

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-529210

(P2004-529210A)

(43) 公表日 平成16年9月24日(2004.9.24)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C08F 210/00

C08F 4/40

F I

C08F 210/00

C08F 4/40

テーマコード (参考)

4 J O 1 5

4 J 1 0 0

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 58 頁)

(21) 出願番号	特願2002-523973 (P2002-523973)	(71) 出願人	591063187
(86) (22) 出願日	平成13年8月16日 (2001.8.16)		バイエル アクチエンゲゼルシャフト
(85) 翻訳文提出日	平成15年2月27日 (2003.2.27)		ドイツ連邦共和国 レーフエルクーゼン (
(86) 国際出願番号	PCT/EP2001/009423		番地なし)
(87) 国際公開番号	W02002/018460		D-51368 Leverkusen,
(87) 国際公開日	平成14年3月7日 (2002.3.7)		Germany
(31) 優先権主張番号	100 42 118.0	(74) 代理人	100061815
(32) 優先日	平成12年8月28日 (2000.8.28)		弁理士 矢野 敏雄
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100094798
			弁理士 山崎 利臣
		(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也
		(74) 代理人	100114890
			弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
			ンハルト
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イソオレフィンコポリマーの製造法

## (57) 【要約】

本発明の対象は、イソオレフィンコポリマーをジルコニウムハロゲン化物および/またはハフニウムハロゲン化物および有機ニトロ化合物の存在下で製造するため、殊にブチルゴムを製造するための新規方法ならびにイソブテン、イソプレンおよび場合によっては他のモノマーから構成されたイソオレフィンコポリマーである。

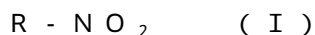
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

イソオレフィンコポリマーをジルコニウムハロゲン化物および/またはハフニウムハロゲン化物の存在下で製造する方法において、有機ニトロ化合物の存在下で重合させることを特徴とする、イソオレフィンコポリマーの製造法。

## 【請求項 2】

有機ニトロ化合物が一般式 (I)



〔式中、R は、 $C_1 \sim C_{18}$  - アルキル、 $C_3 \sim C_{18}$  - シクロアルキルまたは  $C_6 \sim C_{24}$  - シクロアリーの群から選択される〕に相当する、請求項 1 記載の方法。

10

## 【請求項 3】

反応媒体中の有機ニトロ化合物の濃度が  $5 \sim 15000$  ppm の範囲内にある、請求項 1 または 2 記載の方法。

## 【請求項 4】

ジルコニウムハロゲン化物として  $ZrCl_4$  を使用し、ハフニウムハロゲン化物として  $HfCl_4$  を使用する、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 5】

イソブテンをイソブレンおよび場合によっては他のモノマーと共重合させる、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の方法。

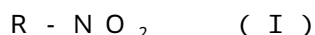
## 【請求項 6】

付加的に  $AlCl_3$  または  $AlCl_3$  から得ることができる触媒系を使用する、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法。

20

## 【請求項 7】

ジルコニウムハロゲン化物および/またはハフニウムハロゲン化物と一般式 (I)



〔式中、R は、R は、 $C_1 \sim C_{18}$  - アルキル、 $C_3 \sim C_{18}$  - シクロアルキルまたは  $C_6 \sim C_{24}$  - シクロアリーの群から選択される〕で示される有機ニトロ化合物とからなる混合物。

## 【請求項 8】

触媒としての請求項 7 記載の混合物の使用。

30

## 【請求項 9】

請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の方法で製造しうるポリマー。

## 【請求項 10】

イソブレン 30 モル % までを含む、請求項 9 記載のポリマー。

## 【請求項 11】

請求項 9 または 10 記載のポリマーを含有する成形体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

本発明の対象は、イソオレフィンコポリマーをジルコニウムハロゲン化物および/またはハフニウムハロゲン化物および有機ニトロ化合物の存在下で製造するため、殊に高度にイソブレン含有のブチルゴムを製造するための新規方法ならびにイソブテンとイソブレンと場合によっては他のモノマーとから構成されたイソオレフィンコポリマーである。

40

## 【0002】

現在実用化されているブチルゴムのための製造方法は、例えば *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A23, 1993, 第 288 ~ 295 頁* の記載から公知である。スラリー法で処理溶剤としての塩化メチレンを用いてのイソブテンとイソブレンとカチオン重合の実施は、開始剤としての三塩化アルミニウムを用いて微量の水または塩化水素の添加下に  $-90$  で行なわれる。低い重合温度は、十分に高い分子量の達成のためにゴムの使用に必要とされる。

## 【0003】

50

ジエン性モノマーの分子量減少 (= 制御) 効果は、原理的にはなお低い反応温度によって補償されることができる。しかし、この場合、ゲル形成を導く副反応が強く発生する。- 120 の反応温度でのゲル形成およびこの反応温度の減少の可能性については、記載されている (W. A. Thaler, D. J. Buckley, Sr., Meeting of the Rubber Division, ACS, Cleveland, Ohio, May 6 - 9, 1975, Rubber Chemistry & Technology 49, 960 - 966 (1976) に開示、参照)。この場合に必要とされる補助溶剤、CS<sub>2</sub> は、一面で取り扱いが困難であり、さらに比較的の高い濃度で使用されなければならない。

#### 【0004】

更に、イソブテンを種々のモノマーと、- 40 の温度で前成形された四塩化バナジウムを使用しながらゲル不含で共重合させてゴムの使用に十分な高分子量の生成物に変えることは、公知である (欧州特許出願公開第 8 1 8 4 7 6 号明細書 A 1)。

#### 【0005】

米国特許第 2 6 8 2 5 3 1 号明細書には、四塩化ジルコニウム - エーテル錯体およびなかなづくイソオレフィン重合させるための触媒としての四塩化ジルコニウム - エーテル錯体の使用が記載されている。この米国特許明細書第 2 欄第 20 頁以降には、四塩化ジルコニウムを専ら使用することは、不十分な結果をまねくことが強調されている。特に利用されるエーテルは、癌腫の原因となる、- ジクロロエチル - エーテルである。同様に実施例として記載されたジフェニルエーテルは、劣悪すぎる錯体だけを生じ、この場合この錯体は、極めて高い投与量で十分な活性を示す。ジエチルエーテル (この米国特許明細書においては、できるだけエーテルと呼ばれている) は、全く効果のない錯体を生じる。

#### 【0006】

本発明の課題は、ゲル貧有の高分子量イソオレフィンコポリマーを製造するため、殊にポリマー中に 2 % を上回るイソブレンを有するブチルゴムを製造するための方法を提供することであった。

#### 【0007】

本発明の対象は、有機ニトロ化合物の存在下で重合させることを特徴とする、高分子量イソオレフィンコポリマーをジルコニウムハロゲン化物および/またはハフニウムハロゲン化物の存在下で製造する方法である。

#### 【0008】

好ましくは、この方法は、4 ~ 16 個の炭素原子を有するイソオレフィンおよびイソオレフィンと共重合しうるジエンの場合に、場合によってはモノマーと共重合しうる他のモノマーの存在下で使用される。特に好ましくは、イソブテンおよびイソブレンは、場合によってはこれらイソブテンおよびイソブレンと共重合しうる他のモノマーの存在下で使用される。

#### 【0009】

この方法は、有利にカチオン重合に適した溶剤中、例えばハロゲン化された炭化水素およびハロゲン化されていない炭化水素またはこれらの混合物、殊にクロルアルカンおよびクロルアルカン / アルカン混合物、特に塩化メチルおよび塩化メチレンまたはこれらとアルカンとの混合物中で実施される。

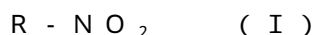
#### 【0010】

好ましくは、ジルコニウムハロゲン化物および/またはハフニウムハロゲン化物は、モノマーの不在下でニトロ有機化合物と混合される。

#### 【0011】

使用すべき有機ニトロ化合物は、一般に公知であり、普通に使用可能である。

本発明により有利に使用されるニトロ化合物は、一般式 (I)



〔式中、R は、C<sub>1</sub> ~ C<sub>18</sub> - アルキル、C<sub>3</sub> ~ C<sub>18</sub> - シクロアルキルまたは C<sub>6</sub> ~ C<sub>24</sub> - シクロアリールの群から選択される〕によって定義されている。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 2 】

C<sub>1</sub> ~ C<sub>18</sub> - アルキルは、1 ~ 18 個の C 原子を有する、当業者に公知の全ての直鎖状または分枝鎖状アルキル基、例えばメチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチル、第三ブチル、n - ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、ヘキシルおよび他の同族体であり、この場合これらの基は、その側で再び置換されていてもよい。この場合、置換基としては、殊にアルキル、ならびにシクロアルキルまたはアリール、例えばベンジル、トリメチルフェニル、エチルフェニルがこれに該当する。好ましいのは、1 ~ 18 個の C 原子を有する直鎖状アルキル基、特に有利にメチル、エチルおよびベンジルである。

## 【 0 0 1 3 】

C<sub>6</sub> ~ C<sub>24</sub> - アリールは、6 ~ 24 個の C 原子を有する、当業者に公知の全ての単核または多核のアリール基、例えばフェニル、ナフチル、アントラセニル、フェナントラセニルおよびフルオレニルであり、この場合これらの基は、その側で再び置換されていてもよい。この場合、置換基としては、殊にアルキルならびにシクロアルキルまたはアリール、例えばトロイルおよびメチルフルオレニルがこれに該当する。好ましくは、フェニルである。

10

## 【 0 0 1 4 】

C<sub>3</sub> ~ C<sub>18</sub> - シクロアルキルは、3 ~ 18 個の C 原子を有する、当業者に公知の全ての単核または多核のシクロアルキル基、例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチルおよび他の同族体であり、この場合これらの基は、その側で再び置換されていてもよい。この場合、置換基としては、殊にアルキル、ならびにシクロアルキルまたはアリール、例えばベンジル、トリメチルフェニル、エチルフェニルがこれに該当する。好ましくは、シクロヘキシルおよびシクロペンチルである。

20

## 【 0 0 1 5 】

この場合、反応媒体中の有機ニトロ化合物の濃度は、有利に 5 ~ 15000 ppm の範囲内、特に有利に 50 ~ 7000 ppm の範囲内にある。この場合、ニトロ化合物とジルコニウムおよび / またはハフニウムとのモル比は、有利に 100 : 1 の範囲内、特に有利に 25 : 1 の範囲内、殊に有利に 14 : 1 ~ 1 : 1 の範囲内にある。

## 【 0 0 1 6 】

モノマーの重合は、一般にカチオンの - 120 ~ + 20 の範囲内、有利に - 100 ~ - 20 の範囲内の温度および 0 . 1 ~ 4 バールの圧力で行なわれる。

30

## 【 0 0 1 7 】

適したジルコニウムハロゲン化物および / またはハフニウムハロゲン化物は、例えば二塩化ジルコニウム、三塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウム、オキシ二塩化ジルコニウム、四弗化ジルコニウム、四臭化ジルコニウムおよび四沃化ジルコニウム、二塩化ハフニウム、三塩化ハフニウム、オキシ二塩化ハフニウム、四弗化ハフニウム、四臭化ハフニウムおよび四沃化ハフニウムならびに四塩化ハフニウムである。一般に、立体障害置換基を有するジルコニウムハロゲン化物および / またはハフニウムハロゲン化物、例えばジルコノセンジクロリドまたはビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム - ジクロリドは、不適当である。好ましくは、四塩化ジルコニウムが使用される。この四塩化ジルコニウムは、有利に溶液の形で無水または無酸素のアルカンもしくはクロルアルカンまたはこれら双方の混合物中で 4 質量 % 未満のジルコニウム濃度で使用されることができ、ジルコニウム溶液を室温またはそれ以下で数分間ないし 1000 秒間、使用前に貯蔵(熟成)することは、好ましい。この熟成を光の作用下で実施することは、好ましい。

40

## 【 0 0 1 8 】

更に、本発明による触媒系と従来の触媒、例えば AlCl<sub>3</sub> および AlCl<sub>3</sub> から製造可能な触媒系、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムクロリド、四塩化チタン、四塩化錫、酸弗化硼素、三塩化硼素、四塩化バナジウムまたはメチルアルモキサン、殊に AlCl<sub>3</sub> および AlCl<sub>3</sub> から製造可能な触媒系との混合物を使用することは、好

50

ましい。この組合せは、本発明のもう1つの対象である。

【0019】

この種の混合物を製造する場合には、ルイス酸：ジルコニウムおよび／またはハフニウムのモル比は、99：1～1：99の範囲内、有利に99：1～1：1の範囲内、特に有利に20：1～5：1の範囲内にあることができる。

【0020】

ニトロ化合物とジルコニウムおよび／またはハフニウムとのモル比は、この種の混合物の場合には、有利に1000：1の範囲内、特に有利に250：1の範囲内、殊に有利に100：1～1：1の範囲内にある。

【0021】

触媒系に微量の水、アルコール、アルキルハロゲン化物またはハロゲン化水素を添加することは、好ましい。

【0022】

重合は、連続的にも非連続的にも実施されることができる。連続的な運転形式の場合には、この方法は、以下の3つの搬入流を用いて実施される：

溶剤／希釈剤＋イソオレフィン（好ましくは、イソブテン）

ジエン（好ましくは、イソプレン）

ジルコニウムハロゲン化物および／またはハフニウムハロゲン化物（好ましくは、溶剤中の $ZrCl_4$ ）＋有機ニトロ化合物

非連続的運転形式においては、この方法は、例えば次のように実施されることができる：  
反応温度に予め冷却された反応器には、溶剤または希釈剤およびモノマーが供給される。  
引き続き、開始剤がニトロ化合物と一緒に希釈された溶液の形で、重合熱が問題なく導出されうる程度にポンプ輸送される。反応の経過は、熱の発生に従うことができる。

【0023】

全ての操作は、保護ガス下で実施される。重合の終結後に、エタノール中に溶解されたフェノール性酸化防止剤、例えば2,2 - メチレン - ビス - (4 - メチル - 6 - 第三ブチルフェノール)を用いて停止される。

【0024】

本発明による方法によって、高分子量イソオレフィンコポリマーが製造されうる。二重結合は、導入されたジエンの量によって定められる。分子量（ $M_v$ ）は、（イソプレン含量および反応温度に応じて）通常、300～1200 kg / モルに達し、ポリマーは、極めて僅かなゲル含量を有する。

【0025】

更に、本発明による方法の大きな利点は、所謂“汚れ”が明らかに減少することである。汚れは、当業者によれば、反応器の壁面ならびに熱交換器内でのポリマー堆積物の形成である。この堆積物によって、生じる反応熱の導出は困難になり、最終的に規則に適った運転を保証するために反応器を数日間清浄化しなければならない程に支障をきたす。

【0026】

得ることができるポリマーは、主に全ての種類の成形体、殊にタイヤ構成要素、特にインナーライナーならびに所謂工業用ゴム製品、例えばクッション、緩衝部材、異形成形部材、フィルム、被覆物の製造に適している。そのために、ポリマーは、純粋に使用されることができるかまたは別のゴム、例えばBR、HNBR、NBR、SBR、EPDMまたは弗素ゴムとの混合物で使用される。

【0027】

本発明を詳説するために、次の実施例を記載する：

実施例

実験の詳細

ゲル含量をトルエン中で24時間の溶解時間後に30 で12.5 g / lの試料濃度を用いて測定した。不溶性含量の分離は、超遠心分離によって行なった（20000 rpmおよび25 で1時間）。互いゲル含量を有する試料をo - ジクロルベンゾール中で140

10

20

30

40

50

で試験した。

【0028】

可溶性含量の溶液粘度をトルオール中で30でウベローデの粘度計による毛管粘度測定によって測定した。

【0029】

限界粘度から算出された分子量 $M_v$ を次の式により定めた：

$$\ln(M_v) = 12.48 + 1.565 * \ln$$

ムーニー粘度値を125で8分間の測定時間後に測定した。

【0030】

保護ガスとして品質4.8(Linde)のアルゴンを使用した。

10

【0031】

モノマーの導入および"分岐点"<sup>1</sup>を高電界陽子共鳴により測定した。

【0032】

1 J. L. White, T. D. Shaffer, C. J. Ruff, J. P. Cross: *Macromolecules* (1995) 28, 3290

重合の際に使用されたイソブテン(Gerling+Holz社、ドイツ、品質2.8)を乾燥のために酸化アルミニウム上のナトリウム(含量10%)で充填したカラムに導通した。

【0033】

使用されたイソブレン(Across社、99%)を安定剤の除去のためにアルゴンの下で乾燥されたアルミナを有するカラムによって濾過し、アルゴン雰囲気下で水素化カルシウムを介して蒸留し、この形で重合に使用した。含水量は、25 ppmであった。

20

【0034】

使用された塩化メチル(Linde社、品質2.8)を精製のために活性炭を有するカラムおよびサイカペント(Sicapent)を有する他のカラムに導通し、この形で使用した。

【0035】

塩化メチレン(Merck社、品質：分析のためACS、ISO)を乾燥のためにアルゴン雰囲気下で五酸化燐を介して蒸留した。

【0036】

ニトロメタン(Aldrich、96%)を最初に2時間五酸化燐と一緒に攪拌し、その際一定のアルゴン流を混合物に導通した。引き続き、真空中で約20ミリバールで蒸留した。

30

【0037】

使用された四塩化ジルコニウム(98%以上)をフルカ(Fluka)社から購入した。

【0038】

使用された三塩化アルミニウム(98.5%)をヤンセンキミカ(Janssen Chimica)社から購入した。

【0039】

重合を停止させるために、エタノール250ml中のイルガノックス(Irganox) 1010 2g(Ciba社)の冷却された溶液を使用した。

40

【0040】

例1(開始剤の準備)

四塩化ジルコニウム14.56g(62.5ミリモル)をアルゴン雰囲気下で2口の丸底フラスコ中に装入した。塩化メチレン500mlおよびニトロメタン44.3ml(49.9g)を添加した(Zr/ニトロメタンの比1:13)。

【0041】

この混合物を室温で2時間攪拌し、引き続き24時間放置した。なお溶解されていない成分(微量、恐らく二酸化ジルコニウム)がこの時間の間にフラスコの底に沈殿した。上に存在する無色の溶液を重合の開始のために使用した。

50

## 【 0 0 4 2 】

数日の経過中に、開始剤の分解によって明らかなように、黄色からオレンジ色への溶液の変色が観察される。淡い黄色の変色はなお容認されることができ、オレンジ色に着色された溶液は、その作用の大部分を失う。

## 【 0 0 4 3 】

例 2

2 l の 4 口フラスコ中にアルゴン雰囲気下で - 8 0 の温度で塩化メチル 7 0 0 g ( 6 7 9 . 2 m l ) およびイソブテン 5 2 g ( 0 . 9 3 モル ) を縮合導入した ( 濃度 6 . 9 1 質量 % ) 。

## 【 0 0 4 4 】

( 2 . 4 7 モル % ) イソブレン 1 . 6 g ( 0 . 0 2 モル、 2 . 3 5 m l ) の添加後、例 1 からの開始剤溶液 3 m l を 5 分間で供給した。激しい反応を 5 分後に停止させた。ミルク状の微細に分布された懸濁液をケーキの形成がなく、よごれなしに得ることができる。

## 【 0 0 4 5 】

形成されたポリマーをアセトン 2 5 0 0 m l の添加によって沈殿させ、実験室用ロール上で圧搾することによって前乾燥させ、引続き一晩中真空中で 5 0 で乾燥させた。

## 【 0 0 4 6 】

分析結果は、次の第 1 表中に示されている。

## 【 0 0 4 7 】

## 【 表 1 】

第 1 表 :

収量	22,5 g (42 %)
シュタウディング指数	1.096 dl/g
分子量 Mv	303.6 kg/ モル
Mn	185.1 kg/ モル
Mw	436.5kg/ モル
ゲル含量	0.7%
イソブレン導入率	2.2%

## 【 0 0 4 8 】

図 1 は、例 2 の G P C 試験の結果を示す。

## 【 0 0 4 9 】

例 3

2 l の 4 口フラスコ中にアルゴン雰囲気下で - 9 5 の温度で塩化メチル 7 0 0 g ( 6 7 9 . 2 m l ) およびイソブテン 1 2 0 g ( 2 . 1 4 モル ) を縮合導入した ( 濃度 1 5 質量 % ) 。 ( 3 . 3 モル % ) イソブレン 4 . 9 8 g ( 0 . 0 7 モル、 7 . 3 m l ) の添加後、例 1 からの開始剤溶液 2 5 m l を 3 0 分間で供給した。ミルク状の懸濁液を得ることができ、よごれは発生しなかった。弱い反応を 3 0 分後に停止させた。

## 【 0 0 5 0 】

形成されたポリマーをアセトン 2 5 0 0 m l の添加によって沈殿させ、実験室用ロール上で圧搾することによって前乾燥させ、引続き一晩中真空中で 5 0 で乾燥させた。

## 【 0 0 5 1 】

分析結果は、次の第 2 表中に示されている。

## 【 0 0 5 2 】

10

20

30

40

50

【表 2】

第 2 表

収量	42.1 g (33.7 %)
シュタウディングー指数	1.74 dl/g
ゲル含量	0.6 %
分子量 Mv	625.8 kg/モル
Mn	386.2 kg/モル
Mw	830.1 kg/モル
イソプレン導入率	1.9 %
ムーニー粘度値	81.5

10

20

## 【0053】

例 4

2-1 の 4 口フラスコ中にアルゴン雰囲気下で -95 の温度で塩化メチル 700 g (679.2 ml) およびイソブテン 300 g (5.35 モル) を縮合導入した (濃度 30 質量%)。 (7 モル%) イソプレン 27.4 g (0.4 モル、40.23 ml) の添加後、例 1 からの開始剤溶液 7 ml を 10 分間で供給した。激しい反応を 5 分後に停止させた。

## 【0054】

形成されたポリマーをアセトン 2500 ml の添加によって沈殿させ、実験室用ロール上で圧搾することによって前乾燥させ、引続き一晩中真空中で 50 で乾燥させた。

30

## 【0055】

分析結果は、次の第 3 表中に示されている。

## 【0056】

## 【表 3】



第3表

収量	12.1 g (3.7 %)
シュタウディングー指数	2.337 dl/g
分子量 Mv	993 kg/モル
Mn	448.8 kg/モル
Mw	1070 kg/モル
ゲル含量	1.5 %
イソプレン導入率	3.5 %

10

## 【0057】

例5（米国特許第2682531号明細書に記載の比較例：開始剤の製造）

四塩化ジルコニウム14.56g（62.5ミリモル）をアルゴン雰囲気下で2口の丸底フラスコ中に装入した。塩化メチレン1000mlおよびジフェニルエーテル10.5ml（11.3g）を添加した（Zr/ジフェニルエーテルの比1：1）。 20

## 【0058】

この混合物を室温で6時間攪拌し、引続き22日間放置した。なお溶解されていない成分がこの時間の間にフラスコの底に沈殿した。上に存在する濃赤色の溶液を重合の開始のために使用した。

## 【0059】

例6（米国特許第2682531号明細書に記載の比較例：重合）

21の4口フラスコ中にアルゴン雰囲気下で-95の温度で塩化メチル700g（679.2ml）およびイソブテン230g（4.10モル）を縮合導入した（濃度26.4質量%）。（7モル%）イソプレン21g（0.31モル、30.84ml）の添加後、開始剤溶液150ml（例5）を45分間で供給した。反応を添加の終結直後に停止させた。 30

## 【0060】

形成されたポリマーをアセトン2500mlの添加によって沈殿させ、実験室用ロール上で圧搾することによって前乾燥させ、引続き一晩中真空中で50で乾燥させた。

## 【0061】

分析結果は、次の第4表中に示されている。

## 【0062】

## 【表4】

## 第4表

収量	125.8 g (50.12 %)
シュタウディングー指数	0.919 dl/g
分子量 Mv	230.4 kg/モル
Mn	54.9 kg/モル
Mw	370.6 kg/モル
ゲル含量	29 %
ムーニー粘度値	44.3

10

## 【0063】

生成物の分析結果は、良好なムーニー粘度値にも拘わらず、低い分子量および多くの場合のゴムの使用にとって高すぎるゲル含量を示す。比較可能な条件下で実施された、本発明による例4は、明らかによりいっそう良好な生成物を生じた。

20

## 【0064】

異なるニトロ化合物を使用しながらの他の開始剤系の製造

例7 (2-ニトロプロパンを使用しながらの開始剤の準備)

四塩化ジルコニウム 11.4 g (48.9 ミリモル) をアルゴン雰囲気下で2口の丸底フラスコ中に装入した。塩化メチレン 390 ml および2-ニトロプロパン 95 ml (94.24 g) を添加した (Zr / ニトロ化合物の比 1 : 21.6)。

## 【0065】

この混合物を室温で2時間攪拌し、引続き5日間放置した。なお溶解されていない成分 (微量) がこの時間の間にフラスコの底に沈殿した。上に存在する無色の溶液を重合の開始のために使用した。

30

## 【0066】

例8 (1-ニトロプロパンを使用しながらの開始剤の準備)

四塩化ジルコニウム 0.7 g (3 ミリモル) をアルゴン雰囲気下で2口の丸底フラスコ中に装入した。塩化メチレン 24 ml および1-ニトロプロパン 3.5 ml (3.47 g) を添加した (Zr / ニトロ化合物の比 1 : 13)。

## 【0067】

この混合物を室温で2時間攪拌し、引続き2日間放置した。なお溶解されていない成分 (微量) がこの時間の間にフラスコの底に沈殿した。上に存在する無色の溶液を重合の開始のために使用した。

40

## 【0068】

例9 (ニトロエタンを使用しながらの開始剤の準備)

四塩化ジルコニウム 1.9 g (8.15 ミリモル) をアルゴン雰囲気下で2口の丸底フラスコ中に装入した。塩化メチレン 65 ml およびニトロエタン 7.8 ml (8.15 g) を添加した (Zr / ニトロ化合物の比 1 : 13.3)。

## 【0069】

この混合物を室温で2時間攪拌し、引続き4日間放置した。なお溶解されていない成分 (微量) がこの時間の間にフラスコの底に沈殿した。上に存在する無色の溶液を重合の開始のために使用した。

## 【0070】

例10 (ニトロベンゾールを使用しながらの開始剤の準備)

50

四塩化ジルコニウム 9.7 g (41.6 ミリモル) をアルゴン雰囲気下で 2 口の丸底フラスコ中に装入した。塩化メチレン 330 ml およびニトロベンゾール 60 ml (71.7 g) を添加した (Zr/ニトロ化合物の比 1:14)。

【0071】

この混合物を室温で 2 時間攪拌し、引続き 1 日間放置した。なお溶解されていない成分 (微量) がこの時間の間にフラスコの底に沈殿した。上に存在する無色の溶液を重合の開始のために使用した。

【0072】

例 7 ~ 10 の開始剤系の使用

例 11

2 l の 4 口フラスコ中にアルゴン雰囲気下で -95 の温度で塩化メチル 700 g (679.2 ml) およびイソブテン 120 g (2.14 モル) を縮合導入した (濃度 15 質量%)。 (3.3 モル%) イソプレン 4.98 g (0.07 モル、7.3 ml) の添加後、例 7 からの開始剤溶液 25 ml を 30 分間で供給した。弱い反応を 30 分後に停止させた。

【0073】

形成されたポリマーをアセトン 2500 ml の添加によって沈殿させ、実験室用ロール上で圧搾することによって前乾燥させ、引続き一晩中真空中で 50 で乾燥させた。

【0074】

分析結果は、次の第 5 表中に示されている。

【0075】

【表 5】

第 5 表

収量	1.1 g (0.9 %)
シュタウディング指数	0.682 dl/g
ゲル含量	1.1 %
分子量 Mv	144.5 kg/モル
Mn	82.6 kg/モル
Mw	198.3 kg/モル

【0076】

分析結果は、2 - ニトロプロパンが分枝鎖状化合物として直鎖状ニトロ - アルキルよりも明らかに劣悪な性質を有することを示す。

【0077】

例 12

2 l の 4 口フラスコ中にアルゴン雰囲気下で -95 の温度で塩化メチル 700 g (679.2 ml) およびイソブテン 120 g (2.14 モル) を縮合導入した (濃度 15 質量%)。 (3.3 モル%) イソプレン 4.98 g (0.07 モル、7.3 ml) の添加後、例 8 からの開始剤溶液 5 ml を 5 分間で供給した。離散された泡粒を有するミルク状の懸濁液が得られ、この場合には、よごれを生じなかった。激しい反応を添加の終結直後に停止させた。

【0078】

形成されたポリマーをアセトン 2500 ml の添加によって沈殿させ、実験室用ロール上

10

20

30

40

50

で圧搾することによって前乾燥させ、引続き一晩中真空中で50で乾燥させた。

【0079】

分析結果は、次の第6表中に示されている。

【0080】

【表6】

第6表

収量	4.1 g (3.3 %)
シュタウディングー指数	2.2 dl/g
ゲル含量	0.9 %
分子量 Mv	903.4 kg/モル
Mn	610.2 kg/モル
Mw	1294 kg/モル

10

【0081】

20

例13

21の4口フラスコ中にアルゴン雰囲気下で-95の温度で塩化メチル700g(679.2ml)およびイソブテン120g(2.14モル)を縮合導入した(濃度15質量%)。(3.3モル%)イソブレン4.98g(0.07モル、7.3ml)の添加後、例9からの開始剤溶液6mlを10分間で供給した。ミルク状の懸濁液が得られ、この場合には、よごれを生じなかった。激しい反応を添加の終結直後に停止させた。

【0082】

形成されたポリマーをアセトン2500mlの添加によって沈殿させ、実験室用ロール上で圧搾することによって前乾燥させ、引続き一晩中真空中で50で乾燥させた。

【0083】

30

分析結果は、次の第7表中に示されている。

【0084】

【表7】

第7表

収量	6.4 g (5.1 %)
シュタウディングー指数	1.451 dl/g
ゲル含量	0.8 %
分子量 Mv	471 kg/モル
Mn	304.1 kg/モル
Mw	627.9 kg/モル

40

【0085】

例14

50

2 1の4口フラスコ中にアルゴン雰囲気下で - 95 の温度で塩化メチル 700 g ( 679 . 2 ml ) およびイソブテン 120 g ( 2 . 14 モル ) を縮合導入した ( 濃度 15 質量 % ) 。 ( 3 . 3 モル % ) イソプレン 4 . 98 g ( 0 . 07 モル、 7 . 3 ml ) の添加後、例 10 からの開始剤溶液 25 ml を 30 分間で供給した。弱い反応を 30 分後に停止させた。

【 0086 】

形成されたポリマーをアセトン 2500 ml の添加によって沈殿させ、実験室用ロール上で圧搾することによって前乾燥させ、引き続き一晩中真空中で 50 で乾燥させた。

【 0087 】

分析結果は、次の第 8 表中に示されている。

10

【 0088 】

【表 8】

第 8 表

収量	2.3 g (0.9 %)
シュタウディング指数	1.721 dl/g
ゲル含量	1.2 %
分子量 Mv	615.2 kg/モル
Mn	363.9 kg/モル
Mw	877.7 kg/モル

20

【 0089 】

例 15 分子量の温度依存性

一般的規定

30

2 1の4口フラスコ中にアルゴン雰囲気下で - 70 の温度で塩化メチル 700 g ( 679 . 2 ml ) およびイソブテン 52 g ( 0 . 93 モル ) を縮合導入した ( 濃度 6 . 9 質量 % ) 。 ( 2 . 47 モル % ) イソプレン 1 . 6 g ( 0 . 02 モル、 2 . 4 ml ) の添加後、このバッチ量を加熱または冷却によって望ましい反応温度にもたらし、例 1 からの開始剤溶液を供給した。一般に極めて激しい反応を、温度制御がもはや不可能となった時点で直ちに停止させた。

【 0090 】

形成されたポリマーをアセトン 2500 ml の添加によって沈殿させ、実験室用ロール上で圧搾することによって前乾燥させ、引き続き一晩中真空中で 50 で乾燥させた。

【 0091 】

個々の試験の詳細は、次の第 9 表中に示されている。

40

【 0092 】

【表 9】

## 第9表

通し 番号	反応温度 (°C)	シュタ ウディ ンガー 指数 (dl/g)	T (K)	1/T*1000	Mv (g/mol)	開始剤 溶液 ml	反応時間 (分)	収量 (g)
a	-95	1.925	178.16	5.6129322	733042.632	5	1	6.8
b	-85	1.924	188.16	5.31462585	732446.765	5	1	12.3
c	-80	1.096	193.16	5.17705529	303597.822	3	5	22.5
d	-70	0.693	203.16	4.92222879	148163.984	9	15	25.2
e	-60	0.348	213.16	4.69131169	50415.7986	4	10	23
f	-50	0.308	223.16	4.4810898	41646.3558	4	10	26.4
g	-40	0.219	233.16	4.28890033	24422.5031	7	10	36.4

10

## 【0093】

分子量が温度に依存することは、図2に示されている。

## 【0094】

20

例16 イソブレン量の変化

一般的規定

2 lの4口フラスコ中にアルゴン雰囲気下で - 80 の温度で塩化メチル 700 g ( 679 . 2 ml ) およびイソブテン 52 g ( 0 . 93 モル ) を縮合導入した ( 濃度 6 . 9 質量 % ) 。 変化しうる量のイソブレンの添加後、例1からの開始剤溶液を供給した。一般に極めて激しい反応を、温度制御がもはや不可能となった時点で直ちに停止させた。

## 【0095】

形成されたポリマーをアセトン 2500 ml の添加によって沈殿させ、実験室用ロール上で圧搾することによって前乾燥させ、引続き一晩中真空中で 50 で乾燥させた。

## 【0096】

30

個々の試験の詳細は、次の第10表中に示されている。

## 【0097】

## 【表10】

## 第10表

通し 番号	イソブ レン (g)	イソブ レン (mol%)	開始剤 溶液 (ml)	収量 (g)	シュタ ウディ ンガー 指数 (dl/g)	ゲル含量 (質量%)	Mv (g/mol)	全イソブ レン導入 率 mol%)	1,4-イソ ブレン導 入率 mol%
a	0	0.000	3	7.6	3.348	1	1.742.948	0	
b	1	1.559	4	10.2	1.488	0.9	489.913	0.8	0.7
c	1.16	1.804	6	18.1	1.553	0.8	523.816	0.9	0.83
d	1.3	2.018	5	11.2	1.519	0.8	505.980	1	0.91
e	4	5.959	7	20.3	0.98	0.4	254.838	2.9	2.42
f	7	9.981	14	25.6	0.914	0.7	228.495	6	5.01
g	15.8	20.018	11	12.0	0.968	1.2	249.971	11.2	9.31

40

## 【0098】

50

前記表から明らかなように、本発明による開始剤系を用いて、 $-80$  で  $10\%$  を上回るイソブレン含量を有する、イソブテンとイソブレンとからなる殆んどゲル不含のコポリマーを得ることができる。

#### 【0099】

四塩化ジルコニウムとルイス酸との組合せ物

例 17  $AlCl_3 / ZrCl_4$  9 : 1

四塩化ジルコニウム  $1.2\text{ g}$  ( $5.1$  ミリモル) および三塩化アルミニウム  $6.2\text{ g}$  ( $46.5$  ミリモル) をアルゴン雰囲気下で 2 口の丸底フラスコ中に装入した。塩化メチレン  $410\text{ ml}$  およびニトロメタン  $23\text{ ml}$  ( $25.9\text{ g}$ ) を添加した ( $Zr$  / ニトロ化合物の比  $1 : 82.5$ )。

10

#### 【0100】

この混合物を室温で 2 時間攪拌し、引続き 5 日間放置した。なお溶解されていない成分 (微量) がこの時間の間にフラスコの底に沈殿した。上に存在する無色の溶液を重合の開始のために使用した。

#### 【0101】

例 18  $AlCl_3 / ZrCl_4$  19 : 1

四塩化ジルコニウム  $0.7\text{ g}$  ( $3.0$  ミリモル) および三塩化アルミニウム  $7.6\text{ g}$  ( $57.0$  ミリモル) をアルゴン雰囲気下で 2 口の丸底フラスコ中に装入した。塩化メチレン  $480\text{ ml}$  およびニトロメタン  $3\text{ ml}$  ( $3.38\text{ g}$ ) を添加した ( $Zr$  / ニトロ化合物の比  $1 : 18.4$ )。

20

#### 【0102】

この混合物を室温で 2 時間攪拌し、引続き 2 日間放置した。なお溶解されていない成分 (微量) がこの時間の間にフラスコの底に沈殿した。上に存在する無色の溶液を重合の開始のために使用した。

#### 【0103】

例 19  $TiCl_4 / ZrCl_4$  9 : 1

四塩化ジルコニウム  $1.4\text{ g}$  ( $6.0$  ミリモル) および四塩化チタン  $10.207\text{ g}$  ( $53.8$  ミリモル) をアルゴン雰囲気下で 2 口の丸底フラスコ中に装入した。塩化メチレン  $480\text{ ml}$  およびニトロメタン  $7\text{ ml}$  ( $7.89\text{ g}$ ) を添加した ( $Zr$  / ニトロ化合物の比  $1 : 21.5$ )。

30

#### 【0104】

この混合物を室温で 2 時間攪拌し、引続き 4 日間放置した。なお溶解されていない成分 (微量) がこの時間の間にフラスコの底に沈殿した。上に存在する無色の溶液を重合の開始のために使用した。

#### 【0105】

例 20  $AlCl_3 / ZrCl_4$  9 : 1 および  $HCl$  による活性化

四塩化ジルコニウム  $12.2\text{ g}$  ( $52.4$  ミリモル) をアルゴン雰囲気下で 2 口の丸底フラスコ中に装入した。塩化メチレン  $420\text{ ml}$  およびニトロメタン  $35\text{ ml}$  ( $39.4\text{ g}$ ) を添加した ( $Zr$  / ニトロ化合物の比  $1 : 12.3$ )。

#### 【0106】

この混合物を室温で 2 時間攪拌し、引続き 1 日間放置した。引続き、10 分間弱い  $HCl$  流を溶液に導通した。その際、溶液は、黄色に変色した。なお溶解されていない成分 (微量) の沈殿後、上に存在する溶液を重合の開始のために使用した。

40

#### 【0107】

例 17 ~ 20 の開始剤系の使用

例 21

2 l の 4 口フラスコ中にアルゴン雰囲気下で  $-95$  の温度で塩化メチル  $700\text{ g}$  ( $679.2\text{ ml}$ ) およびイソブテン  $120\text{ g}$  ( $2.14$  モル) を縮合導入した (濃度  $15$  質量%)。 ( $3.3$  モル%) イソブレン  $4.98\text{ g}$  ( $0.07$  モル、 $7.3\text{ ml}$ ) の添加後、例 17 からの開始剤溶液  $25\text{ ml}$  を 30 分間で供給した。離散された泡粒を有するミル

50

ク状の懸濁液が得られ、この場合には、よごれを生じなかった。弱い反応を30分後に停止させた。

【0108】

形成されたポリマーをアセトン2500mlの添加によって沈殿させ、実験室用ロール上で圧搾することによって前乾燥させ、引続き一晩中真空中で50℃で乾燥させた。

【0109】

分析結果は、次の第11表中に示されている。

【0110】

【表11】

第11表

収量	7.5 g (6%)
シュタウディング指数	1.334 dl/g
ゲル含量	1.8 %
分子量 $M_v$	412.9 kg/モル
$M_n$	279.3 kg/モル
$M_w$	563.4 kg/モル

10

20

【0111】

例22

2-1の4口フラスコ中にアルゴン雰囲気下で-95℃の温度で塩化メチル700g(679.2ml)およびイソブテン120g(2.14モル)を縮合導入した(濃度15質量%)。(3.3モル%)イソプレン4.98g(0.07モル、7.3ml)の添加後、例18からの開始剤溶液15mlを20分間で供給した。離散された泡粒を有するミルク状の懸濁液が得られ、この場合には、よごれを生じなかった。激しい反応を添加の終結直後に停止させた。

30

【0112】

形成されたポリマーをアセトン2500mlの添加によって沈殿させ、実験室用ロール上で圧搾することによって前乾燥させ、引続き一晩中真空中で50℃で乾燥させた。

【0113】

分析結果は、次の第12表中に示されている。

【0114】

【表12】



第12表

収量	20.7 g (16,5 %)
シュタウディングー指数	1.489 dl/g
ゲル含量	0.5 %
分子量 Mv	607.7 kg/モル
Mn	336.4 kg/モル
Mw	685.1 kg/モル

10

## 【0115】

## 例23

2 lの4口フラスコ中にアルゴン雰囲気下で - 95 の温度で塩化メチル 700 g ( 679 . 2 ml ) およびイソブテン 120 g ( 2 . 14 モル ) を縮合導入した ( 濃度 15 質量 % ) 。 ( 3 . 3 モル % ) イソプレン 4 . 98 g ( 0 . 07 モル、 7 . 3 ml ) の添加後、例17からの開始剤溶液 25 ml を 30 分間で供給した。離散された泡粒を有するミルク状の懸濁液が得られ、この場合には、よごれを生じなかった。激しい反応を添加の終結直後に停止させた。

20

## 【0116】

形成されたポリマーをアセトン 2500 ml の添加によって沈殿させ、実験室用ロール上で圧搾することによって前乾燥させ、引続き一晩中真空中で 50 で乾燥させた。

## 【0117】

分析結果は、次の第13表中に示されている。

## 【0118】

## 【表13】

第13表

30

収量	49.1 g (39.3 %)
シュタウディングー指数	1.46 dl/g
ゲル含量	0.4 %
分子量 Mv	475.6 kg/モル
ムーニー粘度値	76

40

## 【0119】

## 例24

2 lの4口フラスコ中にアルゴン雰囲気下で - 95 の温度で塩化メチル 700 g ( 679 . 2 ml ) およびイソブテン 120 g ( 2 . 14 モル ) を縮合導入した ( 濃度 15 質量 % ) 。 ( 3 . 3 モル % ) イソプレン 4 . 98 g ( 0 . 07 モル、 7 . 3 ml ) の添加後、例20からの開始剤溶液 6 ml を 5 分間で供給した。離散された泡粒を有するミルク状の懸濁液が得られ、この場合には、よごれを生じなかった。激しい反応を添加の終結直後に停止させた。

50

## 【 0 1 2 0 】

形成されたポリマーをアセトン 2 5 0 0 m l の添加によって沈殿させ、実験室用ロール上で圧搾することによって前乾燥させ、引き続き一晩中真空中で 5 0 で乾燥させた。

## 【 0 1 2 1 】

分析結果は、次の第 1 4 表中に示されている。

## 【 0 1 2 2 】

## 【 表 1 4 】

第14表

収量	12.2 g (9.8 %)
シュタウディング指数	2.079 dl/g
ゲル含量	0.2 %
分子量 Mv	826.9 kg/モル

10

## 【 0 1 2 3 】

例 2 5 四塩化ハフニウム / ニトロメタン

四塩化ハフニウム 1 7 . 9 g ( 5 5 . 9 ミリモル ) をアルゴン雰囲気下で 2 口の丸底フラスコ中に装入した。塩化メチレン 4 5 0 m l およびニトロメタン 3 2 m l ( 3 6 . 1 g ) を添加した ( H f / ニトロメタンの比 1 : 1 0 . 6 ) 。

## 【 0 1 2 4 】

この混合物を室温で 2 時間攪拌し、引き続き 1 日間放置した。なお溶解されていない成分 ( 微量 ) がこの時間の間にフラスコの底に沈殿した。上に存在する無色の溶液を重合の開始のために使用した。

## 【 0 1 2 5 】

例 2 6

2 1 の 4 口フラスコ中にアルゴン雰囲気下で - 9 5 の温度で塩化メチル 7 0 0 g ( 6 7 9 . 2 m l ) およびイソブテン 1 2 0 g ( 2 . 1 4 モル ) を縮合導入した ( 濃度 1 5 質量 % ) 。 ( 3 . 3 モル % ) イソブレン 4 . 9 8 g ( 0 . 0 7 モル、 7 . 3 m l ) の添加後、例 2 5 からの開始剤溶液 1 1 m l を 1 5 分間で供給した。離散された泡粒を有するミルク状の懸濁液が得られ、この場合には、よごれを生じなかった。激しい反応を添加の終結直後に停止させた。

## 【 0 1 2 6 】

形成されたポリマーをアセトン 2 5 0 0 m l の添加によって沈殿させ、実験室用ロール上で圧搾することによって前乾燥させ、引き続き一晩中真空中で 5 0 で乾燥させた。

## 【 0 1 2 7 】

分析結果は、次の第 1 5 表中に示されている。

## 【 0 1 2 8 】

## 【 表 1 5 】

20

30

40

## 第15表

収量	21 g (16.8 %)
シュタウディンガー指数	2.427 dl/g
ゲル含量	0.4 %
分子量 Mv	1053 kg/モル

10

【図面の簡単な説明】

【図 1】

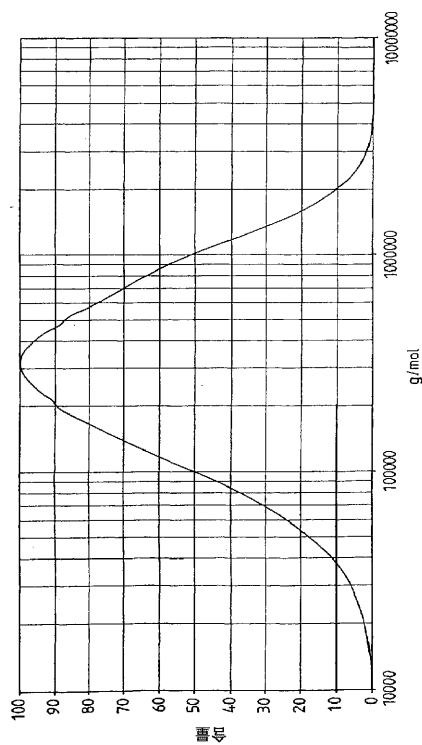
例 2 の分子量分布を示す線図。

【図 2】

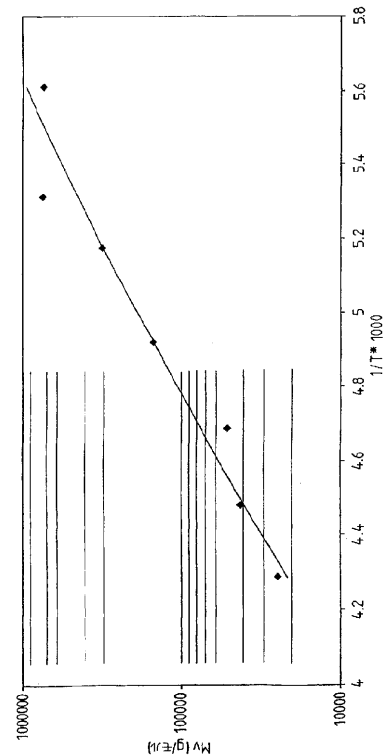
曲線のパラメーターが  $y = 2 \times 10^{-5} \times 1.4 \times 10^{-3} R^2 = 0.9559$  で表わされる、  
M v と温度との関数を示す線図。

20

【図 1】



【図 2】



## 【国際公開パンフレット】

(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  
7. März 2002 (07.03.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/18460 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation: **C08F 210/12**,  
4/16, 2/00 // (C08F 210/12; 236/08)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/09423
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
16. August 2001 (16.08.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
100 42 118.0 28. August 2000 (28.08.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **BAYER AKTIENGESellschaft** [DE/DE];  
51368 Leverkusen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **LANGSTEIN**, Ger-  
hard [DE/DE]; Am Lingensack 43, 51515 Kürten (DE).  
**BOHNENPOLL**, Martin [DE/DE]; Gezelinallee 57,  
51375 Leverkusen (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER AKTIENGE-**  
**SELLSCHAFT**; 51368 Leverkusen (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, GQ, 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.



WO 02/18460 A1

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ISO-OLEFIN COPOLYMERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ISOOLEFINCOPOLYMEREN

(57) Abstract: The invention relates to a novel method for producing iso-olefin copolymers in the presence of zirconium halogenides and/or hafnium halogenides and organic nitro compounds, particularly for producing butyl rubbers, as well as iso-olefin copolymers synthesized from isobutylene, isoprene and, optionally, from other monomers.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein neues Verfahren zur Herstellung von Isoolefincopolymeren in Gegenwart von Zirkonhalogeniden und/oder Hafniumhalogeniden und organischen Nitroverbindungen, insbesondere zur Herstellung von Butylkautschuken, sowie Isoolefincopolymere aufgebaut aus Isobuten, Isopren und gegebenenfalls weiteren Monomeren.

WO 02/18460

PCT/EP01/09423

- 1 -

**Verfahren zur Herstellung von Isoolefincopolymeren**

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein neues Verfahren zur Herstellung von Isoolefincopolymeren in Gegenwart von Zirkonhalogeniden und/oder Hafniumhalogeniden und organischen Nitroverbindungen, insbesondere zur Herstellung von höherisoprenhaltigen Butylkautschuken, sowie Isoolefincopolymere aufgebaut aus Isobuten, Isopren und gegebenenfalls weiteren Monomeren.

Das derzeit praktizierte Herstellungsverfahren für Butylkautschuk ist z.B. aus Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 23, 1993, Seiten 288-295 bekannt. Die Durchführung der kationischen Copolymerisation von Isobuten mit Isopren im Slurryverfahren und mit Methylchlorid als Prozesslösungsmittel erfolgt mit Aluminiumtrichlorid als Initiator unter Zusatz geringer Mengen von Wasser oder Chlorwasserstoff bei  $-90^{\circ}\text{C}$ . Die tiefen Polymerisationstemperaturen sind zur Erzielung ausreichend hoher Molekulargewichte für Kautschukanwendungen notwendig.

Der molekulargewichtsemiedrigende (= regelnde) Effekt der dienischen Comonomeren kann prinzipiell durch noch tiefere Reaktionstemperaturen kompensiert werden. Dabei treten jedoch die zur Gelbildung führenden Nebenreaktionen verstärkt auf. Die Gelbildung bei Reaktionstemperaturen um  $-120^{\circ}\text{C}$  und Möglichkeiten zu deren Reduktion sind beschrieben (siehe: W.A. Thaler, D.J. Buckley, Sr., Meeting of the Rubber Division, ACS, Cleveland, Ohio, May 6-9, 1975, veröffentlicht in Rubber Chemistry & Technology 49, 960-966 (1976)). Die dabei notwendigen Hilfslösungsmittel wie  $\text{CS}_2$  sind zum einen schwer zu handhaben und müssen außerdem in relativ hohen Konzentrationen eingesetzt werden.

Bekannt ist weiterhin die gelfreie Copolymerisation von Isobuten mit verschiedenen Comonomeren zu für Kautschukanwendungen ausreichend hochmolekularen Produkten bei Temperaturen um  $-40^{\circ}\text{C}$  unter Verwendung von präformiertem Vanadiumtetrachlorid (EP-A1-818 476).

WO 02/18460

PCT/EP01/09423

- 2 -

US-A-2,682,531 beschreibt Zirkontetrachlorid-Etherkomplexe und deren Verwendung als Katalysatoren zur Polymerisation von unter anderem Isoolefinen. In Spalte 2, Z. 20 ff. wird betont, dass die Verwendung von Zirkontetrachlorid alleine zu ungenügenden Resultaten führt. Der vorzugsweise genutzte Ether ist der krebserregende  $\beta,\beta'$ -Dichlorethyl-Ether. Der ebenfalls als Beispiel aufgeführte Diphenylether führt nur zu schlecht löslichen Komplexen, die nur in extrem hoher Dosierung eine ausreichende Aktivität zeigen. Diethylether (im Patent namentlich als möglicher Ether genannt) führt zu völlig wirkungslosen Komplexen.

10 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von hochmolekularen gelassenen Isoolefincopolymeren, insbesondere zur Herstellung von Butylkautschuken mit mehr als 2 % Isopren im Polymer.

15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Isoolefincopolymeren in Gegenwart von Zirkonhalogeniden und/oder Hafniumhalogeniden, dadurch gekennzeichnet, dass man in Gegenwart von organischen Nitroverbindungen polymerisiert.

20 Bevorzugt wird das Verfahren bei Isoolefinen mit 4 bis 16 Kohlenstoffatomen und mit den Isoolefinen copolymerisierbaren Dienen gegebenenfalls in Gegenwart von weiteren mit den Monomeren copolymerisierbaren Monomeren eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Isobuten und Isopren gegebenenfalls in Gegenwart von weiteren mit diesen copolymerisierbaren Monomeren eingesetzt.

25 Das Verfahren wird bevorzugt in einem für die kationische Polymerisation geeigneten Lösungsmittel, wie halogenierte und nicht-halogenierte Kohlenwasserstoffen oder deren Gemische, insbesondere Chloralkanen und Chloralkan/Alkan-Gemischen, ganz besonders Methylchlorid und Methylenchlorid oder deren Mischungen mit Alkanen, durchgeführt.

30

WO 02/18460

PCT/EP01/09423

- 3 -

Bevorzugt wird das Zirkonhalogenid und/oder Hafniumhalogenid in Abwesenheit des Monomeren mit der nitroorganischen Verbindung gemischt.

Die zum Einsatz kommenden organischen Nitroverbindungen sind generell bekannt und allgemein verfügbar. Die erfindungsgemäß bevorzugt verwendeten Nitroverbindungen sind durch die allgemeine Formel (I)



definiert, wobei R ausgewählt wird aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-Cycloaryl.

Unter C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl werden sämtliche dem Fachmann bekannte lineare oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 18 C-Atomen verstanden, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, i-Pentyl, neo-Pentyl, Hexyl und die weiteren Homologen, die ihrerseits wiederum substituiert sein können. Als Substituenten kommen hierbei insbesondere Alkyl, sowie Cycloalkyl oder Aryl in Frage, wie Benzyl, Trimethylphenyl, Ethylphenyl. Bevorzugt werden lineare Alkylreste mit 1 – 18 C-Atomen, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl und Benzyl.

Unter C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-Aryl werden sämtliche dem Fachmann bekannte ein- oder mehrkernige Arylreste mit 6 bis 24 C-Atomen verstanden, wie Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthracenyl, und Fluorenyl, die ihrerseits wiederum substituiert sein können verstanden. Als Substituenten kommen hierbei insbesondere Alkyl, sowie Cycloalkyl oder Aryl in Frage, wie Toloyl und Methylfluorenyl. Bevorzugt wird Phenyl.

Unter C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>-Cycloalkyl werden sämtliche dem Fachmann bekannte ein- oder mehrkernige Cycloalkylreste mit 3 bis 18 C-Atomen verstanden, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl und die weiteren Homologen, die ihrerseits wiederum substituiert sein können. Als Substituenten kommen hierbei insbesondere Alkyl, sowie Cycloalkyl oder Aryl in Frage, wie

WO 02/18460

PCT/EP01/09423

- 4 -

Benzyl, Trimethylphenyl, Ethylphenyl. Bevorzugt werden Cyclohexyl und Cyclopentyl.

5 Die Konzentration der organischen Nitroverbindung im Reaktionsmedium beträgt dabei bevorzugt im Bereich von 5 bis 15000 ppm, besonders bevorzugt im Bereich von 50 bis 7000 ppm. Das molare Verhältnis Nitroverbindung zu Zirkon und/oder Hafnium ist dabei bevorzugt im Bereich von 100 : 1, besonders bevorzugt im Bereich von 25 : 1 und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 14 : 1 bis 1 : 1.

10 Die Polymerisation der Monomeren erfolgt in der Regel kationisch bei Temperaturen im Bereich von -120°C bis +20°C, bevorzugt im Bereich von -100°C bis -20°C und Drücken im Bereich von 0,1 bis 4 bar.

Geeignete Zirkonhalogenide und/oder Hafniumhalogenide sind beispielsweise  
15 Zirkondichlorid, Zirkontrichlorid, Zirkontetrachlorid, Zirkonoxidichlorid, Zirkontetrafluorid, Zirkontetrabromid und Zirkontetrajodid, Hafniumdichlorid, Hafniumtrichlorid, Hafniumoxidichlorid, Hafniumtetrafluorid, Hafniumtetrabromid und Hafniumtetrajodid und Hafniumtetrachlorid. Ungeeignet sind in der Regel Zirkon- und/oder Hafniumhalogenide mit sterisch anspruchsvollen Substituenten wie z.B.  
20 Zirkonocendichlorid oder Bis(methylcyclopentadienyl)zirkonium-dichlorid. Bevorzugt wird Zirkontetrachlorid eingesetzt. Dieses kann vorteilhaft in Form einer Lösung in einem wasser- und sauerstofffreien Alkan oder Chloralkan oder einem Gemisch der beiden mit einer Zirkonkonzentration unterhalb von 4 Gew.% eingesetzt werden. Es kann vorteilhaft sein, die Zr-Lösung bei Raumtemperatur oder darunter  
25 für wenige Minuten bis zu 1000 Stunden zu lagern (altern), bevor sie eingesetzt wird. Es kann vorteilhaft sein, diese Alterung unter Lichteinwirkung durchzuführen.

Weiterhin kann es vorteilhaft sein, Mischungen des erfindungsgemässen Katalysatorsystems mit herkömmlichen Katalysatoren, wie  $AlCl_3$  und aus  $AlCl_3$  herstellbaren  
30 Katalysatorsysteme, Diethylaluminiumchlorid, Ethylaluminiumchlorid, Titan-tetrachlorid, Zinntetrachlorid, Bortrifluorid, Bortrichlorid, Vanadiumtetrachlorid oder



WO 02/18460

PCT/EP01/09423

- 5 -

Methylalumoxan, insbesondere  $\text{AlCl}_3$  und aus  $\text{AlCl}_3$  herstellbaren Katalysatorsystemen, einzusetzen. Diese Kombination stellt einen weiteren Gegenstand der Erfindung dar.

- 5 Bei der Herstellung derartiger Mischungen kann das molare Verhältnis Lewis-Säure : Zirkon und/oder Hafnium im Bereich von 99:1 bis 1:99 liegen, bevorzugt im Bereich von 99:1 bis 1:1, besonders bevorzugt im Bereich von 20:1 bis 5:1.

- 10 Das molare Verhältnis Nitroverbindung zu Zirkon und/oder Hafnium ist bei derartigen Mischungen bevorzugt im Bereich von 1000 : 1, besonders bevorzugt im Bereich von 250: 1 und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 100 : 1 bis 1 : 1.

- Es kann vorteilhaft sein, dem Katalysatorsystem geringe Mengen von Wasser, Alkoholen, eines Alkylhalogenids oder Halogenwasserstoff zuzusetzen.

- 15 Die Polymerisation kann sowohl in kontinuierlicher als auch in diskontinuierlicher Fahrweise durchgeführt werden. In kontinuierlicher Fahrweise wird das Verfahren bevorzugt mit folgenden drei Einfahrströmen durchgeführt:

- 20 Lösungsmittel/Verdünnungsmittel + Isoolefin (bevorzugt Isobuten)  
Dien (bevorzugt Isopren)  
Zirkonhalogenid und/oder Hafniumhalogenid (bevorzugt  $\text{ZrCl}_4$  in Lösungsmittel) + organische Nitroverbindung

- 25 In einer diskontinuierlichen Fahrweise kann das Verfahren beispielsweise wie folgt durchgeführt werden:

- Der auf Reaktionstemperatur vorgekühlte Reaktor wird mit dem Lösungsmittel oder Diluent und den Monomeren beschickt. Anschließend wird der Initiator zusammen mit der Nitroverbindung in Form einer verdünnten Lösung so zugepumpt, dass die
- 30

WO 02/18460

PCT/EP01/09423

- 6 -

Polymerisationswärme problemlos abgeführt werden kann. Der Verlauf der Reaktion kann anhand der Wärmeentwicklung verfolgt werden.

5 Alle Operationen werden unter Schutzgas durchgeführt. Nach dem Ende der Polymerisation wird mit einem phenolischen Antioxidant, wie z.B. 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-tert-butylphenol), gelöst in Ethanol abgestoppt.

10 Durch das erfindungsgemäße Verfahren lassen sich hochmolekulare Isoolefin-copolymere herstellen. Die Doppelbindungen werden durch die Menge an eingebautem Dien bestimmt. Die Molekulargewichte (Mv) reichen (je nach Isoprengehalt und Reaktionstemperatur) üblicherweise von 300 – 1200 kg/mol, die Polymere haben einen sehr geringen Gelgehalt.

15 Ein grosser Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens ist ausserdem die deutliche Reduzierung des sog. „fouling“. Unter fouling versteht er Fachmann die Bildung von Polymerablagerungen an den Wänden des Reaktors sowie innerhalb der Wärmetauscher. Durch diese Ablagerungen wird die Abfuhr der entstehenden Reaktionswärme erschwert und schließlich soweit gestört, dass der Reaktor nach wenigen Tagen gereinigt werden muss, um einen ordnungsgemässen Betrieb zu

20 gewährleisten.

Die erhältlichen Polymere eignen sich vorzüglich zur Herstellung von Formkörpern aller Art, insbesondere Reifenbestandteilen, ganz besonders sog. inner linern, sowie sog. Technischen Gummiartikeln, wie Stopfen, Dämpfungselemente, Profile, Folien,

25 Beschichtungen. Die Polymere werden hierzu rein oder im Gemisch mit anderen Kautschuken, wie BR, HNBR, NBR, SBR, EPDM oder Fluorkautschuken eingesetzt.

Zur Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung sind folgende Beispiele angeführt:

30

**Beispiele****Experimentelle Einzelheiten**

- 5 Die **Gelgehalte** wurden in Toluol nach einer Lösezeit von 24 Stunden bei 30°C mit einer Probenkonzentration von 12,5 g/l bestimmt. Die Abtrennung der unlöslichen Anteile erfolgte durch Ultrazentrifugation (1 Stunde bei 20 000 UpM und 25°C). Proben mit hohem Gelgehalt wurden in o-Dichlorbenzol bei 140°C überprüft.

- 10 Die **Lösungviskosität**  $\eta$  der löslichen Anteile wurde in Toluol bei 30°C durch Ubbelohde-Kapillarviskosimetrie bestimmt.

Das aus der Grenzviskosität berechnete **Molekulargewicht**  $M_v$  wurde nach der folgenden Formel bestimmt:  $\ln(M_v) = 12,48 + 1,565 * \ln \eta$ .

- 15 Der Mooney-Wert wurde bei 125°C nach einer Messdauer von 8 Minuten bestimmt.

Als **Schutzgas** wurde Argon der Qualität 4,8 (Linde) verwendet.

- 20 Der **Monomereineinbau** und der „**branching point**“<sup>1</sup> wurden mittels Hochfeldprotonenresonanz bestimmt.

- 25 Das bei den Polymerisationen eingesetzte **Isobuten** (Fa. Gerling+Holz, Deutschland, Qualität 2.8) wurde zur Trocknung durch eine mit Natrium auf Aluminiumoxid (Gehalt 10 %) gefüllte Säule geleitet.

Das verwendete **Isopren** (Fa. Acros, 99%) wurde zur Entfernung des Stabilisators unter Argon durch eine Säule mit getrocknetem Aluminiumoxid filtriert, unter einer

---

<sup>1</sup> J. L. White, T. D. Shaffer, C. J. Ruff, J. P. Cross: *Macromolecules* (1995) **28**, 3290

WO 02/18460

PCT/EP01/09423

- 8 -

Argonatmosphäre über Calciumhydrid destilliert, und in dieser Form für die Polymerisation eingesetzt. Der Wassergehalt betrug 25 ppm.

5 Das verwendete **Methylchlorid** (Fa. Linde, Qualität 2.8) wurde zur Reinigung durch eine Säule mit Aktivkohle und eine weitere Säule mit Sicapent geleitet und in dieser Form eingesetzt.

10 Das **Methylenchlorid** (Fa. Merck, Qualität: Zur Analyse ACS, ISO) wurde zur Trocknung unter einer Argonatmosphäre über Phosphorpentoxid destilliert.

Das **Nitromethan** (Fa. Aldrich, 96 %) wurde zunächst 2 Stunden mit Phosphorpentoxid gerührt, wobei ein konstanter Argonstrom durch die Mischung geleitet wurde. Anschließend wurde im Vakuum bei etwa 20 mbar destilliert.

15 Das verwendete **Zirkontetrachlorid** ( $\geq 98\%$ ) wurde von der Fa. Fluka bezogen.

Das verwendete **Aluminiumtrichlorid** (98,5 %) wurde von der Fa. Janssen Chimica bezogen.

20 Zum **Abstoppen der Polymerisationen** wurde eine gekühlte Lösung von 2 g Irganox 1010 (Ciba) in 250 ml Ethanol verwendet.

**Beispiel 1** (Bereitung des Initiators)

25 14,56 g (62,5 mmol) Zirkontetrachlorid wurde unter einer Argonatmosphäre in einem 2-Hals-Rundkolben vorgelegt. 500 ml Methylenchlorid und 44,3 ml (49,9 g) Nitromethan wurden zugegeben. (Verhältnis Zr/Nitromethan 1:13).

30 Diese Mischung wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 24 Stunden stehen gelassen. Die noch ungelösten Bestandteile (geringe Menge, vermutlich Zirkondioxid) setzten sich während dieser Zeit am Boden des Kolbens ab.

WO 02/18460

PCT/EP01/09423

- 9 -

Die überstehende farblose Lösung wurde für die Initiierung der Polymerisation verwendet.

5 Im Lauf mehrerer Tage wird eine Verfärbung der Lösung nach Gelb → Orange beobachtet, offenbar durch Zersetzung des Initiators. Eine leichte Gelbfärbung kann noch toleriert werden, eine orange gefärbte Lösung verliert einen großen Teil ihrer Wirkung.

#### Beispiel 2

10

In einen 2-l 4-Hals-Kolben wurden unter einer Argonatmosphäre bei einer Temperatur von  $-80^{\circ}\text{C}$  700 g (679,2 ml) Methylchlorid und 52 g (0,93 mol) Isobuten einkondensiert (Konzentration 6,91 Gew.%).

15 Nach Zugabe von 1,6 g (0,02 mol, 2,35 ml) Isopren (2,47 mol%) wurden 3 ml Initiatorlösung aus Beispiel 1 innerhalb von 5 Minuten zugesetzt. Die heftige Reaktion wurde nach 5 Minuten abgestoppt. Es wurde eine milchartige feinteilige Suspension erhalten ohne Fladenbildung und ohne fouling.

20 Das gebildete Polymer wurde durch Zugabe von 2500 ml Aceton ausgefällt, durch Abpressen auf der Laborwalze vorgetrocknet und anschließend über Nacht im Vakuum bei  $50^{\circ}\text{C}$  getrocknet.

Die Analysenergebnisse sind in folgender Tabelle 1 dargestellt.

25

Tabelle 1:

Ausbeute	22,5 g (42 %)
Staudinger-Index	1,096 dl/g
Molekulargewicht $M_v$	303,6 kg/mol
$M_n$	185,1 kg/mol

WO 02/18460

PCT/EP01/09423

- 10 -

Mw	436,5 kg/mol
Gelgehalt	0,7 %
Isopreneinbau	2,2 %

Figur 1 zeigt das Ergebnis der GPC-Untersuchung von Beispiel 2.

### **Beispiel 3**

5

In einen 2-l 4-Hals-Kolben wurden unter einer Argonatmosphäre bei einer Temperatur von -95°C 700 g (679,2 ml) Methylchlorid und 120 g (2,14 mol) Isobuten einkondensiert (Konzentration 15 Gew.%). Nach Zugabe von 4,98 g (0,07 mol, 7,3 ml) Isopren (3,3 mol%) wurden 25 ml Initiatorlösung gemäß Beispiel 1 innerhalb von 30 Minuten zudosiert. Es wurde eine milchartige Suspension erhalten, fouling trat nicht auf. Die schwache Reaktion wurde nach 30 Minuten abgestoppt.

10

Das gebildete Polymer wurde durch Zugabe von 2500 ml Aceton ausgefällt, durch Abpressen auf der Laborwalze vorgetrocknet und anschließend über Nacht im Vakuum bei 50°C getrocknet.

15

Die Analysenergebnisse sind in folgender Tabelle 2 dargestellt.

### **Tabelle 2**

20

Ausbeute	42,1 g (33,7 %)
Staudinger-Index	1,74 dl/g
Gelgehalt	0,6 %
Molekulargewicht Mv	625,8 kg/mol
Mn	386,2 kg/mol
Mw	830,1 kg/mol
Isopreneinbau	1,9 %

WO 02/18460

PCT/EP01/09423

- 11 -

Mooney-Wert	81,5
-------------	------

**Beispiel 4**

In einen 2-l 4-Hals-Kolben wurden unter einer Argonatmosphäre bei einer Temperatur von -95°C 700 g (679,2 ml) Methylchlorid und 300 g (5,35 mol) Isobuten einkondensiert (Konzentration 30 Gew.%). Nach Zugabe von 27,4 g (0,4 mol, 40,23 ml) Isopren (7 mol%) wurden 7 ml Initiatorlösung gemäß Beispiel 1 innerhalb von 10 Minuten zudosiert. Die heftige Reaktion wurde nach 5 Minuten abgestoppt.

Das gebildete Polymer wurde durch Zugabe von 2500 ml Aceton ausgefällt, durch Abpressen auf der Laborwalze vorgetrocknet und anschließend über Nacht im Vakuum bei 50°C getrocknet.

Die Analysenergebnisse sind in folgender Tabelle 3 dargestellt.

**Tabelle 3**

Ausbeute	12,1 g (3,7 %)
Staudinger-Index	2,337 dl/g
Molekulargewicht $M_v$	993 kg/mol
$M_n$	448,8 kg/mol
$M_w$	1070 kg/mol
Gelgehalt	1,5 %
Isopreneinbau	3,5 %

**Beispiel 5** (Vergleichsbeispiel gemäß US-A-2,682,531: Herstellung des Initiators)

14,56 g (62,5 mmol) Zirkontetrachlorid wurde unter einer Argonatmosphäre in einem 2-Hals-Rundkolben vorgelegt. 1000 ml Methylenchlorid und 10,5 ml (11,3 g) Diphenylether wurden zugegeben. (Verhältnis Zr/Diphenylether 1:1).

Diese Mischung wurde 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 22 Tage stehen gelassen. Die noch ungelösten Bestandteile setzten sich während



dieser Zeit am Boden des Kolbens ab. Die überstehende tiefrote Lösung wurde für die Initiierung der Polymerisation verwendet.

**Beispiel 6** (Vergleichsbeispiel gemäss US-A-2,682,531: Polymerisation)

5

In einen 2-l 4-Hals-Kolben wurden unter einer Argonatmosphäre bei einer Temperatur von -95°C 700 g (679,2 ml) Methylchlorid und 230 g (4,10 mol) Isobuten einkondensiert (Konzentration 26,4 Gew.%). Nach Zugabe von 21 g (0,31 mol, 30,84 ml) Isopren (7 mol%) wurden 150 ml Initiatorlösung (Beispiel 5) innerhalb  
10 von 45 Minuten zudosiert. Die Reaktion wurde unmittelbar nach Beendigung der Zugabe abgestoppt.

Das gebildete Polymer wurde durch Zugabe von 2500 ml Aceton ausgefällt, durch Abpressen auf der Laborwalze vorgetrocknet und anschließend über Nacht im  
15 Vakuum bei 50°C getrocknet.

Die Analysenergebnisse sind in folgender Tabelle 4 dargestellt.

**Tabelle 4**

20

Ausbeute	125,8 g (50,12 %)
Staudinger-Index	0,919 dl/g
Molekulargewicht Mv	230,4 kg/mol
Mn	54,9 kg/mol
Mw	370,6 kg/mol
Gelgehalt	29 %
Mooney-Wert	44,3

Die Analysenergebnisse des Produkts zeigen trotz des guten Mooney-Werts nur ein niedriges Molekulargewicht und einen für die meisten Kautschukanwendungen viel

WO 02/18460

PCT/EP01/09423

- 14 -

zu hohen Gelanteil. Das erfindungsgemäße Beispiel 4, das unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt wurde, führte zu einem deutlich besseren Produkt.

Herstellung weiterer Initiatorsysteme unter Verwendung unterschiedlicher Nitroverbindungen

**Beispiel 7** (Bereitung eines Initiators unter Verwendung von 2-Nitropropan)

11,4 g (48,9 mmol) Zirkontetrachlorid wurde unter einer Argonatmosphäre in einem 2-Hals-Rundkolben vorgelegt. 390 ml Methylenchlorid und 95 ml (94,24 g) 2-Nitropropan wurden zugegeben. (Verhältnis Zr/Nitroverbindung 1:21,6).

Diese Mischung wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 5 Tage stehen gelassen. Die noch ungelösten Bestandteile (geringe Menge) setzten sich während dieser Zeit am Boden des Kolbens ab. Die überstehende farblose Lösung wurde für die Initiierung der Polymerisation verwendet.

**Beispiel 8** (Bereitung eines Initiators unter Verwendung von 1-Nitropropan)

0,7 g (3 mmol) Zirkontetrachlorid wurde unter einer Argonatmosphäre in einem 2-Hals-Rundkolben vorgelegt. 24 ml Methylenchlorid und 3,5 ml (3,47 g) 1-Nitropropan wurden zugegeben. (Verhältnis Zr/Nitroverbindung 1:13).

Diese Mischung wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 2 Tage stehen gelassen. Die noch ungelösten Bestandteile (geringe Menge) setzten sich während dieser Zeit am Boden des Kolbens ab. Die überstehende farblose Lösung wurde für die Initiierung der Polymerisation verwendet.

**Beispiel 9** (Bereitung eines Initiators unter Verwendung von Nitroethan)

1,9 g (8,15 mmol) Zirkontetrachlorid wurde unter einer Argonatmosphäre in einem 2-Hals-Rundkolben vorgelegt. 65 ml Methylenchlorid und 7,8 ml (8,15 g) Nitroethan wurden zugegeben. (Verhältnis Zr/Nitroverbindung 1:13,3).

Diese Mischung wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 4 Tage stehen gelassen. Die noch ungelösten Bestandteile (geringe Menge) setzten sich während dieser Zeit am Boden des Kolbens ab. Die überstehende farblose Lösung wurde für die Initiierung der Polymerisation verwendet.

**Beispiel 10** (Bereitung eines Initiators unter Verwendung von Nitrobenzol)

9,7 g (41,6 mmol) Zirkontetrachlorid wurde unter einer Argonatmosphäre in einem 2-Hals-Rundkolben vorgelegt. 330 ml Methylenchlorid und 60 ml (71,76 g) Nitrobenzol wurden zugegeben. (Verhältnis Zr/Nitroverbindung 1:14).

Diese Mischung wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 1 Tag stehen gelassen. Die noch ungelösten Bestandteile (geringe Menge) setzten sich während dieser Zeit am Boden des Kolbens ab. Die überstehende farblose Lösung wurde für die Initiierung der Polymerisation verwendet.

Verwendung der Initiatorsysteme von Beispiel 7 – 10

**Beispiel 11**

In einen 2-l 4-Hals-Kolben wurden unter einer Argonatmosphäre bei einer Temperatur von -95°C 700 g (679,2 ml) Methylchlorid und 120 g (2,14 mol) Isobuten einkondensiert (Konzentration 15 Gew.%). Nach Zugabe von 4,98 g (0,07 mol, 7,3 ml) Isopren (3,3 mol%) wurden 25 ml Initiatorlösung gemäß Beispiel 7 innerhalb von 30 Minuten zudosiert. Die schwache Reaktion wurde nach 30 Minuten abgestoppt.

Das gebildete Polymer wurde durch Zugabe von 2500 ml Aceton ausgefällt, durch Abpressen auf der Laborwalze vorgetrocknet und anschließend über Nacht im Vakuum bei 50°C getrocknet.

5

Die Analysenergebnisse sind in folgender Tabelle 5 dargestellt.

**Tabelle 5**

Ausbeute	1,1 g (0,9 %)
Staudinger-Index	0,682 dl/g
Gelgehalt	1,1 %
Molekulargewicht Mv	144,5 kg/mol
Mn	82,6 kg/mol
Mw	198,3 kg/mol

10

Die Analysenergebnisse zeigen, dass 2-Nitropropan als verzweigte Verbindung deutlich schlechtere Eigenschaften besitzt als lineare Nitro-alkyle.

**Beispiel 12**

15

In einen 2-l 4-Hals-Kolben wurden unter einer Argonatmosphäre bei einer Temperatur von -95°C 700 g (679,2 ml) Methylchlorid und 120 g (2,14 mol) Isobuten einkondensiert (Konzentration 15 Gew.%). Nach Zugabe von 4,98 g (0,07 mol, 7,3 ml) Isopren (3,3 mol%) wurden 5 ml Initiatorlösung gemäß Beispiel 8 innerhalb von 5 Minuten zudosiert. Es wurde eine milchartige Suspension mit vereinzelten Flocken erhalten, fouling trat nicht auf. Die heftige Reaktion wurde sofort nach Beendigung der Zugabe abgestoppt.

20

WO 02/18460

PCT/EP01/09423

- 17 -

Das gebildete Polymer wurde durch Zugabe von 2500 ml Aceton ausgefällt, durch Abpressen auf der Laborwalze vorgetrocknet und anschließend über Nacht im Vakuum bei 50°C getrocknet.

- 5 Die Analysenergebnisse sind in folgender Tabelle 6 dargestellt.

**Tabelle 6**

Ausbeute	4,1 g (3,3 %)
Staudinger-Index	2,2 dl/g
Gelgehalt	0,9 %
Molekulargewicht Mv	903,4 kg/mol
Mn	610,2 kg/mol
Mw	1294 kg/mol

- 10 **Beispiel 13**

In einen 2-l 4-Hals-Kolben wurden unter einer Argonatmosphäre bei einer Temperatur von -95°C 700 g (679,2 ml) Methylchlorid und 120 g (2,14 mol) Isobuten einkondensiert (Konzentration 15 Gew.%). Nach Zugabe von 4,98 g (0,07 mol, 7,3 ml) Isopren (3,3 mol%) wurden 6 ml Initiatorlösung gemäß Beispiel 9 innerhalb von 10 Minuten zudosiert. Es wurde eine milchartige Suspension erhalten, fouling trat nicht auf. Die heftige Reaktion wurde sofort nach Beendigung der Zugabe abge-

- 20 Das gebildete Polymer wurde durch Zugabe von 2500 ml Aceton ausgefällt, durch Abpressen auf der Laborwalze vorgetrocknet und anschließend über Nacht im Vakuum bei 50°C getrocknet.

Die Analysenergebnisse sind in folgender Tabelle 7 dargestellt.

25

**Tabelle 7**

Ausbeute	6,4 g (5,1 %)
Staudinger-Index	1,451 dl/g
Gelgehalt	0,8 %
Molekulargewicht Mv	471 kg/mol
Mn	304,1 kg/mol
Mw	627,9 kg/mol

**Beispiel 14**

5

In einen 2-l 4-Hals-Kolben wurden unter einer Argonatmosphäre bei einer Temperatur von -95°C 700 g (679,2 ml) Methylchlorid und 120 g (2,14 mol) Isobuten einkondensiert (Konzentration 15 Gew.%). Nach Zugabe von 4,98 g (0,07 mol, 7,3 ml) Isopren (3,3 mol%) wurden 25 ml Initiatorlösung gemäß Beispiel 10 innerhalb von 30 Minuten zudosiert. Die schwache Reaktion wurde nach 30 Minuten abgestoppt.

10

Das gebildete Polymer wurde durch Zugabe von 2500 ml Aceton ausgefällt, durch Abpressen auf der Laborwalze vorgetrocknet und anschließend über Nacht im Vakuum bei 50°C getrocknet.

15

Die Analysenergebnisse sind in folgender Tabelle 8 dargestellt.

**Tabelle 8**

Ausbeute	2,3 g (0,9 %)
Staudinger-Index	1,721 dl/g
Gelgehalt	1,2 %
Molekulargewicht Mv	615,2 kg/mol
Mn	363,9 kg/mol
Mw	877,7 kg/mol

**Beispiel 15** Temperaturabhängigkeit der Molekulargewichte

Allgemeine Vorschrift:

5

In einen 2-l 4-Hals-Kolben wurden unter einer Argonatmosphäre bei einer Temperatur von  $-70^{\circ}\text{C}$  700 g (679,2 ml) Methylchlorid und 52 g (0,93 mol) Isobuten eingekondensiert (Konzentration 6,9 Gew.%). Nach Zugabe von 1,6 g (0,02 mol, 2,4 ml) Isopren (2,47 mol%) wurde der Ansatz durch Erwärmen bzw. Abkühlen auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht und die Initiatorlösung gemäß Beispiel 1 zudosiert. Die im allgemeinen sehr heftige Reaktion wurde abgestoppt, sobald die Temperaturkontrolle nicht mehr möglich war.

10

Das gebildete Polymer wurde durch Zugabe von 2500 ml Aceton ausgefällt, durch Abpressen auf der Laborwalze vorgetrocknet und anschließend über Nacht im Vakuum bei  $50^{\circ}\text{C}$  getrocknet.

15

Die Details der einzelnen Versuche sind in der folgenden Tabelle 9 dargestellt.

20

**Tabelle 9**

lfd. Nr.	Reaktions-temperatur ( $^{\circ}\text{C}$ )	Staudinger-Index (dl/g)	T (K)	$1/T \cdot 1000$	Mv (g/mol)	ml Initiator-lösung	Reaktions-dauer (min)	Aus-beute (g)
a	-95	1,925	178,16	5,6129322	733042,632	5	1	6,8
b	-85	1,924	188,16	5,31462585	732446,765	5	1	12,3
c	-80	1,096	193,16	5,17705529	303597,822	3	5	22,5
d	-70	0,693	203,16	4,92222879	148163,984	9	15	25,2
e	-60	0,348	213,16	4,69131169	50415,7986	4	10	23
f	-50	0,308	223,16	4,4810898	41646,3558	4	10	26,4
g	-40	0,219	233,16	4,28890033	24422,5031	7	10	36,4

Die Abhängigkeit des Molekulargewichts von der Temperatur ist in der Figur 2 dargestellt.

#### Beispiel 16 Variation der Isoprenmenge

5

Allgemeine Vorschrift:

In einen 2-l 4-Hals-Kolben wurden unter einer Argonatmosphäre bei einer Temperatur von -80°C 700 g (679,2 ml) Methylchlorid und 52 g (0,93 mol) Isobuten einkondensiert (Konzentration 6,9 Gew.%). Nach Zugabe variabler Mengen Isopren wurde die Initiatorlösung gemäß Beispiel 1 zugesetzt. Die im allgemeinen sehr heftige Reaktion wurde abgestoppt, sobald die Temperaturkontrolle nicht mehr möglich war.

Das gebildete Polymer wurde durch Zugabe von 2500 ml Aceton ausgefällt, durch Abpressen auf der Laborwalze vorgetrocknet und anschließend über Nacht im Vakuum bei 50°C getrocknet.

Die Details der einzelnen Versuche sind in der folgenden Tabelle 10 dargestellt.

20

**Tabelle 10**

lfd. Nr.	Isopren (g)	Isopren (mol%)	Initiatorlösung (ml)	Ausbeute (g)	Staudingerindex (dl/g)	Gelanteil (Gew. %)	Mv (g/mol)	Gesamt-Isopren einbau, mol%	1,4-Isopren einbau, mol%
a	0	0,000	3	7,6	3,348	1	1.742.948	0	
b	1	1,559	4	10,2	1,488	0,9	489.913	0,8	0,7
c	1,16	1,804	6	18,1	1,553	0,8	523.816	0,9	0,83
d	1,3	2,018	5	11,2	1,519	0,8	505.980	1	0,91
e	4	5,959	7	20,3	0,98	0,4	254.838	2,9	2,42
f	7	9,981	14	25,6	0,914	0,7	228.495	6	5,01
g	15,8	20,018	11	12,0	0,968	1,2	249.971	11,2	9,31



Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, lassen sich mit dem erfindungsgemäßen Initiatorsystem bei  $-80^{\circ}\text{C}$  nahezu gelfreie Copolymere aus Isobuten und Isopren mit einem Isoprengehalt von mehr als 10 % herstellen.

5 Kombinationen von Zirkontetrachlorid mit Lewis-Säuren

**Beispiel 17**  $\text{AlCl}_3/\text{ZrCl}_4$  9:1

10 1,2 g (5,1 mmol) Zirkontetrachlorid und 6,2 g (46,5 mmol) Aluminiumtrichlorid wurden unter einer Argonatmosphäre in einem 2-Hals-Rundkolben vorgelegt. 410 ml Methylenchlorid und 23 ml (25,9 g) Nitromethan wurden zugegeben. (Verhältnis Zr/Nitroverbindung 1:82,5).

15 Diese Mischung wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 5 Tage stehen gelassen. Die noch ungelösten Bestandteile (geringe Menge) setzten sich während dieser Zeit am Boden des Kolbens ab. Die überstehende farblose Lösung wurde für die Initiierung der Polymerisation verwendet.

**Beispiel 18**  $\text{AlCl}_3/\text{ZrCl}_4$  19:1

20 0,7 g (3,0 mmol) Zirkontetrachlorid und 7,6 g (57,0 mmol) Aluminiumtrichlorid wurden unter einer Argonatmosphäre in einem 2-Hals-Rundkolben vorgelegt. 480 ml Methylenchlorid und 3 ml (3,38 g) Nitromethan wurden zugegeben. (Verhältnis Zr/Nitroverbindung 1:18,4).

25 Diese Mischung wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 2 Tage stehen gelassen. Die noch ungelösten Bestandteile (geringe Menge) setzten sich während dieser Zeit am Boden des Kolbens ab. Die überstehende farblose Lösung wurde für die Initiierung der Polymerisation verwendet.

30

WO 02/18460

PCT/EP01/09423

- 22 -

**Beispiel 19**  $\text{TiCl}_4/\text{ZrCl}_4$  9:1

1,4 g (6,0 mmol) Zirkontetrachlorid und 10,207 g (53,8 mmol) Titan-tetrachlorid wurden unter einer Argonatmosphäre in einem 2-Hals-Rundkolben vorgelegt. 480 ml  
5 Methylenchlorid und 7 ml (7,89 g) Nitromethan wurden zugegeben. (Verhältnis Zr/Nitroverbindung 1:21,5).

Diese Mischung wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 4 Tage stehen gelassen. Die noch ungelösten Bestandteile (geringe Menge) setzten  
10 sich während dieser Zeit am Boden des Kolbens ab. Die überstehende farblose Lösung wurde für die Initiierung der Polymerisation verwendet.

**Beispiel 20**  $\text{AlCl}_3/\text{ZrCl}_4$  9:1 mit Aktivierung durch HCl

15 12,2 g (52,4 mmol) Zirkontetrachlorid wurden unter einer Argonatmosphäre in einem 2-Hals-Rundkolben vorgelegt. 420 ml Methylenchlorid und 35 ml (39,4 g) Nitromethan wurden zugegeben. (Verhältnis Zr/Nitroverbindung 1:12,3).

Diese Mischung wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend  
20 1 Tag stehen gelassen. Anschließend wurde 10 Minuten lang ein schwacher HCl-Strom durch die Lösung geleitet. Dabei verfärbte sich die Lösung gelb. Nach dem Absetzen der noch ungelösten Bestandteile (geringe Menge) wurde die überstehende Lösung wurde für die Initiierung der Polymerisation verwendet.

**25 Verwendung der Initiator-Systeme von Beispiel 17 bis 20****Beispiel 21**

30 In einen 2-l 4-Hals-Kolben wurden unter einer Argonatmosphäre bei einer Temperatur von  $-95^\circ\text{C}$  700 g (679,2 ml) Methylchlorid und 120 g (2,14 mol) Isobuten einkondensiert (Konzentration 15 Gew.%). Nach Zugabe von 4,98 g (0,07 mol,

WO 02/18460

PCT/EP01/09423

- 23 -

7,3 ml) Isopren (3,3 mol%) wurden 25 ml Initiatorlösung gemäß Beispiel 17 innerhalb von 30 Minuten zudosiert. Es wurde eine milchartige Suspension mit vereinzelt Flocken erhalten, fouling trat nicht auf. Die schwache Reaktion wurde nach 30 Minuten abgestoppt.

5

Das gebildete Polymer wurde durch Zugabe von 2500 ml Aceton ausgefällt, durch Abpressen auf der Laborwalze vorgetrocknet und anschließend über Nacht im Vakuum bei 50°C getrocknet.

10 Die Analysenergebnisse sind in folgender Tabelle 11 dargestellt.

**Tabelle 11**

Ausbeute	7,5 g (6 %)
Staudinger-Index	1,334 dl/g
Gelgehalt	1,8 %
Molekulargewicht $M_v$	412,9 kg/mol
$M_n$	279,3 kg/mol
$M_w$	563,4 kg/mol

**Beispiel 22**

15

In einen 2-l 4-Hals-Kolben wurden unter einer Argonatmosphäre bei einer Temperatur von -95°C 700 g (679,2 ml) Methylchlorid und 120 g (2,14 mol) Isobuten einkondensiert (Konzentration 15 Gew.%). Nach Zugabe von 4,98 g (0,07 mol, 7,3 ml) Isopren (3,3 mol%) wurden 15 ml Initiatorlösung gemäß Beispiel 18 innerhalb von 20 Minuten zudosiert. Es wurde eine milchartige Suspension mit vereinzelt Flocken erhalten, fouling trat nicht auf. Die heftige Reaktion wurde unmittelbar nach Beendigung der Zugabe abgestoppt.

20

WO 02/18460

PCT/EP01/09423

- 24 -

Das gebildete Polymer wurde durch Zugabe von 2500 ml Aceton ausgefällt, durch Abpressen auf der Laborwalze vorgetrocknet und anschließend über Nacht im Vakuum bei 50°C getrocknet.

5 Die Analysenergebnisse sind in folgender Tabelle 12 dargestellt.

**Tabelle 12**

Ausbeute	20,7 g (16,5 %)
Staudinger-Index	1,489 dl/g
Gelgehalt	0,5 %
Molekulargewicht Mv	607,7 kg/mol
Mn	336,4 kg/mol
Mw	685,1 kg/mol

10 **Beispiel 23**

In einen 2-l 4-Hals-Kolben wurden unter einer Argonatmosphäre bei einer Temperatur von -95°C 700 g (679,2 ml) Methylchlorid und 120 g (2,14 mol) Isobuten einkondensiert (Konzentration 15 Gew.%). Nach Zugabe von 4,98 g (0,07 mol, 7,3 ml) Isopren (3,3 mol%) wurden 66 ml Initiatorlösung gemäß Beispiel 19 innerhalb von 70 Minuten zudosiert. Es wurde eine milchartige Suspension mit vereinzelt Flocken erhalten, fouling trat nicht auf. Die heftige Reaktion wurde unmittelbar nach Beendigung der Zugabe abgestoppt.

20 Das gebildete Polymer wurde durch Zugabe von 2500 ml Aceton ausgefällt, durch Abpressen auf der Laborwalze vorgetrocknet und anschließend über Nacht im Vakuum bei 50°C getrocknet.

Die Analysenergebnisse sind in folgender Tabelle 13 dargestellt.

25

**Tabelle 13**

Ausbeute	49,1 g (39,3 %)
Staudinger-Index	1,46 dl/g
Gelgehalt	0,4 %
Molekulargewicht Mv	475,6 kg/mol
Mooney-Wert	76

**Beispiel 24**

5

In einen 2-l 4-Hals-Kolben wurden unter einer Argonatmosphäre bei einer Temperatur von -95°C 700 g (679,2 ml) Methylchlorid und 120 g (2,14 mol) Isobuten einkondensiert (Konzentration 15 Gew.%). Nach Zugabe von 4,98 g (0,07 mol, 7,3 ml) Isopren (3,3 mol%) wurden 6 ml Initiatorlösung gemäß Beispiel 20 innerhalb von 5 Minuten zudosiert. Es wurde eine milchartige Suspension mit vereinzelt Flocken erhalten, fouling trat nicht auf. Die heftige Reaktion wurde unmittelbar nach Beendigung der Zugabe abgestoppt.

10

Das gebildete Polymer wurde durch Zugabe von 2500 ml Aceton ausgefällt, durch Abpressen auf der Laborwalze vorgetrocknet und anschließend über Nacht im Vakuum bei 50°C getrocknet.

15

Die Analysenergebnisse sind in folgender Tabelle 14 dargestellt.

20

**Tabelle 14**

Ausbeute	12,2 g (9,8 %)
Staudinger-Index	2,079 dl/g
Gelgehalt	0,2 %
Molekulargewicht Mv	826,9 kg/mol

**Beispiel 25** Hafniumtetrachlorid/Nitromethan

17,9 g (55,9 mmol) Hafniumtetrachlorid wurden unter einer Argonatmosphäre in einem 2-Hals-Rundkolben vorgelegt. 450 ml Methylenchlorid und 32 ml (36,1 g) Nitromethan wurden zugegeben. (Verhältnis HF/Nitroverbindung 1:10,6).

Diese Mischung wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 1 Tag stehen gelassen. Die noch ungelösten Bestandteile (geringe Menge) setzten sich während dieser Zeit am Boden des Kolbens ab. Die überstehende farblose Lösung wurde für die Initiierung der Polymerisation verwendet.

**Beispiel 26**

In einen 2-l 4-Hals-Kolben wurden unter einer Argonatmosphäre bei einer Temperatur von -95°C 700 g (679,2 ml) Methylenchlorid und 120 g (2,14 mol) Isobuten einkondensiert (Konzentration 15 Gew.%). Nach Zugabe von 4,98 g (0,07 mol, 7,3 ml) Isopren (3,3 mol%) wurden 11 ml Initiatorlösung gemäß Beispiel 25 innerhalb von 15 Minuten zudosiert. Es wurde eine milchartige Suspension mit vereinzelten Flocken erhalten, fouling trat nicht auf. Die heftige Reaktion wurde unmittelbar nach Beendigung der Zugabe abgestoppt.

Das gebildete Polymer wurde durch Zugabe von 2500 ml Aceton ausgefällt, durch Abpressen auf der Laborwalze vorgetrocknet und anschließend über Nacht im Vakuum bei 50°C getrocknet.

Die Analysenergebnisse sind in folgender Tabelle 15 dargestellt.

**Tabelle 15**

Ausbeute	21 g (16,8 %)
Staudinger-Index	2,427 dl/g
Gelgehalt	0,4 %
Molekulargewicht $M_v$	1053 kg/mol

5

Figur 1 stellt die Molekulargewichtsverteilung von Beispiel 2 dar.

Figur 2 stellt  $M_v$  als Funktion der Temperatur dar, die Parameter der Kurve lauten

$$y=2E-05 x^{14,133} R^2=0,9559.$$

10

WO 02/18460

PCT/EP01/09423

- 28 -

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von Isoolefincopolymeren in Gegenwart von Zirkoniumhalogeniden und/oder Hafniumhalogeniden, dadurch gekennzeichnet, dass man in Gegenwart von organischen Nitroverbindungen polymerisiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Nitroverbindung der allgemeine Formel (I)
- $$\text{R-NO}_2 \quad (\text{I})$$
- entspricht, wobei R ausgewählt wird aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-Cycloaryl.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration der organischen Nitroverbindung im Reaktionsmedium im Bereich von 5 bis 15000 ppm liegt.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Zirkoniumhalogenid ZrCl<sub>4</sub> und als Hafniumhalogenid HfCl<sub>4</sub> einsetzt.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, dass man Isobuten mit Isopren und gegebenenfalls weiteren Monomeren copolymerisiert.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, dass man zusätzlich AlCl<sub>3</sub> oder ein aus AlCl<sub>3</sub> herstellbares Katalysatorsystem einsetzt.



WO 02/18460

PCT/EP01/09423

- 29 -

7. Mischung aus Zirkoniumhalogenid und/oder Hafniumhalogenid und organischer Nitroverbindung der allgemeinen Formel (I)



5

wobei R ausgewählt wird aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-Cycloaryl.

10

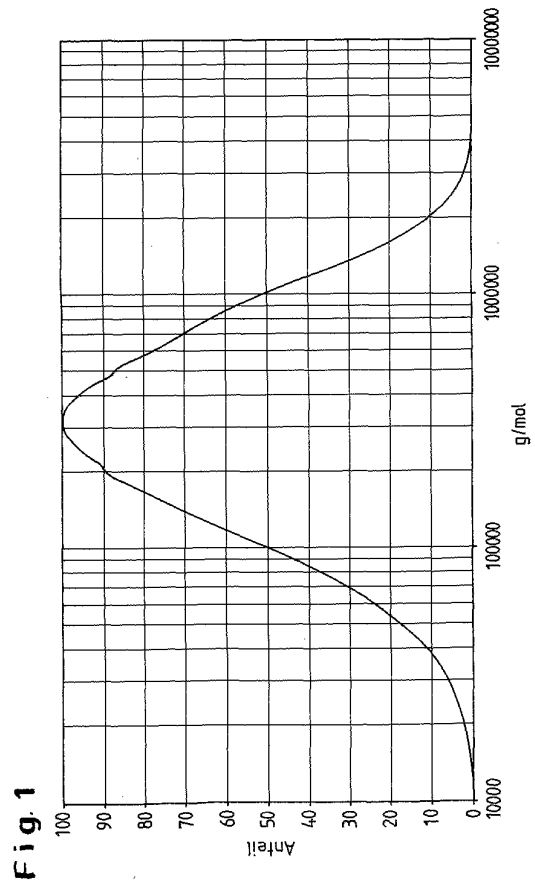
8. Verwendung der Mischung gemäss Anspruch 7 als Katalysator.
9. Polymer herstellbar in einem Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1-6.
10. Polymer gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet dass es bis zu 30 Mol% Isopren beinhaltet.
11. Formkörper enthaltend ein Polymer gemäss Anspruch 9 oder 10.

15

WO 02/18460

PCT/EP01/09423

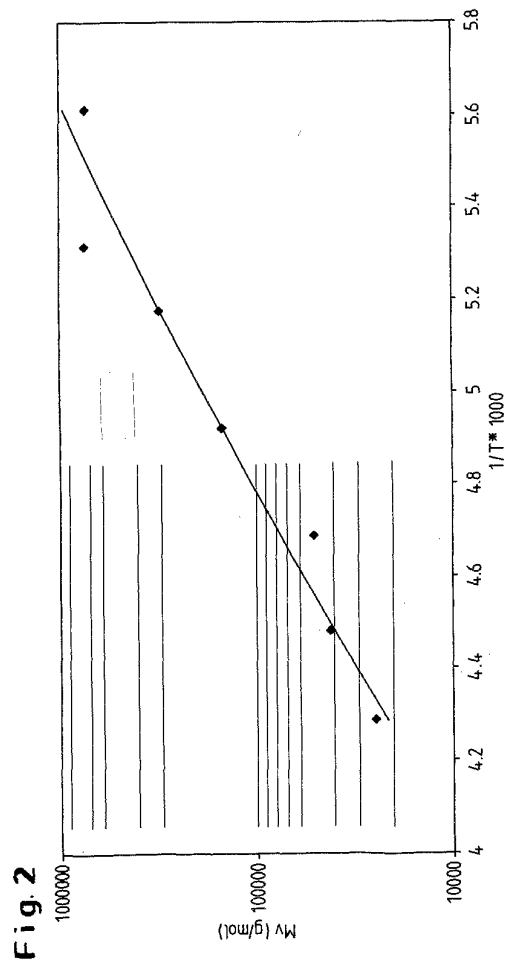
- 1 / 2 -



WO 02/18460

PCT/EP01/09423

- 2 / 2 -



## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int. Application No. PCT/EP 01/09423
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F210/12 C08F4/16 C08F2/00 //(C08F210/12,236:08)		
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) CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ, EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 556 965 A (BP CHEM INT LTD) 25 August 1993 (1993-08-25) page 2, line 34 - line 40; claims; examples	1-11
Y	US 2 682 531 A (ERNST JOHN L ET AL) 29 June 1954 (1954-06-29) cited in the application the whole document	1-11
A	EP 0 279 456 A (KANEKAFUCHI CHEMICAL IND) 24 August 1988 (1988-08-24) page 8, line 37 -page 9, line 11; claims; examples  -/-	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 11 January 2002		Date of mailing of the international search report 23/01/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5019 Patentlaan 2 NL - 2201 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Kaumann, E

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/JP 01/09423

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 818 476 A (BAYER AG) 14 January 1998 (1998-01-14) cited in the application	9,10
A	page 3, line 4 - line 10; claims; examples	1-8
A	WO 94 28037 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 8 December 1994 (1994-12-08) page 9, line 36 - page 10, line 14 page 23, line 11 - line 30; claims; examples	1-10
A	US 5 663 470 A (CHERADAME HERVE ET AL) 2 September 1997 (1997-09-02) column 7, line 27 - column 8, line 2 column 8-, line 54 - column 9, line 19; claims; examples	1-10
P,X	EP 1 122 267 A (BAYER AG) 8 August 2001 (2001-08-08) page 3, line 50 - line 56	9-11

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 2002)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members


International Application No.  
PCT/EP 01/09423

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0556965	A	25-08-1993	EP 0556965 A1 25-08-1993
US 2682531	A	29-06-1954	GB 719098 A 24-11-1954
EP 0279456	A	24-08-1988	JP 1924833 C 25-04-1995 JP 6051752 B 06-07-1994 JP 63205304 A 24-08-1988 DE 3853691 D1 08-06-1995 DE 3853691 T2 07-09-1995 EP 0279456 A2 24-08-1988 US 4870144 A 26-09-1989
EP 0818476	A	14-01-1998	DE 19627529 A1 15-01-1998 BR 9703908 A 03-11-1998 CA 2209651 A1 09-01-1998 CN 1182747 A 27-05-1998 EP 0818476 A1 14-01-1998 JP 10060029 A 03-03-1998 US 6015841 A 18-01-2000
WO 9428037	A	08-12-1994	DE 69409512 D1 14-05-1998 DE 69409512 T2 24-09-1998 EP 0700405 A1 13-03-1996 WO 9428037 A1 08-12-1994 US 5770539 A 23-06-1998
US 5663470	A	02-09-1997	US 5877371 A 02-03-1999 US 5874380 A 23-02-1999 WO 9428036 A1 08-12-1994
EP 1122267	A	08-08-2001	DE 10004048 A1 02-08-2001 CN 1316443 A 10-10-2001 EP 1122267 A1 08-08-2001 JP 2001213912 A 07-08-2001 US 2001014726 A1 16-08-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Int. ales Aktenzeichen PC I/EP 01/09423
A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08F210/12 C08F4/16 C08F2/00 //(C08F210/12,236:08)		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Forscherteiler Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08F		
Forscherteiler 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) CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ, EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 556 965 A (BP CHEM INT LTD) 25. August 1993 (1993-08-25) Seite 2, Zeile 34 - Zeile 40; Ansprüche; Beispiele	1-11
Y	US 2 682 531 A (ERNST JOHN L ET AL) 29. Juni 1954 (1954-06-29) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-11
A	EP 0 279 456 A (KANEKAFUCHI CHEMICAL IND) 24. August 1988 (1988-08-24) Seite 8, Zeile 37 -Seite 9, Zeile 11; Ansprüche; Beispiele	1-11
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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 an 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 in Recherchenbericht genannten Veröffentlichung bezeugt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgefüllt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, 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 beigegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindnerischer 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 *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche 11. Januar 2002		Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts 23/01/2002
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchebehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5616 Palatinen 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 661 epo nl Fax. (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Kaumann, E

Formblatt PCT/ISA210 (Sept 9) (Juli 1992)

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

 Int.  als Altkennzeichen  
 PCT/EP 01/09423

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beiz. Anspruch Nr.
X	EP 0 818 476 A (BAYER AG) 14. Januar 1998 (1998-01-14) in der Anmeldung erwähnt	9,10
A	Seite 3, Zeile 4 - Zeile 10; Ansprüche; Beispiele	1-8
A	WO 94 28037 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 8. Dezember 1994 (1994-12-08) Seite 9, Zeile 36 - Seite 10, Zeile 14 Seite 23, Zeile 11 - Zeile 30; Ansprüche; Beispiele	1-10
A	US 5 663 470 A (CHERADAME HERVE ET AL) 2. September 1997 (1997-09-02) Spalte 7, Zeile 27 - Spalte 8, Zeile 2 Spalte 8-, Zeile 54 - Spalte 9, Zeile 19; Ansprüche; Beispiele	1-10
P,X	EP 1 122 267 A (BAYER AG) 8. August 2001 (2001-08-08) Seite 3, Zeile 50 - Zeile 56	9-11

Formblatt PCT/ISA210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1993)



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Nr. des Aktenzeichens

PCT/EP 01/09423

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0556965 A	25-08-1993	EP 0556965 A1	25-08-1993
US 2682531 A	29-06-1954	GB 719098 A	24-11-1954
EP 0279456 A	24-08-1988	JP 1924833 C	25-04-1995
		JP 6051752 B	06-07-1994
		JP 63205304 A	24-08-1988
		DE 3853691 D1	08-06-1995
		DE 3853691 T2	07-09-1995
		EP 0279456 A2	24-08-1988
		US 4870144 A	26-09-1989
EP 0818476 A	14-01-1998	DE 19627529 A1	15-01-1998
		BR 9703908 A	03-11-1998
		CA 2209651 A1	09-01-1998
		CN 1182747 A	27-05-1998
		EP 0818476 A1	14-01-1998
		JP 10060029 A	03-03-1998
		US 6015841 A	18-01-2000
WO 9428037 A	08-12-1994	DE 69409512 D1	14-05-1998
		DE 69409512 T2	24-09-1998
		EP 0700405 A1	13-03-1996
		WO 9428037 A1	08-12-1994
		US 5770539 A	23-06-1998
US 5663470 A	02-09-1997	US 5877371 A	02-03-1999
		US 5874380 A	23-02-1999
		WO 9428036 A1	08-12-1994
EP 1122267 A	08-08-2001	DE 10004048 A1	02-08-2001
		CN 1316443 A	10-10-2001
		EP 1122267 A1	08-08-2001
		JP 2001213912 A	07-08-2001
		US 2001014726 A1	16-08-2001

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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

(74)代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 ゲアハルト ラングシュタイン

ドイツ連邦共和国 キュルテン アム リンゲンシュトック 4 3

(72)発明者 マーティン ボーネンボル

ドイツ連邦共和国 レーフエルクーゼン ゲーツェリンアレー 5 7

F ターム(参考) 4J015 CA02 CA14 DA17 DA33

4J100 AA06P AA08P AA15P AA17P AA18P CA01 FA08