

Hochreaktives Polyisobutylen mit einem hohen Gehalt an Vinyliden-Doppelbindungen in den Seitenketten

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues hochreaktives Polyisobutylen mit einem hohen Gehalt an Vinyliden-Doppelbindungen in den Seitenketten. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Polyisobutylen, seine Verwendung zur Herstellung von als Kraft- und Schmierstoffadditiven geeigneten Derivaten sowie ein Verfahren zur Herstellung solcher Derivate.

10

Unter hochreaktiven Polyisobutylenen versteht man im Unterschied zu den sogenannten niedrigreaktiven Polymeren solche Polyisobutylen, die einen hohen Gehalt, d.h. von mehr als 50 Mol-%, an vorzugsweise terminal angeordneten ethylenischen Vinyliden-Doppelbindungen enthalten, und zwar in der Praxis meist von wenigstens 60 Mol-%, insbesondere von wenigstens 70 Mol-%, vor allem von wenigstens 80 Mol-%.

15

Unter Vinyliden-Doppelbindungen werden im Sinne der vorliegenden Anmeldung mono- oder disubstituierte Doppelbindungen der Formel $>C=CH_2$ verstanden, in der eine der beiden freien Valenzen des linken Kohlenstoffatoms direkt oder über eine niedermolekulare Alkyl- oder Alkenylengruppe an die Polymerhauptkette und die andere an einen niedermolekularen Kohlenwasserstoffrest, zum Beispiel eine Methylgruppe [resultierend: $-C(CH_3)=CH_2$], oder an ein Wasserstoffatom [resultierend: $-CH=CH_2$] gebunden ist. Die Anbindung der Vinyliden-Doppelbindung kann an einem Ende der Polymerhauptkette oder in deren Verlauf weiter innen erfolgen – im ersten Fall liegt eine terminale Vinyliden-Doppelbindung ("α-Doppelbindung") vor, welche den überwiegenden Anteil der Vinyliden-Doppelbindungen im Molekül ausmacht, im zweiten Fall befindet sich die Vinyliden-Doppelbindung an einer Seitenkette (vorausgesetzt, diese Seitenkette bildet nicht mit dem Rest des Polymerrückgrates die längste Kette im Molekül).

20

25

Die Vinyliden-Doppelbindungen zeigen die höchste Reaktivität, beispielsweise bei der thermischen Addition an sterisch anspruchsvolle Reaktionspartner wie Maleinsäureanhydrid, wohingegen eine weiter im Inneren der Makromoleküle liegende Doppelbindung in den meisten Fällen keine oder geringere Reaktivität bei Funktionalisierungsreaktionen zeigt. Solche hochreaktiven Polyisobutylen werden unter anderem als Zwischenprodukte zur Herstellung von Additiven für Schmier- und Kraftstoffe verwendet, wie dies zum Beispiel in der DE-A 27 02 604 beschrieben wird.

30

35

Derartige hochreaktive Polyisobutylen sind beispielsweise nach dem Verfahren der Patentschrift DE-A 27 02 604 C2 (1) durch kationische Polymerisation von Isobuten in flüssiger Phase in Gegenwart von reinem Bortrifluorid als Katalysator erhältlich. Polyisobutylen mit einem ähnlich hohen Anteil an endständigen Vinyliden-Doppelbindungen und mit einer engeren Molekulargewichtsverteilung, sind dadurch erhältlich, dass die Polymerisation in Gegenwart eines mit

40

bestimmten sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen wie Alkoholen oder Ethern oder Mischungen solcher Verbindungen desaktivierten Bortrifluorid-Katalysators erfolgt, wie beispielsweise in der WO 93/10063 oder in der EP-A 0 628 575 beschrieben.

- 5 Stellt man aus den aus dem Stand der Technik bekannten hochreaktiven Polyisobutylenen übliche Derivate her, die als Kraft- oder Schmierstoffadditive dienen sollen, stellt man häufig fest, dass die Performanceeigenschaften solcher Derivate verbesserungsbedürftig sind. Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein hochreaktives Polyisobutylen bereitzustellen, aus dem sich Derivate herstellen lassen, die gegenüber den erstgenannten Derivaten verbesserte
- 10 Performanceeigenschaften aufweist, insbesondere eine verbesserten Reinigungs- und Reinhaltungswirkung bei Einlassventilen und Einspritzdüsen in Ottomotoren.

Demgemäß wurde ein Polyisobutylen mit einem Gesamtgehalt an Vinyliden-Doppelbindungen von mehr als 50 Mol-%, vorzugsweise von mehr als 60 Mol-%, insbesondere von mehr als 70

15 Mol-%, vor allem von mehr als 80 Mol-%, und einem zahlengemittelten Molekulargewicht (M_n) von 500 bis 10.000 Dalton, vorzugsweise von 650 bis 5.000 Dalton, insbesondere von 750 bis 3.500 Dalton, vor allem von 900 bis 2.500 Dalton, wobei mindestens 10%, vorzugsweise mindestens 11%, insbesondere mindestens 12%, vor allem 12 bis 15%, aller Vinyliden-Doppelbindungen des Polyisobutylens Bestandteil einer oder mehrerer Seitenketten aus mindestens 2

20 Kohlenstoffatomen zur Polyisobutylen-Hauptkette sind, gefunden.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist dieses Polyisobutylen gleichzeitig einen Gesamtgehalt an Vinyliden-Doppelbindungen von mehr als 70 Mol-% und ein zahlengemitteltes Molekulargewicht (M_n) von 900 bis 2.500 Dalton auf, wobei mindestens 10% aller Vinyliden-Doppel

25 bindungen des Polyisobutylens Bestandteil einer oder mehrerer Seitenketten aus mindestens 2 Kohlenstoffatomen zur Polyisobutylen-Hauptkette sind.

Als Polyisobutylen-Hauptkette ist die längste Kohlenstoffkette im Molekül anzusehen. Eine am Ende dieser Polyisobutylen-Hauptkette angeordnete Vinyliden-Doppelbindung ("α-Doppelbindung", d.h. α-ständig in Bezug auf die Hauptkette) macht den größeren Anteil der Vinyliden-Doppelbindungen im Molekül aus. Diese Polyisobutylen-Hauptkette trägt neben den aus dem sukzessiven Einbau der Isobuten-Monomereinheiten stammenden und sich regelmäßig wiederholenden Methylseitenketten eine Mindestanzahl von Seitenketten aus mindestens 2, insbesondere aus mindestens 3, vor allem aus mindestens 4 Kohlenstoffatomen, welche weitere Vinyliden-Doppelbindungen enthalten. In der Regel enthält jede dieser Seitenketten eine Vinyliden-Doppelbindung. Da diese Seitenkette vermutlich hauptsächlich durch den Einbau von monomerem Isobuten und/oder niederen Isobutenoligomeren (meist aus bis zu 5 Isobuten-Einheiten) an nicht-endständige Positionen in der wachsenden Polyisobutylen-Hauptkette gebildet werden, weisen sie üblicherweise in der Mehrzahl 4, 8, 12, 16 oder 20 Kohlenstoffatom auf.

30

35

40 Neben dem Einbau von Isobuten bzw. Isobutenoligomeren ist jedoch auch eine Bildung solcher Seitenketten durch den Einbau von 1,3-Butadien- und/oder von 1-Buten-Einheiten, welche üblicherweise im eingesetzten Isobuten in kleineren Mengen als Verunreinigungen oder bei Ver-

wendung technischer C₄-Kohlenwasserstoffströme als Einsatzstrombestandteile vorhanden sind, oder durch Umlagerungsreaktionen im wachsenden Polymermolekül denkbar, wobei die gebildeten Seitenketten dann auch eine Kohlenstoffatomanzahl haben können, die von den oben genannten Werten 4, 8, 12, 16 und 20 abweicht.

5

Die aus dem Stand der Technik bekannten hochreaktiven Polyisobutylen weisen oft auch schon geringe Gehalte an solchen Vinyliden-Doppelbindungen tragenden Seitenketten auf, deren Anteil liegt allerdings unter 8%, meist bei ca. 2 bis ca. 7,5, jeweils bezogen auf den Gesamtgehalt an Vinyliden-Doppelbindung im Molekül. Jedoch sind die Performanceeigenschaft der aus diesen Polyisobutylen hergestellten Kraft- und Schmierstoffadditiv-Derivate verbesserungsbedürftig. Das erfindungsgemäß höhere Verhältnis von Vinyliden-Doppelbindungen in den Seitenketten zu terminalen Vinyliden-Doppelbindungen in der Hauptkette ist für die überraschend besseren Performanceeigenschaft der aus dem erfindungsgemäßen Polyisobutylen hergestellten Kraft- und Schmierstoffadditiv-Derivate verantwortlich. Verbunden mit dem höheren Gehalt an Vinyliden-Doppelbindungen in den Seitenketten ist ein höherer Verzweigungsgrad des Gesamtmoleküls in Bezug auf längererkettige Seitenketten.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform sind beim erfindungsgemäßen Polyisobutylen die Vinyliden-Doppelbindungen, die Bestandteil einer oder mehrerer Seitenketten aus mindestens 2, insbesondere aus mindestens 3, vor allem aus mindestens 4, besondere bevorzugt aus in der Mehrzahl 4, 8, 12, 16 oder 20 Kohlenstoffatomen zur Polyisobutylen-Hauptkette sind, jeweils in α -Stellung (in Bezug auf die Seitenkette) an den distalen Ende der Seitenketten angeordnet, d.h. sie sitzen ganz außen an der Seitenkette und weisen überwiegend – analog zur Struktur der terminalen Vinyliden-Doppelbindungen an der Polyisobutylen-Hauptkette – die besonderes reaktive Struktur $\text{-C(CH}_3\text{)=CH}_2$ auf.

20

25

Das erfindungsgemäße hochreaktive Polyisobutylen weist neben den genannten Vinyliden-Doppelbindungen am Ende der Hauptkette und in den Seitenketten auch einen kleineren Anteil an höhersubstituierten (d.h. tri- und tetrasubstituierten) weiter innenständigen ethylenischen Doppelbindungen auf, welche naturgemäß bei nachfolgenden Derivatisierungsreaktionen weniger reaktiv sind. Ihr Gehalt sollte daher möglichst im Vergleich zu den Vinyliden-Doppelbindungen möglichst gering sein. Der Gehalt an β -ständigen trisubstituierten Doppelbindungen liegt im erfindungsgemäßen Polyisobutylen in der Regel bei 5 bis 45 Mol-%, insbesondere bei 8 bis 35 Mol-%, vor allem bei 12 bis 25 Mol-%, der Gehalt an tetrasubstituierten, meist γ -ständigen Doppelbindungen liegt im erfindungsgemäßen Polyisobutylen in der Regel bei 1 bis 10 Mol-%, insbesondere bei 2 bis 8 Mol-%, vor allem bei 3 bis 6 Mol-%, jeweils bezogen auf den Gesamtgehalt aller olefinischen Doppelbindungen im Molekül. Die Summe der Gehalte an Vinyliden-Doppelbindungen am Ende der Hauptkette und in den Seitenketten, an β -ständigen trisubstituierten Doppelbindungen und an tetrasubstituierten, meist γ -ständigen Doppelbindungen beträgt in allen Fällen 100 Mol-%.

30

35

40

Die Gehalte an Vinyliden-Doppelbindungen am Ende der Hauptkette und in den Seitenketten sowie auch die Gehalte an tri- und tetrasubstituierten Doppelbindungen im erfindungsgemäßen Polyisobutylen werden üblicherweise mittels ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmt.

- 5 Das erfindungsgemäße Polyisobutylen hat ein zahlengemitteltes Molekulargewicht (M_n) von 500 bis 10.000 Dalton, vorzugsweise 650 bis 5.000 Dalton, insbesondere 750 bis 3.500 Dalton, vor allem 900 bis 2.500 Dalton, jeweils gemessen durch Gelpermeationschromatographie (GPC). Die Polydispersizität beträgt typischerweise weniger als 2,5, vorzugsweise 2,0 oder weniger und insbesondere 1,05 bis 2,0. Die Polydispersität ist ein Maß für die Molekulargewichtsverteilung der erhaltenen Polymerketten und entspricht dem Quotient aus gewichtsmittlerem Molekulargewicht M_w und zahlenmittlerem Molekulargewicht M_n ($\text{PDI} = M_w/M_n$).

- 15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Polyisobutylen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man in einer Polymerisationsapparatur Isobuten oder ein Isobuten-haltiges C_4 -Kohlenwasserstoff-Gemisch in Gegenwart einer Mischung aus im wesentlichen Isobutenoligomeren aus 2 bis 5 Isobuten-Einheiten bei Temperaturen von -100°C bis $+100^\circ\text{C}$ mittels eines Brönsted-Säure-basierten oder Lewis-Säure-basierten Polymerisationskatalysators polymerisiert, wobei das Mol-Verhältnis der in der im Polymerisationsmedium vorliegenden Isobutenoligomeren-Mischung enthaltenen Vinyliden-Doppelbindungen zu den Doppelbindungen des eingesetzten Isobuten-Monomers mindestens 1 : 100, vorzugsweise 1,2 : 100, insbesondere 1,2 : 100 bis 2,5 : 100 beträgt.

- 25 Die im Polymerisationsmedium vorliegende Isobutenoligomeren-Mischung besteht zumeist aus Oligomeren mit 2 bis 5 Isobuten-Einheiten sowie geringen Mengen an Rest-Isobuten und höheren Oligomeren mit 6 oder mehr Isobuten-Einheiten. Die Oligomere mit 2 bis 5 Isobuten-Einheiten machen in der Regel mindestens 60 Gew.-%, insbesondere mindestens 75 Gew.-%, vor allem mindestens 90 Gew.-% der Isobutenoligomeren-Mischung aus. Die Isobutenoligomeren-Mischung weist normalerweise eine Verteilung der einzelnen Oligomeren-Species auf, bei der die Oligomere mit 3 und 4 Isobuten-Einheiten am stärksten vertreten sind. Auch isoliert vorliegende einzelne Isobutenoligomere können die Bildung des erfindungsgemäßen Polyisobutylen bewirken.

- 35 Die Isobutenoligomeren-Mischung kann durch geeignete Maßnahmen in situ in Polymerisationsmedium erzeugt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform stellt man das erfindungsgemäße Polyisobutylen dadurch her, dass man die aus im wesentlichen Isobutenoligomeren aus 2 bis 5 Isobuten-Einheiten bestehende Mischung separat herstellt und vor oder während der Polymerisation des Isobutens oder des Isobuten-haltigen C_4 -Kohlenwasserstoff-Gemisches in das Polymerisationsmedium einführt.

- 40 Die Polymerisation des Isobutens selbst kann im Prinzip in der für den Fachmann üblichen und bekannten Art und Weise durchgeführt werden.

Als Polymersationskatalysator für Isobuten wird ein homogener oder heterogener Katalysator aus der Klasse der Brönsted- oder Lewis-Säuren eingesetzt. Insbesondere handelt es sich bei diesem Katalysator um Bortrifluorid oder Bortrifluorid-Komplexe wie Bortrifluorid-Etheraten, z. B. Bortrifluorid-Diethyletherat, oder Bortrifluorid-Alkohol-Komplexe, z. B. mit Methanol, Ethanol, Isopropanol oder sec.-Butanol. Auch Zinntetrachlorid, entweder allein oder zusammen mit Mineralsäuren oder Alkylhalogeniden wie tert.-Butylchlorid als Co-Katalysatoren, sowie wasserfreies Aluminiumchlorid können als Polymerisationskatalysatoren verwendet werden.

Als Polymerisationskatalysator für Isobuten können weiterhin auch Komplexe von Aluminiumtrihalogeniden wie Aluminiumtrichlorid oder Aluminiumalkylhalogeniden oder von Eisenhalogeniden wie Eisen(III)-chlorid mit Donoren wie Carbonsäurealkylestern oder insbesondere Dialkyl-ethern wie Dibutylether, gegebenenfalls in Gegenwart eines Initiators wie eines Alkohols, eines Phenols oder Wasser, verwendet werden. Auch hat sich als Polymerisationskatalysator für Isobuten der Komplex aus einer Lewis-Säure wie Aluminiumtrichlorid oder Eisen(III)-chlorid und einem Donor wie Dibutylether in Gegenwart einer organischen Sulfonsäure wie Methansulfonsäure als Initiator bewährt.

Der Polymerisationskatalysator wird in der Regel in Mengen von 0,001 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Menge an eingesetztem Isobuten, verwendet.

Die Isobuten-Polymerisation wird üblicherweise bei Temperaturen von -100 bis +100°C, insbesondere von -50 bis +25°C, vor allem von -35 bis +5°C durchgeführt. Man arbeitet zweckmäßigerweise bei einem Druck von 10 bis 5000 kPa.

Das zur Polymerisation verwendete Isobuten kann im Prinzip als Rein-Isobuten eingesetzt werden. Vorteilhafter ist jedoch die Herstellung des erfindungsgemäßen Polyisobutylen aus technischen C₄-Kohlenwasserstoffströmen durch gezielte Polymerisation des darin enthaltenen Isobutens – gegebenenfalls nach Reinigung und/oder Aufkonzentration des Stromes – gewonnen. Diese C₄-Ströme enthalten typischerweise neben Isobuten größere Mengen 1-Buten und 2-Buten sowie kleinere Mengen an 1,3-Butadien, daneben sind oftmals nennenswerte Anteile an Butanen enthalten. Solche Isobuten enthaltende C₄-Kohlenwasserstoffströme sind beispielsweise C₄-Raffinate wie "Raffinat 2" und insbesondere "Raffinat 1", C₄-Schnitte aus der Isobutan-Dehydrierung, C₄-Schnitte aus Steamcrackern und aus FCC-Crackern (fluid catalysed cracking), sofern sie weitgehend von darin enthaltenem 1,3-Butadien befreit sind. Ein C₄-Kohlenwasserstoffstrom aus einer FCC-Raffinerieeinheit ist auch als "b/b"-Strom bekannt. Weitere geeignete Isobuten enthaltende C₄-Kohlenwasserstoffströme sind beispielsweise der Produktstrom einer Propylen-Isobutan-Cooxidation oder der Produktstrom aus einer Metathese-Einheit, welche in der Regel nach üblicher Aufreinigung und/oder Aufkonzentrierung eingesetzt werden. Geeignete C₄-Kohlenwasserstoffströme enthalten in der Regel 3000 Gew.-ppm Butadiene oder weniger. Die Anwesenheit von 1-Buten sowie von cis- und trans-2-Buten ist für die gezielte Polymerisation des Isobutens weitgehend unkritisch.

Typischerweise liegt die Konzentration an Isobuten in den genannten C₄-Kohlenwasserstoffströmen im Bereich von 30 bis 60 Gew.-%. So besteht Raffinat 1 in der Regel im wesentlichen aus 30 bis 50 Gew.-% Isobuten, 10 bis 50 Gew.-% 1-Buten, 10 bis 40 Gew.-% cis- und trans-2-Buten, 2 bis 35 Gew.-% Butanen sowie 20 bis 2000 Gew.-ppm Butadiene. Beim Polymerisationsverfahren unter Verwendung von Raffinat 1 verhalten sich die unverzweigten Butene unter geeigneten Reaktionsbedingungen in der Regel praktisch inert und nur das Isobuten wird polymerisiert.

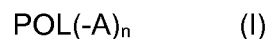
Das geschilderte Polymerisationsverfahren kann diskontinuierlich oder kontinuierlich erfolgen.

Die Polymerisationsreaktion wird zweckmäßigerweise durch Zugabe von Wasser oder von überschüssigen Mengen an basischem Material, beispielsweise gasförmigem oder wässrigem Ammoniak oder wässriger Alkalimetallhydroxid-Lösung wie Natronlauge, abgebrochen. Nach Abtrennung von nicht umgesetzten C₄-Monomeren wird das rohe Polymerisationsprodukt üblicherweise mit destilliertem oder entionisiertem Wasser mehrmals gewaschen, um anhaftende anorganische Bestandteile zu entfernen. Zur Erzielung hoher Reinheiten oder zur Abtrennung unerwünschter nieder- und/oder höhermolekularer Anteile kann das Polymerisationsprodukt im Vakuum fraktionierend destilliert werden.

Man erzielt mit dem erfindungsgemäßen Polymerisationsverfahren ein im wesentlichen halogenfreies Polyisobutylene mit dem gewünschten hohen Gehalt an Vinyliden-Doppelbindungen und dem gewünschten Verhältnis von Vinyliden-Doppelbindungen in den Seitenketten und am Ende der Hauptkette. Der Restgehalt an Halogen, welches üblicherweise – je nach eingesetztem Polymerisationskatalysator – als Fluorid oder Chlorid vorliegt, beträgt meistens weniger als 150 Gew.-ppm, vorzugsweise weniger als 80 Gew.-ppm, insbesondere weniger als 50 Gew.-ppm, vor allem weniger als 15 Gew.-ppm.

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist auch die Verwendung des erfindungsgemäßen Polyisobutylen zur Herstellung von als Kraft- und Schmierstoffadditiven geeigneten Derivaten.

Zur Erzeugung derartiger als Kraft- und Schmierstoffadditive geeigneter Derivate dient zweckmäßigerweise ein Verfahren zur Herstellung von Polyisobutylene-Derivaten der allgemeinen Formel I



in der

POL den n-funktionellen Rest des erfindungsgemäßen Polyisobutylen bezeichnet,

A eine niedermolekulare polare Gruppe, welche jeweils eine oder mehrere Aminofunktionen

und/oder Nitrogruppen und/oder Hydroxylgruppen und/oder Mercaptan-gruppen und/oder Carbonsäure- oder -Carbonsäurederivatfunktionen, insbesondere Bernsteinsäureanhydrid- oder Bernsteinsäurederivatfunktionen, und/oder Sulfon-säure- oder Sulfonsäurederivatfunktionen und/oder Aldehydfunktionen und/oder Silylgruppen enthält, bedeutet und

5

die Variable n für eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise für eine Zahl von 1 bis 3, insbesondere für die Zahl 1 oder 2, vor allem für die Zahl 1 steht, wobei bei $n > 1$ die Variablen A gleich oder verschieden sein können,

10

welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man das erfindungsgemäße Polyisobutylene mit mindestens n Äquivalenten einer die niedermolekulare polare Gruppe A oder eine Teilstruktur der niedermolekularen polaren Gruppe A einführenden Verbindung umsetzt und im Falle der Umsetzung mit einer Teilstruktur die Bildung der niedermolekularen polaren Gruppe A durch Folgereaktionen vervollständigt.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform dieses Verfahrens zur Herstellung von Polyisobutylene-Derivaten (I) ist die niedermolekulare polare Gruppe A ausgewählt unter

20

(a) Mono- oder Polyaminogruppen mit bis zu 6 Stickstoffatomen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat;

(b) Nitrogruppen, gegebenenfalls in Kombination mit Hydroxylgruppen;

25

(c) Hydroxylgruppen, gegebenenfalls in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat;

(d) Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen;

30

(e) Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen;

(f) Polyoxy-C₂-C₄-alkylengruppierungen, die durch Hydroxylgruppen, Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat, oder durch Carbamatgruppen terminiert sind;

35

(g) Carbonsäureestergruppen;

40

(h) Bernsteinsäureanhydrid oder aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleiteten Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder quaternisierten Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen, die durch thermische oder halogenkatalysierte Maleinierung der innerständigen Doppelbindungen und der Vinyliden-Doppelbindungen des POL zugrundeliegenden Polyisobutylen mit Maleinsäureanhydrid und im Falle von aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleiteten Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder quaterni-

sierten Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen durch entsprechende Folgereaktionen hergestellt wurden, wobei ein resultierendes Carbonsäureamid- oder Carbonsäureimid-Derivat noch durch weitere Umsetzung mit mindestens einem C₂- bis C₁₂-Dicarbonsäureanhydrid, mit mindestens einem C₂- bis C₄-Alkylencarbonat und/oder mit Borsäure modifiziert werden kann;

(j) durch Mannich-Umsetzung von durch POL substituierten Phenolen mit Aldehyden und Mono- oder Polyaminen erzeugten Gruppierungen;

(k) Phenol-, Alkylphenol- oder (Hydroxyalkyl)-phenol-Gruppierungen;

(l) Hydroxymethyl-Gruppen;

(m) Gruppierungen, die durch Epoxidierung der Vinyliden-Doppelbindungen des POL zugrundeliegenden Polyisobutylen und nachfolgende

(i) Hydrolyse zum 1,2-Diol,

(ii) Umsetzung mit einem Thiol oder einem Polythiol,

(iii) Umsetzung mit Ammoniak, einem Monoamin oder einem Polyamin,

(iv) Umsetzung mit einem Boran zu einem Boratester und oxidative Spaltung des Boratesters zum 1,3-Diol,

(v) Umwandlung in einen Aldehyd,

(vi) Umwandlung in einen Aldehyd und Umwandlung des Aldehyds in ein Oxim und Reduktion des Oxims zum Amin,

(vii) Umwandlung in einen Aldehyd und Umwandlung des Aldehyds in ein Azomethinkation und Hydrolyse zum Amin,

(viii) Umwandlung in einen Aldehyd und Umwandlung des Aldehyds in einen Alkohol oder

(ix) Umwandlung in einen Aldehyd und Umwandlung des Aldehyds in eine Schiff'sche Base oder ein Enamin und Reduktion der Schiff'schen Base oder des Enamins zum Amin

erzeugt wurden;

(n) Gruppierungen, die durch Hydroborierung der Vinyliden-Doppelbindungen des POL zugrundeliegenden Polyisobutylen und nachfolgende Oxidation des primären Hydroborierungsproduktes erzeugt wurden; und

5 (o) Gruppierungen, die durch Hydrosilylierung der Vinyliden-Doppelbindungen des POL zugrundeliegenden Polyisobutylen erzeugt wurden.

Als Beispiele für die obigen niedermolekularen polaren Gruppen A seien die folgenden genannt:

10 Mono- oder Polyaminogruppen (a) enthaltende Polyisobutylen-Derivate (I) sind beispielsweise gemäß der EP-A 244 616 durch Hydroformylierung und reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen wie Dimethylaminopropylamin, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Tetraethylenpentamin erhältlich. Geht man bei der Herstellung der Polyisobutylen-Derivate (I) von Polyisobutylen mit einem höheren Anteil an innenständigen Doppel-

15 bindungen (meist in der β - und γ -Position) aus, bietet sich auch der Herstellweg durch Chlorierung und anschließende Aminierung oder durch Oxidation der Doppelbindung mit Luft oder Ozon zur Carbonyl- oder Carboxylverbindung und anschließende Aminierung unter reduktiven (hydrierenden) Bedingungen an. Zur Aminierung können hier Amine, wie z. B. Ammoniak, Monoamine oder Polyamine, wie Dimethylaminopropylamin, Ethylendiamin, Diethylentriamin,

20 Triethylentetramin oder Tetraethylenpentamin, eingesetzt werden.

Weitere bevorzugte Monoaminogruppen (a) enthaltende Polyisobutylen-Derivate (I) sind die Hydrierungsprodukte der Umsetzungsprodukte aus einem Polyisobutylen mit einem mittleren Polymerisationsgrad $P = 5$ bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauer-

25 stoff, wie sie insbesondere in WO-A-97/03946 beschrieben sind.

Weitere bevorzugte Monoaminogruppen (a) enthaltende Polyisobutylen-Derivate (I) sind die aus Polyisobutenepoxiden durch Umsetzung mit Aminen und nachfolgender Dehydratisierung und Reduktion der Aminoalkohole erhältlichen Verbindungen, wie sie insbesondere in DE-A-196 20

30 262 beschrieben sind.

Nitrogruppen (b), gegebenenfalls in Kombination mit Hydroxylgruppen, enthaltende Polyisobutylen-Derivate (I) sind vorzugsweise Umsetzungsprodukte aus einem Polyisobutylen des mittleren Polymerisationsgrades $P = 5$ bis 100 oder 10 bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus

35 Stickoxiden und Sauerstoff, wie sie insbesondere in WO-A-96/03367 und WO-A-96/03479 beschrieben sind. Diese Umsetzungsprodukte stellen in der Regel Mischungen aus reinen Nitropolyisobutylenen (z. B. α,β -Dinitropolyisobutylen) und gemischten Hydroxynitropolyisobutylenen (z. B. α -Nitro- β -hydroxypolyisobutylen) dar.

40 Hydroxylgruppen in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen (c) enthaltende Polyisobutylen-Derivate (I) sind insbesondere Umsetzungsprodukte von Polyisobutenepoxiden, erhältlich aus Polyisobutylen mit Ammoniak, Mono- oder Polyaminen, wie sie insbesondere in EP-A-476

485 beschrieben sind. Hydroxylgruppen (c) enthaltende Polyisobutylen-Derivate (I), die keine Mono- oder Polyaminogruppen aufweisen, sind beispielsweise Umsetzungsprodukte von Polyisobutenepoxiden mit Wasser (Hydrolyse) oder mit Alkoholen wie Methanol oder Ethanol oder die Produkte einer Reduktion der Epoxidfunktion, beispielsweise mittels Lithiumaluminumhydrid.

5

Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze (d) enthaltende Polyisobutylen-Derivate (I) sind in der Regel Polyisobutylene, in die eine oder mehrere Carboxylgruppen, beispielsweise durch Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid, eingeführt worden, wonach die Carboxylgruppen ganz oder teilweise zu den Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen und ein verbleibender Rest der Carboxylgruppen mit Alkoholen oder Aminen umgesetzt sind.

10

Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze (e) enthaltende Polyisobutylen-Derivate (I) sind in der Regel Polyisobutylene, in die eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen eingeführt worden, wonach die Sulfonsäuregruppen ganz oder teilweise zu den Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen und ein verbleibender Rest der Carboxylgruppen mit Alkoholen oder Aminen umgesetzt sind. Analoge Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze von Sulfobernsteinsäurealkylestern sind in der EP-A-639 632 beschrieben. Derartige Verbindungen dienen hauptsächlich zur Verhinderung von Ventilsitzverschleiß und können mit Vorteil in Kombination mit üblichen Kraftstoffdetergenzien wie Poly(iso)butylenaminen oder Polyetheraminen eingesetzt werden.

15

20

Polyoxy-C₂-C₄-alkylengruppierungen (f) enthaltende Polyisobutylen-Derivate (I) sind vorzugsweise Polyether oder Polyetheramine, welche durch Umsetzung von hydroxyl- oder aminogruppenhaltigen Polyisobutylenen mit 1 bis 30 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro Hydroxylgruppe oder Aminogruppe und – im Falle von Polyetheraminen – durch anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen erhältlich sind. Analoge Umsetzungsprodukte von C₂-C₆₀-Alkanolen, C₆-C₃₀-Alkandiolen, Mono- oder Di-C₂-C₃₀-alkylaminen, C₁-C₃₀-Alkylcyclohexanolen oder C₁-C₃₀-Alkylphenolen mit 1 bis 30 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro Hydroxylgruppe oder Aminogruppe werden in EP-A-310 875, EP-A-356 725, EP-A-700 985 und US-A-4 877 416 beschrieben.

25

30

Carbonsäureestergruppen (g) enthaltende Polyisobutylen-Derivate (I) sind vorzugsweise Ester aus Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren mit hydroxylgruppenhaltigen Polyisobutenen. Analoge Umsetzungsprodukte von langkettigen Alkanolen oder Polyolen mit Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren sind in DE-A-38 38 918 beschrieben. Als Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren können aliphatische oder aromatische Säuren eingesetzt werden. Typische Vertreter solcher Ester sind entsprechende Adipate, Phthalate, iso-Phthalate, Terephthalate und Trimellitate.

35

Bernsteinsäureanhydrid (h) enthaltende Polyisobutylen-Derivate (I) sind insbesondere Polyisobutenylbernsteinsäureanhydride, welche durch Umsetzung von Polyisobutylen mit Maleinsäureanhydrid auf thermischem Weg oder über das entsprechende chlorierte Polyisobutylen erhältlich sind. Das eingesetzte Polyisobutylen kann dabei mit 1 Äquivalent ("Monomaleinierung"), mit

40

2 Äquivalenten Maleinsäureanhydrid ("Bismaleinierung") oder mit $1 < k < 2$ Äquivalenten Maleinsäureanhydrid, z. B. mit 1,05 bis 1,3 Äquivalenten Maleinsäureanhydrid, umgesetzt werden.

Aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleitete Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder quaternisierten Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen (h) enthaltende Polyisobutylen-Derivate (I) sind vorzugsweise entsprechende Derivate von polyisobutenylsubstituiertem Bernsteinsäureanhydrid und insbesondere die entsprechenden Derivate von Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid, welche durch Umsetzung von Polyisobutylen mit höheren Anteilen an innenständigen Doppelbindungen mit Maleinsäureanhydrid auf thermischem Weg oder über das chlorierte Polyisobutylen erhältlich sind. Von besonderem Interesse sind hierbei Derivate mit Alkoholen wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, sec.-Butanol, tert.-Butanol oder Polyethern, die durch Oxalkylierung der genannten niedermolekularen Alkohole mit C₂- bis C₄-Alkylenoxiden hergestellt worden sind. Bei den Gruppierungen mit Hydroxy-, gegebenenfalls quaternisierten Amino-, Amido- und/oder Imidogruppen handelt es sich beispielsweise um Carbonsäuregruppen, Säureamide von Monoaminen, Säureamide von Di- oder Polyaminen, die neben der Amidfunktion noch freie Amingruppen aufweisen, Bernsteinsäurederivate mit einer Säure- und einer Amidfunktion, Carbonsäureimide mit Monoaminen, Carbonsäureimide mit Di- oder Polyaminen, die neben der Imidfunktion noch freie Amingruppen aufweisen, oder Diimide, die durch die Umsetzung von Di- oder Polyaminen mit zwei Bernsteinsäurederivaten gebildet werden. Derartige Verbindungen sind als Kraftstoffadditive in US-A-4 849 572 beschrieben.

Unter aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleitete Gruppierungen mit quaternisierten Aminogruppen enthaltenden Polyisobutylen-Derivaten (I) sind insbesondere quaternisierte Stickstoffverbindungen zu verstehen, die durch Addition einer Verbindung, die wenigstens eine mit einem Anhydrid reaktive Sauerstoff- oder Stickstoff-haltige Gruppe und zusätzlich wenigstens eine quaternisierbare Aminogruppe enthält, an Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid und nachfolgende Quaternisierung, insbesondere mit einem Epoxid, insbesondere in Abwesenheit von freier Säure, erhältlich sind, wie sie in der WO 2012/004300 beschrieben werden. Als Verbindungen mit wenigstens einer mit einem Anhydrid reaktiven Sauerstoff- oder Stickstoff-haltigen Gruppe und zusätzlich wenigstens einer quaternisierbaren Aminogruppe eignen sich insbesondere Polyamine mit mindestens einer primären oder sekundären Aminogruppe und mindestens einer tertiären Aminogruppe. Eine solche quaternisierte Stickstoffverbindung ist beispielsweise das bei 40°C erhaltene Umsetzungsprodukt von Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid, bei dem der Polyisobutenylrest typischerweise ein M_n von 1000 aufweist, mit 3-(Dimethylamino)-propylamin, welches ein Polyisobutenylbernsteinsäurehalbamid darstellt und das anschließend mit Styroloxid in Abwesenheit von freier Säure bei 70°C quaternisiert wird.

In der Gruppe (h) resultierende Carbonsäureamid- und Carbonsäureimid-Derivate können, insbesondere beim Einsatz im Schmierstoff-Formulierungen, zur Verbesserung des Quellverhaltens von Elastomeren, welche beispielsweise in Dichtungen von Motoren, Aggregaten oder Vorrichtungen, die mit den genannten Derivaten oder mit diese enthaltenden Schmierstoff-Formu-

lierungen in Kontakt kommen, eingebaut sind, noch mit mindestens einem C₂- bis C₁₂-Dicarbonsäureanhydrid wie Maleinsäureanhydrid oder Phthalsäureanhydrid, mit mindestens einem C₂- bis C₄-Alkylencarbonat wie Ethylencarbonat oder Propylencarbonat und/oder mit Borsäure modifiziert werden.

5

Durch Mannich-Umsetzung von substituierten Phenolen mit Aldehyden und Mono- oder Polyaminen erzeugte Gruppierungen (j) enthaltende Polyisobutylen-Derivate (I) sind vorzugsweise Umsetzungsprodukte von Polyisobutyl-substituierten Phenolen mit Aldehyden wie Formaldehyd, welcher beispielsweise auch in oligomerer oder polymerer Form, z. B. als Paraformaldehyd, eingesetzt werden kann, und mit Monoaminen, z. B. Dimethylamin, Diethylamin, Propylamin, Butylamin oder Morpholin, oder mit Polyaminen, z. B. Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin oder Dimethylaminopropylamin. Derartige "Polyisobuten-Mannichbasen" auf Basis von hochreaktivem Polyisobuten mit $M_n = 300$ bis 5000 sind in der EP-A-831 141 beschrieben.

15

Phenol-, Alkylphenol- oder (Hydroxyalkyl)-phenol-Gruppierungen (k) enthaltende Polyisobutylen-Derivate (I) sind insbesondere die Vorstufen zu den Polyisobutylen-Mannichbasen in der Gruppe (j), welche durch Umsetzung von Polyisobutylen mit einem oder mehreren entsprechenden Phenolen, gegebenenfalls mit nachfolgender Umsetzung mit einem Aldehyd, gebildet werden. Das Polyisobutylen kann hierzu zum Beispiel mit unsubstituiertem Phenol, o-, m- oder p-Kresol, Xylenol, Hydrochinon, Brenzkatechin oder Resorcin umgesetzt werden. So gebildetes Polyisobutyl-substituiertes Phenol kann beispielsweise weiter mit einem Aldehyd wie Formaldehyd oder Paraformaldehyd zu einem Polyisobutyl-substituiertem Hydroxyalkylphenol, insbesondere einem Polyisobutyl-substituiertem Hydroxymethylphenol, z. B. zu 1-Hydroxymethyl-4-polyisobutylphenol, umgewandelt werden.

25

Hydroxymethyl-Gruppen (l) enthaltende Polyisobutylen-Derivate (I) sind insbesondere die Zwischenprodukte bei der Hydroformylierung von hochreaktivem Polyisobuten gemäß EP-A 244 616 in Gegenwart von Kohlenmonoxid und Wasserstoff mittels eines geeigneten Hydroformylierungskatalysators wie einem Rhodium- oder Kobaltkatalysator bei Temperaturen von 80 bis 200 °C und CO/H₂-Drücken von bis zu 600 bar. Ein so erzeugtes Hydroxymethylpolyisobutylen kann dabei als Produktgemisch zusammen mit einem eine Aldehyd-Gruppe enthaltendem Polyisobutylen anfallen.

30

Die in der Gruppe (m) unter (i) bis (ix) aufgeführten Gruppierungen, welche in den Polyisobutylen-Derivaten (I) enthalten sein können, und ihre Erzeugung sind im Rahmen von Folgeumsetzungen von Polyisobutylen-Epoxiden beispielsweise in der WO 2007/025700 näher beschrieben und werden nachfolgend wiedergegeben:

35

Das Epoxid kann z. B. mit Wasser zu 1,2-Diolen hydrolysiert oder mit Thiolen oder primären oder sekundären Aminen umgesetzt werden, wobei man unter anderem Glykolphioether und Amine erhält.

40

Durch Umsetzung eines Polyisobutylens, das durchschnittlich wenigstens 0,7, vorzugsweise wenigstens 0,9, Epoxygruppen pro Molekül aufweist, mit Polyolen oder insbesondere Polythio-
len wie Trimethylolpropan-tris-(3-mercaptopropionat) oder Penta-erythritol-tetrakis-(3-mercaptopropionat), oder Polyaminen wie Diethylentriamin, erhält man Netzwerke, die aufgrund ihrer
elastischen und dämpfenden Eigenschaften vorteilhaft sind.

In einer bevorzugten Folgereaktion lagert man das Epoxid zum Aldehyd um, was beispielsweise unter Katalyse mittels Alumosilikaten, z. B. Zeolithen, saurem Aluminiumoxid, Lewissäuren, wie
Aluminium- oder Zinksalzen, z. B. Zinkbromid, oder Protonensäuren wie Schwefelsäure, erfolgen kann. Der Aldehyd ist seinerseits ein vielseitiges Ausgangsmaterial für wertvolle Produkte. Die Umwandlung von Polyisobutylene-Epoxiden in Aldehyde ist z.B. in der WO 90/10022 und der
US 6,303,703 oder Organikum, 20. Aufl. 1999, Wiley-VCH, S. 615, beschrieben.

Man kann den Aldehyd mit Ammoniak oder einem primären Amin in ein Imin umwandeln und das Imin zum Amin reduzieren, insbesondere katalytisch hydrieren. Geeignete primäre Amine sind z.B. Diethylentriamin, Di(methylethylen)triamin, Triethylentetramin, Tri(methylethylen)-tetramin, Tri(ethylethylen)tetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Ethylendiamin, Hexamethyldiamin, o-Phenylendiamin, m-Phenylendiamin, p-Phenylendiamin, alkylsubstituiertes o-, m- und p-Phenylendiamin, Dimethylaminomethylamin, Dimethylaminoethylamin, Dimethylaminopropylamin, Dimethylaminobutylamin, Dimethylaminoheptylamin, Diethylaminomethylamin, Diethylaminopropylamin, Diethylaminoamylamin, Dipropylaminopropylamin, Methylpropylaminoamylamin, Propylbutylaminoethylamin, Dimethylentriamin, Methylendianilin, Polymethylenanilin und Polyalkylmethylenanilin. Die Umsetzung des Aldehyds mit dem primären Amin und
die Hydrierung des erhaltenen Imins zu einem Polyisobutenylamin ist in der WO 90/10022 beschrieben.

Man kann den Aldehyd auch in ein Oxim umwandeln und das Oxim zum Amin reduzieren. Zweckmäßigerweise setzt man Hydroxylamin ein, das man durch Neutralisieren eines Hydroxylamoniumsalzes erhält. Das Hydroxylamin reagiert mit dem Aldehyd zum Oxim. Man reduziert das Oxim dann durch katalytische Hydrierung zum Amin. Die Hydrierung erfolgt bei geeigneter Temperatur und Druck in Gegenwart eines Hydrierkatalysators. Geeignete Katalysatoren sind zum Beispiel Raney-Nickel, Nickel auf Kieselgur, Kupferchromit, Platin auf Kohle, Palladium auf Kohle und dergleichen. Die Umsetzung ist z. B. in der US 6,303,703 beschrieben.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wandelt man den Aldehyd in einer Leuckart-Reaktion in ein Azomethinkation um. Zur Durchführung der Leuckart-Reaktion sind verschiedene Reagenzien geeignet, Ammoniumformiat wird bevorzugt. Das Azomethinkation kann dann durch Hydrolyse in ein Amin umgewandelt werden. Die Hydrolyse kann in geeigneter Weise mit verdünnter Salzsäure bei mäßig erhöhter Temperatur durchgeführt werden. Vorzugsweise verwendet man dabei einen Phasentransferkatalysator wie Tricaprylmethylammoniumnitrat. Die Umsetzung ist beispielsweise in der US 6,303,703 beschrieben.

- Das Epoxid kann weiterhin durch Umsetzung mit einem Boran und anschließende oxidative Spaltung des gebildeten Boratesters zu einem 1,3-Diol, beispielsweise zu 2-Polyisobutenyl-1,3-propandiol, umgesetzt werden. Geeignete Borane sind z. B. Diboran (B_2H_6) sowie Alkyl- und Arylborane. Dem Fachmann ist geläufig, dass derartige Borane auch in situ aus einem Borhydrid und einer Säure, meist BF_3 -Etherat, hergestellt werden können. Die Umsetzung mit dem Boran erfolgt in geeigneter Weise in einem Boran-koordinierenden Lösungsmittel. Beispiele hierfür sind offenkettige Ether wie Dialkyl-, Diaryl- oder Alkylarylether, sowie cyclische Ether wie Tetrahydrofuran oder 1,4-Dioxan, aber auch Lösungsmittel wie Toluol, Cyclohexan und Methylchlorid sind geeignet. Die oxidative Spaltung zu einem 1,3-Diol kann beispielsweise mittels Wasserstoffperoxid in Gegenwart einer Base unter Erwärmen auf z. B. 50 bis 75°C erfolgen. Geeignete Lösungsmittel hierfür sind Ether oder Gemische von Ethern und Kohlenwasserstoffen.
- 15 Aus Hydroborierungsreaktionen resultierende Gruppierungen (n), welche in den Polyisobutylen-Derivaten (I) enthalten sein können, und ihre Erzeugung sind z. B. in der WO 2004/067583 näher beschrieben. Allgemeine Grundlagen der Hydroborierung sind in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag J. Wiley & Sons, S. 783-789, beschrieben.
- 20 Zu den geeigneten Boranquellen zählt vor allem Boran (BH_3) selbst, welches üblicherweise in Form seines Dimeren (B_2H_6) auftritt. Zweckmäßigweise wird das Boran in situ durch Umsetzung geeigneter Vorläufer, insbesondere von Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen des BH_4 -Anions mit Bortrihalogeniden, erzeugt. Typischerweise verwendet man hierbei Natriumborhydrid und Bortrifluorid-Etherat.
- 25 Ein bevorzugtes Hydroborierungsagens für die Vinyliden-Doppelbindungen des Polyisobutylen ist das Umsetzungsprodukt einer Boranquelle, z. B. in situ aus Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen des BH_4 -Anions mit Bortrihalogeniden erzeugtes Boran, mit 0,5 bis 1,8 Äquivalentes pro Mol Boran eines Alkens eines Molekulargewichtes von weniger als 250, z. B. 2-Methyl-2-
- 30 buten oder 1-Methylcyclohexen.
- Die nachfolgende Oxidation des primären Hydroborierungsproduktes erfolgt typischerweise mit alkalischem Wasserstoffperoxid unter Erhalt eines Alkohols, der vorzugsweise formal dem Anti-Markovnikov-Hydratisierungsprodukt des ungesättigten Isobutenpolymeren entspricht. Alternativ können die als primäres Hydroborierungsprodukt erhaltenen Polyisobutylborane auch einer oxidativen Umsetzung mit Brom in Gegenwart von Hydroxidionen unter Erhalt des Bromids unterzogen werden.
- 35
- 40 Aus Hydrosilylierungsreaktionen resultierende Gruppierungen (o), welche in den Polyisobutylen-Derivaten (I) enthalten sein können, und ihre Erzeugung sind beispielsweise in der WO 2003/074577 näher beschrieben. Hierzu kann das Polyisobutylen einer Umsetzung mit einem Silan in Gegenwart eines Silylierungskatalysators unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit

Silylgruppen funktionalisierten Polyisobutylens unterworfen werden. Silylierte Polyisobutylene wiederum stellen wertvolle Ausgangsmaterialien für Folgeumsetzungen zu neuen Produkten dar, beispielsweise für feuchtigkeitshärtende Dichtungsmassen und für Formulierungen, bei denen Glashaftung eine Rolle spielt.

5

Geeignete Hydrosilylierungskatalysatoren sind insbesondere Übergangsmetallkatalysatoren, wobei das Übergangsmetall unter Pt, Pd, Rh, Ru und Ir ausgewählt ist, z. B. feinverteiltes Platin, Platinchlorid, Hexachloroplatinsäure, Tetramethyldivinylidisiloxan-Platin-Komplexe, $\text{RhCl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$, RhCl_3 , RuCl_3 oder IrCl_3 . Geeignete Hydrosilylierungskatalysatoren sind weiterhin Lewis-Säuren wie Aluminiumtrichlorid oder Titan-tetrachlorid sowie Peroxide.

10

Geeignete Silane sind z. B. halogenierte Silane wie Trichlorsilan, Methyl-dichlorsilan, Dimethyl-chlorsilan und Trimethylsiloxydichlorsilan, Alkoxysilane wie Trimethoxysilan, Triethoxysilan, Methyl-dimethoxysilan, Phenyl-dimethoxysilan, 1,3,3,5,5,7,7-Heptamethyl-1,1-dimethoxytetrasiloxan sowie Acyloxysilane.

15

Die Reaktionstemperatur bei der Hydrosilylierung liegt vorzugsweise im Bereich von 0 bis 140°C, insbesondere bei 40 bis 120°C. Die Reaktion wird üblicherweise bei Normaldruck durchgeführt, kann jedoch auch bei erhöhten Drücken, z. B. bei 1,5 bis 20 bar, oder verringerten Drücken, z. B. bei 200 bis 600 mbar, erfolgen. Die Reaktion kann ohne Lösungsmittel oder in Gegenwart eines geeigneten inerten Lösungsmittels wie Toluol, Tetrahydrofuran oder Chloroform erfolgen.

20

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Polyisobutylen-Derivaten der allgemeinen Formel I, in der A eine niedermolekulare polare Gruppe, welche eine Aminofunktion enthält, bedeutet, so durchgeführt, dass man das erfindungsgemäße hochreaktive Polyisobutylen mit einem geeigneten Katalysator in Gegenwart von Kohlenmonoxid und Wasserstoff hydroformyliert und anschließend in Gegenwart von mindestens n Äquivalenten Ammoniak oder eines Mono- oder Polyamins reduktiv aminiert.

25

Die Hydroformylierung und die reduktive Aminierung von hochreaktiven Polyisobutenen sind beispielsweise in der EP-A 244 616 beschrieben. Dabei wird die Hydroformylierung in Gegenwart von Kohlenmonoxid und Wasserstoff üblicherweise mittels eines geeigneten Hydroformylierungskatalysators wie einem Rhodium- oder Kobaltkatalysator bei Temperaturen von 80 bis 200°C und CO/H_2 -Drücken von bis zu 600 bar durchgeführt. Die sich anschließende reduktive Aminierung des erhaltenen Oxoproduktes (Hydroxymethylpolyisobuten oder Produktgemisch aus Hydroxymethylpolyisobuten und Polyisobuten-Aldehyd gleicher Kohlenstoffzahl) erfolgt in der Regel bei Temperaturen von 80 bis 200°C und Wasserstoffdrücken von bis zu 600 bar, insbesondere 80 bis 300 bar.

35

40

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Polyisobutylen-Derivaten der allgemeinen Formel I, in der A eine niedermolekulare

polare Gruppe, welche eine Aminofunktion enthält, bedeutet, so durchgeführt, dass man das erfindungsgemäße hochreaktive Polyisobutylen mit einem geeignetem Aktivierungsmittel, insbesondere mit Chlor, behandelt und anschließend mit n Äquivalenten Ammoniak oder eines Mono- oder Polyamins umsetzt.

5

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Polyisobutylen-Derivaten der allgemeinen Formel I, in der A eine niedermolekulare polare Gruppe, welche eine Carbonsäurederivatfunktion, insbesondere eine Carbonsäureimidfunktion, enthält, bedeutet, so durchgeführt, dass man das erfindungsgemäße hochreaktive Polyisobutylen mit einer ethylenisch ungesättigten C₄- bis C₁₂-Dicarbonsäure oder einem reakti-

10 vtem Derivat hiervon, insbesondere mit Maleinsäureanhydrid, thermisch oder halogenkatalysiert umsetzt und gegebenenfalls anschließend mit einem Mono- oder Polyamin in das entsprechende Carbonsäureamid- oder Carbonsäureimid-Derivat umwandelt, wobei das resultierende Carbonsäureamid- oder Carbonsäureimid-Derivat noch durch weitere Umsetzung mit mindestens

15 einem C₂- bis C₁₂-Dicarbonsäureanhydrid, mit mindestens einem C₂- bis C₄-Alkylencarbonat und/oder mit Borsäure modifiziert werden kann.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Polyisobutylen-Derivaten der allgemeinen Formel I, in der A eine niedermolekulare polare Gruppe, welche eine Aminofunktion enthält, bedeutet, so durchgeführt, dass man das erfindungsgemäße hochreaktive Polyisobutylen mit einem Phenol in das entsprechende Alkylphenol umwandelt und dieses anschließend durch Umsetzung mit einem Aldehyd und einem primären oder sekundären Amin in das entsprechende Mannich-Addukt überführt.

20 Das neue erfindungsgemäße Polyisobutylen mit einem hohen Gehalt an Vinyliden-Doppelbindungen in den Seitenketten erlaubt die Erzeugung von als Kraft- und Schmierstoffadditiven geeigneten Derivaten, welche eine überraschend bessere Performance aufweisen. Insbesondere lassen sich aus diesem hochreaktiven Polyisobutylen Derivate herstellen, die gegenüber entsprechenden aus herkömmlichem hochreaktiven Polyisobuten erzeugten Derivaten verbesserte

25 Performanceeigenschaften aufweist, insbesondere eine verbesserten Reinigungs- und Reinhaltungswirkung bei Einlassventilen und Einspritzdüsen in Ottomotoren.

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

35

Beispiel 1: Herstellung eines erfindungsgemäßen Polyisobutylen

In eine kontinuierlich betriebene Polymerisationsapparatur, bestehend aus einem mantelgekühlten Rührreaktor mit einem Volumen von 800 ml und einem mechanischen Rührer, einem Edukt-

40 Eintragsrohr mit Vorkühlung des Eduktes, einem Einleitungsrohr für gasförmiges Bortrifluorid, einem Tropftrichter für die Alkoholkomponente und einem Ansaugstutzen für den kontinuierli-

chen Austrag des Reaktorinhaltes, wurden 9,0 l/h eines Isobuten-haltigen Eduktstromes der unten angegebenen Zusammensetzung, dem vor Einspeisung in den Reaktor 100 g/h eines Isobutenoligomeren-Stromes der unten angegebenen Zusammensetzung zugegeben worden war, 8,0 g/h Bortrifluorid und 8,0 g/h einer Mischung aus 50 Vol.-% Methanol und 50 Vol.-% Isopropanol eindosiert. Die Polymerisation wurde bei -17°C bis -20°C Reaktorinnentemperatur durchgeführt. Die Durchflussmenge (= Edukt-Eintragsmenge = Rohprodukt-Austragsmenge) betrug ca. 9,06 l/h.

Die Zusammensetzung des als Raffinat 1 zu klassifizierenden Eduktstromes (Dichte: 0,6 g/l) war folgende:

Isobuten	42,5 Gew.-%
1-Buten	26,3 Gew.-%
trans-2-Buten	7,9 Gew.-%
cis-2-Buten	4,8 Gew.-%
Isobutan	6,1 Gew.-%
n-Butan	12,4 Gew.-%
Butadien	338 Gew.-ppm

Die Zusammensetzung des Isobutenoligomeren-Stromes (gemittelttes Molekulargewicht: 202,6 g/mol) war folgende:

3 Gew.-%	C4
18 Gew.-%	C8
24 Gew.-%	C12
31 Gew.-%	C16
17 Gew.-%	C20
7 Gew.-%	>C20

Das Mol-Verhältnis der in der im Polymerisationsmedium vorliegenden Isobutenoligomeren-Mischung enthaltenen Vinyliden-Doppelbindungen zu den Doppelbindungen des eingesetzten Isobuten-Monomers betrug hierbei 1,2 : 100.

Zur Aufarbeitung wurde der zunächst noch kalte Reaktorausstrag mit einem Überschuss an 70°C heißem, demineralisiertem Wasser behandelt und intensiv gemischt. Die Menge des Wassers wurde dabei so gewählt, dass die Mischtemperatur beider Phasen 20°C betrug. Dabei verdampfte bereits ein Teil des Lösungsmittels. Nach 20 Minuten Verweilzeit wurde die obere organische Phase abgetrennt und Produktproben wurden für die Analyse in einem Rotationsverdampfer vom restlichen Lösungsmittel befreit (Ölbadtemperatur: 150°C bei 30 mbar Vakuum für 30 Minuten).

Man erhielt ein Polyisobutylene mit einem durch GPC bestimmten zahlengemittelten Molekulargewicht (M_n) von 975 Dalton und einer Polydispersität von 1,83. Der Gesamtgehalt an Vinyliden-Doppelbindungen betrug 81,8 Mol-%, wovon der Gehalt an terminalen Vinyliden-Doppel-

bindungen (α -Doppelbindungen am Ende der Polymer-Hauptkette) bei 71,8 Mol-% und der Gehalt an Vinyliden-Doppelbindungen in den Seitenketten bei 10,0 Mol-% lag (jeweils bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$); damit waren 12,2% aller Vinyliden-Doppelbindungen in den Seitenketten lokalisiert. Die übrigen 18,2 Mol-% Doppelbindungen waren trisubstituierte Doppelbindungen (14,1 Mol-%) und tetrasubstituierten Doppelbindungen (4,1 Mol-%) zuzuordnen.

Beispiel 2: Herstellung eines nicht erfindungsgemäßen Polyisobutylen

Wurde das oben beschriebene Beispiel 1 mit Einspeisung von nur 10 g/h des genannten Isobutenoligomeren-Stromes durchgeführt, ergab sich ein Polyisobutylen mit einem durch GPC bestimmten zahlengemittelten Molekulargewicht (M_n) von 993 Dalton und einer Polydispersität von 1,85. Der Gesamtgehalt an Vinyliden-Doppelbindungen betrug 83,9 Mol-%, wovon der Gehalt an terminalen Vinyliden-Doppelbindungen (α -Doppelbindungen am Ende der Polymer-Hauptkette) bei 78,3 Mol-% und der Gehalt an Vinyliden-Doppelbindungen in den Seitenketten bei 5,6 Mol-% lag (jeweils bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$) damit waren 7,2% aller Vinyliden-Doppelbindungen in den Seitenketten lokalisiert.

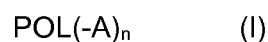
Das Mol-Verhältnis der in der im Polymerisationsmedium vorliegenden Isobutenoligomeren-Mischung enthaltenen Vinyliden-Doppelbindungen zu den Doppelbindungen des eingesetzten Isobuten-Monomers betrug hierbei 0,1 : 100.

Beispiel 3: Herstellung eines nicht erfindungsgemäßen Polyisobutylen

Wurde das oben beschriebene Beispiel 1 ohne Einspeisung des separaten Isobutenoligomeren-Stromes durchgeführt, ergab sich ein Polyisobutylen mit einem durch GPC bestimmten zahlengemittelten Molekulargewicht (M_n) von 1017 Dalton und einer Polydispersität von 1,86. Der Gesamtgehalt an Vinyliden-Doppelbindungen betrug 84,3 Mol-%, wovon der Gehalt an terminalen Vinyliden-Doppelbindungen (α -Doppelbindungen am Ende der Polymer-Hauptkette) bei 79,8 Mol-% und der Gehalt an Vinyliden-Doppelbindungen in den Seitenketten bei 4,5 Mol-% lag (jeweils bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$) damit waren 5,3% aller Vinyliden-Doppelbindungen in den Seitenketten lokalisiert.

Patentansprüche

1. Polyisobutylen mit einem Gesamtgehalt an Vinyliden-Doppelbindungen von mehr als 50 Mol-% und einem zahlengemittelten Molekulargewicht (M_n) von 500 bis 10.000 Dalton, wobei mindestens 10% aller Vinyliden-Doppelbindungen des Polyisobutylen Bestandteil einer oder mehrerer Seitenketten aus mindestens 2 Kohlenstoffatomen zur Polyisobutylen-Hauptkette sind.
2. Polyisobutylen nach Anspruch 1 mit einem Gesamtgehalt an Vinyliden-Doppelbindungen von mehr als 70 Mol-% und einem zahlengemittelten Molekulargewicht (M_n) von 900 bis 2500 Dalton, wobei mindestens 12% aller Vinyliden-Doppelbindungen des Polyisobutylen Bestandteil einer oder mehrerer Seitenketten aus mindestens 2 Kohlenstoffatomen zur Polyisobutylen-Hauptkette sind.
3. Polyisobutylen nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die Vinyliden-Doppelbindungen, die Bestandteil einer oder mehrerer Seitenketten aus mindestens 2 Kohlenstoffatomen zur Polyisobutylen-Hauptkette sind, jeweils in α -Stellung an den distalen Ende der Seitenketten angeordnet sind.
4. Polyisobutylen nach den Ansprüchen 1 bis 3 mit einer Polydispersität von 1,05 bis 2,0.
5. Verfahren zur Herstellung eines Polyisobutylen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man in einer Polymerisationsapparatur Isobuten oder ein Isobutenhaltiges C_4 -Kohlenwasserstoff-Gemisch in Gegenwart einer Mischung aus im wesentlichen Isobutenoligomeren aus 2 bis 5 Isobuten-Einheiten bei Temperaturen von -100°C bis $+100^\circ\text{C}$ mittels eines Brönsted-Säure-basierten oder Lewis-Säure-basierten Polymerisationskatalysators polymerisiert, wobei das Mol-Verhältnis der in der im Polymerisationsmedium vorliegenden Isobutenoligomeren-Mischung enthaltenen Vinyliden-Doppelbindungen zu den Doppelbindungen des eingesetzten Isobuten-Monomers mindestens 1 : 100 beträgt.
6. Verfahren zur Herstellung eines Polyisobutylen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die aus im wesentlichen Isobutenoligomeren aus 2 bis 5 Isobuten-Einheiten bestehende Mischung separat herstellt und vor oder während der Polymerisation des Isobutens oder des Isobutenhaltigen C_4 -Kohlenwasserstoff-Gemisches in das Polymerisationsmedium einführt.
7. Verwendung eines Polyisobutylen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 zur Herstellung von als Kraft- und Schmierstoffadditiven geeigneten Derivaten hiervon.
8. Verfahren zur Herstellung von Polyisobutylen-Derivaten der allgemeinen Formel I



in der

POL den n-funktionellen Rest eines Polyisobutylens gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 bezeichnet,

A eine niedermolekulare polare Gruppe, welche jeweils eine oder mehrere Aminofunktionen und/oder Nitrogruppen und/oder Hydroxylgruppen und/oder Mercaptan-gruppen und/oder Carbonsäure- oder -Carbonsäurederivatfunktionen, insbesondere Bernsteinsäureanhydrid- oder Bernsteinsäurederivatfunktionen, und/oder Sulfon-säure- oder Sulfonsäurederivatfunktionen und/oder Aldehydfunktionen und/oder Silylgruppen enthält, bedeutet und

die Variable n für eine Zahl von 1 bis 10 steht, wobei bei $n > 1$ die Variablen A gleich oder verschieden sein können,

dadurch gekennzeichnet, dass man das Polyisobutylen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 mit mindestens n Äquivalenten einer die niedermolekulare polare Gruppe A oder eine Teilstruktur der niedermolekularen polaren Gruppe A einführenden Verbindung umsetzt und im Falle der Umsetzung mit einer Teilstruktur die Bildung der niedermolekularen polaren Gruppe A durch Folgereaktionen vervollständigt.

9. Verfahren nach Anspruch 8 zur Herstellung von Polyisobutylen-Derivaten der allgemeinen Formel I, bei denen die niedermolekulare polare Gruppe A ausgewählt ist unter

- (a) Mono- oder Polyaminogruppen mit bis zu 6 Stickstoffatomen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat;
- (b) Nitrogruppen, gegebenenfalls in Kombination mit Hydroxylgruppen;
- (c) Hydroxylgruppen, gegebenenfalls in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat;
- (d) Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen;
- (e) Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen;
- (f) Polyoxy-C₂-C₄-alkylengruppierungen, die durch Hydroxylgruppen, Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat, oder durch Carbamatgruppen terminiert sind;
- (g) Carbonsäureestergruppen;

- 5 (h) Bernsteinsäureanhydrid oder aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleiteten Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder quaternisierten Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen, die durch thermische oder halogenkatalysierte Maleinierung der innenständigen Doppelbindungen und der Vinyliden-Doppelbindungen des POL zugrundeliegenden Polyisobutylens mit Maleinsäureanhydrid und im Falle von aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleiteten Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder quaternisierten Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen durch entsprechende Folgereaktionen hergestellt wurden, wobei ein resultierendes Carbonsäureamid- oder Carbonsäureimid-Derivat noch durch weitere Umsetzung mit mindestens einem C₂- bis C₁₂-Diarbonsäureanhydrid, mit mindestens einem C₂- bis C₄-Alkylencarbonat und/oder mit Borsäure modifiziert werden kann;
- 10
- 15 (j) durch Mannich-Umsetzung von durch POL substituierten Phenolen mit Aldehyden und Mono- oder Polyaminen erzeugten Gruppierungen;
- (k) Phenol-, Alkylphenol- oder (Hydroxyalkyl)-phenol-Gruppierungen;
- 20 (l) Hydroxymethyl-Gruppen;
- (m) Gruppierungen, die durch Epoxidierung der Vinyliden-Doppelbindungen des POL zugrundeliegenden Polyisobutylens und nachfolgende
- 25 (i) Hydrolyse zum 1,2-Diol,
- (ii) Umsetzung mit einem Thiol oder einem Polythiol,
- 30 (iii) Umsetzung mit Ammoniak, einem Monoamin oder einem Polyamin,
- (iv) Umsetzung mit einem Boran zu einem Boratester und oxidative Spaltung des Boratesters zum 1,3-Diol,
- 35 (v) Umwandlung in einen Aldehyd,
- (vi) Umwandlung in einen Aldehyd und Umwandlung des Aldehyds in ein Oxim und Reduktion des Oxims zum Amin,
- 40 (vii) Umwandlung in einen Aldehyd und Umwandlung des Aldehyds in ein Azomethinkation und Hydrolyse zum Amin,

(viii) Umwandlung in einen Aldehyd und Umwandlung des Aldehyds in einen Alkohol oder

(ix) Umwandlung in einen Aldehyd und Umwandlung des Aldehyds in eine Schiff'sche Base oder ein Enamin und Reduktion der Schiff'schen Base oder des Enamins zum Amin

erzeugt wurden;

(n) Gruppierungen, die durch Hydroborierung der Vinyliden-Doppelbindungen des POL zugrundeliegenden Polyisobutylens und nachfolgende Oxidation des primären Hydroborierungsproduktes erzeugt wurden; und

(o) Gruppierungen, die durch Hydrosilylierung der Vinyliden-Doppelbindungen des POL zugrundeliegenden Polyisobutylens erzeugt wurden.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9 zur Herstellung von Polyisobutylen-Derivaten der allgemeinen Formel I, in der A eine niedermolekulare polare Gruppe, welche eine Aminofunktion enthält, bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass man das Polyisobutylen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 mit einem geeigneten Katalysator in Gegenwart von Kohlenmonoxid und Wasserstoff hydroformyliert und anschließend in Gegenwart von mindestens n Äquivalenten Ammoniak oder eines Mono- oder Polyamins reaktiv aminiert.

11. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9 zur Herstellung von Polyisobutylen-Derivaten der allgemeinen Formel I, in der A eine niedermolekulare polare Gruppe, welche eine Aminofunktion enthält, bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass man das Polyisobutylen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 mit einem geeigneten Aktivierungsmittel, insbesondere mit Chlor, behandelt und anschließend mit n Äquivalenten Ammoniak oder eines Mono- oder Polyamins umsetzt.

12. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9 zur Herstellung von Polyisobutylen-Derivaten der allgemeinen Formel I, in der A eine niedermolekulare polare Gruppe, welche eine Aminofunktion enthält, bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass man das Polyisobutylen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 mit einer ethylenisch ungesättigten C₄- bis C₁₂-Dicarbonsäure oder einem reaktivem Derivat hiervon, insbesondere mit Maleinsäureanhydrid, thermisch oder halogenkatalysiert umsetzt und gegebenenfalls anschließend mit einem Mono- oder Polyamin in das entsprechende Carbonsäure-amid- oder Carbonsäureimid-Derivat umwandelt, wobei das resultierende Carbonsäureamid- oder Carbonsäureimid-Derivat noch durch weitere Umsetzung mit mindestens einem C₂- bis C₁₂-Dicarbonsäureanhydrid, mit mindestens einem C₂- bis C₄-Alkylencarbonat und/oder mit Borsäure modifiziert werden kann.

13. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9 zur Herstellung von Polyisobutylen-Derivaten der allgemeinen Formel I, in der A eine niedermolekulare polare Gruppe, welche eine Aminofunktion enthält, bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass man das Polyisobutylen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 mit einem Phenol in das entsprechende Alkylphenol umwandelt und dieses anschließend durch Umsetzung mit einem Aldehyd und einem primären oder sekundären Amin in das entsprechende Mannich-Addukt überführt.
- 5