

(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  
18. Januar 2007 (18.01.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2007/006556 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation:  
*C08F 10/10* (2006.01) *C08F 4/14* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/006786
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
11. Juli 2006 (11.07.2006)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
10 2005 032 440.1 12. Juli 2005 (12.07.2005) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESellschaft** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BODE, Andreas** [DE/DE]; Rheindammstr. 46, 68163 Mannheim (DE). **RACHWALSKY, Uwe** [DE/DE]; Christoph-Kröwerath-Str. 70, 67071 Ludwigshafen (DE). **SAUER,**

**Friedrich** [DE/DE]; Karlbacher Weg 24, 67271 Ober-sülzen (DE). **SCHAUSS, Eckard** [DE/DE]; Kirchenstr. 1, 67259 Heuchelheim (DE). **VOLLAND, Marco-Chris-tian** [DE/DE]; Rehhüttenstr. 49, 67141 Neuhofen (DE). **WETTLING, Thomas** [DE/DE]; Trifelsring 11, 67117 Limburgerhof (DE).

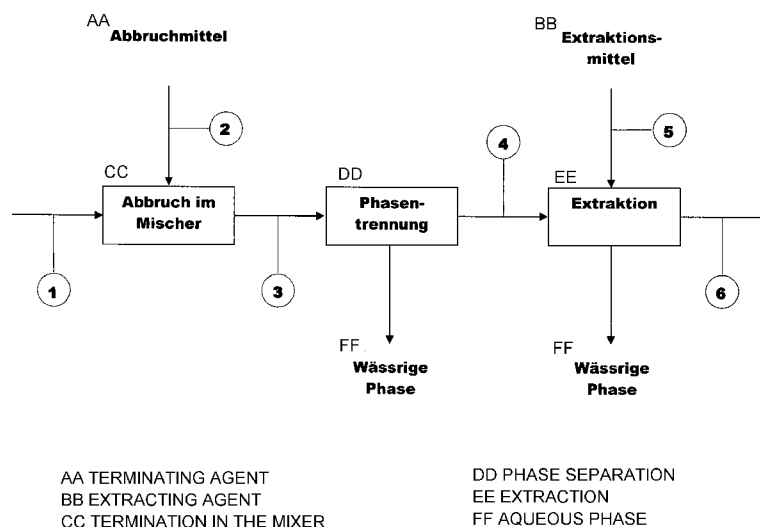
(74) **Anwalt: REITSTÖTTER-KINZEBACH;** Reitstötter, Kinzebach & Partner (GbR), Sternwartstrasse 4, 81679 München (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** METHOD FOR THE PRODUCTION OF HIGH-GRADE POLYISOBUTENE

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYISOBUTEN HOHER QUALITÄT



(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing polyisobutenes, in which isobutene is polymerized in liquid organic phase in the presence of a Lewis acid catalyst, the organic phase is mixed with an aqueous terminating agent in a dynamic mixer in order to terminate the reaction, said dynamic mixer comprising an axially symmetrical mixing chamber formed by a peripheral wall and two end walls as well as a mixing rotor that is rotatably driven therein. The organic phase is introduced via a first inlet located in the peripheral wall while the aqueous terminating agent is introduced via a second inlet located in the peripheral wall, and a finely dispersed mixture of the organic phase and the terminating agent is withdrawn via an outlet located in the peripheral wall and is delivered to a phase separation process. The inventive method is used for producing highly reactive polyisobutenes and/or polyisobutenes having a narrow molecular weight distribution.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2007/006556 A1



(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

---

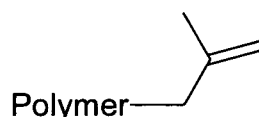
(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyisobutenen, bei dem man Isobuten in Gegenwart eines Lewisäure-Katalysators in flüssiger organischer Phase polymerisiert, die organische Phase zum Reaktionsabbruch in einem dynamischen Mischer mit einem wässrigen Abbruchmittel versetzt, der eine aus einer Umfangswand und zwei Stirnwänden gebildete, rotationssymmetrische Mischkammer und einen darin drehangetriebenen Mischrotor aufweist, wobei man die organische Phase über eine erste in der Umfangswand vorgesehene Einlassöffnung und das wässrige Abbruchmittel über eine zweite in der Umfangswand vorgesehene Einlassöffnung einführt, und über eine in der Umfangswand vorgesehene Auslassöffnung ein fein dispergiertes Gemisch der organischen Phase und des Abbruchmittels abzieht und einer Phasentrennung zuführt. Das Verfahren dient der Herstellung von hochreaktiven Polyisobutenen und/oder von Polyisobutenen mit enger Molekulargewichtsverteilung.

## Verfahren zur Herstellung von Polyisobuten hoher Qualität

## Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyisobutenen, insbesondere hochreaktiver Polyisobutene und/oder von Polyisobutenen mit enger Molekulargewichtsverteilung.

- 10 Als hochreaktive Polyisobutene werden solche angesprochen, die einen hohen Gehalt an endständigen Methylidengruppen aufweisen. Unter Methylidengruppen werden im Sinne der vorliegenden Anmeldung solche Doppelbindungen verstanden, deren Lage im Polyisobutenmakromolekül durch die allgemeine Formel



- beschrieben wird, in der "Polymer" für den um eine Isobuteneinheit verkürzten Polyisobutenrest steht. Die Methylidengruppen zeigen die höchste Reaktivität, wohingegen die weiter im Inneren der Makromoleküle liegenden Doppelbindungen
- 20 keine oder nur eine geringere Reaktivität bei Funktionalisierungsreaktionen zeigen. Hochreaktive Polyisobutene werden unter anderem als Zwischenprodukte zur Herstellung von Additiven für Schmier- und Kraftstoffe verwendet.
- Derartige hochreaktive Polyisobutene sind z. B. nach dem Verfahren der EP 0 628 575
- 25 durch kationische Polymerisation von Isobuten in flüssiger Phase mit Hilfe von Bortrifluorid und eines sekundären Alkohols bei Temperaturen von 0 °C bis -60 °C erhältlich. Nach Erreichen des angestrebten Molekulargewichts wird der Polymerisationskatalysator deaktiviert und auf diese Weise die Polymerisation abgebrochen. Die EP 0 628 575 empfiehlt, den Reaktionsaustrag zu diesem Zweck in
- 30 ein Medium, wie Wasser, Alkohole, Acetonitril, Ammoniak oder wässrige Lösungen von Mineralbasen, wie Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxidlösungen, Lösungen von Carbonaten dieser Metalle, zu leiten.
- Für die Herstellung hochreaktiver Polyisobutene und/oder von Polyisobutenen mit
- 35 enger Molekulargewichtsverteilung ist es kritisch, dass nach Erreichen des angestrebten Molekulargewichts der Polymerisationskatalysator möglichst rasch und quantitativ deaktiviert wird, um eine Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung und Isomerisierungsreaktionen zu Polyisobutenmolekülen zu verhindern, bei denen die Doppelbindung eine thermodynamisch günstigere Position im Inneren des Moleküls
- 40 einnimmt. Auf das Erfordernis eines unverzüglichen Reaktionsabbruches weist auch die US-A 4,849,572 hin.

Organische Abbruchmittel wie Acetonitril und Alkohole weisen den Vorteil auf, dass sie mit der organischen Reaktionsphase mischbar sind und daher in dieser leicht

gleichmäßig verteilbar sind. Sie haben allerdings den Nachteil, dass ihre Affinität zum  $\text{BF}_3$ -Molekül vergleichsweise gering ist und sie daher nur zu einer schleichenden Katalysatordeaktivierung führen. Da sie außerdem als Phasenvermittler wirken können, erschweren sie die anschließende Extraktion mit Wasser zur Entfernung der

5 Katalysatordeaktivierungsprodukte.

Wässrige Abbruchmittel, wie insbesondere Wasser selbst, haben den Vorteil, dass die Katalysatordeaktivierung und extraktive Entfernung der Katalysatordeaktivierungs- bzw. -hydrolyseprodukte gleichzeitig erfolgen kann. Nachteilig ist dabei allerdings, dass

10 die wässrige Phase mit der organischen Reaktionsphase nicht mischbar ist und für die Katalysatordeaktivierung und die Abtrennung der Katalysatordeaktivierungsprodukte der Stofftransport an der Phasengrenzfläche geschwindigkeitsbestimmend ist. Selbst nachdem die organische Reaktionsphase mit einem wässrigen Abbruchmittel in Kontakt gebracht wurde, kann die Polymerisation noch unkontrolliert fortschreiten bzw.

15 es können unerwünschte Isomerisierungen ablaufen. Eine unverzügliche vollständige Katalysatordeaktivierung und die gleichzeitige Überführung der Katalysatordeaktivierungsprodukte aus der organischen Reaktionsphase in die wässrige Phase sind daher maßgebend für die Qualität der erhaltenen Polymere, die sich durch eine enge Molekulargewichtsverteilung, einen geringen Gehalt an Nebenkomponenten,

20 insbesondere an fluorhaltigen Nebenkomponenten, und/oder einen hohen Anteil an endständigen Methylidengruppen auszeichnet. Die Abscheidung der mit Deaktivierungsprodukten beladenen wässrigen Phase beeinflusst die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

25 Die WO 02/053601 empfiehlt, die Reaktionsphase in zwei Stufen mit Wasser zu versetzen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von Polyisobutenen bereitzustellen, die eine enge

30 Molekulargewichtsverteilung (niedrige Dispersität), einen geringen Gehalt an Nebenkomponenten, insbesondere an fluorhaltigen Nebenkomponenten, und/oder einen hohen Anteil an endständigen Methylidengruppen aufweisen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von Polyisobutenen gelöst, bei dem man

35

- a) Isobuten in Gegenwart eines Lewissäure-Katalysators in flüssiger organischer Phase polymerisiert,
- 40 b) die organische Phase zum Reaktionsabbruch in einem dynamischen Mischer mit einem wässrigen Abbruchmittel versetzt, der eine aus einer Umfangswand und zwei Stirnwänden gebildete, rotationssymmetrische Mischkammer und einen darin drehangetriebenen Mischrotor aufweist, wobei man die organische Phase über eine erste in der Umfangswand vorgesehene Einlassöffnung und das

wässrige Abbruchmittel über eine zweite in der Umfangswand vorgesehene Einlassöffnung einführt, und

- 5 c) über eine in der Umfangswand vorgesehene Auslassöffnung ein fein dispergiertes Gemisch der organischen Phase und des Abbruchmittels abzieht und einer Phasentrennung zuführt.

10 Mit dieser Verfahrensweise erfolgt eine sehr schnelle homogene Dispergierung des gesamten Abbruchmittels in der organischen Reaktionsphase, wodurch eine nahezu schlagartige quantitative und gleichmäßige Katalysatordeaktivierung in einem Schritt gelingt und gleichzeitig die Katalysatordeaktivierungsprodukte nahezu vollständig in die Wasserphase überführt werden. Die so erhaltene Dispersion kann wirtschaftlich in einem nachgeschalteten Phasentrenngefäß (Beruhigungszone) im Erdschwerefeld  
15 getrennt werden, so dass beide Phase in zusammenhängender Form und weitgehend fremdphasenfrei übereinander geschichtet vorliegen.

Vorteilhafterweise ist die Drehzahl des drehangetriebenen Mischrotors regulierbar, um auch bei schwankender Produktionslast reproduzierbare und gleichbleibende  
20 Eigenschaften des Polyisobutens zu erreichen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform beträgt die mittlere Verweilzeit der organischen Phase im dynamischen Mischer weniger als 10 Sekunden, vorzugsweise weniger als 2 Sekunden.

25 Der dynamische Mischer weist eine rotationssymmetrische Mischkammer auf, die aus einer Umfangswand und zwei Stirnwänden gebildet ist, wobei in der Umfangswand mindestens zwei Eintrittsöffnung vorgesehen sind. In der Mischkammer rotiert ein scheibenförmiger Mischrotor, der vorzugsweise an seinem Umfang gleichmäßig verteilte Kantenbrüche oder Schaufeln aufweist.

30 Durch eine erste Eintrittsöffnung wird die organische Reaktionsphase, und durch eine zweite Eintrittsöffnung, die vorzugsweise in Drehrichtung des Rotors versetzt angeordnet ist, das gesamte Abbruchmittel einspeist. Über eine Austrittsöffnung an der Umfangswand wird das Gemisch als Dispersion ausgetragen. Zunächst bildet sich  
35 infolge der durch den Mischrotor erzeugten Fliehkräfte ein Flüssigkeitsring im Bereich der Umfangswand der Mischkammer. Zwischen der Auslassöffnung und den Einlassöffnungen befindet sich ein Unterbrecher, um eine Rückförderung zum Einlass zu verhindern.

40 In bevorzugten Ausführungsformen weist der Mischrotor an seinen Stirnseiten Ausnehmungen auf, die durch radiale Stege voneinander getrennt sind, und die Mischkammer weist an ihren Stirnwänden ringförmige Kanäle auf, die die Ausnehmungen in den gegenüberliegenden Stirnwänden des Mischrotors überlappen.

Die Ausnehmungen bilden mit den ringförmigen Kanälen in den Stirnwänden der Mischkammer Druckzellen, die strömungstechnisch miteinander verbunden sind.

5 Durch stetige Druckzunahme in der Mischkammer wird Flüssigkeit in die Druckzellen gedrängt und verdichtet, wobei eine kräftige Turbulenz erzeugt und der Mischrotor überspült wird. Die sich einstellende Zirkulationsströmung führt in wechselseitiger Folge zum Austausch des schneller umlaufenden Flüssigkeitsinhalts der Druckzellen mit dem langsam fließenden Flüssigkeitsring im Bereich der Umfangswand. Bei diesem Vorgang erfolgt eine Energieübertragung durch Impulsaustausch und die Turbulenz  
10 wird weiter verstärkt. Aufgrund dieses intensiven Flüssigkeitsaustausches entsteht eine besonders homogene Dispersion, welche nachfolgend kontinuierlich aus der Auslassöffnung in der Umfangswand der Mischkammer austritt.

15 Eine besonders bevorzugter dynamischer Mischer, der sich zur Anwendung im erfinderischen Verfahren eignet, ist in der DE-A 42 20 239 beschrieben, auf die vollinhaltlich Bezug genommen wird. Überraschend war, dass mit diesem Mischer, der bestimmungsgemäß zum Herstellen eines flüssigen, gegebenenfalls gasförmige Bestandteile enthaltenden Gemisches eingesetzt wird, auch die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe gelöst werden konnte.

20 Eine besonders vorteilhafte Ausführung der Eintrittsöffnungen ist, dass diese in Richtung Mischkammer düsenartig verjüngt sind. Auf diese Weise gelangen die organische Reaktionsphase bzw. das Abbruchmittel unter höherer Geschwindigkeit in die Mischkammer. Die Komponenten vermischen sich nicht nur durch das plötzliche  
25 Aufeinandertreffen, sondern durch einen Wirbeleffekt, der durch ihre Strömung selbst erzeugt wird. Außerdem durchfließen die Komponenten die Mischkammer noch schneller und es wird insgesamt eine schnellere Durchmischung erreicht.

30 Im Allgemeinen führt man 0,05 bis 0,8 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,2 bis 0,6 Gewichtsteile Abbruchmittel, bezogen auf einen Gewichtsteil organische Reaktionsphase über die Eintrittsöffnung direkt in die Zirkulationsströmung des Mischraum ein. Zusammen mit der getrennt zugeführten organischen Reaktionsphase erhält man eine Feindispersion, wobei mit der vorgenannten Menge des Abbruchmittels dieses im Allgemeinen als disperse Phase vorliegt.

35 Erfindungsgemäß wird das Abbruchmittel in Form von Tröpfchen eines mittleren Durchmessers von mehr als 3 µm bis 200 µm, vorzugsweise mehr als 50 µm bis 100 µm in der Mischkammer dispergiert, während die organische Phase die zusammenhängende Phase bildet.

40 Der mit einem drehzahlregelbaren Antrieb ausgestattete Mischrotor wird abhängig vom Durchsatz der Mischer- und Rotorgeometrie so betrieben, dass die Energiedichte vorzugsweise mehr als  $3 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ , insbesondere 5 bis  $6 \times 10^5 \text{ J/m}^3$  beträgt. Die

## 5

Bestimmung der Energiedichte kann z. B. über die an der Welle abgenommene Leistung erfolgen.

- Das wässrige Abbruchmittel kann gelöste Substanzen, wie Mineralbasen, z. B. Alkalimetall- oder Erdalkalimetallhydroxide, -carbonate, Ammoniak oder Säuren, wie Salzsäure etc., enthalten. Da jedoch damit in der Regel kein weitergehender Vorteil verbunden ist, enthält das Abbruchmittel vorzugsweise keine nennenswerten Mengen gelöster Substanzen. Leitungs- oder Flusswasser ist geeignet. Im Allgemeinen wird aber entmineralisiertes Wasser bevorzugt, das z. B. in Form von Heißdampfkondensat zur Verfügung steht. Der pH-Wert liegt im Allgemeinen im Bereich von 6 bis 10.

- Die Temperatur des Abbruchmittels ist an sich nicht kritisch. Damit sich beim Kontakt mit der organischen Reaktionsphase, die üblicherweise eine Temperatur von weniger als 0 °C aufweist, keine Eiskristalle bilden, die die Funktion des dynamischen Mischers beeinträchtigen, wird das Abbruchmittel vorzugsweise vorerwärmt. Das Abbruchmittel weist typischerweise eine Temperatur von 35 bis 150 °C auf. Temperaturen von mehr als 100 °C erfordern, dass das Wasser bei einem Druck gehalten wird, der höher als Umgebungsdruck ist.

- Die organische Reaktionsphase weist zum Zeitpunkt des Einführens in die Umfangswand des Mischers im wesentlichen Reaktionstemperatur auf, d. h. sie wird nach Erreichen des gewünschten Polymerisationsgrades nicht erwärmt, bevor der Kontakt mit dem zirkulierenden Abbruchmittel in der Mischkammer erfolgt, wobei der Katalysator nahezu schlagartig deaktiviert wird.

- Durch das Inkontaktbringen der organischen Reaktionsphase mit dem Abbruchmittel weist die erhaltene Dispersion vorzugsweise Temperaturen von 5 bis 50 °C, insbesondere 10 bis 45 °C, auf.

- Die aus dem Mischer austretende Dispersion wird zur Abtrennung der dispergierten Wassertropfen in ein Beruhigungsgefäß geleitet. Die Phasentrennung geschieht zweckmäßigerweise in einem liegenden Phasentrenngefäß, das mit geringer Strömungsgeschwindigkeit durchflossen wird. Bedingt durch den Dichteunterschied der koexistierenden Phasen trennt sich die spezifisch schwerere, wässrige Phase als Unterphase von der organischen Phase. Beide Phasen liegen am Austritt des Phasentrenngefäßes weitgehend fremdphasenfrei übereinander geschichtet vor.

- Zur Abscheidung von nicht spontan koaleszierenden Tropfen der wässrigen Phase können koaleszenzfördernde Einbauten in das Phasentrenngefäß eingebaut werden. Eine vollständige Abscheidung nicht koaleszierter Tropfen aufgrund der Dichtedifferenz erfordert erfahrungsgemäß eine sehr lange Verweilzeit, wodurch eine wirtschaftliche Antrennung nicht möglich ist.

- Bei den koaleszenzfördernden Einbauten handelt es sich um Füllkörper, Koaleszenzflächen oder feinporige Einbauten.

Als Füllkörper sind die üblicherweise bei der Destillation verwendeten Füllkörperschüttungen geeignet. Vorzugsweise leitet man die gesamte Dispersion durch die Füllkörperschüttung. Durch die Benetzung der großen Füllkörperoberfläche kommt es aufgrund von Oberflächenkoaleszenz und gleichzeitig durch Tropfen-Tropfen-Koaleszenz zur Bildung größerer Tropfen die dann problemlos im Erdschwerefeld abgeschieden werden.

Bei den Koaleszenzflächen handelt es sich im Allgemeinen um geordnete Plattenpakete, die als gewellte oder schräg gestellte Flächen ausgeführt werden, an denen sich dispergierte Tröpfchen anlagern, dann einen Film bilden, bei entsprechender Filmdicke als große Tropfen an der jeweiligen Plattenkante abreißen und sich dann problemlos abscheiden.

Noch verbleibende sehr feine Tropfen der wässrigen Phase können wirtschaftlich in einem nachgeschalteten Phasentrenngefäß mittels feinporiger Koaleszenzeinbauten, sog. Koaleszierfilter, die in Form von Filterkerzen ausgeführt sind, koalesziert und dann wie bei den vorgenannten Koaleszenzmaßnahmen als größere Tropfen problemlos abgeschieden werden. Bei den vorgenannten feinporigen Koaleszenzeinbauten zwingt die innere Struktur die fein dispergierten Tropfen zum Kontakt mit sich selbst und mit der inneren Oberfläche des Filters.

Vor der weiteren destillativen Aufarbeitung der fremdphasenfreien organischen Phase, wird diese vorteilhafter Weise einer Wäsche mit Wasser unterzogen, wodurch gelöste Katalysatordeaktivierungsprodukte und Nebenprodukte extraktiv abgetrennt werden.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die extraktive Reinigung der organischen Phase mit der Feinsttropfenabscheidung zu verknüpfen. Hierzu wird vor der nachgeschalteten Koaleszenzmaßnahme die organische Phase mit einer Wassermenge versetzt, wozu erfahrungsgemäß 0,01 bis 0,1 Gewichtsteile bezogen auf die organische Phase ausreichen. Als Extraktionsmittel ist entmineralisiertes Wasser bevorzugt.

Die Aufarbeitung der von der wässrigen Phase befreiten organischen Phase zur Isolierung des gewünschten Polyisobutens erfolgt in üblicher Weise. Das Polyisobuten wird, in der Regel destillativ, von nicht umgesetztem Isobuten, inertem Verdünnungsmittel und gegebenenfalls Isobutenoligomeren befreit und fällt als Destillationsrückstand, z. B. als Sumpfprodukt einer Destillationskolonne, an.

Die Polymerisation von Isobuten ist an sich bekannt; sie kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen, erfolgt jedoch vorzugsweise kontinuierlich. Verfahren zur kontinuierlichen Polymerisation in Gegenwart von Lewissäure-Katalysatoren in flüssiger organischer Phase sind an sich bekannt. Bei einem kontinuierlichen Verfahren wird kontinuierlich ein Teil der im Polymerisationsreaktor entstandenen Reaktionsmischung ausgetragen. Eine dem Austrag entsprechende Menge an

- Einsatzmaterialien, hier Isobuten bzw. Isobuten-haltiger Zulauf, wird dem Polymerisationsreaktor kontinuierlich zugeführt. Das Verhältnis von der im Polymerisationsreaktor befindlichen Stoffmenge zu der Menge, die ausgetragen wird, bestimmt sich durch das Umlauf/Zulauf-Verhältnis, das bei der kontinuierlichen
- 5 Polymerisation von Isobuten zu Polyisobuten in der Regel im Bereich von 1000:1 bis 1:1, bevorzugt im Bereich von 500:1 bis 5:1 und insbesondere im Bereich von 50:1 bis 200:1 liegt. Die mittlere Verweildauer des zu polymerisierenden Isobutens im Polymerisationsreaktor kann fünf Sekunden bis mehrere Stunden betragen. Verweilzeiten von 1 bis 30 Minuten, insbesondere 2 bis 20 Minuten, sind besonders
- 10 bevorzugt.
- Die Polymerisation des Isobutens erfolgt in den üblichen Reaktoren, wie Rührkessel, Rohr-, Rohrbündel- und Schlaufenreaktoren, wobei Schlaufenreaktoren, d. h. Rohr(bündel)reaktoren mit Rührkesselcharakteristik, bevorzugt sind. Besonders
- 15 günstig sind Rohrreaktoren mit Rohrquerschnitten, die in Teilbereichen zu Turbulenzen führen.
- Die Polymerisation wird bei einer Reaktionstemperatur von -60 bis -4 °C, insbesondere -25 bis -5 °C, durchgeführt. Die Polymerisationswärme wird entsprechend mit Hilfe
- 20 einer Kühlvorrichtung abgeführt. Diese kann beispielsweise mit flüssigem Ammoniak als Kühlmittel betrieben werden. Eine andere Möglichkeit, die Polymerisationswärme abzuführen, ist die Siedekühlung. Dabei wird die freiwerdende Wärme durch teilweises Verdampfen des Reaktionsgemischs, z. B. des Isobutens und/oder anderer leicht flüchtiger Bestandteile des Isobutenzulaufs oder eines leicht flüchtigen Verdünnungsmittels,
- 25 abgeführt. Vorzugsweise arbeitet man unter isothermen Bedingungen, d. h. die Temperatur der flüssigen organischen Reaktionsphase im Polymerisationsreaktor hat einen stationären Wert und ändert sich während des Betriebs des Reaktors nicht oder nur in geringem Maße.
- 30 Die Konzentration des Isobutens in der flüssigen Reaktionsphase liegt in der Regel im Bereich von 0,2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 35 Gew.-%, bezogen auf die flüssige organische Phase. Sie ist unter anderem abhängig vom angestrebten Molekulargewicht des herzustellenden Polyisobutens.
- 35 Als Einsatzstoffe eignen sich sowohl Isobuten selbst als auch Isobuten-haltige C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffströme, beispielsweise C<sub>4</sub>-Raffinate, C<sub>4</sub>-Schnitte aus der Isobutan-Dehydrierung, C<sub>4</sub>-Schnitte aus Steamcrackern, FCC-Crackern (fluid catalysed cracking), sofern sie weitgehend von darin enthaltenem 1,3-Butadien befreit sind. Geeignete C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffströme enthalten in der Regel weniger als 500 ppm,
- 40 vorzugsweise weniger als 200 ppm, Butadien. Die Anwesenheit von 1-Buten, cis- und trans-2-Buten ist weitgehend unkritisch. Typischerweise liegt die Isobutenkonzentration in den C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffströmen im Bereich von 40 bis 60 Gew.-%. Bei Einsatz von C<sub>4</sub>-Schnitten als Einsatzmaterial übernehmen die von Isobuten verschiedenen Kohlenwasserstoffe die Rolle eines inerten Verdünnungsmittels, wie nachstehend
- 45 erläutert wird. Der Isobuten-haltige Zulauf kann geringe Mengen an Kontaminanten,

wie Wasser, Carbonsäuren oder Mineralsäuren enthalten, ohne dass es zu kritischen Ausbeute- oder Selektivitätseinbußen kommt. Es ist zweckdienlich, eine Anreicherung dieser Verunreinigungen zu vermeiden, indem man solche Schadstoffe beispielsweise durch Adsorption an feste Adsorbentien, wie Aktivkohle, Molekularsiebe oder Ionenaustauscher, aus dem Isobuten-haltigen Zulauf entfernt.

Aufgrund der hohen Viskosität von Polyisobuten ist es vorteilhaft, die Polymerisation in Gegenwart eines inerten Verdünnungsmittels durchzuführen. Das verwendete inerte Verdünnungsmittel sollte geeignet sein, die während der Polymerisationsreaktion zu beobachtende Erhöhung der Viskosität der Reaktionslösung soweit zu verringern, dass die Abführung der entstehenden Reaktionswärme gewährleistet werden kann. Als Verdünnungsmittel sind solche Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische geeignet, die gegenüber den eingesetzten Reagenzien inert sind. Geeignete Verdünnungsmittel sind beispielsweise gesättigte Kohlenwasserstoffe, wie Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Octan, z. B. n-Hexan, i-Octan, Cyclopentan, halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylchlorid, Dichlormethan oder Trichlormethan, sowie Mischungen der vorgenannten Verdünnungsmittel, wovon n-Hexan besonders bevorzugt ist. Vorzugsweise werden die Verdünnungsmittel vor ihrem Einsatz von Verunreinigungen wie Wasser, Carbonsäuren oder Mineralsäuren befreit, beispielsweise durch Adsorption an feste Adsorbentien, wie Aktivkohle, Molekularsiebe oder Ionenaustauscher.

Die  $\text{BF}_3$ -Konzentration im Reaktor liegt in der Regel im Bereich von 0,005 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die flüssige Reaktionsphase, insbesondere im Bereich von 0,01 bis 0,7 Gew.-% und speziell im Bereich von 0,02 bis 0,5 Gew.-%.

Die Bortrifluorid-Komplexe können in separaten Reaktoren vor ihrem Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren vorgebildet werden, nach ihrer Bildung zwischengelagert und je nach Bedarf in die Polymerisationsapparatur eindosiert werden.

Eine andere, bevorzugte Variante besteht darin, dass man die Bortrifluorid-Komplexe in situ in der Polymerisationsapparatur oder einem Zulauf erzeugt. Bei dieser Verfahrensweise wird der jeweilige Cokatalysator gegebenenfalls gemeinsam mit einem Lösungsmittel in die Polymerisationsapparatur oder den Zulauf eingespeist und Bortrifluorid in der erforderlichen Menge in dieser Mischung der Reaktanten dispergiert. Hierbei setzt sich das Bortrifluorid und der Cokatalysator zum Bortrifluorid-Komplex um. Anstelle eines zusätzlichen Lösungsmittels kann bei der in situ-Erzeugung des Bortrifluorid-Katalysator-Komplexes die Reaktionsmischung aus nicht umgesetztem Isobuten und Polyisobuten als Lösungsmittel fungieren.

Bei dem Lewissäure-Katalysator handelt es sich vorzugsweise um einen Katalysator auf  $\text{BF}_3$ -Basis bzw. einen  $\text{BF}_3$ -Komplexbkatalysator. Diese enthalten neben  $\text{BF}_3$  meist einen oder mehrere Cokatalysatoren.

Bortrifluorid wird zweckmäßigerweise in Form von gasförmigem Bortrifluorid eingesetzt, wobei technisches, noch geringe Mengen Schwefeldioxid und  $\text{SiF}_4$  enthaltendes, vorzugsweise aber hochreines Bortrifluorid mit einer Reinheit von etwa 99,5 Gew.-% verwendet werden kann.

5

Bei den Cokatalysatoren kann es sich zu einen um Verbindungen mit einem abstrahierbaren Wasserstoffatom handeln. Sie werden als "Starter" bezeichnet, weil ihr aktives Wasserstoffatom am Anfang der wachsenden Polyisobutenkette eingebaut wird. Daneben eignen sich tert-Butylether, wie tert-Butylmethylether, die leicht ein tert-Butylkation bilden, Phenole, wie Phenol oder Kresole, oder Halogenkohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan oder Trichlormethan. Als Cokatalysatoren sind beispielsweise Wasser, Methanol, Ethanol, 2-Propanol, 1-Propanol, 2-Butanol, sec-Pentanol, sec-Hexanol, sec-Heptanol und/oder sec-Octanol geeignet. Davon sind Methanol und 2-Propanol am meisten bevorzugt.

10  
15

Vorzugsweise beträgt das Molverhältnis von Bortrifluorid zu Cokatalysator 1:1 bis 1:10, insbesondere 1:1,1 bis 1:5 und besonders bevorzugt 1:1,2 bis 1:2,5.

20

Die Konzentration des Komplexes von Bortrifluorid und Cokatalysator im Reaktor liegt in der Regel im Bereich von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die flüssige organische Phase, insbesondere im Bereich von 0,02 bis 0,7 Gew.-% und besonders bevorzugt im Bereich von 0,03 bis 0,5 Gew.-%.

25

Nach Erreichen des gewünschten Polymerisationsgrads wird die im Wesentlichen Reaktionstemperatur aufweisende organische Phase wie beschrieben mit dem Abbruchmittel behandelt.

30

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich im Allgemeinen zur Herstellung von Polyisobutenen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 100 000, die vorzugsweise durch einen hohen Gehalt an Methylidengruppen und/oder eine geringe Dispersität gekennzeichnet sind.

35

Der Ausdruck "Gehalt an Methylidengruppen" bezieht sich auf den prozentualen Anteil von Polyisobutenmolekülen mit Methylidengruppe, bezogen auf die Zahl aller olefinisch ungesättigten Polyisobutenmoleküle in einer Probe. Er kann durch  $^1\text{H}$ -NMR- und/oder  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie ermittelt werden, wie dem Fachmann geläufig ist.

40

Dispersität (Einheitlichkeit der Molekulargewichtsverteilung) ist als Quotient des gewichtsmittleren Molekulargewichts  $M_w$  und des zahlenmittleren Molekulargewichts  $M_n$  definiert.

45

Das Verfahren ist besonders geeignet zur Herstellung von Polyisobutenen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 10 000, einem Gehalt an Methylidengruppen von mehr als 60 Mol-% und einer Dispersität von 1,5 bis 3.

Es ist außerdem besonders geeignet zur Herstellung von Polyisobutenen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 10 000 bis 60 000 und einer Dispersität von 1,5 bis 3,2.

- 5 Es ist außerdem besonders geeignet zur Herstellung von Polyisobutenen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 60 000 bis 100 000 und einer Dispersität von 2 bis 5.

- 10 Die Erfindung wird durch die beigefügte Zeichnung und nachfolgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele näher veranschaulicht.

- Fig. 1 zeigt schematisch den Gang der Aufarbeitung des Reaktionsaustrages der Isobutenpolymerisation. Bei dem mit "1" gekennzeichneten Strom handelt es sich um die organische Reaktionsphase, die im Wesentlichen aus Polyisobuten, nicht umgesetzten Isobuten, inertem Verdünnungsmittel und Katalysator besteht. Die Reaktionsphase wird in einem Mischer mit dem Abbruchmittel (das mit "2" gekennzeichnet ist) in innigen Kontakt gebracht, wobei der Katalysator deaktiviert und die anfallenden Katalysatordeaktivierungsprodukte gleichzeitig in die wässrige Phase extrahiert werden. Der mit "3" gekennzeichnete gemischtphasige Strom wird einer Phasentrennung unterworfen; die wässrige Phase wird abgetrennt. Die mit "4" gekennzeichnete organische Phase wird einer weiteren Wäsche mit einem vorzugsweise wässrigen Extraktionsmittel (das mit "5" gekennzeichnet ist) unterworfen. Aus der mit "6" gekennzeichneten Polyisobutenlösung werden das nicht umgesetzte Isobuten und das inerte Verdünnungsmittel abdestilliert, um das Endprodukt zu erhalten.

Beispiele 1 bis 3 (erfindungsgemäß)

- 30 Ein Isobuten-haltiger Zulauf wurde auf der Saugseite eines Schlaufenreaktors zugeführt, der mit einer integrierten Umwälzpumpe ausgestattet war. Als Katalysator wurden Bortrifluorid und als Kokatalysator Isopropanol in getrennten Strömen zugeführt. Der Reaktor wurde so gekühlt, dass die Temperatur im Reaktionsmedium - 15 °C betrug. Die (Co)Katalysatormenge und die mittlere Verweilzeit im Reaktor wurden so geregelt, dass man nieder- bzw. mittelmolekulares Polyisobuten des in der nachstehenden Tabelle angegebenen Molekulargewichts erhielt. Als Isobuten-haltiger Zulauf wurde zum einen ein Gemisch von etwa 50 Gew.-% Isobuten und 50 Gew.-% Hexan ("Rein-Isobuten"), zum anderen Isobuten enthaltendes Raffinat 1 (ca. 40 % Isobuten, 60 % 1-Buten, 2-Butene, n-Butan und Isobutan in unterschiedlichen Konzentrationen) verwendet.

- Der Reaktorausstrag, bestehend aus dem jeweiligen Polymer, Restisobuten, inertem Lösungsmittel und dem Bortrifluoridkomplex wurde zwecks Abbruch der Reaktion direkt mit Reaktionstemperatur in die Umfangswand eines dynamischen Mischers gemäß DE-A 42 20 239 bei einer Mischrotordrehzahl von 1500 U/min eingespeist. Das

als Abbruchmittel verwendete Heißkondensat wurde getrennt über die Umfangswand direkt in die Zirkulationsströmung der Mischkammer zugeführt. Die aus der Mischvorrichtung anfallende Dispersion wurde in einem liegenden Phasentrenngefäß getrennt. Die anschließende Wäsche mittels Heißkondensat wurde mit der Abtrennung feinsten Wassertröpfchen verbunden, wobei die Dispersion unter Zuhilfenahme eines Koaleszierfilters getrennt wurde.

Die Stromdaten und Qualitätsmerkmale des Produktes sind in der nachstehenden Tabelle angegeben, in der sich die Bezeichnungen "Strom 1" usw. auf die in der Fig. 1 dargestellten Ströme beziehen.

#### Beispiele 4 und 5 (Vergleichsbeispiele)

Im Gegensatz zu den vorgenannten Beispielen wurde anstelle des dynamischen Mischers ein statischer Mischer (Fabrikat SULZER) eingesetzt, wobei die organische Reaktionsphase und das Abbruchmittel am Eintritt des statischen Mischers zusammengeführt wurden und erst durch die fortschreitende Dispergierung längs des Mischrohrs der Reaktionsabbruch erfolgte. Die nach Abbruch und Phasentrennung gewonnene Polymerlösung enthält hohe Fluorgehalte von 195 bzw. 287 mg/kg. Auch nach zwei anschließenden Extraktionsschritten konnte nach der Feinstropfenabscheidung im Koaleszierfilter der Katalysatorkomplex nur unvollständig abgetrennt werden.

#### Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel)

In einer apparativen Anordnung, wie im Beispiel 4 und 5 beschrieben, mit statischem Mischer wurde versuchsweise auch die Herstellung von Polyisobuten mit mittleren Molekulargewichten 10 000 und 15 000 Dalton untersucht. Hierzu wurden im Vorfeld die Reaktionsbedingungen (Reaktionstemperatur, Zusammensetzung des Reaktionsgemisches und Katalysatormenge) auf die hohen Molekulargewichte abgestimmt. Der Reaktorausstrag bestand aus dem jeweiligen Polymer, etwa 25 % Restisobuten, etwa 55 % inertem Lösungsmittel und dem Bortrifluoridkomplex. Die Dispersität der erhaltenen Polymere lag bei etwa 7.

#### Beispiel 7 (erfindungsgemäß)

Der Reaktorausstrag entsprechend Beispiel 6 wurde zwecks Abbruch der Reaktion direkt in die Umfangswand eines dynamischen Mischers gemäß DE-A 42 20 239 eingespeist. Das als Abbruchmittel verwendete Heißkondensat mit einer Temperatur von 70 °C wurde im Verhältnis 0,2 bis 0,6 kg/kg über die zweite Eintrittsöffnung in der Umfangswand zugeführt. Die aus der Dispergiereinrichtung anfallende Dispersion mit einer Temperatur von 25 °C wurde in einer Phasentrenneinrichtung unter Zuhilfenahme eines Koaleszierfilters in die klare Polymerlösung und Wasserphase getrennt. Trotz des hohen Molekulargewichtes des Polymers und des hohen Restisobutengehaltes konnte das Fluor ohne zusätzliche Extraktion auf Restgehalte

## 12

von 8-10 mg/kg und das Tertiärbutanol auf Restgehalte von ca. 10 mg abgetrennt werden. Im Gegensatz zu Beispiel 6 wurde eine niedrige und damit spezifikationsgerechte Dispersität von 2,5 erreicht.

- 5 Die Polymerlösung kann ohne zusätzliche Extraktionsschritte direkt der weiter verarbeitet werden. Nach den vorliegenden Erfahrungen treten bei der weiteren Aufarbeitung der Polymerlösung keine Korrosionsprobleme wie bei den Beispielen 4 und 5 auf.

| Bsp. | Molekülmasse<br>(g/mol)<br>Isobuten-Zulauf | <b>Strom 1</b><br>Menge<br>Temperatur<br>Gesamtfluor | <b>Strom 2</b><br>Menge<br>Temperatur | <b>Strom 3</b><br>Temperatur | <b>Strom 4</b><br>Gesamtfluor | <b>Strom 5</b><br>Menge<br>Temperatur | <b>Strom 6</b><br>Gesamtfluor | <b>Endprodukt</b><br>Gesamtfluor<br>Dispersität<br>Methylidengehalt |
|------|--------------------------------------------|------------------------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| 1    | 830-1183<br>Rein-Isobuten                  | 4000 kg/h<br>-15 °C<br>1200 mg/kg                    | 1300 kg/h<br>40 °C                    | 20 °C                        | 6-180 mg/kg                   | 130 kg/h<br>40 °C                     | 3-6 mg/kg                     | 0-5 mg/kg<br>1,7-2,1<br>82-83 mol-%                                 |
| 2    | 830-1200<br>Raffinat 1                     | 3300 kg/h<br>-15 °C<br>2000 mg/kg                    | 1300 kg/h<br>40 °C                    | 24 °C                        | 74-130 mg/kg                  | 130 kg/h<br>40 °C                     | 80-120 mg/kg                  | 2-36 mg/kg<br>1,6-2,0<br>60 mol-%                                   |
| 3    | 50000-60000<br>Rein-Isobuten               | 6000 kg/h<br>80 mg/kg                                | 2300 kg/h<br>85 °C                    | 26 °C                        | -                             | 80 kg/h<br>85 °C                      | -                             | ≈ 1 mg/kg<br>1,8-3,2                                                |
| 4*   | ≈ 1000<br>Rein-Isobuten                    |                                                      |                                       |                              | 195 mg/kg                     |                                       | 44 mg/kg                      |                                                                     |
| 5*   | ≈ 2300<br>Rein-Isobuten                    |                                                      |                                       |                              | 287 mg/kg                     |                                       | 168 mg/kg                     |                                                                     |

\* = Vergleichsbeispiel

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyisobutenen, bei dem man
  - 5 a) Isobuten in Gegenwart eines Lewissäure-Katalysators in flüssiger organischer Phase polymerisiert,
  - b) die organische Phase zum Reaktionsabbruch in einem dynamischen Mischer mit einem wässrigen Abbruchmittel versetzt, der eine aus einer Umfangswand und zwei Stirnwänden gebildete, rotationssymmetrische Mischkammer und einen darin drehangetriebenen Mischrotor aufweist, wobei man die organische Phase über eine erste in der Umfangswand vorgesehene Einlassöffnung und das wässrige Abbruchmittel über eine zweite in der Umfangswand vorgesehene Einlassöffnung einführt, und
    - 15 c) über eine in der Umfangswand vorgesehene Auslassöffnung ein fein dispergiertes Gemisch der organischen Phase und des Abbruchmittels abzieht und einer Phasentrennung zuführt.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die zweite Einlassöffnung in Drehrichtung des Rotors versetzt zur ersten Einlassöffnung angeordnet ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei der Mischrotor an seinem Umfang gleichmäßig beabstandete Schaufeln aufweist.
- 25 4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei der Mischrotor an seinen Stirnseiten Ausnehmungen aufweist, die durch radiale Stege voneinander getrennt sind, und die Mischkammer an ihren Stirnwänden ringförmige Kanäle aufweist.
- 30 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Lewissäure-Katalysator ein Komplex von Bortrifluorid und wenigstens eines Cokatalysators ist.
- 35 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man 0,05 bis 0,8, vorzugsweise 0,2 bis 0,6, Gewichtsteile Abbruchmittel, bezogen auf einen Gewichtsteil organische Phase, einführt.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in dem aus der Auslassöffnung des Mixers austretenden Gemisch das Abbruchmittel als disperse Phase vorliegt.
- 40 8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei das Abbruchmittel in Form von Tröpfchen eines mittleren Durchmessers von mehr als 3  $\mu\text{m}$  bis 200  $\mu\text{m}$  vorliegt.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Energiedichte zur Dispergierung des Abbruchmittels mehr als  $3 \times 10^5 \text{ J/m}^3$  beträgt, vorzugsweise 5 bis  $6 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ .
- 5 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Mischrotor mit einer Drehzahl von 500 bis 3000 pro Minute rotiert.
- 10 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man in Schritt a) polymerisiert, bis ein Polyisobuten mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 100 000 erhalten ist.
- 15 12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei das Polyisobuten ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 500 bis 10 000, einen Gehalt an endständigen Doppelbindungen von mehr als 60 Mol-% und eine Dispersität von 1,5 bis 3 aufweist.
- 20 13. Verfahren nach Anspruch 11, wobei das Polyisobuten ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 10 000 bis 60 000 und eine Dispersität von 1,5 bis 3,2 aufweist.
- 25 14. Verfahren nach Anspruch 11, wobei das Polyisobuten ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 60 000 bis 100 000 und eine Dispersität von 2 bis 5 aufweist.

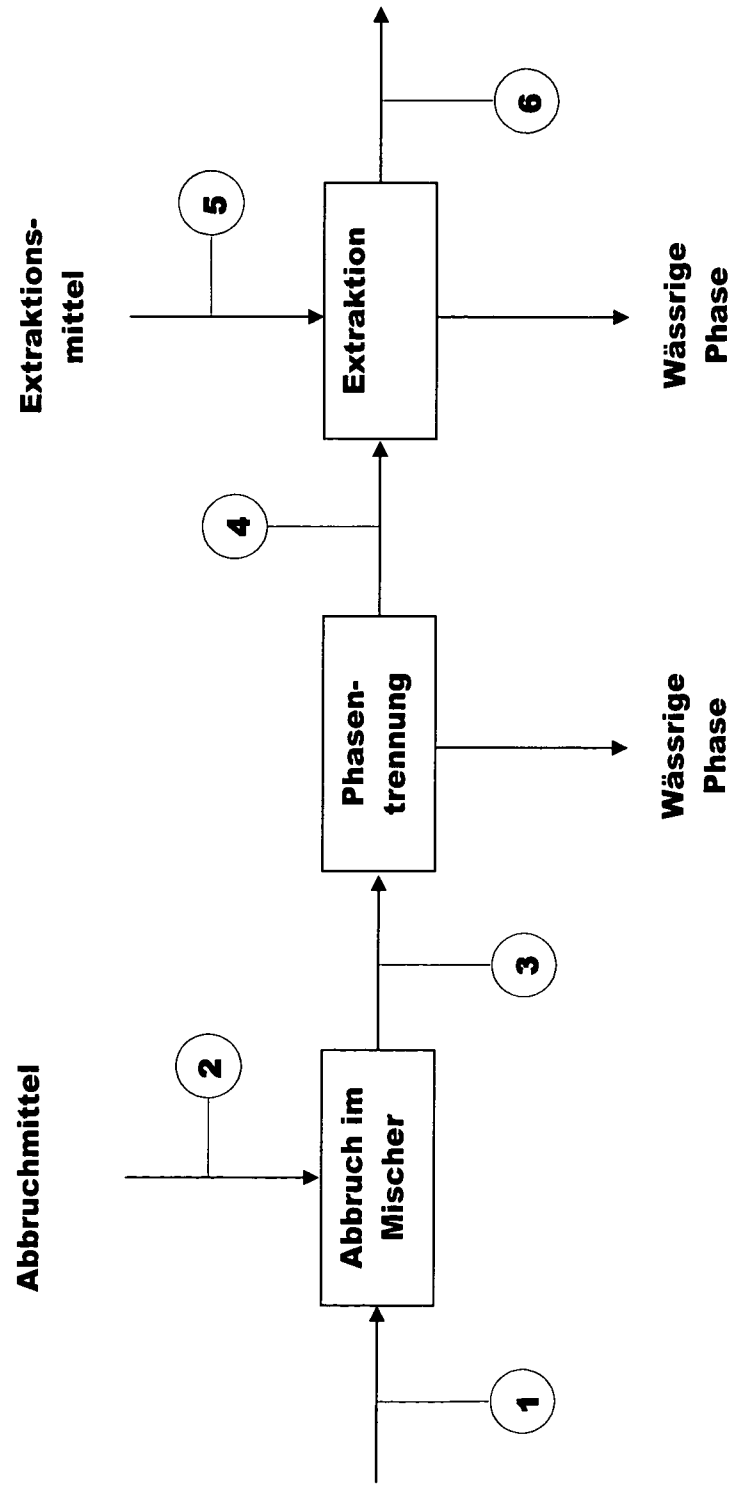


Fig. 1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/006786

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
INV. C08F10/10 C08F4/14

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                        | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | WO 03/004540 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; AUER, HEINZ; BORCHERS, DIRK; WETTLING, THOMAS) 16 January 2003 (2003-01-16)<br>examples 2-4                      | 1-14                  |
| Y         | WO 02/053601 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; AUER, HEINZ; KANNE, ULRICH; DE VOS, ANDRE) 11 July 2002 (2002-07-11)<br>cited in the application<br>examples 1-6 | 1-14                  |
| Y         | DE 42 20 239 A1 (BASF AG, 67063 LUDWIGSHAFEN, DE) 23 December 1993 (1993-12-23)<br>cited in the application<br>the whole document                         | 1-14                  |
|           | -----<br>-/--                                                                                                                                             |                       |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*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)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*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
- \*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
- \*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.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 September 2006

Date of mailing of the international search report

06/10/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Golde, Lambertus

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/006786

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |                                                                                                                                      |                       |
|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Category*                                            | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                   | Relevant to claim No. |
| P,Y                                                  | EP 1 598 380 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT)<br>23 November 2005 (2005-11-23)<br>examples 12-18<br>-----                                 | 1-14                  |
| A                                                    | US 4 849 572 A (CHEN ET AL)<br>18 July 1989 (1989-07-18)<br>cited in the application<br>claim 1<br>-----                             | 1-14                  |
| A                                                    | EP 0 628 575 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT)<br>14 December 1994 (1994-12-14)<br>cited in the application<br>the whole document<br>----- |                       |
| A                                                    | EP 1 256 560 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT)<br>13 November 2002 (2002-11-13)<br>paragraph [0052]<br>-----                               |                       |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/006786

| Patent document<br>cited in search report |    | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|----|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 03004540                               | A  | 16-01-2003          | DE 10132337 A1             | 16-01-2003          |
|                                           |    |                     | EP 1406934 A1              | 14-04-2004          |
|                                           |    |                     | JP 2004533525 T            | 04-11-2004          |
|                                           |    |                     | US 2004198937 A1           | 07-10-2004          |
| WO 02053601                               | A  | 11-07-2002          | AT 310021 T                | 15-12-2005          |
|                                           |    |                     | CA 2432430 A1              | 11-07-2002          |
|                                           |    |                     | CN 1484653 A               | 24-03-2004          |
|                                           |    |                     | DE 10100440 A1             | 11-07-2002          |
|                                           |    |                     | DE 50204941 D1             | 22-12-2005          |
|                                           |    |                     | EP 1362063 A1              | 19-11-2003          |
|                                           |    |                     | HU 0302572 A2              | 28-10-2003          |
|                                           |    |                     | JP 2004517177 T            | 10-06-2004          |
|                                           |    |                     | MX PA03005833 A            | 10-09-2003          |
|                                           |    |                     | US 2004039141 A1           | 26-02-2004          |
| DE 4220239                                | A1 | 23-12-1993          | NONE                       |                     |
| EP 1598380                                | A  | 23-11-2005          | WO 2005116094 A1           | 08-12-2005          |
| US 4849572                                | A  | 18-07-1989          | AR 246280 A1               | 29-07-1994          |
|                                           |    |                     | AT 113618 T                | 15-11-1994          |
|                                           |    |                     | BR 8806789 A               | 29-08-1989          |
|                                           |    |                     | CA 1290093 C               | 01-10-1991          |
|                                           |    |                     | DE 3843631 A1              | 06-07-1989          |
|                                           |    |                     | DE 3852011 D1              | 08-12-1994          |
|                                           |    |                     | DE 3852011 T2              | 09-03-1995          |
|                                           |    |                     | EP 0322241 A2              | 28-06-1989          |
|                                           |    |                     | FR 2624865 A1              | 23-06-1989          |
|                                           |    |                     | GB 2211854 A               | 12-07-1989          |
|                                           |    |                     | JP 1259011 A               | 16-10-1989          |
|                                           |    |                     | JP 2807887 B2              | 08-10-1998          |
|                                           |    |                     | KR 140716 B1               | 01-07-1998          |
| EP 0628575                                | A  | 14-12-1994          | BE 1006694 A5              | 22-11-1994          |
|                                           |    |                     | US 5286823 A               | 15-02-1994          |
| EP 1256560                                | A  | 13-11-2002          | CN 1385408 A               | 18-12-2002          |
|                                           |    |                     | DE 10123066 A1             | 14-11-2002          |
|                                           |    |                     | JP 2003026620 A            | 29-01-2003          |
|                                           |    |                     | US 2002183565 A1           | 05-12-2002          |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/006786

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
INV. C08F10/10 C08F4/14

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, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                                                | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| Y          | WO 03/004540 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT;<br>AUER, HEINZ; BORCHERS, DIRK; WETTLING,<br>THOMAS) 16. Januar 2003 (2003-01-16)<br>Beispiele 2-4                       | 1-14               |
| Y          | WO 02/053601 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT;<br>AUER, HEINZ; KANNE, ULRICH; DE VOS, ANDRE)<br>11. Juli 2002 (2002-07-11)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Beispiele 1-6 | 1-14               |
| Y          | DE 42 20 239 A1 (BASF AG, 67063<br>LUDWIGSHAFEN, DE)<br>23. Dezember 1993 (1993-12-23)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>das ganze Dokument                          | 1-14               |
|            | -----<br>-/--                                                                                                                                                     |                    |



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\* älteres Dokument, 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 anderen 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

26. September 2006

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/10/2006

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Golde, Lambertus

| C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN |                                                                                                                                       |                    |
|-------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| Kategorie*                                            | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                    | Betr. Anspruch Nr. |
| P,Y                                                   | EP 1 598 380 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT)<br>23. November 2005 (2005-11-23)<br>Beispiele 12-18<br>-----                                | 1-14               |
| A                                                     | US 4 849 572 A (CHEN ET AL)<br>18. Juli 1989 (1989-07-18)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Anspruch 1<br>-----                          | 1-14               |
| A                                                     | EP 0 628 575 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT)<br>14. Dezember 1994 (1994-12-14)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>das ganze Dokument<br>----- |                    |
| A                                                     | EP 1 256 560 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT)<br>13. November 2002 (2002-11-13)<br>Absatz [0052]<br>-----                                  |                    |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/006786

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument |    | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie |               | Datum der<br>Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|----|-------------------------------|-----------------------------------|---------------|-------------------------------|
| WO 03004540                                        | A  | 16-01-2003                    | DE                                | 10132337 A1   | 16-01-2003                    |
|                                                    |    |                               | EP                                | 1406934 A1    | 14-04-2004                    |
|                                                    |    |                               | JP                                | 2004533525 T  | 04-11-2004                    |
|                                                    |    |                               | US                                | 2004198937 A1 | 07-10-2004                    |
| WO 02053601                                        | A  | 11-07-2002                    | AT                                | 310021 T      | 15-12-2005                    |
|                                                    |    |                               | CA                                | 2432430 A1    | 11-07-2002                    |
|                                                    |    |                               | CN                                | 1484653 A     | 24-03-2004                    |
|                                                    |    |                               | DE                                | 10100440 A1   | 11-07-2002                    |
|                                                    |    |                               | DE                                | 50204941 D1   | 22-12-2005                    |
|                                                    |    |                               | EP                                | 1362063 A1    | 19-11-2003                    |
|                                                    |    |                               | HU                                | 0302572 A2    | 28-10-2003                    |
|                                                    |    |                               | JP                                | 2004517177 T  | 10-06-2004                    |
|                                                    |    |                               | MX                                | PA03005833 A  | 10-09-2003                    |
|                                                    |    |                               | US                                | 2004039141 A1 | 26-02-2004                    |
| DE 4220239                                         | A1 | 23-12-1993                    | KEINE                             |               |                               |
| EP 1598380                                         | A  | 23-11-2005                    | WO                                | 2005116094 A1 | 08-12-2005                    |
| US 4849572                                         | A  | 18-07-1989                    | AR                                | 246280 A1     | 29-07-1994                    |
|                                                    |    |                               | AT                                | 113618 T      | 15-11-1994                    |
|                                                    |    |                               | BR                                | 8806789 A     | 29-08-1989                    |
|                                                    |    |                               | CA                                | 1290093 C     | 01-10-1991                    |
|                                                    |    |                               | DE                                | 3843631 A1    | 06-07-1989                    |
|                                                    |    |                               | DE                                | 3852011 D1    | 08-12-1994                    |
|                                                    |    |                               | DE                                | 3852011 T2    | 09-03-1995                    |
|                                                    |    |                               | EP                                | 0322241 A2    | 28-06-1989                    |
|                                                    |    |                               | FR                                | 2624865 A1    | 23-06-1989                    |
|                                                    |    |                               | GB                                | 2211854 A     | 12-07-1989                    |
|                                                    |    |                               | JP                                | 1259011 A     | 16-10-1989                    |
|                                                    |    |                               | JP                                | 2807887 B2    | 08-10-1998                    |
|                                                    |    |                               | KR                                | 140716 B1     | 01-07-1998                    |
| EP 0628575                                         | A  | 14-12-1994                    | BE                                | 1006694 A5    | 22-11-1994                    |
|                                                    |    |                               | US                                | 5286823 A     | 15-02-1994                    |
| EP 1256560                                         | A  | 13-11-2002                    | CN                                | 1385408 A     | 18-12-2002                    |
|                                                    |    |                               | DE                                | 10123066 A1   | 14-11-2002                    |
|                                                    |    |                               | JP                                | 2003026620 A  | 29-01-2003                    |
|                                                    |    |                               | US                                | 2002183565 A1 | 05-12-2002                    |