

Verfahren zur Herstellung von höhermolekularem Polyisobutylene

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Isobutenhomopolymeren mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von 75.000 bis 10.000.000 durch Polymerisation von Isobuten in flüssiger Phase in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart eines Polymerisationskatalysators auf Basis von Lewis-Säuren.
- 10 Effiziente und spezifikationsgerechte Herstellverfahren von höhermolekularen Polyisobutenen erfordern in der Regel sehr tiefe Polymerisationstemperaturen. Ein übliches Verfahren zur Herstellung von höhermolekularen Polyisobutenen ist das sogenannte "BASF-Bandverfahren" ("BASF belt process"), bei dem man flüssiges Isobuten mit Bortrifluorid als Polymerisationskatalysator und einem hohen Überschuß an flüssigem Ethen auf ein endloses Stahlband von 50 bis
- 15 60 cm Breite leitet, welches durch eine geeignete Führung muldenförmig gestaltet ist und sich in einem gasdichten, zylindrischen Gehäuse befindet. Durch stetiges Verdampfen des Ethens bei Normaldruck stellt sich eine Temperatur von -104°C ein. Die Polymerisationswärme wird hierdurch vollständig abgeführt. Das verdampfte Ethen wird gesammelt, gereinigt und zurückgeführt. Die erhaltenen Polyisobutene werden von noch anhaftendem Ethen und Restmonomeren
- 20 durch Entgasen befreit. Die so geartete Polymerisation führt zu einem praktisch vollständigen Isobuten-Umsatz.

- Beim BASF-Bandverfahren kann die Polymerisationstemperatur aufgrund der Siedekühlung, d.h. durch Bildung von großen Brüdenpassagen, einfach und sicher kontrolliert werden. Nach-
- 25 teilig am BASF-Bandverfahren ist jedoch, dass aufgrund fehlender Bewegung des Reaktionsgutes auf dem Band keine ausreichende Durchmischung des Reaktionsgutes und damit keine Produktoberflächenenerneuerung stattfindet, was sich nachteilig auf die Produkteigenschaften auswirken kann. Dies führt beispielsweise zu einer inhomogenen Verteilung des zur Siedekühlung eingesetzten Ethens und, damit verbunden, zu einer lokalen Überhitzung des Reaktions-
- 30 gemisches, sobald das Ethen verdampft ist. Außerdem kann es zu einem explosionsartigen Sieden des Reaktionsgemisches kommen, wenn überhitzte Bereiche und ethenreiche kalte Bereiche miteinander in Kontakt treten, was dann zu einer Verschmutzung der Reaktorwand durch Mitreißen von polymerisierendem Reaktionsgemisch führt. Nachteilig ist auch, dass die inhomogene Temperaturverteilung eine unerwünschte Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung des Polymeren verursacht, was mit ungünstigen Produkteigenschaften verbunden ist. Ein
- 35 weiterer Nachteil des BASF-Bandverfahrens ist, dass das Stahlband Verschleiss unterworfen ist und somit hohe Instandhaltungskosten verursacht. Weiterhin ist beim BASF-Bandverfahren nachteilig, dass die Reaktorwände und der Produkteinzug in den nachgeschalteten Aufarbeitungsteil (meist ein Extruder) nicht gekühlt sind; da Polyisobutylene oberhalb seiner Glas-
- 40 temperatur stark klebrig ist, führt dies zu einer deutlichen Verklebung der Reaktorwände mit Polymeren, was einen erhöhten Reinigungsaufwand notwendig macht. Weiterhin nachteilig beim BASF-Bandverfahren ist, dass im rückgeführten Ethenstrom enthaltenes Bortrifluorid bei höhe-

ren Temperaturen stark korrosiv wirkt, was einen hohen Instandhaltungsaufwand des Ethen-aufarbeitungskreislaufes verursacht.

Ein weiteres übliches Verfahren zur Herstellung von höhermolekularen Polyisobutenen ist das "Exxon-Breiverfahren" ("Exxon slurry process"), bei dem die Polymerisation in einem mit Kühlmantel, welcher mit flüssigem Ethen beschickt ist, versehenen Rührkessel bei -80 bis -85°C durchgeführt wird. Als Katalysatorsystem wird wasserfreies Aluminiumchlorid in Methylchlorid verwendet. Infolge des sehr kräftigen Rührens fällt das Polymerisat als ein aus kleinen Tröpfchen bestehender Brei ("slurry") an, der über ein Zwischengefäß in ein Entgasungsgefäß überfließt. Hier wird der Brei mit Dampf und heißem Wasser behandelt, so dass die flüchtigen Bestandteile (im Wesentlichen nicht umgesetztes Isobuten und Methylchlorid) entfernt und einer Wiederaufarbeitung zugeführt werden können. Die verbleibende wässrige Aufschlämmung der Polymerisatteilchen wird durch Entfernen von Katalysatorresten, Lösungsmittelresten und Isobutenresten aufgearbeitet.

Beim Exxon-Breiverfahren findet zwar eine intensive Durchmischung und Produktoberflächenenerneuerung statt, dafür ist jedoch die Polymerisationstemperatur allein durch die Mantelkühlung schwer kontrollierbar. Da das Ankleben des Polymerisates an den Reaktor- und Apparatewandungen nicht ganz verhindert werden kann, müssen Reaktor und Apparate von Zeit zu Zeit gereinigt werden.

Das BASF-Bandverfahren und das Exxon-Breiverfahren sind näher in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A21, Seite 555-561, unter dem Stichwort "Polyisobutylene" beschrieben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein einfach durchzuführendes, effizientes und wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von höhermolekularen Isobutenhomopolymeren bereitzustellen, welches hinsichtlich der einzustellenden Produktparameter wie Molekulargewicht, Polydispersität und Restmonomergehalt eine sichere Kontrolle der Polymerisation erlaubt und ein leicht aufzureinigendes und gut handhabbares, vor allem ein vor der Aufarbeitung nicht klebendes Produkt liefert. Wegen der intensiveren Durchmischung des Reaktionsgutes sollte die Polymerisation in einem üblichen geschlossenen Reaktor und in der dispersen Phase in einem nichtmischbaren Fluid oder homogen vermischt in einem mischbaren Fluid, d.h. in einem geeigneten Lösungs- oder Verdünnungsmittel, durchgeführt werden.

Die Polymerisation von Isobuten zu höhermolekularen Isobutenhomopolymeren in üblichen geschlossenen Reaktoren in Lösungs- oder Verdünnungsmitteln ist neben dem beschriebenen Exxon-Breiverfahren auch aus anderen Dokumenten bekannt. So offenbart die DE-OS 2 061 289 ein Isobuten-Polymerisationsverfahren, bei dem Isobuten zwischen 0°C und -160°C in einem inerten Verdünnungsmittel wie Ethylen, Methan, Ethan oder Propan mittels Bortrifluorid als Katalysator in Gegenwart einer Lösung von Formaldehyd in einem Alkohol wie Isobutanol als Molekulargewichtsregler in einem Reaktionskolben zu höhermolekularem Polyisobuten polymerisiert wird.

In der Monographie "Polymerization and Polycondensation Processes, Advances in Chemistry Series 34" (1961) beschreiben J. P. Kennedy und R. M. Thomas in ihrem Artikel "Cationic Polymerization at Ultralow Temperatures" auf Seite 111-119 die Polymerisation von Isobuten in einer Propan-Isopentan-Mischung in einem gekühlten Reaktor bei -30°C bis -190°C mittels eines Aluminiumtrichlorid-Katalysators zu höhermolekularem Polyisobuten. Aluminiumtrichlorid hat den Nachteil, dass es als nicht-flüchtiger Katalysator die anschließende Reinigung des Polyisobutens erschwert. Reaktionsbeschleuniger oder Kettenlängenregulatoren werden nicht mit-

Aus dem Literaturartikel "Fundamental Studies on Cationic Polymerization IV – Homo- and Copolymerizations with Various Catalysts" von J. P. Kennedy und R. G. Squires in Polymer 6, Seite 579-587, 1965 ist bekannt, dass sich Isobuten Bortrifluorid-katalysiert in Alkylchlorid-Lösungsmitteln bei -30°C bis -146°C in Gegenwart von Isopren zu höhermolekularem Polyisobuten polymerisieren lassen. Reaktionsbeschleuniger werden nicht mitverwendet.

Die für die vorliegende Erfindung vorgegebene Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Isobutenhomopolymeren mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von 75.000 bis 10.000.000 durch Polymerisation von Isobuten in flüssiger Phase in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart eines Polymerisationskatalysators auf Basis von Lewis-Säuren, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man in einem Polymerisationsreaktor gleichzeitig

- (a) die Polymerisation bei Temperaturen von -80°C bis -190°C durchführt,
- (b) als inertes Lösungsmittel einen oder mehrere C₁- bis C₈-Kohlenwasserstoffe oder einen oder mehrere halogenierte C₁- bis C₈-Kohlenwasserstoffe oder eine Mischung hieraus verwendet und
- (c) als Polymerisationskatalysator einen Lewis-Säure-Komplex auf Basis von Bortrifluorid, von Eisenhalogeniden, von Aluminiumtrihalogeniden oder von Aluminiumalkylhalogeniden oder eine Lewis-Säure in Kombination mit organischen Sulfonsäuren als Initiatoren einsetzt,

und dabei weiterhin

- (d) die Polymerisation in Gegenwart mindestens eines Reaktionsbeschleunigers in Form einer ethylenisch gesättigten Kohlenwasserstoff-Verbindung, welche mindestens ein Sauerstoffatom und kein abstrahierbares Proton enthält, durchführt und/oder
- (e) die Polymerisation in Gegenwart mindestens eines Kettenlängenregulators, welcher mindestens ein tertiäres olefinischen Kohlenstoffatom enthält, durchführt.

In einer bevorzugten Ausführungsform führt man die Maßnahmen (d) und (e) gleichzeitig durch.

Unter Isobutenhomopolymeren versteht man im Rahmen der vorliegenden Erfindung solche Polymere, die bezogen auf das Polymer zu wenigstens 98 Mol-%, vorzugsweise zu wenigstens 99 Mol-% aus Isobuten aufgebaut sind.

5

Für den Einsatz des Isobutens oder des Isobuten-haltigen Monomerengemisches als zu polymerisierendem Monomer eignet sich als Isobuten-Quelle insbesondere Rein-Isobuten, welches in der Regel höchstens 0,5 Vol.-% an Rest-Verunreinigungen wie 1-Buten, 2-Butenen, Butan, Wasser und/oder C₁- bis C₄-Alkanolen, enthält. Es können im Prinzip aber auch Isobuten-
10 haltige technische C₄-Kohlenwasserstoffströme verwendet werden, beispielsweise C₄-Raffinate, 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. Geeignete technische C₄-Kohlenwasserstoffströme enthalten in der Regel weniger als 500 ppm, vorzugsweise weniger als 200 ppm, Butadien. Das Isobuten aus solchen techni-
15 schen C₄-Kohlenwasserstoffströmen polymerisiert hierbei weitgehend selektiv zum gewünschten Isobutenhomopolymer, ohne dass nennenswerte Mengen anderer C₄-Monomere in die Polymerkette eingebaut werden. Typischerweise liegt die Isobutenkonzentration in den genannten technischen C₄-Kohlenwasserstoffströmen im Bereich von 40 bis 60 Gew.-%. Das erfindungsgemäße Verfahren kann im Prinzip jedoch auch mit isobuten-haltigen C₄-Kohlenwasserstoffströmen betrieben werden, die weniger Isobuten enthalten, beispielsweise nur 10 bis 20 Gew.-%. Das Isobuten-haltige Monomerengemisch kann geringe Mengen an Kontaminanten wie Wasser, Carbonsäuren oder Mineralsäuren enthalten, ohne dass es zu kritischen Ausbeute- oder Selektivitätseinbußen kommt. Es ist zweckdienlich, eine Anreicherung dieser Verunreinigungen zu vermeiden, indem man solche Schadstoffe beispielsweise durch Adsorption an
20 feste Adsorbentien wie Aktivkohle, Molekularsiebe oder Ionenaustauscher, aus dem Isobuten-haltigen Monomerengemisch entfernt.

Die gemäß Maßnahme (c) als Polymerisationskatalysator einzusetzenden Lewis-Säure-Komplexe auf Basis von Eisenhalogeniden, von Aluminiumtrihalogeniden oder von Aluminiumalkylhalogeniden und als Polymerisationskatalysator einzusetzenden Lewis-Säuren in Kombination mit organischen Sulfonsäuren als Initiatoren sind ausführlich in der WO 2012/072643 A2 beschrieben, worauf hier ausdrücklich Bezug genommen wird. Die genannten Eisenhalogenid-, Aluminiumtrihalogenid- und Aluminiumalkylhalogenid-Komplexe enthalten neben der Lewis-Säure einen Donor in Form einer organischen Verbindung mit mindestens einer Ether-
30 Funktion oder einer Carbonsäureester-Funktion. Die genannten Kombination von Lewis-Säuren, insbesondere von Bortrifluorid, Eisenhalogeniden, Aluminiumtrihalogeniden oder Aluminiumalkylhalogeniden, mit organischen Sulfonsäuren als Initiatoren enthalten mindestens eine organische Sulfonsäure der allgemeinen Formel Z-SO₃H, in der Z einen C₁-C₂₀-Alkylrest, C₁-C₂₀-Halogenalkylrest, C₅-C₈-Cycloalkylrest, C₆-C₂₀-Arylrest oder einen C₇-C₂₀-Aralkylrest
35 bezeichnet; eine typische derartige organische Sulfonsäure ist Methansulfonsäure.

40

Gemäß Maßnahme (c) setzt man als Polymerisationskatalysator jedoch vorzugsweise einen Komplex aus Bortrifluorid und einer Protonenquelle ein. Als derartige Protonenquellen, denen

die Funktion eines Aktivators oder Moderators im Katalysatorkomplex zukommt, eignen sich vor allem Ether, insbesondere C₁- bis C₄-Dialkylether wie Diethylether, und Alkohole, insbesondere niedermolekulare einwertige aliphatische Alkohole. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform setzt man als Polymerisationskatalysator einen Komplex aus Bortrifluorid und einem C₁- bis C₃-Alkanol, z. B. Methanol, Ethanol, n-Propanol oder Isopropanol, ein. Es können als Protonenquelle auch Mischungen der genannten Ether und/oder Alkohole eingesetzt werden.

Das Bortrifluorid und die Protonenquelle können vorgemischt werden und bereits als aktionsbereiter Komplex in den Polymerisationsreaktor gegeben werden. Alternativ können jedoch das Bortrifluorid [gasförmig, flüssig oder in einem inerten Lösungs- oder Verdünnungsmittel, beispielsweise in einem inerten Lösungsmittel gemäß Maßnahme (b) gelöst] und die Protonenquelle auch separat dem Polymerisationsmedium zugeführt werden.

Die zu verwendende Menge an Polymerisationskatalysator richtet sich im Wesentlichen nach der Art des Katalysators und nach den Reaktionsbedingungen, insbesondere der Reaktionstemperatur und dem angestrebten Molekulargewicht des Polymeren. Sie kann anhand weniger Stichversuche für das jeweilige Reaktionssystem ermittelt werden. Im Allgemeinen wird der Polymerisationskatalysator in Mengen von 0,0001 bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,0005 bis 0,5 Gew.-%, vor allem 0,001 bis 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Lewis-Säure-Anteil bzw. Bortrifluorid-Anteil im Katalysatorkomplex und auf eingesetztes Isobuten, verwendet.

Die Protonenquelle kann in unterstöchiometrischer, stöchiometrischer oder überstöchiometrischer Menge in Relation zum Bortrifluorid eingesetzt werden. Typische molare Relationen von Protonenquelle zu Bortrifluorid liegen im Bereich von 0,3 : 1 bis 3 : 1, insbesondere 0,5 : 1 bis 2 : 1, vor allem 0,7 : 1 bis 1,3 : 1 (jeweils bezogen auf 1 Protonen-Äquivalent der Protonenquelle). Ebenso wie die Menge an Reaktionsbeschleuniger gemäß Maßnahme (d) und an Kettenlängenregulator gemäß Maßnahme (e) kann auch die Menge an Protonenquelle gemäß Maßnahme (c) Einfluss auf die Einstellung des zu erzielenden Molekulargewichtes des Isobutenhomopolymeren haben und mit zur gezielten Einstellung seines Molekulargewichtes dienen.

Vorzugsweise besitzen die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Isobutenhomopolymere ein gewichtsgemittelttes Molekulargewicht (M_w) von 150.000 bis 8.000.000, insbesondere von 250.000 bis 6.000.000, vor allem von 400.000 bis 5.000.000. Alternativ besitzen sie vorzugsweise ein (durch Gelpermeationschromatographie bestimmtes) zahlenmittleres Molekulargewicht (M_n) von 25.000 bis 2.000.000, besonders bevorzugt von 45.000 bis 1.500.000, insbesondere von 55.000 bis 1.000.000, vor allem von 65.000 bis 750.000.

In der Regel weisen die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Isobutenhomopolymere eine Polydispersität ($PDI = M_w/M_n$) von 2 bis 20, insbesondere von 3 bis 15, vor allem von 5 bis 10 auf.

Gemäß Maßnahme (a) wird das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren im flüssigen Polymerisationsmedium bei Temperaturen von -80°C bis -190°C durchgeführt. In einer bevorzug-

ten Ausführungsform führt man es bei Temperaturen in der Nähe der unteren Grenze des oben genannten Temperaturbereiches durch, und zwar bei -130°C bis -190°C , vor allem bei weniger als -160°C bis -185°C , insbesondere bei -165°C bis -180°C , in einer typischen Verfahrensweise bei -168°C bis -173°C . In einer alternativen bevorzugten Ausführungsform führt man das Verfahren bei Temperaturen von -100°C bis -150°C , vorzugsweise bei -105°C bis -147°C , vor allem bei -110°C bis -140°C , insbesondere bei -115°C bis -135°C , in einer typischen Verfahrensweise bei -120°C bis -130°C , durch. Die kontrollierten tiefen Polymerisationstemperaturen wirken sich vorteilhaft auf die Produkteigenschaften aus. Die Temperatureinstellung bei der Vorkühlung der eingesetzten Ausgangsmaterialien, insbesondere des Isobutens, kann unter Umständen ebenfalls Einfluss auf den Polymerisationsverlauf und die erzielten Ergebnisse nehmen; man kühlt das einzusetzende Isobuten üblicherweise auf Temperaturen von -70°C bis -140°C , insbesondere auf -70°C bis -100°C , vor.

Die Kühlung des Reaktionsmediums auf die oben genannten Temperaturen erfolgt vorteilhafterweise durch externe Kühlung. In einer bevorzugten Ausführungsform bringt man deshalb zur Ausführung von Maßnahme (a) das Polymerisationsmedium mittels eines abgetrennten Kühlkreises auf die erforderliche Tieftemperatur und hält es während der Polymerisation dort. Der abgetrennte Kühlkreislauf, welcher bautechnisch meist als äußerer Kühlmantel um den Polymerisationsreaktor realisiert ist, wird in der Regel mit flüssigem Stickstoff oder verflüssigter Luft als Kühlmittel betrieben.

Die Polymerisation wird in der Regel bei einem Druck von 500 mbar bis 5 bar, insbesondere bei einem Druck von 800 mbar bis 2 bar, durchgeführt. Am vorteilhaftesten und auch am wirtschaftlichsten wird der Polymerisationsreaktor bei oder in der Nähe des Umgebungsdruckes (Normaldruckes) betrieben. Ein leichter Überdruck kann bei einigen der möglichen inerten Lösungsmittel Vorteile bringen. Obwohl eine Fahrweise der Polymerisation mit Überdruck prinzipiell möglich ist, bringen höhere Drücke, insbesondere solche über 5 bar, im Allgemeinen keine zusätzlichen Vorteile.

Gemäß Maßnahme (b) werden bestimmte inerte Lösungsmittel oder Gemische solcher inerten Lösungsmittel im flüssigen Polymerisationsmedium eingesetzt. Dabei sind hier unter inerten Lösungsmitteln nicht nur Fluide zu verstehen, in denen sich Isobuten in flüssiger Phase homogen löst, sondern auch Fluide, mit denen Isobuten nicht mischbar ist und in dispergierter Form vorliegt. Als derartige inerte Lösungsmittel sind zum einem C_1 - bis C_8 -Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise C_1 - bis C_5 -Kohlenwasserstoffe, insbesondere C_2 - bis C_4 -Kohlenwasserstoffe, geeignet, die üblicherweise gesättigt oder einfach ethylenisch ungesättigt sind und in der Regel eine lineare oder leicht verzweigte Struktur aufweisen. Wenn sie ethylenisch ungesättigt sind, dürfen sie natürlich unter den Umsetzungsbedingungen der vorliegenden Erfindung selbst nicht polymerisieren; sie weisen normalerweise nur primäre und/oder sekundäre olefinische Kohlenstoffatome auf. Typische Beispiele für solche C_1 - bis C_8 -Kohlenwasserstoffe sind Methan, Ethan, Ethen, Propan, Propen, n-Butan, iso-Butan, n-Pentan, 2-Methylbutan, 2,3-Dimethylbutan, 2-Methylpentan, 3-Methylpentan, 3-Ethylpentan, 2,2-Dimethylpentan, 2,3-Dimethylpentan, 2,4-Dimethylpentan, 2-Methylhexan, 3-Methylhexan, 3-Ethyl-2-methylpentan, 2,2-Dimethylhexan,

2,3-Dimethylhexan, 3,3-Dimethylhexan, 4-Methylheptan, 2,2,3-Trimethylpentan und 3-Methylheptan. Als derartige inerte Lösungsmittel sind zum anderen halogenierte C₁- bis C₈-Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise halogenierte C₁- bis C₅-Kohlenwasserstoffe, insbesondere fluorierte und/oder chlorierte C₁- bis C₈- oder C₁- bis C₅-Kohlenwasserstoffe wie Methylchlorid, 5 Methylfluorid, Difluormethan, Dichlormethan, Fluorethan, 1-Fluorpropan, 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan, Octafluorpropan oder 1-Fluorbutan, geeignet; insbesondere kommen hier perfluorierte C₁- bis C₈- oder C₁- bis C₅-Kohlenwasserstoffe oder solche C₁- bis C₈- oder C₁- bis C₅-Kohlenwasserstoffe, bei denen mindestens die Hälfte der Wasserstoffatome durch Fluor-
10 oratome ersetzt sind, in Betracht. Es können auch Mischungen aus C₁- bis C₈- oder C₁- bis C₅-Kohlenwasserstoffen, Mischungen aus halogenierten C₁- bis C₈- oder C₁- bis C₅-Kohlenwasserstoffen oder Mischungen aus einem oder mehreren C₁- bis C₈- oder C₁- bis C₅-Kohlenwasserstoffen und einem oder mehreren halogenierten C₁- bis C₈- oder C₁- bis C₅-Kohlenwasserstoffen eingesetzt werden.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform verwendet man als Maßnahme (b) als inertes Lösungsmittel Ethan, Ethen, Propan, Propen, n-Butan, iso-Butan oder eine Mischung hieraus.

In einer alternativen bevorzugten Ausführungsform verwendet man als Maßnahme (b) als inertes Lösungsmittel 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan, Octafluorpropan oder eine Mischung hieraus.
20

Das Gewichts-Verhältnis von Isobuten zu den inerten Lösungsmitteln gemäß Maßnahme (b) im Polymerisationsreaktor beträgt in der Regel 1 : 0,1 bis 1 : 50, vorzugsweise 1 : 0,1 bis 1 : 40, vor allem 0,1 : 1 bis 1 : 20, insbesondere 1 : 0,5 bis 1 : 10.

25 Gemäß Maßnahme (d) führt man die Polymerisation in Gegenwart eines oder mehrerer Reaktionsbeschleuniger durch. Ein solcher Reaktionsbeschleuniger ist eine Verbindung, die unter den gewählten Polymerisationsbedingungen die katalytische Aktivität des Bortrifluorids in der gewünschten Weise beeinflusst und damit steuert. Derartige Reaktionsbeschleuniger stellen gesättigte Kohlenwasserstoff-Verbindungen dar, welche mindestens ein Sauerstoffatom, vorzugsweise als Ether-Sauerstoffatom oder als Bestandteil einer Carbonylfunktion, enthalten. In einer
30 bevorzugten Ausführungsform führt man als Maßnahme (d) die Polymerisation in Gegenwart mindestens eines Reaktionsbeschleunigers ausgewählt aus Ketonen, Aldehyden, Ethern, Acetalen und Halbacetalen durch. Üblicherweise handelt es sich bei solchen Reaktionsbeschleunigern um niedermolekulare Verbindungen mit 1 bis 40, insbesondere mit 1 bis 16, vor allem mit
35 1 bis 8 Kohlenstoffatomen; ihre Struktur kann offenkettig oder cyclisch sein; sie können aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer Natur sein.

Typische Vertreter derartiger Reaktionsbeschleuniger sind Ketone wie Aceton, Butanon, Cyclohexanon, Acetophenon oder Benzophenon, Aldehyde wie Formaldehyd, Trioxan, Paraformaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, Benzaldehyd, Cyclohexylaldehyd oder
40 Glyoxal, Dialkylether wie Dimethylether, Diethylether oder Di-n-butylether, cyclische Ether wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, sowie Acetale und Halbacetale, die durch Umsetzung der oben genannten Ketone und Aldehyde mit Alkoholen wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropa-

nol, n-Butanol, Isobutanol, sec.-Butanol oder tert.-Butanol erhältlich sind. Ganz besondere bevorzugt wird Formaldehyd als derartiger Reaktionsbeschleuniger.

Die genannten Reaktionsbeschleuniger können meist in vorteilhafter Weise zusammen mit einem oder mehreren mittelmolekularen Alkoholen, insbesondere einwertigen aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Alkoholen, vor allem C₄- bis C₁₀-Alkoholen, z. B. n-Butanol, Isobutanol, sec.-Butanol, tert.-Butanol, n-Pentanol, n-Hexanol, n-Octanol, 2-Ethylhexanol, n-Decanol, 2-Propylheptanol, Cyclohexanol oder Benzylalkohol, eingesetzt werden. Zum einen wirken derartige mittelmolekulare Alkohole – ähnlich wie die als Protonenquelle gemäß Maßnahme (c) eingesetzten niedermolekularen Alkohole – als Aktivatoren oder Moderatoren im Katalysatorkomplex, allerdings meist mit schwächerer aktivierender Wirkung, zum anderen fungieren sie als Lösungsmittel für die Reaktionsbeschleuniger. Verwendet man Aldehyde oder Ketone als Reaktionsbeschleuniger, können die oben genannten mittelmolekularen Alkohole wie auch teilweise die genannten niedermolekularen Alkohole mit diesen Acetale oder Halbacetale bzw. Ketale (Ketonacetale) bilden, die ja ebenfalls als Reaktionsbeschleuniger wirken. Verwendet man Formaldehyd als Reaktionsbeschleuniger, kann eine entsprechende alkoholische Lösung, z. B. Formaldehyd in Isobutanol, eingesetzt werden. Werden derartige mittelmolekulare Alkohole mitverwendet, beträgt ihr Gew.-Verhältnis zum Reaktionsbeschleuniger in der Regel 0,05 : 1 bis 15 : 1, vorzugsweise jedoch 0,1 : 1 bis 5 : 1, insbesondere 0,5 : 1 bis 2,5 : 1, vor allem 0,75 : 1 bis 1,5 : 1.

Der Reaktionsbeschleuniger selbst wird normalerweise in Mengen von 0,0001 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,0003 bis 0,75 Gew.-%, insbesondere 0,0005 bis 0,5 Gew.-%, vor allem 0,001 bis 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf eingesetztes Isobuten, verwendet.

Gemäß Maßnahme (e) führt man die Polymerisation in Gegenwart mindestens eines Kettenlängenregulators durch, der normalerweise ein ethylenisch ungesättigtes System darstellt und ein oder mehrere tertiäre olefinische Kohlenstoffatome – gegebenenfalls neben ein oder mehreren primären und/oder sekundären olefinischen Kohlenstoffatomen – enthält. Meist handelt es sich bei solchen Kettenlängenregulatoren um einfach oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 30, insbesondere mit 5 bis 20, vor allem mit 5 bis 16 Kohlenstoffatomen; ihre Struktur kann offenkettig oder cyclisch sein. Typische Vertreter derartiger Kettenlängenregulatoren sind Isopren (2-Methyl-1,3-butadien), 2-Methyl-2-buten, Diisobuten, Triisobuten, Tetraisobuten und 1-Methylcyclohexen. In einer bevorzugten Ausführungsform führt man als Maßnahme (e) die Polymerisation in Gegenwart von Isopren und/oder Diisobuten als Kettenlängenregulatoren durch. Unter Diisobuten (Isoocten) wird üblicherweise das Isomerengemisch aus 2,4,4-Trimethyl-1-penten und 2,4,4-Trimethyl-2-penten verstanden; auch die einzeln eingesetzten Isomere 2,4,4-Trimethyl-1-penten und 2,4,4-Trimethyl-2-penten wirken natürlich ebenfalls als Kettenlängenregulatoren gemäß Maßnahme (e). Durch die Menge der erfindungsgemäß eingesetzten Kettenlängenregulatoren lässt sich in einfacher Weise das Molekulargewicht der erzeugten Isobutenhomopolymeren einstellen: je höher die Menge an Kettenlängenregulatoren, desto niedriger wird in der Regel das Molekulargewicht. Der Kettenlängenregulator steuert

ert üblicherweise das Molekulargewicht dadurch, dass er früher oder später in die Polymerkette eingebaut wird und so zum Kettenabbruch an dieser Stelle führt.

5 Der Kettenlängenregulator wird normalerweise in Mengen von 0,0001 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,0005 bis 1 Gew.-%, vor allem 0,001 bis 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf eingesetztes Isobuten, eingesetzt.

10 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Isobutenhomopolymeren – einschließlich der sich anschließenden Aufarbeitungsschritte – kann diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden.

15 Als Polymerisationsreaktor für das erfindungsgemäße Verfahren können im Prinzip alle für derartige Flüssigphasen-Polymerisationen geeigneten diskontinuierlich oder kontinuierlich betriebenen Reaktortypen verwendet werden, beispielsweise Rührkessel, Rührkesselkaskaden, Knetter, Extruder, Rohrreaktoren oder Schlaufenreaktoren.

20 Es ist vorteilhaft, das erfindungsgemäße Verfahren bei hohen Umsätzen, möglichst bei Vollumsatz oder annäherndem Vollumsatz, beispielsweise bei einem Umsatz des eingesetzten Isobutens zum gewünschten Produkt von 85% bis 100%, insbesondere von 90% bis 100%, durchzuführen. Es ist aber auch möglich – insbesondere bei kontinuierlicher Fahrweise – das erfindungsgemäße Verfahren mit Teilumsatz, beispielsweise bei einem Umsatz des eingesetzten Isobutens zum gewünschten Produkt von 10% bis 85%, insbesondere von 30% bis 60%, durchzuführen. In einer bevorzugten Ausführungsform wählt man die Polymerisationsbedingungen für das erfindungsgemäße Verfahren so, dass das eingesetzte Isobuten im Polymerisationsreaktor mit einem Umsatz von mindestens 90%, insbesondere von mindestens 95%, vor allem von mindestens 99%, zu Isobutenhomopolymeren mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von 75.000 bis 10.000.000 umgesetzt wird.

30 Eine vorteilhafte Durchführungsform für das erfindungsgemäße Verfahren besteht darin, dass man in einem separaten Gefäß den Einsatzstoff Isobuten oder eine Isobuten-haltige Kohlenwasserstoffmischung zusammen mit der Protonenquelle, insbesondere einem C₁- bis C₃-Alkanol, und zusammen mit einem oder mehreren Reaktionsbeschleunigern, insbesondere ausgewählt aus Ketonen, Aldehyden, Ethern, Acetalen und Halbacetalen, und/oder einem oder mehreren Kettenlängenregulatoren, insbesondere ausgewählt aus Isopren und Diisobuten, 35 vormischt und in den Polymerisationsreaktor zu dem auf die Polymerisationstemperatur abgekühlten inerten Lösungsmittel, das das Bortrifluorid enthält, gibt. Besonders vorteilhaft ist es auch, diese Mischung vor der Zugabe in den Polymerisationsreaktor abzukühlen. Diese Isobuten-haltige Mischung wird in den Polymerisationsreaktor so zugegeben, dass durch die außenliegende Kühlung die gewünschte Polymerisationstemperatur konstant gehalten werden kann. 40 Ein schnelles und vollständiges Einmischen des Isobutens in die kontinuierliche Phase ist entscheidend für eine effektive Temperaturkontrolle und damit für den Erfolg des Verfahrens.

Verdampfender Stickstoff der externen Kühlung kann dann entweder in einem geschlossenen Kreis wieder verflüssigt werden oder – ohne eine Reinigung vornehmen zu müssen – in die Umgebung geleitet werden. Bei erneuter Verflüssigung des rückgeführten Stickstoffstromes kann die tiefe Temperatur des verdampften Stickstoffes in vorteilhafter Weise genutzt und somit rückgewonnen werden. Verzichtet man auf die Rückführung, kann die Kälteenergie des gasförmigen Stickstoffes für anderweitige Kühlzwecke, z. B. für die Kühlung des entgasten Endproduktes, genutzt werden.

Alternativ zu flüssigem Stickstoff oder verflüssigter Luft kann beim Arbeiten im Bereich einer Polymerisationstemperatur von -100°C bis -150°C auch mit anderen externen Kühlmitteln gearbeitet werden, beispielsweise auf Basis von halogenierten Kohlenwasserstoffen.

Die Aufarbeitung der im erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Isobutenhomopolymeren mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von 75.000 bis 10.000.000 erfolgt üblicherweise durch Austragung des Produktes aus dem Polymerisationsreaktor und – gegebenenfalls nach einer geeigneten Vorbehandlung – durch thermische Reinigung des Produktes. Die Austragung erfolgt dabei vorteilhafterweise bei möglichst tiefen Temperaturen. Die Austragung aus dem Reaktor kann beispielsweise mit Hilfe einer mechanischen Austrageeinrichtung wie einer Austragsschnecke vorgenommen werden. In einer bevorzugten Ausführungsform, die insbesondere bei der großtechnischen Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens von Bedeutung ist, trägt man die im Polymerisationsreaktor erzeugten Isobutenhomopolymeren bei Temperaturen von weniger als -80°C aus dem Polymerisationsreaktor aus und unterwirft sie einem thermischen Reinigungsverfahren bei Temperaturen von mehr als $+80^{\circ}\text{C}$.

Die thermische Reinigung nach der Austragung des Produktes aus dem Polymerisationsreaktor erfolgt vorteilhafterweise bei der großtechnischen Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens durch Verwendung von einem oder mehreren Extrudern. Hierbei werden die Isobutenhomopolymere auf Temperaturen von mehr als 80°C , insbesondere mehr als 100°C , erhitzt. Durch mechanische Einwirkung der Extruderwellen und gegebenenfalls von Einbauten im Extruder wird die innere Oberfläche zur besseren Entgasung der flüchtigen Bestandteile im Produkt wie Restmonomere und Lösungsmittel immer wieder erneuert. Die Entgasung und die Reinigung des Produktes kann durch Anlegen eines Vakuums erleichtert werden, insbesondere arbeitet man hierfür bei einem Druck von weniger als 700 mbar, insbesondere von weniger als 200 mbar, vor allem von weniger als 100 mbar.

Es können im Prinzip alle üblichen einwelligen sowie zwei- und mehrwelligen Extruder für die thermische Reinigung der erzeugten Isobutenhomopolymere verwendet werden. Bei zwei- und mehrwelligen Extrudern können die Wellen gleichläufig oder gegenläufig arbeiten. Die Wellen in ein- und mehrwelligen Extrudern sind normalerweise mit Knet- und/oder Förderelementen besetzt. Diese Apparaturen sind in der Regel selbstreinigend. Die Drehzahlen der Wellen liegen in der Regel im Bereich von 10 bis 500, insbesondere 15 bis 350 Umdrehungen pro Minute. In einer speziellen Bauform können die Wellen als Schneckenwellen ausgebildet sein, deren Gänge miteinander im Eingriff stehen und deren innerer Wellendurchmesser vorzugsweise über die

gesamte Länge konstant ist. Bevorzugtes Baumaterial für die beschriebenen Extruder sind Stähle oder Edelstähle. Vorteilhafterweise wird auch ein Inertgas, beispielsweise Stickstoff, in ein oder in mehrere Segmente des Extruders eingeführt, um den Entgasungsvorgang zu begünstigen.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass die erzeugten Isobutenhomopolymere in den verwendeten Lösungsmittel (Kohlenwasserstoffe und/oder halogenierte Kohlenwasserstoffe) nur eine geringe Löslichkeit besitzen – und dies gilt in verstärktem Maße bei tiefen Temperaturen – und damit weitgehend als Feststoff ausfällt. Dieser ausgefallene Feststoff hat bei den verwendeten tiefen Temperaturen keinerlei Neigung zum Verkleben, so dass das Rohprodukt problemlos ausgetragen und weiterverarbeitet werden kann, da im Bereich des Einzugs des Produktes aus dem Reaktor in den Aufarbeitungsteil an keiner Stelle Temperaturen oberhalb der Glastemperatur des Polymeren auftreten.

10

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

15

Beispiele 1 bis 12

20

Ein 1 Liter-Dreihalskolben mit mechanischem Rührer, Einleitungsrohr für trockenen, gasförmigen Stickstoff zur Inertisierung, einem Thermoelement zur Temperaturkontrolle und einem kühlbaren Tropftrichter wurde nach der Inertisierung mit Hilfe von flüssigem Stickstoff (in einem um den Kolben platzierten Halbschalen-Dewargefäß) auf -100°C vorgekühlt. Anschließend wurden unter Stickstoffatmosphäre 300 ml flüssiges Propan im Kolben vorgelegt und 0,1 g gasförmiges Bortrifluorid wurde eingeleitet.

25

Das unter dem Kolben befindliche Dewargefäß stand auf einer höhenverstellbaren Laborbühne. Durch Variation des Füllstandes im Dewargefäß konnte die gewünschte Polymerisationstemperatur T problemlos eingestellt werden.

30

In den mit Trockeneis (ca. -78°C) bzw. flüssigem Stickstoff (ca. -130°C) gekühlten Tropftrichter wurden 94,0 g (1,68 mol) flüssiges Isobuten gegeben. Anschließend wurden die jeweils unten angegebenen Mengen an Methanol, Isobutanol, Formaldehyd (welches aus Paraformaldehyd frisch erzeugt worden war und in der Methanol/Isobutanol-Mischung gelöst vorlag) und Diisobuten zudosiert und mit dem Isobuten im Tropftrichter vermischt.

35

Nach dem Erreichen der gewünschten Polymerisationstemperatur T im Kolben begann man unter Rühren mit dem Eintropfen des Tropftrichterinhaltes. Jeder Tropfen reagierte sofort ab und man erhielt in zunehmendem Maße einen feinkörnigen Feststoff. Die gewünschte Reaktionstemperatur T wurde während der gesamten Eintropfzeit durch Hoch- oder Herunternehmen des Dewargefäßes mittels Hebebühne und Nachfüllen von flüssigem Stickstoff konstant gehalten.

40

Nachdem der gesamte Tropftrichterinhalt eingetroppt war, ließ man den Inhalt des Kolbens auftauen, wobei das Lösungsmittel Propan (Siedepunkt: -42°C) verdampft. Anschließend entnahm man das bei Raumtemperatur klebrig gewordene Rohprodukt und befreite es durch Aufheizen in einem Trockenschrank (Temperatur: 160°C bei 30 mbar, Dauer: 2 h) vom restlichen Lösungsmittel. Danach konnten die analytischen Daten des erhaltenen Isobutenhomopolymers bestimmt werden.

Die nachfolgende Tabelle gibt die Temperaturen, die Einsatzmengen und die analytischen Daten der jeweils erhaltenen Produkte an.

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6
Polymerisationstemp. T	-170°C	-170°C	-170°C	-170°C	-170°C	-170°C
Vorkühlung Isobuten	-78°C	-78°C	-78°C	-130°C	-130°C	-130°C
Menge Methanol	0,15 ml	0,15 ml	0,15 ml	0,15 ml	0,15 ml	0,15 ml
Menge Isobutanol	0,05 ml	0,05 ml	0,05 ml	0,05 ml	0,05 ml	0,05 ml
Menge Formaldehyd	0,05 g	0,05 g	0,05 g	0,05 g	0,05 g	0,05 g
Menge Diisobuten	0,01 ml	0,02 ml	0,05 ml	0 ml	0,01 ml	0,05 ml
Molekulargewicht M_w	824000	796000	483000	5157000	3831000	2055000
Molekulargewicht M_n	123000	117000	68000	586000	421000	221000
Polydispersität D	6,7	6,8	7,1	8,8	9,1	9,3
Beispiel Nr.	7	8	9	10	11	12
Polymerisationstemp. T	-150°C	-140°C	-130°C	-120°C	-110°C	-100°C
Vorkühlung Isobuten	-78°C	-78°C	-78°C	-78°C	-78°C	-78°C
Menge Methanol	0,15 ml	0,15 ml	0,15 ml	0,15 ml	0,15 ml	0,15 ml
Menge Isobutanol	0,05 ml	0,05 ml	0,50 ml	0,50 ml	0,05 ml	0,05 ml
Menge Formaldehyd	0,05 g	0,05 g	0,05 g	0,50 g	0,50 g	0,50 g
Menge Diisobuten	0,01 ml	0,01 ml	0,01 ml	0,01 ml	0,01 ml	0,01 ml
Molekulargewicht M_w	823000	811000	803000	803000	766000	715000
Molekulargewicht M_n	121000	121000	110000	103000	88000	73000
Polydispersität D	6,8	6,7	7,3	7,8	8,7	9,8

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Isobutenhomopolymeren mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von 75.000 bis 10.000.000 durch Polymerisation von Isobuten in flüssiger Phase in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart eines Polymerisationskatalysators auf Basis von Lewis-Säuren, dadurch gekennzeichnet, dass man in einem Polymerisationsreaktor gleichzeitig
- (a) die Polymerisation bei Temperaturen von -80°C bis -190°C durchführt,
- (b) als inertes Lösungsmittel einen oder mehrere C_1 - bis C_8 -Kohlenwasserstoffe oder einen oder mehrere halogenierte C_1 - bis C_8 -Kohlenwasserstoffe oder eine Mischung hieraus verwendet und
- (c) als Polymerisationskatalysator einen Lewis-Säure-Komplex auf Basis von Bortrifluorid, von Eisenhalogeniden, von Aluminiumtrihalogeniden oder von Aluminiumalkylhalogeniden oder eine Lewis-Säure in Kombination mit organischen Sulfonsäuren als Initiatoren einsetzt,
- und dabei weiterhin
- (d) die Polymerisation in Gegenwart mindestens eines Reaktionsbeschleunigers in Form einer ethylenisch gesättigten Kohlenwasserstoff-Verbindung, welche mindestens ein Sauerstoffatom und kein abstrahierbares Proton enthält, durchführt und/oder
- (e) die Polymerisation in Gegenwart mindestens eines Kettenlängenregulators, welcher mindestens ein tertiäres olefinischen Kohlenstoffatom enthält, durchführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Maßnahmen (d) und (e) gleichzeitig durchführt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Maßnahme (a) die Polymerisation bei Temperaturen von weniger als -160°C bis -185°C durchführt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Maßnahme (a) die Polymerisation bei Temperaturen von -110°C bis -140°C durchführt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Ausführung von Maßnahme (a) das Polymerisationsmedium mittels eines abgetrennten Kühlkreises auf die erforderliche Tieftemperatur bringt und es während der

Polymerisation dort hält.

- 5 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Maßnahme (b) als inertes Lösungsmittel Ethan, Ethen, Propan, Propen, n-Butan, iso-Butan oder eine Mischung hieraus verwendet.
- 10 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Maßnahme (b) als inertes Lösungsmittel 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan, Octafluorpropan oder eine Mischung hieraus verwendet.
- 15 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man als Maßnahme (c) als Polymerisationskatalysator einen Komplex aus Bortrifluorid und einer Protonenquelle einsetzt.
- 20 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man als Maßnahme (c) als Polymerisationskatalysator einen Komplex aus Bortrifluorid und einem C₁- bis C₄-Alkanol einsetzt.
- 25 10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als Maßnahme (d) die Polymerisation in Gegenwart mindestens eines Reaktionsbeschleunigers ausgewählt aus Ketonen, Aldehyden, Ethern, Acetalen und Halbacetalen durchführt.
- 30 11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man als Maßnahme (e) die Polymerisation in Gegenwart von Isopren und/oder Diisobuten als Kettenlängenregulatoren durchführt.
- 35 12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisationsbedingungen so wählt, dass das eingesetzte Isobuten im Polymerisationsreaktor mit einem Umsatz von mindestens 90% zu Isobutenhomopolymeren mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von 75.000 bis 10.000.000 umgesetzt wird.
- 40 13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man die im Polymerisationsreaktor erzeugten Isobutenhomopolymeren bei Temperaturen von weniger als -80°C aus dem Polymerisationsreaktor austrägt und einem thermischen Reinigungsverfahren bei Temperaturen von mehr als +80°C unterwirft.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Ausführung des thermischen Reinigungsverfahrens ein oder mehrere Extruder verwendet.