

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |  |           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :</b><br><b>C08F 110/10, 4/06, 4/12, 4/18, 4/24, 4/26</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |  | <b>A1</b> | <b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/08075</b><br><b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 17. Februar 2000 (17.02.00)                                                                                                                                                                                                                                                       |
| <b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/05013<br><b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 15. Juli 1999 (15.07.99)<br><b>(30) Prioritätsdaten:</b><br>198 34 593.3      31. Juli 1998 (31.07.98)      DE<br><b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).<br><b>(72) Erfinder; und</b><br><b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> SIGWART, Christoph [DE/DE]; Siegfriedstrasse 14, D-69198 Schriesheim (DE). NARBESHUBER, Thomas [AT/DE]; Merschweg 51, D-49477 Ibbenbüren (DE). GEHRER, Eugen [AT/AT]; Montfortstrasse 27, A-6830 Rankweil (AT). FISCHER, Rolf [DE/DE]; Bergstrasse 98, D-69121 Heidelberg (DE). STEINBRENNER, Ulrich [DE/DE]; Hartmannstrasse 21, D-67063 Ludwigshafen (DE). LIANG, Shelue [CN/DE]; Rhein-Haardt-Bahn-Strasse 2, D-67071 Ludwigshafen (DE).<br><b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |  |           | <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HR, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, ZA, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).<br><br><b>Veröffentlicht</b><br><i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> |
| <b>(54) Title:</b> METHOD FOR PRODUCING HALOGEN-FREE REACTIVE POLYISOBUTENE<br><b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HALOGENFREIEM, REAKTIVEM POLYISOBUTEN<br><b>(57) Abstract</b><br><p>The invention relates to a method for producing reactive halogen-free polyisobutene containing more than 60 mole % terminal double bonds and having a mean molecular weight <math>M_n</math> of between 800 and 3,000 dalton, by cationic polymerization of isobutene in the liquid phase on an acid, substantially halogen-free heterogeneous catalyst. According to said method a) an isobutene-containing hydrocarbon mixture which consists essentially of <math>C_4</math> hydrocarbons and contains between 10 and 80 % by weight isobutene is used as educt; and b) continuous polymerization is carried out at between <math>-30</math> and <math>0</math> °C and mean dwell times of the educt of no more than one hour, the temperature and dwell time being chosen such that isobutene conversion is less than 60 %. After separation of the resulting polyisobutene present in the fully reacted hydrocarbon mixture the isobutene is either enriched and returned to the polymerization stage or fed to another isobutene conversion stage which is coupled to the polymerization stage.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b><br><p>Verfahren zur Herstellung von halogenfreiem, reaktivem Polyisobuten mit einem Gehalt an endständigen Doppelbindungen von mehr als 60 mol-% und einem mittleren Molekulargewicht <math>M_n</math> von 800 bis 3000 Dalton durch kationische Polymerisation von Isobuten in flüssiger Phase an einem sauren, im wesentlichen halogenfreien heterogenen Katalysator, indem man a) ein Isobuten enthaltendes Kohlenwasserstoffgemisch von im wesentlichen <math>C_4</math>-Kohlenwasserstoffen mit einem Isobutengehalt von 10 bis 80 Gew.-% als Edukt verwendet und b) eine kontinuierliche Polymerisation bei <math>-30</math> bis <math>0</math> °C und bei mittleren Verweilzeiten des Edukts von höchstens einer Stunde durchführt, wobei man Temperatur und Verweilzeit so wählt, daß der Umsatz des Isobutens weniger als 60 % beträgt und wobei man nach Trennung von dem entstandenen Polyisobuten in dem abreagierten Kohlenwasserstoffgemisch das Isobuten entweder anreichert und in die Polymerisation zurückführt oder einer unit der Polymerisation gekoppelten anderen Isobuten-Umsetzung zuführt.</p> |  |           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |

### **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

|    |                              |    |                                      |    |                                                    |    |                                   |
|----|------------------------------|----|--------------------------------------|----|----------------------------------------------------|----|-----------------------------------|
| AL | Albanien                     | ES | Spanien                              | LS | Lesotho                                            | SI | Slowenien                         |
| AM | Armenien                     | FI | Finnland                             | LT | Litauen                                            | SK | Slowakei                          |
| AT | Österreich                   | FR | Frankreich                           | LU | Luxemburg                                          | SN | Senegal                           |
| AU | Australien                   | GA | Gabun                                | LV | Lettland                                           | SZ | Swasiland                         |
| AZ | Aserbaidshan                 | GB | Vereinigtes Königreich               | MC | Monaco                                             | TD | Tschad                            |
| BA | Bosnien-Herzegowina          | GE | Georgien                             | MD | Republik Moldau                                    | TG | Togo                              |
| BB | Barbados                     | GH | Ghana                                | MG | Madagaskar                                         | TJ | Tadschikistan                     |
| BE | Belgien                      | GN | Guinea                               | MK | Die ehemalige jugoslawische<br>Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan                      |
| BF | Burkina Faso                 | GR | Griechenland                         |    |                                                    | TR | Türkei                            |
| BG | Bulgarien                    | HU | Ungarn                               | ML | Mali                                               | TT | Trinidad und Tobago               |
| BJ | Benin                        | IE | Irland                               | MN | Mongolei                                           | UA | Ukraine                           |
| BR | Brasilien                    | IL | Israel                               | MR | Mauretanien                                        | UG | Uganda                            |
| BY | Belarus                      | IS | Island                               | MW | Malawi                                             | US | Vereinigte Staaten von<br>Amerika |
| CA | Kanada                       | IT | Italien                              | MX | Mexiko                                             |    |                                   |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan                                | NE | Niger                                              | UZ | Usbekistan                        |
| CG | Kongo                        | KE | Kenia                                | NL | Niederlande                                        | VN | Vietnam                           |
| CH | Schweiz                      | KG | Kirgisistan                          | NO | Norwegen                                           | YU | Jugoslawien                       |
| CI | Côte d'Ivoire                | KP | Demokratische Volksrepublik<br>Korea | NZ | Neuseeland                                         | ZW | Zimbabwe                          |
| CM | Kamerun                      |    |                                      | PL | Polen                                              |    |                                   |
| CN | China                        | KR | Republik Korea                       | PT | Portugal                                           |    |                                   |
| CU | Kuba                         | KZ | Kasachstan                           | RO | Rumänien                                           |    |                                   |
| CZ | Tschechische Republik        | LC | St. Lucia                            | RU | Russische Föderation                               |    |                                   |
| DE | Deutschland                  | LI | Liechtenstein                        | SD | Sudan                                              |    |                                   |
| DK | Dänemark                     | LK | Sri Lanka                            | SE | Schweden                                           |    |                                   |
| EE | Estland                      | LR | Liberia                              | SG | Singapur                                           |    |                                   |

# Verfahren zur Herstellung von halogenfreiem, reaktivem Polyisobuten

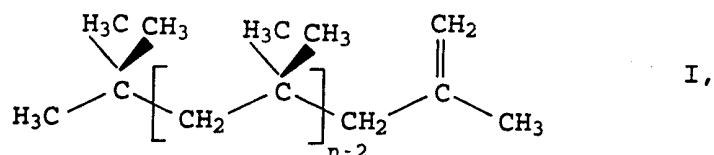
## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von halogenfreiem, reaktivem Polyisobuten mit einem Gehalt an endständigen Doppelbindungen von mehr als 60 mol-% und  
 10 einem mittleren Molekulargewicht  $M_n$  von 800 bis 3000 Dalton durch kationische Polymerisation von Isobuten in flüssiger Phase an einem sauren, im wesentlichen halogenfreien heterogenen Katalysator, wobei durch Teilumsatz der Gehalt an endständigen Doppelbindungen erhöht ist.

15

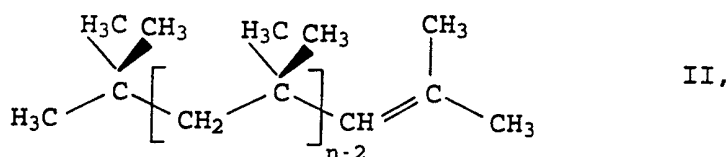
Bei der Isobutenpolymerisation bildet sich ein untrennbares Gemisch aus Polyisobutenen mit unterschiedlicher Position der Doppelbindung in den einzelnen Polyisobutenen. Polyisobutene der Formel I

20



25 in der n den Polymerisationsgrad angibt, der sich wiederum aus dem mittleren Molekulargewicht  $M_n$  des hergestellten Polyisobutens ergibt, enthalten endständige C-C-Doppelbindungen vom Vinylidentyp, die aufgrund ihrer Stellung im Polyisobutenmolekül auch als  $\alpha$ -olefinische Doppelbindungen bezeichnet werden. Dementsprechend  
 30 werden die Doppelbindungen in Polyisobutenen der Formel II

35



als  $\beta$ -olefinisch bezeichnet. Werden bei der Polymerisation von Isobuten keine besonderen Maßnahmen ergriffen, so entsteht ein statistisches Gemisch aus Polyisobutenen mit  $\alpha$ -olefinischen, also  
 40 endständigen,  $\beta$ -olefinischen und weiter im Inneren des Polyisobutenmoleküls gelegenen Doppelbindungen. Der Gehalt eines nach einem bestimmten Herstellverfahren hergestellten Polyisobutenprodukts an endständigen Doppelbindungen als auch der Gehalt an  $\beta$ -olefinischen Doppelbindungen wird in mol-% angegeben.

45

## 2

Die Herstellung der Polyisobutene ist beispielsweise in H. Güterbock, Polyisobutylene und Mischpolymerisate, S. 77-104, Springer-Verlag, Berlin, 1959, beschrieben. Sie erfolgt üblicherweise durch Lewisäure-katalysierte Isobutenpolymerisation, wobei als  
5 Lewisäuren Aluminiumchlorid, Alkylaluminiumchlorid oder Bortrifluorid eingesetzt werden. Die hierbei erhaltenen Polymere weisen jedoch mit weniger als 10 mol-% einen relativ geringen Gehalt an endständigen C-C-Doppelbindungen vom Vinyliden-Typ auf.

- 10 Dagegen besitzt reaktives Polyisobuten (PIB) mit Molekulargewichten von üblicherweise 500 bis 5000 Dalton einen hohen Gehalt an endständigen Vinylidengruppen, bevorzugt von mehr als 50 mol-%. Diese reaktiven Polyisobutene werden als Zwischenprodukte zur Herstellung von Schmiermittel- und Kraftstoff-Additiven, wie sie  
15 beispielsweise in DE-A 27 02 604 beschrieben sind, verwendet. Zur Herstellung dieser Additive wird Polyisobuten zunächst mit Maleinsäureanhydrid umgesetzt. Dabei reagieren bevorzugt die endständigen Doppelbindungen vom Vinyliden-Typ, wohingegen Doppelbindungen, die sich weiter im Inneren des Makromoleküls befinden,  
20 je nach Stellung im Molekül in geringerem Maße oder gar nicht reagieren. Die gebildeten Polyisobuten-Maleinsäureanhydrid-Addukte werden anschließend durch Reaktion mit bestimmten Aminen in die entsprechenden Additive überführt. Ein hoher Anteil an endständigen Doppelbindungen ist daher für Polyisobutene, die als  
25 Ausgangsstoffe für die oben genannten Additive eingesetzt werden, unbedingt erforderlich. Ähnliches gilt für die Herstellung der ebenfalls als Kraftstoffadditive verwendeten Polyisobutenamine gemäß EP-A 244 616, die durch Hydroformylierung des reaktiven Polyisobutens und anschließende reduktive Aminierung des dabei  
30 erhaltenen Polyisobutenaldehyds erzeugt werden. Hierbei wird ebenfalls Polyisobuten mit einem hohen Gehalt an endständigen Doppelbindungen bevorzugt eingesetzt, doch werden bei der Hydroformylierung mit Kobaltkatalysatoren, aufgrund von deren Doppelbindungsisomerisierungsaktivität, auch  $\beta$ -olefinische Polyisobutene  
35 zum gewünschten Produkt hydroformyliert.

Die Herstellung von reaktivem Polyisobuten ist vor allem in Form der homogenkatalytischen Polymerisation von Isobuten bekannt. Beispielsweise wird gemäß DE-A 27 02 604 durch Umsetzung von Iso-  
40 buten in Gegenwart von Bortrifluorid ein Polyisobuten-Produkt erhalten, welches einen Gehalt an endständigen Doppelbindungen von bis zu 88 % aufweist. EP-A 145 235 lehrt die Polymerisation von Isobuten in Gegenwart eines Komplexes aus Bortrifluorid und einem primären Alkohol in einem Temperaturbereich von -100°C bis +50°C,  
45 wobei Produkte mit ähnlich hohen Vinylidendoppelbindungs-Gehalten erhalten werden. Mit Komplexen aus Bortrifluorid und sekundären

Alkoholen als Katalysator kann nach US 5 286 823 ebenfalls hochreaktives Polyisobuten hergestellt werden.

Die genannten homogen katalysierten Verfahren haben allerdings  
5 den Nachteil, daß die verwendeten Lewissäure-Katalysatoren korrosiv sind und die Gefahr besteht, daß neben dem gewünschten, reaktiven Polyisobuten halogenierte, polymere Nebenprodukte entstehen, die praktisch nicht vom PIB abtrennbar sind und sich nachteilig auf die Produkt- und Weiterverarbeitungseigenschaften  
10 des PIB auswirken. Die Abtrennung des Homogenkatalysators erfolgt bei diesen Verfahren üblicherweise durch Quenchung mit einem Nucleophil, wodurch der Katalysator zerstört wird, und anschließende extraktive Abtrennung des PIB aus der Quenchmischung. Diese zusätzlichen Aufarbeitungsschritte stellen einen  
15 weiteren Nachteil des homogen katalysierten Verfahrens dar.

Aus WO 94/28036 ist ferner die Herstellung von Polyisobuten mit Hilfe heterogener Lewissäure-artiger Katalysatoren bekannt. Als  
20 solche werden im Reaktionsmedium unlösliche Salze von Elementen aus der III., IV., V. und VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente eingesetzt, vorzugsweise deren Halogenide, Sulfate, Perchlorate, Trifluormethansulfonate, Nitrate und Fluorsulfonate. Zum Abbruch der Polymerisation wird das Reaktionsmedium mit methanolischer Ammoniaklösung versetzt, wodurch die betreffenden  
25 Katalysatoren zerstört oder zumindest in erheblichem Maße inaktiviert werden.

Die Herstellung von Polyisobuten mit Hilfe heterogener nicht salzartiger Katalysatoren ist ebenfalls bekannt. In US 4 288 649  
30 ist z.B. ein Verfahren zur Herstellung von Polyisobuten eines mittleren Molekulargewichts von >1250 Dalton durch die Polymerisation von Isobuten-haltigen C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoff-Gemischen an halogenierten Aluminiumoxid-Katalysatoren beschrieben. Die Katalysatoren werden durch die Behandlung des Aluminiumoxids mit  
35 einem Halogenierungsmittel, vorzugsweise mit einem Chlorierungsmittel, insbesondere mit Tetrachlorkohlenstoff, bei erhöhter Temperatur hergestellt. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß ein Teil des Chlors vom Katalysator auf das sich bildende Polymer übertragen wird. Beispielsweise führt die Polymerisation einer  
40 Mischung von n-Butan, Isobutan und Isobuten an einem solchen hergestellten, chlorierten Aluminiumoxid-Katalysator nach 2 Stunden Reaktionszeit zu einem Polyisobuten-Produkt mit einem Chlorgehalt von 46 ppm.

45 US 5 326 920 betrifft ein Verfahren zur Isobutenpolymerisation, in dem ein oxidisches Trägermaterial, vorzugsweise Siliciumdioxid, das mit einem daran gebundenen Metallchlorid, vorzugs-

weise einem Aluminiumchlorid, aktiviert worden ist, als Heterogenkatalysator verwendet wird. Besonders bevorzugt wird nach dieser Schrift ein  $\text{SiO}_2\text{-AlCl}_3$ -Katalysator verwendet, in dem  $\text{AlCl}_3$ -Gruppen über Sauerstoffbrücken am  $\text{SiO}_2$ -Träger verankert sind. Die erhaltenen Polyisobuten-Produkte haben den Nachteil einer extrem breiten Molekulargewichtsverteilung D von 8 bis 14, eines geringen Gehalts an endständigen Doppelbindungen und eines Chlorgehalts im ppm-Bereich. Außerdem ist bei diesem Verfahren die Anwesenheit von Promotoren, wie Wasser, Alkoholen, Alkyl-

10 halogeniden oder Chlorwasserstoff, erforderlich, damit eine für den technischen Betrieb hinreichende Katalysatoraktivität erzielt wird. Ähnliche Katalysatorsysteme werden in WO 95/26815, WO 95/26816, WO 95/26814 und WO 96/26818 für die Isobutenpolymerisation beschrieben.

15 Gemäß JP-A 139 429/1981 werden Zirkoniumdioxid- und Molybdänoxidhaltige Heterogenkatalysatoren zur Herstellung von Isobutenoligomeren eines Molekulargewichts von weniger als 300 Dalton eingesetzt. Zur Erhöhung ihrer Aktivität kann diesen Katalysatoren noch Aluminiumfluorid zugemischt werden. Beispielsweise wird gemäß dieser Schrift bei der Umsetzung eines Isobutenhaltigen  $\text{C}_4$ -Schnitts (Zusammensetzung: 46 % Isobuten, 28 % 1-Buten, 8 % 2-Butene, 12 % n-Butan, 5 % Isobutan, 1 % 1,3-Butadien) bei 120°C an einem  $\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$ -Katalysator (Molybdängehalt 13 Gew.-%, berechnet als  $\text{MoO}_3$ ) eine Mischung aus Isobutenoligomeren erhalten,

20 25 die zu 29 %, 49 % bzw. 19 % aus Di-, Tri- bzw. Tetraisobuten besteht.

In EP-A 825 205 wird unter anderem die kontinuierliche Polymerisation von Rein-Isobuten an heterogenen Katalysatoren (Heteropolysäuren) beschrieben, jedoch ohne Angaben über eine bestimmte Reaktionsführung zur Erzielung von Polyisobuten mit einem hohen Anteil von endständigen Doppelbindungen, obgleich dessen Herstellung ein Ziel dieser Europäischen Patentanmeldung ist. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die Wahl der Heteropolysäuren als Katalysatoren zur Erreichung dieses Ziels nicht ausreicht.

30 35

Gemäß DE-A 19 52 8942 wird ferner niedermolekulares reaktives und halogenfreies Polyisobuten mit speziellen, Zirkonoxid als Trägermaterial enthaltenden Katalysatoren hergestellt, wobei die Polymerisation auch mit Isobuten enthaltenden Kohlenwasserstoffgemischen und kontinuierlich durchgeführt werden kann. Bei der kontinuierlichen Ausführung der Polymerisation soll das mittlere Molekulargewicht durch Variation der Katalysatorbelastung und Verweilzeit eingestellt werden. In den Ausführungsbeispielen wurde allerdings die Polymerisation nur diskontinuierlich ausgeführt. In den mit einem Isobuten enthaltenden Kohlenwasserstoff-

40 45

## 5

Gemisch durchgeführten Beispielen 11 bis 16 wurde die Umsetzung teilweise mit niedrigem Umsatz ausgeführt und teilweise hohe, teilweise auch niedrige Selektivitäten für Polyisobuten mit  $\alpha$ -ständiger Doppelbindung erhalten. Ähnliche Ergebnisse wurden 5 laut den älteren deutschen Anmeldungen DE-A 1 97 04 482 und DE-A 1 97 34 176 mit anderen Katalysatoren gefunden.

Aus der EP-A 825 205 ist ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen in Gegenwart von Heteropolysäuren bekannt. Zu den Pro- 10 dukten zählt auch Polyisobuten mit einem hohen Anteil an endständigen Vinyliden-Einheiten.

Es bestand nun die Aufgabe, ein Verfahren vorzuschlagen, das in kontinuierlicher Produktion über einem heterogenen Katalysator 15 in reproduzierbarer Weise die Herstellung von niedermolekularem Polyisobuten mit hohem  $\alpha$ -Doppelbindungsanteil erlaubt.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von halogenfreiem, reaktivem Polyisobuten mit 20 einem Gehalt an endständigen Doppelbindungen von mehr als 60 mol-% und einem mittleren Molekulargewicht  $M_n$  von 800 bis 3000 Dalton durch kationische Polymerisation von Isobuten in flüssiger Phase an einem sauren, im wesentlichen halogenfreien heterogenen Katalysator, bei dem man

25

- a) ein Isobuten enthaltendes Kohlenwasserstoffgemisch von im wesentlichen  $C_4$ -Kohlenwasserstoffen mit einem Isobutengehalt von 10 bis 80 Gew.-% als Edukt verwendet und
  - 30 b) eine kontinuierliche Polymerisation bei -30 bis 0°C und bei mittleren Verweilzeiten des Edukts von höchstens einer Stunde durchführt, wobei man Temperatur und Verweilzeit so wählt, daß der Umsatz des Isobutens weniger als 60 % beträgt und wobei man nach Trennung von dem entstandenen Polyisobuten in 35 dem abreagierten Kohlenwasserstoff-Gemisch das Isobuten entweder anreichert und in die Polymerisation zurückführt oder einer mit der Polymerisation gekoppelten anderen Isobuten-Umsetzung zuführt.
- 40 Erfindungsgemäß können prinzipiell alle sauren, im wesentlichen halogenfreie, Katalysatoren eingesetzt werden, die die Isobuten-Polymerisation unter den angegebenen Temperaturen katalysieren. Bevorzugt sind Katalysatoren auf Basis Zirkondioxid, wie sie in DE-A 19 52 8942 beschrieben sind, geträgerte W-, Mo-Oxide ge- 45 mäß DE-A 1 97 04 482 und Heteropolysäuren bzw. deren Salze, wie sie in DE-A 1 97 34 176 und in EP-A 925 205 beschrieben sind. Besonders bevorzugt sind Zirkondioxid-Systeme, die  $PO_4$  und/oder  $SO_4$

## 6

enthalten und darüberhinaus mit Oxiden der Übergangsmetalle wie Mn, Fe dotiert sind (DE-A 19 52 8942) oder Salze entwässerter Cs-haltiger Mo- oder W-Heteropolysäuren.

- 5 Die erfindungsgemäß anzuwendenden Katalysatoren werden zweckmäßigerweise vor ihrem Einsatz in an sich bekannter Weise zu Formkörpern, wie Tabletten, Kugeln, Zylindern, Ringen oder Spiralen, verformt oder zu Splitt zerkleinert und in dieser Form vorzugsweise in einer Festbettanordnung im Reaktor eingesetzt  
10 oder sie werden zu Pulver vermahlen und in dieser Form, z.B. als Suspensionskatalysatoren, verwendet.

Die in den genannten Patentschriften beschriebenen Katalysatoren sind im wesentlichen folgende:

15

- A) Zirkondioxid-Systeme, die mit Elementen der I. - VIII. Nebengruppe oder II. - VI. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente jeweils in Form sauerstoffhaltiger Verbindungen dotiert bzw. promotiert sind. Bevorzugte Promotoren der  
20 Nebengruppen des Periodensystems der Elemente sind sauerstoffhaltige Verbindungen der Elemente Cu, Ag, Zn, Sc, Y, La, Ce, Nd, Pr, Ti, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Re, Co und Ni und insbesondere von Mn und Fe. Bevorzugte Promotoren der Hauptgruppen des Periodensystems der Elemente sind sauerstoffhaltige Verbindungen der Elemente Ca, Mg, B, Ga, Si und Sn und  
25 insbesondere der Elemente Al, S und P. Bevorzugte Kombinationen von promotoraktiven Elementen sind z.B. die Kombinationen aus S und/oder P mit Fe, Fe/Mn, Mn oder Fe/Al. Ganz besonders bevorzugt ist die Kombination S und/oder P mit Mn.

30

- B) Heterogene Polymerisationskatalysatoren aus Oxiden der Elemente der V. und VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente ("Vollkatalysatoren") oder aus geträgerten Oxiden der Elemente der V. und VI. Nebengruppe des Periodensystems der  
35 Elemente. Bevorzugte Oxide der Vollkatalysatoren und bevorzugte Promotoren der geträgerten Oxide sind Oxide der Elemente V, Cr, Mo und W. Besonders bevorzugt sind Oxide des Molybdäns. Als Trägermaterialien kommen vor allem die Oxide der Elemente B, Pb, La und besonders die Oxide der Elemente  
40 Al, Si, Fe und Ti in Betracht.

- C) Heteropolysäuren (als Voll- oder Trägerkatalysatoren): Bevorzugt sind Heteropolysäuren mit Wolfram oder Molybdän als "Polyatom", das partiell durch Vanadin ersetzt sein kann, und  
45 mit Silizium oder bevorzugt Phosphor als Zentralatom. Beispiele für Molybdän-haltige Heteropolysäuren in Form der freien Säuren sind: Dodecamolybdatophosphorsäure ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  \*

x H<sub>2</sub>O); Dodecamolybdatokieselsäure (H<sub>4</sub>SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> \* x H<sub>2</sub>O), Dodecawolframato-phosphorsäure (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> \* x H<sub>2</sub>O) und Dodecawolframatookieselsäure (H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> \* x H<sub>2</sub>O). Bevorzugte Trägermaterialien sind: Aktivkohle, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>.

- 5 D) Salze der Heteropolysäuren (als Voll- oder Trägerkatalysatoren): Bei den Heteropolysäuresalzen sind die Wasserstoff-Ionen (Protonen) der freien Heteropolysäuren ganz oder vorzugsweise partiell durch andere Ionen, z.B. Metallionen  
 10 oder Ammoniumionen ersetzt. Insbesondere kommen Systeme in Betracht, bei denen die Protonen der Wolfram-haltigen oder bevorzugten Molybdän-haltigen HPA durch Ionen der Elemente Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, Na, K, Cs, Mg, Ca, Ba, B, Al, Bi oder Ammonium-Ionen (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) bzw. alkylsubstituierte Ammonium-Ionen (NR<sub>4</sub><sup>+</sup>) ersetzt sind. Besonders bevorzugt sind Cäsium-salze von Wolfram-haltigen und insbesondere Molybdän-haltigen  
 15 Heteropolysäuren („HPA“). Trägermaterialien sind in der Regel Aktivkohle, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> oder ZrO<sub>2</sub>.
- 20 Die erfindungsgemäß anzuwendenden Katalysatoren können praktisch unbeschränkt, vor allem unter Ausschluß von Feuchtigkeit, gelagert werden. Feucht gewordene Katalysatoren werden vorteilhaft vor ihrer Verwendung bei Atmosphärendruck oder unter vermindertem Druck getrocknet, bei Atmosphärendruck bei 180 bis 250°C, bei  
 25 vermindertem Druck auch bei tieferen Temperaturen.

- Als Einsatzstoff werden in der Regel Isobuten enthaltende Kohlenwasserstoffgemische von im wesentlichen C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen eingesetzt, die z.B. beim Cracken von Kohlenwasserstoffen in gro-  
 30 ßen Mengen anfallen. So fallen in thermischen Crackverfahren (Steamcracker) Isobuten-haltige C<sub>4</sub>-Schnitte an, die zur weitgehenden Entfernung des Butadiens noch zusätzlich selektiv hydriert oder extraktiv mit N-Methylpyrrolidon destilliert werden. Das hierbei erzeugte sogenannte „Raffinat I“ ist zur PIB-Synthese gut  
 35 geeignet und besitzt typischerweise im wesentlichen folgende Zusammensetzung: 44 bis 49 % Isobuten, 24 bis 28 % 1-Buten, 19 bis 21 % 2-Buten, 6 bis 8 % n-Butan, 2 bis 3 % i-Butan (Weissermel, Arpe, „Industrielle Organische Chemie“, Verlag Chemie, Weinheim, 1994, S. 76).

- 40 Alternativ können Isobuten-haltige C<sub>4</sub>-Ströme eingesetzt werden, die durch katalytisches Cracken in Raffinerieprozessen gewonnen werden. Dieser sogenannte C<sub>4</sub>-FCC-Schnitt (Fluid Catalytic Cracking) ist typischerweise folgendermaßen zusammengesetzt: 15 %  
 45 Isobuten, 12 % 1-Buten, 23 % 2-Buten, 13 % n-Butan, 37 % i-Butan.

- Besonders bevorzugt werden jedoch Isobuten/Isobutan-Gemische verwendet, die aus n-Butan durch Isomerisierung z.B. nach dem Butamer<sup>®</sup>-Prozeß (UOP) und anschließend z.B. nach dem Cato-fin<sup>®</sup>-Prozeß durch Dehydrierung gewonnen werden können
- 5 (Weissermel, Arpe, "Industrielle Organische Chemie", Verlag Chemie, Weinheim, 1994, S. 79, 80). Bei der Isobutan-Dehydrierung nach dem Catofin<sup>®</sup>-Prozeß (ABB Lummus Crest) wird typischerweise eine Isobuten-Selektivität von 92 bis 93 mol-% bei 65 % Isobutan-Umsatz erhalten. Alternative Prozesse wie Oleflex<sup>®</sup> (UOP), STAR
- 10 (Phillips), FDP (Snamprogetti/Yarsintez) arbeiten bei geringeren Isobutan-Umsätzen (45 bis 55 %) und ähnlich hohen Isobuten-Selektivitäten (87 bis 92 mol-%) (PERP-Report Butadiene/Butylenes 92-1, 1993, CHEM SYSTEMS, S. 32).
- 15 Der Einsatz von Isobuten/Isobutan-Gemischen als Einsatzstoffe zur Polyisobuten-Synthese ist bevorzugt, da bei der erfindungsgemäßen Polymerisation bei Isobuten-Teilumsatz ein halogenfreier Reststrom erhalten wird, der praktisch ausschließlich aus C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen besteht, welcher nach destillativer Abtrennung vom
- 20 Polyisobuten einer vielfältigen Nutzung zugeführt werden kann. Beispielsweise sei genannt:
- Destillative Trennung des Rest-C<sub>4</sub>-Stroms (Isobutan (Sdp. -12°C)/Isobuten (Sdp. -7°C)) in Isobutan (Kopfprodukt, muß
  - 25 nicht Isobuten-frei sein) und Isobutan/Isobuten-Gemisch (Sumpf) entsprechend der Feed-Zusammensetzung und anschließende Rückführung des Sumpfprodukts in die Polymerisation und Rückführung des Isobutans in die Dehydrierung (bevorzugte Ausführungsform).
  - 30 - Rückführung des Rest-C<sub>4</sub>-Stroms in die Dehydrierung.
  - Verwendung des Rest-C<sub>4</sub>-Stroms für die Synthese von Methyl-tert.-butylester (MTBE).
  - 35
- Die Polymerisation wird kontinuierlich bei Temperaturen von im allgemeinen -30 bis 0°C, vorzugsweise -25 bis -10°C, unter Atmosphärendruck oder erhöhtem Druck, insbesondere unter dem Eigendruck des Reaktionssystems, durchgeführt, so daß das
- 40 Isobuten-haltige Kohlenwasserstoff-Gemisch flüssig bleibt.
- Überraschenderweise zeigte sich, daß immer dann, wenn durch entsprechende Wahl der Reaktionsparameter ein Isobuten-Teilumsatz (max. 60 %, besonders bevorzugt max. 50 % und insbesondere
- 45 max. 40 %) erzielt wurde, auch die  $\alpha$ -Olefingehalte der

PIB-Produkte besonders hoch ausfielen (d.h. regelmäßig  $\alpha$  >60 mol-%, bevorzugt > 65 mol-% und insbesondere >68 mol-%).

Es können herkömmliche Reaktoren wie Schlaufenreaktoren oder  
5 Reaktorkaskaden bei der erfindungsgemäßen kontinuierlichen  
Polymerisation eingesetzt werden. Desgleichen können in Sumpf  
oder Rieselfahrweise betriebene Rohrreaktoren oder Rohrreaktor-  
kaskaden verwendet werden. Die erfindungsgemäß anzuwendenden  
Katalysatoren sind dabei, vorzugsweise bei Verwendung von  
10 Schlaufenreaktoren oder Rohrreaktoren, zweckmäßig in einem Fest-  
bett angeordnet oder in Form von Pulver im Reaktormedium suspen-  
diert. Typische Katalysatorbelastungen sind 10 kg Isobuten/kg  
Kat.\*h bis 0,1 kg/kg\*h, bevorzugt 7 kg bis 0,2 kg/kg\*h, besonders  
bevorzugt 5 bis 0,32 kg/kg\*h. Typische Verweilzeiten, je nach  
15 Ausführungsform, sind 0,05 bis 1 h, bevorzugt 0,1 bis 0,9 h, be-  
sonders bevorzugt 0,2 bis 0,8 h.

Die Isobuten-Polymerisation kann in An- oder Abwesenheit von  
vorzugsweise unpolaren, halogenfreien Lösungsmitteln, vorzugs-  
20 weise Kohlenwasserstoffen, vorgenommen werden. Im einzelnen sind  
Butane, Pentane, Hexane, Heptane und Octane, die linear oder ver-  
zweigt sein können, zu nennen. Besonders bevorzugt sind Butane,  
Pentane und Hexane. Da die Isobutenpolymerisation exotherm ist,  
kann es vorteilhaft sein, die verwendeten Reaktoren mit Vorrich-  
25 tungen zur Innen- oder Außenkühlung auszustatten.

Die Einstellung des gewünschten mittleren Molekulargewichts  $M_n$  des  
Polyisobutens kann durch die Variation der Reaktionsparameter be-  
wirkt werden, insbesondere durch Variation der Temperatur, Ver-  
30 weilzeit, Lösungsmittelmenge und Katalysatorbelastung. Die Ver-  
weilzeit beträgt im allgemeinen 0,01 bis 1 Stunde, vorzugsweise  
0,1 bis 0,8 Stunden. Die Molgewichte liegen im Bereich  $M_n = 800$   
bis 3000, bevorzugt  $M_n = 1000$  bis 2300.

35 Die Isolierung des Polyisobutens aus der Polymerisationsmischung  
birgt im allgemeinen keine verfahrenstechnischen Besonderheiten  
und kann, bei Verwendung eines suspendierten Katalysators nach  
dessen Abtrennung, beispielsweise durch Filtration, Zentri-  
fugation oder Dekantieren, destillativ erfolgen, wobei zweck-  
40 mäßigerweise zunächst leichtflüchtige Bestandteile der Polyme-  
risationsmischung, wie nichtumgesetztes Isobuten, im Ausgangs-  
material enthaltene oder als Lösungsmittel zugesetzte Kohlen-  
wasserstoffe, abdestilliert und anschließend höhersiedende Neben-  
produkte, beispielsweise niedermolekulare Isobutenoligomere, vom  
45 Polyisobuten destillativ abgetrennt werden.

## 10

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung von reaktivem, halogenfreiem Polyisobuten eines mittleren Molekulargewichts  $M_n$  von im allgemeinen 800 bis 3000 Dalton und einem Gehalt an endständigen Doppelbindungen von mehr als 60 mol-% in besonders wirtschaftlicher Weise.

## Beispiele

## I. Herstellung der Katalysatoren

## 10 I.1 Katalysator A (Suspensionskatalysator)

300 g feuchte  $Zr(OH)_4$ -Paste (Firma MEL-Chemicals, Manchester, England, mit einem Zirkoniumgehalt, berechnet als  $ZrO_2$ , von 47 Gew.-%) wurden mit einer Lösung bestehend aus 1000 ml  $H_2O$  dest., 15 10,5 g  $MnSO_4 \cdot H_2O$  und 16,4 g  $(NH_4)_2SO_4$  1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde am Rotationsverdampfer eingedampft und der Rückstand 5 Stunden bei 110°C getrocknet und 3 Stunden bei 650°C kalziniert. Es wurden 240 g Katalysator A in Pulverform folgender Zusammensetzung erhalten:

20

Zr: 69 Gew.-%  
Mn: 0,7 Gew.-%  
S: 1,3 Gew.-%

## 25 Analysenmethoden analog DE-A 19528942.

## I.2 Katalysator B (Festbettkatalysator)

$ZrO_2$ -Paste (175 g, entspricht ca. 140 g  $ZrO_2$ ) wurde in einer 30 wäßrigen Lösung (500 ml) von  $(NH_4)_2NO_3$  (20,6 g) suspendiert und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abzug des Lösungsmittels wurde der Rückstand bei 180°C unter Normaldruck 16 Stunden lang getrocknet. Anschließend wurde der Feststoff in einer wäßrigen 35 Lösung (500 ml) von  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  (6,6 g) suspendiert und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abzug des überschüssigen Wassers wurde der Rückstand (242 g) zu Strängen von 2 mm Durchmesser verformt, die anschließend bei 110°C über Nacht getrocknet und bei 700°C in Luftatmosphäre 16 h lang calciniert wurden. Es wurden 110 g Katalysator B folgender Zusammensetzung erhalten:

40

Zr: 69 Gew.-%  
Mn: 1,0 Gew.-%  
S: 0,9 Gew.-%

45

## 11

## I.3 Katalysator C (Festbettkatalysator)

Zu einer Suspension von 85,37 kg  $\text{ZrO}_2$ -Paste (entspricht 19,63 kg  $\text{ZrO}_2$ ) in 50 l vollentsalztem Wasser wurde bei Raumtemperatur unter  
 5 Rühren zunächst eine Lösung von 2,11 kg  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  in 5 kg Wasser, dann eine Lösung von 1,2 kg  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in 2 kg Wasser und schließlich noch 18 kg Wasser zugegeben. Diese Mischung wurde bei 160°C versprüht. Von den 16 kg Sprühpulver wurden 4,7 kg unter Zu-  
 10 mm-Strängen verformt, die anschließend 23 Stunden lang bei 120°C getrocknet und 2 Stunden lang bei 700°C calciniert wurden. Es wurden 2,33 kg (3 mm-Stränge, Rest Abrieb) Katalysator C folgender Zusammensetzung erhalten:

15 Zr: 65,5 Gew.-%  
 Mn: 1,3 Gew.-%  
 S: 1,8 Gew.-%

## II. Polymerisation von Isobuten

20

Das Zahlenmittel des Molekulargewichts  $M_n$ , hierin auch als mittleres Molekulargewicht  $M_n$  bezeichnet, wurde mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt, wobei standardisierte Polyisobutene als Eichsubstanzen verwendet wurden. Das Zahlenmittel  $M_n$   
 25 wurde aus den erhaltenen GPC-Chromatogrammen nach der Gleichung

$$M_n = \sum c_i / \sum (c_i / M_i)$$

berechnet, wobei  $c_i$  für die Konzentration der einzelnen Polymer-  
 30 spezies im erhaltenen Polymergemisch und  $M_i$  für das Molekulargewicht der einzelnen Polymerspezies  $i$  steht. Die Molekulargewichtsverteilung, auch Dispersität ( $D$ ) genannt, wurde aus dem Verhältnis des Gewichtsmittels ( $M_w$ ) und des Zahlenmittels ( $M_n$ ) nach der Gleichung

35

$$D = M_w / M_n$$

bestimmt, wobei das Gewichtsmittel  $M_w$  aus den erhaltenen CPC-Chromatogrammen nach folgender Gleichung ermittelt wurde:

40

$$M_w = \sum c_i M_i / \sum c_i$$

Der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Gehalt (Formel I und II) wurde  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch bestimmt. Die C-Atome der endständigen Doppelbindung  
 45 der  $\alpha$ -Olefine I zeigen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum Signale bei einer chemischen Verschiebung von 114,4 ppm ( $\text{CH}_2$ ) und 143,6 ppm (C). Die Signale der C-Atome der trisubstituierten Doppelbindung der

## 12

$\beta$ -Olefine II liegen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei 127,9 (= CH-R) und 135,4 ppm (= C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Durch Auswertung der Signalflächen und Vergleich mit den Signalflächen der übrigen olefinischen C-Atome kann der Gehalt an  $\alpha$ - und  $\beta$ -Olefin bestimmt werden. Als Lösungsmittel diente deuteriertes Chloroform (CDCl<sub>3</sub>) und als interner Standard Tetramethylsilan.

Kontinuierliche Isobuten-Polymerisation am Festbett mit „Raffinat I“/n-Hexan-Gemisch als Feed. „Raffinat I“-Zusammensetzung: 43 %  
10 Isobuten, 24 % Buten-1, 14 % Buten-2, 18 % Butane.

## Beispiel 1

Ein 25-ml-Rohrreaktor wurde unter Argon mit 25 g Katalysator B, 15 der zuvor nochmals bei 180°C/0,3 mbar getrocknet worden war, in Form von 2 mm-Strängen gefüllt. Anschließend wurde bei -25°C/6 bar ein „Raffinat I“/n-Hexan-Gemisch (Gew.-Verhältnis 1 : 1, „Raffinat I“), das über Molekularsieb 3 Å getrocknet worden war, kontinuierlich durch den Reaktor gefahren (60 g/h). Die Katalysatorbelastung betrug 0,5 g Isobuten/g Kat. \*h, die mittlere Verweilzeit ca. 0,1 h. Der Reaktor wurde in Sumpffahrweise mit Produktrückführung (4 kg/h) betrieben. Das Reaktionsgemisch wurde 20 destillativ aufgearbeitet, wobei nichtumgesetztes Isobuten und die übrigen C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe bei Raumtemperatur abgedampft wurden und das zugesetzte Lösungsmittel bei Raumtemperatur und unter langsamer Absenkung des Drucks bis auf 0,3 mbar abdestilliert wurde. Der Isobuten-Umsatz betrug 44 %. Niedermolekulare Isobutenoligomere wurden vom erhaltenen Polyisobuten durch Kugelrohrdestillation bei 120°C/3 bar abgetrennt. Das farblose Polyisobuten hatte ein mittleres Molekulargewicht von  $M_n =$  30 1850, eine Molekulargewichtsverteilung von  $D = 2,2$  und einen Gehalt an endständigen Doppelbindungen (=  $\alpha$ -Olefingehalt) von 71 mol-%. Der  $\alpha + \beta$ -Olefingehalt betrug 99 mol-%.

35 Beispiel 2 und Vergleichsbeispiele 3 und 4 („Raffinat I“/n-Hexan)

Beispiel 2 sowie die Vergleichsbeispiele 3 und 4 wurden wie in Beispiel 1 beschrieben, jedoch bei unterschiedlicher Verweilzeit und/oder Temperatur durchgeführt (Tab. 1).

40

45

## 13

Tabelle 1: Kontinuierlich Isobutenpolymerisation an  $\text{ZrO}_2$ -Katalysator B mit „Raffinat I“/n-Hexan (1:1) (Festbettfahrweise)

|    |                 |           |                                        |            |               |                     |                                  |                |     |
|----|-----------------|-----------|----------------------------------------|------------|---------------|---------------------|----------------------------------|----------------|-----|
| 5  |                 | T<br>[°C] | Kat.-Bel.<br>[g Iso-<br>buten/<br>g*h] | VWZ<br>[h] | Umsatz<br>[%] | $\alpha$<br>[mol-%] | $\alpha$<br>+ $\beta$<br>[mol-%] | M <sub>n</sub> | D   |
|    | Bsp. 2          | -25       | 0,4                                    | 0,15       | 54            | 68                  | 97                               | 1860           | 2,1 |
| 10 | Vgl.-<br>Bsp. 3 | -25       | 0,3                                    | 0,20       | 84            | 47                  | 83                               | 2000           | 2,3 |
|    | Vgl.-<br>Bsp. 4 | -20       | 0,2                                    | 0,20       | 94            | 23                  | 64                               | 1330           | 2,2 |

15

Kat.-Bel.: Katalysatorbelastung

VWZ: Verweilzeit

$\alpha$ : Anteil an  $\alpha$ -Olefin

$\alpha + \beta$ : Anteil an  $\alpha$ -Olefin +  $\beta$ -Olefin

20

Beispiel 5 (Kontinuierliche Isobuten-Polymerisation in Suspension; Isobuten/Isobutan als Feed)

In einem 30 ml-Glasdruckgefäß mit Flüssigkeitseinleitungsrohr und Steigrohr mit Druckhaltung wurden unter Argon 1 g Katalysator A, der zuvor nochmals bei 180°C/0,3 mbar getrocknet worden war, und ca. 20 ml wasserfreies n-Hexan vorgelegt. Unter magnetischem Rühren wurde anschließend bei -20°C/6 bar ein Isobuten/Isobutan-Gemisch (Gew.-Verhältnis 1 : 3) kontinuierlich in den Reaktor zudosiert (44 g/h). Die Katalysatorbelastung betrug 11 g Isobuten/g Kat. \*h, die mittlere Verweilzeit ca. 0,4 h. Die Aufarbeitung des entspannten Reaktionsgemisches wurde folgendermaßen durchgeführt: Isobutan und nichtumgesetztes Isobuten wurden bei Raumtemperatur abgedampft. Niedermolekulare Isobutenoligomere wurden vom erhaltenen Polyisobuten durch Kugelrohrdestillation bei 120°C/0,3 bar abgetrennt. Die PIB-Ausbeute betrug 12 %. Das farblose Polyisobuten hatte ein mittleres Molekulargewicht von  $M_n = 880$ , eine Molekulargewichtsverteilung von  $D = 2,5$  und einen Gehalt an endständigen Doppelbindungen (=  $\alpha$ -Olefingehalt von 65 mol-%. Der  $\alpha + \beta$ -Olefingehalt betrug 90 mol-%.

45

## 14

Vergleichsbeispiel 6 und 7

Die Vergleichsbeispiele 6 und 7 wurden wie in Beispiel 5 beschrieben durchgeführt, jedoch bei höherer Temperatur, höherer Ver-  
5 weilzeit und einem Isobuten/Isobutan-Verhältnis von 1 : 1 durchgeführt (siehe Tab. 2).

10 Tabelle 2: Kontinuierliche Isobutenpolymerisation an  $\text{ZrO}_2$ -katalysator A mit Isobuten/Isobutan als Feed (Suspensionsfahrweise)

| 15 |                 | Iso-<br>buten/<br>Iso-<br>butan<br>Gew.-<br>Verh. | T<br>[°C] | Kat.-<br>Bel.<br>[g Iso-<br>buten/<br>g*h] | VWZ<br>[h] | Umsatz<br>[%] | $\alpha$<br>[mol-%] | $\alpha$ $\beta$ +<br>[mol-%] | $M_n$ | D   |
|----|-----------------|---------------------------------------------------|-----------|--------------------------------------------|------------|---------------|---------------------|-------------------------------|-------|-----|
|    | Vgl.-<br>Bsp. 6 | 1:1                                               | -10       | 6,5                                        | 1,4        | 91            | 12                  | 38                            | 830   | 2,9 |
| 20 | Vgl.-<br>Bsp. 7 | 1:1                                               | -10       | 5                                          | 1,8        | 99            | 22                  | 65                            | 990   | 2,9 |

Gew.-Verh.: Gewichtsverhältnis

Kat.-Bel.: Katalysatorbelastung

25 VWZ: Verweilzeit

$\alpha$ : Anteil an  $\alpha$ -Olefin

Beispiel 8

30 Ein 250 ml-Rohrreaktor wurde unter Argon mit 250 g Katalysator C gefüllt, der zuvor gesplittet (1,6-2,5 mm) und nochmals bei 180°C/0,3 mbar getrocknet worden war. Anschließend wurden bei -30°C/5 bar 520 g/h eines Isobuten/Isobutan/n-Hexan-Gemisches  
35 tel), das über einen Trockenturm mit 3 Å-Molekularsieb getrocknet worden war, kontinuierlich durch den Reaktor gefahren. Die Katalysatorbelastung betrug hierbei 0,52 g Isobuten/g Kat.\*h, die mittlere Verweilzeit ca. 0,1 h. Der Reaktor wurde in Rieselfahrweise mit Produktrückführung (ca. 35 kg/h) betrieben.

40

Die Reaktionsausträge wurden auf Raumtemperatur erwärmt und in eine Füllkörperkolonne (mit 25 theoretischen Trennstufen) geleitet, wo Isobutan mit nicht umgesetztem Isobuten von Hexan und Polymeren abgetrennt wurde (Bedingungen: 5 bar, Sumpftemperatur  
45 131°C, Kopftemperatur 39°C, Rücklaufverhältnis 1,1). Dieser  $\text{C}_4$ -Strom wurde in eine zweite Kolonne (80 theoretische Trennstufen) weitergeführt, in der das Isobutan bei 60°C Sumpf- und 57°C Kopf-

15

temperatur/8 bar und einem Rücklaufverhältnis von 13 über Kopf genommen (95 Gew.-% Isobutan, 5 Gew.-% Isobuten) und ein Isobuten/Isobutan-Gemisch (48:52 Gew.) im Sumpf erhalten wurde, welches nach dem Entspannen auf 5 bar wieder ins Verfahren zurückgeführt wurde.

Der Sumpf aus der ersten Kolonne wurde gesammelt. Das zugesetzte Lösungsmittel n-Hexan wurde unter langsamer Absenkung des Drucks bis auf 0,3 mbar bei 50°C abdestilliert. Der Isobuten-Umsatz betrug 55%. Niedermolekulare Isobuten-Oligomere wurden vom erhaltenen Polyisobuten durch Destillation mit einem Sambay-Verdampfer bei 220°C/5 mbar abgetrennt. Das farblose Polyisobuten hatte ein mittleres Molekulargewicht  $M_n = 1050$ , eine Molekulargewichtsverteilung von  $D = 1,8$  und einen Gehalt an endständigen Doppelbindungen ( $\alpha$ -Olefingehalt) von 70 mol-%. Der  $\alpha+\beta$ -Olefingehalt betrug 92 mol-%.

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von halogenfreiem, reaktivem Poly-  
isobuten mit einem Gehalt an endständigen Doppelbindungen  
von mehr als 60 mol-% und einem mittleren Molekulargewicht  $M_n$   
von 800 bis 3000 Dalton durch kationische Polymerisation von  
Isobuten in flüssiger Phase an einem sauren, im wesentlichen  
halogenfreien heterogenen Katalysator, dadurch gekennzeichnet,  
daß man
- a) ein Isobuten enthaltendes Kohlenwasserstoffgemisch von im  
wesentlichen  $C_4$ -Kohlenwasserstoffen mit einem Isobutenge-  
halt von 10 bis 80 Gew.-% als Edukt verwendet und
- b) eine kontinuierliche Polymerisation bei -30 bis 0°C und  
bei mittleren Verweilzeiten des Edukts von höchstens  
einer Stunde durchführt, wobei man
- Temperatur und Verweilzeit so wählt, daß der Umsatz des  
Isobutens weniger als 60 % beträgt und wobei man nach  
Trennung von dem entstandenen Polyisobuten in dem abre-  
agierten Kohlenwasserstoffgemisch das Isobuten entweder  
anreichert und in die Polymerisation zurückführt oder  
einer mit der Polymerisation gekoppelten anderen Iso-  
buten-Umsetzung zuführt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man  
als Edukt vorwiegend Isobuten und Isobutan enthaltende Koh-  
lenwasserstoffgemische von im wesentlichen  $C_4$ -Kohlenwasser-  
stoffen mit einem Gehalt von 10 bis 60 Gew.-% Isobuten  
verwendet.
3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß  
man das abreagierte, nicht-umgesetztes Isobuten und Isobutan  
enthaltende Kohlenwasserstoffgemisch von im wesentlichen  
 $C_4$ -Kohlenwasserstoffen zur Herstellung von Methyl-tert.-  
butylether verwendet.
4. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß  
man das abreagierte, nicht-umgesetztes Isobuten und Isobutan  
enthaltende Kohlenwasserstoffgemisch von im wesentlichen  
 $C_4$ -Kohlenwasserstoffen destillativ aufarbeitet und Isobuten  
oder eine an Isobuten angereicherte Fraktion in die Polyme-  
risationsstufe (b) gemäß Anspruch 1 zurückführt.

5. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das abreagierte, nicht-umgesetztes Isobuten und Isobutan enthaltende Kohlenwasserstoffgemisch einer Dehydrierung unterwirft und danach in die Polymerisationsstufe zurück-  
5 führt.
6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man heterogene Katalysatoren verwendet, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
- 10 a) Katalysatoren, die mindestens ein als Promotor wirksames Element der I., II., III., IV., V., VI., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente oder der II., III., IV., V. oder VI. Hauptgruppe des Perioden-  
15 systems der Elemente oder mehrere dieser Elemente jeweils in Form einer sauerstoffhaltigen Verbindung und Zirkonium in Form einer sauerstoffhaltigen Verbindung enthalten und wobei der Katalysator keine technisch wirksamen Mengen an Halogen enthält,
- 20 b) Katalysatoren aus einem oder mehreren der Oxide der Elemente der V. und VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente oder Katalysatoren, die eine oder mehrere oxidische Verbindungen eines oder mehrerer der Elemente  
25 der V. und VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente auf einem von einer sauerstoffhaltigen Zirkoniumverbindung verschiedenen, nicht-zeolithischen oxidischen Trägermaterial enthalten, wobei der Katalysator keine technisch wirksamen Mengen an Halogen enthält  
30 und
- c) Heteropolysäuren oder deren Salze.
7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man  
35 heterogene Katalysatoren verwendet, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
- 40 a) Katalysatoren, die mindestens ein als Promotor wirksames Element der I., II., III., IV., V., VI., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente oder der II., III., IV., V. oder VI. Hauptgruppe des Perioden-  
systems der Elemente oder mehrere dieser Elemente jeweils in Form einer sauerstoffhaltigen Verbindung und Zirkonium in Form einer sauerstoffhaltigen Verbindung enthalten und  
45 wobei der Katalysator keine technisch wirksamen Mengen an Halogen enthält und

## 18

- 5           b)   Katalysatoren aus einem oder mehreren der Oxide der  
          Elemente der V. und VI. Nebengruppe des Periodensystems  
          der Elemente oder Katalysatoren, die eine oder mehrere  
          oxidische Verbindungen eines oder mehrerer der Elemente  
10           der V. und VI. Nebengruppe des Periodensystems der  
          Elemente auf einem von einer sauerstoffhaltigen  
          Zirkoniumverbindung verschiedenen, nicht-zeolithischen  
          oxidischen Trägermaterial enthalten, wobei der Katalysa-  
          tor keine technisch wirksamen Mengen an Halogen enthält.
- 15       8.   Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man  
          als heterogene Katalysatoren solche Katalysatoren verwendet,  
          die mindestens ein als Promotor wirksames Element der I.,  
          II., III., IV., V., VI., VII. oder VIII. Nebengruppe des Pe-  
          riodensystems der Elemente oder der II., III., IV., V. oder  
20           VI. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente oder mehrere  
          dieser Elemente jeweils in Form einer sauerstoffhaltigen Ver-  
          bindung und Zirkonium in Form einer sauerstoffhaltigen Ver-  
          bindung enthalten und wobei der Katalysator keine technisch  
          wirksamen Mengen an Halogen enthält.
- 25       9.   Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man  
          als heterogene Katalysatoren solche Katalysatoren verwendet  
          aus einem oder mehreren der Oxide der Elemente der V. und  
          VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente oder  
          Katalysatoren, die eine oder mehrere oxidische Verbindungen  
          eines oder mehrerer der Elemente der V. und VI. Nebengruppe  
30           des Periodensystems der Elemente auf einem von einer sauer-  
          stoffhaltigen Zirkoniumverbindung verschiedenen, nicht-zeoli-  
          thischen oxidischen Trägermaterial enthalten, wobei der Kata-  
          lysator keine technisch wirksamen Mengen an Halogen enthält.
- 35       10.  Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man  
          als heterogene Katalysatoren Katalysatoren aus der Gruppe der  
          Heteropolysäuren und deren Salze verwendet.

40

45

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/05013

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F110/10 C08F4/06 C08F4/12 C08F4/18 C08F4/24  
C08F4/26

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)

IPC 7 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)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category <sup>2</sup> | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                       | Relevant to claim No. |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X                     | DE 195 28 942 A (BASF AG)<br>13 February 1997 (1997-02-13)<br>cited in the application<br>the whole document<br>---      | 1-8                   |
| X                     | US 5 663 470 A (CHERADAME HERVE ET AL)<br>2 September 1997 (1997-09-02)<br>the whole document<br>---                     | 1-8                   |
| X                     | EP 0 825 205 A (LUBRIZOL CORP)<br>25 February 1998 (1998-02-25)<br>cited in the application<br>the whole document<br>--- | 1-6, 10               |
| A                     | DE 195 20 078 A (BASF AG)<br>12 December 1996 (1996-12-12)<br>cited in the application<br>claims; examples<br>---        | 1-5                   |
| -/--                  |                                                                                                                          |                       |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.<sup>3</sup> 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.

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 November 1999

Date of mailing of the international search report

17/11/1999

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

Kaumann, E

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/05013

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                    | Relevant to claim No. |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| P,X      | DE 197 04 482 A (BASF AG)<br>13 August 1998 (1998-08-13)<br>cited in the application<br>the whole document<br>---     | 1-9                   |
| P,X      | DE 197 34 176 A (BASF AG)<br>11 February 1999 (1999-02-11)<br>cited in the application<br>the whole document<br>----- | 1-6,10                |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/05013

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)                                                                                                                                                                   | Publication<br>date                                                                                                                                                  |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| DE 19528942 A                             | 13-02-1997          | AU 6870596 A<br>CA 2225500 A<br>CN 1192753 A<br>DE 59602289 D<br>WO 9706189 A<br>EP 0843688 A<br>ES 2133991 T<br>JP 11510211 T<br>US 5945575 A                                               | 05-03-1997<br>20-02-1997<br>09-09-1998<br>29-07-1999<br>20-02-1997<br>27-05-1998<br>16-09-1999<br>07-09-1999<br>31-08-1999                                           |
| US 5663470 A                              | 02-09-1997          | US 5877371 A<br>US 5874380 A<br>WO 9428036 A                                                                                                                                                 | 02-03-1999<br>23-02-1999<br>08-12-1994                                                                                                                               |
| EP 0825205 A                              | 25-02-1998          | US 5710225 A<br>AU 3422997 A<br>CA 2213278 A<br>JP 10087722 A                                                                                                                                | 20-01-1998<br>26-02-1998<br>23-02-1998<br>07-04-1998                                                                                                                 |
| DE 19520078 A                             | 12-12-1996          | AU 702804 B<br>AU 6004896 A<br>BR 9609425 A<br>CA 2217848 A<br>CZ 9703571 A<br>DE 59603014 D<br>WO 9640808 A<br>EP 0830397 A<br>HU 9801818 A<br>JP 11506492 T<br>NO 975702 A<br>US 5962604 A | 04-03-1999<br>30-12-1996<br>25-05-1999<br>19-12-1996<br>13-05-1998<br>14-10-1999<br>19-12-1996<br>25-03-1998<br>30-11-1998<br>08-06-1999<br>05-12-1997<br>05-10-1999 |
| DE 19704482 A                             | 13-08-1998          | WO 9834966 A                                                                                                                                                                                 | 13-08-1998                                                                                                                                                           |
| DE 19734176 A                             | 11-02-1999          | AU 8732498 A<br>WO 9907753 A                                                                                                                                                                 | 01-03-1999<br>18-02-1999                                                                                                                                             |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC., EP 99/05013

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F110/10 C08F4/06 C08F4/12 C08F4/18 C08F4/24  
C08F4/26

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 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)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie <sup>o</sup> | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                       | Betr. Anspruch Nr. |
|------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| X                      | DE 195 28 942 A (BASF AG)<br>13. Februar 1997 (1997-02-13)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>das ganze Dokument<br>---      | 1-8                |
| X                      | US 5 663 470 A (CHERADAME HERVE ET AL)<br>2. September 1997 (1997-09-02)<br>das ganze Dokument<br>---                    | 1-8                |
| X                      | EP 0 825 205 A (LUBRIZOL CORP)<br>25. Februar 1998 (1998-02-25)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>das ganze Dokument<br>--- | 1-6, 10            |
| A                      | DE 195 20 078 A (BASF AG)<br>12. Dezember 1996 (1996-12-12)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Ansprüche; Beispiele<br>---   | 1-5                |
| -/-                    |                                                                                                                          |                    |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

<sup>o</sup> 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

5. November 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17/11/1999

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

Kaumann, E

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC../EP 99/05013

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                    | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| P,X       | DE 197 04 482 A (BASF AG)<br>13. August 1998 (1998-08-13)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>das ganze Dokument<br>----   | 1-9                |
| P,X       | DE 197 34 176 A (BASF AG)<br>11. Februar 1999 (1999-02-11)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>das ganze Dokument<br>----- | 1-6, 10            |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung und die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05013

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| DE 19528942 A                                      | 13-02-1997                    | AU 6870596 A                      | 05-03-1997                    |
|                                                    |                               | CA 2225500 A                      | 20-02-1997                    |
|                                                    |                               | CN 1192753 A                      | 09-09-1998                    |
|                                                    |                               | DE 59602289 D                     | 29-07-1999                    |
|                                                    |                               | WO 9706189 A                      | 20-02-1997                    |
|                                                    |                               | EP 0843688 A                      | 27-05-1998                    |
|                                                    |                               | ES 2133991 T                      | 16-09-1999                    |
|                                                    |                               | JP 11510211 T                     | 07-09-1999                    |
|                                                    |                               | US 5945575 A                      | 31-08-1999                    |
| US 5663470 A                                       | 02-09-1997                    | US 5877371 A                      | 02-03-1999                    |
|                                                    |                               | US 5874380 A                      | 23-02-1999                    |
|                                                    |                               | WO 9428036 A                      | 08-12-1994                    |
| EP 0825205 A                                       | 25-02-1998                    | US 5710225 A                      | 20-01-1998                    |
|                                                    |                               | AU 3422997 A                      | 26-02-1998                    |
|                                                    |                               | CA 2213278 A                      | 23-02-1998                    |
|                                                    |                               | JP 10087722 A                     | 07-04-1998                    |
| DE 19520078 A                                      | 12-12-1996                    | AU 702804 B                       | 04-03-1999                    |
|                                                    |                               | AU 6004896 A                      | 30-12-1996                    |
|                                                    |                               | BR 9609425 A                      | 25-05-1999                    |
|                                                    |                               | CA 2217848 A                      | 19-12-1996                    |
|                                                    |                               | CZ 9703571 A                      | 13-05-1998                    |
|                                                    |                               | DE 59603014 D                     | 14-10-1999                    |
|                                                    |                               | WO 9640808 A                      | 19-12-1996                    |
|                                                    |                               | EP 0830397 A                      | 25-03-1998                    |
|                                                    |                               | HU 9801818 A                      | 30-11-1998                    |
|                                                    |                               | JP 11506492 T                     | 08-06-1999                    |
|                                                    |                               | NO 975702 A                       | 05-12-1997                    |
|                                                    |                               | US 5962604 A                      | 05-10-1999                    |
| DE 19704482 A                                      | 13-08-1998                    | WO 9834966 A                      | 13-08-1998                    |
| DE 19734176 A                                      | 11-02-1999                    | AU 8732498 A                      | 01-03-1999                    |
|                                                    |                               | WO 9907753 A                      | 18-02-1999                    |