

Bortrifluorid-Katalysatorkomplex und Verfahren zur Herstellung von hochreaktiven Isobutenhomopolymeren

Beschreibung

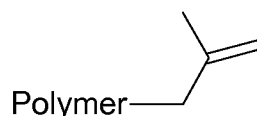
5

Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuen Bortrifluorid-Katalysatorkomplex sowie ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von hochreaktiven Isobutenhomopolymeren mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 300 bis 50.000 durch Polymerisation von Isobuten in flüssiger Phase in Gegenwart dieses Bortrifluorid-Katalysatorkomplexes.

10

Unter hochreaktiven Isobutenhomopolymeren versteht man im Unterschied zu den sogenannten niedrigreaktiven Polymeren solche Polyisobutene, die einen hohen Gehalt an terminal angeordneten ethylenischen Vinyliden-Doppelbindungen (α -Doppelbindungen) enthalten, und zwar in der Praxis meist von wenigstens 80 Mol-%, bezogen auf die einzelnen Kettenenden der Polyisobuten-Makromoleküle. Unter Vinylidengruppen werden im Sinne der vorliegenden Anmeldung solche Doppelbindungen verstanden, deren Lage im Polyisobuten-Makromolekül durch die allgemeine Formel

15



20

beschrieben wird, d.h. die Doppelbindung befindet sich in der Polymerkette in einer α -Stellung. "Polymer" steht für den um eine Isobuteneinheit verkürzten Polyisobutenrest. Die Vinylidengruppen 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. Hochreaktive Polyisobutene 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.

25

Derartige hochreaktive Polyisobutene 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. Nachteilig hierbei ist, dass die dabei erhaltenen Polyisobutene eine relativ hohe Polydispersität aufweisen. 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 ($PDI = M_w/M_n$).

30

35

Polyisobutene mit einem ähnlich hohen Anteil an endständigen Vinyliden-Doppelbindungen, jedoch mit einer engeren Molekulargewichtsverteilung, sind dadurch erhältlich, dass die Polymerisation in Gegenwart eines mit bestimmten sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen wie Alkoholen oder Ethern oder Mischungen solcher Verbindungen desaktivierten Bortrifluorid-Katalysators erfolgt.

40

So wird in der WO 99/64482 (2) zur Herstellung hochreaktiver Polyisobutene ein Katalysator-komplex bestehend aus Bortrifluorid sowie (a) einem primären Alkohol mit 1 bis 20 C-Atomen oder einem sekundären Alkohol mit 3 bis 20 C-Atomen oder einem Gemisch dieser Alkohole und (b) einem von tertiären Alkylgruppen freien Ether empfohlen.

5

In der WO 01/27172 A1 (3) wird die Isobuten-Polymerisation in Gegenwart eines Bortrifluorid-Katalysatorkomplexes beschrieben, welcher mindestens eine sauerstoffhaltige Verbindung wie Wasser oder eine organische Verbindung mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere einwertige sekundäre Alkohole mit 3 bis 20 C-Atomen, gegebenenfalls zusammen mit C₁- bis C₂₀-Dialkylethern, enthält.

10

Aus der WO 2004/029099 A1 (4) sind zur Isobuten-Polymerisation geeignete Bortrifluorid-Komplex-Katalysatoren aus Bortrifluorid, wenigstens einem tertiären Alkohol wie tert.-Butanol und wenigstens einer unter Wasser, primären Alkoholen, sekundären Alkoholen, Dialkylethern, Alkancarbonsäuren und Phenolen ausgewählten Verbindung bekannt, wobei die dritte Komponente explizit auch eine Mischung aus primären und sekundären Alkoholen sein kann.

15

In der WO 2004/065432 A1 (5) wird die Polymerisation von Isobuten in Gegenwart eines Bortrifluorid-Katalysators beschrieben, welcher aus Bortrifluorid, einer Komponente (L¹), die Wasser, primäres C₁- bis C₅-Alkanol und/oder sekundäres C₃- bis C₅-Alkanol sein kann, einer weiteren Komponente (L²) in Form eines Aldehyd und/oder Ketons und einer optionalen Komponente (L³) in Form eines Ethers mit wenigstens 5 Kohlenstoffatomen, eines primären oder sekundären Alkohols mit wenigstens 6 Kohlenstoffatomen oder eines tertiären Alkohols besteht.

20

Aus der WO 2007/006556 A1 (6) sind Bortrifluorid-Komplekkatalysatoren für die Polymerisation von Isobuten bekannt, welche als Cokatalysatoren Verbindungen mit einem abstrahierbaren Wasserstoffatom enthalten. Als Verbindungen mit einem abstrahierbaren Wasserstoffatom werden genannt: Wasser, Methanol, Ethanol, 2-Propanol, 1-Propanol, 2-Butanol, sec.-Pentanol, sec.-Hexanol, sec.-Heptanol und/oder sec.-Octanol; weiterhin sind auch Phenole und Kresole sowie tert.-Butylether und Halogenkohlenwasserstoffe geeignet. Von diesen Verbindungen werden Methanol und 2-Propanol am meisten bevorzugt.

25

30

Die Bortrifluorid-Katalysatorkomplexe des Standes der Technik weisen jedoch noch Nachteile auf, insbesondere bei Einsatz von wirtschaftlich besonders günstigen technischen C₄-Kohlenwasserstoffströmen als Einsatzstoff. Vor allem ist der im erhaltenen Polyisobuten auftretende störende Fluorgehalt, welcher durch Einbau von Fluorid aus dem Bortrifluorid herrührt, noch zu hoch. Der Fluorgehalt lässt sich zwar durch Absenkung oder Weglassen des Anteil an primären Alkoholen im Katalysatorkomplex erniedrigen, dadurch sinkt jedoch meist die Katalysatoraktivität, was einen höheren Bortrifluorid-Verbrauch zur Folge hat. Durch einen höheren Bortrifluorid-Verbrauch wird die Abwasserbelastung stark erhöht.

35

40

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, einen wirtschaftlich effektiveren Bortrifluorid-Katalysatorkomplex zur Verfügung zu stellen, der sowohl einen niedrigen Fluorgehalt als auch einen

niedrigen Bortrifluorid-Verbrauch bei gleichbleibend guten Produkteigenschaften insbesondere auch dann gewährleistet, wenn technische C₄-Kohlenwasserstoffströme, welche noch andere C₄-Olefine als Isobuten in signifikanten Mengen enthalten, als Einsatzstoff verwendet werden.

- 5 Demgemäß wurde ein Bortrifluorid-Katalysatorkomplex zur Polymerisation von Isobuten, bestehend aus Bortrifluorid als Polymerisationskatalysator und einer Cokatalysator-Mischung aus

10 (A) 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-%, insbesondere 25 bis 75 Gew.-%, vor allem 30 bis 70 Gew.-%, mindestens eines einwertigen primären Alkohols mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und

15 (B) 90 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 80 bis 20 Gew.-%, insbesondere 75 bis 25 Gew.-%, vor allem 70 bis 30 Gew.-%, mindestens eines einwertigen sekundären Alkohols mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen,

wobei das Molverhältnis von Bortrifluorid zur Summe aller Cokatalysator-Alkohole aus (A) und (B) 2 : 1 bis 1 : 10 beträgt, gefunden.

20 Besonders günstig wirkt sich eine Mischung aus gleichen Gew.-Teilen oder annähernd gleichen Gew.-Teilen der Komponenten (A) und (B) aus, etwa aus 45 bis 55 Gew.-% (A) und 55 bis 45 Gew.-% (B).

25 Als Komponente (A) der Cokatalysator-Mischung kommen vorzugsweise primäre C₁- bis C₂₀-Alkanole, insbesondere primäre C₁- bis C₈-Alkanole, vor allem primäre C₁- bis C₄-Alkanole, in Betracht, die geradkettig oder verzweigt sein können. Beispiele hierfür sind Methanol, Ethanol, n-Propanol, n-Butanol, Isobutanol, n-Pentanol, n-Hexanol, n-Heptanol, n-Octanol, 2-Ethylhexanol, n-Nonanol, n-Decanol, 2-Propylheptanol, n-Undecanol, n-Dodecanol, n-Tridecanol, Iso-tridecanol, n-Tetradecanol, n-Hexadecanol, n-Octadecanol und n-Eicosanol. Neben derartigen primären Alkanolen können jedoch auch einwertige primäre Cycloalkylalkohole, unter den vor-

30 liegenden Reaktionsbedingungen nicht polymerisationsfähige ungesättigte einwertige primäre Alkohole sowie einwertige primäre Alkohole mit aromatischen und/oder heteroaromatischen Resten mit jeweils bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Molekül eingesetzt werden, beispielsweise Cyclohexylmethanol, Oleylalkohol oder Benzylalkohol.

35 In einer bevorzugten Ausführungsform ist der mindestens eine einwertige primäre Alkohol (A) der Cokatalysator-Mischung ausgewählt aus Methanol, Ethanol, 1-Propanol und 1-Butanol.

40 Als Komponente (B) der Cokatalysator-Mischung kommen vorzugsweise sekundäre C₃- bis C₂₀-Alkanole, insbesondere sekundäre C₃- bis C₈-Alkanole, vor allem sekundäre C₃- bis C₄-Alkanole, in Betracht. Beispiele hierfür sind Isopropanol, 2-Butanol, sec.-Pentanol, sec.-Hexanol, sec.-Heptanol, sec.-Octanol, sec.-Nonanol, sec.-Decanol, sec.-Undecanol, sec.-Dodecanol und sec.-Tridecanol. Neben derartigen sekundären Alkanolen können jedoch auch einwertige sekundäre Cycloalkylalkohole, unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen nicht polymerisationsfähige

ungesättigte einwertige sekundäre Alkohole sowie einwertige sekundäre Alkohole mit aromatischen und/oder heteroaromatischen Resten mit jeweils bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Molekül eingesetzt werden, beispielsweise Cyclohexanol oder 2-Phenylethanol.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform ist der mindestens eine einwertige sekundäre Alkohol (A) der Cokatalysator-Mischung ausgewählt aus Isopropanol und 2-Butanol.

Der erfindungsgemäße Bortrifluorid-Katalysatorkomplex enthält neben dem als Polymerisationskatalysator wirksamen Bortrifluorid keine weitere polymerisationsaktive Katalysatorkomponente und neben der Cokatalysator-Mischung aus den Alkoholen (A) und (B) keine weitere
10 cokatalsysierende oder die Katalysatoraktivität moderierende Komponente wie beispielsweise einen tertiären Alkohol, einen Ether, einen Aldehyd, ein Keton, ein Phenol oder eine Carbonsäure. In Spuren im Reaktionsgemisch vorliegendes Wasser, etwa unter 50 Gew.-ppm, ist hierbei unerheblich.

15 Dieser Bortrifluorid-Katalysatorkomplex wird als erfindungsgemäße Maßnahme bei der Herstellung von hochreaktiven Isobutenhomopolymeren eingesetzt. Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist demzufolge auch ein Verfahren zur Herstellung von hochreaktiven Isobutenhomopolymeren mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 300 bis 50.000 durch Polymerisation
20 von Isobuten in flüssiger Phase in Gegenwart eines Polymerisationskatalysators auf Basis von Bortrifluorid, wobei als Einsatzstoff eine C₄-Kohlenwasserstoffmischung, die mindestens 20 Gew.-% Isobuten sowie in Summe mindestens 10 Gew.-% anderer C₄-Olefine enthält, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man als Polymerisationskatalysator den genannten Bortrifluorid-Katalysatorkomplex eingesetzt.

25 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.

30 Die eingesetzte C₄-Kohlenwasserstoffmischung enthält das Isobuten in der Regel in einer Menge von 20 bis 90 Gew.-%, insbesondere 25 bis 75 Gew.-%, vor allem 30 bis 60 Gew.-%. Die mit enthaltenen anderen C₄-Olefine – dies sind üblicherweise 1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten und/oder 1,3-Butadien – liegen in der Mischung in der Regel in einer Menge von 10 bis 70 Gew.-%, insbesondere 25 bis 65 Gew.-%, vor allem 40 bis 55 Gew.-%, vor. Daneben sind normalerweise noch gesättigte C₄-Kohlenwasserstoffe wie n-Butan und/oder Isobutan vorhanden,
35 und zwar meist in Mengen von 5 bis 30 Gew.-%, insbesondere 10 bis 25 Gew.-%, vor allem 12 bis 20 Gew.-%. Die eingesetzte C₄-Kohlenwasserstoffmischung kann darüber hinaus noch in untergeordneten Mengen – meist im niedrig einstelligen Prozentbereich – olefinische und/oder gesättigte Kohlenwasserstoffe mit weniger oder mehr Kohlenstoffatomen als 4 enthalten, beispielsweise Propen, Propan, n-Pentan, Isopentan oder 1-Penten.
40

Die eingesetzte Isobuten-haltige C₄-Kohlenwasserstoffmischung kann geringe Mengen an Kontaminanten wie Wasser oder Mineralsäuren – meist im ppm-Bereich – 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 feste Adsorbentien wie Aktivkohle, Molekularsiebe oder Ionenaustauscher, aus dem Isobuten-haltigen Monomergemisch entfernt.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform betreibt man das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von hochreaktiven Isobutenhomopolymeren kontinuierlich und setzt als C₄-Kohlenwasserstoffmischung einen technischen C₄-Kohlenwasserstoffstrom ausgewählt aus C₄-Raffinaten, C₄-Schnitten aus der Isobutan-Dehydrierung und C₄-Schnitten aus Steamcrackern und Fluid Catalysed Cracking-Crackern (FCC-Crackern), ein. Ein C₄-Kohlenwasserstoffstrom aus einer FCC-Raffinerieeinheit ist auch als "b/b"-Strom bekannt. Von den C₄-Raffinaten ist insbesondere Raffinat 1 geeignet. Will man einen Raffinat 2-Strom als Einsatzstoff verwenden, muss man ihn meist vorher in geeigneter Weise an Isobuten aufkonzentrieren. Weitere geeignete Isobuten-haltige technische C₄-Kohlenwasserstoffströme sind beispielsweise auch 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 technische C₄-Kohlenwasserstoffströme enthalten in der Regel weniger als 500 ppm, vorzugsweise weniger als 200 ppm, Butadien. Das Isobuten aus solchen technischen C₄-Kohlenwasserstoffströmen polymerisiert unter den Bedingungen der vorliegenden Erfindung 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 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 sowie 2 bis 35 Gew.-% Butanen. Das erfindungsgemäße Verfahren kann im Prinzip jedoch auch mit Isobuten-haltigen technischen C₄-Kohlenwasserstoffströmen betrieben werden, die weniger Isobuten enthalten, beispielsweise nur 10 bis weniger als 30 Gew.-%.

Das Bortrifluorid und die Cokatalysator-Mischung aus (A) und (B) 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) und die Cokatalysator-Mischung bzw. die einzelnen Alkohole (A) und (B) auch separat dem Polymerisationsmedium zugeführt werden. Wesentlich ist jedoch, dass der erfindungsgemäße Bortrifluorid-Katalysatorkomplex im Wesentlichen fertig ausgebildet vorliegt, bevor er in Kontakt mit dem zu polymerisierenden Isobuten kommt. Werden das Bortrifluorid und die Alkohole (A) und (B) gleichzeitig in das Polymerisationsmedium, das schon die Isobuten enthaltende C₄-Kohlenwasserstoffmischung enthält, eingeleitet, lagern sich die Alkohole schneller an das Bortrifluorid an als die Polymerisation eingeleitet wird oder fortschreitet, so dass nicht das nackte Bortrifluorid sondern ausschließlich oder nahezu ausschließlich der erfindungsgemäße Bortrifluorid-Katalysatorkomplex wirkt.

Die zu verwendende Menge an Polymerisationskatalysator richtet sich im Wesentlichen nach der Art des Cokatalysators 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 Bortrifluorid-Anteil im Katalysatorkomplex und auf eingesetztes Isobuten, verwendet.

Die Cokatalysator-Mischung aus (A) und (B) kann in unterstöchiometrischer, stöchiometrischer oder überstöchiometrischer Menge in Relation zum Bortrifluorid eingesetzt werden. Das typische Molverhältnis von Bortrifluorid zur Cokatalysator-Mischung, also zur Summe aller Cokatalysator-Alkohole aus (A) und (B), liegt im Bereich von 2 : 1 bis 1 : 10, vorzugsweise von 1,5 : 1 bis 1 : 5, insbesondere von 1,25 : 1 bis 1 : 2, vor allem von 1 : 1 bis 1 : 1,5. Die Menge an Cokatalysator-Mischung kann Einfluss auf die Einstellung des zu erzielenden Molekulargewichtes des Isobutenhomopolymeren haben und damit zur gezielten Einstellung seines Molekulargewichtes dienen.

Die Polymerisation kann sowohl diskontinuierlich als auch vorzugsweise kontinuierlich erfolgen. Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von hochreaktiven Isobutenhomopolymeren ist prinzipiell sowohl für eine Durchführung bei niedrigen Temperaturen, z. B. bei -90°C bis 0 °C, als auch bei höheren Temperaturen, d.h. bei wenigstens 0°C, z. B. bei 0°C bis +50°C, geeignet. Die Polymerisation gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wird vorzugsweise jedoch bei Temperaturen im Bereich von -60°C bis +40°C, insbesondere von -40°C bis +20°C, vor allem von -25°C bis 0°C, durchgeführt.

Die Polymerisation wird in der Regel bei einem Druck von 700 mbar bis 20 bar, insbesondere bei einem Druck von 1 bar bis 10 bar, vor allem bei einem Druck von 1,2 bar bis 7 bar, durchgeführt. Ein Überdruck bringt normalerweise bei der verwendeten C₄-Kohlenwasserstoffmischung und bei einigen gegebenenfalls mitverwendeten inerten Verdünnungsmitteln Vorteile.

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, Rohrreaktoren oder Schlaufenreaktoren. Erfolgt die Polymerisation gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren bei oder oberhalb der Siedetemperatur von gegebenenfalls mitverwendeten inerten Verdünnungsmitteln oder des zu polymerisierenden Monomers, so wird sie vorzugsweise in Druckgefäßen, beispielsweise in Autoklaven oder in Druckreaktoren, durchgeführt.

Die Polymerisation gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren kann in Gegenwart eines inerten Verdünnungsmittels durchgeführt werden. Das verwendete inerte Verdünnungsmittel sollte geeignet sein, die während der Polymerisationsreaktion in der Regel auftretende Erhöhung der Viskosität der Reaktionslösung soweit zu verringern, dass die Abführung der entstehenden Reaktionswärme gewährleistet werden kann. Als Verdünnungsmittel sind solche Lösungsmittel

oder Lösungsmittelgemische geeignet, die gegenüber den eingesetzten Reagenzien inert sind. Geeignete Verdünnungsmittel sind beispielsweise aliphatische Kohlenwasserstoffe wie n-Butan, n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, n-Octan und Isooctan, cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclopentan und Cyclohexan, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol und die Xylole, und halogenierte Kohlenwasserstoffe, insbesondere halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Methylchlorid, Dichlormethan, Trichlormethan (Chloroform), 1,1-Dichlorethan, 1,2-Dichlorethan, Trichlorethan und 1-Chlorbutan sowie halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe und in den Alkylseitenketten halogenierte Alkylaromaten wie Chlorbenzol, Monofluormethylbenzol, Difluormethylbenzol und Trifluormethylbenzol, sowie Mischungen der vorgenannten Verdünnungsmittel. Zweckmäßigerweise werden die Verdünnungsmittel vor ihrem Einsatz von Verunreinigungen wie Wasser oder Mineralsäuren befreit, beispielsweise durch Adsorption an feste Adsorbentien wie Aktivkohle, Molekularsiebe oder Ionenaustauscher. Als Verdünnungsmittel oder als Bestandteile der genannten Lösungsmittelgemische fungieren natürlich auch die inertesten Anteile der als Einsatzstoff verwendeten Isobuten-haltigen C₄-Kohlenwasserstoffmischung.

Vorzugsweise wird die Polymerisation gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren unter weitgehend aprotischen, insbesondere unter weitgehend wasserfreien Reaktionsbedingungen durchgeführt. Unter weitgehend aprotischen beziehungsweise weitgehend wasserfreien Reaktionsbedingungen versteht man, dass der Wassergehalt (bzw. der Gehalt an protischen Verunreinigungen) im Reaktionsgemisch weniger als 50 Gew.-ppm und insbesondere weniger als 5 Gew.-ppm beträgt. In der Regel wird man daher den Einsatzstoff vor seiner Verwendung durch physikalische und/oder durch chemische Maßnahmen trocknen. Insbesondere hat es sich bewährt, als Verdünnungsmittel eingesetzte aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe nach üblicher Vorreinigung und Vortrocknung mit einer metallorganischen Verbindung, beispielsweise einer Organolithium-, Organomagnesium- oder Organoaluminium-Verbindung, in einer Menge zu versetzen, die ausreicht, um die Wasserspuren aus dem Lösungsmittel weitgehend zu entfernen. Das so behandelte Lösungsmittel wird dann vorzugsweise direkt in das Reaktionsgefäß einkondensiert. In ähnlicher Weise kann man auch mit der Isobuten-haltigen C₄-Kohlenwasserstoffmischung verfahren. Auch die Trocknung mit anderen üblichen Trocknungsmitteln wie Molekularsieben oder vorgetrockneten Oxiden wie Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Calciumoxid oder Bariumoxid, ist geeignet. Die halogenierten Lösungsmittel, für die eine Trocknung mit Metallen wie Natrium oder Kalium oder mit Metallalkylen nicht in Betracht kommt, werden mit dafür geeigneten Trocknungsmitteln, beispielsweise mit Calciumchlorid, Phosphorpentoxid oder Molekularsieb, von Wasser oder Wasserspuren befreit.

Zum Reaktionsabbruch wird das Reaktionsgemisch vorzugsweise deaktiviert, beispielsweise durch Zugabe ausreichender Mengen einer protischen Verbindung, insbesondere durch Zugabe von Wasser, Alkoholen wie Methanol, Ethanol, n-Propanol und Isopropanol oder deren Gemische mit Wasser, oder durch Zugabe einer wässrigen Base, z. B. einer wässrigen Lösung eines Alkali- oder Erdalkalihydroxids wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumhydroxid oder Calciumhydroxid, eines Alkali- oder Erdalkalicarbonats wie Natrium-, Kalium-, Magnesium- oder

Calciumcarbonat, oder eines Alkali- oder Erdalkalihydrogencarbonats wie Natrium-, Kalium-, Magnesium- oder Calciumhydrogencarbonat.

Das erfindungsgemäße Verfahren dient zur Herstellung von hochreaktiven Isobutenhomopolymeren mit einem Gehalt an terminalen Vinyliden-Doppelbindungen (α -Doppelbindungen) pro Polyisobuten-Kettenende von vorzugsweise mindestens 50 Mol-%, insbesondere von mindestens 60 Mol-%, besonders bevorzugt von mindestens 70 Mol-%, vor allem von mindestens 75 Mol-%.

Üblicherweise weisen die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten hochreaktiven Isobutenhomopolymere eine Polydispersität ($PDI = M_w/M_n$) von 1,05 bis als 3,5, vorzugsweise von 1,05 bis 2,5, insbesondere von 1,05 bis 2,0 und vor allem von 1,1 bis 1,85 auf. Typische Werte für PDI liegen bei optimaler Verfahrensführung bei 1,2 bis 1,7.

Typischerweise besitzen die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten hochreaktiven Isobutenhomopolymere ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie) von 300 bis 50.000, vorzugsweise von 500 bis 10.000, insbesondere von 600 bis 5000, vor allem von 700 bis 2500, beispielsweise von 950 bis 1050 oder von 2200 bis 2400.

Die im Sinne der vorliegenden Erfindung verwendete Mischung aus den Alkoholkomponenten (A) und (B) liefert Vorteile gegenüber dem Einsatz einer gleichen molaren Menge des reinen primären Alkohols (A) oder des reinen sekundären Alkohols (B). Die auftretenden Effekte können als synergistisch angesprochen werden. Die Verwendung der Mischung aus (A) und (B) als Cokatalysator-System für das Bortrifluorid gewährleistet sowohl einen niedrigen Fluorgehalt im Polymer als auch einen niedrigen Bortrifluorid-Verbrauch bei gleichbleibend guten Produkteigenschaften des erzeugten Polyisobutens, insbesondere dann, wenn C_4 -Kohlenwasserstoff-Mischungen oder technische C_4 -Kohlenwasserstoffströme, welche noch andere C_4 -Olefine als Isobuten in signifikanten Mengen enthalten, als Einsatzstoff verwendet werden.

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

Beispiele

Die nachfolgenden Beispiele wurden in einer kontinuierlichen Polymerisationsapparatur aus einem mantelgekühlten Reaktor mit einem Volumen von 800 ml und einem mechanischen Rührer, einem Rohstoffeintragsrohr mit Vorkühlung des eingesetzten C_4 -Kohlenwasserstoffstroms, einem Einleitrohr für gasförmiges Bortrifluorid, einem Tropftrichter für den eingesetzten Alkohol bzw. die eingesetzte Alkoholmischung und einem Ansaugstutzen für den kontinuierlichen Ausstrom des Reaktorinhaltes durchgeführt. Die Polymerisation wurde bei einer konstanten Reaktortemperatur von -17°C durchgeführt. Die Durchflussmenge (= Einsatzstoffeintragsmenge = Rohproduktaustragsmenge) betrug 9 l/h.

Die Zusammensetzung des als Einsatzstoff verwendeten C₄-Kohlenwasserstoffstroms, die typisch für einen Raffinat 1-Strom ist, war folgende:

5	Isobuten	39,3 Gew.-%
	1-Buten	32,2 Gew.-%
	trans-2-Buten	8,4 Gew.-%
	cis-2-Buten	5,8 Gew.-%
	Isobutan	4,1 Gew.-%
10	n-Butan	10,2 Gew.-%
	1,3-Butadien	285 Gew.-ppm

Zur Aufarbeitung wurde der noch kalte Reaktorausstrag mit einem Überschuss an 70°C heißem, demineralisiertem Wasser behandelt und intensiv gemischt. Die Menge des heißen Wassers wurde dabei so gewählt, dass die Mischtemperatur beider Phasen ca. 20°C betrug. Dabei verdampfte bereits ein Teil der flüchtigen organischen Verbindungen.

Nach mindestens 20 Minuten Verweilzeit wurde die obere (organische) Phase abgetrennt und Produktproben für die Analyse des organischen Fluorgehalts im Polymer sowie des zahlenmittleren Molgewichtes (M_n) und des Gehaltes an alpha-ständigen terminalen Vinyliden-Doppelbindungen ("alpha") des Polymers in einem Rotationsverdampfer im Vakuum von den restlichen organischen Verbindungen befreit (Ölbadtemperatur: 150°C bei 30 mbar für 30 Minuten).

Die nachfolgende Tabelle gibt die jeweilige Einsatzmenge an Alkohol bzw. Alkoholmischung und die jeweils benötigte Menge an Bortrifluorid sowie die analytischen Daten der jeweils erhaltenen Produkte an (Beispiele Nr. 1 und 2 dienen zum Vergleich):

	Bsp. Nr.	Alkoholmischung [Gew.-%:Gew.-%]	Menge Alkohol	BF ₃ -Menge	Fluorgehalt [Gew.-ppm]	M _n	alpha [Mol-%]
30	1	reines MeOH	6 g/h	7 g/h	143	988	71
	2	reines IPOH	12 g/h	23 g/h	50	1003	69
	3	MeOH:IPOH=50:50	8 g/h	8 g/h	73	966	73
35	4	MeOH:IPOH=30:70	11 g/h	13 g/h	61	991	71
	5	MeOH:IPOH=70:30	7 g/h	7 g/h	87	967	70
	6	MeOH:2BOH=50:50	10 g/h	11 g/h	69	1009	76

40 MeOH = Methanol, IPOH = Isopropanol, 2BOH = 2-Butanol

Patentansprüche

1. Bortrifluorid-Katalysatorkomplex zur Polymerisation von Isobuten, bestehend aus Bortrifluorid als Polymerisationskatalysator und einer Cokatalysator-Mischung aus
- 5 (A) 10 bis 90 Gew.-% mindestens eines einwertigen primären Alkohols mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und
- (B) 90 bis 10 Gew.-% mindestens eines einwertigen sekundären Alkohols mit 3
- 10 bis 20 Kohlenstoffatomen,
- wobei das Molverhältnis von Bortrifluorid zur Summe aller Cokatalysator-Alkohole aus (A) und (B) 2 : 1 bis 1 : 10 beträgt.
- 15 2. Bortrifluorid-Katalysatorkomplex nach Anspruch 1, bei dem der mindestens eine einwertige primäre Alkohol (A) aus Methanol, Ethanol, 1-Propanol und 1-Butanol ausgewählt ist.
- 20 3. Bortrifluorid-Katalysatorkomplex nach Anspruch 1 oder 2, bei dem der mindestens eine einwertige sekundäre Alkohol (B) aus Isopropanol und 2-Butanol ausgewählt ist.
- 25 4. Verfahren zur Herstellung von hochreaktiven Isobutenhomopolymeren mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 300 bis 50.000 durch Polymerisation von Isobuten in flüssiger Phase in Gegenwart eines Polymerisationskatalysators auf Basis von Bortrifluorid, wobei als Einsatzstoff eine C₄-Kohlenwasserstoffmischung, die mindestens 20 Gew.-% Isobuten sowie in Summe mindestens 10 Gew.-% anderer C₄-Olefine enthält, dadurch gekennzeichnet, dass man als Polymerisationskatalysator einen Bortrifluorid-Katalysatorkomplex gemäß den Ansprüchen 1 bis 3
- 30 einsetzt.
5. Verfahren zur Herstellung von Isobutenhomopolymeren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man das Verfahren kontinuierlich betreibt und als Einsatzstoff einen technischen C₄-Kohlenwasserstoffstrom ausgewählt aus C₄-Raffinaten, C₄-Schnitten aus der Isobutan-Dehydrierung und C₄-Schnitten aus Steamcrackern und Fluid Catalysed Cracking-Crackern einsetzt.
- 35 6. Verfahren zur Herstellung von Isobutenhomopolymeren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation bei Temperaturen im Bereich von -60°C bis +40°C durchführt.
- 40

7. Verfahren nach den Ansprüchen 4 bis 6 zur Herstellung von Isobutenhomopolymeren mit einem Gehalt an terminalen Vinyliden-Doppelbindungen von mindestens 50 Mol-%.