Di (hydroxy) polyisobutylene", J.POLYM.CHEM. CHEM. ED., Bd. 18, Nr. 11, November 1980 (1980-11), Seiten 3177-3191, XP002716514, in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	8



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. November 2013

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10/12/2013

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Balmer, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/070825

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2011306738 A1	15-12-2011	CA 2801545 A1	15-12-2011
		CN 102884089 A	16-01-2013
		EP 2580252 A2	17-04-2013
		JP 2013528246 A	08-07-2013
		SG 185608 A1	28-12-2012
		US 2011306738 A1	15-12-2011
		US 2013267669 A1	10-10-2013
		WO 2011156110 A2	15-12-2011
