

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-186577

(P2017-186577A)

(43) 公開日 平成29年10月12日(2017.10.12)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 110/10 (2006.01)	CO8F 110/10	4J011
CO8F 2/38 (2006.01)	CO8F 2/38	4J015
CO8F 4/06 (2006.01)	CO8F 4/06	4J100

審査請求 有 請求項の数 11 O L 外国語出願 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2017-141991 (P2017-141991)	(71) 出願人	508020155
(22) 出願日	平成29年7月21日 (2017.7.21)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ
(62) 分割の表示	特願2014-557050 (P2014-557050) の分割		BASF SE
原出願日	平成25年2月15日 (2013.2.15)		ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴ
(31) 優先権主張番号	12155872.0		イヒスハーフェン・アム・ライン カール
(32) 優先日	平成24年2月17日 (2012.2.17)		ーボッシューシュトラッセ 38
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		Carl-Bosch-Strasse
		(74) 代理人	100114890
			弁理士 アイゼル・フェリックス＝ライ
			ンハルト
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 より高分子量のポリイソブチレンの製造法

(57) 【要約】

【課題】簡単に実施しうる、効率的で経済的な、より高分子量のポリイソブテンホモポリマーを製造するための方法の提供。

【解決手段】液相のイソブテンを不活性溶剤中、ルイス酸をベースとする重合用触媒の存在下に重合させることによって、75000～10000000の質量平均分子量を有するイソブテンホモポリマーの製造方法であって、重合用反応器内で同時に、

(a) 重合を -80 ～ -190 の温度で実施し、

(b) 不活性溶剤として、1つ以上のC₁～C₈炭化水素等を使用し、

(c) 重合用触媒として、三フッ化ホウ素等をベースとするルイス酸錯体または開始剤としての有機スルホン酸と組合せたルイス酸を使用し、さらに、

(d) 1個以上の酸素原子を含み抽出可能なプロトンを含まない、エチレン性飽和炭化水素化合物の形の1以上の反応促進剤の存在下で、重合を実施し、および/または

(e) 1個以上の第三級オレフィン性炭素原子を含む、少なくとも1つの鎖長調整剤の存在下で、重合を実施する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

液相のイソブテンを不活性溶剤中、ルイス酸をベースとする重合用触媒の存在下に重合させることによって、75000～100000の質量平均分子量を有するイソブテンホモポリマーを製造する方法であって、重合用反応器内で同時に、

- (a) 重合を - 80 ～ - 190 の温度で実施し、
- (b) 不活性溶剤として、1つ以上の $C_1 \sim C_8$ 炭化水素もしくは1つ以上のハロゲン化 $C_1 \sim C_8$ 炭化水素またはこれらの混合物を使用し、および
- (c) 重合用触媒として、三フッ化ホウ素、鉄ハロゲン化物、アルミニウムトリハロゲン化物もしくはアルミニウムアルキルハロゲン化物をベースとするルイス酸錯体または開始剤としての有機スルホン酸と組合せたルイス酸を使用し、およびその際にさらに、
- (d) 少なくとも1個の酸素原子を含みかつ抽出可能なプロトンを含まない、エチレン性飽和炭化水素化合物の形の少なくとも1つの反応促進剤の存在下で、重合を実施し、および/または
- (e) 少なくとも1個の第三級オレフィン性炭素原子を含む、少なくとも1つの鎖長調整剤の存在下で、重合を実施することを特徴とする、前記方法。

10

【請求項 2】

手段(d)と(e)とを同時に実施することを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項 3】

手段(a)として、重合を - 160 未満 ～ - 185 の温度で実施することを特徴とする、請求項1または2記載の方法。

20

【請求項 4】

手段(a)として、重合を - 110 ～ - 140 の温度で実施することを特徴とする、請求項1または2記載の方法。

【請求項 5】

手段(a)を実施するために、重合媒体を別個の冷却回路を用いて必要とされる低温へもたらし、かつ重合の間、この温度に保持することを特徴とする、請求項1から4までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項 6】

手段(b)として、エタン、エテン、プロパン、プロペン、n-ブタン、イソブタンまたはこれらの混合物を不活性溶剤として使用することを特徴とする、請求項1から5までのいずれか1項に記載の方法。

30

【請求項 7】

手段(b)として、1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘプタフルオロプロパン、オクタフルオロプロパンまたはこれらの混合物を不活性溶剤として使用することを特徴とする、請求項1から5までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項 8】

手段(c)として、三フッ化ホウ素とプロトン源とからなる錯体を重合用触媒として使用することを特徴とする、請求項1から7までのいずれか1項に記載の方法。

40

【請求項 9】

手段(c)として、三フッ化ホウ素と $C_1 \sim C_4$ アルカノールとからなる錯体を重合用触媒として使用することを特徴とする、請求項8記載の方法。

【請求項 10】

手段(d)として、ケトン、アルデヒド、エーテル、アセタールおよび半アセタールから選択された、少なくとも1つの反応促進剤の存在下で、重合を実施することを特徴とする、請求項1から9までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項 11】

手段(e)として、鎖長調整剤としてのイソブレンおよび/またはジイソブテンの存在下で、重合を実施することを特徴とする、請求項1から10までのいずれか1項に記載の

50

方法。

【請求項 1 2】

使用されるイソブテンが重合用反応器内で少なくとも 90% の変換率で、75000 ~ 100000 の質量平均分子量を有するイソブテンホモポリマーへ変換される程度に重合条件を選択することを特徴とする、請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 3】

重合用反応器内で製造されるイソブテンホモポリマーを、-80 未満の温度で重合用反応器から排出し、かつ +80 を上回る温度で熱精製法に供することを特徴とする、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 1 4】

熱精製法の実施のために、1 つ以上の押出機を使用することを特徴とする、請求項 1 3 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液相のイソブテンを不活性溶剤中でルイス酸をベースとする重合用触媒の存在下に反応させることによって、75000 ~ 100000 の質量平均分子量を有するイソブテンホモポリマーを製造するための改善された方法に関する。

【背景技術】

20

【0002】

より高分子量のポリイソブテンの効率的で規定に適った製造法は、たいてい、極めて低い重合温度を要求する。より高分子量のポリイソブテンを製造する常法は、いわゆる「BASF ベルト法 (BASF belt process)」であり、この方法の場合、液状イソブテンは、重合用触媒としての三フッ化ホウ素および大過剰の液状エテンとともに、50 ~ 60 cm 幅のエンドレススチールベルト上に導かれる。前記エンドレススチールベルトは、適当なガイドによってトラフ状に形造られかつ気密な円筒状ケーシング内に存在する。常圧での前記エテンの不断の蒸発によって、-104 の温度が生じる。それによって、重合熱は全て導出される。蒸発されたエテンは、捕集され、精製され、かつ返送される。得られたポリイソブテンから、なお付着しているエテンおよび残留モノマーが脱気によって取り除かれる。この種の重合は、実際に完全なイソブテン変換をもたらす。

30

【0003】

BASF ベルト法の場合、重合温度は、沸騰冷却に基づき、すなわち大きな蒸気通路の形成によって、簡単かつ確実に制御されうる。しかし、BASF ベルト法の欠点は、ベルト上での反応物質の流動運動不足のために、反応物質の十分な混合が起こらず、ひいては生成物表面が再生されないことであり、このことは、生成物特性に不利に作用を及ぼす。この結果、例えば、沸騰冷却に使用されるエテンの不均一な分布をまねき、かつ、それと結びついて、エタンが蒸発すると直ちに、反応混合物の局所的な過熱をまねく。さらに、過熱された範囲とエテン富有の冷たい範囲とが互いに接触すると、爆発したような前記反応混合物の沸騰を生じる可能性があり、このことは、さらに、重合性反応混合物が連行されることによって、反応器壁の汚染をまねく。不均一な温度分布が前記ポリマーの分子量分布の望ましくない広がりを引き起こすことは、欠点であり、このことは、不利な生成物特性を伴なう。前記の BASF ベルト法のさらなる欠点は、前記スチールベルトが摩耗を受け、それによって高い維持費をまねくことである。さらに、BASF ベルト法の場合、反応器壁および生成物取入れ口が後接続された後処理部 (たいてい、押出機) 中で冷却されていないことは、不利である。それというのも、ポリイソブチレンは、当該ポリイソブチレンのガラス温度を上回ると、強く粘着し、その結果、反応器壁とポリマーとの明らかな付着をまねくからであり、このことで、高められた清浄化費が必要不可欠となる。さらに、BASF ベルト法の場合、返送されたエーテル流中に含まれている三フッ化ホウ素がより高い温度で強く腐蝕作用を及ぼすことは、不利であり、このことは、エーテル後処理

40

50

循環路の高い維持費をまねく。

【0004】

より高分子量のポリイソブテンを製造するさらなる常法は、「エクソンスラリー法（"Exxon slurry process"）」であり、この方法の場合、重合は、液状エテンが装入されている冷却ジャケットを備えた攪拌容器の中で - 80 ~ - 85 で実施される。触媒系として、塩化メチル中の無水塩化アルミニウムが使用される。極めて強力な攪拌のために、前記ポリマーは、小液滴からなる粥状物（「スラリー」）として生じ、この粥状物は、中間容器を介して脱気容器中に溢流する。ここで、この粥状物は、蒸気および熱水で処理され、その結果、揮発性成分（本質的に未反応のイソブテンおよび塩化メチレン）が除去され、かつ再び後処理に供給されうる。ポリマー粒子が残留する水性懸濁液は、触媒残分、溶剤残分およびイソブテン残分を除去することによって後処理される。

10

【0005】

エクソン（Exxon）スラリー法の場合には、実際に強力な混合および生成物表面の再生が行なわれるが、しかし、そのためには、重合温度は、ジャケット冷却だけでは制御が困難である。反応器壁および装置壁へのポリマーの付着は、必ずしも回避され得ないので、反応器および装置は、ときどき清浄化されなければならない。

【0006】

BASFベルト法およびエクソン（Exxon）スラリー法は、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第5版, 第A21巻, 第555~561頁、見出し語"Polyisobutylene"に詳細に記載されている。

20

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第5版, 第A21巻, 第555~561頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の課題は、調節すべき生成物パラメーター、例えば分子量、多分散指数および残留モノマー含量に関連して、重合の確実な制御を可能にし、かつ簡単に清浄化することができる、とりわけ後処理前に付着しない生成物を供給し、より高分子量のポリイソブテンホモポリマーを製造するための、簡単に実施しうる、効率的で経済的な方法を提供することであった。前記反応物質を強力に混合するために、重合は、通常の間鎖された反応器内で分散相において、不混和性の流体中で実施されるか、または混和性流体中、すなわち適当な溶剤または希釈剤中に均一に混合されて実施されるべきである。

30

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、液相のイソブテンを不活性溶剤中、ルイス酸をベースとする重合用触媒の存在下に重合させることによって、75000~10000000の質量平均分子量を有するイソブテンホモポリマーを製造する方法であって、重合用反応器内で同時に、

40

(a) 重合を - 80 ~ - 190 の温度で実施し、

(b) 不活性溶剤として、1つ以上のC₁~C₈炭化水素もしくは1つ以上のハロゲン化C₁~C₈炭化水素またはこれらの混合物を使用し、および

(c) 重合用触媒として、三フッ化ホウ素、鉄ハロゲン化物、アルミニウムトリハロゲン化物もしくはアルミニウムアルキルハロゲン化物をベースとするルイス酸錯体または開始剤としての有機スルホン酸と組合せたルイス酸を使用し、

およびその際にさらに、

50

(d) 少なくとも1個の酸素原子を含みかつ抽出可能なプロトンを含まない、エチレン性飽和炭化水素化合物の形の少なくとも1つの反応促進剤の存在下で、重合を実施し、および/または

(e) 少なくとも1個の第三級オレフィン性炭素原子を含む、少なくとも1つの鎖長調整剤の存在下で、重合を実施することを特徴とする。

【発明を実施するための形態】

【0010】

通常の開鎖された反応器における溶剤または希釈剤中でのより高分子量のイソブテンホモポリマーへのイソブテンの重合は、記載されたエクソスラリー法の他に、別の文献からも公知である。すなわち、ドイツ連邦共和国特許出願公開第2061289号明細書には、イソブテンを0 ~ -160 で不活性の希釈剤中、例えばエチレン、メタン、エタンまたはプロパン中で触媒としての三フッ化ホウ素を用いて分子量調整剤としてのアルコール、例えばイソブタノール中のホルムアルデヒドの溶液の存在下に反応フラスコ中で重合させてより高分子量のポリイソブテンとするイソブテン重合法が開示されている。

10

【0011】

専攻論文 " Polymerization and Polycondensation Processes, Advances in Chemistry Series 34 " において、J. P. Kennedy および R. M. Thomas らは、彼らの論説 " Cationic Polymerization at Ultralow Temperatures " 中の第111 ~ 119 頁で、プロパン - イソペンタン混合物中のイソブテンを冷却された反応器内で -30 ~ -190 で三塩化アルミニウム触媒を用いて重合させてより高分子量のポリイソブテンとすることを記載している。三塩化アルミニウムは、当該三塩化アルミニウムが非揮発性触媒としてポリイソブテンの引き続く精製を困難にするという欠点をもつ。反応促進剤または鎖長調整剤は、共用されない。

20

【0012】

Polymer 6、第579 ~ 587 頁、1965 における J. P. Kennedy および R. G. Squires の文献の論説 " Fundamental Studies on Cationic Polymerization IV - Homo- and Co-polymerizations with Various Catalysts " から、イソブテンが三フッ化ホウ素により触媒反応されてアルキルクロリド溶剤中で -30 ~ -146 でイソブレンの存在下に重合されてより高分子量のポリイソブテンとされうことは、公知である。反応促進剤は、共用されない。

30

【0013】

本発明にあらかじめ課された課題は、液相のイソブテンを不活性溶剤中のルイス酸をベースとする重合用触媒の存在下に重合させることによって、75000 ~ 100000 の質量平均分子量を有するイソブテンホモポリマーを製造する方法であって、重合用反応器内で同時に、

(a) 重合を -80 ~ -190 の温度で実施し、

(b) 不活性溶剤として、1つ以上の $C_1 \sim C_8$ 炭化水素もしくは1つ以上のハロゲン化 $C_1 \sim C_8$ 炭化水素またはこれらの混合物を使用し、および

40

(c) 重合用触媒として、三フッ化ホウ素、鉄ハロゲン化物、アルミニウムトリハロゲン化物もしくはアルミニウムアルキルハロゲン化物をベースとするルイス酸錯体または開始剤としての有機スルホン酸と組合せたルイス酸を使用し、

およびその際にさらに、

(d) 少なくとも1個の酸素原子を含みかつ抽出可能なプロトンを含まない、エチレン性飽和炭化水素化合物の形の少なくとも1つの反応促進剤の存在下で、重合を実施し、および/または

(e) 少なくとも1個の第三級オレフィン性炭素原子を含む、少なくとも1つの鎖長調整剤の存在下で、重合を実施することを特徴とする方法によって解決された。

【0014】

50

好ましい実施態様において、前記手段(d)と(e)とは、同時に実施される。

【0015】

イソブテンホモポリマーとは、本発明の範囲内で、当該ポリマーに対して、少なくとも98モル%、特に少なくとも99モル%がイソブテンから構成されている当該ポリマーであると解釈される。

【0016】

イソブテンまたはイソブテン含有モノマー混合物を、重合させるべきモノマーとして使用するためには、イソブテン源として、殊に、たいいてい残留汚染物質、例えば1-ブテン、2-ブテン、ブタン、水および/または $C_1 \sim C_4$ アルカノールを最大0.5容量%含有する純イソブテンが適している。しかし、原理的に、イソブテン含有工業用 C_4 炭化水素流からその中に含まれている1,3-ブタジエンができる限り取り除かれている場合には、前記イソブテン含有工業用 C_4 炭化水素流、例えば C_4 ラフィネート、イソブテン脱水素化からの C_4 カット、蒸気クラッカーからの C_4 カットおよびFCCクラッカー(流動接触分解)からの C_4 カットが使用されてもよい。適当な工業用 C_4 炭化水素流は、たいいてい、ブタジエンを500ppm未満、特に200ppm未満含有する。その際に、当該の工業用 C_4 炭化水素流からのイソブテンは、言うに値する程の量の別の C_4 モノマーがポリマー鎖中に組み入れられることなく、できる限り選択的に重合されて望ましいイソブテンホモポリマーとする。典型的には、記載された工業用 C_4 炭化水素流中のイソブテン濃度は、40~60質量%の範囲内にある。しかし、本発明による方法は、原理的に、イソブテンを僅かに、例えば10~20質量%だけ含有するイソブテン含有 C_4 炭化水素流を用いて運転されてもよい。イソブテン含有モノマー混合物は、重大な収量損失または選択性の損失を生じることなく、微量の汚染物質、例えば水、カルボン酸または鉱酸を含有しうる。当該有害物質が、例えば固体の吸着剤、例えば活性炭、モレキュラーシーブまたはイオン交換体での吸着によってイソブテン含有モノマー混合物から除去されることにより、前記汚染物質の富化が回避されることは、目的に適ったことである。

10

20

【0017】

手段(c)により、重合用触媒として使用すべき、鉄ハロゲン化物、アルミニウムトリハロゲン化物またはアルミニウムアルキルハロゲン化物をベースとするルイス酸錯体および重合用触媒として使用すべき、開始剤としての有機スルホン酸と組み合わせたルイス酸は、WO 2012/072643A2中に記載されており、ここで、当該文献の開示内容は、参照のために本明細書に援用される。記載された鉄ハロゲン化物錯体、アルミニウムトリハロゲン化物錯体およびアルミニウムアルキルハロゲン化物錯体は、ルイス酸の他に、少なくとも1個のエーテル官能基または1個のカルボン酸エステル官能基を有する有機化合物の形の二量体を含む。ルイス酸、殊に三フッ化ホウ素、鉄ハロゲン化物、アルミニウムトリハロゲン化物またはアルミニウムアルキルハロゲン化物と開始剤としての有機スルホン酸との記載された組合せは、一般式 $Z-SO_3H$ の少なくとも1つの有機スルホン酸を含み、上記式中、Zは、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{20}$ ハロゲン化アルキル基、 $C_5 \sim C_8$ シクロアルキル基、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール基または $C_7 \sim C_{20}$ アラルキル基を表わし、典型的なこの種の有機スルホン酸は、メタンスルホン酸である。

30

【0018】

しかし、手段(c)により、重合用触媒として、特に三フッ化ホウ素とプロトン源とからなる錯体を使用される。触媒錯体において活性化剤または調節剤の機能を与える、この種のプロトン源として、とりわけ、エーテル、殊に $C_1 \sim C_4$ ジアルキルエーテル、例えばジエチルエーテルおよびアルコール、殊に低級の一価脂肪族アルコールが適している。特に好ましい実施態様において、重合用触媒として、三フッ化ホウ素と $C_1 \sim C_3$ アルカノール、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノールまたはイソプロパノールとからなる錯体を使用される。プロトン源として、記載されたエーテルおよび/またはアルコールの混合物が使用されてもよい。

40

【0019】

トリフッ化ホウ素およびプロトン源は、予め混合されてよくかつ既に作用の準備ができ

50

た錯体として重合用反応器内に供給されてよい。しかし、それとは別に、三フッ化ホウ素〔ガス状で、液状で、または不活性の溶剤中もしくは不活性の希釈剤中、例えば手段（b）により不活性の溶剤中に溶解して〕およびプロトン源は、別々に前記重合媒体に供給されてもよい。

【0020】

重合用触媒の使用すべき量は、本質的に、触媒の種類により、および反応条件、殊に反応温度および前記ポリマーの意図した分子量により左右される。前記の使用すべき量は、そのつどの反応系に対する僅かな無作為抽出検査につき算出されうる。一般に、前記重合用触媒は、そのつど、触媒錯体におけるルイス酸割合または三フッ化ホウ素割合に対して、および使用されるイソブテンに対して、0.0001～1質量%、殊に0.0005～0.5質量%、とりわけ0.001～0.1質量%の量で使用される。

10

【0021】

前記プロトン源は、トリフッ化ホウ素に対して、化学量論的不足量、化学量論的量または化学量論的過剰量で使用されうる。プロトン源対トリフッ化ホウ素の典型的なモル比の関係は、0.3：1～3：1、殊に0.5：1～2：1、とりわけ0.7：1～1.3：1の範囲内にある（そのつど、プロトン源のプロトン1当量に対する）。手段（d）による反応促進剤の量および手段（e）による鎖長調整剤の量と同様に、手段（c）によるプロトン源の量も、イソブテンホモポリマーの達成すべき分離量の調節に影響をもちかつ当該イソブテンホモポリマーの意図される調節に利用されうる。

【0022】

とりわけ、本発明による方法で製造されるイソブテンホモポリマーは、150000～800000、殊に250000～600000、特に400000～500000の質量平均分子量（ M_w ）を有する。それとは別に、このイソブテンホモポリマーは、とりわけ、25000～200000、特に有利に45000～150000、殊に55000～100000、特に65000～750000の（ゲル浸透クロマトグラフィによって測定された）数平均分子量（ M_n ）を有する。

20

【0023】

たいてい、本発明による方法で製造されたイソブテンホモポリマーは、2～20、殊に3～15、特に5～10の多分散指数（ $PDI = M_w / M_n$ ）を示す。

【0024】

手段（a）によれば、本発明による重合法は、液状重合媒体中で-80～-190の温度で実施される。好ましい実施態様において、この本発明による重合法は、蒸気温度範囲の下限に近い温度で、それも-130～-190で、とりわけ-160未満～-185で、殊に-165～-180で、典型的な方法形式において-168～-173で実施される。それとは別の好ましい実施態様において、前記方法は、-100～-150の温度で、特に-105～-147で、とりわけ-110～-140で、殊に-115～-135で、典型的な方法形式において-120～-130で実施される。制御された低い重合温度は、有利に生成物の性質に影響を及ぼす。使用される出発物質、殊にイソブテンを予め冷却する際の温度調節は、任意に同様に、重合の経過および意図される結果に影響を及ぼす可能性があり、使用すべきイソブテンは、通常、-70～-140の温度へ、殊に-70～-100へ予め冷却される。

30

40

【0025】

上記温度への前記反応媒体の冷却は、有利に外部冷却によって行なわれる。したがって、好ましい実施態様において、手段（a）を実施するために、前記重合媒体は、別個の冷却回路を用いて必要とされる低温へもたらされ、かつそこで重合の間保持される。構造技術的にたいてい外側の冷却ジャケットとして重合用反応器の周りに実現されている、別個の冷却回路は、たいてい、冷媒としての液体窒素または液化空気を用いて運転される。

【0026】

重合は、たいてい500ミリバール～5バールの圧力で、殊に800ミリバール～2バールの圧力で実施される。最も好ましくは、ならびに最も経済的には、前記重合用反応器

50

は、周囲圧力（常圧）でまたはその付近で運転される。わずかな過圧は、考えられうる不活性溶剤の幾つかの場合に利点をもたらさう。過圧での重合の運転形式が原理的に可能であるにもかかわらず、より高い圧力、殊に5バールを上回る当該圧力は、一般にさらなる利点をもたらさない。

【0027】

手段（b）によれば、一定の不活性溶剤または当該不活性溶剤の混合物は、液状重合媒体中で使用される。その際に、ここでは、不活性溶剤とは、イソブテンが液相において均一に溶解する流体であると解釈されるだけでなく、イソブテンが不混和性でありかつ分散された形で存在する流体でもあると解釈される。この種の不活性溶剤として、一方では、通常飽和であるかまたはモノエチレン性不飽和でありかつたいてい直鎖状または少し分枝鎖状の構造を有する、 $C_1 \sim C_8$ 炭化水素、特に $C_1 \sim C_5$ 炭化水素、殊に $C_2 \sim C_4$ 炭化水素が適している。前記不活性溶剤がエチレン性不飽和である場合には、当該不活性溶剤は、勿論、本発明自体の反応条件下で重合するのは無理であり、当該不活性溶剤は、通常、第一級オレフィン性炭素原子および/または第二級オレフィン性炭素原子だけを有する。当該 $C_1 \sim C_8$ 炭化水素の典型的な例は、メタン、エタン、エテン、プロパン、プロペン、*n*-ブタン、イソブタン、*n*-ペンタン、2-メチルブタン、2,3-ジメチルブタン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、3-エチルペンタン、2,2-ジメチルペンタン、2,3-ジメチルペンタン、2,4-ジメチルペンタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、3-エチル-2-メチルペンタン、2,2-ジメチルヘキサン、2,3-ジメチルヘキサン、3,3-ジメチルヘキサン、4-メチルヘプタン、2,2,3-トリメチルペンタンおよび3-メチルヘプタンである。この種の不活性溶剤として、他方では、ハロゲン化 $C_1 \sim C_8$ 炭化水素、特にハロゲン化 $C_1 \sim C_5$ 炭化水素、殊にフッ素化および/または塩素化された $C_1 \sim C_8$ 炭化水素または $C_1 \sim C_5$ 炭化水素、例えば塩化メチル、フッ化メチル、ジフルオロメタン、ジクロロメタン、フルオロエタン、1-フルオロプロパン、1,1,1,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロパン、オクタフルオロプロパンまたは1-フルオロブタンが適しており、殊に、ここでは、過フッ素化された $C_1 \sim C_8$ 炭化水素もしくは $C_1 \sim C_5$ 炭化水素または少なくとも水素原子の半分がフッ素原子によって置換されている、当該の $C_1 \sim C_8$ 炭化水素もしくは $C_1 \sim C_5$ 炭化水素が当てはまる。 $C_1 \sim C_8$ 炭化水素もしくは $C_1 \sim C_5$ 炭化水素からなる混合物、ハロゲン化された $C_1 \sim C_8$ 炭化水素もしくは $C_1 \sim C_5$ 炭化水素からなる混合物、または1つ以上の $C_1 \sim C_8$ 炭化水素もしくは $C_1 \sim C_5$ 炭化水素と1つ以上のハロゲン化された $C_1 \sim C_8$ 炭化水素もしくは $C_1 \sim C_5$ 炭化水素との混合物が使用されてもよい。

【0028】

好ましい実施態様において、手段（b）において、不活性溶剤として、エタン、エテン、プロパン、プロペン、*n*-ブタン、イソブタンまたはこれらの混合物が使用される。

【0029】

それとは別の好ましい実施態様において、手段（b）において、不活性溶剤として、1,1,1,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロパン、オクタフルオロプロパンまたはこれらの混合物が使用される。

【0030】

重合用反応器内での手段（b）によるイソブテン対不活性溶剤の質量比は、たいてい、1:0.1~1:50、特に1:0.1~1:40、とりわけ0.1:1~1:20、殊に1:0.5~1:10である。

【0031】

手段（d）によれば、重合は、1つ以上の反応促進剤の存在下で実施される。当該反応促進剤は、選択された重合条件下でトリフッ化ホウ素の触媒活性に所望の方法で影響を与え、ひいてはこの触媒活性を制御する化合物である。この種の反応促進剤は、少なくとも1個の酸素原子を、特にエーテル酸素原子としてまたはカルボニル官能基の成分として含む飽和炭化水素化合物である。好ましい実施態様において、手段（d）において、重合は、ケトン、アルデヒド、エーテル、アセタールおよび半アセタールから選択された、少な

10

20

30

40

50

くとも1つの反応促進剤の存在下で実施される。通常、当該反応促進剤は、1~40個、殊に1~16個、とりわけ1~8個の炭素原子を有する低分子量化合物であり、その構造は、開鎖状であってもよいし、環状であってもよく、当該低分子量化合物は、脂肪族、芳香族またはヘテロ芳香族の性質を有することができる。

【0032】

この種の反応促進剤の典型的な例は、ケトン、例えばアセトン、ブタノン、シクロヘキサノン、アセトフェノンまたはベンゾフェノン、アルデヒド、例えばホルムアルデヒド、トリオキサン、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、シクロヘキシルアルデヒドまたはグリオキサール、ジアルキルエーテル、例えばジメチルエーテル、ジエチルエーテルまたはジ-n-ブチルエーテル、環状エーテル、例えばテトラヒドロフランまたはジオキサン、ならびに上記のケトンおよびアルデヒドをアルコール、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、s-ブタノールまたはt-ブタノールと反応させることによって得られるアセタールおよび半アセタールである。この種の反応促進剤としてのホルムアルデヒドが特に好ましい。

10

【0033】

記載された反応促進剤は、たいてい、好ましくは、1つ以上の中位の分子量のアルコール、殊に一価の脂肪族、脂環式または芳香脂肪族のアルコール、とりわけC₄~C₁₀アルコール、例えばn-ブタノール、イソブタノール、s-ブタノール、t-ブタノール、n-ペンタノール、n-ヘキサノール、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、n-デカノール、2-プロピルヘブタノール、シクロヘキサノールまたはベンジルアルコールとともに使用されうる。一方で、この種の中位の分子量のアルコールは、手段(c)によるプロトン源として使用される低分子量アルコールと同様に、活性化剤または調整剤として触媒錯体において作用するが、しかし、たいてい、より弱い活性作用で作用し、他方で、当該の中位の分子量のアルコールは、反応促進剤のための溶剤として機能する。アルデヒドまたはケトン反応促進剤として使用される場合には、上記の中位の分子量のアルコールならびに部分的に、記載された低分子量アルコールが、前記の反応促進剤とともに、アセタールもしくは半アセタールまたはケタール(ケトンアセタール)を形成することができ、これらは、まさに同様に反応促進剤として作用する。ホルムアルデヒドを反応促進剤として使用される場合には、相応するアルコール性溶液、例えばイソブタノール中のホルムアルデヒドが使用されうる。この種の中位の分子量のアルコールが共用される場合には、反応促進剤に対する当該アルコールの質量比は、たいてい0.05:1~15:1、しかし、特に0.1:1~5:1、殊に0.5:1~2.5:1、とりわけ0.75:1~1.5:1である。

20

30

【0034】

前記反応促進剤自体は、通常、そのつど、使用されるイソブテンに対して、0.0001~1質量%、特に0.0003~0.75質量%、殊に0.0005~0.5質量%、とりわけ0.001~0.1質量%の量で使用される。

【0035】

手段(e)によれば、重合は、通常、エチレン性不飽和系でありかつ1個以上の第三級オレフィン性炭素原子を、任意に1個以上の第一級オレフィン性炭素原子および/または第二級オレフィン性炭素原子の他に、含む、少なくとも1つの鎖長調整剤の存在下で実施される。たいてい、当該鎖長調整剤は、5~30個、殊に5~20個、とりわけ5~16個の炭素原子を有する、モノエチレン性またはポリエチレン性不飽和炭化水素であり、これらのエチレン性不飽和炭化水素の構造は、開鎖状であってもよいし、環状であってもよい。この種の鎖長調整剤の典型的な代表例は、イソプレン(2-メチル-1,3-ブタジエン)、2-メチル-2-ブテン、ジイソブテン、トリイソブテン、テトライソブテンおよび1-メチルシクロヘキセンである。好ましい実施態様において、手段(e)として、重合は、鎖長調整剤としてのイソプレンおよび/またはジイソブテンの存在下で実施される。ジイソブテン(イソオクテン)とは、通常、2,4,4-トリメチル-1-ペンテン

40

50

と2, 4, 4-トリメチル-2-ペンテンとの異性体混合物であると解釈され、個別的に使用される異性体の2, 4, 4-トリメチル-1-ペンテンおよび2, 4, 4-トリメチル-2-ペンテンも、勿論、同様に手段(e)による鎖長調整剤として作用する。本発明により使用される鎖長調整剤の量によって、簡単に、製造されたイソブテンホモポリマーの分子量は調節されうる：鎖長調整剤の量が高ければ高いほど、たいてい、分子量は、ますます低くなる。鎖長調整剤は、通常、当該鎖長調整剤がより早期に、またはより後に、ポリマー鎖中に組み入れられかつこうしてこの位置に鎖の中断箇所をもたらすことによって制御する。

【0036】

前記鎖長調整剤は、通常、そのつど、使用されるイソブテンに対して、0.0001~2質量%、殊に0.0005~1質量%、とりわけ0.001~0.5質量%の量で使用される。

10

【0037】

引き続き後処理工程を含めて、イソブテンホモポリマーを製造する、本発明による方法は、非連続的または連続的に実施されうる。

【0038】

本発明による方法のための重合用反応器として、原理的に、この種の液相重合に適した、非連続的または連続的に運転される全ての反応器タイプ、例えば攪拌容器、カスケード型攪拌容器、混練機、押出機、管状反応器またはループ型反応器が使用されてよい。

【0039】

高い変換率で、可能なかぎり完全な変換またはほぼ完全な変換で、例えば85%~100%、殊に90%~100%の望ましい生成物への使用されるイソブテンの変換率で本発明による方法を実施することは、好ましい。しかし、殊に連続的な運転形式で、本発明方法を、部分的な変換で、例えば10%~85%、殊に30%~60%の望ましい生成物への使用されるイソブテンの変換率で実施することも可能である。好ましい実施態様において、使用されるイソブテンが重合用反応器内で少なくとも90%、殊に少なくとも95%、とりわけ少なくとも99%の変換率で、75000~100000000の質量平均分子量を有するイソブテンホモポリマーへ変換される程度に、本発明による方法のための重合条件が選択される。

20

【0040】

本発明による方法のための好ましい実施態様は、別々の容器内で、原料のイソブテンまたはイソブテン含有炭化水素混合物を、プロトン源、殊にC₁~C₃アルカノールとともに、および殊に、ケトン、アルデヒド、エーテル、アセタールおよび半アセタールから選択された、1つ以上の反応促進剤、および/またはイソブレンおよびジイソブテンから選択された、1つ以上の鎖長調整剤とともに予め混合し、および重合用反応器内で、トリフッ化ホウ素を含有する、重合温度に冷却された不活性溶剤に添加することにある。また、重合用反応器内への添加前に前記混合物を冷却することは、特に好ましい。このイソブテン含有混合物は、重合用反応器において、外部冷却によって望ましい重合温度が一定に保持されうる程度に添加される。前記連続相中へのイソブテンの急速かつ完全な混入は、効果的な温度制御にとって、ひいては前記方法の成果にとって重要なことである。

30

40

【0041】

さらに、外部冷却からの蒸発する窒素は、閉鎖された回路内で元通りに液化しうるか、または、精製を行なう必要なしに、環境内に導かれうる。返送された窒素流を再度液化する場合、蒸発された窒素の低温は、有利に利用されることができ、かつこうして回収されうる。返送を省略した場合には、ガス状窒素の低温エネルギーは、ほかの冷却目的へ、例えば脱気された最終生成物の冷却へ利用されうる。

【0042】

液体窒素または液化空気とは別に、-100~-150の重合温度の範囲内で作業する場合には、例えばハロゲン化炭化水素をベースとする、別の外部冷媒を用いて作業されてもよい。

50

【0043】

75000～100000の質量平均分子量を有する、本発明による方法において製造されるイソブテンホモポリマーは、通常、重合用反応器からの生成物の排出によって、および任意に適当な前処理後に、生成物の熱精製によって後処理される。その際に、この排出は、好ましくは、可能なかぎり低い温度で行なわれる。前記反応器からの排出は、例えば、機械的排出装置、例えば排出スクリーを用いて行なうことができる。殊に、本発明による方法の大工業的実施の際に意味がある、好ましい実施態様において、重合用反応器内で製造されるイソブテンホモポリマーは、 -80 未満の温度で重合用反応器から排出され、かつ当該イソブテンホモポリマーは、 $+80$ を上回る温度で熱精製法に供される。

10

【0044】

前記重合用反応器からの前記生成物の排出後の熱精製は、有利に本発明による方法の大工業的実施の際に、1個以上の押出機を使用することによって行なわれる。この場合、このイソブテンホモポリマーは、 80 を上回る、殊に 100 を上回る温度へ加熱される。押出機軸の機械的作用および任意に押出機中の取付け物の機械的作用によって、生成物中、例えば残留モノマーおよび溶剤中の揮発性成分のより良好な脱気のための内部表面は、繰返し再生される。前記生成物の脱気および精製は、真空に印加することによって簡易化されることができ、このために、殊に 700 ミリバール未満、殊に 200 ミリバール未満、とりわけ 100 ミリバール未満の圧力で作業が行なわれる。

20

【0045】

原理的に、製造されたイソブテンホモポリマーの熱精製のために、全ての通常の一軸押出機ならびに二軸押出機および多軸押出機が使用されてよい。二軸押出機および多軸押出機の場合には、複数の軸は、同方向に回転 (*arbeiten*) してもよいし、異方向に回転してもよい。一軸押出機および多軸押出機中の軸は、通常、混練要素および/または搬送要素を備えている。前記軸の回転数は、たいてい、毎分 $10 \sim 500$ 回転、殊に $15 \sim 350$ 回転の範囲内にある。特別な構造形式において、前記軸は、スクリー軸として構成されていてよく、当該スクリー軸のねじ山は、互いに係合し、および当該スクリー軸の内部軸直径は、とりわけ全長に亘って一定である。記載された押出機に対して好ましい構造材料は、鋼または特殊鋼である。また、好ましくは、不活性ガス、例えば窒素は、脱気工程を促進させるために、押出機の1つ以上のセグメント中に導入される。

30

【0046】

本発明による方法は、製造されたイソブテンホモポリマーが使用される溶剤（炭化水素および/またはハロゲン化炭化水素）中で僅かな可溶性を有するのみであり、但し、このことは、強化された手段で低い温度で有効であり、およびそれによって、実質的に固体として沈殿するという利点を有する。この沈殿した固体は、使用される低い温度で粘着傾向を有さず、その結果、粗製生成物は、問題なしに搬出および後加工されることができる。それというのも、後処理部において前記反応器からの生成物の取入れ口の範囲内には、前記ポリマーのガラス温度を上回る温度の箇所は、何処にも存在しないからである。

【実施例】

【0047】

次の実施例は、本発明を説明するが、本発明を限定するものではない。

40

【0048】

実施例1～12

機械的攪拌機、不活性化のための乾燥したガス状窒素用の導入管、温度制御のための熱電素子および冷却可能な滴下漏斗を備えた、1リットルの三口フラスコを、液体窒素を用いて不活性化した後に（フラスコの周りに位置した半シャーレ型 Dewar 容器中で） -100 へ予め冷却した。引き続き、窒素雰囲気下で液体プロパン 300ml を前記フラスコ中に予め装入し、およびガス状三フッ化ホウ素 0.1g を導入した。

【0049】

前記フラスコの下方に存在するデュワー（Dewar）容器は、高さの調節が可能な実

50

験室用ジャッキの上に立たせた。デュワー (Dewar) 容器中の充填レベルを変えることによって、所望の重合温度 T に問題なしに調節することができた。

【0050】

ドライアイス (約 -78) または液体窒素 (約 -130) で冷却された滴下漏斗中に、液体イソブテン 94.0 g (1.68 モル) を導入した。引き続き、そのつど、記載された量のメタノール、イソブタノール、ホルムアルデヒド (これは、パラホルムアルデヒドから新たに製造されたものでありかつメタノール/イソブタノール混合物中に溶解して存在していた) およびジイソブテンを供給し、かつ前記滴下漏斗中でイソブテンと混合した。

【0051】

所望の重合温度 T をフラスコ中で達成した後に、攪拌しながら、滴下漏斗内容物の滴加を開始した。それぞれの液滴が直ちに反応し、微粒状の固体が次第に増加して得られた。所望の反応温度 T を、全ての滴下時間にわたって、液体窒素のジャッキでの昇降 (Hebeuehne) および後充填を用いて、デュワー (Dewar) 容器を上げ下げすることによって一定に保持した。

10

【0052】

全ての滴下漏斗内容物が滴加された後に、前記フラスコの内容物を融解させ、その際に溶剤のプロパン (沸点: -42) は、蒸発した。引き続き、室温で粘着性になった粗製生成物を取り出し、かつ乾燥キャビネット (温度: 30 ミリバールで 160 、時間: 2 時間) 中での加熱によって、残留する溶剤を取り除いた。その後、得られたイソブテンホモポリマーの分析データを測定することができた。

20

【0053】

次の表は、そのつど、得られた生成物の温度、使用量および分析データを示す。

【0054】

【表 1】

実施例No.	1	2	3	4	5	6
重合温度 T	-170°C	-170°C	-170°C	-170°C	-170°C	-170°C
イソブテンの予冷	-78°C	-78°C	-78°C	-130°C	-130°C	-130°C
メタノール量	0.15 ml	0.15 ml	0.15 ml	0.15 ml	0.15 ml	0.15 ml
イソブタノール量	0.05 ml	0.05 ml	0.05 ml	0.05 ml	0.05 ml	0.05 ml
ホルムアルデヒド量	0.05 g	0.05 g	0.05 g	0.05 g	0.05 g	0.05 g
ジイソブテン量	0.01 ml	0.02 ml	0.05 ml	0 ml	0.01 ml	0.05 ml
分子量 M_w	824000	796000	483000	5157000	3831000	2055000
分子量 M_n	123000	117000	68000	586000	421000	221000
多分散指数 D	6.7	6.8	7.1	8.8	9.1	9.3
実施例No.	7	8	9	10	11	12
重合温度 T	-150°C	-140°C	-130°C	-120°C	-110°C	-100°C
イソブテンの予冷	-78°C	-78°C	-78°C	-78°C	-78°C	-78°C
メタノール量	0.15 ml	0.15 ml	0.15 ml	0.15 ml	0.15 ml	0.15 ml
イソブタノール量	0.05 ml	0.05 ml	0.50 ml	0.50 ml	0.05 ml	0.05 ml
ホルムアルデヒド量	0.05 g	0.05 g	0.05 g	0.50 g	0.50 g	0.50 g
ジイソブテン量	0.01 ml	0.01 ml	0.01 ml	0.01 ml	0.01 ml	0.01 ml
分子量 M_w	823000	811000	803000	803000	766000	715000
分子量 M_n	121000	121000	110000	103000	88000	73000
多分散指数 D	6.8	6.7	7.3	7.8	8.7	9.8

10

20

30

【手続補正書】

【提出日】平成29年8月21日(2017.8.21)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1, 3 - ブタジエンの含有量が 500 ppm 未満の液相のイソブテンを不活性溶剤中、ルイス酸をベースとする重合用触媒の存在下に重合させることによって、75000 ~ 100000 の質量平均分子量を有するイソブテンホモポリマーを製造する方法であって、重合用反応器内で同時に、

- (a) 重合を -80 ~ -190 の温度で実施し、
- (b) 不活性溶剤として、1つ以上の $C_1 \sim C_8$ 炭化水素もしくは1つ以上のハロゲン化 $C_1 \sim C_8$ 炭化水素またはこれらの混合物を使用し、および
- (c) 重合用触媒として、三フッ化ホウ素、鉄ハロゲン化物、アルミニウムトリハロゲン

化物もしくはアルミニウムアルキルハロゲン化物をベースとするルイス酸錯体または開始剤としての有機スルホン酸と組合せたルイス酸を使用し、
およびその際にさらに、

(d) 少なくとも1個の酸素原子を含みかつ抽出可能なプロトンを含まない、エチレン性飽和炭化水素化合物の形の少なくとも1つの反応促進剤の存在下で、重合を実施し、および

(e) 少なくとも1個の第三級オレフィン性炭素原子を含む、少なくとも1つの鎖長調整剤の存在下で、重合を実施し、

重合用反応器内で製造されるイソブテンホモポリマーを、-80 未満の温度で重合用反応器から排出し、かつ1つ以上の押出機中で+80 を上回る温度で熱精製法に供することを特徴とする、前記方法。

【請求項2】

手段(a)として、重合を-160 未満～-185 の温度で実施することを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

手段(a)として、重合を-110 ～-140 の温度で実施することを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項4】

手段(a)を実施するために、前記液相のイソブテン、前記不活性溶剤、前記ルイス酸をベースとする重合用触媒、前記反応促進剤及び前記鎖長調整剤からなる重合媒体を別個の冷却回路を用いて必要とされる低温へもたらし、かつ重合の間、この温度に保持することを特徴とする、請求項1から3までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】

手段(b)として、エタン、エテン、プロパン、プロペン、n-ブタン、イソブタンまたはこれらの混合物を不活性溶剤として使用することを特徴とする、請求項1から4までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】

手段(b)として、1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘプタフルオロプロパン、オクタフルオロプロパンまたはこれらの混合物を不活性溶剤として使用することを特徴とする、請求項1から4までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】

手段(c)として、三フッ化ホウ素とプロトン源とからなる錯体を重合用触媒として使用することを特徴とする、請求項1から6までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】

手段(c)として、三フッ化ホウ素とC₁～C₄アルカノールとからなる錯体を重合用触媒として使用することを特徴とする、請求項7に記載の方法。

【請求項9】

手段(d)として、ケトン、アルデヒド、エーテル、アセタールおよび半アセタールから選択された、少なくとも1つの反応促進剤の存在下で、重合を実施することを特徴とする、請求項1から8までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項10】

手段(e)として、鎖長調整剤としてのイソプレンおよび/またはジイソブテンの存在下で、重合を実施することを特徴とする、請求項1から9までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項11】

使用されるイソブテンが重合用反応器内で少なくとも90%の変換率で、75000～100000の質量平均分子量を有するイソブテンホモポリマーへ変換される程度に重合条件を選択することを特徴とする、請求項1から10までのいずれか1項に記載の方法。

フロントページの続き

- (74)代理人 100116403
弁理士 前川 純一
- (74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
- (74)代理人 100162880
弁理士 上島 類
- (72)発明者 トーマス ヴェトリング
ドイツ連邦共和国 リンブルガーホーフ トリフェルスリング 1 1
- (72)発明者 シュテファン ヒアシュ
ドイツ連邦共和国 ノイシュタット リースリングヴェーク 3 1
- (72)発明者 マークス ブリューム
ドイツ連邦共和国 リンブルガーホーフ デュアクハイマーシュトラッセ 1デー
- (72)発明者 マークス ヴァイス
ドイツ連邦共和国 レーマーベルク ブルックナーシュトラッセ 2
- (72)発明者 ローザ コルベラン ロク
ドイツ連邦共和国 マンハイム ネッカープロメナーデ 1
- (72)発明者 クラウス ミュールバッハ
ドイツ連邦共和国 グリュンシュタット イム ツアウンリュッケン 2 0
- (72)発明者 ローベアト ハシック
ドイツ連邦共和国 マンハイム リヒャート - ヴァーグナー - シュトラッセ 1 6
- (72)発明者 アンドレアス ダイス
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン ハーフエンシュトラッセ 1 0 1
- (72)発明者 マルコ - クリスティアン フォラント
ドイツ連邦共和国 ノイホーフエン レーヒュッターシュトラッセ 4 9
- Fターム(参考) 4J011 AA05 AB02 BB02 CC09 DA04 HA03 HB02 HB27 NA12 NB04
NC01
4J015 DA14 DA23 DA33
4J100 AA06P CA01 DA01 DA04 FA04 FA12 FA19 FA28 GB01 GC29

【 外国語明細書 】

Verfahren zur Herstellung von höhermolekularem Polyisobutylene

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Isobutenhomopolymeren mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von 75.000 bis 10.000.000 durch Polymerisation von Isobuten in flüssiger Phase in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart eines Polymerisationskatalysators auf Basis von Lewis-Säuren.
- 10 Effiziente und spezifikationsgerechte Herstellverfahren von höhermolekularen Polyisobutenen erfordern in der Regel sehr tiefe Polymerisationstemperaturen. Ein übliches Verfahren zur Herstellung von höhermolekularen Polyisobutenen ist das sogenannte "BASF-Bandverfahren" ("BASF belt process"), bei dem man flüssiges Isobuten mit Bortrifluorid als Polymerisationskatalysator und einem hohen Überschuss an flüssigem Ethen auf ein endloses Stahlband von 50 bis
- 15 60 cm Breite leitet, welches durch eine geeignete Führung muldenförmig gestaltet ist und sich in einem gasdichten, zylindrischen Gehäuse befindet. Durch stetiges Verdampfen des Ethens bei Normaldruck stellt sich eine Temperatur von -104°C ein. Die Polymerisationswärme wird hierdurch vollständig abgeführt. Das verdampfte Ethen wird gesammelt, gereinigt und zurückgeführt. Die erhaltenen Polyisobutene werden von noch anhaftendem Ethen und Restmonomeren
- 20 durch Entgasen befreit. Die so geartete Polymerisation führt zu einem praktisch vollständigen Isobuten-Umsatz.

- Beim BASF-Bandverfahren kann die Polymerisationstemperatur aufgrund der Siedekühlung, d.h. durch Bildung von großen Brüdenpassagen, einfach und sicher kontrolliert werden. Nach-
- 25 teilig am BASF-Bandverfahren ist jedoch, dass aufgrund fehlender Bewegung des Reaktionsgutes auf dem Band keine ausreichende Durchmischung des Reaktionsgutes und damit keine Produktoberflächenerneuerung stattfindet, was sich nachteilig auf die Produkteigenschaften auswirken kann. Dies führt beispielsweise zu einer inhomogenen Verteilung des zur Siedekühlung eingesetzten Ethens und, damit verbunden, zu einer lokalen Überhitzung des Reaktions-
- 30 gemisches, sobald das Ethen verdampft ist. Außerdem kann es zu einem explosionsartigen Sieden des Reaktionsgemisches kommen, wenn überhitzte Bereiche und ethenreiche kalte Bereiche miteinander in Kontakt treten, was dann zu einer Verschmutzung der Reaktorwand durch Mitreißen von polymerisierendem Reaktionsgemisch führt. Nachteilig ist auch, dass die in-
- 35 homogene Temperaturverteilung eine unerwünschte Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung des Polymeren verursacht, was mit ungünstigen Produkteigenschaften verbunden ist. Ein weiterer Nachteil des BASF-Bandverfahrens ist, dass das Stahlband Verschleiss unterworfen ist und somit hohe Instandhaltungskosten verursacht. Weiterhin ist beim BASF-Bandverfahren nachteilig, dass die Reaktorwände und der Produkteinzug in den nachgeschalteten Aufarbeitungs-
- 40 teil (meist ein Extruder) nicht gekühlt sind; da Polyisobutylene oberhalb seiner Glasstemperatur stark klebrig ist, führt dies zu einer deutlichen Verklebung der Reaktorwände mit Polymeren, was einen erhöhten Reinigungsaufwand notwendig macht. Weiterhin nachteilig beim BASF-Bandverfahren ist, dass im rückgeführten Ethenstrom enthaltenes Bortrifluorid bei höhe-

ren Temperaturen stark korrosiv wirkt, was einen hohen Instandhaltungsaufwand des Ethenaufarbeitungskreislaufes verursacht.

5 Ein weiteres übliches Verfahren zur Herstellung von höhermolekularen Polyisobutenen ist das "Exxon-Breiverfahren" ("Exxon slurry process"), bei dem die Polymerisation in einem mit Kühlmantel, welcher mit flüssigem Ethen beschickt ist, versehenen Rührkessel bei -80 bis -85°C durchgeführt wird. Als Katalysatorsystem wird wasserfreies Aluminiumchlorid in Methylchlorid verwendet. Infolge des sehr kräftigen Rührens fällt das Polymerisat als ein aus kleinen Tröpfchen bestehender Brei ("slurry") an, der über ein Zwischengefäß in ein Entgasungsgefäß überfließt. Hier wird der Brei mit Dampf und heißem Wasser behandelt, so dass die flüchtigen Bestandteile (im Wesentlichen nicht umgesetztes Isobuten und Methylchlorid) entfernt und einer Wiederaufarbeitung zugeführt werden können. Die verbleibende wässrige Aufschlämmung der Polymerisatteilchen wird durch Entfernen von Katalysatorresten, Lösungsmittelresten und Isobutenresten aufgearbeitet.

15 Beim Exxon-Breiverfahren findet zwar eine intensive Durchmischung und Produktoberflächenenerneuerung statt, dafür ist jedoch die Polymerisationstemperatur allein durch die Mantelkühlung schwer kontrollierbar. Da das Ankleben des Polymerisates an den Reaktor- und Apparatewandungen nicht ganz verhindert werden kann, müssen Reaktor und Apparate von Zeit zu Zeit gereinigt werden.

20 Das BASF-Bandverfahren und das Exxon-Breiverfahren sind näher in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A21, Seite 555-561, unter dem Stichwort "Polyisobutylene" beschrieben.

25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein einfach durchzuführendes, effizientes und wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von höhermolekularen Isobutenhomopolymeren bereitzustellen, welches hinsichtlich der einzustellenden Produktparameter wie Molekulargewicht, Polydispersität und Restmonomeregehalt eine sichere Kontrolle der Polymerisation erlaubt und ein leicht aufzureinigendes und gut handhabbares, vor allem ein vor der Aufarbeitung nicht klebendes Produkt liefert. Wegen der intensiveren Durchmischung des Reaktionsgutes sollte die Polymerisation in einem üblichen geschlossenen Reaktor und in der dispersen Phase in einem nichtmischbaren Fluid oder homogen vermischt in einem mischbaren Fluid, d.h. in einem geeigneten Lösungs- oder Verdünnungsmittel, durchgeführt werden.

35 Die Polymerisation von Isobuten zu höhermolekularen Isobutenhomopolymeren in üblichen geschlossenen Reaktoren in Lösungs- oder Verdünnungsmitteln ist neben dem beschriebenen Exxon-Breiverfahren auch aus anderen Dokumenten bekannt. So offenbart die DE-OS 2 061 289 ein Isobuten-Polymerisationsverfahren, bei dem Isobuten zwischen 0°C und -160°C in einem inerten Verdünnungsmittel wie Ethylen, Methan, Ethan oder Propan mittels Bortrifluorid als Katalysator in Gegenwart einer Lösung von Formaldehyd in einem Alkohol wie Isobutanol als Molekulargewichtsregler in einem Reaktionskolben zu höhermolekularem Polyisobuten polymerisiert wird.

40

In der Monographie "Polymerization and Polycondensation Processes, Advances in Chemistry Series 34" (1961) beschreiben J. P. Kennedy und R. M. Thomas in ihrem Artikel "Cationic Polymerization at Ultralow Temperatures" auf Seite 111-119 die Polymerisation von Isobuten in einer Propan-Isopentan-Mischung in einem gekühlten Reaktor bei -30°C bis -190°C mittels eines Aluminiumtrichlorid-Katalysators zu höhermolekularem Polyisobuten. Aluminiumtrichlorid hat den Nachteil, dass es als nicht-flüchtiger Katalysator die anschließende Reinigung des Polyisobutens erschwert. Reaktionsbeschleuniger oder Kettenlängenregulatoren werden nicht mit-

10

Aus dem Literaturartikel "Fundamental Studies on Cationic Polymerization IV – Homo- and Copolymerizations with Various Catalysts" von J. P. Kennedy und R. G. Squires in Polymer 6, Seite 579-587, 1965 ist bekannt, dass sich Isobuten Bortrifluorid-katalysiert in Alkylchlorid-Lösungsmitteln bei -30°C bis -146°C in Gegenwart von Isopren zu höhermolekularem Polyisobuten polymerisieren lassen. Reaktionsbeschleuniger werden nicht mitverwendet.

15

Die für die vorliegende Erfindung vorgegebene Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Isobutenhomopolymeren mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von 75.000 bis 10.000.000 durch Polymerisation von Isobuten in flüssiger Phase in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart eines Polymerisationskatalysators auf Basis von Lewis-Säuren, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man in einem Polymerisationsreaktor gleichzeitig

20

(a) die Polymerisation bei Temperaturen von -80°C bis -190°C durchführt,

25

(b) als inertes Lösungsmittel einen oder mehrere C_1 - bis C_8 -Kohlenwasserstoffe oder einen oder mehrere halogenierte C_1 - bis C_8 -Kohlenwasserstoffe oder eine Mischung hieraus verwendet und

30

(c) als Polymerisationskatalysator einen Lewis-Säure-Komplex auf Basis von Bortrifluorid, von Eisenhalogeniden, von Aluminiumtrihalogeniden oder von Aluminiumalkylhalogeniden oder eine Lewis-Säure in Kombination mit organischen Sulfonsäuren als Initiatoren einsetzt,

und dabei weiterhin

35

(d) die Polymerisation in Gegenwart mindestens eines Reaktionsbeschleunigers in Form einer ethylenisch gesättigten Kohlenwasserstoff-Verbindung, welche mindestens ein Sauerstoffatom und kein abstrahierbares Proton enthält, durchführt und/oder

40

(e) die Polymerisation in Gegenwart mindestens eines Kettenlängenregulators, welcher mindestens ein tertiäres olefinischen Kohlenstoffatom enthält, durchführt.

In einer bevorzugten Ausführungsform führt man die Maßnahmen (d) und (e) gleichzeitig durch.

Unter Isobutenhomopolymeren versteht man im Rahmen der vorliegenden Erfindung solche Polymere, die bezogen auf das Polymer zu wenigstens 98 Mol-%, vorzugsweise zu wenigstens 99 Mol-% aus Isobuten aufgebaut sind.

5

Für den Einsatz des Isobutens oder des Isobuten-haltigen Monomerengemisches als zu polymerisierendem Monomer eignet sich als Isobuten-Quelle insbesondere Rein-Isobuten, welches in der Regel höchstens 0,5 Vol.-% an Rest-Verunreinigungen wie 1-Buten, 2-Butenen, Butan, Wasser und/oder C₁- bis C₄-Alkanolen, enthält. Es können im Prinzip aber auch Isobuten-
10 haltige technische C₄-Kohlenwasserstoffströme verwendet werden, beispielsweise C₄-Raffinate, C₄-Schnitte aus der Isobutan-Dehydrierung, C₄-Schnitte aus Steamcrackern und aus FCC-Crackern (fluid catalysed cracking), sofern sie weitgehend von darin enthaltenem 1,3-Butadien befreit sind. Geeignete technische C₄-Kohlenwasserstoffströme enthalten in der Regel weniger
15 als 500 ppm, vorzugsweise weniger als 200 ppm, Butadien. Das Isobuten aus solchen technischen C₄-Kohlenwasserstoffströmen polymerisiert hierbei weitgehend selektiv zum gewünschten Isobutenhomopolymer, ohne dass nennenswerte Mengen anderer C₄-Monomere in die Polymerkette eingebaut werden. Typischerweise liegt die Isobutenkonzentration in den genannten technischen C₄-Kohlenwasserstoffströmen im Bereich von 40 bis 60 Gew.-%. Das erfindungsgemäße Verfahren kann im Prinzip jedoch auch mit isobuten-haltigen C₄-Kohlenwasserstoffströmen betrieben werden, die weniger Isobuten enthalten, beispielsweise nur 10 bis 20
20 Gew.-%. Das Isobuten-haltige Monomerengemisch 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
25 feste Adsorbentien wie Aktivkohle, Molekularsiebe oder Ionenaustauscher, aus dem Isobuten-haltigen Monomerengemisch entfernt.

Die gemäß Maßnahme (c) als Polymerisationskatalysator einzusetzenden Lewis-Säure-Komplexe auf Basis von Eisenhalogeniden, von Aluminiumtrihalogeniden oder von Aluminiumalkylhalogeniden und als Polymerisationskatalysator einzusetzenden Lewis-Säuren in Kombination mit organischen Sulfonsäuren als Initiatoren sind ausführlich in der WO 2012/072643
30 A2 beschrieben, worauf hier ausdrücklich Bezug genommen wird. Die genannten Eisenhalogenid-, Aluminiumtrihalogenid- und Aluminiumalkylhalogenid-Komplexe enthalten neben der Lewis-Säure einen Donor in Form einer organischen Verbindung mit mindestens einer Etherfunktion oder einer Carbonsäureester-Funktion. Die genannten Kombination von Lewis-Säuren, insbesondere von Bortrifluorid, Eisenhalogeniden, Aluminiumtrihalogeniden oder Aluminiumalkylhalogeniden, mit organischen Sulfonsäuren als Initiatoren enthalten mindestens
35 eine organische Sulfonsäure der allgemeinen Formel Z-SO₃H, in der Z einen C₁-C₂₀-Alkylrest, C₁-C₂₀-Halogenalkylrest, C₅-C₈-Cycloalkylrest, C₆-C₂₀-Arylrest oder einen C₇-C₂₀-Aralkylrest bezeichnet; eine typische derartige organische Sulfonsäure ist Methansulfonsäure.
40

Gemäß Maßnahme (c) setzt man als Polymerisationskatalysator jedoch vorzugsweise einen Komplex aus Bortrifluorid und einer Protonenquelle ein. Als derartige Protonenquellen, denen

die Funktion eines Aktivators oder Moderators im Katalysatorkomplex zukommt, eignen sich vor allem Ether, insbesondere C₁- bis C₄-Dialkylether wie Diethylether, und Alkohole, insbesondere niedermolekulare einwertige aliphatische Alkohole. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform setzt man als Polymerisationskatalysator einen Komplex aus Bortrifluorid und einem C₁- bis C₃-Alkanol, z. B. Methanol, Ethanol, n-Propanol oder Isopropanol, ein. Es können als Protonenquelle auch Mischungen der genannten Ether und/oder Alkohole eingesetzt werden.

Das Bortrifluorid und die Protonenquelle können vorgemischt werden und bereits als aktionsbereiter Komplex in den Polymerisationsreaktor gegeben werden. Alternativ können jedoch das Bortrifluorid [gasförmig, flüssig oder in einem inerten Lösungs- oder Verdünnungsmittel, beispielsweise in einem inerten Lösungsmittel gemäß Maßnahme (b) gelöst] und die Protonenquelle auch separat dem Polymerisationsmedium zugeführt werden.

Die zu verwendende Menge an Polymerisationskatalysator richtet sich im Wesentlichen nach der Art des Katalysators und nach den Reaktionsbedingungen, insbesondere der Reaktionstemperatur und dem angestrebten Molekulargewicht des Polymeren. Sie kann anhand weniger Stichversuche für das jeweilige Reaktionssystem ermittelt werden. Im Allgemeinen wird der Polymerisationskatalysator in Mengen von 0,0001 bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,0005 bis 0,5 Gew.-%, vor allem 0,001 bis 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Lewis-Säure-Anteil bzw. Bortrifluorid-Anteil im Katalysatorkomplex und auf eingesetztes Isobuten, verwendet.

Die Protonenquelle kann in unterstöchiometrischer, stöchiometrischer oder überstöchiometrischer Menge in Relation zum Bortrifluorid eingesetzt werden. Typische molare Relationen von Protonenquelle zu Bortrifluorid liegen im Bereich von 0,3 : 1 bis 3 : 1, insbesondere 0,5 : 1 bis 2 : 1, vor allem 0,7 : 1 bis 1,3 : 1 (jeweils bezogen auf 1 Protonen-Äquivalent der Protonenquelle). Ebenso wie die Menge an Reaktionsbeschleuniger gemäß Maßnahme (d) und an Kettenlängenregulator gemäß Maßnahme (e) kann auch die Menge an Protonenquelle gemäß Maßnahme (c) Einfluss auf die Einstellung des zu erzielenden Molekulargewichtes des Isobutenhomopolymere haben und mit zur gezielten Einstellung seines Molekulargewichtes dienen.

Vorzugsweise besitzen die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Isobutenhomopolymere ein gewichtsgemittelttes Molekulargewicht (M_w) von 150.000 bis 8.000.000, insbesondere von 250.000 bis 6.000.000, vor allem von 400.000 bis 5.000.000. Alternativ besitzen sie vorzugsweise ein (durch Gelpermeationschromatographie bestimmtes) zahlenmittleres Molekulargewicht (M_n) von 25.000 bis 2.000.000, besonders bevorzugt von 45.000 bis 1.500.000, insbesondere von 55.000 bis 1.000.000, vor allem von 65.000 bis 750.000.

In der Regel weisen die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Isobutenhomopolymere eine Polydispersität ($PDI = M_w/M_n$) von 2 bis 20, insbesondere von 3 bis 15, vor allem von 5 bis 10 auf.

Gemäß Maßnahme (a) wird das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren im flüssigen Polymerisationsmedium bei Temperaturen von -80°C bis -190°C durchgeführt. In einer bevorzug-

ten Ausführungsform führt man es bei Temperaturen in der Nähe der unteren Grenze des oben genannten Temperaturbereiches durch, und zwar bei -130°C bis -190°C , vor allem bei weniger als -160°C bis -185°C , insbesondere bei -165°C bis -180°C , in einer typischen Verfahrensweise bei -168°C bis -173°C . In einer alternativen bevorzugten Ausführungsform führt man das Verfahren bei Temperaturen von -100°C bis -150°C , vorzugsweise bei -105°C bis -147°C , vor allem bei -110°C bis -140°C , insbesondere bei -115°C bis -135°C , in einer typischen Verfahrensweise bei -120°C bis -130°C , durch. Die kontrollierten tiefen Polymerisationstemperaturen wirken sich vorteilhaft auf die Produkteigenschaften aus. Die Temperatureinstellung bei der Vorkühlung der eingesetzten Ausgangsmaterialien, insbesondere des Isobutens, kann unter Umständen ebenfalls Einfluss auf den Polymerisationsverlauf und die erzielten Ergebnisse nehmen; man kühlt das einzusetzende Isobuten üblicherweise auf Temperaturen von -70°C bis -140°C , insbesondere auf -70°C bis -100°C , vor.

Die Kühlung des Reaktionsmediums auf die oben genannten Temperaturen erfolgt vorteilhafterweise durch externe Kühlung. In einer bevorzugten Ausführungsform bringt man deshalb zur Ausführung von Maßnahme (a) das Polymerisationsmedium mittels eines abgetrennten Kühlkreises auf die erforderliche Tieftemperatur und hält es während der Polymerisation dort. Der abgetrennte Kühlkreislauf, welcher bautechnisch meist als äußerer Kühlmantel um den Polymerisationsreaktor realisiert ist, wird in der Regel mit flüssigem Stickstoff oder verflüssigter Luft als Kühlmittel betrieben.

Die Polymerisation wird in der Regel bei einem Druck von 500 mbar bis 5 bar, insbesondere bei einem Druck von 800 mbar bis 2 bar, durchgeführt. Am vorteilhaftesten und auch am wirtschaftlichsten wird der Polymerisationsreaktor bei oder in der Nähe des Umgebungsdruckes (Normaldruckes) betrieben. Ein leichter Überdruck kann bei einigen der möglichen inerten Lösungsmittel Vorteile bringen. Obwohl eine Fahrweise der Polymerisation mit Überdruck prinzipiell möglich ist, bringen höhere Drücke, insbesondere solche über 5 bar, im Allgemeinen keine zusätzlichen Vorteile.

Gemäß Maßnahme (b) werden bestimmte inerte Lösungsmittel oder Gemische solcher inerten Lösungsmittel im flüssigen Polymerisationsmedium eingesetzt. Dabei sind hier unter inerten Lösungsmitteln nicht nur Fluide zu verstehen, in denen sich Isobuten in flüssiger Phase homogen löst, sondern auch Fluide, mit denen Isobuten nicht mischbar ist und in dispergierter Form vorliegt. Als derartige inerte Lösungsmittel sind zum einem C_1 - bis C_8 -Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise C_1 - bis C_5 -Kohlenwasserstoffe, insbesondere C_2 - bis C_4 -Kohlenwasserstoffe, geeignet, die üblicherweise gesättigt oder einfach ethylenisch ungesättigt sind und in der Regel eine lineare oder leicht verzweigte Struktur aufweisen. Wenn sie ethylenisch ungesättigt sind, dürfen sie natürlich unter den Umsetzungsbedingungen der vorliegenden Erfindung selbst nicht polymerisieren; sie weisen normalerweise nur primäre und/oder sekundäre olefinische Kohlenstoffatome auf. Typische Beispiele für solche C_1 - bis C_8 -Kohlenwasserstoffe sind Methan, Ethan, Ethen, Propan, Propen, n-Butan, iso-Butan, n-Pentan, 2-Methylbutan, 2,3-Dimethylbutan, 2-Methylpentan, 3-Methylpentan, 3-Ethylpentan, 2,2-Dimethylpentan, 2,3-Dimethylpentan, 2,4-Dimethylpentan, 2-Methylhexan, 3-Methylhexan, 3-Ethyl-2-methylpentan, 2,2-Dimethylhexan,

2,3-Dimethylhexan, 3,3-Dimethylhexan, 4-Methylheptan, 2,2,3-Trimethylpentan und 3-Methylheptan. Als derartige inerte Lösungsmittel sind zum anderen halogenierte C₁- bis C₈-Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise halogenierte C₁- bis C₅-Kohlenwasserstoffe, insbesondere fluorierte und/oder chlorierte C₁- bis C₈- oder C₁- bis C₅-Kohlenwasserstoffe wie Methylchlorid, Methylfluorid, Difluormethan, Dichlormethan, Fluorethan, 1-Fluorpropan, 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan, Octafluorpropan oder 1-Fluorbutan, geeignet; insbesondere kommen hier perfluorierte C₁- bis C₈- oder C₁- bis C₅-Kohlenwasserstoffe oder solche C₁- bis C₈- oder C₁- bis C₅-Kohlenwasserstoffe, bei denen mindestens die Hälfte der Wasserstoffatome durch Fluoratome ersetzt sind, in Betracht. Es können auch Mischungen aus C₁- bis C₈- oder C₁- bis C₅-Kohlenwasserstoffen, Mischungen aus halogenierten C₁- bis C₈- oder C₁- bis C₅-Kohlenwasserstoffen oder Mischungen aus einem oder mehreren C₁- bis C₈- oder C₁- bis C₅-Kohlenwasserstoffen und einem oder mehreren halogenierten C₁- bis C₈- oder C₁- bis C₅-Kohlenwasserstoffen eingesetzt werden.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform verwendet man als Maßnahme (b) als inertes Lösungsmittel Ethan, Ethen, Propan, Propen, n-Butan, iso-Butan oder eine Mischung hieraus.

In einer alternativen bevorzugten Ausführungsform verwendet man als Maßnahme (b) als inertes Lösungsmittel 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan, Octafluorpropan oder eine Mischung hieraus.

20 Das Gewichts-Verhältnis von Isobuten zu den inerten Lösungsmitteln gemäß Maßnahme (b) im Polymerisationsreaktor beträgt in der Regel 1 : 0,1 bis 1 : 50, vorzugsweise 1 : 0,1 bis 1 : 40, vor allem 0,1 : 1 bis 1 : 20, insbesondere 1 : 0,5 bis 1 : 10.

25 Gemäß Maßnahme (d) führt man die Polymerisation in Gegenwart eines oder mehrerer Reaktionsbeschleuniger durch. Ein solcher Reaktionsbeschleuniger ist eine Verbindung, die unter den gewählten Polymerisationsbedingungen die katalytische Aktivität des Bortrifluorids in der gewünschten Weise beeinflusst und damit steuert. Derartige Reaktionsbeschleuniger stellen gesättigte Kohlenwasserstoff-Verbindungen dar, welche mindestens ein Sauerstoffatom, vorzugsweise als Ether-Sauerstoffatom oder als Bestandteil einer Carbonylfunktion, enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform führt man als Maßnahme (d) die Polymerisation in Gegenwart mindestens eines Reaktionsbeschleunigers ausgewählt aus Ketonen, Aldehyden, Ethern, Acetalen und Halbacetalen durch. Üblicherweise handelt es sich bei solchen Reaktionsbeschleunigern um niedermolekulare Verbindungen mit 1 bis 40, insbesondere mit 1 bis 16, vor allem mit 35 1 bis 8 Kohlenstoffatomen; ihre Struktur kann offenkettig oder cyclisch sein; sie können aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer Natur sein.

Typische Vertreter derartiger Reaktionsbeschleuniger sind Ketone wie Aceton, Butanon, Cyclohexanon, Acetophenon oder Benzophenon, Aldehyde wie Formaldehyd, Trioxan, Paraformaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, Benzaldehyd, Cyclohexylaldehyd oder Glyoxal, Dialkylether wie Dimethylether, Diethylether oder Di-n-butylether, cyclische Ether wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, sowie Acetale und Halbacetale, die durch Umsetzung der oben genannten Ketone und Aldehyde mit Alkoholen wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropa-

nol, n-Butanol, Isobutanol, sec.-Butanol oder tert.-Butanol erhältlich sind. Ganz besondere bevorzugt wird Formaldehyd als derartiger Reaktionsbeschleuniger.

Die genannten Reaktionsbeschleuniger können meist in vorteilhafter Weise zusammen mit einem oder mehreren mittelmolekularen Alkoholen, insbesondere einwertigen aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Alkoholen, vor allem C₄- bis C₁₀-Alkoholen, z. B. n-Butanol, Isobutanol, sec.-Butanol, tert.-Butanol, n-Pentanol, n-Hexanol, n-Octanol, 2-Ethylhexanol, n-Decanol, 2-Propylheptanol, Cyclohexanol oder Benzylalkohol, eingesetzt werden. Zum einen wirken derartige mittelmolekulare Alkohole – ähnlich wie die als Protonenquelle gemäß Maßnahme (c) eingesetzten niedermolekularen Alkohole – als Aktivatoren oder Moderatoren im Katalysatorkomplex, allerdings meist mit schwächerer aktivierender Wirkung, zum anderen fungieren sie als Lösungsmittel für die Reaktionsbeschleuniger. Verwendet man Aldehyde oder Ketone als Reaktionsbeschleuniger, können die oben genannten mittelmolekularen Alkohole wie auch teilweise die genannten niedermolekularen Alkohole mit diesen Acetale oder Halbacetale bzw. Ketale (Ketonacetale) bilden, die ja ebenfalls als Reaktionsbeschleuniger wirken. Verwendet man Formaldehyd als Reaktionsbeschleuniger, kann eine entsprechende alkoholische Lösung, z. B. Formaldehyd in Isobutanol, eingesetzt werden. Werden derartige mittelmolekulare Alkohole mitverwendet, beträgt ihr Gew.-Verhältnis zum Reaktionsbeschleuniger in der Regel 0,05 : 1 bis 15 : 1, vorzugsweise jedoch 0,1 : 1 bis 5 : 1, insbesondere 0,5 : 1 bis 2,5 : 1, vor allem 0,75 : 1 bis 1,5 : 1.

Der Reaktionsbeschleuniger selbst wird normalerweise in Mengen von 0,0001 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,0003 bis 0,75 Gew.-%, insbesondere 0,0005 bis 0,5 Gew.-%, vor allem 0,001 bis 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf eingesetztes Isobuten, verwendet.

Gemäß Maßnahme (e) führt man die Polymerisation in Gegenwart mindestens eines Kettenlängenregulators durch, der normalerweise ein ethylenisch ungesättigtes System darstellt und ein oder mehrere tertiäre olefinische Kohlenstoffatome – gegebenenfalls neben ein oder mehreren primären und/oder sekundären olefinischen Kohlenstoffatomen – enthält. Meist handelt es sich bei solchen Kettenlängenregulatoren um einfach oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 30, insbesondere mit 5 bis 20, vor allem mit 5 bis 16 Kohlenstoffatomen; ihre Struktur kann offenkettig oder cyclisch sein. Typische Vertreter derartiger Kettenlängenregulatoren sind Isopren (2-Methyl-1,3-butadien), 2-Methyl-2-buten, Diisobuten, Triisobuten, Tetraisobuten und 1-Methylcyclohexen. In einer bevorzugten Ausführungsform führt man als Maßnahme (e) die Polymerisation in Gegenwart von Isopren und/oder Diisobuten als Kettenlängenregulatoren durch. Unter Diisobuten (Isoocten) wird üblicherweise das Isomerengemisch aus 2,4,4-Trimethyl-1-penten und 2,4,4-Trimethyl-2-penten verstanden; auch die einzeln eingesetzten Isomere 2,4,4-Trimethyl-1-penten und 2,4,4-Trimethyl-2-penten wirken natürlich ebenfalls als Kettenlängenregulatoren gemäß Maßnahme (e). Durch die Menge der erfindungsgemäß eingesetzten Kettenlängenregulatoren lässt sich in einfacher Weise das Molekulargewicht der erzeugten Isobutenhomopolymeren einstellen: je höher die Menge an Kettenlängenregulatoren, desto niedriger wird in der Regel das Molekulargewicht. Der Kettenlängenregulator steuert

ert üblicherweise das Molekulargewicht dadurch, dass er früher oder später in die Polymerkette eingebaut wird und so zum Kettenabbruch an dieser Stelle führt.

5 Der Kettenlängenregulator wird normalerweise in Mengen von 0,0001 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,0005 bis 1 Gew.-%, vor allem 0,001 bis 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf eingesetztes Isobuten, eingesetzt.

10 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Isobutenhomopolymeren – einschließlich der sich anschließenden Aufarbeitungsschritte – kann diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden.

15 Als Polymerisationsreaktor für das erfindungsgemäße Verfahren können im Prinzip alle für derartige Flüssigphasen-Polymerisationen geeigneten diskontinuierlich oder kontinuierlich betriebenen Reaktortypen verwendet werden, beispielsweise Rührkessel, Rührkesselkaskaden, Knetter, Extruder, Rohrreaktoren oder Schlaufenreaktoren.

20 Es ist vorteilhaft, das erfindungsgemäße Verfahren bei hohen Umsätzen, möglichst bei Vollumsatz oder annäherndem Vollumsatz, beispielsweise bei einem Umsatz des eingesetzten Isobutens zum gewünschten Produkt von 85% bis 100%, insbesondere von 90% bis 100%, durchzuführen. Es ist aber auch möglich – insbesondere bei kontinuierlicher Fahrweise – das erfindungsgemäße Verfahren mit Teilumsatz, beispielsweise bei einem Umsatz des eingesetzten Isobutens zum gewünschten Produkt von 10% bis 85%, insbesondere von 30% bis 60%, durchzuführen. In einer bevorzugten Ausführungsform wählt man die Polymerisationsbedingungen für das erfindungsgemäße Verfahren so, dass das eingesetzte Isobuten im Polymerisationsreaktor mit einem Umsatz von mindestens 90%, insbesondere von mindestens 95%, vor allem von mindestens 99%, zu Isobutenhomopolymeren mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von 75.000 bis 10.000.000 umgesetzt wird.

30 Eine vorteilhafte Durchführungsform für das erfindungsgemäße Verfahren besteht darin, dass man in einem separaten Gefäß den Einsatzstoff Isobuten oder eine Isobuten-haltige Kohlenwasserstoffmischung zusammen mit der Protonenquelle, insbesondere einem C₁- bis C₃-Alkanol, und zusammen mit einem oder mehreren Reaktionsbeschleunigern, insbesondere ausgewählt aus Ketonen, Aldehyden, Ethern, Acetalen und Halbacetalen, und/oder einem oder mehreren Kettenlängenregulatoren, insbesondere ausgewählt aus Isopren und Diisobuten, 35 vormischt und in den Polymerisationsreaktor zu dem auf die Polymerisationstemperatur abgekühlten inerten Lösungsmittel, das das Bortrifluorid enthält, gibt. Besonders vorteilhaft ist es auch, diese Mischung vor der Zugabe in den Polymerisationsreaktor abzukühlen. Diese Isobuten-haltige Mischung wird in den Polymerisationsreaktor so zugegeben, dass durch die außenliegende Kühlung die gewünschte Polymerisationstemperatur konstant gehalten werden kann. 40 Ein schnelles und vollständiges Einmischen des Isobutens in die kontinuierliche Phase ist entscheidend für eine effektive Temperaturkontrolle und damit für den Erfolg des Verfahrens.

Verdampfender Stickstoff der externen Kühlung kann dann entweder in einem geschlossenen Kreis wieder verflüssigt werden oder – ohne eine Reinigung vornehmen zu müssen – in die Umgebung geleitet werden. Bei erneuter Verflüssigung des rückgeführten Stickstoffstromes kann die tiefe Temperatur des verdampften Stickstoffes in vorteilhafter Weise genutzt und somit
5 rückgewonnen werden. Verzichtet man auf die Rückführung, kann die Kälteenergie des gasförmigen Stickstoffes für anderweitige Kühlzwecke, z. B. für die Kühlung des entgasten Endproduktes, genutzt werden.

Alternativ zu flüssigem Stickstoff oder verflüssigter Luft kann beim Arbeiten im Bereich einer
10 Polymerisationstemperatur von -100°C bis -150°C auch mit anderen externen Kühlmitteln gearbeitet werden, beispielsweise auf Basis von halogenierten Kohlenwasserstoffen.

Die Aufarbeitung der im erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Isobutenhomopolymeren mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von 75.000 bis 10.000.000 erfolgt üblicherweise durch Austragung des Produktes aus dem Polymerisationsreaktor und – gegebenenfalls nach einer geeigneten Vorbehandlung – durch thermische Reinigung des Produktes. Die Austragung erfolgt dabei vorteilhafterweise bei möglichst tiefen Temperaturen. Die Austragung aus dem Reaktor kann beispielsweise mit Hilfe einer mechanischen Austrageeinrichtung wie einer Austragsschnecke vorgenommen werden. In einer bevorzugten Ausführungsform, die insbesondere bei der großtechnischen Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens von Bedeutung ist, trägt man die im Polymerisationsreaktor erzeugten Isobutenhomopolymeren bei Temperaturen von weniger als -80°C aus dem Polymerisationsreaktor aus und unterwirft sie einem thermischen Reinigungsverfahren bei Temperaturen von mehr als $+80^{\circ}\text{C}$.
15
20

Die thermische Reinigung nach der Austragung des Produktes aus dem Polymerisationsreaktor erfolgt vorteilhafterweise bei der großtechnischen Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens durch Verwendung von einem oder mehreren Extrudern. Hierbei werden die Isobutenhomopolymere auf Temperaturen von mehr als 80°C , insbesondere mehr als 100°C , erhitzt. Durch mechanische Einwirkung der Extruderwellen und gegebenenfalls von Einbauten im Extruder wird die innere Oberfläche zur besseren Entgasung der flüchtigen Bestandteile im Produkt wie Restmonomere und Lösungsmittel immer wieder erneuert. Die Entgasung und die Reinigung des Produktes kann durch Anlegen eines Vakuums erleichtert werden, insbesondere arbeitet man hierfür bei einem Druck von weniger als 700 mbar, insbesondere von weniger als 200 mbar, vor allem von weniger als 100 mbar.
25
30

Es können im Prinzip alle üblichen einwelligen sowie zwei- und mehrwelligen Extruder für die thermische Reinigung der erzeugten Isobutenhomopolymere verwendet werden. Bei zwei- und mehrwelligen Extrudern können die Wellen gleichläufig oder gegenläufig arbeiten. Die Wellen in ein- und mehrwelligen Extrudern sind normalerweise mit Knet- und/oder Förderelementen besetzt. Diese Apparaturen sind in der Regel selbstreinigend. Die Drehzahlen der Wellen liegen in der Regel im Bereich von 10 bis 500, insbesondere 15 bis 350 Umdrehungen pro Minute. In einer speziellen Bauform können die Wellen als Schneckenwellen ausgebildet sein, deren Gänge miteinander im Eingriff stehen und deren innerer Wellendurchmesser vorzugsweise über die
35
40

gesamte Länge konstant ist. Bevorzugtes Baumaterial für die beschriebenen Extruder sind Stähle oder Edelstähle. Vorteilhafterweise wird auch ein Inertgas, beispielsweise Stickstoff, in ein oder in mehrere Segmente des Extruders eingeführt, um den Entgasungsvorgang zu begünstigen.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass die erzeugten Isobutenhomopolymere in den verwendeten Lösungsmittel (Kohlenwasserstoffe und/oder halogenierte Kohlenwasserstoffe) nur eine geringe Löslichkeit besitzen – und dies gilt in verstärktem Maße bei tiefen Temperaturen – und damit weitgehend als Feststoff ausfällt. Dieser ausgefallene Feststoff hat bei den verwendeten tiefen Temperaturen keinerlei Neigung zum Verkleben, so dass das Rohprodukt problemlos ausgetragen und weiterverarbeitet werden kann, da im Bereich des Einzugs des Produktes aus dem Reaktor in den Aufarbeitungsteil an keiner Stelle Temperaturen oberhalb der Glasatemperatur des Polymeren auftreten.

10

15 Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung erläutern, ohne sie zu beschränken.

Beispiele 1 bis 12

Ein 1 Liter-Drehhalskolben mit mechanischem Rührer, Einleitungsrohr für trockenen, gasförmigen Stickstoff zur Inertisierung, einem Thermoelement zur Temperaturkontrolle und einem kühlbaren Tropftrichter wurde nach der Inertisierung mit Hilfe von flüssigem Stickstoff (in einem um den Kolben platzierten Halbschalen-Dewargefäß) auf -100°C vorgekühlt. Anschließend wurden unter Stickstoffatmosphäre 300 ml flüssiges Propan im Kolben vorgelegt und 0,1 g gasförmiges Bortrifluorid wurde eingeleitet.

25

Das unter dem Kolben befindliche Dewargefäß stand auf einer höhenverstellbaren Laborbühne. Durch Variation des Füllstandes im Dewargefäß konnte die gewünschte Polymerisationstemperatur T problemlos eingestellt werden.

30

In den mit Trockeneis (ca. -78°C) bzw. flüssigem Stickstoff (ca. -130°C) gekühlten Tropftrichter wurden 94,0 g (1,68 mol) flüssiges Isobuten gegeben. Anschließend wurden die jeweils unten angegebenen Mengen an Methanol, Isobutanol, Formaldehyd (welches aus Paraformaldehyd frisch erzeugt worden war und in der Methanol/Isobutanol-Mischung gelöst vorlag) und Diisobuten zudosiert und mit dem Isobuten im Tropftrichter vermischt.

35

Nach dem Erreichen der gewünschten Polymerisationstemperatur T im Kolben begann man unter Rühren mit dem Eintropfen des Tropftrichtereinhaltes. Jeder Tropfen reagierte sofort ab und man erhielt in zunehmendem Maße einen feinkörnigen Feststoff. Die gewünschte Reaktionstemperatur T wurde während der gesamten Eintropfzeit durch Hoch- oder Herunternehmen des Dewargefäßes mittels Hebebühne und Nachfüllen von flüssigem Stickstoff konstant gehalten.

40

Nachdem der gesamte Tropftrichterinhalt eingetroppt war, ließ man den Inhalt des Kolbens auftauen, wobei das Lösungsmittel Propan (Siedepunkt: -42°C) verdampft. Anschließend entnahm man das bei Raumtemperatur klebrig gewordene Rohprodukt und befreite es durch Aufheizen in einem Trockenschrank (Temperatur: 160°C bei 30 mbar, Dauer: 2 h) vom restlichen Lösungsmittel. Danach konnten die analytischen Daten des erhaltenen Isobutenhomopolymers bestimmt werden.

Die nachfolgende Tabelle gibt die Temperaturen, die Einsatzmengen und die analytischen Daten der jeweils erhaltenen Produkte an.

10

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6
Polymerisationstemp. T	-170°C	-170°C	-170°C	-170°C	-170°C	-170°C
Vorkühlung Isobuten	-78°C	-78°C	-78°C	-130°C	-130°C	-130°C
Menge Methanol	0,15 ml	0,15 ml	0,15 ml	0,15 ml	0,15 ml	0,15 ml
Menge Isobutanol	0,05 ml	0,05 ml	0,05 ml	0,05 ml	0,05 ml	0,05 ml
Menge Formaldehyd	0,05 g	0,05 g	0,05 g	0,05 g	0,05 g	0,05 g
Menge Diisobuten	0,01 ml	0,02 ml	0,05 ml	0 ml	0,01 ml	0,05 ml
Molekulargewicht M_w	824000	796000	483000	5157000	3831000	2055000
Molekulargewicht M_n	123000	117000	68000	586000	421000	221000
Polydispersität D	6,7	6,8	7,1	8,8	9,1	9,3

25

Beispiel Nr.	7	8	9	10	11	12
Polymerisationstemp. T	-150°C	-140°C	-130°C	-120°C	-110°C	-100°C
Vorkühlung Isobuten	-78°C	-78°C	-78°C	-78°C	-78°C	-78°C
Menge Methanol	0,15 ml	0,15 ml	0,15 ml	0,15 ml	0,15 ml	0,15 ml
Menge Isobutanol	0,05 ml	0,05 ml	0,50 ml	0,50 ml	0,05 ml	0,05 ml
Menge Formaldehyd	0,05 g	0,05 g	0,05 g	0,50 g	0,50 g	0,50 g
Menge Diisobuten	0,01 ml	0,01 ml	0,01 ml	0,01 ml	0,01 ml	0,01 ml
Molekulargewicht M_w	823000	811000	803000	803000	766000	715000
Molekulargewicht M_n	121000	121000	110000	103000	88000	73000
Polydispersität D	6,8	6,7	7,3	7,8	8,7	9,8

35

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Isobutenhomopolymeren mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von 75.000 bis 10.000.000 durch Polymerisation von Isobuten in flüssiger Phase in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart eines Polymerisationskatalysators auf Basis von Lewis-Säuren, dadurch gekennzeichnet, dass man in einem Polymerisationsreaktor gleichzeitig
- 5
- (a) die Polymerisation bei Temperaturen von -80°C bis -190°C durchführt,
- 10
- (b) als inertes Lösungsmittel einen oder mehrere C_1 - bis C_8 -Kohlenwasserstoffe oder einen oder mehrere halogenierte C_1 - bis C_8 -Kohlenwasserstoffe oder eine Mischung hieraus verwendet und
- 15
- (c) als Polymerisationskatalysator einen Lewis-Säure-Komplex auf Basis von Bortrifluorid, von Eisenhalogeniden, von Aluminiumtrihalogeniden oder von Aluminiumalkylhalogeniden oder eine Lewis-Säure in Kombination mit organischen Sulfonsäuren als Initiatoren einsetzt,
- 20
- und dabei weiterhin
- (d) die Polymerisation in Gegenwart mindestens eines Reaktionsbeschleunigers in Form einer ethylenisch gesättigten Kohlenwasserstoff-Verbindung, welche mindestens ein Sauerstoffatom und kein abstrahierbares Proton enthält, durchführt und/oder
- 25
- (e) die Polymerisation in Gegenwart mindestens eines Kettenlängenregulators, welcher mindestens ein tertiäres olefinischen Kohlenstoffatom enthält, durchführt.
- 30
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Maßnahmen (d) und (e) gleichzeitig durchführt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Maßnahme (a) die Polymerisation bei Temperaturen von weniger als -160°C bis -185°C durchführt.
- 35
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Maßnahme (a) die Polymerisation bei Temperaturen von -110°C bis -140°C durchführt.
- 40
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Ausführung von Maßnahme (a) das Polymerisationsmedium mittels eines abgetrennten Kühlkreises auf die erforderliche Tieftemperatur bringt und es während der

Polymerisation dort hält.

- 5 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Maßnahme (b) als inertes Lösungsmittel Ethan, Ethen, Propan, Propen, n-Butan, iso-Butan oder eine Mischung hieraus verwendet.
- 10 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Maßnahme (b) als inertes Lösungsmittel 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan, Octafluorpropan oder eine Mischung hieraus verwendet.
- 15 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man als Maßnahme (c) als Polymerisationskatalysator einen Komplex aus Bortrifluorid und einer Protonenquelle einsetzt.
- 20 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man als Maßnahme (c) als Polymerisationskatalysator einen Komplex aus Bortrifluorid und einem C₁- bis C₄-Alkanol einsetzt.
- 25 10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als Maßnahme (d) die Polymerisation in Gegenwart mindestens eines Reaktionsbeschleunigers ausgewählt aus Ketonen, Aldehyden, Ethern, Acetalen und Halbacetalen durchführt.
- 30 11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man als Maßnahme (e) die Polymerisation in Gegenwart von Isopren und/oder Diisobuten als Kettenlängenregulatoren durchführt.
- 35 12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisationsbedingungen so wählt, dass das eingesetzte Isobuten im Polymerisationsreaktor mit einem Umsatz von mindestens 90% zu Isobutenhomopolymeren mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von 75.000 bis 10.000.000 umgesetzt wird.
- 40 13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man die im Polymerisationsreaktor erzeugten Isobutenhomopolymeren bei Temperaturen von weniger als -80°C aus dem Polymerisationsreaktor austrägt und einem thermischen Reinigungsverfahren bei Temperaturen von mehr als +80°C unterwirft.
- 40 14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Ausführung des thermischen Reinigungsverfahrens ein oder mehrere Extruder verwendet.

Zusammenfassung

Herstellung von Isobutenhomopolymeren mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von 75.000 bis 10.000.000 durch Polymerisation von Isobuten, indem man (a) die Polymerisation bei -80°C bis -190°C durchführt, (b) als inertes Lösungsmittel gegebenenfalls halogenierte C1- bis C5-Kohlenwasserstoffe verwendet, (c) als Polymerisationskatalysator einen Lewis-Säure-Komplex einsetzt, (d) die Polymerisation in Gegenwart mindestens eines Reaktionsbeschleunigers in Form einer ethylenisch gesättigten Kohlenwasserstoff-Verbindung, welche ein Sauerstoffatom und kein abstrahierbares Proton enthält, durchführt und die Polymerisation in Gegenwart mindestens eines Kettenlängenregulators, welcher ein tertiäres olefinischen Kohlenstoffatom enthält, durchführt.