

(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
24. Januar 2002 (24.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/06359 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08F 10/10**, 6/02, 4/14
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/08109
- (22) Internationales Anmeldedatum:
13. Juli 2001 (13.07.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
100 35 298.7 18. Juli 2000 (18.07.2000) 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): **WETTLING, Thomas** [DE/BE]; Maria-Theresialei 60, B-2180 Ekeren (BE). **BORCHERS, Dirk** [DE/BE]; Dahlialaan 6, B-2950 Kapellen (BE). **VERRELST, Wim** [BE/BE]; Jozef de Veusterstraat 98, B-2650 Edegem (BE). **RATH, Hans, Peter** [DE/DE]; Friedhofstr. 7, 67269 Grünstadt (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

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 PRODUCING POLYISOBUTYLENES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYISOBUTENEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing polyisobutylenes cationic polymerisation of isobutene or hydrocarbon stream containing isobutene in the liquid phase in the presence of boron trifluoride as a catalyst. The catalytic effectiveness of the boron trifluoride is increased, partially or completely, at a desired point in time by a solid deactivator. The invention is characterised in that the solid deactivator contains primary, secondary, tertiary and or quarternary nitrogen atoms which bind boron trifluoride, and in that said deactivator is insoluble in the reaction mixture.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Polyisobutenen durch kationische Polymerisation von Isobuten oder isobutenhaltigen Kohlenwasserstoffströmen in der flüssigen Phase in Gegenwart von Bortrifluorid als Katalysator, wobei man die katalytische Wirksamkeit des Bortrifluorids zu einem gewünschten Zeitpunkt mittels eines festen Desaktivators teilweise oder vollständig aufhebt, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass der feste Desaktivator Bortrifluorid bindende primäre, sekundäre, tertiäre und oder quarternäre Stickstoffatome aufweist und im Reaktionsgemisch unlöslich ist.



WO 02/06359 A1

Verfahren zur Herstellung von Polyisobutenen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyisobutenen durch kationische Polymerisation von Isobuten oder isobutenhaltigen Kohlenwasserstoffströmen in der flüssigen Phase in Gegenwart von Bortrifluorid als Katalysator, wobei man
10 die katalytische Wirksamkeit des Bortrifluorids zu einem gewünschten Zeitpunkt mittels eines festen Desaktivators aufhebt.

Hochmolekulare Polyisobutene mit Molekulargewichten bis zu mehreren 100 000 Dalton sind seit langem bekannt, und ihre Herstellung
15 wird beispielsweise in H. Güterbock: Polyisobutylene und Mischpolymerisate, S. 77 bis 104, Springer Verlag, Berlin 1959, beschrieben. Von diesen herkömmlichen Polyisobutenen sind die sogenannten hochreaktiven Polyisobutene zu unterscheiden, welche in der Regel mittlere Molekulargewichte von 500 bis 50000 Dalton und
20 einen hohen Gehalt an endständigen Doppelbindungen, sogenannten Vinylidengruppierungen, von vorzugsweise deutlich über 60 mol-% haben.

Solche hochreaktive Polyisobutene werden als Zwischenprodukte für
25 die Herstellung von Additiven für Schmier- und Kraftstoffe verwendet, wie sie beispielsweise in der DE-A 27 02 604 beschrieben sind. Zur Herstellung dieser Additive werden zunächst durch Reaktion der endständigen Doppelbindungen des Polyisobutens mit Maleinsäureanhydrid Polyisobuten-Maleinsäureanhydrid-Addukte,
30 insbesondere Polyisobutenyl-Bernsteinsäureanhydride erzeugt, welche anschließend mit bestimmten Aminen zum fertigen Additiv umgesetzt werden. Der Anteil an endständigen Vinylidengruppierungen im Molekül ist eines der wichtigsten Qualitätskriterien für diesen Polyisobutentypus, da bei der Adduktbildung mit Maleinsäure-
35 anhydrid hauptsächlich die endständigen Vinylidengruppierungen reagieren, wohingegen die weiter im Inneren der Makromoleküle liegenden Doppelbindungen je nach ihrer Lage im Makromolekül ohne die Zugabe von Halogenen zu keinem oder zu einem deutlich geringeren Umsatz führen.

40

Wie man sich das Zustandekommen der endständigen Vinylidengruppierungen und die Isomerisierung der endständigen Doppelbindungen in den Isobutenmakromolekülen zu internen Doppelbindungen vorzustellen hat, kann etwa dem Artikel von Puskas et al., J. Polymer
45 Sci.: Symposium No. 56, 191 (1976) oder der EP-A 628 575 entnommen werden. Die dabei ablaufenden Protonierungen, Deprotonierungen und Umlagerungen sind Gleichgewichtsreaktionen, bei denen die

2

Ausbildung höher alkylsubstituierter Kationen thermodynamisch begünstigt ist. Die genannten Reaktionen werden in der Regel durch Säurespuren, insbesondere durch den üblicherweise Lewis-sauren Katalysator der Polymerisation selbst gefördert.

5

Ein weiteres Qualitätskriterium für Polyisobutene mit dem genannten Verwendungszweck ist deren mittleres Molekulargewicht (M_N).

10 Auch die Molekulargewichtsverteilung (Dispersität, D) der Polyisobutenmakromoleküle ist für den genannten Zweck ein Qualitätskriterium, denn je breiter sie ist, d.h., je größer die Streuung der Molekulargewichte der Polyisobutenmakromoleküle ist, umso weniger sind die Produkte häufig für den obengenannten Zweck geeignet.

15

Der Fachmann kennt bereits eine Reihe von Verfahren zur Herstellung von reaktiven Polyisobutenen aus Isobuten mit mittleren Molekulargewichten und Dispersitäten, die den genannten Anforderungen genügen und bei denen man Bortrifluorid als Katalysator ver-

20 wendet.

Bortrifluorid setzt man dabei überwiegend in Form von Donor-Komplexen, insbesondere mit Wasser, Alkoholen, Phenolen, Carbonsäuren, Carbonsäureanhydriden, Fluorwasserstoff, Ethern oder

25 Gemischen dieser Verbindungen ein. Bortrifluorid ist dabei als solches oder in Form der genannten Komplexe ein selbst bei tiefen Temperaturen ausgesprochen wirksamer Katalysator (vgl. z.B. DE-A 27 02 604, EP-A 145 235 oder EP-A 322 241).

30 Will man daher die durch Bortrifluorid katalysierte Umsetzung des Isobutens abbrechen, nachdem sich ein definierter Umsatz und/oder eine definierte Selektivität hinsichtlich der polymeren Produkte eingestellt hat, so muss man das Bortrifluorid in der Regel schnell und vollständig deaktivieren. Diese Desaktivierung be-

35 steht zumeist darin, dass man das Bortrifluorid mit flüssigen oder mit im Reaktionsmedium löslichen Stoffen zersetzt oder derart in andere Donorkomplexe überführt, dass es dem Reaktionsgeschehen praktisch vollständig entzogen ist.

40 Für eine solche komplexierende Desaktivierung des Bortrifluorids mit organisch-chemischen Desaktivatoren in flüssiger Phase kommen im Stand der Technik beispielsweise Alkohole und Acetonitril zum Einsatz (vgl. z.B. DE-A 43 06 384, EP-A 145 235).

45 Gemeinsam ist den bekannten Methoden zur Desaktivierung des Bortrifluorid, dass sie die Beseitigung oder Aufarbeitung großer Mengen an Flüssigkeiten erforderlich machen, die mit Bortrifluo-

3

rid, seinen Abbauprodukten und/oder organischen Verbindungen befrachtet sind. Bei der Verwendung von Alkoholen für die Desaktivierung kann es zudem durch Reaktion mit dem Bortrifluorid zur Bildung von korrosivem Flourwasserstoff kommen, was die Verwendung von hochwertigen und kostspieligen Materialien bei der Auslegung der verwendeten Apparaturen erforderlich macht.

Angesichts dieser Sachlage wurden bereits Problemlösungen mit festen Desaktivatoren für das Bortrifluorid entwickelt.

10

Die US-A 4,384,162 schlägt hierzu vor, der Reaktionslösung das Bortrifluorid mittels festem Polyvinylalkohol zu entziehen. Das Verfahren hat jedoch den Nachteil, dass es den Anforderungen für die Polymerisation von Isobuten nicht genügt, weil das Bortrifluorid trotz der Adsorption auf dem Polyvinylalkohol seine Aktivität teilweise beibehält und infolge dessen unerwünschte im Nachhinein noch Oligomere gebildet werden können.

Aus der US-A 4,433,197 ist bekannt, zu dem gleichen Zweck Silicagel einzusetzen. Jedoch ist auch diese Desaktivierung nicht hinreichend vollständig. Die US-A 4,213,001 lehrt sogar die Verwendung von Bortrifluorid/Silicagel als Katalysator für die Oligomerisierung von 1-Olefinen, was anzeigt, dass das Bortrifluorid auch noch nach der Adsorption katalytisch aktiv ist.

25

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren für die Herstellung von hochreaktivem Polyisobuten aus Isobuten in Gegenwart von Bortrifluorid als Katalysator bereitzustellen, das sich eines festen Desaktivators für das Bortrifluorid bedient, welcher das Bortrifluorid wirksamer als die bekannten derartigen Desaktivatoren dem Reaktionsgeschehen entzieht.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Polyisobutenen durch kationische Polymerisation von Isobuten oder isobutenhaltigen Kohlenwasserstoffströmen in der flüssigen Phase in Gegenwart von Bortrifluorid als Katalysator, wobei man die katalytische Wirksamkeit des Bortrifluorids zu einem gewünschten Zeitpunkt mittels eines festen Desaktivators teilweise oder vollständig aufhebt, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass der feste Desaktivator Bortrifluorid bindende primäre, sekundäre, tertiäre und/oder quarternäre Stickstoffatome aufweist und im Reaktionsgemisch unlöslich ist.

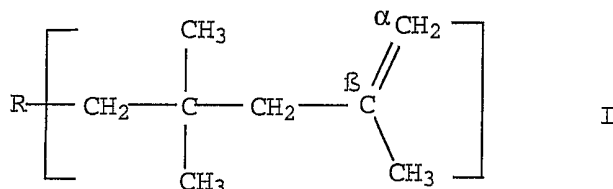
45

4

Unter endständigen Vinylidengruppierungen oder endständigen Doppelbindungen werden hierin solche Doppelbindungen verstanden, deren Lage im Polyisobutenmakromolekül durch die allgemeine Formel I

5

10



- beschrieben wird, in welcher R für den übrigen Teil des Polyisobutylene makromoleküls steht. Die Art und der Anteil der vorhandenen Doppelbindungen kann mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestimmt werden, wobei die beiden in der Formel I mit α und β markierten Kohlenstoffatome der endständigen Doppelbindung im ^{13}C -NMR-Spektrum durch ihre Signale bei der chemischen Verschiebung von 114,4 bzw. 143,6 relativ zu Tetramethylsilan identifizierbar sind. Der Anteil der endständigen Doppelbindungen bezüglich anderer Arten von Doppelbindungen wird ermittelt, indem man die Peakflächen der einzelnen Olefinsignale jeweils ins Verhältnis setzt zum Gesamtflächenintegral der Olefinsignale.
- 25 Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen hochreaktiven Polyisobutene weisen im Allgemeinen deutlich über 60, vorzugsweise von 75 bis 100 und vor allem von 80 bis 95 mol-% Vinylidengruppierungen auf.
- 30 Als mittleres Molekulargewicht wird hierin das Zahlenmittel M_N des Molekulargewichts bezeichnet, das beispielsweise mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie, durch Ozonolyse oder mittels Dampfdruckosmometrie bestimmt werden kann.
- 35 Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen hochreaktiven Isobutene weisen im Allgemeinen mittlere Molekulargewichte von 300 bis 50000, vorzugsweise von 500 bis 30000 und insbesondere von 500 bis 25000 Dalton auf.
- 40 Zur Herstellung hochreaktiver Polyisobutene aus Isobuten in Gegenwart von Bortrifluorid wird normalerweise entweder die benötigte Menge an vorgebildeter Bortrifluorid-Komplex-Lösung oder -Suspension im Isobuten verteilt oder es wird alternativ der Katalysator in situ erzeugt, indem man gasförmiges Bortrifluorid in
- 45 eine Mischung aus Isobuten und dem Komplexbildner für das Bortrifluorid einleitet. Das katalytisch aktive System aus Bortrifluo-

5

rid und dem Komplexbildner, das auf einem der genannten Wege entsteht, wird im Folgenden als "Katalysatorsystem" bezeichnet.

Im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens eignen sich als Komplexbildner für das Bortrifluorid Alkohole wie Isopropanol und vorzugsweise Methanol (vgl. die EP-A 628 575) sowie tertiäre Ether.

Üblicherweise wird das Katalysatorsystem in Mengen von 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Isobutens verwendet. Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit ist dabei in der Regel von der eingesetzten Menge des Katalysatorsystems abhängig, vor allem aber vom Molverhältnis des eingesetzten Katalysatorsystems.

Als Isobuten-haltiges Ausgangsmaterial (im Folgenden "Isobuten-Feedstock" genannt) können in dem der Desaktivierung des Bortrifluorids vorangehenden Syntheseschritt reines Isobuten aber auch Gemische von Isobuten mit anderen Kohlenwasserstoffen eingesetzt werden, wobei der Isobutengehalt derartiger Gemische zweckmäßigerweise nicht unter 5 Gew.-% betragen sollte. Vorzugsweise werden Kohlenwasserstoffgemische mit hohem Isobutengehalt und einem möglichst geringen Butadiengehalt verwendet, beispielsweise (i) Raffinat I, (ii) ein teilhydrierter C₄-Strom aus einem Steamcracker, (iii) ein C₄-Strom aus einer Isobutan-Dehydrierung oder (iv) ein C₄-Strom aus einer Raffinerie, beispielsweise einer FCC-Anlage.

Der Isobuten-Feedstock kann in Gegenwart des Katalysatorsystems in einem oder mehreren inerten Lösungsmitteln zum Polyisobuten umgesetzt werden. Geeignete Lösungsmittel, einzeln oder in Gemischen untereinander, sind gesättigte Kohlenwasserstoffe, beispielsweise n-Butan, n-Pentan, Cyclopentan, Methylcyclopentan, n-Hexan, Isooctan oder Methylcyclohexan, ungesättigte, unter den Reaktionsbedingungen unreaktive Kohlenwasserstoffe wie 1-Buten, cis-2-Buten oder trans-2-Buten, einzeln oder im Gemisch, wie es etwa in Raffinat II vorliegt, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform und sonstige Kohlenstoffhalogenverbindungen mit geeigneten Schmelz- und Siedepunkten.

Der Isobuten-Feedstock kann geringe Mengen an Verunreinigungen wie Wasser, Carbonsäuren oder Mineralsäuren enthalten, ohne dass es zu kritischen Ausbeute- oder Selektivitätsrückgängen bei der Polymerisation kommt. Es ist aber zweckdienlich, eine Anreicherung dieser Verunreinigungen im Reaktor zu vermeiden, indem man solche Schadstoffe beispielsweise mittels Adsorption an feste

6

Adsorbentien wie Aktivkohle, Molekularsiebe oder Ionenaustauscher aus dem Isobuten-Feedstock entfernt.

Die Polymerisation des Isobutens kann diskontinuierlich, halb-
5 kontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Dazu kann
in an sich bekannten Reaktoren wie Rohrreaktoren, Rohrbündel-
reaktoren oder Rührkesseln gearbeitet werden. Bevorzugt wird das
Herstellverfahren in einem Schlaufenreaktor, also einem Rohr-
oder Rohrbündelreaktor mit stetigem Umlauf des Reaktionsguts,
10 durchgeführt, wobei in der Regel das Volumenverhältnis von Zulauf
zu Umlauf zwischen 1 : 1 und 1 : 1000, vorzugsweise zwischen 1 :
50 und 1 : 200 variieren kann. Es versteht sich von selbst, dass
die Zulaufmenge der Menge des Reaktionsaustrages entspricht, so-
bald die Polymerisationsreaktion einen Gleichgewichtszustand er-
15 reicht hat.

Es ist zweckmäßig, sowohl beim Einleiten von vorgeformten Kataly-
sator-komplexen in den Reaktor als auch bei deren in situ-Darstel-
lung im Reaktor für eine gute Durchmischung aller Reaktionspart-
20 ner zu sorgen, denn hohe lokale und stationäre Katalysatorkonzen-
trationen im Reaktor können Anlaß zu unerwünschten Doppelbin-
dungsverschiebungen geben. Eine gute Durchmischung erreicht man
durch geeignete Einbauten wie Umlenkbleche oder durch angepasste
Rohrquerschnitte, die bei geeigneter Strömungsgeschwindigkeit zu
25 einer wirksamen, zweckdienlichen turbulenten Strömung des Reakti-
onsgutes im Reaktor führen.

Die Verweilzeit des Isobutens im Reaktor kann 5 Sekunden bis meh-
rere Stunden betragen. Vorzugsweise wird eine Verweilzeit von 1
30 bis 60 und besonders bevorzugt von 2 bis 30 Minuten gewählt.

Die Polymerisation wird zumeist bei Temperaturen unterhalb 0°C
durchgeführt. Obwohl Isobuten noch bei wesentlich tieferen Tempe-
raturen erfolgreich mittels des Katalysatorsystems zu hochreakti-
35 vem Polyisobuten polymerisiert werden kann, wird vorzugsweise bei
Temperaturen zwischen 0 und -60, insbesondere zwischen 0 und -30
und besonders bevorzugt zwischen -5 und -20°C gearbeitet.

Vorteilhafterweise wird die Polymerisationsreaktion unter iso-
40 thermen Bedingungen und im Falle einer kontinuierlichen Reakti-
onsführung, unter Einstellung einer konstanten, stationären Iso-
butenkonzentration im Reaktionsmedium betrieben. Die stationäre
Isobutenkonzentration kann im Prinzip beliebig gewählt werden.
Zweckmäßigerweise wird in der Regel eine Isobutenkonzentration
45 von 0,2 bis 50 und vorzugsweise von 0,2 bis 10 Gew.-%, bezogen
auf die gesamte Polymerisationsmischung, eingestellt.

7

- Im Allgemeinen wird die Polymerisation unter Atmosphärendruck oder einem gegenüber dem Atmosphärendruck leicht erhöhten Druck ausgeführt. Die Anwendung eines erhöhten Drucks, insbesondere das Arbeiten unter dem Eigendruck des Reaktionssystems (bei Druckhaltung) kann unter verfahrenstechnischen Gesichtspunkten im Hinblick auf nachfolgende Verfahrensstufen vorteilhaft sein, sie ist jedoch für das Resultat der Polymerisation in der Regel unerheblich.
- 10 Da die Polymerisationsreaktion exotherm verläuft, wird die entstandene Wärme in der Regel mit Hilfe einer Kühlvorrichtung, die beispielsweise mit flüssigem Ammoniak als Kühlmittel betrieben werden kann, abgeführt. Eine andere Möglichkeit der Wärmeabfuhr ist die Siedekühlung, bei der freiwerdende Wärme durch Verdampfen des Isobutens, anderer leicht flüchtiger Bestandteile des Isobuten-Feedstocks und/oder des gegebenenfalls leichtflüchtigen Lösungsmittels, welches Ethylen, Ethan, Propan oder Butan sein kann, entzogen wird, wodurch die Temperatur konstant bleibt.
- 20 Der Isobutenumsatz kann prinzipiell beliebig eingestellt werden. Es versteht sich aber von selbst, dass die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens bei sehr niedrigen Isobutenumsätzen in Frage gestellt ist, wohingegen bei sehr hohen Isobutenumsätzen von mehr als 99 % die Gefahr von unerwünschten Nebenreaktionen, beispielsweise von Doppelbindungsverschiebungen und vor allem der Bildung unerwünschter Oligomere, immer größer wird. In der Regel liegt der Isobutenumsatz aus diesen Gründen zwischen 20 und 99,5 und vorzugsweise zwischen 90 und 99 %.
- 30 Im Austrag aus dem Reaktor (im Folgenden kurz "Austrag" genannt) liegt in der Regel der größte Teil des eingesetzten Bortrifluorids in freier Form oder als Katalysatorsystem, also als Komplex mit dem ursprünglich zugesetzten Komplexbildner vor. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass eine Umsetzung des Bortrifluorids mit anderen Bestandteilen des Reaktionsgemisches stattgefunden hat, etwa, bei Verwendung von Isopropanol als Komplexbildner, zu einem Isopropylboran. Wegen des normalerweise geringen Ausmaßes solcher Nebenreaktionen sollen diese jedoch hierin nicht weiter in Betracht gezogen werden. Vielmehr soll der Einfachheit halber und in guter Annäherung an die tatsächlichen Gegebenheiten davon ausgegangen werden, dass das gesamte eingesetzte Bortrifluorid zum Zeitpunkt der erfindungsgemäßen Desaktivierung noch als solches intakt ist.
- 45 Zum erfindungsgemäßen Desaktivieren des Bortrifluorids wird der Austrag mit dem festen Desaktivator behandelt.

8

Diese Desaktivierung kann grundsätzlich diskontinuierlich, halbkontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Wird die Polymerisation des Isobutens mit Bortrifluorid kontinuierlich durchgeführt, so wird das Bortrifluorid im Austrag vorzugsweise
5 kontinuierlich mit dem festen Desaktivator desaktiviert.

Geeignete erfindungsgemäße feste Desaktivatoren sind solche, die primäre Amingruppen vom Typ R^1-NH_2 , sekundäre Amingruppen vom Typ R^2R^3NH , tertiäre Amingruppen vom Typ $R^4R^5R^6N$ und/oder quarternäre
10 Ammoniumgruppen vom Typ $R^7R^8R^9R^{10}N^+$ enthalten, in denen der Substituent R^1 und mindestens einer der Substituenten R^2 und R^3 , mindestens einer der Substituenten R^4 bis R^6 und mindestens einer der Substituenten R^7 bis R^{10} für den restlichen festen Desaktivator ("Träger") steht. Weiterhin können die Wasserstoffatome am Stickstoffatom der primären Amine (R^1-NH_2) und der sekundären Amine (R^2R^3N-H) und die Substituenten R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 und R^{10} , die nicht für den Träger stehen, unabhängig voneinander die folgenden Bedeutungen haben: C_1 - bis C_{10} -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, C_6 - bis C_{10} -Aryl wie Phenyl, C_7 - bis C_{15} -Arylal-
15 kyl wie Benzyl, Phenethyl, C_1 - bis C_8 -Alkylcarbonyl wie Acetyl, Ethoxycarbonyl.
20

Träger für die genannten Amingruppen und Ammoniumgruppen können unter den Reaktionsbedingungen inerte anorganische oder organische
25 Materialien sein. Vorzugsweise verwendet man organisch-chemische Polymere, die kettenförmig aufgebaut oder die zu Ebenen oder dreidimensionalen Strukturen vernetzt sein können und die entweder nach der Polymerisation an der Oberfläche mit entsprechenden Amingruppen belegt wurden oder insbesondere solche auf
30 Basis von ungesättigten Monomeren, die vor der Polymerisation bereits Amingruppen enthielten.

Als Polymere, die an der Oberfläche mit entsprechenden Amingruppen oder Ammoniumgruppen belegt wurden ("aminierte Polymere")
35 kommen in Betracht: Polymere aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsilanen oder Copolymere aus derartigen Monomeren.

Als Polymere auf Basis von ungesättigten Monomeren ("Aminpolymere"), wobei die Monomeren bereits die gewünschten Amingruppen
40 enthalten, kommen in Betracht: Polymere aus Vinylaminen, Styrolen mit kerngebundenen Amingruppen, Acrylamid oder Copolymere aus derartigen Monomeren. Aus den so erhältlichen Polymeren sind die entsprechenden Desaktivatoren, welche quarternäre Ammoniumgruppen vom Typ $R^7R^8R^9R^{10}N^+$ enthalten, in an sich bekannter Weise durch Al-
45 kylierung der Amingruppen erhältlich.

9

Weitere geeignete derartige aminierte Polymere und Aminpolymere sind dem Fachmann etwa aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th edition, Vol. A14, Seite 393 ff. ("Ion Exchangers"), bekannt.

5

Aus der Gruppe der aminierten Polymere und der Aminpolymere sind schwach basische Ionentauscher auf Basis von Polyaminen für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ganz besonders bevorzugt.

10

Die benötigte Menge an den-erfindungsgemäßen festen Desaktivatoren für Bortrifluorid richtet sich nach verschiedenen Gesichtspunkten, vor allem:

- 15 - der Zahl der Bortrifluorid bindenden primären, sekundären, tertiären und/oder quarternären Stickstoffatome im verwendeten Desaktivator und
- dem Grad, bis zu dem der Gehalt an Bortrifluorid im Reaktionsaustrag abgereichert werden soll.

20

In der Praxis beobachtet man, dass sich der ursprünglich Bortrifluorid-freie Desaktivator bei ausreichendem Bortrifluorid-Angebot in Form des Reaktorausstrags bis zu einer Sättigung mit Bortrifluorid belädt. Sein Desaktivierungsvermögen fällt also in der Regel mit anderen Worten effektiv von einem Maximum bis auf Null ab. Danach ist er durch frischen Desaktivator zu ersetzen, oder er muss regeneriert werden. Demgemäß liegt es im Ermessen des Fachmanns, in welchen Mengen er den erfindungsgemäßen Desaktivator einsetzen möchte.

30

Um das Volumen des Desaktivators und damit den apparativen Aufwand für die Desaktivierung des Bortrifluorids möglichst klein zu halten, sind solche festen Desaktivatoren bevorzugt, die eine große - im Sinne der erfindungsgemäßen Desaktivierung - reaktive Oberfläche aufweisen.

35

Handelsübliche Materialien dieser Beschaffenheit sind beispielsweise Ionenaustauscher wie sie unter den Bezeichnungen Purolite A100, Purolite A103S, Purolite A105, Purolite A830, Purolite A845 und Purolite A835 von Purolite, oder als Lewatit MP 62 WS von Bayer AG bezogen werden können.

40

Es können auch Gemische unterschiedlicher erfindungsgemäßer fester Desaktivatoren eingesetzt werden.

45

10

Zum Zwecke der Desaktivierung des Bortrifluorids wird der feste Desaktivator in an sich bekannter Weise mit dem Austrag in Kontakt gebracht.

5 Der Desaktivator kann dazu in loser Form in den Austrag oder umgekehrt der Austrag, vorzugsweise in einen Überschuss, des losen Desaktivators eingerührt werden. Man verwendet dabei vor allem Vorrichtungen, die ein schnelles und vollständiges Durchmischen gewährleisten.

10

Vorzugsweise wird der Desaktivator unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten in die Form eines Bettes gebracht, und der Austrag wird durch dieses Bett gefahren.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird hierzu der feste Desaktivator in einen senkrecht angeordneten Reaktor gefüllt und der Austrag vorzugsweise von oben durch das Desaktivator-Bett gefahren.

20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren kontinuierlich durchgeführt. Insbesondere wird der feste Desaktivator dabei in zwei parallel angeordneten Absorberkolonnen vorgelegt. Die Absorberkolonnen werden abwechselnd betrieben: Während in der ersten Absorberkolonne die Desaktivierung durchgeführt wird, wird der Desaktivator in der zweiten
25 Absorberkolonne regeneriert, oder die mit Bortrifluorid beladene Absorberkolonne wird mit frischem Desaktivator befüllt.

Die Desaktivierung des Bortrifluorids wird vorzugsweise bei der
30 Temperatur der Polymerisation, vor allem bei 0 bis -30 und insbesondere bei 0 bis -25°C durchgeführt. Eine Desaktivierung bei einer anderen als der Reaktionstemperatur ist möglich; während der dafür erforderlichen Temperaturerhöhung oder -erniedrigung kann sich jedoch in der oben beschriebenen Weise das Reaktionsprodukt
35 in unerwünschter Weise verändern.

Die Kontaktzeit des Austrags mit dem Desaktivator hängt unter anderem ab von der Konzentration des Bortrifluorids im Austrag, dem Gehalt an reaktiven Stickstoffatomen im Desaktivator und dem Be-
40 legungsgrad des festen Desaktivators durch das Bortrifluorid. Normalerweise erfolgt die Desaktivierung bei entsprechend ausreichender Kapazität des Desaktivators unverzüglich. Für den Fall, dass man den Desaktivator in einem senkrechten Bett anordnet und den Austrag durch dieses Bett fährt, lässt sich die erforderliche
45 Fließgeschwindigkeit leicht errechnen und entsprechend einstellen.

11

Die nach der Desaktivierung verbleibende Phase ("Eluat") enthält das Polyisobuten und weiterhin normalerweise das unumgesetzte Isobuten, niedermolekulare Polymere des Isobutens und gegebenenfalls das bei der Polymerisation des Isobutens eingesetzte Lösungsmittel.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens geht man so vor, dass man die Wirksamkeit des Bortrifluorids in einem ersten Schritt überwiegend in an sich bekannter Weise, d.h. ohne Verwendung des Desaktivators vornimmt, welcher Bortrifluorid bindende primäre, sekundäre, tertiäre und/oder quarternäre Stickstoffatome aufweist, wobei man normalerweise bis auf 0,001 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 8 und insbesondere 1 bis 5 % der ursprünglich eingesetzten Menge des Bortrifluorids desaktiviert und zu diesem Zweck gegebenenfalls aus der Reaktionsmischung entfernt, und hebt in einem zweiten Schritt die restliche Wirksamkeit mit einem Desaktivator auf, welcher Bortrifluorid bindende primäre, sekundäre, tertiäre und/oder quarternäre Stickstoffatome aufweist. Vorzugsweise verwendet man für die erste Stufe der Desaktivierung einen flüssigen Desaktivator wie Wasser, einen Alkohol, ein Amin, ein Nitril, Natronlauge oder wässriges Ammoniak. Wegen der durch die Vorbehandlung mit einem sonstigen Desaktivator erzielten geringeren Restmengen an Bortrifluorid werden kleineren Mengen an Desaktivator, welcher Bortrifluorid bindende primäre, sekundäre, tertiäre und/oder quarternäre Stickstoffatome ausweist benötigt, so dass deren Preis und der apparative Aufwand bei ihrer Anwendung in ein wirtschaftliches Verhältnis gesetzt werden können gegen die bekannten Nachteile der vorgeschalteten Desaktivierung nach einem der dem Fachmann bereits bekannten Verfahren.

Aus dem Eluat lassen sich geringe Restmengen Bortrifluorid gewünschtenfalls noch durch Extraktion, etwa mit Alkoholen wie Methanol oder vorzugsweise durch Waschen mit Wasser entfernen.

Im weiteren Gang der Aufarbeitung wird die organische Phase zweckmäßigerweise destillativ in nicht umgesetztes Isobuten, gegebenenfalls das Lösungsmittel, die niedermolekularen Polymere des Isobutens und das Wertprodukt Polyisobuten aufgetrennt. Das Isobuten, das Lösungsmittel und die niedermolekularen Polymeren können unabhängig voneinander oder zusammen in die Polymerisation zurückgeführt werden. Das gewünschte Polyisobuten zieht man in der Regel als Sumpfprodukt aus der Entgasung ab.

Gebrauchten festen Desaktivator wird man zumeist aus wirtschaftlichen Gründen regenerieren. In der Praxis verfährt man vor allem dort, wo man eine kontinuierliche Deaktivierung betreiben möchte,

12

zweckmäßigerweise so, dass man die Desaktivierung mit einer zweiten Charge oder noch weiteren Chargen an festem Desaktivator fortsetzt und die Regenerierung von gebrauchtem Desaktivator vorzugsweise parallel dazu betreibt.

5

Die Regenerierung des Desaktivators kann in an sich bekannter Weise erfolgen, beispielsweise durch Behandeln mit verdünnter, etwa 5 %iger, Natronlauge. Bei der Verwendung wäßriger Laugen wird das am Desaktivator gebundene Bortrifluorid jedoch normalerweise vollständig hydrolysiert.

Vorzugsweise verwendet man daher für die Regenerierung des festem Desaktivators Wasser in möglichst geringen Mengen, Alkohole wie Methanol oder Ethanol oder andere Verbindungen, welche stabilere Addukte mit dem Bortrifluorid bilden als der feste Desaktivator, oder sonstige Stoffe, die das Bortrifluorid von dem festen Desaktivator verdrängen wie verdünnte Säuren, beispielsweise verdünnte Schwefelsäure. Auf diese Weise wird das Bortrifluorid im Allgemeinen weitestgehend unzerstört vom festen Desaktivator abgelöst. Aus dabei anfallenden wäßrigen Eluaten kann das Bortrifluorid beispielsweise mit Hilfe von hochkonzentrierter Schwefelsäure (Oleum) ausgetrieben und isoliert werden. Für die Entfernung organischer Bestandteile aus den Eluaten bedient man sich beispielsweise der Dampfstrippung, wobei man wäßrige Eluate enthält, die wiederum mit hochkonzentrierter Schwefelsäure (Oleum) auf das enthaltene Bortrifluorid aufgearbeitet werden können.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Desaktivatoren gegenüber den bekannten festen Desaktivatoren liegt darin, dass das an erstere gebundene Bortrifluorid unter den Bedingungen der Polyisobuten-Herstellung gegenüber Isobuten keine erkennbare katalytische Aktivität mehr aufweist.

Weil die Deaktivierung zudem in aller Regel bei der Polymerisationstemperatur des Isobutens durchgeführt werden kann, kann die für das Einstellen der niedrigen Temperaturen der Polymerisation aufgewandte Kälteenergie im Anschluß an die Desaktivierung besonders wirtschaftlich vor der weiteren Aufarbeitung des Reaktorausstrags beispielsweise über Wärmetauscher zurückgewonnen werden.

40

Beispiele

Die mittleren Molekulargewichte (M_N) der gemäß den Beispielen hergestellten Polymeren wurden mittels Gelpermeationschromatographie bestimmt, wobei Polyisobutene mit definierten bekannten mittleren Molekulargewichten zur Eichung verwendet wurden. Aus den

13

erhaltenen Chromatogrammen wurde das Zahlenmittel M_N nach der Gleichung

$$5 \quad M_N = \frac{\sum C_i}{\sum \frac{C_i}{M_i}}$$

berechnet, in der C_i für die Konzentration jeweils einer einzelnen
 10 Polymerspecies i im erhaltenen Polymergemisch steht und in der M_i das Molekulargewicht dieser einzelnen Polymerspecies i bedeutet. Das Gewichtsmittel M_W wurde aus den erhaltenen Chromatogrammen mit Hilfe der Formel

$$15 \quad M_W = \frac{\sum C_i M_i}{\sum C_i}$$

erhalten.

20

Die Dispersität D wurde aus dem Verhältnis von Gewichtsmittel des Molekulargewichts (M_W) und Zahlenmittel des Molekulargewichts (M_N) nach der Gleichung

$$25 \quad D = \frac{M_W}{M_N}$$

errechnet.

30

Der Gehalt an endständigen Vinylidengruppierungen wurde mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestimmt, wobei als Lösungsmittel deuteriertes Chloroform und als Standard Tetramethylsilan verwendet wurde.

35

Beispiel 1: Herstellung von hochreaktivem Polyisobuten

Zur Herstellung eines Polyisobutens wurde gemäß der EP-A 628 575, Beispiel 1, verfahren: Der eingesetzte Isobuten-Feedstock war ein

40 C_4 -Schnitt folgender Zusammensetzung:

Isobutan	4,0 Gew.-%
n-Butan	9,2 Gew.-%
1-Buten	29,0 Gew.-%
45 trans-2-Buten	7,7 Gew.-%
cis-2-Buten	4,5 Gew.-%
Isobuten	45,4 Gew.-%

14

Butadien	<50 ppm
Wasser	ca. 2 ppm

Im Verlauf von einer Stunde wurden 6000 g des obigen C₄-Schnittes
 5 auf der Saugseite einem Schlaufenreaktors zugeführt, der mit einer integrierten Umwälzpumpe ausgestattet war, dessen Rohrdurchmesser 4 mm und dessen Volumen 1000 ml betrug. Bezogen auf das Bortrifluorid wurde die 1,6-fache molare Menge 2-Butanol zuge-
 10 setzt. Der Reaktor wurde so gekühlt, dass die Temperatur im Reaktionsmedium -15°C betrug. Die mittlere Verweilzeit des Reaktionsmediums im Reaktor lag bei 6,6 Minuten. Proben des Reaktorinhalts wurden über eine Entnahmevorrichtung, die 2 cm vor der Zuführung für die Ausgangsstoffe lag, entnommen.

15 Beispiele 2 bis 5: Desaktivierung und Aufarbeitung

Der feste Desaktivator wurde in einem verschließbaren, druckstabilen Probenahmeglas vorgelegt. Die Probe von 50 ml wurde innerhalb weniger Sekunden bei -15°C unter intensivem Durchmischen zugefügt und noch 30 Minuten bei dieser Temperatur weitergerührt.
 20 Die Mischung wurde in den anschließenden 60 Minuten unter Rühren mittels eines Magnetrührers in dem geschlossenen Probenahmeglas auf +20°C erwärmt. Danach wurde der Desaktivator abgetrennt und die verbliebene organische Phase mit 167 g Wasser gewaschen. Nach
 25 dem Abtrennen der wäßrigen Phase wurde das Lösungsmittel abdestilliert, und am Rückstand der Destillation wurden die in Tabelle 1 zusammengestellten analytischen Daten ermittelt.

Es bedeuten in Tabelle 1:

30

BF ₃	"Gehalt an BF ₃ in der Probe": Es wurde die für die Umsetzung des Isobutens zugesetzte BF ₃ -Menge zugrunde gelegt
U	Umsatz in Prozent, bezogen auf eingesetztes Isobuten
A	Ausbeute an Polyisobuten, bezogen auf eingesetztes Isobuten
35	
Vin	Anteil Polyisobuten mit Vinylidendoppelbindungen an der Polyisobuten-Gesamtausbeute
M _N	Mittleres Molekulargewicht (ermittelt mittels Gelpermeationschromatographie)
40 D	Dispersität

45

Tabelle 1

Nr.	BF ₃ [mmol/l]	Desaktivator		U [%]	A [%]	Vin [%]	M _n	D	
		Stoff	Menge [g]						Menge [meq. ⁴]
1	19,8	Dowex MWA-1 ¹⁾	5	12,7	98	95	87,6	981	1,678
2	19,8	-	-	-	99	95	82,6	903	1,806
3	7,1	Lewatit 500 ²⁾	5	12,7	94	93	78,1	2477	1,734
4	7,1	Polyvinylalkohol ³⁾	5	-	98	93	78,3	1408	2,692

1) Schwach basischer Ionentauscher der Firma Dow Chemicals in der Amin-Form

2) Stark basischer Ionentauscher der Firma Bayer AG in der OH-Form

3) 99 % hydrolysiert, Molekulargewicht 124000-186000, Firma Aldrich

4) = Milliequivalente

Beispiel 6: Kontinuierliche Desaktivierung

Der Austrag aus Beispiel 1 wurde bei einer Fließgeschwindigkeit von 2 Liter/h bei -25 bis -5°C kontinuierlich durch eine Glaskolonne vom Innenvolumen 100 ml geleitet, die mit 50 g schwach basischem Ionentauscher Dowex MWA-1 (Firma Dow; Aminform; 2,5 meq. reaktive Amingruppen/g) befüllt war. Das Eluat wurde literweise gesammelt. Die Analyse ergab dabei folgende Gehalte an anorganischem Fluorid in den Eluaten, wobei der Wert für den unbehandelten Austrag bei 612 mg anorganisches Fluorid pro kg Austrag lag:

Eluat	Gesamtgehalt an anorganischem Fluorid (nach Wickbold*) [mg/kg Eluat]	Relative Abreicherung des Gehaltes an anorganischem Fluorid [%]
1. Eluat	128	79
2. Eluat	111	82
3. Eluat	106	83
4. Eluat	79	87
5. Eluat	62	90
6. Eluat	73	88
7. Eluat	71	88
8. Eluat	64	90
9. Eluat	65	89
10. Eluat	62	90
11. Eluat	118	81
12. Eluat	59	90
13. Eluat	45	93
14. Eluat	259	58

*Prinzip: Eindampfen und Verbrennen der jeweiligen Eluatfraktion, gefolgt von einer elektrophoretischen Fluorid-Bestimmung

Beispiel 7: Kontinuierliche Desaktivierung

Beispiel 7 wurde analog Beispiel 6 durchgeführt, jedoch mit stark basischem Ionentauscher Lewatit M 500 (Firma Bayer AG; OH-Form; 1,7 meq. reaktive Amingruppen/g) bei einer Fließgeschwindigkeit von 4 Liter/h. Der Wert für den unbehandelten Austrag lag bei 612 mg anorganisches Fluorid pro kg Austrag.

17

	Eluat	Gesamtgehalt an anorganischem Fluorid (nach Wickbold) [mg/kg Eluat]	Relative Abreicherung des Gehaltes an anorganischem Fluorid [%]
5	1. Eluat	159	85
	2. Eluat	137	87
	3. Eluat	122	88
10	4. Eluat	256	76
	5. Eluat	95	91
	6. Eluat	96	91
	7. Eluat	94	91
	8. Eluat	124	88
15	9. Eluat	120	89
	10. Eluat	135	87
	11. Eluat	158	85

20 Beispiel 8: Regenerierung des Desaktivators

Der gebrauchte Ionentauscher aus Beispiel 6 wurde bei 20°C nacheinander dreimal mit Wasser und siebenmal mit 5 Gew.-%iger Natronlauge in der selbigen Glaskolonnen behandelt. Die Eluate wurden auf anorganisches Fluorid und Tetrafluoroborat hin analysiert.

30

35

40

45

18

	Eluat	Gesamtgehalt an anorganischem Fluorid (nach Wickbold) [mg/kg Eluat]	Gesamtgehalt an Tetrafluoroborat [mg/kg Eluat]
5	Eluat von 70 ml Wasser	600	590
	Eluat von 70 ml Wasser	125	115
	Eluat von 70 ml Wasser	70	50
10	Eluat von 100 ml Natronlauge	4400	25400
	Eluat von 100 ml Natronlauge	625	14100
	Eluat von 100 ml Natronlauge	55	770
15	Eluat von 100 ml Natronlauge	<30	300
	Eluat von 100 ml Natronlauge	<30	275
	Eluat von 100 ml Natronlauge	<30	200
20	Eluat von 100 ml Natronlauge	<30	160

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyisobutenen durch kationische Polymerisation von Isobuten oder isobutenhaltigen Kohlenwasserstoffströmen in der flüssigen Phase in Gegenwart von Bortrifluorid als Katalysator, wobei man die katalytische Wirksamkeit des Bortrifluorids zu einem gewünschten Zeitpunkt mittels eines festen Desaktivators teilweise oder vollständig aufhebt, dadurch gekennzeichnet, dass der feste Desaktivator Bortrifluorid bindende primäre, sekundäre, tertiäre und/oder quarternäre Stickstoffatome aufweist und im Reaktionsgemisch unlöslich ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man man die Wirksamkeit des Bortrifluorids in einem ersten Schritt überwiegend in an sich bekannter Weise aufhebt und in einem zweiten Schritt die restliche Wirksamkeit mit einem festen Desaktivator aufhebt, welcher Bortrifluorid bindende primäre, sekundäre, tertiäre und/oder quarternäre Stickstoffatome aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 zur Herstellung von hochreaktivem Polyisobuten mit 75 bis 100 mol-% endständiger Doppelbindungen.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3 zur Herstellung von Polyisobuten mit mittleren Molekulargewichten von 300 bis 50000 Dalton.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als festen Desaktivator einen Ionentauscher verwendet.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Katalysatorsystem einsetzt, das einen oder mehrere Alkohole umfasst.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Katalysatorsystem einsetzt, das Methanol oder Isopropanol enthält.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die katalytische Wirksamkeit des Bortrifluorids mittels des festen Desaktivators kontinuierlich aufhebt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/08109

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F10/10 C08F6/02 C08F4/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 791 557 A (NIPPON PETROCHEMICALS CO LTD) 27 August 1997 (1997-08-27) the whole document ---	1-8
X	US 2 291 510 A (DAHLKE EDWARD J ET AL) 28 July 1942 (1942-07-28) examples 1,2 ---	1
Y	EP 0 628 575 A (BASF AG) 14 December 1994 (1994-12-14) cited in the application the whole document ---	1-8
Y	US 5 196 630 A (AGRAWAL ANIL K ET AL) 23 March 1993 (1993-03-23) column 2, line 4 -column 2, line 53; claim 1; example 3 ---	1-8
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in 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

15 November 2001

23/11/2001

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

Authorized officer

Van Golde, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No

PCT/EP 01/08109

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 01 30868 A (DEYCK FRANS VAN ;VREE EDDY DE (BE); VANDER STRAETEN BART (BE); BAS) 3 May 2001 (2001-05-03) page 10, line 46 -page 11, line 2; claim 1 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/08109

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0791557	A	27-08-1997	JP 9227617 A	02-09-1997
			JP 9227618 A	02-09-1997
			JP 9227619 A	02-09-1997
			CN 1168349 A	24-12-1997
			DE 69700536 D1	28-10-1999
			DE 69700536 T2	18-05-2000
			EP 0791557 A1	27-08-1997
			US 5846429 A	08-12-1998

US 2291510	A	28-07-1942	NONE	

EP 0628575	A	14-12-1994	EP 0628575 A1	14-12-1994
			AT 142232 T	15-09-1996
			BE 1006694 A5	22-11-1994
			DE 59303667 D1	10-10-1996
			ES 2093318 T3	16-12-1996
			US 5408018 A	18-04-1995
			US 5286823 A	15-02-1994

US 5196630	A	23-03-1993	NONE	

WO 0130868	A	03-05-2001	DE 19952031 A1	03-05-2001
			AU 1388601 A	08-05-2001
			WO 0130868 A1	03-05-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/08109

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C08F10/10 C08F6/02 C08F4/14

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C08F

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 791 557 A (NIPPON PETROCHEMICALS CO LTD) 27. August 1997 (1997-08-27) das ganze Dokument	1-8
X	US 2 291 510 A (DAHLKE EDWARD J ET AL) 28. Juli 1942 (1942-07-28) Beispiele 1,2	1
Y	EP 0 628 575 A (BASF AG) 14. Dezember 1994 (1994-12-14) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-8
Y	US 5 196 630 A (AGRAWAL ANIL K ET AL) 23. März 1993 (1993-03-23) Spalte 2, Zeile 4 -Spalte 2, Zeile 53; Anspruch 1; Beispiel 3	1-8
	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15. November 2001

23/11/2001

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Golde, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/08109

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	WO 01 30868 A (DEYCK FRANS VAN ;VREE EDDY DE (BE); VANDER STRAETEN BART (BE); BAS) 3. Mai 2001 (2001-05-03) Seite 10, Zeile 46 -Seite 11, Zeile 2; Anspruch 1 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/08109

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0791557	A	27-08-1997	JP 9227617 A	02-09-1997
			JP 9227618 A	02-09-1997
			JP 9227619 A	02-09-1997
			CN 1168349 A	24-12-1997
			DE 69700536 D1	28-10-1999
			DE 69700536 T2	18-05-2000
			EP 0791557 A1	27-08-1997
			US 5846429 A	08-12-1998
US 2291510	A	28-07-1942	KEINE	
EP 0628575	A	14-12-1994	EP 0628575 A1	14-12-1994
			AT 142232 T	15-09-1996
			BE 1006694 A5	22-11-1994
			DE 59303667 D1	10-10-1996
			ES 2093318 T3	16-12-1996
			US 5408018 A	18-04-1995
			US 5286823 A	15-02-1994
US 5196630	A	23-03-1993	KEINE	
WO 0130868	A	03-05-2001	DE 19952031 A1	03-05-2001
			AU 1388601 A	08-05-2001
			WO 0130868 A1	03-05-2001