

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
27. Juli 2006 (27.07.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2006/077116 A1**

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**  
C08F 10/10 (2006.01) C08F 8/00 (2006.01)  
C08F 2/06 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2006/000451
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**  
19. Januar 2006 (19.01.2006)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**  
10 2005 002 772.5 20. Januar 2005 (20.01.2005) DE
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** RATH, Hans, Peter [DE/DE]; Friedhofstr. 7, 67269 Grünstadt (DE). PFISTER, Heike [DE/DE]; Mörikestrasse 5, 76571 Gaggenau (DE). LANGE, Arno [DE/DE]; Oberes Gaistal 3b, 67098 Bad Dürkheim (DE).
- (74) **Anwälte:** POHL, Michael usw.; Reitstötter, Kinzebach & Partner (GmbH), Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

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

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

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

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing bifunctional isobutene polymers having a narrow molecular weight distribution. According to said method, isobutene or an isobutene-containing monomer mixture is polymerized in a solvent in the presence of an initiator and a Lewis acid. The solvent contains a specific amount of halogenated hydrocarbon solvents such that the reaction mixture is provided with a maximum relative permittivity of 6.5 at  $-76^{\circ}\text{C}$  at the beginning of the polymerization process while isobutene is not reacted completely.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von bifunktionellen Iso buten-Polymeren mit einer engen Molekulargewichtsverteilung, bei dem man Isobuten oder ein Isobuten-haltiges Monomergemisch in Gegenwart eines Initiators und einer Lewis-Säure in einem Lösungsmittel polymerisiert, wobei das Lösungsmittel halogenierte Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel in einer solchen Menge enthält, dass das Reaktionsgemisch bei Polymerisationsbeginn eine relative Dielektrizitätskonstante von höchstens 6,5 bei  $-76^{\circ}\text{C}$  aufweist, und wobei Isobuten nicht vollständig umgesetzt wird.

WO 2006/077116 A1

## Verfahren zur Herstellung von Polyisobuten

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von bifunktionellen Iso-  
buten-Polymeren mit einer engen Molekulargewichtsverteilung.

5

Homo- und Copolymere des Isobutens finden in vielfältiger Weise Verwendung, bei-  
spielsweise zur Herstellung von Kraftstoff- und Schmierstoff-Additiven, als Elastomere,  
als Klebstoffe oder Klebrohstoffe oder als Grundbestandteil von Dichtungs- und Ver-  
siegelungsmassen.

10

Für die Weiterverarbeitung, beispielsweise zu Dichtungs- und Versiegelungsmassen  
oder zu Klebe(roh)stoffen, besonders geeignete Polyisobutene sind telechel, d. h. sie  
weisen zwei oder mehr reaktive Endgruppen auf. Bei diesen Endgruppen handelt es  
sich vor allem um Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, die sich weiter funktiona-  
lisieren lassen, oder um mit einem Terminierungsagens funktionalisierte Gruppen.

15

Die Herstellung von telechelen Polyisobutenen durch lebende kationische Polymerisa-  
tion von Isobuten ist bekannt. Als lebende kationische Polymerisation bezeichnet man  
allgemein die Polymerisation von Iso-Olefinen oder Vinylaromaten in Gegenwart von  
20 Metall- oder Halbmetallhalogeniden als Lewis-Säure-Katalysatoren und  
tert-Alkylhalogeniden, Benzyl- oder Allylhalogeniden, -estern oder -ethern als Initiato-  
ren, welche mit der Lewis-Säure ein Carbokation oder einen kationogenen Komplex  
bilden. Eine umfassende Übersicht hierzu findet man in Kennedy/Ivan "Carbocationic  
Macromolecular Engineering", Hauser Publishers 1992. Zur Herstellung von telechelen  
25 Polyisobutenen wird in der Regel ein bifunktionseller Initiator, wie Dicumylchlorid, einge-  
setzt.

25

Um zu möglichst einheitlichen Polyisobutenen zu gelangen, ist es erforderlich, dass die  
kationischen Zentren der im Verlauf der Polymerisation wachsenden Polymerketten  
30 stabilisiert werden. Hierfür erachtet es der Stand der Technik als erforderlich, in einem  
Lösungsmittel mit einer relativ hohen Dielektrizitätskonstante zu arbeiten. Bislang wur-  
den zu diesem Zweck insbesondere halogenierte Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls  
im Gemisch mit aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, als Lösungs-  
mittel eingesetzt.

35

Des Weiteren wird die Isobuten-Polymerisation im Stand der Technik bei eher niedri-  
gen Anfangskonzentrationen an Isobuten durchgeführt, wobei in der Regel verbrauch-  
tes Isobuten im Verlauf der Polymerisation ersetzt wird (sogenannte „incremental mo-  
nomer addition“). Außerdem wird das eingesetzte Isobuten im Wesentlichen vollständig  
40 umgesetzt.

40

So beschreibt beispielsweise die EP-A 722 957 die Herstellung telecheler Isobuten-  
Polymere unter Verwendung eines mindestens bifunktionellen Initiators, wie Dicumyl-  
chlorid, in chlorierten C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Kohlenwasserstoffen. Die Anfangskonzentration von Iso-

## 2

buten liegt in den Beispielen bei unter 30 Vol.-%. Nachteilig an den bekannten Verfahren ist, dass unter den vorhandenen Reaktionsbedingungen aromatische Initiatoren, wie 1,3- und 1,4-Dicumylchlorid, zu Indanyl- oder Diindangruppen reagieren können (vgl. Cr. Pratrapp, S.A. Mustafa, J.P. Heller, J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem. 1993, 5 31, S. 2387-2391), so dass in beträchtlichem Ausmaß nur monofunktionelle Polyisobutene, d. h. solche mit nur einer reaktiven Endgruppe, erhalten werden. Dadurch wird nicht nur die gezielte Synthese definierter telecheler Polyisobutene beeinträchtigt; auch die Einheitlichkeit der Polymere nimmt ab (d.h. der Polydispersitätsindex (PDI), der dem Quotienten aus gewichtsmittlerem Molekulargewicht ( $M_w$ ) und zahlenmittlerem Molekulargewicht ( $M_n$ ) entspricht ( $PDI = M_w/M_n$ ), nimmt zu). 10

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung von Polyisobuten bereitzustellen, mit welchem überwiegend telechele, speziell bifunktionelle Polyisobutene erhalten werden. Außerdem sollten die Polyisobutene eine enge Molekulargewichtsverteilung (d. h. einen möglichst kleinen PDI-Wert) aufweisen. Insbesondere sollte zu diesem Zweck bei der Verwendung von Dicumylchlorid als Initiator die Bildung von Indanen und Diindanen verhindert oder zumindest verringert werden, um einen hohen Anteil an bifunktionellen Polyisobutenen zu erhalten. 15

Überraschenderweise wurde im Rahmen der vorliegenden Erfindung festgestellt, dass man Polyisobutene mit einer hohen molekularen Einheitlichkeit und einem hohen Anteil an bifunktionellen Polymeren erhält, wenn man bei der Polymerisation das eingesetzte Isobuten nicht vollständig umsetzt und wenn man das halogenierte Lösungsmittel im Verhältnis zu eingesetztem Isobuten und gegebenenfalls vorhandenen weiteren Lösungsmitteln in einem relativ geringen Anteil einsetzt. Noch bessere Ergebnisse erzielt man, wenn man außerdem von einer hohen Isobuten-Anfangskonzentration ausgeht. 20 25

Die Aufgabe wurde dementsprechend gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Isobuten-Polymeren mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 270 bis 5000, bei dem man Isobuten oder ein Isobuten-haltiges Monomerengemisch in Gegenwart eines Initiators, der ausgewählt ist unter 1,3-Bis(2-chlor-2-propyl)benzol (1,3-Dicumylchlorid; 1,3-DCC) und 1,4-Bis(2-chlor-2-propyl)benzol (1,4-Dicumylchlorid; 1,4-DCC), und einer Lewis-Säure in einem Lösungsmittel polymerisiert, dadurch gekennzeichnet, dass 30

- a) das Lösungsmittel halogenierte Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel in einer solchen Menge enthält, dass das Reaktionsgemisch bei Polymerisationsbeginn eine relative Dielektrizitätskonstante von höchstens 6,5 bei  $-76\text{ °C}$  aufweist; und 35
- b) höchstens 80 Gew.-% des eingesetzten Isobutens polymerisiert werden. 40

Als Polymerisationsbeginn wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung bei einer diskontinuierlichen Reaktionsführung derjenige Zeitpunkt bezeichnet, zu dem alle für die Polymerisationsreaktion wesentlichen Komponenten, d. h. die zu polymerisierenden Monomere (Isobuten oder das Isobuten-haltige Monomerengemisch), der Initiator und

die Lewis-Säure, zumindest teilweise im Reaktionsgefäß enthalten sind und der Isobutenumsatz unmittelbar bevorsteht. Bei einer kontinuierlichen Reaktionsführung versteht man hierunter denjenigen Zeitpunkt, zu dem die für die Polymerisation wesentlichen Komponentenströme in der Reaktionszone aufeinander treffen. Dementsprechend versteht man bei einer kontinuierlichen Reaktionsführung unter der relativen Dielektrizitätskonstanten des Reaktionsgemischs zu Polymerisationsbeginn die Dielektrizitätskonstante des Reaktionsgemischs am oder kurz nach dem Einspeisort derjenigen für die Polymerisation wesentlichen Komponente, die zuletzt eingespeist wird (im Allgemeinen die Lewis-Säure).

5

Die nachfolgend gemachten Angaben zu bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung gelten sowohl für die einzelnen Merkmale an sich als auch für ihre Kombination.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung versteht man unter halogenierten Kohlenwasserstoff-Lösungsmitteln aliphatische oder alicyclische gesättigte oder ungesättigte sowie auch aromatische Kohlenwasserstoffe, bei denen wenigstens ein Wasserstoffatom durch ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor und/oder Fluor und speziell Chlor, ersetzt ist. Bevorzugt handelt es sich um halogenierte Aliphaten, besonders bevorzugt um halogenierte Alkane, z. B. um halogenierte C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkane, stärker bevorzugt um chlorierte Alkane, z. B. um chlorierte C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkane, und insbesondere um chlorierte C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkane. Beispiele hierfür sind Methylchlorid, Methylenchlorid, Chloroform, Chlorethan, 1,1- und 1,2-Dichlorethan, 1,1,1- und 1,1,2-Trichlorethan, 1,1,1,2- und 1,1,2,2-Tetrachlorethan, 1- und 2-Chlorpropan, 1,1-, 1,2-, 1,3- und 2,2-Dichlorpropan, 1,1,1-, 1,1,2-, 1,2,2- und 1,2,3-Trichlorpropan, 1- und 2-Chlorbutan, 1,1-, 1,2-, 1,3- und 2,2-Dichlorbutan, 1,1,1-Trichlorbutan und dergleichen. Besonders bevorzugt sind halogenierte C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkane, wie Methylchlorid, Methylenchlorid, Chloroform, Chlorethan, Dichlorethan, Trichlorethan und Tetrachlorethan sowie Gemische davon. Stärker bevorzugt sind chlorierte C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkane mit 1 oder 2 Chloratomen, wie Methylchlorid, Methylenchlorid, Chlorethan, 1,1- oder 1,2-Dichlorethan sowie Gemische davon.

Halogenierte C<sub>1</sub>-Alkane, wie Methylchlorid, Methylenchlorid oder Chloroform, und insbesondere chlorierte C<sub>1</sub>-Alkane mit 1 oder 2 Chloratomen, wie Methylchlorid und Methylenchlorid, sowie Gemische davon sind insbesondere aufgrund ihrer günstigen Lösungsviskosität und Wärmeübertragung noch stärker bevorzugt.

Alternativ sind halogenierte, v.a. chlorierte C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkane mit 1 bis 4 Chloratomen, wie 1- und 2-Chlorpropan, 1,1-, 1,2-, 1,3- und 2,2-Dichlorpropan, 1,1,1-, 1,1,2-, 1,2,2- und 1,2,3-Trichlorpropan, 1,1,1,2- und 1,1,2,2-Tetrachlorpropan, 1- und 2-Chlorbutan, 1,1-, 1,2-, 1,3- und 2,2-Dichlorbutan und 1,1,1-Trichlorbutan sowie Gemische davon besonders bevorzugt. Hierunter bevorzugt sind chlorierte C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkane mit einem Chloratom und insbesondere chlorierte C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkane mit einem Chloratom, wie 1- und 2-Chlorpropan, 1- und 2-Chlorbutan, sowie Gemische davon, da diese im Vergleich zu halogenierten C<sub>1</sub>-Alkanen aufgrund ihres höheren Siedepunktes technisch leichter handhabbar sind.

35

40

Speziell verwendet man Methylenchlorid oder 1-Chlorbutan.

Der halogenierte Kohlenwasserstoff wird in der Regel im Gemisch mit weiteren Kohlenwasserstoff-Lösungsmitteln (Co-Lösungsmitteln) eingesetzt. Beispiele hierfür sind  
5 aliphatische oder alicyclische gesättigte oder ungesättigte sowie aromatische Kohlenwasserstoffe.

Unter Kohlenwasserstoffen versteht man im Rahmen der vorliegenden Erfindung organische Moleküle, die aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen aufgebaut sind und im  
10 Wesentlichen keine Heteroatome enthalten. Heteroatome sind alle von Kohlenstoff und Wasserstoff verschiedenen Elemente, wie Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Halogen. Der Ausdruck „enthalten im Wesentlichen keine Heteroatome“ bedeutet, dass die aliphatischen oder alicyclischen Kohlenwasserstoffe weniger als 1 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-% und insbesondere weniger als 0,01 Gew.-% Heteroatome, bezogen auf das Gesamtgewicht der ein-  
15 gesetzten Kohlenwasserstoffe, enthalten.

Gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe sind Alkane. Bevorzugt sind dabei  
20 C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-Alkane und insbesondere C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Alkane. C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Alkane sind beispielsweise Butan, Isobutan, Pentan, Hexan, Heptan und Octan sowie deren Konstitutionsisomere. C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-Alkane sind darüber hinaus Nonan und Decan sowie deren Konstitutionsisomere.

Gesättigte alicyclische Kohlenwasserstoffe sind z. B. Cycloalkane. Bevorzugt sind dabei  
25 C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkane und insbesondere C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkane. Beispiele für C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkane sind Cyclopentan und Cyclohexan. C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkane umfassen darüber hinaus beispielsweise außerdem Cycloheptan und Cyclooctan.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung versteht man unter ungesättigten aliphatischen  
30 Kohlenwasserstoffen aliphatische Kohlenwasserstoffe, die wenigstens eine olefinische Doppelbindung besitzen. Unter ungesättigten alicyclischen Kohlenwasserstoffen versteht man alicyclische (d. h. cyclische, nicht-aromatische) Kohlenwasserstoffe, die wenigstens eine olefinische Doppelbindung besitzen. Bei mehreren Doppelbindungen können diese konjugiert oder isoliert im Molekül vorliegen.  
35

Bei den ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen handelt es sich vorzugsweise  
um Alkene, z. B. C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkene, Alkadiene, z. B. C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-Alkadiene, oder Alkatriene, z. B. C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Alkatriene, oder Gemische davon. Besonders bevorzugt sind  
40 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkene, C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Alkadiene und Gemische davon.

C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alken ist ein einfach ungesättigter linearer oder verzweigter Kohlenwasserstoff mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür sind Ethen, Propen, 1-Buten, 2-Buten, Isobuten, 1-Penten, 2-Penten, 1-Hexen, 2-Hexen, 3-Hexen, 1-Hepten, 2-Hepten, 3-Hepten, 1-Octen, 2-Octen, 3-Octen, 4-Octen, 1-, 2-, 3-, 4-Nonen, 1-, 2-, 3-, 4- und

## 5

5-Decen sowie Konstitutionsisomere davon.  $C_2$ - $C_6$ -Alken ist ein einfach ungesättigter linearer oder verzweigter Kohlenwasserstoff mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür sind Ethen, Propen, 1-Buten, 2-Buten, Isobuten, 1-Penten, 2-Penten, 1-Hexen, 2-Hexen, 3-Hexen sowie Konstitutionsisomere davon.

5

$C_4$ - $C_{10}$ -Alkadien ist ein zweifach ungesättigter linearer oder verzweigter Kohlenwasserstoff mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür sind Butadien, Pentadien, Hexadien, Heptadien, Octadien, Nonadien und Decadien sowie Konstitutionsisomere davon.

10

$C_4$ - $C_6$ -Alkadien ist ein zweifach ungesättigter linearer oder verzweigter Kohlenwasserstoff mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür sind 1,3-Butadien, 1,3- und 1,4-Pentadien und 1,3-, 1,4-, 1,5- und 2,4-Hexadien sowie Konstitutionsisomere davon.

15

$C_6$ - $C_{10}$ -Alkatrien ist ein dreifach ungesättigter linearer oder verzweigter Kohlenwasserstoff mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür sind Hexatrien, 1,3,5- und 1,4,6-Heptatrien, 1,3,5-, 1,3,6-, 1,3,7-, 1,4,6-, 1,4,7- und 2,4,6-Octatrien, Nonatrien und Decatrien sowie Konstitutionsisomere davon.

20

Bei den ungesättigten alicyclischen Kohlenwasserstoffen handelt es sich vorzugsweise um Cycloalkene, z. B.  $C_5$ - $C_6$ -Alkene, wie Cyclopenten oder Cyclohexen, oder Cycloalkadiene, z. B.  $C_5$ - $C_6$ -Alkadiene, wie Cyclopentadien oder Cyclohexadien. Es versteht sich von selbst, dass die Alicyclen nicht so viele konjugierte Doppelbindungen aufweisen, dass ein aromatisches System vorliegt.

25

Aromatische Kohlenwasserstoffe sind Kohlenwasserstoffe, die ein aromatisches System enthalten, wie Benzol. Als Lösungsmittel geeignete aromatische Kohlenwasserstoffe können auch substituiert sein. Beispiele hierfür sind Toluol, Nitrobenzol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol und dergleichen.

30

Bevorzugte Co-Lösungsmittel sind unter aliphatischen Kohlenwasserstoffen ausgewählt, insbesondere unter Alkanen, z. B.  $C_4$ - $C_{10}$ -Alkanen, und Alkenen, z. B.

$C_2$ - $C_{10}$ -Alkenen, die jeweils im Gemisch mit Alkadienen, z. B.  $C_4$ - $C_{10}$ -Alkadienen, und/oder Alkatrienen, z. B.  $C_6$ - $C_{10}$ -Alkatrienen, vorliegen können. Bevorzugte Alkene sind 1-Alkene sowie Isoalkene. Besonders bevorzugte Co-Lösungsmittel sind ausgewählt unter  $C_4$ - $C_8$ -Alkanen und  $C_2$ - $C_6$ -Alkenen, die jeweils im Gemisch mit

35

$C_4$ - $C_6$ -Alkadienen vorliegen können. Beispiele für geeignete  $C_2$ - $C_6$ -Alkene sind Ethen, Propen, 1- und 2-Buten, Isobuten, 1- und 2-Penten, 1-, 2- und 3-Hexen und deren Konstitutionsisomere sowie Gemische dieser Alkene. Beispiele für geeignete

40

$C_4$ - $C_8$ -Alkane sind Butan, Isobutan, Pentan, Hexan, Heptan, Octan und deren Konstitutionsisomere sowie Gemische dieser Alkane. Beispiele für geeignete  $C_4$ - $C_6$ -Alkadiene sind Butadien, 1,3- und 1,4-Pentadien, 1,3-, 1,4- und 2,4-Hexadien und deren Konstitutionsisomere sowie Gemische dieser Alkadiene. Stärker bevorzugte Alkene sind Propen, 1-Buten und Isobuten sowie Gemische dieser Alkene. Noch stärker bevorzugte Alkene sind Isobuten und 1-Buten sowie Gemische davon. Werden die Alkane

und/oder Alkene im Gemisch mit Alkadienen und/oder Alkatrienen eingesetzt, so enthält das Gemisch die Polyene in einer Menge von vorzugsweise höchstens 1 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 0,5 Gew.-%, stärker bevorzugt höchstens 0,2 Gew.-%, insbesondere höchstens 0,05 Gew.-%, speziell höchstens 0,02 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Co-Lösungsmittels. Insbesondere verwendet man als Co-Lösungsmittel C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Alkane und speziell Hexan oder Heptan.

Alternativ sind bevorzugte Co-Lösungsmittel unter technischen Gemischen aliphatischer Kohlenwasserstoffe ausgewählt. Bevorzugte technische Gemische sind C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemische, d. h. Gemische, die Kohlenwasserstoffe mit 4 Kohlenstoffatomen, wie Butan, Isobutan, 1-Buten, 2-Buten, Isobuten und Butadien, enthalten. Beispiele hierfür sind C<sub>4</sub>-Raffinate, C<sub>4</sub>-Schnitte aus der Isobutan-Dehydrierung, C<sub>4</sub>-Schnitte aus Steamcrackern, FCC-Crackern (FCC: Fluid Catalyzed Cracking), insbesondere wenn sie wenigstens teilweise von darin enthaltenem 1,3-Butadien befreit sind. Geeignete C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemische enthalten vorzugsweise höchstens 1 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 0,5 Gew.-%, stärker bevorzugt höchstens 0,2 Gew.-%, insbesondere höchstens 0,05 Gew.-%, speziell höchstens 0,02 Gew.-%, Butadien, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemischs.

Da Isobuten im erfindungsgemäßen Verfahren nicht vollständig polymerisiert wird, fungiert es stets auch als Co-Lösungsmittel. Wird Isobuten nicht als Reinstoff, sondern im Gemisch mit weiteren Komponenten eingesetzt, so fungieren auch die übrigen Komponenten dieses Gemischs, sofern sie nicht bei der Polymerisationsreaktion umgesetzt werden, als Co-Lösungsmittel.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das Lösungsmittel neben den Co-Lösungsmitteln, die sich aus der Bereitstellung des Monomers ergeben (d. h. überschüssiges Isobuten bzw. bei Verwendung Isobuten-haltiger Gemische als Monomerenquelle auch die weiteren Komponenten dieses Gemischs), weitere Co-Lösungsmittel in einer Menge von höchstens 10 Gew.-%, vorzugsweise von höchstens 5 Gew.-% und insbesondere von höchstens 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reaktionsgemischs. In einer speziellen Ausführungsform enthält das Lösungsmittel neben den Co-Lösungsmitteln, die sich aus der Bereitstellung des Monomers ergeben, keine weiteren Co-Lösungsmittel; das heißt, das Lösungsmittel umfasst neben überschüssigem Isobuten und gegebenenfalls weiteren Komponenten der Monomerenquelle, die nicht polymerisiert werden, sowie gegebenenfalls dem halogenierten Lösungsmittel keine weiteren Co-Lösungsmittel.

Die relative Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$ , die temperatur- und druckabhängig ist, gibt an, auf das Wievielfache sich die Kapazität C eines (theoretisch) im Vakuum befindlichen Kondensators erhöht, wenn man zwischen seine Platten ein Dielektrikum (Stoff mit dielektrischen Eigenschaften) bringt:

$$\epsilon_r = C (\text{mit Dielektrikum}) / C (\text{Vakuum})$$

Die relative Dielektrizitätskonstante ist ein Maß für die Polarisierbarkeit bzw. Polarität einer Substanz.

- 5 Die Werte der relativen Dielektrizitätskonstante bei bestimmten Temperaturen und  
speziell bei  $-76\text{ °C}$  können nach an sich bekannten Verfahren bestimmt werden oder  
sie können aus literaturbekannten Werten, die bei anderen (meist höheren) Tempera-  
turen bestimmt wurden, extrapoliert werden. Angaben zu relativen Dielektrizitäts-  
konstanten und zu ihrer Bestimmung sowie zur Extrapolation auf eine bestimmte Tem-  
10 peratur und zur Berechnung der Dielektrizitätskonstanten von Gemischen finden sich  
beispielsweise in Handbook of Chemistry and Physics (CRC Press, 76. Auflage, 1995-  
1996, Abschnitt 6-159 ff) und in Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen,  
Teil 6, Elektrische Eigenschaften I, Herausgeber: K.H. Hellwege und A.M. Hellwege,  
Springer-Verlag 1959, Seiten 614 ff, worauf hiermit in vollem Umfang Bezug genom-  
15 men wird. Die Bestimmung der relativen Dielektrizitätskonstanten ist in der IEC 60250  
(IEC = International Electrotechnical Commission) genormt, worauf hiermit in vollem  
Umfang Bezug genommen wird. Wie sich aus dieser Literaturstelle ergibt, hat die  
Reinheit der vermessenen Probe einen hohen Einfluss auf den bestimmten Wert. Im  
Rahmen der vorliegenden Erfindung beziehen sich die Wertangaben zu Dielektrizi-  
20 tätskonstanten bei Vorliegen mehrerer voneinander abweichender Werte stets auf den  
niedrigsten Zahlenwert.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können die gewünschten relativen Dielektrizi-  
t ätskonstanten der Reaktionsgemische entweder experimentell bestimmt und einge-  
25 stellt werden, oder sie können gemäß der Volumenmischungsregel aus den relativen  
Dielektrizitätskonstanten der einzelnen Komponenten des Gemischs berechnet wer-  
den. Umgekehrt kann eine gewünschte relative Dielektrizitätskonstante des Reaktions-  
gemischs dadurch erreicht werden, dass man mit Hilfe der Volumenmischungsregel  
bestimmt, in welchem Verhältnis die einzelnen Komponenten des Reaktionsgemischs  
30 eingesetzt werden müssen.

Als Bezugspunkt der Temperatur wurde  $-76\text{ °C}$  gewählt, weil einerseits Isobuten-  
Polymerisationen zur Unterdrückung von Nebenreaktionen häufig bei tiefen Tempera-  
turen durchgeführt werden und andererseits dieser Temperaturwert zu Polymerisati-  
35 onsbeginn technisch leicht eingestellt werden kann (Trockeneiskühlung). Der Wert der  
relativen Dielektrizitätskonstante kann jedoch ohne Weiteres auf andere Temperaturen  
bezogen werden, z. B. durch Extrapolation oder experimentell.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das Lösungsmittel halo-  
genierte Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel in einer solchen Menge, dass die relative  
40 Dielektrizitätskonstante des Reaktionsgemischs bei  $-76\text{ °C}$  höchstens 6, z. B. 3 bis 6,  
vorzugsweise 4 bis 6 oder 4,5 bis 6, besonders bevorzugt höchstens 5,5, z. B. 3 bis  
5,5, vorzugsweise 4 bis 5,5 oder 4,5 bis 5,5, und insbesondere höchstens 5, z. B. 3 bis  
5, vorzugsweise 4 bis 5 oder 4,5 bis 5, beträgt.

Das zu polymerisierende Isobuten kann – unabhängig von der Art des Lösungsmittels – sowohl in Form von Isobuten selbst als auch in Form von Isobuten-haltigen C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemischen, d. h. Gemischen, die neben Isobuten weitere Kohlenwasserstoffe mit 4 Kohlenstoffatomen, wie Butan, Isobutan, 1-Buten, 2-Buten und Butadien, enthalten, eingesetzt werden. Die obigen Ausführungen zu geeigneten C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemischen gelten hier entsprechend. Bevorzugte Kohlenwasserstoffgemische sind beispielsweise Raffinat I und C<sub>4</sub>-Schnitte aus FCC-Crackern oder aus der Isobutan-Dehydrierung. Raffinat I ist ein C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffstrom mit etwa folgender Zusammensetzung: 0-5 % Isobutan; 4-12 % n-Butan; 35-55 % Isobuten; 15-55 % 1-Buten; 10-25 % 2-Buten und 0-0,5 % 1,3-Butadien. C<sub>4</sub>-Schnitte aus FCC-Crackern weisen in etwa folgende Zusammensetzung auf: 5-15 % n-Butan, 15-25 % Isobutan, 14-18 % Isobuten, 15-25 % trans-But-2-en, 10-20 % cis-But-2-en und 10-20 % 1-Buten. C<sub>4</sub>-Schnitte aus der Isobutan-Dehydrierung weisen in etwa folgende Zusammensetzung auf: 45-55 % Isobuten, 40-50 % Butane und 2-10 % 1- und 2-Butene.

Da die technischen Gemische teilweise nicht ausreichend Isobuten enthalten, um eine für das erfindungsgemäße Verfahren ausreichende Isobuten-Anfangskonzentration bereitstellen zu können, müssen sie gegebenenfalls vor dem Einsatz mit Isobuten entsprechend angereichert werden.

Vorzugsweise verwendet man jedoch Isobuten selbst.

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

Als copolymerisierbare Monomere kommen Vinylaromaten wie Styrol und  $\alpha$ -Methylstyrol, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylstyrole wie 2-, 3- und 4-Methylstyrol sowie 4-tert-Butylstyrol, Isoolefine mit 5 bis 10 C-Atomen wie 2-Methylbuten-1, 2-Methylpenten-1, 2-Methylhexen-1, 2-Ethylpenten-1, 2-Ethylhexen-1 und 2-Propylhepten-1. Als Comonomere kommen weiterhin Olefine in Betracht, die eine Silylgruppe aufweisen, wie 1-Trimethoxysilylethen, 1-(Trimethoxysilyl)propen, 1-(Trimethoxysilyl-2-methylpropen-2, 1-[Tri(methoxyethoxy)silyl]ethen, 1-[Tri(methoxyethoxy)silyl]propen, und 1-[Tri(methoxyethoxy)silyl]-2-methylpropen-2.

Zur Herstellung von Blockcopolymeren können die lebenden Kettenenden auch in Gegenwart von nicht umgesetztem Isobuten mit geeigneten Comonomeren umgesetzt werden. Geeignete Comonomere sind insbesondere solche, die eine höhere Nucleophilie als Isobuten aufweisen. Beispiele hierfür sind Vinylaromaten wie  $\alpha$ -Methylstyrol. Zur Blockpolymerisation kann man z. B. zuerst Isobuten homopolymerisieren und zu gegebener Zeit das Comonomer zusetzen. Das dabei neu entstehende Comonomerstämmige reaktive Kettenende wird entweder desaktiviert oder nach einer der nachstehend beschriebenen Ausführungsformen unter Ausbildung einer funktionellen Endgruppe terminiert oder zur Bildung höherer Blockcopolymerer erneut mit Isobuten umgesetzt.

Als Lewis-Säure kommen kovalente Metallhalogenide und Halbmetallhalogenide, die eine Elektronenpaarlücke aufweisen, in Betracht. Derartige Verbindungen sind dem Fachmann bekannt, beispielsweise aus J.P. Kennedy et al. in US 4,946,889, US 4,327,201, US 5,169,914, EP-A-206 756, EP-A-265 053 sowie umfassend in J.P. Kennedy, B. Ivan, "Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering", Oxford University Press, New York, 1991. Sie sind in der Regel ausgewählt unter Halogen-Verbindungen des Titans, des Zinns, des Aluminiums, des Vanadiums oder des Eisens, sowie den Halogeniden des Bors. Bevorzugt sind die Chloride, und im Falle des Aluminiums auch die Monoalkylaluminiumdichloride und die Dialkylaluminiumchloride. Bevorzugte Lewis-Säuren sind Titantetrachlorid, Bortrichlorid, Bortrifluorid, Zinntetrachlorid, Aluminiumtrichlorid, Vanadiumpentachlorid, Eisentrichlorid, Alkylaluminiumdichloride und Dialkylaluminiumchloride. Besonders bevorzugte Lewis-Säuren sind Titantetrachlorid, Bortrichlorid und Ethylaluminiumdichlorid und insbesondere Titantetrachlorid. Alternativ kann auch ein Gemisch aus wenigstens zwei Lewis-Säuren eingesetzt werden, beispielsweise Bortrichlorid im Gemisch mit Titantetrachlorid.

Es hat sich bewährt, die Polymerisation in Gegenwart eines Elektronendonors durchzuführen. Als Elektronendonoren kommen aprotische organische Verbindungen in Betracht, die ein an einem Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefelatom befindliches, freies Elektronenpaar aufweisen. Bevorzugte Donorverbindungen sind ausgewählt unter Pyridinen wie Pyridin selbst, 2,6-Dimethylpyridin, sowie sterisch gehinderten Pyridinen wie 2,6-Diisopropylpyridin und 2,6-Di-tert-butylpyridin; Amiden, insbesondere N,N-Dialkylamiden von aliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren wie N,N-Dimethylacetamid; Lactamen, insbesondere N-Alkylactamen wie N-Methylpyrrolidon; Ethern, z. B. Dialkylethern wie Diethylether und Diisopropylether, cyclischen Ethern, wie Tetrahydrofuran; Aminen, insbesondere Trialkylaminen wie Triethylamin; Estern, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylestern aliphatischer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Carbonsäuren wie Ethylacetat; Thioethern, insbesondere Dialkylthioethern oder Alkylarylthioethern, wie Methylphenylsulfid; Sulfoxiden, insbesondere Dialkylsulfoxiden, wie Dimethylsulfoxid; Nitrilen, insbesondere Alkylnitrilen wie Acetonitril und Propionitril; Phosphinen, insbesondere Trialkylphosphinen oder Triarylphosphinen, wie Tri-

## 10

methylphosphin, Triethylphosphin, Tri-n-butylphosphin und Triphenylphosphin und nicht polymerisierbaren, aprotischen siliziumorganischen Verbindungen, die wenigstens einen über Sauerstoff gebundenen organischen Rest aufweisen.

- 5 Insbesondere sind die Donorverbindungen ausgewählt unter nicht polymerisierbaren, aprotischen siliziumorganischen Verbindungen, die wenigstens einen über Sauerstoff gebundenen organischen Rest aufweisen. Beispiele für derartige Reste sind Alkyloxy, Cycloalkyloxy, Aryloxy, Arylalkyloxy und Acyloxy (Alkylcarbonyloxy).
- 10 Unter Alkyl versteht man einen linearen oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit in der Regel 1 bis 20 C-Atomen, und vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, 2-Butyl, n-Pentyl, 2-Methylbutyl-1, 2-Methylpentyl-1, 2-Ethylbutyl-1, n-Hexyl, 2-Hexyl, 2-Methylhexyl-1, 2-Ethylhexyl-1, n-Heptyl, n-Octyl, Isooctyl, n-Decyl, und vergleichbare Reste.
- 15 Aryl steht für einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit in der Regel 6 bis 20 C-Atomen, wie Phenyl, Naphthyl und vergleichbare Gruppen, die eine oder mehrere C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppen als Substituenten aufweisen können, z. B. Toly, Isopropylphenyl, Xylyl oder tert.-Butylphenyl.
- 20 Cycloalkyl bedeutet hier einen in der Regel 5-, 6- oder 7-gliedrigen, gesättigten Carbo-cyclus, der gegebenenfalls eine oder mehrere C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppen als Substituenten aufweisen kann.
- 25 Arylalkyl steht für einen Alkylrest mit in der Regel 1 bis 10 C-Atomen, und vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, der durch einen Arylrest, wie vorstehend definiert, substituiert ist, z. B. für Benzyl oder 2-Phenylethyl.
- 30 Alkyloxy steht für über ein Sauerstoffatom gebundenes Alkyl. Dementsprechend stehen Aryloxy, Cycloalkyloxy und Arylalkyloxy für über ein Sauerstoffatom gebundenes Aryl, Cycloalkyl bzw. Arylalkyl.
- 35 Acyloxy steht für einen über Sauerstoff gebundenen Alkylcarbonyl-Rest, der vorzugsweise 1 bis 6 C-Atome im Alkylteil aufweist, z. B. für Acetyloxy, Propionyloxy, Butyroxy etc.
- 40 Die siliziumorganischen Verbindungen können ein oder mehrere, z. B. 2 oder 3, Siliziumatome mit wenigstens einem über Sauerstoff gebundenen organischen Rest aufweisen. Bevorzugt sind solche siliziumorganischen Verbindungen, die einen, zwei oder drei, und insbesondere 2 oder 3 über Sauerstoff gebundene organische Reste je Siliziumatom aufweisen.
- Bevorzugte derartige siliziumorganische Verbindungen sind solche der folgenden allgemeinen Formel:



worin r für 1, 2 oder 3 steht,

5

$R^a$  gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_7$ -Cycloalkyl, Aryl oder Aryl- $C_1$ - $C_4$ -alkyl bedeuten, wobei die drei letztgenannten Reste auch eine oder mehrere  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylgruppen als Substituenten aufweisen können, und

10

$R^b$  gleich oder verschieden sind und  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl bedeuten oder für den Fall, dass r für 1 oder 2 steht, zwei Reste  $R^b$  gemeinsam für Alkylen stehen können.

In der obigen Formel steht r vorzugsweise für 1 oder 2.  $R^a$  bedeutet vorzugsweise eine  $C_1$ - $C_8$ -Alkylgruppe, und insbesondere eine verzweigte oder über ein sekundäres C-Atom gebundene Alkylgruppe, wie Isopropyl, Isobutyl, sec-Butyl, oder eine 5-, 6- oder 7-gliedrige Cycloalkylgruppe, oder eine Arylgruppe, insbesondere Phenyl. Die Variable  $R^b$  steht vorzugsweise für eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe oder für einen Phenyl-, Toly- oder Benzylrest.

20

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

25

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

30

$C_3$ - $C_7$ -Cycloalkyl steht beispielsweise für Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl.  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkyl steht beispielsweise für Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl.

35

Aryl steht insbesondere für Phenyl, Naphthyl oder Toly.

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

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

- In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Polymerisation in Gegenwart eines Alkylammoniumhalogenids durchgeführt. Geeignete Alkylammoniumhalogenide sind sowohl Monoalkylammoniumsalze als auch Di-, Tri- oder Tetraalkylammoniumhalogenide. Geeignete Alkylreste sind
- 5 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl und Decyl sowie deren Konstitutionsisomere. Bevorzugte Alkylreste sind C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl sowie deren Konstitutionsisomere. In den Di-, Tri- und Tetraalkylammoniumsalzen können die Alkylreste gleich oder ver-
- 10 schieden sein. Bevorzugt sind Tetraalkylammoniumhalogenide, insbesondere solche mit vier gleichen Alkylresten. Geeignete Halogenid-Gegenionen sind Fluorid, Chlorid und Bromid, wobei Chlorid und Bromid bevorzugt sind. Beispiele für geeignete Tetraalkylammoniumhalogenide sind Tetramethylammoniumfluorid, Tetramethylammoniumchlorid, Tetramethylammoniumbromid, Tetraethylammoniumfluorid, Tetraethyl-
- 15 ammoniumchlorid, Tetraethylammoniumbromid, Tetrapropylammoniumfluorid, Tetrapropylammoniumchlorid, Tetrapropylammoniumbromid, Tetrabutylammoniumfluorid, Tetrabutylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Tetrapentylammoniumfluorid, Tetrapentylammoniumchlorid, Tetrapentylammoniumbromid, Tetrahexylammoniumfluorid, Tetrahexylammoniumchlorid und Tetrahexylammoniumbromid.
- 20 Die Polymerisation kann sowohl absatzweise (diskontinuierlich) als auch in kontinuierlicher Fahrweise durchgeführt werden.
- 25 Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Polymerisation bei relativ hohen Monomer-Anfangskonzentrationen durchzuführen, da dies die Indanbildung weiter zurückdrängt. Der Anfangsgehalt an Isobuten beträgt daher vorzugsweise wenigstens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt wenigstens 60 Gew.-%, stärker bevorzugt wenigstens 65 % und insbesondere wenigstens 70 Gew.-%, z. B. wenigstens 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reaktionsgemischs.
- 30 Wird die Polymerisation in kontinuierlicher Fahrweise durchgeführt, so beträgt auch hier der Isobutengehalt an der Einspeisstelle vorzugsweise wenigstens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt wenigstens 60 Gew.-%, stärker bevorzugt wenigstens 65 % und insbesondere wenigstens 70 Gew.-%, z. B. wenigstens 80 Gew.-%, bezogen auf das
- 35 Gesamtgewicht des auf Höhe der Einspeisstelle befindlichen Reaktionsgemischs.
- 40 Erfindungsgemäß wird das eingesetzte Isobuten nicht vollständig polymerisiert, sondern zu höchstens 80 Gew.-% umgesetzt. Vorzugsweise werden höchstens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 50 Gew.-%, stärker bevorzugt höchstens 40 Gew.-%, insbesondere höchstens 35 Gew.-% und speziell höchstens 30 Gew.-% des eingesetzten Isobutens polymerisiert. Durch die nicht vollständige Umsetzung (Teilumsatz) des eingesetzten Isobutens ist zu Beginn der Polymerisation das Molverhältnis von Isobuten zu Initiator besonders groß, wodurch die Wahrscheinlichkeit der Indanbildung aus Initiator und dem ersten und/oder dem zweiten angelagerten Iso-

## 13

butenmolekül durch intramolekularen Ringschluss verringert wird. Außerdem führt der Teilumsatz auch dazu, dass das eingesetzte Isobuten stets auch als Lösungsmittel fungiert.

- 5 Zur Minimierung der Indanbildung hat es sich als vorteilhaft erwiesen, im Verlauf der Polymerisation kein weiteres Isobuten mehr zuzugeben.

Auch der verringerte Gehalt an halogenierten Kohlenwasserstoffen im Reaktionsgemisch trägt zur Zurückdrängung der Indanbildung bei.

10

Die Menge an einzusetzendem halogenierten Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel hängt zum einen von dessen relativer Dielektrizitätskonstante und zum anderen von den weiteren Komponenten des Reaktionsgemischs und speziell von deren Beitrag zur Dielektrizitätskonstante des gesamten Reaktionsgemischs ab und kann vom Fachmann im Einzelfall experimentell oder durch Berechnung ermittelt werden.

15

Wenn das halogenierte Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel eine relative Dielektrizitätskonstante bei 293,5 K von größer oder gleich 8 aufweist, z. B. von 8 bis 11, wie beispielsweise Methylchlorid, Methylenchlorid, Dichlorethan, Tetrachloethan,  
20 1-Chlorpropan, 1,2-, 1,3- und 2,2-Dichlorpropan, 2-Chlorbutan und 1,4-Dichlorbutan, so wird der halogenierte Kohlenwasserstoff in einer Menge von vorzugsweise höchstens 35 Gew.-%, besonders bevorzugt von höchstens 30 Gew.-%, stärker bevorzugt von höchstens 25 Gew.-%, noch stärker bevorzugt von höchstens 20 Gew.-%, insbesondere von höchstens 15 Gew.-% und speziell von höchstens 10 Gew.-%, bezogen auf das  
25 Gesamtgewicht des Reaktionsgemischs, eingesetzt.

In einer alternativen bevorzugten Ausführungsform wird das halogenierte Lösungsmittel, das eine relative Dielektrizitätskonstante bei 293,5 K von größer oder gleich 8 aufweist, z. B. von 8 bis 11, wie beispielsweise Methylchlorid, Methylenchlorid, Dichlorethan, Tetrachloethan, 1-Chlorpropan, 1,2-, 1,3- und 2,2-Dichlorpropan, 2-Chlorbutan  
30 und 1,4-Dichlorbutan, in einer Menge von 2 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2 bis 25 Gew.-%, stärker bevorzugt von 2 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 2 bis 15 Gew.-%, speziell von 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reaktionsgemischs, eingesetzt. In diesem Fall ist es  
35 auch möglich, die Polymerisation so zu führen, dass kein Elektronendonator oder Alkylammoniumhalogenid eingesetzt wird oder diese in nur geringen Mengen verwendet werden, z. B. in einer Gesamtmenge von höchstens 10 mmol/l, bezogen auf das Gesamtvolumen des Reaktionsgemischs. In diesem Fall ist es auch bevorzugt, das halogenierte Lösungsmittel in einem Molverhältnis zum Initiator von vorzugsweise 20:1 bis  
40 1:1 einzusetzen.

Wenn das halogenierte Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel eine relative Dielektrizitätskonstante bei 293,5 K von kleiner 8 aufweist, z. B. von etwa 5 bis 7,9, wie beispielsweise Chloroform, Trichloethan, 1,2,3-Trichlorpropan, 1-Chlorbutan, 1,2-Dichlorbutan,

1-Chlorpentan und 1-Chlorhexan, so wird der halogenierte Kohlenwasserstoff in einer Menge von vorzugsweise höchstens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt von höchstens 55 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reaktionsgemischs, eingesetzt.

- 5 In einer alternativen bevorzugten Ausführungsform wird das halogenierte Lösungsmittel, das eine relative Dielektrizitätskonstante bei 293,5 K von kleiner 8 aufweist, z. B. von etwa 5 bis 7,9, wie beispielsweise Chloroform, Trichlorethan, 1,2,3-Trichlorpropan, 1-Chlorbutan, 1,2-Dichlorbutan, 1-Chlorpentan und 1-Chlorhexan, in einer Menge von 20 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 40 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt von 45  
10 bis 60 Gew.-%, insbesondere von 45 bis 55 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reaktionsgemischs, eingesetzt. In diesem Fall ist es auch möglich, die Polymerisation so zu führen, dass kein Elektronendonator oder Alkylammoniumhalogenid eingesetzt wird oder diese in nur geringen Mengen verwendet werden, z. B. in einer Gesamtmenge von höchstens 10 mmol/l, bezogen auf das Gesamtvolumen des Reaktionsgemischs. In diesem Fall ist es auch bevorzugt, das halogenierte Lösungsmittel in  
15 einem Molverhältnis zum Initiator von vorzugsweise 20:1 bis 1:1 einzusetzen.

- In einer speziellen Ausführungsform kann die Polymerisation sogar in einem System durchgeführt werden, das im Wesentlichen keine halogenierten Kohlenwasserstoff-  
20 Lösungsmittel enthält. Der Ausdruck „enthält im Wesentlichen keine halogenierten Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel“ bedeutet, dass das Reaktionsgemisch weniger als 2 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 1 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-%, noch stärker bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-% und insbesondere weniger als 0,05 Gew.-%, z. B. weniger als 0,01 Gew.-%, halogenierte Kohlenwasserstoff-  
25 Lösungsmittel, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reaktionsgemischs, enthält. Dies gilt insbesondere, wenn die Polymerisation in Gegenwart eines Elektronendonors und/oder eines Alkylammoniumhalogenids durchgeführt wird.

- Die Lewis-Säure wird in einer Menge eingesetzt, die ausreicht, um mit dem Initiator  
30 einen Initiator-Komplex zu bilden. Das Molverhältnis von Lewis-Säure zu Initiator beträgt vorzugsweise 10:1 bis 1:10, besonders bevorzugt 5:1 bis 1:5, stärker bevorzugt 2:1 bis 1:5 und speziell 1,5:1 bis 1:4.

- Die Anfangskonzentration der Lewis-Säure im Reaktionsgemisch (d. h. die Einsatz-  
35 menge) liegt vorzugsweise im Bereich von 5 bis 200 mmol/l, besonders bevorzugt 10 bis 100 mmol/l und insbesondere 10 bis 80 mmol/l, bezogen auf das Gesamtvolumen des Reaktionsgemischs.

- Wird ein Gemisch aus wenigstens zwei polymerisationsaktive Lewis-Säuren eingesetzt, so liegt eine der Lewis-Säuren vorzugsweise im Überschuss vor. Polymerisationsaktive Lewis-Säuren sind solche, die auch einzeln in Kombination mit dem Initiator die Isobuten-Polymerisation initiieren können. Speziell beträgt bei Verwendung eines Bortrichlorid/Titantetrachlorid-Gemischs das Molverhältnis von Bortrichlorid zu Titantet-  
40

rachlorid vorzugsweise 1,5:1 bis 100:1, besonders bevorzugt 2:1 bis 20:1 und insbesondere 5:1 bis 10:1.

- 5 Als Initiator wird im erfindungsgemäßen Verfahren 1,3- oder 1,4-Dicumylchlorid eingesetzt, wobei 1,4-Dicumylchlorid bevorzugt ist. Vorzugsweise wird der Initiator in einer Menge von wenigstens 10 mmol/l, besonders bevorzugt wenigstens 50 mmol/l und insbesondere wenigstens 100 mmol/l eingesetzt, bezogen auf das Gesamtvolumen des Reaktionsgemischs. Die Höchstmenge an Initiator beträgt vorzugsweise maximal 300 mmol/l, besonders bevorzugt maximal 250 mmol/l und insbesondere maximal 200 mmol/l, bezogen auf das Gesamtvolumen des Reaktionsgemischs. Speziell im Falle des 1,3-Dicumylchlorids beträgt die Höchstmenge an Initiator vorzugsweise 100 mmol/l, insbesondere 70 mmol/l, bezogen auf das Gesamtvolumen des Reaktionsgemischs.
- 10
- 15 Wird die Polymerisation in Gegenwart eines Elektronendonors durchgeführt, so beträgt das Molverhältnis von Lewis-Säure zu Elektronendonor im Allgemeinen 20:1 bis 1:10, vorzugsweise 10:1 bis 1:1.
- 20 Wird die Polymerisation in Gegenwart eines Alkylammoniumhalogenids durchgeführt, so beträgt das Molverhältnis von Lewis-Säure zu Alkylammoniumhalogenid im Allgemeinen 10:1 bis 1:3, vorzugsweise 5:1 bis 1:2, besonders bevorzugt 3:1 bis 1:1.
- 25 Das Alkylammoniumhalogenid wird in einer Menge von vorzugsweise 5 bis 100 mmol/l, besonders bevorzugt 10 bis 80 mmol/l und insbesondere 20 bis 60 mmol/l, bezogen auf das Gesamtvolumen des Reaktionsgemischs, eingesetzt.
- 30 Es versteht sich von selbst, dass man die Polymerisation unter weitgehend aprotischen, insbesondere unter wasserfreien, Reaktionsbedingungen durchführt. Unter aprotischen beziehungsweise wasserfreien Reaktionsbedingungen versteht man, dass der Wassergehalt (bzw. der Gehalt an protischen Verunreinigungen) im Reaktionsgemisch weniger als 50 ppm und insbesondere weniger als 5 ppm beträgt. In der Regel wird man daher die Einsatzstoffe vor ihrer Verwendung physikalisch und/oder durch chemische Maßnahmen trocknen. Insbesondere hat es sich bewährt, die bevorzugt als Lösungsmittel eingesetzten ungesättigten aliphatischen oder alicyclischen Kohlenwasserstoffe nach üblicher Vorreinigung und Vortrocknung mit einer metallorganischen Verbindung, beispielsweise einer Organolithium-, Organomagnesium- oder Organoaluminium-Verbindung zu versetzen, in einer Menge, die ausreicht, um die Wasserspuren aus dem Lösungsmittel zu entfernen. Das so behandelte Lösungsmittel wird dann direkt in das Reaktionsgefäß einkondensiert. In ähnlicher Weise kann man auch mit
- 35
- 40 den zu polymerisierenden Monomeren, insbesondere dem Isobuten oder Isobutenhaltigen Mischungen verfahren. Das halogenierte Lösungsmittel wird entsprechend mit geeigneten Trocknungsmitteln, beispielsweise mit Calciumchlorid, Phosphorpentoxid oder Molekularsieb, von Wasser(spuren) befreit.

Die Vorreinigung bzw. Vortrocknung der Lösungsmittel und des Isobutens erfolgt in üblicher Weise, vorzugsweise durch Behandlung mit festen Trocknungsmitteln wie Molekularsieben oder vorgetrockneten Oxiden wie Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Calciumoxid oder Bariumoxid. In analoger Weise kann man die Einsatzstoffe trocknen, für die eine Behandlung mit Metallalkylen nicht in Betracht kommt, beispielsweise der Initiator oder Styrol-Comonomere.

Die Polymerisation des Isobutens bzw. des isobutenhaltigen Einsatzmaterials erfolgt spontan beim Vermischen des Initiatorsystems (d. h. Lewis-Säure und Initiator) mit dem Isobuten bzw. dem isobutenhaltigen Einsatzmaterial bei der gewünschten Reaktionstemperatur. Hierbei kann man so vorgehen, dass man Isobuten bzw. das isobutenhaltige Einsatzmaterial gegebenenfalls im Lösungsmittel vorlegt, auf Reaktionstemperatur bringt und anschließend das Initiatorsystem zugibt. Man kann auch so vorgehen, dass man das Initiatorsystem gegebenenfalls im Lösungsmittel vorlegt und anschließend das Isobuten bzw. den isobutenhaltigen Einsatzstoff zugibt. Bei der Zugabe des Initiatorsystems wird man in der Regel so vorgehen, dass man die Komponenten des Initiatorsystems getrennt zugibt. Vorzugsweise wird dabei die Lewis-Säure als letzte Komponente des Reaktionssystems zugegeben, um die Wahrscheinlichkeit eines Polymerisationsstarts durch Protonen möglichst gering zu halten. Bei der hier beschriebenen diskontinuierlichen Fahrweise kann man beispielsweise so vorgehen, dass man zuerst den Initiator und gegebenenfalls den Elektronendonator und/oder das Alkylammoniumhalogenid gegebenenfalls im Lösungsmittel vorlegt, dann das Isobuten oder das isobutenhaltige Einsatzmaterial und anschließend die Lewis-Säure zugibt. Als Polymerisationsbeginn gilt dann derjenige Zeitpunkt, an dem alle Komponenten des Initiatorsystems zumindest teilweise im Reaktionsgefäß enthalten sind. Vorzugsweise geht man jedoch so vor, dass man zunächst Isobuten oder das isobutenhaltige Einsatzmaterial gegebenenfalls im Lösungsmittel vorlegt, dann den Initiator und gegebenenfalls den Elektronendonator und/oder das Alkylammoniumhalogenid zugibt und anschließend die Polymerisation durch Zugabe der Lewis-Säure startet.

Neben der hier beschriebenen diskontinuierlichen Vorgehensweise kann man die Polymerisation auch als kontinuierliches Verfahren ausgestalten. Hierbei führt man die Einsatzstoffe, d. h. die zu polymerisierenden Monomere, gegebenenfalls das Lösungsmittel sowie das Initiatorsystem der Polymerisationsreaktion kontinuierlich zu und entnimmt kontinuierlich Reaktionsprodukt, so dass sich im Reaktor mehr oder weniger stationäre Polymerisationsbedingungen einstellen. Die Komponenten des Initiatorsystems können dabei sowohl getrennt als auch gemeinsam, vorzugsweise verdünnt im Lösungsmittel zugeführt werden, wobei die getrennte Zugabe bevorzugt ist. Das zu polymerisierende Isobuten bzw. das isobutenhaltige Einsatzmaterial können als solche, verdünnt mit einem Lösungsmittel oder als isobutenhaltiger Kohlenwasserstoffstrom zugeführt werden. Vorzugsweise wird Isobuten bzw. das isobutenhaltige Einsatzmaterial zuerst mit dem Initiator in Kontakt gebracht, beispielsweise, indem man die beiden Komponenten bereits als Gemisch dem Reaktor zuführt oder indem die Initiatoreinspeisung direkt hinter der Monomereinspeisung erfolgt. Werden auch Elektronendono-

ren und/oder Alkylammoniumhalogenide eingesetzt, so erfolgt deren Kontakt mit dem Monomer vorzugsweise auch vor dem Kontakt des letzteren mit der Lewis-Säure. Hierzu werden Elektronendonoren und/oder Alkylammoniumhalogenide entweder im Gemisch mit dem Monomer und/oder dem Initiator eingespeist oder die Einspeisung erfolgt direkt hinter der Monomereneinspeisung. Die Lewis-Säure kommt vorzugsweise erst nach dem Vermischen des Monomers mit dem Initiator und gegebenenfalls dem Elektronendonator und/oder dem Alkylammoniumhalogenid mit den übrigen Reaktanden in Kontakt.

Die Reaktion wird vorzugsweise so geführt, dass die Polymerkonzentration im Bereich von 1 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2 bis 80 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reaktionsgemischs, liegt. Bei der kontinuierlichen Reaktionsführung beziehen sich die Gewichtsverhältnisse auf die stationäre Polymerkonzentration bzw. auf die Polymerkonzentration im Reaktoraus-  
trag oder beim Polymerisationsabbruch.

In der Regel wird man das erfindungsgemäße Verfahren bei Temperaturen im Bereich von 60 bis -140 °C, vorzugsweise im Bereich von 0 bis -120 °C, besonders bevorzugt im Bereich von -30 bis -80 °C und speziell im Bereich von -40 bis -70 °C durchführen. Der Reaktionsdruck ist bei Temperaturen unterhalb -10 °C von untergeordneter Bedeutung, da Isobuten bei diesen Temperaturen kondensiert vorliegt und damit praktisch nicht weiter komprimierbar ist. Nur bei höheren Temperaturen und/oder bei der Verwendung von noch niedriger siedender Lösungsmitteln wie Ethen oder Propen, bei der Verwendung eines Zwangsumlauf mit außenliegendem Wärmetauscher oder eines Rohr(bündel)reaktors arbeitet man vorzugsweise bei erhöhtem Reaktionsdruck, beispielsweise bei einem Druck von 3 bis 20 bar.

Die Abführung der Reaktionswärme bei der diskontinuierlichen wie auch bei der kontinuierlichen Reaktionsführung erfolgt in üblicher Weise, beispielsweise durch intern oder extern eingebaute Wärmetauscher und/oder durch Wandkühlung und/oder unter Ausnutzung einer Siedekühlung.

Als Reaktionsgefäße für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen grundsätzlich alle Reaktoren in Betracht, wie sie üblicherweise bei einer kationischen Polymerisation von Isobuten, z. B. einer kationischen Polymerisation von Isobuten mit Bortrifluorid-Sauerstoff-Komplexen, eingesetzt werden. Insoweit wird hier auf den einschlägigen Stand der Technik verwiesen. Bei diskontinuierlicher Reaktionsführung kommen die hierfür üblichen Rührkessel in Betracht, die vorzugsweise mit einer Siedekühlung, geeigneten Mischern, Zuläufen, Wärmetauscherelementen und Inertisierungsvorrichtungen ausgerüstet sind. Die kontinuierliche Reaktionsführung kann in den hierfür üblichen Reaktionskesseln, Reaktionskaskaden, Rohrreaktoren, Rohrbündelreaktoren, insbesondere kreisförmig geführten Rohr- und Rohrbündelreaktoren, durchgeführt werden, die vorzugsweise in der oben für Rührkessel beschriebenen

Weise ausgerüstet sind. Ein besonders bevorzugter Reaktortyp ist der beispielsweise in der EP-A-1 395 620 beschriebene Wendelrohrreaktor.

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

10 Durch das erfindungsgemäße Verfahren erhält man telechele (bifunktionelle) Polyisobutene, die an beiden Termini (Kettenenden) eine funktionellen Gruppe enthalten. Bei dieser funktionellen Gruppe handelt es sich vorzugsweise um eine Gruppe  
15  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-Halogen}$ . Diese wird meist beim Reaktionsabbruch mit einem protischen Desaktivierungsmittel gebildet. Das Halogenatom in dieser terminalen Gruppe stammt in der Regel von dem zur Polymerisation eingesetzten Initiator. Vorzugsweise steht  
20 Halogen für Chlor. Diese telechelen Polyisobutene sind wertvolle Zwischenprodukte für die Herstellung weiterer bifunktionaler Polyisobuten-Derivate. Als Beispiele für die Derivatisierung seien die Alkylierung von Phenolen und die Eliminierung von Halogenwasserstoff aus der Gruppe  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-Halogen}$  unter Bildung einer ethylenisch ungesättigten terminalen Gruppe genannt.

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

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

35 Geeignete Terminierungsreagenzien sind beispielsweise Trialkylallylsilanverbindungen, z. B. Trimethylallylsilan. Die lebenden Kettenenden werden dabei durch Zugabe einer Trialkylallylsilanverbindung terminiert. Die Verwendung der Allylsilane führt zum Abbruch der Polymerisation unter Einführung eines Allylrestes am Polymerkettenende,  
40 vgl. EP 264 214.

Ein anderes Beispiel für ein Terminierungsreagenz ist 1,1-Diphenylethylen. Die lebenden Kettenenden werden dabei durch Zugabe von 1,1-Diphenylethylen und einer Base terminiert, wodurch eine diphenylsubstituierte Doppelbindung am Kettenende einge-

führt wird, vgl. J. Feldthusen, B. Iván, A. H. E. Müller und J. Kops, *Macromol. Rep.* 1995, A32, 639, J. Feldthusen, B. Iván und A. H. E. Müller, *Macromolecules* 1997, 30, 6989 und *Macromolecules* 1998, 31, 578, DE-A 19648028 und DE-A 19610350.

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

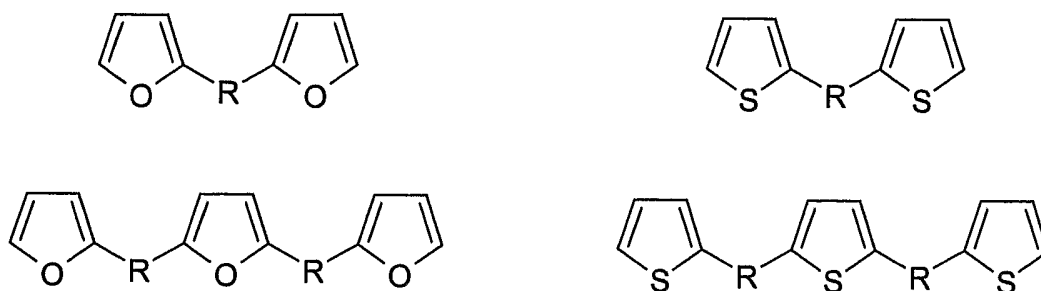
- 10 Außerdem können zur Terminierung durch Zusatz eines Kopplungsmittels zwei oder mehrere lebende Polymerketten gekoppelt werden. "Kopplung" bedeutet die Ausbildung von chemischen Bindungen zwischen den reaktiven Kettenenden, so dass zwei oder mehrere Polymerketten zu einem Molekül verbunden werden. Die durch Kopplung erhaltenen Moleküle sind symmetrische telechele oder sternförmige Moleküle, deren  
15 weitere lebende Kettenenden gemäß einem der zuvor beschriebenen Verfahren terminiert werden müssen. Durch Kopplung von lebenden Copolymeren des Typs AB<sup>+</sup> lassen sich z. B. Triblockcopolymeren des Typs AB-BA herstellen, worin A für einen Polyisobutenblock und B für einen davon verschiedenen Polymerblock, z. B. einen Polyvinylaromatenblock, steht.

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

Zu den geeigneten Kopplungsmitteln zählen:

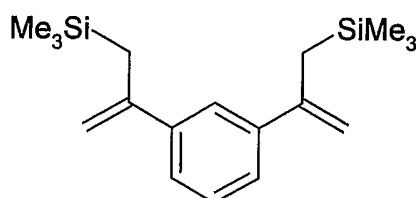
- 35 (i) Verbindungen, die wenigstens zwei 5-gliedrige Heterocyclen mit einem unter Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff ausgewählten Heteroatom aufweisen, z. B. organische Verbindungen, die wenigstens zwei Thiophen- oder vorzugsweise Furanringe aufweisen, wie

20



worin R für C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylen steht, vorzugsweise Methylen oder 2,2-Propandiyl;

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

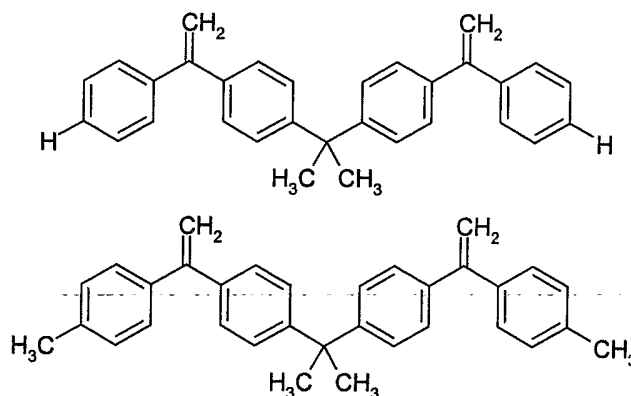


10

(worin Me für Methyl steht),

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

15



- 20 Eine Beschreibung geeigneter Kopplungsmittel findet sich in folgenden Literaturstellen; die Kopplungsreaktion kann in analoger Weise zu den dort beschriebenen Umsetzungen durchgeführt werden: R. Faust, S. Hadjikyriacou, *Macromolecules* 2000, 33, 730-733; R. Faust, S. Hadjikyriacou, *Macromolecules* 1999, 32, 6393-6399; R. Faust, S. Hadjikyriacou, *Polym. Bull.* 1999, 43, 121-128; R. Faust, Y. Bae, *Macromolecules*

1997, 30, 198; R. Faust, Y. Bae, *Macromolecules* 1998, 31, 2480; R. Storey, *Maggio, Polymer Preprints* 1998, 39, 327-328; WO99/24480; US 5,690,861 und US 5,981,785.

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

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

20 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Isobuten-Polymere, die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlich sind.

25 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Isobuten-Polymere weisen eine enge Molekulargewichtsverteilung auf. Der Polydispersitätsindex ( $PDI = M_w/M_n$ ) beträgt dabei vorzugsweise höchstens 1,60, besonders bevorzugt höchstens 1,50, stärker bevorzugt höchstens 1,40 und speziell höchstens 1,35, z.B. höchstens 1,30 oder höchstens 1,25 oder höchstens 1,20.

30 Durch das erfindungsgemäße Verfahren erhält man außerdem polymere Produkte, die überwiegend, d. h. zu wenigstens 90 %, bevorzugt zu wenigstens 95 %, besonders bevorzugt zu wenigstens 98 % aus bifunktionellen Polyisobutenen bestehen, d. h. aus Polyisobutenen mit zwei Halogen-Termini oder mit zwei ethylenisch ungesättigten (Vinyl- oder Vinyliden-) Termini oder mit zwei Allylchlorid-Termini.

35 Das erfindungsgemäße Verfahren wird allgemein zur Herstellung von Polyisobutenen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n$  von 270 bis 5000, bevorzugt von 380 bis 5000 und insbesondere von 500 bis 5000 eingesetzt.

40 Die erfindungsgemäß hergestellten Isobuten-Polymere sind an den Kettenenden durch eine Gruppe  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Halogen}$ , besonders bevorzugt um  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Cl}$  terminiert. Alternativ handelt es sich bei den Gruppen an den Kettenenden vorzugsweise um ethylenisch ungesättigte Gruppen, die wie oben beschrieben thermisch oder durch Umsetzung der Halogen-substituierten Kettenenden mit einer geeigneten Base oder

durch Umsetzung der bei der Polymerisation gebildeten lebenden Polyisobutenketten mit einer Trialkylallylsilanverbindung, mit 1,1-Diphenylethylen oder einem konjugierten Dien erhältlich sind.

5 Die erfindungsgemäß erhaltenen Polyisobutene können des Weiteren folgenden Funktionalisierungsreaktionen unterworfen werden:

- i) Hydrosilylierung,
- ii) Hydrosulfurierung,
- 10 iii) elektrophile Substitution an Aromaten,
- iv) Epoxidierung und ggf. Umsetzung mit Nucleophilen,
- v) Hydroborierung und ggf. oxidative Spaltung,
- vi) Umsetzung mit einem Enophil in einer En-Reaktion,
- vii) Addition von Halogenen oder Halogenwasserstoffen,
- 15 viii) Hydroformylierung und gegebenenfalls Hydrierung oder reduktive Aminierung des erhaltenen Produkts,
- ix) Copolymerisation mit einer olefinisch ungesättigten Dicarbonsäure oder einem Derivat davon, oder
- x) Aminierung durch nucleophile Substitution.

20

i) Hydrosilylierung

Zur Funktionalisierung kann ein gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Polyisobuten (speziell mit ethylenisch ungesättigten Gruppen terminiertes Polyisobuten) einer Umsetzung mit einem Silan in Gegenwart eines Silylierungskatalysators unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Silylgruppen funktionalisierten Polyisobutens unterworfen werden.

25

Geeignete Hydrosilylierungskatalysatoren sind z. B. Übergangsmetallkatalysatoren, wobei das Übergangsmetall vorzugsweise ausgewählt ist unter Pt, Pd, Rh, Ru und Ir. Zu den geeigneten Platinkatalysatoren zählt beispielsweise Platin in feinverteilter Form ("Platinmohr"), Platinchlorid und Platinkomplexe wie Hexachloroplatinsäure oder Divinylidisiloxan-Platin-Komplexe, z. B. Tetramethyldivinylidisiloxan-Platin-Komplexe. Geeignete Rhodiumkatalysatoren sind beispielsweise  $(\text{RhCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3)$  und  $\text{RhCl}_3$ . Geeignet sind weiterhin  $\text{RuCl}_3$  und  $\text{IrCl}_3$ . Geeignete Katalysatoren sind weiterhin Lewis-Säuren wie  $\text{AlCl}_3$  oder  $\text{TiCl}_4$  sowie Peroxide. Dabei kann es von Vorteil sein, Kombinationen oder Gemische der zuvor genannten Katalysatoren einzusetzen.

35

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

40

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

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

10

#### ii) Hydrosulfurierung

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

35

#### iii) Elektrophile Substitution an Aromaten

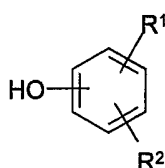
Zur Derivatisierung kann ein gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Polyisobuten mit einer Verbindung, die wenigstens eine aromatische oder heteroaromatische Gruppe aufweist, in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators umgesetzt werden. Geeignete aromatische und heteroaromatische Verbindungen, Katalysatoren und Reaktionsbedingungen dieser sogenannten Friedel-Crafts-Alkylierung sind bei-

40

spielsweise in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S. 534-539 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird.

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

- Die zur Alkylierung eingesetzte aromatische Hydroxyverbindung ist vorzugsweise ausgewählt unter phenolischen Verbindungen mit 1, 2 oder 3 OH-Gruppen, die gegebenenfalls wenigstens einen weiteren Substituenten aufweisen können. Bevorzugte weitere Substituenten sind C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen und insbesondere Methyl und Ethyl. Bevorzugt sind insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel



- 15 worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, OH oder CH<sub>3</sub> stehen. Besonders bevorzugt sind Phenol, die Kresol-Isomere, Katechol, Resorcinol, Pyrogallol, Phloroglucinol und die Xylenol-Isomere. Insbesondere werden Phenol, o-Kresol und p-Kresol eingesetzt. Gewünschtenfalls können auch Gemische der zuvor genannten  
 20 Verbindungen zur Alkylierung eingesetzt werden.

- Geeignet sind auch Polyaromaten, wie Polystyrol, Polyphenylenoxid oder Polyphenylensulfid, oder Copolymere von Aromaten beispielsweise mit Butadien, Isopren, (meth)Acrylsäurederivaten, Ethylen oder Propylen.

- 25 Der Katalysator ist vorzugsweise ausgewählt unter Lewis-sauren Alkylierungskatalysatoren, worunter im Rahmen der vorliegenden Anmeldung sowohl einzelne Akzeptoratome als auch Akzeptor-Ligand-Komplexe, Moleküle, etc. verstanden werden, sofern diese insgesamt (nach außen) Lewis-saure (Elektronenakzeptor-)Eigenschaften aufweisen. Dazu zählen beispielsweise AlCl<sub>3</sub>, AlBr<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>·2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH, BF<sub>3</sub>[O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>,  
 30 TiCl<sub>4</sub>, SnCl<sub>4</sub>, AlC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, SbCl<sub>5</sub> und SbF<sub>5</sub>. Diese Alkylierungskatalysatoren können gemeinsam mit einem Cokatalysator, beispielsweise einem Ether, eingesetzt werden. Geeignete Ether sind Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-)alkylether, wie Dimethylether, Diethylether, Di-n-propylether, sowie Tetrahydrofuran, Di-(C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-)cycloalkylether, wie Dicyclohexyl-  
 35 ether und Ether mit mindestens einem aromatischen Kohlenwasserstoffrest, wie Anisol. Wird zur Friedel-Crafts-Alkylierung ein Katalysator-Cokatalysator-Komplex eingesetzt, so liegt das Molmengenverhältnis von Katalysator zu Cokatalysator vorzugsweise in einem Bereich von 1:10 bis 10:1. Die Reaktion kann auch mit Protonensäuren wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Methansulfonsäure oder Trifluormethansulfonsäure  
 40 katalysiert werden. Organische Protonensäuren können auch in polymer gebundener

Form vorliegen, beispielsweise als Ionenaustauscherharz. Geeignet sind auch Zeolithe sowie anorganische Polysäuren.

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

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

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

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

30 iv) Epoxidierung

35 Zur Funktionalisierung kann ein gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Polyisobuten (speziell mit ethylenisch ungesättigten Gruppen terminiertes Polyisobuten) mit wenigstens einer Peroxidverbindung unter Erhalt eines wenigstens teilweise epoxidierten Polyisobutens umgesetzt werden. Geeignete Verfahren zur Epoxidierung sind in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S. 826-829 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird. Vorzugsweise wird als Peroxidverbindung wenigstens eine Persäure, wie m-Chlorperbenzoesäure, Perameisensäure, Peressigsäure, Trifluorperessigsäure, Perbenzoesäure und  
40 3,5-Dinitroperbenzoesäure eingesetzt. Die Herstellung der Persäuren kann in situ aus den entsprechenden Säuren und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gegebenenfalls in Gegenwart von Mineralsäuren erfolgen. Weitere geeignete Epoxidierungsreagenzien sind beispielsweise alkalisches Wasserstoffperoxid, molekularer Sauerstoff und Alkylperoxide, wie tert-Butylhydroperoxid. Geeignete Lösungsmittel für die Epoxidierung sind beispiels-

weise übliche, nicht polare Lösungsmittel. Besonders geeignete Lösungsmittel sind Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol, Hexan oder Heptan. Das gebildete Epoxid ist relativ stabil und kann anschließend ringöffnend mit Wasser, Säuren, Alkoholen, Thio-

5 Glycoether, Glycolthioether und Amine erhält. Dieser Funktionalisierungsweg verläuft jedoch aufgrund der sterischen Hinderung am tertiären Kohlenstoffatom der Epoxy-

10 gruppe häufig mit relativ niedrigen Ausbeuten. Lagert man hingegen das Epoxid zur entsprechenden Carbonylverbindung um, was beispielsweise mittels Zeolithen oder Lewisäuren erfolgen kann, so lassen sich die gebildeten Carbonylverbindungen mit

deutlich besseren Ausbeuten derivatisieren, indem man sie beispielsweise den unter ix) beschriebenen Reaktionen A) bis C) unterwirft.

Das Epoxid kann des Weiteren durch Umsetzung mit einem Boran und anschließende oxidative Spaltung des gebildeten Esters zu einem 2-Polyisobutenyl-1,3-propandiol

15 umgesetzt werden. Geeignete Borane sind z. B. Diboran ( $B_2H_6$ ) sowie Alkyl- und Arylborane  $RBH_2$  ( $R = \text{Alkyl oder Aryl}$ ). Die Umsetzung mit dem Boran erfolgt geeigneterweise in einem Boran-koordinierenden Lösungsmittel. Beispiele hierfür sind offenkettige Ether, wie Dialkyl-, Diaryl- oder Alkylarylether, sowie cyclische Ether, wie Tetra-

20 hydrofuran oder 1,4-Dioxan. Die oxidative Spaltung zum 1,3-Diol kann beispielsweise wie in v) beschrieben erfolgen. Die Überführung des Epoxids in ein 2-Polyisobutenyl-1,3-propandiol ist z. B. in EP-A-0737662 beschrieben, worauf hiermit in vollem Umfang

Bezug genommen wird.

#### v) Hydroborierung

25 Zur Funktionalisierung kann man ein gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Polyisobuten (speziell mit ethylenisch ungesättigten Gruppen terminiertes Polyisobuten) einer Umsetzung mit einem (gegebenenfalls in situ erzeugten) Boran unterziehen, wobei ein wenigstens teilweise hydroxyliertes Polyisobuten erhalten wird.

30 Geeignete Verfahren zur Hydroborierung sind in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S. 783-789 beschrieben, worauf hiermit Bezug genommen wird. Geeignete Hydroborierungsreagenzien sind beispielsweise Diboran, das in der Regel in situ durch Umsetzung von Natriumborhydrid mit

35  $BF_3$ -Etherat erzeugt wird, Diisamylboran (Bis-[3-methylbut-2-yl]boran), 1,1,2-Trimethylpropylboran, 9-Borbicyclo[3.3.1]nonan, Diisocamphenylboran, die durch Hydroborierung der entsprechenden Alkene mit Diboran erhältlich sind, Chlorboran-Dimethylsulfid, Alkyldichlorborane oder  $H_3B-N(C_2H_5)_2$ .

40 Üblicherweise führt man die Hydroborierung in einem Lösungsmittel durch. Geeignete Lösungsmittel für die Hydroborierung sind beispielsweise acyclische Ether wie Diethylether, Methyl-tert-butylether, Dimethoxyethan, Diethylglykoldimethylether, Triethylglykoldimethylether, cyclische Ether wie Tetrahydrofuran oder Dioxan sowie Kohlenwasserstoffe wie Hexan oder Toluol oder Gemische davon. Die Reaktionstemperatur wird in der Regel von der Reaktivität des Hydroborierungsmittels bestimmt und liegt

normalerweise zwischen dem Schmelz- und Siedepunkt des Reaktionsgemisches, vorzugsweise im Bereich von 0 °C bis 60 °C.

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

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

15 vi) En-Reaktion

Zur Funktionalisierung kann ein gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Polyisobuten (speziell mit ethylenisch ungesättigten Gruppen terminiertes Polyisobuten) mit wenigstens einem Alken, das eine elektrophil-substituierte Doppelbindung aufweist, in einer En-Reaktion umgesetzt werden (siehe z.B. DE-A 4 319 672 oder H. Mach und P. Rath in "Lubrication Science II (1999), S. 175-185, worauf vollinhaltlich Bezug genommen wird). Bei der En-Reaktion wird ein als En bezeichnetes Alken mit einem Allyl-ständigen Wasserstoffatom mit einem elektrophilen Alken, dem sogenannten Enophil, in einer pericyclischen Reaktion, umfassend eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsknüpfung, eine Doppelbindungsverschiebung und einen Wasserstofftransfer umgesetzt. Vorliegend reagiert das Polyisobuten als En. Geeignete Enophile sind Verbindungen, wie sie auch als Dienophile in der Diels-Alder-Reaktion eingesetzt werden. Bevorzugt wird als Enophil Maleinsäureanhydrid eingesetzt. Dabei resultieren wenigstens teilweise mit Bernsteinsäureanhydridgruppen (Succinanhydridgruppen) funktionalisierte Polyisobutene. In Abhängigkeit vom Molekulargewicht und vom Doppelbindungstyp des eingesetzten Polyisobutens, der Maleinsäureanhydridkonzentration und der Temperatur werden in der Regel 70 bis 90 % des eingesetzten Polymers funktionalisiert. Die in der Polyisobutenkette dabei neu gebildete Doppelbindung kann anschließend gewünschtenfalls weiter funktionalisiert werden, beispielsweise durch Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid in einer erneuten en-Reaktion unter Anbindung einer weiteren Bernsteinsäureanhydridgruppe.

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

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

- 5 a) Umsetzung mit wenigstens einem Amin unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Succinimidgruppen und/oder Succinamidgruppen funktionalisierten Polyisobutens,
- b) Umsetzung mit wenigstens einem Alkohol unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Succinestergruppen funktionalisierten Polyisobutens, und
- 10 c) Umsetzung mit wenigstens einem Thiol unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Succinthioestergruppen funktionalisierten Polyisobutens.

vii) Addition von Halogen oder Halogenwasserstoffen

15 Zur Funktionalisierung kann ein gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Polyisobuten (speziell mit ethylenisch ungesättigten Gruppen terminiertes Polyisobuten) einer Umsetzung mit Halogenwasserstoff oder einem Halogen unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Halogengruppen funktionalisierten Polyisobutens unterzogen werden. Geeignete Reaktionsbedingungen der Hydro-Halo-Addition werden in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S. 758-20 759 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird. Zur Addition von Halogenwasserstoff eignen sich prinzipiell HF, HCl, HBr und HI. Die Addition von HI, HBr und HF kann in der Regel bei Raumtemperatur erfolgen, wohingegen zur Addition von HCl in der Regel erhöhte Temperaturen und/oder erhöhter Druck eingesetzt werden.

25 Die Addition von Halogenwasserstoffen kann prinzipiell in Abwesenheit oder in Anwesenheit von Initiatoren oder von elektromagnetischer Strahlung erfolgen. Bei der Addition in Abwesenheit von Initiatoren, speziell von Peroxiden, werden in der Regel die Markovnikov-Additionsprodukte erhalten. Unter Zusatz von Peroxiden führt die Addition von HBr in der Regel zu Anti-Markovnikov-Produkten.

30 Die Halogenierung von Doppelbindungen wird in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S. 812-814 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird. Zur Addition von Cl, Br und I können die freien Halogene eingesetzt werden. Zum Erhalt von gemischt-halogenierten Verbindungen ist der Einsatz von Interhalogen-Verbindungen bekannt. Zur Addition von Fluor werden in der Regel 35 fluorhaltige Verbindungen, wie  $\text{CoF}_3$ ,  $\text{XeF}_2$  und Mischungen von  $\text{PbO}_2$  und  $\text{SF}_4$  eingesetzt. Brom addiert in der Regel bei Raumtemperatur in guten Ausbeuten an Doppelbindungen. Zur Addition von Chlor können neben dem freien Halogen auch chlorhaltige Reagenzien, wie  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{PCl}_5$  etc. eingesetzt werden.

40 Die gebildeten Dihalogenide können gewünschtenfalls beispielsweise durch thermische Behandlung dehydrohalogeniert werden, wobei man dann Allylhalogenid-terminierte Polymere erhält.

Wird zur Halogenierung Chlor oder Brom in Gegenwart von elektromagnetischer Strahlung eingesetzt, so erhält man im Wesentlichen die Produkte der radikalischen Substitution an der Polymerkette und nicht oder nur in untergeordnetem Maß Additionsprodukte an die endständige Doppelbindung.

5

#### viii) Hydroformylierung

Zur Funktionalisierung kann man das Polyisobuten (speziell mit ethylenisch ungesättigten Gruppen terminiertes Polyisobuten) einer Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators unterziehen, wobei ein wenigstens teilweise hydroformyliertes Polyisobuten erhalten wird.

10

Geeignete Katalysatoren für die Hydroformylierung sind bekannt und umfassen vorzugsweise eine Verbindung oder einen Komplex eines Elements der VIII. Nebengruppe des Periodensystems, wie Co, Rh, Ir, Ru, Pd oder Pt. Zur Aktivitäts- und/oder Selektivitätsbeeinflussung werden vorzugsweise mit N- oder P-haltigen Liganden modifizierte Hydroformylierungskatalysatoren eingesetzt. Geeignete Salze dieser Metalle sind beispielsweise die Hydride, Halogenide, Nitrate, Sulfate, Oxide, Sulfide oder die Salze mit Alkyl- oder Arylcarbonsäuren oder Alkyl- oder Arylsulfonsäuren. Geeignete Komplexverbindungen weisen Liganden auf, die beispielsweise ausgewählt sind unter Halogeniden, Aminen, Carboxylaten, Acetylacetonat, Aryl- oder Alkylsulfonaten, Hydrid, CO, Olefinen, Dienen, Cycloolefinen, Nitrilen, N-haltigen Heterocyclen, Aromaten und Heteroaromaten, Ethern, PF<sub>3</sub>, Phospholen, Phosphabenzolen sowie ein-, zwei- und mehrzähligen Phosphin-, Phosphinit-, Phosphonit-, Phosphoramidit und Phosphitliganden.

15

20

25

Im Allgemeinen werden unter Hydroformylierungsbedingungen aus den jeweils eingesetzten Katalysatoren oder Katalysatorvorstufen katalytisch aktive Spezies der allgemeinen Formel  $H_xM_y(CO)_zL_q$  gebildet, worin M für ein Metall der VIII. Nebengruppe, L für einen Liganden und q, x, y, z für ganze Zahlen, abhängig von der Wertigkeit und Art des Metalls sowie der Bindigkeit des Liganden L, stehen.

30

Nach einer bevorzugten Ausführungsform werden die Hydroformylierungskatalysatoren in situ in dem für die Hydroformylierungsreaktion eingesetzten Reaktor hergestellt.

35

Eine andere bevorzugte Form ist die Verwendung eines Carbonylgenerators, bei dem vorgefertigtes Carbonyl z. B. an Aktivkohle adsorbiert wird und nur das desorbierte Carbonyl der Hydroformylierung zugeführt wird, nicht aber die Salzlösungen, aus denen das Carbonyl erzeugt wird.

40

Geeignete Rhodiumverbindungen oder -komplexe sind z. B. Rhodium(II)- und Rhodium(III)-salze, wie Rhodium(III)-chlorid, Rhodium(III)-nitrat, Rhodium(III)-sulfat, Kalium-Rhodiumsulfat, Rhodium(II)- bzw. Rhodium(III)-carboxylat, Rhodium(II)- und Rhodium(III)-acetat, Rhodium(III)-oxid, Salze der Rhodium(III)-Säure, Trisammonium-

hexachlororhodat(III) etc. Weiterhin eignen sich Rhodiumkomplexe, wie Rhodiumbis-carbonylacetylacetonat, Acetylacetonatobisethylenrhodium(I) etc.

5 Ebenfalls geeignet sind Rutheniumsalze oder -verbindungen. Geeignete Rutheniumsalze sind beispielsweise Ruthenium(III)chlorid, Ruthenium(IV)-, Ruthenium(VI)- oder Ruthenium(VIII)oxid, Alkalisalze der Rutheniumsauerstoffsäuren wie  $K_2RuO_4$  oder  $KRuO_4$  oder Komplexverbindungen, wie z. B.  $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$ . Auch können die Metallcarbonyle des Rutheniums wie Trisrutheniumdodecacarbonyl oder Hexarutheniumoctadecacarbonyl, oder Mischformen, in denen CO teilweise durch Liganden der  
10 Formel  $PR_3$  ersetzt sind, wie  $Ru(CO)_3(PPh_3)_2$ , verwendet werden.

Geeignete Cobaltverbindungen sind beispielsweise Cobalt(II)chlorid, Cobalt(II)sulfat, Cobalt(II)carbonat, Cobalt(II)nitrat, deren Amin- oder Hydratkomplexe, Cobaltcarboxylate, wie Cobaltformiat, Cobaltacetat, Cobaltethylhexanoat, Cobaltnaphthanoat, sowie  
15 der Cobalt-Caprolactamat-Komplex. Auch hier können die Carbonylkomplexe des Cobalts wie Dicobaltoctacarbonyl, Tetracobaltdodecacarbonyl und Hexacobalthexadecacarbonyl eingesetzt werden.

Die genannten und weitere geeignete Verbindungen sind im Prinzip bekannt und in der  
20 Literatur hinreichend beschrieben.

Geeignete Aktivierungsmittel, die zur Hydroformylierung eingesetzt werden können, sind z. B. Brönsted-Säuren, Lewis-Säuren, wie z. B.  $BF_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $ZnCl_2$ , und Lewis-Basen.  
25

Die Zusammensetzung des eingesetzten Synthesegases aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff kann in weiten Bereichen variieren. Das molare Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff beträgt in der Regel etwa 5:95 bis 95:5, bevorzugt etwa 40:60 bis 60:40. Die Temperatur bei der Hydroformylierung liegt im Allgemeinen in einem  
30 Bereich von etwa 20 bis 200 °C, bevorzugt etwa 50 bis 190 °C. Die Reaktion wird in der Regel bei dem Partialdruck des Reaktionsgases bei der gewählten Reaktionstemperatur durchgeführt. Im Allgemeinen liegt der Druck in einem Bereich von etwa 1 bis 700 bar, bevorzugt 1 bis 300 bar.

35 Die Carbonylzahl der erhaltenen hydroformylierten Polyisobutene hängt vom zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n$  ab.

Vorzugsweise wird der überwiegende Teil der in dem eingesetzten mittelmolekularen, reaktiven Polyisobuten enthaltenen Doppelbindungen durch die Hydroformylierung in  
40 Aldehyde überführt. Durch Einsatz geeigneter Hydroformylierungskatalysatoren und/oder eines Überschusses an Wasserstoff im eingesetzten Synthesegas kann der überwiegende Teil der im Edukt enthaltenen, ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen auch direkt in Alkohole umgewandelt werden. Dies kann auch in einer zweistufigen

Funktionalisierung gemäß dem im Folgenden beschriebenen Reaktionsschritt B) erfolgen.

- 5 Die durch Hydroformylierung erhaltenen funktionalisierten Polyisobutene eignen sich vorteilhaft als Zwischenprodukte für die Weiterverarbeitung durch Funktionalisierung wenigstens eines Teils der in ihnen enthaltenen Aldehydfunktionen.

#### A) Oxocarbonsäuren

- 10 Zur weiteren Funktionalisierung kann man die in Schritt viii) erhaltenen hydroformylierten Polyisobutene mit einem Oxidationsmittel unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Carboxygruppen funktionalisierten Polyisobutens umsetzen.

- 15 Für die Oxidation von Aldehyden zu Carbonsäuren können allgemein eine große Anzahl verschiedener Oxidationsmittel und -verfahren verwendet werden, die z. B. in J. March, *Advanced Organic Chemistry*, Verlag John Wiley & Sons, 4. Auflage, S. 701ff. (1992) beschrieben sind. Dazu zählen z. B. die Oxidation mit Permanganat, Chromat, Luftsauerstoff, etc. Die Oxidation mit Luft kann sowohl katalytisch in Gegenwart von  
20 Metallsalzen als auch in Abwesenheit von Katalysatoren erfolgen. Als Metalle werden bevorzugt solche verwendet, die zu einem Wertigkeitswechsel befähigt sind, wie z. B. Cu, Fe, Co, Mn, etc. Die Reaktion gelingt in der Regel auch in Abwesenheit eines Katalysators. Bei der Luftoxidation kann der Umsatz leicht über die Reaktionsdauer gesteuert werden.

- 25 Nach einer weiteren Ausführungsform wird als Oxidationsmittel eine wässrige Wasserstoffperoxidlösung in Kombination mit einer Carbonsäure, wie z. B. Essigsäure, verwendet. Die Säurezahl der erhaltenen Polyisobutene mit Carboxylfunktion hängt vom zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n$  ab.

#### 30 B) Oxoalkohole

- Nach einer weiteren geeigneten Ausführungsform können die in Schritt viii) erhaltenen hydroformylierten Polyisobutene einer Umsetzung mit Wasserstoff in Gegenwart eines Hydrierkatalysators unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Alkoholgruppen funktionalisierten Polyisobutens unterzogen werden.  
35

- Geeignete Hydrierungskatalysatoren sind im allgemeinen Übergangsmetalle wie z. B. Cr, Mo, W, Fe, Rh, Co, Ni, Pd, Pt, Ru, etc., oder deren Mischungen, die zur Erhöhung der Aktivität und Stabilität auf Trägern, wie z. B. Aktivkohle, Aluminiumoxid, Kieselgur, etc., aufgebracht werden können. Zur Erhöhung der katalytischen Aktivität können Fe, Co, und bevorzugt Ni auch in Form der Raney-Katalysatoren als Metallschwamm mit  
40 einer sehr großen Oberfläche verwendet werden.

Die Hydrierung der Oxo-Aldehyde aus Stufe viii) erfolgt in Abhängigkeit von der Aktivität des Katalysators vorzugsweise bei erhöhten Temperaturen und erhöhtem Druck. Bevorzugt liegt die Reaktionstemperatur bei etwa 80 bis 150 °C und der Druck bei etwa 50 bis 350 bar.

5

Die Alkoholzahl der erhaltenen Polyisobutene mit Hydroxygruppen hängt vom zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n$  ab.

### C) Aminsynthese

10

Nach einer weiteren geeigneten Ausführungsform werden die in Schritt viii) erhaltenen hydroformylierten Polyisobutene zur weiteren Funktionalisierung einer Umsetzung mit Wasserstoff und Ammoniak oder einem primären oder sekundären Amin in Gegenwart eines Aminierungskatalysators unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Amingruppen funktionalisierten Polyisobutens unterzogen.

15

Geeignete Aminierungskatalysatoren sind die zuvor in Stufe B) beschriebenen Hydrierungskatalysatoren, bevorzugt Kupfer, Cobalt oder Nickel, die in Form der Raney-Metalle oder auf einem Träger eingesetzt werden können. Weiter eignen sich auch Platinkatalysatoren.

20

Bei der Aminierung mit Ammoniak werden aminierte Polyisobutene mit überwiegend primären Aminofunktionen erhalten. Zur Aminierung geeignete primäre und sekundäre Amine sind Verbindungen der allgemeinen Formeln  $R-NH_2$  und  $RR'NH$ , worin R und R' beispielsweise für  $C_1-C_{10}$ -Alkyl,  $C_6-C_{20}$ -Aryl,  $C_7-C_{20}$ -Arylalkyl,  $C_7-C_{20}$ -Alkylaryl oder Cycloalkyl stehen. Auch Diamine, wie N,N-Dimethylaminopropylamin und N,N'-Dimethylpropylen-1-3-diamin, sind geeignet.

25

Die Aminzahl der erhaltenen Polyisobutene mit Aminofunktion hängt vom zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n$  und von der Zahl der eingebauten Aminogruppen ab.

30

### ix) Copolymerisation mit olefinisch ungesättigten Dicarbonsäuren

Die Copolymerisation von ungesättigt terminierten Polyisobutenen mit ungesättigten Dicarbonsäuren, wie Maleinsäure oder Fumarsäure, oder geeigneten Derivaten davon, wie Maleinsäureanhydrid, Maleinsäureester oder Fumarsäureester, ist in der EP-A-0644208 beschrieben, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird. Die erhaltenen Copolymere können anschließend weiter derivatisiert werden, beispielsweise durch Veresterung oder Umesterung an den Carboxylgruppen des eingesetzten Dicarbonsäurebausteins oder durch deren Umsetzung mit Mono- Di- oder Polyaminen zu den entsprechenden Ammoniumsalzen oder Amiden, und bei Verwendung von Maleinsäure oder deren Derivaten als Comonomer auch zu Imiden, Diimiden oder Polyimiden.

35

40

## x) Nucleophile Substitution durch Amine

Insbesondere Allylhalogenid-terminierte Polyisobutene, die durch Umsetzung der lebenden Kettenenden mit einem konjugierten Dien und anschließende hydrolytische Aufarbeitung erhältlich sind, lassen sich durch Umsetzung mit Ammoniak, primären oder sekundären Aminen unter solchen Reaktionsbedingungen, die für eine nucleophile Substitution an einem allylischen Zentrum geeignet sind, in die entsprechenden Amin-terminierten Polymere überführen. Geeignete Reaktionsbedingungen sind beispielsweise in Jerry March, *Advanced Organic Chemistry*, 3. Auflage, 1985, John Wiley & Sons, Seite 364ff beschrieben.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen bifunktionellen Polyisobutene dienen als Makromonomere für weitere Polymerisationen, Polykondensationen, Netzwerkbildung oder Kopplung. Außerdem sind sie als Vorstufen für die oben beschriebenen Funktionalisierungsreaktionen i) bis x) geeignet.

Bevorzugte Funktionalisierungsprodukte sind Polyisobutene mit Hydroxygruppen, insbesondere mit 2 oder 4 Hydroxygruppen, mit Amingruppen, insbesondere mit 2 Amingruppen, mit Thiolgruppen, insbesondere mit 4 oder 6 SH-Gruppen, mit Alkoxysilangruppen, insbesondere mit 2 Alkoxysilangruppen, mit Bernsteinsäuregruppen, insbesondere mit 2 Bernsteinsäureanhydrid- oder mit 2 Bernsteinsäureimidgruppen, und mit Phenolgruppen, insbesondere mit 2 Phenolgruppen.

Typischerweise finden die bifunktionellen Polyisobutene und ihre Funktionalisierungsprodukte in Kleb- und Dichtstoffen, in Elastomeren, z. B. in Reifenmaterialien, oder als Additive im Mineralölbereich, z. B. in Kraft- und Schmierstoffen, Anwendung.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen.

## 30 Beispiele

## 1. Herstellung von bifunktionellen Isobuten-Polymeren

## 35 1.1 Herstellung von bifunktionellen Isobuten-Polymeren unter Verwendung von Methylenchlorid als halogeniertes Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel

Als Apparatur wurden zwei 1l Vierhalskolben A und B verwendet, die über eine schließbare Verbindung miteinander verbunden waren. Beide Kolben A (Kondensationskolben) und B (Reaktionskolben) waren mit einem Magnetrührer, einem Thermometer, einem Septum, einem Tropftrichter mit Druckausgleich und einem aufgesetztem Trockeneiskühler mit Trockenrohr sowie einem Heiz- und Kühlbad ausgestattet. Kolben B war außerdem mit einem React-IR (IR-Messgerät zur Reaktionskontrolle) der Fa. Mettler Toledo ausgestattet. Im Kondensationskolben A wurden Phenanthrolin, Methylenchlorid und gegebenenfalls Hexan vorgelegt. Isobuten wurde in den Tropftrichter

- kondensiert und in den Kolben A entleert. Anschließend wurde das Gemisch über das Septum mit einer 1,6 M n-Butyllithium-Lösung in Hexan titriert, bis es 5 Minuten zur bleibenden Braunfärbung kam. Dann wurde der Absperrhahn zu Kolben B geöffnet und der Inhalt des Kolbens A wurde unter Erwärmen in Kolben B, in den zuvor 1,3- oder 1,4-Dicumylchlorid vorgelegt worden war, überführt, wo es am Trockeneiskühler kondensierte. Die Lösung wurde mit 1,1 g Phenyltriethoxysilan versetzt und dann auf – 76 °C gekühlt. Anschließend wurde Titantetrachlorid zugegeben und der Isobutenumsatz wurde mittels React-IR verfolgt. Beim vorausberechneten Extinktionsrückgang bei 890 cm<sup>-1</sup> wurde die Polymerisation durch Zugabe von 10 ml Ethanol abgebrochen.
- 5
- 10 Nachdem überschüssiges Isobuten über Nacht abgedampft war, wurde das Gemisch mit je 150 ml Wasser und Heptan versetzt, kräftig gemischt und in einen Scheidetrichter überführt. Die wässrige Phase wurde verworfen; die organische Phase wurde 2 Mal mit jeweils 150 ml Wasser gewaschen und dann über Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel bei Raumtemperatur unter verringertem Druck entfernt. Die Reaktionsbedingungen und die Eigenschaften der jeweils erhaltenen Polymere sind in den nachfolgenden Tabellen dargestellt.
- 15

- In den Beispielen 1 bis 8 wurde 1,4-Dicumylchlorid als Initiator verwendet, während in den Beispielen 9 bis 16 1,3-Dicumylchlorid zum Einsatz kam. In den Beispielen 1 bis 5 und 9 bis 14 wurde die Polymerisation so abgebrochen, dass Polymere mit einem M<sub>n</sub> von etwa 2000 erhalten wurden, während in den Beispielen 6 bis 8 sowie 15 und 16 Polymere mit einem M<sub>n</sub> von etwa 500 angestrebt wurden.
- 20

Tabelle 1: Verwendung von 1,4-Dicumylchlorid (1,4-DCC) als Initiator

25

Bsp.	IB [ml]	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> [ml]	Hexan [ml]	DCC [g]	TiCl <sub>4</sub> [ml]	Umsatz [%]	M <sub>n</sub>	PDI	Indan [%]
1 (Vgl.)	120	230	230	10,5	1,8	>99	1996	1,27	22,6
2 (Vgl.)	120	200	200	10,5	1,8	>99	1906	1,18	14,5
3 (Vgl.)	120	180	220	10,5	3,2	>99	1909	1,20	9,2
4 (Vgl.)	120	150	250	10,5	3,4	>99	1898	1,16	4,9
5	500	100	0	10,5	3,8	27,0	1966	1,25	ca. 0,1
6 (Vgl.)	120	230	230	60	0,8	>99	512	1,38	63,3
7 (Vgl.)	120	150	250	10,5	3,4	16,9	506	1,31	4,9
8	500	100	0	21	3,8	8,15	496	1,25	ca. 0,1

Tabelle 2: Verwendung von 1,3-Dicumylchlorid (1,3-DCC) als Initiator

Bsp.	IB [ml]	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> [ml]	Hexan [ml]	DCC [g]	TiCl <sub>4</sub> [ml]	Umsatz [%]	M <sub>n</sub>	PDI	Indan [%]
9 (Vgl.)	120	180	220	10,5	3,2	>99	1885	1,31	64,9
10 (Vgl.)	200	100	200	18,0	3,3	>99	2087	1,29	37,0
11	420	80	0	18,0	3,3	47,6	2033	1,36	16,3

## 35

Bsp.	IB [ml]	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> [ml]	Hexan [ml]	DCC [g]	TiCl <sub>4</sub> [ml]	Umsatz [%]	M <sub>n</sub>	PDI	Indan [%]
12	420	80	0	9,0	3,3	23,8	2012	1,41	9,0
13	410	90	0	5,0	3,3	13,2	1983	1,50	5,0
14*	420	80	0	5,0	3,3	13,2	1972	1,25	4,8
15 (Vgl.)	105	135	350	42,0	3,5	>99	569	1,82	90
16*	420	80	0	5,0	3,3	13,2	538	1,48	4,9

IB = Isobuten

DCC = Dicumylchlorid

PDI = Polydispersitätsindex M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>

- 5 Indan [%]: Anteil des monofunktionellen Polyisobutens (aufgrund von Indanbildung) an der Gesamtpolymerausbeute

\* Polymerisation unter Zusatz von 8 g (25 mmol) Tetrabutylammoniumbromid in Kolben B

- 10 1.2 Herstellung von bifunktionellen Isobuten-Polymeren unter Verwendung von 1-Chlorbutan als halogeniertes Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel

Die Durchführung erfolgte analog zu Beispiel 1.1, wobei man jedoch anstelle von Me-

thylenchlorid 1-Chlorbutan einsetzte. In Beispiel 17 wurde Phenyltriethoxysilan in einer

- 15 Menge von 0,7 g eingesetzt, in Beispiel 18 in einer Menge von 1,4 g. Als Initiator wurde 1,3-Dicumylchlorid verwendet.

Tabelle 3: Verwendung von 1-Chlorbutan als halogeniertes Lösungsmittel und 1,3-Dicumylchlorid (1,3-DCC) als Initiator

20

Bsp.	IB [ml]	1-ClBu [ml]	Hexan [ml]	DCC [g]	TiCl <sub>4</sub> [ml]	Umsatz [%]	M <sub>n</sub>	PDI	Indan [%]
17	280	220	4,5	10,9	0,8	26	1167	1,57	2,5
18	560	440	9	43,6	2	42,7	984	1,50	2,5

IB = Isobuten

1-ClBu = 1-Chlorbutan

DCC = Dicumylchlorid

- 25 PDI = Polydispersitätsindex M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>

Indan [%]: Anteil des monofunktionellen Polyisobutens (aufgrund von Indanbildung) an der Gesamtpolymerausbeute

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Isobuten-Polymeren mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 270 bis 5000, bei dem man Isobuten oder ein Isobutenhaltiges Monomergemisch in Gegenwart eines Initiators, der ausgewählt ist unter 1,3-Bis(2-chlor-2-propyl)benzol und 1,4-Bis(2-chlor-2-propyl)benzol, und einer Lewis-Säure in einem Lösungsmittel polymerisiert, dadurch gekennzeichnet, dass
  - a) das Lösungsmittel halogenierte Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel in einer solchen Menge enthält, dass das Reaktionsgemisch bei Polymerisationsbeginn eine relative Dielektrizitätskonstante von höchstens 6,5 bei  $-76^{\circ}\text{C}$  aufweist; und
  - b) höchstens 80 Gew.-% des eingesetzten Isobutens polymerisiert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Anfangsgehalt an Isobuten, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reaktionsgemischs, wenigstens 50 Gew.-% beträgt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei das Lösungsmittel halogenierte Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel in einer solchen Menge enthält, dass das Reaktionsgemisch bei Polymerisationsbeginn eine relative Dielektrizitätskonstante von 4 bis 6 bei  $-76^{\circ}\text{C}$  aufweist.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei höchstens 50 Gew.-% des eingesetzten Isobutens polymerisiert werden.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Lewis-Säure unter Titan-tetrachlorid und Bor-trichlorid ausgewählt ist.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Lewis-Säure in einer Menge von 5 bis 200 mmol/l, bezogen auf das Volumen des Reaktionsgemischs, eingesetzt wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Initiator in einer Menge von 10 bis 300 mmol/l, bezogen auf das Volumen des Reaktionsgemischs, eingesetzt wird.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Polymerisation außerdem in Gegenwart eines Elektronendonors erfolgt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei der Elektronendonator ausgewählt ist unter nicht polymerisierbaren, aprotischen siliziumorganischen Verbindungen, die wenigstens einen über Sauerstoff gebundenen organischen Rest aufweisen.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Polymerisation außerdem in Gegenwart eines Alkylammoniumhalogenids erfolgt.
- 5 11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei das Alkylammoniumhalogenid in einer Menge von 5 bis 100 mmol/l, bezogen auf das Gesamtvolumen des Reaktionsgemischs, eingesetzt wird.
- 10 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Polymerisation durch Zusatz einer protischen Verbindung abgebrochen wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei das nach Abbruch der Polymerisation mit einer protischen Verbindung erhaltene Produkt anschließend thermisch oder mit einer Base behandelt wird.
- 15 14. Verfahren einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei das bei der Polymerisation von Isobuten oder des Isobuten-haltigen Monomergemischs gebildete Polyisobuten mit einer Trialkylallylsilanverbindung, einem konjugierten Dien oder 1,1-Diphenylethen zusammen mit einer Base umgesetzt wird.
- 20 15. Isobuten-Polymer, erhältlich gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14.
- 25 16. Funktionalisiertes Isobuten-Polymer, dadurch erhältlich, dass man ein Isobuten-Polymer gemäß Anspruch 15 einer der folgenden Funktionalisierungsreaktionen unterwirft:
- 30 i) Hydrosilylierung,  
ii) Hydrosulfurierung,  
iii) elektrophile Substitution an Aromaten,  
iv) Epoxidierung und ggf. Umsetzung mit Nucleophilen,  
v) Hydroborierung und ggf. oxidative Spaltung,  
vi) Umsetzung mit einem Enophil in einer En-Reaktion,  
vii) Addition von Halogenen oder Halogenwasserstoffen,  
35 viii) Hydroformylierung und gegebenenfalls Hydrierung oder reduktive Aminierung des erhaltenen Produkts,  
ix) Copolymerisation mit einer olefinisch ungesättigten Dicarbonsäure oder einem Derivat davon, oder  
x) Aminierung durch nucleophile Substitution.
- 40 17. Funktionalisiertes Isobuten-Polymer nach Anspruch 16, wobei das Isobuten-Polymer wenigstens 2 Hydroxygruppen, wenigstens 2 Aminogruppen, wenigstens 2 Thiolgruppen, wenigstens 2 Alkoxysilangruppen, wenigstens 2 Bernstein-

**38**

säureanhydridgruppen, wenigstens 2 Bernsteinsäureimidgruppen oder wenigstens 2 Phenolgruppen enthält.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2006/000451
---

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> C08F10/10      C08F2/06      C08F8/00				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	WO 03/074577 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; LANG, GABRIELE; LANGE, ARNO; RATH, HANS, PETE) 12 September 2003 (2003-09-12) page 10, line 35 - page 17, line 34; claims; examples -----	15-17		
A	EP 0 264 214 A (DOW CORNING CORPORATION) 20 April 1988 (1988-04-20) cited in the application claims; examples -----	1-17		
A	DE 196 10 350 A1 (BASF AG, 67063 LUDWIGSHAFEN, DE) 18 September 1997 (1997-09-18) cited in the application page 5, line 10 - page 9, line 45; claims; examples -----	1-17		
-/--				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.</td> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.			
* Special categories of cited documents :				
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report			
14 March 2006	21/03/2006			
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Kaumann, E			

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2006/000451

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 206 756 A (THE UNIVERSITY OF AKRON) 30 December 1986 (1986-12-30) cited in the application claims; examples -----	1-17
A	EP 0 713 883 A (KANEKAFUCHI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 29 May 1996 (1996-05-29) page 6, line 39 - page 8, line 45 page 11, line 34 - line 37 claims; examples; tables -----	1-17
A	WO 01/25293 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; LANGE, ARNO; RATH, HANS, PETER; POSSELT, DIET) 12 April 2001 (2001-04-12) cited in the application claims -----	15-17
A	EP 0 722 957 A (KANEKAFUCHI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 24 July 1996 (1996-07-24) cited in the application claims; tables -----	1-17
A	WO 02/48215 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; LANGE, ARNO; RATH, HANS, PETER) 20 June 2002 (2002-06-20) claims; examples; tables -----	1-17
A	WO 02/079283 A (TEXAS PETROCHEMICALS LP) 10 October 2002 (2002-10-10) claims -----	1-17
A	WO 02/096964 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; HUEFFER, STEPHAN; RATH, HANS, PETER; LANG, GA) 5 December 2002 (2002-12-05) cited in the application the whole document -----	1-17

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/000451

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03074577	A	12-09-2003	AU 2003218671	A1 16-09-2003
			CN 1646581	A 27-07-2005
			EP 1483303	A1 08-12-2004
			JP 2005519155	T 30-06-2005
			US 2005107551	A1 19-05-2005
EP 0264214	A	20-04-1988	CA 1296135	C 18-02-1992
			DE 3786319	D1 29-07-1993
			DE 3786319	T2 09-12-1993
			JP 2023811	C 26-02-1996
			JP 7053768	B 07-06-1995
			JP 63105005	A 10-05-1988
			US 4758631	A 19-07-1988
DE 19610350	A1	18-09-1997	WO 9734938	A1 25-09-1997
EP 0206756	A	30-12-1986	AT 118510	T 15-03-1995
			CA 1338541	C 20-08-1996
			DE 3650231	D1 23-03-1995
			DE 3650231	T2 24-08-1995
			JP 2048011	C 25-04-1996
			JP 7068293	B 26-07-1995
			JP 62048704	A 03-03-1987
EP 0713883	A	29-05-1996	DE 69513623	D1 05-01-2000
			DE 69513623	T2 13-07-2000
			WO 9533774	A1 14-12-1995
			JP 3500152	B2 23-02-2004
WO 0125293	A	12-04-2001	AT 259835	T 15-03-2004
			AU 779884	B2 17-02-2005
			AU 7914500	A 10-05-2001
			BR 0014493	A 04-06-2002
			CA 2386279	A1 12-04-2001
			CZ 20021187	A3 14-08-2002
			DE 19948114	A1 12-04-2001
			EE 200200183	A 16-06-2003
			EP 1233990	A1 28-08-2002
			HR 20020394	A2 30-04-2004
			HU 0203059	A2 28-12-2002
			JP 2003511491	T 25-03-2003
			NO 20021624	A 28-05-2002
			NZ 517987	A 30-04-2004
			PL 357408	A1 26-07-2004
			SK 4292002	A3 03-12-2002
			TR 200200916	T2 23-09-2002
			ZA 200203510	A 05-05-2003
EP 0722957	A	24-07-1996	JP 8253531	A 01-10-1996
			US 5777037	A 07-07-1998
WO 0248215	A	20-06-2002	AT 315590	T 15-02-2006
			DE 10061727	A1 13-06-2002
			EP 1343829	A2 17-09-2003
			JP 2004525197	T 19-08-2004
			US 2004015029	A1 22-01-2004
WO 02079283	A	10-10-2002	CA 2438068	A1 10-10-2002

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/000451

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 02079283      A		CN      1498230 A	19-05-2004
		EP      1381637 A1	21-01-2004
		JP      2005507435 T	17-03-2005
		MX      PA03007868 A	04-12-2003
		TW      589327 B	01-06-2004
WO 02096964      A	05-12-2002	CA      2448143 A1	05-12-2002
		DE      10125583 A1	28-11-2002
		EP      1395620 A2	10-03-2004
		JP      2004526855 T	02-09-2004
		US      2004171772 A1	02-09-2004

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2006/000451

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> C08F10/10      C08F2/06      C08F8/00				
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC				
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>				
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08F				
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen				
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data				
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>				
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.		
X	WO 03/074577 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; LANG, GABRIELE; LANGE, ARNO; RATH, HANS, PETE) 12. September 2003 (2003-09-12) Seite 10, Zeile 35 - Seite 17, Zeile 34; Ansprüche; Beispiele -----	15-17		
A	EP 0 264 214 A (DOW CORNING CORPORATION) 20. April 1988 (1988-04-20) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele -----	1-17		
A	DE 196 10 350 A1 (BASF AG, 67063 LUDWIGSHAFEN, DE) 18. September 1997 (1997-09-18) in der Anmeldung erwähnt Seite 5, Zeile 10 - Seite 9, Zeile 45; Ansprüche; Beispiele -----	1-17		
-/--				
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;">                     * 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                 </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;">                     *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                      *&amp;* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist                 </td> </tr> </table>			* 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
* 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 <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">14. März 2006</p>		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">21/03/2006</p>		
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 <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Kaumann, E</p>		

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/000451

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 206 756 A (THE UNIVERSITY OF AKRON) 30. Dezember 1986 (1986-12-30) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele -----	1-17
A	EP 0 713 883 A (KANEGAFUCHI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 29. Mai 1996 (1996-05-29) Seite 6, Zeile 39 - Seite 8, Zeile 45 Seite 11, Zeile 34 - Zeile 37 Ansprüche; Beispiele; Tabellen -----	1-17
A	WO 01/25293 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; LANGE, ARNO; RATH, HANS, PETER; POSSELT, DIET) 12. April 2001 (2001-04-12) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche -----	15-17
A	EP 0 722 957 A (KANEGAFUCHI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 24. Juli 1996 (1996-07-24) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Tabellen -----	1-17
A	WO 02/48215 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; LANGE, ARNO; RATH, HANS, PETER) 20. Juni 2002 (2002-06-20) Ansprüche; Beispiele; Tabellen -----	1-17
A	WO 02/079283 A (TEXAS PETROCHEMICALS LP) 10. Oktober 2002 (2002-10-10) Ansprüche -----	1-17
A	WO 02/096964 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; HUEFFER, STEPHAN; RATH, HANS, PETER; LANG, GA) 5. Dezember 2002 (2002-12-05) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-17

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/000451

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 03074577	A	12-09-2003	AU 2003218671 A1	16-09-2003
			CN 1646581 A	27-07-2005
			EP 1483303 A1	08-12-2004
			JP 2005519155 T	30-06-2005
			US 2005107551 A1	19-05-2005
EP 0264214	A	20-04-1988	CA 1296135 C	18-02-1992
			DE 3786319 D1	29-07-1993
			DE 3786319 T2	09-12-1993
			JP 2023811 C	26-02-1996
			JP 7053768 B	07-06-1995
			JP 63105005 A	10-05-1988
			US 4758631 A	19-07-1988
DE 19610350	A1	18-09-1997	WO 9734938 A1	25-09-1997
EP 0206756	A	30-12-1986	AT 118510 T	15-03-1995
			CA 1338541 C	20-08-1996
			DE 3650231 D1	23-03-1995
			DE 3650231 T2	24-08-1995
			JP 2048011 C	25-04-1996
			JP 7068293 B	26-07-1995
EP 0713883	A	29-05-1996	JP 62048704 A	03-03-1987
			DE 69513623 D1	05-01-2000
			DE 69513623 T2	13-07-2000
			WO 9533774 A1	14-12-1995
WO 0125293	A	12-04-2001	JP 3500152 B2	23-02-2004
			AT 259835 T	15-03-2004
			AU 779884 B2	17-02-2005
			AU 7914500 A	10-05-2001
			BR 0014493 A	04-06-2002
			CA 2386279 A1	12-04-2001
			CZ 20021187 A3	14-08-2002
			DE 19948114 A1	12-04-2001
			EE 200200183 A	16-06-2003
			EP 1233990 A1	28-08-2002
			HR 20020394 A2	30-04-2004
			HU 0203059 A2	28-12-2002
			JP 2003511491 T	25-03-2003
			NO 20021624 A	28-05-2002
NZ 517987 A	30-04-2004			
PL 357408 A1	26-07-2004			
SK 4292002 A3	03-12-2002			
TR 200200916 T2	23-09-2002			
ZA 200203510 A	05-05-2003			
EP 0722957	A	24-07-1996	JP 8253531 A	01-10-1996
			US 5777037 A	07-07-1998
WO 0248215	A	20-06-2002	AT 315590 T	15-02-2006
			DE 10061727 A1	13-06-2002
			EP 1343829 A2	17-09-2003
			JP 2004525197 T	19-08-2004
			US 2004015029 A1	22-01-2004
WO 02079283	A	10-10-2002	CA 2438068 A1	10-10-2002

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/000451

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 02079283      A		CN      1498230 A	19-05-2004
		EP      1381637 A1	21-01-2004
		JP      2005507435 T	17-03-2005
		MX      PA03007868 A	04-12-2003
		TW      589327 B	01-06-2004
<hr/>			
WO 02096964      A	05-12-2002	CA      2448143 A1	05-12-2002
		DE      10125583 A1	28-11-2002
		EP      1395620 A2	10-03-2004
		JP      2004526855 T	02-09-2004
		US      2004171772 A1	02-09-2004
<hr/>			