

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. Oktober 2009 (29.10.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/130237 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08F 10/14 (2006.01) **C08F 8/46** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/054798

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. April 2009 (22.04.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
08155160.8 25. April 2008 (25.04.2008) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HANEFELD, Phillip** [DE/DE]; Steigerweg 23, 69115 Heidelberg (DE). **PILGER, Christian** [DE/DE]; Berthold-Schwarz-Strasse 41, 67063 Ludwigshafen (DE). **KÜHLING, Klaus** [DE/DE]; Limburgstr. 7, 67158 Ellerstadt (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF SE**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING DIELS-ALDER ADDUCTS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON DIELS-ALDER-ADDUKTEN

(57) Abstract: The invention relates to the production of Diels-Alder adducts from long-chained C₆- to C₄₀₀₀ olefins having at least one ethylenic double bond that is flanked on both sides by at least one allylic hydrogen atom, and vinylogous carbonyl compounds, in that the ethylenic double bond of the olefin is activated by adding one mole chlorine per double bond equivalent and in that a microwave-supported Diels-Alder addition is carried out of the diene structure obtained from the unstable chlorinated intermediate product to the vinylogous carbonyl compound.

(57) Zusammenfassung: Herstellung von Diels-Alder-Addukten aus langkettigen C₆- bis C₄₀₀₀-Olefinen mit mindestens einer ethylenischen Doppelbindung, die an beiden Seiten jeweils von mindestens einem allylisches Wasserstoffatom flankiert wird, und vinylogenen Carbonyl-Verbindungen, indem man die ethylenische Doppelbindung des Olefins durch Addition eines Mols Chlor pro Doppelbindungsäquivalent aktiviert und eine mikrowellen-unterstützte Diels-Alder-Addition der aus dem labilen chlorierten Zwischenprodukt entstanden Dien-Struktur an die vinyloge Carbonyl-Verbindung durchführt.



WO 2009/130237 A1

Verfahren zur Herstellung von Diels-Alder-Addukten

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Diels-Alder-Addukten aus langkettigen C_6 - bis C_{4000} -Olefinen mit mindestens einer ethylenischen Doppelbindung, die an beiden Seiten jeweils von mindestens einem allylisches Wasserstoffatom flankiert wird, und vinylogenen Carbonyl-Verbindungen wie Maleinsäure, Fumarsäure oder deren Anhydriden. Insbesondere können nach dem erfindungs-
10 gemäßen Verfahren Polyisobutylbernsteinsäureanhydride ("PIBSA") vorteilhaft hergestellt werden.

- Üblicherweise werden PIBSA durch thermische Umsetzung von Polyisobutenen, welche zuvor durch Addition von Chlor in ein aktiveres Zwischenprodukt übergeführt worden sind, mit Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid unter direktem Erhitzen mit einer externen Wärmequelle wie einem Heizbad hergestellt, wie beispielsweise in der
15 EP-B 899 276 (1) beschrieben. Die dabei ablaufende Umsetzung erfolgt zumindest teilweise durch Diels-Alder-Cycloaddition einer intermediär auftretenden Dien-Struktur an die Doppelbindung der Maleinsäure-Struktur. Die Umsetzung kann zweistufig oder
20 einstufig verlaufen. Bei der zweistufigen Ausführungsform wird zuerst das Polyisobuten mit Chlor bei etwa 75°C bis etwa 125°C umgesetzt und danach das chlorierte Zwischenprodukt bei etwa 100°C bis etwa 200°C mit der Maleinsäure-Komponente im molaren Verhältnis von etwa 1:1 zur Reaktion gebracht. Bei der einstufigen Ausführungsform werden zuerst das Polyisobuten und die Maleinsäure-Komponente gemischt
25 und danach wird diese Mischung bei über etwa 140°C mit Chlor in Kontakt gebracht.

- Derartige thermische Umsetzungen laufen jedoch fast nie ohne einen gewissen Anfall an Verunreinigungen und unerwünschten Nebenprodukten ab. So lässt sich die Bildung von beispielsweise unerwünschten zweifach maleinierten Polyisobutenen praktisch nicht unterdrücken, der Gehalt an zweifach maleinierten Polyisobutenen im Um-
30 setzungsprodukt liegt in der Regel bei wenigen Gew.-% bis ca. 50 Gew.-%. Störender jedoch ist die Bildung von hauptsächlich durch Verkohlungen entstandenen teerartigen Partikeln, die aus dem Umsetzungsprodukt nur durch Filtration entfernt werden können.

- 35 Die Herstellung von PIBSA auf thermischem Wege über Diels-Alder-Cycloadditionen ist daher verbesserungsbedürftig, insbesondere sind höhere Umsätze, reinere Produkte ohne Verunreinigungen und unerwünschte Nebenprodukte sowie einheitlichere Produktstrukturen erwünscht, was beispielsweise auch die Folgeumsetzung der PIBSA zu entsprechenden als Kraft- und Schmierstoffadditive geeigneten Derivaten positiv beeinflusst und deren Qualität, insbesondere den Wirkstoffanteil in diesen Derivaten, erhöht. Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es somit, eine verbesserte Synthese

für Diels-Alder-Addukte, insbesondere für solche, die sich aus Polyisobutenen als Dien-Vorstufe ableiten, bereitzustellen.

Demgemäß wurde ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Diels-Alder-Addukten aus langkettigen C₆- bis C₄₀₀₀-Olefinen mit mindestens einer ethylenischen Doppelbindung, die an beiden Seiten jeweils von mindestens einem allylisches Wasserstoffatom flankiert wird, und vinylogen Carbonyl-Verbindungen gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man die ethylenische Doppelbindung des Olefins durch Addition eines Mols Chlor pro Doppelbindungsäquivalent aktiviert und eine mikrowellen-unterstützte Diels-Alder-Addition der aus dem labilen chlorierten Zwischenprodukt entstandenen Dien-Struktur an die vinyloge Carbonyl-Verbindung durchführt.

Die sogenannten "Mikrowellen-unterstützten organischen Synthesen" sind seit einigen Jahren etablierte Herstellmethoden, insbesondere im Labormaßstab, für eine Reihe organischer Verbindungen. Einen umfassenden Überblick über diese Synthesemethoden für den Laborgebrauch gibt C. Oliver Kappe in Angew. Chemie 2004, 116, Seite 6408-6443 (2).

J. Berlan, P. Giboreau, S. Lefevre und C. Marchand beschreiben in Tetrahydron 1991, 32, Seite 2362-2366 (3) mikrowellen-unterstützte Diels-Alder-Cycloadditionen von Carbonyl-Enophilen mit Dienen. Als explizite Beispiele für derartige Cycloadditionen werden die Umsetzungen von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien mit Methylvinylketon, von Furan mit Acetylendicarbonsäuredimethylester und von Anthracen mit Maleinsäurediethylester angeführt.

Mikrowellen-Strahlung ist elektromagnetische Strahlung im Frequenzbereich von 0,3 bis 300 GHz. Wegen der weltweit verbreiteten Nutzung von Mikrowellen-Strahlung im Bereich der Kommunikationstechnik sind nach internationalen Vereinbarungen für die weiteren Anwendungen nur einige wenige Frequenzbereiche zugelassen, nämlich 433,92 MHz, 915 MHz, 2,45 GHz, 5,80 GHz und 24,125 GHz (sogenannte "ISM"-Frequenzen: "frequencies for industrial, scientific and medical use"). Hiervon ist die Frequenz 2,45 GHz (entsprechend einer Wellenlänge von 12,24 cm) am verbreitetsten.

Die Beschleunigung von chemischen Reaktionen durch Mikrowellen-Strahlung beruht auf der effizienten und gut kontrollierbaren Energieübertragung auf Reaktionsmedien und Reaktionsgemische durch das dielektrischen Erhitzen mit Mikrowellen. Diesem Phänomen liegt die Fähigkeit von bestimmten Stoffen (Solventien, Reagentien) zugrunde, Mikrowellen-Energie zu absorbieren und in Wärme umzuwandeln. Die elektrische Komponente eines elektromagnetischen Feldes bewirkt die Erwärmung hauptsächlich durch dipolare Polarisierung und Ionenleitung. Beim Bestrahlen mit Mikrowellen-Frequenzen richten sich die Dipole oder Ionen der Probe im angelegten Feld aus. Dieses Feld oszilliert, und da das Dipol- oder Ionenfeld versucht, sich mit dem wechselnden

elektrischen Feld neu auszurichten, wird durch Molekularreibung und Dielektrizitätsverlust Energie in Form von Wärme frei. Die Aufheizcharakteristik eines bestimmten Stoffes oder Mediums hängt von seinen dielektrischen Eigenschaften ab, in erster Näherung ist die Dielektrizitätskonstante ein Maß hierfür. Polare Substanzen sind in der Regel
5 eher durch Mikrowellen-Strahlung erwärmbar als unpolare.

Im Vergleich zur durch Mikrowellen-Strahlung angeregten Erwärmung ist ein konventionelles Erwärmen durch direktes Heizen mit einer externen Wärmequelle, beispielsweise einer Flamme oder einem Ölbad, vergleichsweise langsam und ineffizient, da
10 konventionelles Erwärmen von der thermischen Leitfähigkeit der zu durchdringenden Stoffe abhängt, was dazu führen kann, dass die Temperatur des Reaktionsgefäßes höher als die des Reaktionsgemisches sein kann. Dagegen wird bei der Mikrowellen-Bestrahlung "von innen" erhitzt, indem die Mikrowellen-Energie direkt auf die Moleküle im Reaktionsgemisch übertragen wird.

15 Die Materialien für die bei der Mikrowellenbestrahlung verwendeten Reaktionsgefäße sind im allgemeinen unpolar und damit für Mikrowellen durchlässig oder nahezu durchlässig. Typische Materialien sind Quarz, Keramiken, Glimmer, hochreines Aluminiumoxid (Korund), einige spezielle Glassorten wie Borosilikatglas und vor allem Kunststoffe
20 wie Fluorpolymere, z.B. Polytetrafluorethylen (Teflon). Die interne Wärmeübertragung minimiert Wandeffekte und Überhitzung von Gefäßoberflächen.

In der Anfangszeit der wissenschaftlichen Mikrowellen-Technologie wurden hauptsächlich Haushalts-Mikrowellenöfen für chemische Synthesen, die im Gramm-Maßstab
25 durchgeführt wurden, eingesetzt. Mittlerweile bietet die Industrie für die Bedürfnisse der chemischen Industrie speziell entwickelte Mikrowellenreaktoren an, die Ansatzgrößen bis in den Kilogramm-Maßstab erlauben. Aufgrund der relativ geringen Eindringtiefe von Mikrowellenstrahlung in dieses absorbierendes Material, welche üblicherweise in der Größenordnung von Zentimetern liegt, sind den Dimensionen solcher Mikrowellen-
30 reaktoren jedoch Grenzen gesetzt. Die Entwicklung von Mikrowellenreaktoren für den großtechnischen Maßstab, also für Ansatzgrößen im Tonnen-Maßstab, ist trotz der Problematik der Eindringtiefe der Strahlung jedoch schon so weit fortgeschritten, so dass die Mikrowellen-Technologie in wenigen Jahren Einzug in die chemische Großproduktion finden wird.

35 Man unterscheidet Multimode- und Monomode-Mikrowellenreaktoren. Multimode-Reaktoren sind wie Haushalts-Mikrowellenöfen aufgebaut: Die in den Reaktionsraum eintretenden Mikrowellen werden von den Wänden und der Beschickung über den normalerweise großen Innenraum reflektiert. In den meisten Geräten sorgt ein Modenrührer dafür, dass das Feld möglichst homogen verteilt ist. In den kleineren Innenräumen der Monomode-Reaktoren wird die elektromagnetische Strahlung durch eine
40 meist exakt rechteckigen oder kreisförmigen Wellenleiter auf das in einem festen Ab-

stand zur Strahlungsquelle montierte Reaktionsgefäß gerichtet, so dass eine stehende Welle entsteht.

Die Erzeugung der Mikrowellen-Strahlung in den Reaktoren erfolgt üblicherweise in Laufzeit-Röhren, insbesondere in Klystrons oder Magnetrons. Die Strahlung kann gepulst oder ungepulst abgegeben werden. Der Mikrowellen-Leistungseintrag kann prinzipiell über einen weiten Bereich erfolgen, typische Werte sind 200 bis 1200 Watt, insbesondere 250 bis 1000 Watt, vor allem 300 bis 600 Watt. Verlaufen die Umsetzungen exotherm, gelten die oben angegebenen Watt-Bereiche für die Aufheizphase; im Laufe der exothermen Umsetzung pendelt sich dann der Leistungseintrag zur Aufrechterhaltung der Temperatur bei niedrigeren Watt-Werten ein.

Die chemischen Umsetzungen in Mikrowellenreaktoren kann in offenen oder geschlossenen Reaktionsgefäßen durchgeführt werden. Offene Reaktionsgefäße sind beispielsweise Glaskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler. Insbesondere sind jedoch Apparaturen, die mit geschlossenen Reaktionsgefäßen wie Autoklaven und Durchflußreaktoren arbeiten können, für die chemische Synthetik interessant. Mit den heute zur Verfügung stehenden Apparaturen und Techniken, welche in den meisten Fällen computergesteuert sind, können Temperatur und Druck in geschlossenen Reaktionsgefäßen sicher gesteuert und überwacht werden, so dass keine Sicherheitsrisiken auftreten. Da das Mikrowellenfeld im Reaktionsgefäß inhomogen sein kann, ist in der Regel bei diskontinuierlichen Apparaturen wie Glaskolben und Autoklaven eine Rühreinrichtung zur Durchmischung notwendig; bei Durchflußreaktoren erfolgt eine ausreichende Durchmischung üblicherweise automatisch durch die Strömung des Reaktionsmediums.

Da in geschlossenen Reaktionsgefäßen der Siedepunkt der flüchtigsten Komponente – meist des Lösungsmittels – nicht mehr der temperaturlimitierende Faktor ist, wird bei derartigen Mikrowellen-unterstützten organischen Synthesen häufig die Überhitzungsfahrweise angewandt, um die Umsetzung aufgrund der erhöhten Reaktionstemperatur zu beschleunigen und in kürzerer Zeit den Umsatz zu vervollständigen. Hierbei sind üblicherweise Umsetzungstemperaturen erzielbar, die bis zu 100°C höher liegen können als der Siedepunkt von anwesenden Lösungsmitteln bei Normaldruck; je nach verwendeten Lösungsmitteln kann man so bei Umsetzungstemperaturen von 300°C oder mehr arbeiten.

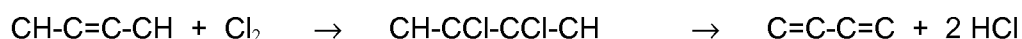
Alle vorstehend genannten Mikrowellenreaktoren sind prinzipiell für die Durchführung der vorliegenden Erfindung geeignet. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren während des Ablaufs der Diels-Alder-Addition jedoch in einem geschlossenen Reaktionsgefäß durchgeführt, insbesondere in einem Autoklaven oder einem Durchflußreaktor mit Druckaufbau und Druckkontrolle. Der Druckaufbau in einem geschlossenen Reaktionsgefäß kann durch Eigendruck infolge Erhitzens im abgeschlossenen Volumen oder durch vorher separat zugegebene gasförmige

oder flüssige Substanzen erfolgen, welche inert sein oder Umsetzungskomponenten darstellen können.

Ein geschlossenes Reaktionsgefäß wird insbesondere auch dann bevorzugt, wenn
 5 verhindert werden soll, dass sich Einsatzstoffe oder Produkte während der Umsetzung in einem offenen Gefäß durch Sublimation abreichern, wie dies beispielsweise bei der Verwendung von sublimationsfähigem Maleinsäureanhydrid als Dienophil der Fall ist.

Ein mögliche Ausführungsform eines Durchflussreaktors mit Druckaufbau und Druck-
 10 kontrollen ist ein im Prinzip beliebig dimensionierbarer geschlossener Vorratstank mit einer Umlaufschleife, in die die Mikrowellen-erzeugende Einheit eingebaut ist. Die Mikrowellen-unterstützte chemische Umsetzung erfolgt somit in der klein dimensionierbaren Umlaufschleife. Das Reaktionsmedium im Vorratstank wird so lange durch die Umlaufschleife umgepumpt, bis der gewünschte Umsatz erzielt ist.

15 Diels-Alder-Addukte werden definitionsgemäß durch Cycloaddition des π -Systems eines Diens and die π -Bindung eines Olefins ("Dienophil") hergestellt, wobei Sechsring-Strukturen gebildet werden. Als Dienophile fungieren bei der vorliegenden Erfindung vinyloge Carbonyl-Verbindungen, damit sollen hier Verbindungen mit dem Strukturelement $C=C-C=O$, $C\equiv C-C=O$ oder $N=N-CO$ gemeint sein. Die Diene entstehen bei der
 20 vorliegenden Erfindung intermediär aus labilen chlorierten Zwischenprodukten, welche durch Addition eines Mols Chlor pro Doppelbindungsäquivalent an C_6 - bis C_{4000} -Olefine erhalten werden. Die ethylenischen Doppelbindungen dieser C_6 - bis C_{4000} -Olefine werden an beiden Seiten von mindestens einem allylischen Wasserstoffatom flankiert, so
 25 dass nach Addition eines Mols Chlor 2 Mole Chlorwasserstoff eliminiert werden können und damit die intermediäre Dien-Struktur erzeugt werden kann. Diese Reaktionssequenz läuft nach dem folgenden allgemeinen Schema ab:



30 Als C_6 - bis C_{4000} -Olefine können für das erfindungsgemäße Verfahren prinzipiell alle kurz- oder langkettigen organischen Verbindungen mit mindestens einer ethylenischen Doppelbindung, welche an beiden Seiten von mindestens einem allylischen Wasserstoffatom flankiert wird, eingesetzt werden. Vorzugsweise setzt man als solche Olefine
 35 lineare oder verzweigte Olefine mit 6 bis 4000, insbesondere 8 bis 1000, vor allem 10 bis 400 Kohlenstoffatomen oder Mischungen solcher Olefine ein. Im Prinzip kommen hier alle linearen, verzweigten und auch cyclischen Olefine mit mindestens einer solchen ethylenischen Doppelbindung in Betracht. Typische Beispiele für solche Olefine sind insbesondere Alkene wie 2-Buten, 2-Penten, 2-Hexen, 3-Hexen, 2-Hepten, 3-Hep-
 40 ten, 4-Hepten, 2-Octen, 2-Nonen, 2-Decen, 2-Undecen, 2-Dodecen, 2-Tridecen, 2-Tetradecen, 2-Pentadecen, 2-Hexadecen, 2-Heptadecen, 2-Octadecen, 2-Nonadecen oder 2-Eicosen. Weiterhin eignen sich auch cyclische Olefine wie Cyclohexen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man als C₆- bis C₄₀₀₀-Olefine lineare oder verzweigte β-Olefine und/oder γ-Olefine mit jeweils 6 bis 4000, insbesondere 8 bis 1000, vor allem 10 bis 400 Kohlenstoffatomen oder Mischungen solcher Olefine, die zu mindestens 30 Mol-%, insbesondere zu mindestens 50 Mol-%, vor allem zu mindestens 60 Mol-% derartige β- und/oder γ-ständige Doppelbindungen aufweisen, ein.

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man als C₆- bis C₄₀₀₀-Olefine nieder- bis mittelreaktive Polyisobutene mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 350 bis 50.000, insbesondere von 500 bis 5.000, ein, welche vorzugsweise einen Gehalt von mindestens 30 Mol-%, insbesondere mindestens 50 Mol-%, vor allem mindestens 60 Mol-% derartige β- und/oder γ-ständige Doppelbindungen aufweisen. Die benötigten β- und/oder γ-ständigen Doppelbindungen können in der Polymerkette auch durch Umlagerungsreaktionen bei oder nach der Polymerisationsreaktion entstanden sein.

Nieder- bis mittelreaktive Polyisobutene, wie sie im Sinne der vorliegenden Erfindung als Edukte verstanden werden sollen, werden nach den hierfür üblichen Methoden durch Polymerisation von Isobuten oder Isobuten-haltigen Monomergemischen hergestellt, beispielsweise mit wasserfreiem Aluminiumchlorid als Polymerisationskatalysatoren. Sie sind ganz oder überwiegend aus Isobuten-Einheiten aufgebaut. Bestehen sie zu 98 bis 100 Mol-% aus Isobuten-Einheiten, liegen Isobuten-Homopolymere vor. Es können jedoch auch bis zu 20 Mol-% 1-Buten-Einheiten in den Polymerstrang mit eingebaut sein, ohne dass sich dadurch die Eigenschaften des hochreaktiven Polyisobutens wesentlich ändern. Weiterhin können bis zu 5 Mol-% weiterer olefinisch ungesättigter C₄-Monomere wie 2-Butene oder Butadiene als Einheiten mit eingebaut sein, ohne dass sich dadurch die Eigenschaften des hochreaktiven Polyisobutens grundlegend ändern.

Für den Einsatz von Isobuten oder einem Isobuten-haltigen Monomergemisch als zu polymerisierendem Monomer in einem der oben genannten Polyisobuten-Herstellverfahren kann als Isobuten-Quelle neben Rein-Isobuten auch ein technischer C₄-Kohlenwasserstoffstrom, vorzugsweise mit einem Isobuten-Gehalt von 1 bis 80 Gew.-% verwendet werden. Hierzu eignen sich insbesondere C₄-Raffinate (Raffinat 1, Raffinat 1P und Raffinat 2), C₄-Schnitte aus der Isobutan-Dehydrierung, C₄-Schnitte aus Steamcrackern (nach der Butadienextraktion oder teilhydriert) und aus FCC-Crackern (fluid catalysed cracking), sofern sie weitgehend von darin enthaltenem 1,3-Butadien befreit sind. Geeignete C₄-Kohlenwasserstoffströme enthalten in der Regel weniger als 500 ppm, vorzugsweise weniger als 200 ppm, Butadien. Die Anwesenheit von 1-Buten sowie von cis- und trans-2-Buten ist weitgehend unkritisch. Typischerweise liegt die Isobutenkonzentration in den C₄-Kohlenwasserstoffströmen im Bereich von 30 bis

70 Gew.-%, insbesondere von 40 bis 60 Gew.-%, wobei Raffinat 2- und des FCC-Ströme niedrigere Isobutenkonzentrationen aufweisen, gleichwohl jedoch für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet sind. Das Isobuten-haltige Monomergemisch 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 feste Adsorbentien wie Aktivkohle, Molekularsieve oder Ionenaustauscher, aus dem Isobuten-haltigen Monomergemisch entfernt.

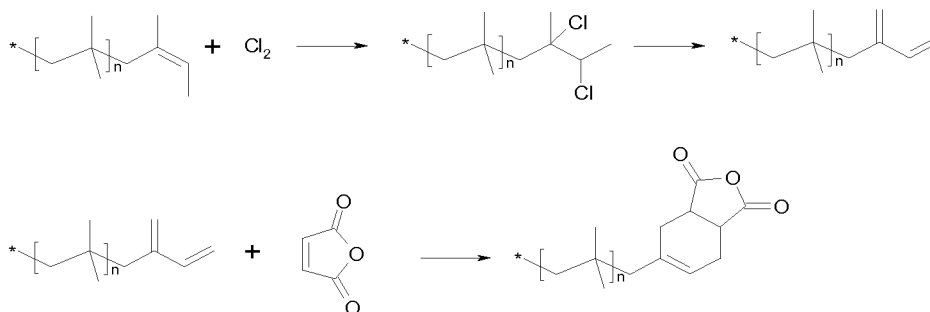
10

Als vinyloge Carbonyl-Verbindungen ("Dienophile") mit dem Strukturelement $C=C-C=O$ können entsprechende α,β -ungesättigte Ketone, Aldehyde oder insbesondere Carbonsäuren eingesetzt werden. Beispiele für solche Dienophile sind But-2-en-3-on, Acrolein, Crotonaldehyd, Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder deren Anhydride und Ester. Als Dienophile mit dem Strukturelement $C\equiv C-C=O$ können beispielsweise Propinsäure, Acetylendicarbonsäure oder deren Ester eingesetzt werden. Als Dienophile mit dem Strukturelement $N=N-C=O$ können beispielsweise Ester von Azodicarbonsäure eingesetzt werden.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man als Enophile Maleinsäure, Fumarsäure oder deren Anhydride ein.

Ein typische Reaktionssequenz für die vorliegende Erfindung sei nachfolgend für ein Polyisobuten mit einer β -ständige Doppelbindung beispielhaft aufgezeigt:

25



30 Der durch * und n charakterisierte Polymerkettenteil wird typischerweise oft so gewählt, dass das Ausgangs-Polyisobuten ein zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 500 bis 1.000 aufweist. Der *-Teil kann beispielsweise ein gesättigte terminierende Isobuten-Einheit oder eine weitere β - oder γ -ständige Doppelbindung darstellen.

35 Bei der Diels-Alder-Cycloaddition primär entstehende Cyclohexen-Strukturen oder bicyclische Strukturen, wie im obigen Beispiel, können in Nachfolgereaktionen unter beispielsweise Umlagerung weiterreagieren und (andere) monocyclische oder ringoffene Strukturen ergeben. Im Sinne der vorliegenden Erfindung sollen solche – beispielsweise

se durch Umlagerungen – weiter umgewandelte Strukturen auch noch vom Begriff “Diels-Alder-Addukt” bzw. “durch Diels-Alder-Addition hergestelltes PIBSA” umfasst werden.

- 5 Vorzugsweise setzt man erfindungsgemäß zur Herstellung von Polyisobutybernsteinsäureanhydriden mit einem durchschnittlichen molaren Verhältnis von Bernsteinsäureanhydrid-Gruppen zu Polyisobutyl-Gruppen von 1,0 : 1 bis 1,3 : 1 die aus den genannten nieder- bis mittelreaktiven Polyisobutenen aus der labilen chlorierten Zwischenstufe erzeugten Dien-Strukturen mit Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid im Mol-Verhältnis von 1 : 3 bis 1 : 0,95 um. Dabei ist näherungsweise die molare Menge an Dien-Struktur der eingesetzten molaren Menge an Polyisobuten gleichzusetzen. Typischerweise beträgt das Mol-Verhältnis von aus C₆- bis C₄₀₀₀-Olefinen erhaltener Dien-Struktur zu Dienophil allgemein 1 : 3 bis 1 : 0,95, vorzugsweise 1 : 2 bis 1 : 0,98, insbesondere 1 : 1,4 bis 1 : 0,99, vor allem 1 : 1,2 bis 1 : 1, d.h. es liegt im Reaktionsmedium
10 meist ein deutlicher oder ein leichter Überschuß an Dienophil wie Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid vor. Überschüssiges Dienophil wie unumgesetzte Maleinsäure bzw. unumgesetztes Maleinsäureanhydrid können im Bedarfsfall nach beendeter Umsetzung extraktiv oder destillativ, beispielsweise durch Strippen mit Inertgas bei erhöhter Temperatur und/oder unter vermindertem Druck, aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Im Idealfall wird die Umsetzung aufgrund der nahezu vollständig verlaufende Umsetzung in äquimolarem oder annähernd äquimolarem Verhältnis von Dien und Dienophil durchgeführt.

- Das erfindungsgemäße Verfahren wird während des Ablaufs der Diels-Alder-Reaktion
25 in der Regel bei einer Reaktionstemperatur im Bereich von 30 bis 250°C, vorzugsweise im Bereich von 40 bis 235°C, vor allem im Bereich von 50 bis 220°C durchgeführt. Die Reaktionszeit liegt üblicherweise bei 30 Minuten bis 20 Stunden, vorzugsweise bei 45 Minuten bis 10 Stunden, insbesondere bei 1 bis 6 Stunden. Im Vergleich zu entsprechenden unter Verwendung von konventionellen externen Wärmequellen durchgeführten Diels-Alder-Reaktionen können die Reaktionszeiten bei Verwendung von Mikrowellen-Strahlung kürzer sein.

- Die vorgeschaltete Aktivierung der C₆- bis C₄₀₀₀-Olefine durch Addition eines Mols Chlor pro Doppelbindungsäquivalent kann zweistufig oder einstufig verlaufen. Bei der zweistufigen Ausführungsform wird zuerst das Olefin mit Chlor bei etwa 75°C bis etwa
35 125°C umgesetzt und danach wird das chlorierte Zwischenprodukt bei den oben angegebenen Temperaturen mit dem Dienophil mikrowellen-unterstützt zur Reaktion gebracht. Bei der einstufigen Ausführungsform werden zuerst das Olefin und das Dienophil gemischt und danach wird diese Mischung mit Chlor in Kontakt gebracht und die mikrowellen-unterstützte Diels-Alder-Reaktion bei den oben angegebenen Temperaturen durchgeführt.

In einer bevorzugten Ausführungsform führt man das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Diels-Alder-Addukten dergestalt durch, dass man die Aktivierung der ethylenischen Doppelbindung des Olefins durch Addition eines Mols Chlor pro Doppelbindungsäquivalent und die mikrowellen-unterstützte Diels-Alder-Addition der aus dem labilen chlorierten Zwischenprodukt entstandenen Dien-Struktur an die vinyloge Carbonyl-Verbindung nacheinander oder gleichzeitig im gleichen Reaktionsgefäß ohne Isolierung oder Reinigung von Zwischenprodukten durchführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in der Regel in allen Stufen unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt, um unerwünschte Nebenreaktionen zu vermeiden. Meist wird die Umsetzung mit entsprechend gereinigten Edukten in einer Inertgas-Atmosphäre, z.B. unter getrocknetem Stickstoff, durchgeführt, da man dann aufgrund der geringeren Bildung von Nebenprodukten normalerweise auf einen anschließenden Filtrationsschritt verzichten kann.

Im Prinzip ist die erfindungsgemäße Umsetzung in allen Stufen in Abwesenheit von separaten Lösungs- oder Verdünnungsmitteln durchführbar. Gewünschtenfalls kann das erfindungsgemäße Verfahren jedoch auch in einem unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmittel durchgeführt werden, beispielsweise um eine geeignete Viskosität des Reaktionsmediums einzustellen oder um Kristallisation von Dienophil wie Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid an kälteren Stellen des Reaktors zu vermeiden. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe und Gemische hieraus, z.B. Naphtha, Petroleum oder Paraffine mit einem Siedepunkt oberhalb der Reaktionstemperatur, weiterhin aromatische Kohlenwasserstoffe und Halogenkohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylol, Isopropylbenzol, Chlorbenzol oder Dichlorbenzol, Ether wie Dimethyldiglykol oder Diethyldiglykol sowie Gemische der vorgenannten Lösungsmittel. Auch die Verfahrensprodukte selbst kommen als Lösungsmittel in Betracht.

Werden Lösungsmittel, beispielsweise relativ unpolare Lösungsmittel, mitverwendet, in die die Mikrowellen-Strahlung nur schwach einkoppelt, so dass eine trägere Aufheizcharakteristik für das Reaktionsmedium resultiert, kann die Aufheizung durch Zugabe von ionischen Flüssigkeiten, meist in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das restliche Lösungsmittel, oder durch Einbringen eines einkupplungsfähigen Festkörpers, beispielsweise eines Siliziumcarbid-Formkörpers, in das Reaktionsmedium beschleunigt werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyisobutylbernsteinsäureanhydride fallend teerfrei oder weitgehend teerfrei an, was in der Regel eine Weiterverarbeitung dieser Produkte ohne weitere Reinigungsmaßnahmen erlaubt. Insbesondere treten im Vergleich zum konventionellen Heizen mit einer externen Wärmequelle keine oder zumindest deutlich weniger teerartige oder koksartige Ablagerungen an den

Innenwänden des Reaktionsgefäßes auf. Auch der Gehalt an unerwünschten Nebenprodukten (einschließlich zweifach maleinierter Polyisobutylene) im Reaktionsgemisch selbst ist deutlich geringer.

- 5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung führt man die Umsetzung während des Ablaufs der Diels-Alder-Addition unter Einsatz von Mikro-
- wellen-Strahlung durch und kühlt das Reaktionsgefäß gleichzeitig von außen durch ein strömendes kälteres Medium. Typischerweise setzt man als strömendes kälteres Me-
- 10 dium eine strömende Flüssigkeit, insbesondere eine Wärmeträgerflüssigkeit mit hoher Wärmeaufnahmekapazität in Form eines Öls, oder ein strömendes Gas, insbesondere Luft, vorzugsweise in Form von Pressluft, ein. Das strömende Medium wird zweckmä-
- ßigerweise durch einen vom eigentlichen Reaktionsgemisch isolierten äußeren Kühlmantel des Reaktionsgefäßes geleitet. Bei geeigneter Wahl des strömenden kälteren Mediums wird dieses nicht durch die es durchdringende Mikrowellen-Strahlung er-
- 15 wärmt.

- Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten PIBSA können in an sich bekannter Weise durch Umsetzung mit Aminen, Alkoholen oder Aminoalkoholen üblicher-
- 20 weise unter Wasserabspaltung in entsprechende Polyisobutylbernsteinsäureanhydrid-Derivate, welche wenigstens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe, eine Iminogruppe und/oder eine Hydroxylgruppe aufweisen, übergeführt werden. Derartige Derivate eignen sich als Additive in Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen. Bei diesen Derivaten handelt es sich meistens um Halbamide, Amide, Imide, Ester oder gemischte Amid-Ester der Polyisobutylbernsteinsäuren. Imide sind hierbei besonders
- 25 von Interesse. Bei Einsatz von Aminen oder Aminoalkoholen kann die zweite nicht amidierte oder veresterte Carboxylgruppe in den Derivaten auch in Form der entsprechenden Ammoniumcarboxylate vorliegen.

- Bei Aminen als Umsetzungspartner handelt es sich vorzugsweise um prinzipiell zur
- 30 Imidbildung befähigte Verbindungen, also neben Ammoniak um Verbindungen mit einer oder mehreren primären oder sekundären Aminogruppen. Es können mono- oder dialiphatische Amine, cycloaliphatische Amine oder aromatische Amine eingesetzt werden. Von besonderem Interesse sind Polyamine, insbesondere aliphatische Polyamine mit 2 bis 10, vor allem 2 bis 6 Stickstoffatomen, mit mindestens einer primären oder
- 35 sekundären Aminogruppe. Diese aliphatischen Polyamine tragen Alkylengruppen wie Ethylen, 1,2-Propylen oder 2,2-Dimethylpropylen, Beispiele für solche Verbindungen sind Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin und N,N-Dimethylpropylen-1,3-diamin.

Weitere zur Umsetzung mit den erfindungsgemäß hergestellten PIBSA geeignete Polyamine sind beispielsweise auch N-Amino-C₁-C₆-alkyl-piperazine wie 4-(2-Aminoethyl)-piperazin.

- 5 Ebenfalls zur Umsetzung mit den erfindungsgemäß hergestellten PIBSA geeignete Amine sind beispielsweise Monoalkylamine und Alkylenamine, in denen die Alkyl- oder Alkylenreste durch ein oder mehrere, nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sind die gegebenenfalls auch Hydroxylgruppen und/oder weitere Aminogruppen aufweisen können, z.B. 4,7-Dioxadecan-1,10-diamin, 2-(2-Aminoethoxy)ethanol oder
10 N-(2-Aminoethyl)ethanolamin.

- Als zur Umsetzung mit den erfindungsgemäß hergestellten PIBSA geeignete Alkohole sind beispielsweise Di- oder Polyole mit vorzugsweise 2 bis 5 Hydroxylgruppen, z.B. Ethylenglykol, Glycerin, Diglycerin, Triglycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit sowie
15 ethoxylierte und/oder propoxylierte Derivate dieser Di- oder Polyole.

Als zur Umsetzung mit den erfindungsgemäß hergestellten PIBSA geeignete Aminoalkohole sind beispielsweise Alkanolamine wie Ethanolamin und 3-Aminopropanol.

- 20 Als zur Umsetzung mit den erfindungsgemäß hergestellten PIBSA geeignet sind auch ethoxylierte und/oder propoxylierte Derivate der genannten Amine und Aminoalkohole.

- Das Molverhältnis von PIBSA zu den genannten Aminen, Alkoholen oder Aminoalkoholen liegt bei der Umsetzung in der Regel im Bereich von 0,4 : 1 bis 4 : 1, vorzugsweise
25 0,5 : 1 bis 3 : 1. Bei Verbindungen mit nur einer primären oder sekundären Aminogruppe wird man häufig wenigstens äquimolare Mengen an Amin einsetzen.

- Bei Verwendung von primären Aminen können sich durch Reaktion mit der Maleinsäureanhydrid-Gruppierung Amid- und/oder Imid-Strukturen bilden, wobei die Reaktionsbedingungen vorzugsweise so gewählt werden, dass sich Imid-Strukturen ausbilden,
30 da die dabei erhaltenen Produkte aufgrund ihrer besseren anwendungstechnischen Eigenschaften bevorzugt sind.

- Amine mit zwei Aminogruppen, vorzugsweise mit zwei primären Aminogruppen, sind
35 auch zur Ausbildung von entsprechenden Bisamiden bzw. Bisimiden in der Lage. Vorzugsweise wird man zur Herstellung der Bisimide das Amin in etwa der hierzu notwendigen Stöchiometrie einsetzen. Üblicherweise setzt man hierbei diese Diamine in einer Menge von weniger als 1 Mol, insbesondere in einer Menge von 0,3 bis 0,95 Mol, vor allem in einer Menge von 0,4 bis 0,9 Mol je Mol PIBSA ein.

40

Die Umsetzung der PIBSA mit den genannten Aminen, Alkoholen bzw. Aminoalkoholen wird je nach Reaktivität der ausgewählten Reaktionspartner normalerweise bei ei-

ner Temperatur im Bereich von 25 bis 300°C, insbesondere im Bereich von 50 bis 200°C, vor allem im Bereich von 70 bis 170°C, gegebenenfalls unter Verwendung eines üblichen Amidierungskatalysators, durchgeführt. Überschüssiges Amin bzw. überschüssiger Alkohol oder Aminoalkohol kann gegebenenfalls nach beendeter Umsetzung extraktiv oder destillativ, beispielsweise durch Strippen mit Inertgas bei erhöhter Temperatur und/oder unter vermindertem Druck, aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Vorzugsweise führt man die Reaktion bis zu einem Umsatz der Komponenten von wenigstens 90, insbesondere 95 %, durch (jeweils bezogen auf die im Unterschluß eingesetzte Komponente), wobei der Reaktionsfortschritt anhand der Wasserbildung mittels üblicher analytischer Methoden verfolgt werden kann, beispielsweise über die Säurezahl. Die Bildung von Verbindungen mit Imid-Struktur aus solchen mit Amid-Struktur lässt sich mittels Infrarot-Spektroskopie verfolgen.

Die beschriebenen PIBSA-Derivate zeichnen sich durch ein verbessertes Viskositätsverhalten bei zumindest vergleichbarer Dispergierwirkung wie entsprechende kommerzielle Produkte mit vergleichbarem zahlenmittleren Molekulargewicht aus. Sie können daher in höheren Konzentrationen in Schmierstoffzusammensetzungen eingesetzt werden als die genannten kommerziellen Dispergatoren, ohne dass Nachteile im Viskositätsverhalten des Schmierstoffes zu befürchten sind, was insbesondere im Hinblick auf verlängerte Ölwechselintervalle von Interesse ist.

Unter Schmierstoffzusammensetzungen sollen hier alle üblichen, in der Regel flüssigen Schmierstoffzusammensetzungen verstanden werden. Die wirtschaftlich bedeutsamsten Schmierstoffzusammensetzungen sind Motorenöle sowie Getriebe-, Schalt- und Automatiköle. Motorenöle bestehen üblicherweise aus mineralischen Grundölen, welche überwiegend paraffinische Bestandteile enthalten und durch aufwendige Aufarbeitungs- und Reinigungsprozesse in der Raffinerie hergestellt werden, mit einem Anteil von normalerweise ca. 2 bis 10 Gew.-% an Additiven (bezogen auf die Wirksubstanz-Gehalte). Für spezielle Anwendungen, beispielsweise Hochtemperatur-Einsätze, können die mineralischen Grundöle teilweise oder vollständig durch synthetische Komponenten wie organische Ester, synthetische Kohlenwasserstoffe wie Olefinoligomere, Poly- α -Olefine oder Polyolefine oder Hydrocrack-Öle ersetzt sein. Motorenöle müssen auch bei hohen Temperaturen ausreichend hohe Viskositäten aufweisen, um einen einwandfreien Schmiereffekt und eine gute Abdichtung zwischen Zylinder und Kolben zu gewährleisten. Weiterhin müssen Motorenöle von ihren Fließeigenschaften auch so beschaffen sein, dass bei niedrigen Temperaturen der Motor problemlos gestartet werden kann. Motorenöle müssen oxidationsstabil sein und dürfen auch unter schweren Arbeitsbedingungen nur wenig Zersetzungsprodukte in flüssiger oder fester Form sowie Ablagerungen erzeugen. Motorenöle dispergieren Feststoffe (Dispersant-Verhalten), verhindern Ablagerungen (Detergent-Verhalten), neutralisieren saure Reaktionsprodukte und bilden einen Verschleißschutzfilm auf den Metalloberflächen im Motor aus. Motorenöle für Verbrennungsmotoren, insbesondere für Otto-, Wankel-, Zweitakt-

und Dieselmotoren, werden üblicherweise nach Viskositätsklassen-Klassen (SAE-Klassen) charakterisiert; von besonderem Interesse sind hierbei Leichtlaufmotorenöle, speziell der Viskositätsklassen SAE 5 W bis 20 W nach DIN 51511.

- 5 Getriebe-, Schalt- und Automatiköle sind bezüglich ihrer Grundkomponenten und Additive ähnlich wie Motorenöle zusammengesetzt. Die Kraftübertragung im Zahnradsystem von Getrieben erfolgt zu einem hohen Anteil durch den Flüssigkeitsdruck im Getriebeöl zwischen den Zähnen. Das Getriebeöl muß demzufolge so beschaffen sein, dass es auf Dauer hohe Drücke aushält, ohne sich zu zersetzen. Neben den Viskositätseigenschaften sind hier Verschleiß, Druckfestigkeit, Reibung, Scherstabilität, Traktion und Einlaufverhalten die entscheidenden Größen.
- 10

- Die genannten Schmierstoffzusammensetzungen enthalten die beschriebenen PIBSA-Derivate in einer Menge von üblicherweise 0,001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 8 Gew.-% und vor allem 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Schmierstoffzusammensetzung.
- 15

- Die genannten Schmierstoffzusammensetzungen können in üblicher Weise additiviert sein, d.h. sie enthalten neben den für ihren Verwendungszweck typischen Grundölkomponenten wie mineralischen oder synthetischen Kohlenwasserstoffen, Polyether oder Ester oder Mischungen hieraus noch übliche von Dispergatoren verschiedene Additive wie Detergensadditive (HD Additive), Antioxidantien, Viskositätsindexverminderer, Pour Point Erniedriger (Kaltfließverbesserer), Hochdruckadditive (Extreme Pressure Additive), Reibungsverminderer (Friction Modifier), Antischaum-Additive (Entschäumer), Korrosionsinhibitoren (Metalldeaktivatoren), Emulgatoren, Farbstoffe und Fluoreszenzadditive, Konservierungsmittel und/oder Geruchsverbesserer in den hierfür üblichen Mengen. Selbstverständlich können die beschriebenen PIBSA-Derivate in den Schmierstoffzusammensetzungen auch zusammen mit anderen Additiven mit Dispergierwirkung, insbesondere mit aschefreien Additiven mit Dispergierwirkung, eingesetzt werden, wobei der Anteil der beschriebenen PIBSA-Derivate an der Gesamtmenge an dispergieraktiven Additiven in der Regel wenigstens 30 Gew.-%, insbesondere wenigstens 60 Gew.-% beträgt.
- 20
- 25
- 30

- Die beschriebenen PIBSA-Derivate finden auch Anwendung als Detergentien in Kraftstoffzusammensetzungen, insbesondere in Otto- und Mitteldestillat-Kraftstoffen, und verringern oder verhindern in dieser Anwendung Ablagerungen im Kraftstoffsystem und/oder Verbrennungssystem von insbesondere Otto- und Dieselmotoren.
- 35

- Als Ottokraftstoffe kommen alle handelsüblichen Ottokraftstoffzusammensetzungen in Betracht. Als typischer Vertreter soll hier der marktübliche Eurosuper Grundkraftstoff gemäß EN 228 genannt werden. Weiterhin sind auch Ottokraftstoffzusammensetzungen
- 40

gen der Spezifikation gemäß WO 00/47698 mögliche Einsatzgebiete für die vorliegende Erfindung.

Als Mitteldestillat-Kraftstoffe kommen alle handelsüblichen Dieseldieselkraftstoff- und Heizölzusammensetzungen in Betracht. Bei Dieseldieselkraftstoffen handelt es sich üblicherweise um Erdölraffinate, die in der Regel einen Siedebereich von 100 bis 400°C haben. Dies sind meist Destillate mit einem 95%-Punkt bis zu 360°C oder auch darüber hinaus. Dies können aber auch sogenannte "Ultra low sulfur diesel" oder "City diesel" sein, gekennzeichnet durch einen 95%-Punkt von beispielsweise maximal 345°C und einem Schwefelgehalt von maximal 0,005 Gew.-% oder durch einen 95%-Punkt von beispielsweise 285°C und einem Schwefelgehalt von maximal 0,001 Gew.-%. Neben den durch Raffination erhältlichen Dieseldieselkraftstoffen, deren Hauptbestandteile längerkettige Paraffine darstellen, sind solche, die durch Kohlevergasung oder Gasverflüssigung ["gas to liquid" (GTL) Kraftstoffe] erhältlich sind, geeignet. Geeignet sind auch Mischungen der vorstehend genannten Dieseldieselkraftstoffe mit regenerativen Kraftstoffen wie Biodiesel oder Bioethanol. Von besonderem Interesse sind gegenwärtig Dieseldieselkraftstoffe mit niedrigem Schwefelgehalt, das heißt mit einem Schwefelgehalt von weniger als 0,05 Gew.-%, vorzugsweise von weniger als 0,02 Gew.-%, insbesondere von weniger als 0,005 Gew.-% und speziell von weniger als 0,001 Gew.-% Schwefel. Dieseldieselkraftstoffe können auch Wasser, z.B. in einer Menge bis zu 20 Gew.-%, enthalten, beispielsweise in Form von Diesel-Wasser-Mikroemulsionen oder als sogenannter "White Diesel".

Bei Heizölen handelt es sich beispielsweise um schwefelarme oder schwefelreiche Erdölraffinate oder um Stein- oder Braunkohledestillate, die üblicherweise einen Siedebereich von 150 bis 400°C aufweisen. Bei Heizölen kann es sich um Standard-Heizöl gemäß DIN 51603-1 handeln, das einen Schwefelgehalt von 0,005 bis 0,2 Gew.-% besitzt, oder es handelt sich um schwefelarme Heizöle mit einem Schwefelgehalt von 0 bis 0,005 Gew.-%. Als Beispiele für Heizöl sei insbesondere Heizöl für häusliche Ölfeuerungsanlagen oder Heizöl EL genannt.

Die beschriebenen PIBSA-Derivate können entweder dem jeweiligen Grundkraftstoff, insbesondere dem Otto- oder dem Dieseldieselkraftstoff, allein oder in Form von Kraftstoffadditiv-Paketen, z.B. den sogenannten Gasoline- oder Diesel-Performance-Paketen, zugesetzt werden. Derartige Pakete stellen Kraftstoffadditiv-Konzentrate dar und enthalten in der Regel neben Lösungsmitteln noch eine Reihe weiterer Komponenten als Coadditive, beispielsweise Trägeröle, Kaltfließverbesserer, Korrosionsinhibitoren, Demulgatoren, Dehazer, Antischaummittel, Cetanzahlverbesserer, Verbrennungsverbesserer, Antioxidantien oder Stabilisatoren, Antistatika, Metallocene, Metalldeaktivatoren, Lösungsvermittler, Marker und/oder Farbstoffe in den hierfür üblichen Mengen. Selbstverständlich können die beschriebenen PIBSA-Derivate in den Kraftstoffzusammensetzungen auch zusammen mit anderen Additiven mit Detergenswirkung eingesetzt wer-

den, wobei der Anteil der beschriebenen PIBSA-Derivate an der Gesamtmenge an Additiven mit Detergenswirkung in der Regel wenigstens 30 Gew.-%, insbesondere wenigstens 60 Gew.-% beträgt.

- 5 Die genannten Kraftstoffzusammensetzungen enthalten die beschriebenen PIBSA-Derivate in einer Menge von üblicherweise 10 bis 5000 Gew.-ppm, vorzugsweise 20 bis 2000 Gew.-ppm, insbesondere 50 bis 1000 Gew.-ppm und vor allem 100 bis 400 Gew.-ppm, bezogen auf die Gesamtmenge der Kraftstoffzusammensetzung.
- 10 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Diels-Alder-Addukten, insbesondere von Polyisobutylbernsteinsäureanhydriden, zeichnet sich durch höhere Umsätze, reinere Produkte und einheitlichere Produktstrukturen aus, was auch die Folgeumsetzung der PIBSA zu den entsprechenden als Kraft- und Schmierstoffadditive geeigneten Derivaten positiv beeinflusst und deren Qualität, insbesondere den Wirksub-
- 15 stanzanteil in diesen Derivaten, erhöht. So zeichnen sich die hieraus erhaltenen PIBSA-Derivate insbesondere durch ein verbessertes Viskositätsverhalten bei zumindest vergleichbarer Dispergierwirkung wie entsprechende kommerzielle Produkte mit vergleichbarem zahlenmittleren Molekulargewicht aus. Sie können daher in höheren Konzentrationen in Schmierstoffzusammensetzungen eingesetzt werden als die genannten
- 20 kommerziellen Dispergatoren, ohne dass Nachteile im Viskositätsverhalten des Schmierstoffes zu befürchten sind, was insbesondere im Hinblick auf verlängerte Ölwechselintervalle von Interesse ist.

Insbesondere jedoch lässt sich die im allgemeinen unerwünschte Bildung von zweifach mit der Dienophil-Komponente umgesetzten Produkten, insbesondere von zweifach maleinierten Polyisobutenen, steuern oder unterdrücken. Weiterhin fallen die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten PIBSA teerfrei oder weitgehend teerfrei an, was in der Regel eine Weiterverarbeitung dieser Produkte ohne weitere Reinigungsmaßnahmen wie Abfiltration der Teer-Partikel erlaubt.

30 Das nachfolgende Beispiel soll die vorliegende Erfindung erläutern, ohne sie zu beschränken.

Beispiel: Mikrowellen-unterstützte Diels-Alder-Addition eines Polyisobutens mit Dien-Struktur an Maleinsäureanhydrid

Aus einem mittelreaktiven Polyisobuten mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht (M_n) von 1000 und einem Gehalt an β - und/oder γ -ständigen Doppelbindungen von ca. 80 Mol-% wurde durch Addition eines Mols Chlor unter Eliminierung von 2 Mol Chlorwasserstoff durch übliche Verfahrensweise ein Polyisobuten ("PIB") mit einer labilen Dien-Struktur erzeugt.

- 19,0 g dieses PIB wurden anschließend mit Maleinsäureanhydrid ("MSA") in einem Mol-Verhältnis PIB : MSA von 1 : 1,25 in einem 20 ml-Mikrowellen-Gefäß der Fa. Biotage in einem Wasserbad auf 90°C erwärmt, so dass man eine niederviskose, rührbare Emulsion erhielt. Diese Emulsion wurde anschließend direkt in einen geschlossenen
- 5 Mikrowellen-Reaktor der Typs Biotage Initiator 2.0 8EXP (verwendete Frequenz: 2,45 GHz) gebracht und dort für 1 Minute mit 330 Umdrehungen pro Minute gerührt. Anschließend wurde die Probe 30 Minuten zur Aufheizung mit einer Leistung von 420 Watt bestrahlt, es stellte sich eine Temperatur von 215°C ein (IR-spektroskopisch ge-
- 10 messen an der inneren Gefäßoberfläche des Reaktors). Diese Temperatur wurde durch Fortsetzung der Bestrahlung für weitere 3 ½ Stunden unter Rühren bei der oben genannten Drehzahl beibehalten, wobei sich die Bestrahlungsleistung zur Aufrechterhaltung der Temperatur bei ca. 110 Watt einpendelte. Danach wurde die Probe durch äußeres Kühlen mit Druckluft auf unter 50°C gebracht und wie üblich aufgearbeitet. Der Umsatz der Reaktion lag bei ca. 30 %. Man erhielt das gewünschte Diels-Alder-
- 15 Addukt mit einer Verseifungszahl von 30 mg KOH / g und einem Anteil an Bismaleinierungsprodukt von ca. 7 Gew.-%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Diels-Alder-Addukten aus langkettigen C₆- bis C₄₀₀₀-Olefinen mit mindestens einer ethylenischen Doppelbindung, die an beiden
5 Seiten jeweils von mindestens einem allylisches Wasserstoffatom flankiert wird, und vinylogenen Carbonyl-Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass man die ethylenische Doppelbindung des Olefins durch Addition eines Mols Chlor pro Doppelbindungsäquivalent aktiviert und eine mikrowellen-unterstützte Diels-Alder-Addition der aus dem labilen chlorierten Zwischenprodukt entstandenen
10 Dien-Struktur an die vinyloge Carbonyl-Verbindung durchführt.
2. Verfahren zur Herstellung von Diels-Alder-Addukten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Aktivierung der ethylenischen Doppelbindung des Olefins durch Addition eines Mols Chlor pro Doppelbindungsäquivalent und die
15 mikrowellen-unterstützte Diels-Alder-Addition der aus dem labilen chlorierten Zwischenprodukt entstandenen Dien-Struktur an die vinyloge Carbonyl-Verbindung nacheinander oder gleichzeitig im gleichen Reaktionsgefäß ohne Isolierung oder Reinigung von Zwischenprodukten durchführt.
- 20 3. Verfahren zur Herstellung von Diels-Alder-Addukten nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Innentemperatur im Reaktionsgefäß während des Ablaufs der Diels-Alder-Addition im Bereich von 50 bis 220°C hält.
4. Verfahren zur Herstellung von Diels-Alder-Addukten nach den Ansprüchen 1 bis
25 3, wobei als Olefine nieder- bis mittelreaktive Polyisobutene mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 350 bis 50.000, insbesondere von 500 bis 5.000, eingesetzt werden.
5. Verfahren zur Herstellung von Diels-Alder-Addukten nach den Ansprüchen 1 bis
30 4, wobei als vinyloge Carbonyl-Verbindungen Maleinsäure, Fumarsäure oder deren Anhydride eingesetzt werden.
6. Verfahren zur Herstellung von Diels-Alder-Addukten nach den Ansprüchen 1 bis
35 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung während des Ablaufs der Diels-Alder-Addition in einem geschlossenen Reaktionsgefäß durchführt.
7. Verfahren zur Herstellung von Diels-Alder-Addukten nach den Ansprüchen 1 bis
40 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung während des Ablaufs der Diels-Alder-Addition unter Einsatz von Mikrowellen-Strahlung durchführt und das Reaktionsgefäß gleichzeitig von außen durch ein strömendes kälteres Medium kühlt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/054798

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F10/14 C08F8/46

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

B. FIELDS SEARCHED

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

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 899 276 A1 (LUBRIZOL CORP [US]) 3 March 1999 (1999-03-03) paragraphs [0001] - [0004], [0014], [0017], [0025], [0033], [0040], [0041], [0047]	1-7
Y	MAJETICH G ET AL: "Applications of microwave-accelerated organic synthesis" RADIATION PHYSICS AND CHEMISTRY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS BV., AMSTERDAM, NL, vol. 45, no. 4, 1 April 1995 (1995-04-01), pages 567-579, XP004051596 ISSN: 0969-806X page 1, lines 8-9 figure 1	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 June 2009

Date of mailing of the international search report

03/07/2009

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

Authorized officer

Queste, Sébastien

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/054798

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GIGUERE RAYMOND J ET AL: "Studies on tandem ene/intramolecular Diels-Alder reactions" TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER, AMSTERDAM, vol. 28, no. 52, 1 January 1987 (1987-01-01), pages 6553-6556, XP002491122 ISSN: 0040-4039 the whole document -----	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/054798

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0899276	A1	03-03-1999	
		AU 746720 B2	02-05-2002
		AU 8087298 A	11-03-1999
		CA 2245468 A1	26-02-1999
		DE 69819259 D1	04-12-2003
		DE 69819259 T2	05-08-2004
		JP 11158479 A	15-06-1999
		US 6165235 A	26-12-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/054798

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08F10/14 C08F8/46

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C08F

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 899 276 A1 (LUBRIZOL CORP [US]) 3. März 1999 (1999-03-03) Absätze [0001] - [0004], [0014], [0017], [0025], [0033], [0040], [0041], [0047] -----	1-7
Y	MAJETICH G ET AL: "Applications of microwave-accelerated organic synthesis" RADIATION PHYSICS AND CHEMISTRY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS BV., AMSTERDAM, NL, Bd. 45, Nr. 4, 1. April 1995 (1995-04-01), Seiten 567-579, XP004051596 ISSN: 0969-806X Seite 1, Zeilen 8-9 Abbildung 1 ----- -/--	1-7

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Juni 2009

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

03/07/2009

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Queste, Sébastien

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/054798

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GIGUERE RAYMOND J ET AL: "Studies on tandem ene/intramolecular Diels-Alder reactions" TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER, AMSTERDAM, Bd. 28, Nr. 52, 1. Januar 1987 (1987-01-01), Seiten 6553-6556, XP002491122 ISSN: 0040-4039 das ganze Dokument	1-7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/054798

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0899276	A1	03-03-1999	
		AU 746720 B2	02-05-2002
		AU 8087298 A	11-03-1999
		CA 2245468 A1	26-02-1999
		DE 69819259 D1	04-12-2003
		DE 69819259 T2	05-08-2004
		JP 11158479 A	15-06-1999
		US 6165235 A	26-12-2000