

Prüfungsarbeit eines Bewerbers

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Emulgatoren, welches die folgenden Schritte umfaßt:

- Bereitstellen eines para-Alkylphenols oder eines Gemisches von para-Alkylphenolen der Formel



wobei die Gruppe R 6 bis 24 C-Atome enthält;

- Oxalkylieren des para-Alkylphenols bzw. des Gemisches mit einem Alkylenoxid der Formel



mit $\text{R}' = -\text{CH}_2-\text{CHR}^2-$ und
 $\text{R}' = \text{H} - \text{CH}_3$ oder $-\text{C}_2\text{H}_5$

oder einem Gemisch dieser Alkylenoxide

bei einer Temperatur von 100°-150°C und in einem Molverhältnis des Oxids zu para-Alkylphenol von 2 bis 10;

- Sulfonieren des erhaltenen Produktes; sowie
- Neutralisieren des sulfonierten Reaktionsproduktes,

wobei der Oxalkylierungsschritt wahlweise vor dem Sulfonierungsschritt oder aber nach dem Sulfonierungs- und Neutralisationsschritt durchgeführt wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Oxalkylierungsschritt vor dem Sulfonierungsschritt durchgeführt wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 2, wobei die Sulfonierung bei einer Temperatur von 30 - 50 °C durchgeführt wird.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Oxalkylierung nach der Sulfonierung und Neutralisation durchgeführt wird.
5. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei R eine lineare Alkylgruppe mit 8-16 C-Atomen ist.
6. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei ein Gemisch homologer Alkylphenole eingesetzt wird, deren Alkylgruppen im Mittel 10-14 C-Atome besitzen.
7. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Neutralisationsschritt in

einem Lösungsmittel, vorzugsweise in Xylol bei über 90 - 100 °C, durchgeführt wird.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1-6, welches zusätzlich einen abschließenden Trocknungsschritt bei einer Temperatur von 120-160 °C umfaßt.
9. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Sulfonierung mit gasförmigem SO₃ durchgeführt wird.
10. Verfahren gemäß Anspruch 9, wobei das SO₃ mit einem Trägergas auf 4-8 vol % verdünnt ist und in einem Überschuß von 3 - 10 mol % bezogen auf die equimolare Menge an Benzolringen eingesetzt wird, wobei die Sulfonierung bei intensiver Durchmischung und unter Kühlung bei einer Reaktionstemperatur ≤ 135 °C durchgeführt wird.
11. Emulgator, erhältlich gemäß einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1-10.
12. Emulgator gemäß Anspruch 11, welcher einen Oxalkylierungsgrad von 1 bis 10, insbesondere 1-4 und besonders bevorzugt bei homologen Mischungen von 2 bis 4 aufweist.
13. Emulgator, erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 4.
14. Verwendung eines Emulgators nach Anspruch 11 zur Herstellung von Öl-in-Wasser- oder Wasser-in-Öl-Emulsionen.
15. Verwendung eines Emulgators gemäß Anspruch 13 bei der Erdölförderung.
16. Verwendung gemäß Anspruch 15, wobei der Emulgator in einer Menge von bis zu 10 Gew %, insbesondere 1-6 Gew % in wäßrigem Medium eingesetzt wird.
17. Verwendung eines Emulgators gemäß Anspruch II in Textilgleitmitteln.
18. Verwendung gemäß Anspruch 17, wobei der Emulgator in einer Menge von 1-10 Gew %, insbesondere 2-5 Gew% eingesetzt wird.
19. Verwendung eines Emulgators gemäß Anspruch 11 in Beton.
20. Verwendung eines Emulgators gemäß Anspruch 11 für die Emulsionspolymerisation oder Mikrosuspensionspolymerisation ethylenisch ungesättigter Monomeren.
21. Verwendung von para-Alkylphenolen wie in Anspruch 1 definiert zur Herstellung von Emulgatoren.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Emulgatoren, die Emulgatoren selbst, sowie die Verwendung dieser Emulgatoren zur Herstellung von Wasser-in-Öl- bzw. Öl-in-Wasser-Emulsionen, bei der Erdölförderung, in Textilgleitmitteln, in Beton sowie bei der Emulsions- oder Mikrosuspensionspolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren. Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der in dem Verfahren eingesetzten para-Alkylphenol-Ausgangsstoffe zur Herstellung von Emulgatoren.

Emulgatoren sind hauptsächlich aus zwei wichtigen Klassen bekannt, welche einerseits die nichtionischen und andererseits die anionischen Emulgatoren umfassen.

Dokument I beschreibt beispielsweise nichtionische Emulgatoren und Dokument II beschreibt aromatische Sulfonate u. a. als ein Beispiel der anionischen Emulgatoren.

Die in Dokument I geschilderten nicht-ionischen Emulgatoren haben aber den Nachteil, daß sie bei einer bestimmten Temperatur eine Trübung oder sogar eine Ausscheidung der nicht mit Wasser mischbaren Phase zeigen.

Wie aus dem **Dokument II** zu entnehmen ist, hat man bisher schon aromatische Verbindungen mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure sulfoniert. Diese alten Verfahren sind aber wegen ihrer gravierenden Nachteile uninteressant, sie werden wohl in absehbarer Zeit völlig ersetzt werden müssen. Die Produkte aber werden wegen ihrer vorteilhaften Emulgiereigenschaften vielfach eingesetzt. Wir haben nun u. a. festgestellt, daß man die Reaktion besser mit gasförmigem Schwefeltrioxid (SO_3) durchführen und dabei praktisch alle dort genannten Probleme der Sulfonierung vermeiden kann. Wir haben auch durch Titration festgestellt, daß unabhängig von der Verwendung der aus dem **Dokument II** bekannten Sulfonierungsmittel oder von SO_3 bei einem bestimmten Alkylbenzol immer das gleiche Produkt erhalten wird.

Die in Dokument II geschilderten anionischen Emulgatoren haben aber den Nachteil, daß sie gegen Wasserhärte und andere Elektrolyte relativ empfindlich sind.

Somit ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, verbesserte Emulgatoren zur Verfügung zu stellen, welche die vorteilhaften Eigenschaften beider bekannten Emulgatorklassen verbinden, während sie wenigstens einen der oben genannten Nachteile der bekannten Emulgatoren vermeiden.

Diese Aufgabe wird gelöst durch die Merkmale der Ansprüche 1, 11 sowie 14, 15, 17, 19, 20 und 21.

Die erfindungsgemäßen Emulgatoren zeichnen sich durch eine sehr breite Verwendbarkeit aus.

Die neu gefundenen Emulgatoren werden ausschließlich aus den para-Alkylphenolen der Formel ($\text{p-R-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$) hergestellt, die auch als 1-Hydroxy-4-alkylbenzole bezeichnet werden. Aus diesen **Ausgangsverbindungen** läßt sich eine breite Produktpalette mit verschiedenen Wasserlöslichkeiten, verschieden starker Verträglichkeit gegenüber Wasserhärte, gegenüber Basizität oder Azidität (pH) und gegenüber salzhaltigem Wasser herstellen. Diese Ausgangsverbindungen sind bisher nicht auf diesem Gebiet eingesetzt worden.

Daher ist diese Verwendung explizit in Anspruch 21 beansprucht.

Die para-Alkylphenole können einzeln oder in Form von Gemischen solcher Verbindungen mit unterschiedlichen Alkylgruppen verwendet werden. Sie sind auf dem Markt erhältlich. Die Alkylgruppen **R** unserer Ausgangsverbindungen besitzen 6 bis 24 C-Atome. Außerhalb dieses Bereiches lassen sich die erwünschten gut ausbalancierten Eigenschaften nicht erreichen, da dann der hydrophobe Teil der Verbindung entweder zu klein oder zu groß wird. Als besonders vorteilhaft haben sich lineare Alkylgruppen mit 8 bis 16 C-Atomen erwiesen. Die besten Ergebnisse hinsichtlich der für Emulgatoren wichtigen Eigenschaften erhält man mit Produkten, die aus käuflichen technischen Gemischen homologer Alkylphenole hergestellt wurden, deren Alkylgruppen im Mittel 10 bis 14 C-Atome besitzen.

Diese Verbindungen werden dann in zwei voneinander unabhängigen Reaktionen einerseits mit Alkylenoxiden (Oxalkylierung), andererseits mit SO_3 (Sulfonierung) umgesetzt. Die Oxalkylierung (oft auch als Alkoxylierung bezeichnet) kann vor oder nach der Sulfonierung durchgeführt werden. Ziel der Reaktionen sind Produkte, die eine anionische Gruppe besitzen. Dies läßt sich beim erhaltenen Produkt durch Titration leicht überprüfen.

Ausschließlich zur Vereinfachung werden hier (i) die Ausgangsverbindung, das Alkylphenol, und (ii) das Produkt, das bei der Umsetzung des Alkylphenols mit Alkylenoxid oder Schwefeltrioxid in der ersten der beiden genannten Reaktionen entsteht, als "substituiertes Benzol" bezeichnet.

Zunächst sei die **Oxalkylierung** näher beschrieben. Bei der Reaktion wird das eingesetzte substituierte Benzol mit einem Alkylenoxid der vereinfachten Summenformel R^1O mit $\text{R}^1 = -\text{CH}_2-\text{CHR}^2-$ und $\text{R}^2 = -\text{H}$, $-\text{CH}_3$ und $-\text{C}_2\text{H}_5$, also Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, oder einem Gemisch dieser Alkylenoxide bei Temperaturen von 100 bis 150 °C in einem Molverhältnis des Oxids zum substituierten Benzol von 2 bis 10 eingesetzt. Aus Sicherheitsgründen sollte stets unter einem Druck von 0,4 bis 0,6 MPa gearbeitet werden (Die Alkylenoxide sind äußerst giftig). Bei der Reaktion addieren sich Moleküle des Alkylenoxids an endständige Hydroxylgruppen, also an die Phenolgruppe selbst oder an daran bereits addierte Glykolether- (Oxalkylat-)gruppen. Diese Reaktion und ihre Produkte sind dem Fachmann als solche gut bekannt, siehe **Dokument I**. Als am häufigsten verwendetes Alkylenoxid wird Ethylenoxid eingesetzt, welches Oligo- und Polyoxethylatgruppen (oft auch als Polyethoxy oder Polyoxyethylen bezeichnet) ergibt, die das entstehende Produkt hydrophil bis wasserlöslich machen. Propylenoxid und Butylenoxid machen die Produkte wohl auf Grund ihrer zusätzlichen Alkylgruppen hydrophober. Durch Copolymerisation oder Blockcopolymerisation von Ethylenoxid mit den anderen Alkylenoxiden können daher Produkte mit fein abgestuften Graden bezüglich ihrer hydrophilen oder hydrophoben Eigenschaften erzielt werden.

Die **Sulfonierung** kann vor oder nach der vorstehend beschriebenen Oxalkylierung durchgeführt werden. Im Prinzip sind Sulfonierungen organischer Verbindungen dem Fachmann bekannt, siehe **Dokument II**. Es sei daher nur auf einige entscheidende Merkmale eingegangen. Wie oben schon erwähnt, haben wir gefunden, daß diese Reaktion vorteilhafter mit gasförmigem Schwefeltrioxid als mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure (Oleum) durchgeführt wird. Die Sulfonierung mit SO_3 hat gegenüber diesen anderen Sulfonierungsmitteln den großen Vorteil, daß keine Abfall-Schwefelsäure anfällt. Dadurch wird einerseits die Verwendung von Edelstahl als Reaktorwerkstoff ermöglicht, andererseits läuft die Reaktion wesentlich schneller ab. Auch entfällt z.B. die Entsorgung von Abfallsäure.

Die hohe Reaktionsgeschwindigkeit verbunden mit starker Wärmeentwicklung macht allerdings intensive Durchmischung und wirkungsvolle Kühlung erforderlich. Um Überhitzung zu vermeiden,

wird das Schwefeltrioxid ausschließlich mit einem Trägergas verdünnt eingesetzt, z. B. mit Luft oder Stickstoff auf 4 bis 8 Volumenprozent verdünnt. Ein solches Gemisch fällt z.B. bei der bekannten Schwefelverbrennung mit angeschlossenem Kontaktverfahren an. Die Reaktion kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Geeignete Reaktoren sind bekannt, es seien nur beispielhaft die Blasensäule und die Ringspalreaktoren genannt. Die ingenieur- und verfahrenstechnischen Fragen wie Reaktorform oder Rührung spielen für die Erfindung keine Rolle. Wichtig ist aber, daß die hier genannten Reaktionsbedingungen bei der Reakt. mit gasf. SO_3 genau eingehalten werden.

SO_3 wird so zugegeben, daß es, bezogen auf die Addition eines SO -Moleküls pro Benzolring theoretisch notwendige equimolare Menge, in einem Überschuß von 3 bis 10 mol- % in der Reaktion eingesetzt ist. Titrationsen der Produkte haben bestätigt, daß die aus dieser Reaktion resultierenden Verbindungen stets eine Säuregruppe im Molekül besitzen.

Die Reaktionstemperatur sollte 135 °C keinesfalls übersteigen, da darüber zu viele schlecht abtrennbare Verunreinigungen entstehen. Günstig haben sich Temperaturen bis 80 °C erwiesen, da dann die entstehende Reaktionswärme sich besonders gut beherrschen läßt. Dies äußert sich z. B. in der größeren Reinheit des Produkts, welche sich am einfachsten an einer geringeren Verfärbung sehen läßt. Dies ist zudem auch ein gewichtiger Vorteil unseres Verfahrens gegenüber der Verwendung von konzentrierter oder gar rauchender Schwefelsäure, die stets zu stark verfärbten Produkten führen. Bei der Sulfonierung von Alkylphenol hat sich als Untergrenze der Reaktionstemperatur 60 °C bewährt.

Noch günstiger im Hinblick auf die Temperaturführung ist die andere Ausführungsform des Verfahrens. Bei der Sulfonierung des oxalkylierten Alkylphenols genügen bereits Temperaturen von 30 bis 50 °C, um eine zufriedenstellende Reaktionsgeschwindigkeit zu erreichen. Temperaturen über 80°C sollten insbesondere bei dieser zweiten Variante vorzugsweise nicht überschritten werden, da dann die Ausbeute sinkt. Diese Verfahrensvariante hat also besondere Vorteile, da sich so bei leichter kontrollierbarer Reaktionsführung praktisch unverfärbte Emulgatoren erzeugen lassen.

Die Reaktionsdauer der Sulfonierung hängt z. B. von der Reaktorgeometrie und anderen Parametern ab, sie kann von wenigen Minuten bis zu einigen Stunden dauern. Dies kann ein Verfahreningenieur leicht optimieren.

Unmittelbar nach der Sulfonierung wird das sulfonierte Reaktionsprodukt neutralisiert, da wir beobachtet haben, daß einige Verbindungen im Sauern, insbesondere bei erhöhter Temperatur, nicht lange stabil sind. Die mögliche Zersetzung sollte aber unbedingt vermieden werden. Für die Neutralisation wird das Produkt vorzugsweise mit einem Lösungsmittel gemischt. Geeignet sind dafür Lösungsmittel wie Xylol, Kerosin und Diesel. Die gut durchgemischte Lösung wird durch langsame Zugabe einer basischen Verbindung neutralisiert. Verwendet werden können hierfür die Oxide, Hydroxide und Hydrogencarbonate der Alkalimetalle. Genannt seien insbesondere die Natrium- und Kaliumoxide sowie, besonders bevorzugt, deren Hydroxide, die besonders leicht zugänglich und handhabbar sind. Die Hydroxide können als wäßrige 30 - 60 gew.-prozentige Lösungen zudosiert werden. Dabei wird der Fortgang der Neutralisation einfach durch pH-Messungen verfolgt. Die dabei entstehenden Salze sind als Reaktionsprodukte einer starken Säure mit einer starken Lauge neutral. Daher zeigt ein pH von etwa 7 das Ende der Reaktion an. Die Temperatur bei der Neutralisation wird üblicherweise bei 20 bis 135 °C gehalten, darüber kann es zu stärkeren Verfärbungen kommen. Wenn die Temperatur über den Siedepunkt des Wassers steigt, also etwa 90 - 100 °C überschreitet, bringt dies den zusätzlichen Vorteil, daß bei Verwendung von Xylol als Lösungsmittel das Azeotrop des Wassers mit dem Xylol abdestilliert werden kann. Dies erspart den sonst anschließend erforderlichen

eigenen Trocknungsschritt bei Temperaturen von 120 - 160 °C. Aus diesem Grund ist Xylol das bevorzugte Lösungsmittel.

Entsprechend den Anforderungen der verschiedenen Einsatzgebiete lassen sich durch die Auswahl der Ausgangsverbindungen und die vorstehend beschriebenen Reaktionsschritte Emulgatoren mit fein abgestimmten Eigenschaften herstellen, in denen Eigenschaften der anionischen mit denen der nichtionischen Emulgatoren in vorteilhafter Weise kombiniert sind. So lassen sich die bei nichtionischen Emulgatoren üblichen Trübungspunkte in Bereiche außerhalb der Anwendungstemperaturen "verschieben", so daß sie scheinbar nicht mehr existieren. Dies trifft insbesondere auf Gemische homologer Verbindungen zu, bei denen sowohl die Kettenlängen der Alkylgruppe (siehe oben) wie auch der Oxalkylatgruppe (wie im folgenden beschrieben) in einem gewissen Bereich um einen Mittelwert schwanken. Auch sind die Emulgatoren viel weniger empfindlich gegen die Anwesenheit von Elektrolyten.

Es lassen sich völlig wasserlösliche oder völlig öllösliche Emulgatoren oder solche erzeugen, die in ihrem Lösungsverhalten dazwischen liegen. Die Verbindungen ermöglichen als Lösungsvermittler die Herstellung klarer Lösungen, auch wenn die zu lösenden Substanzen im Lösungsmittel an sich unlöslich sind. Als Emulgatoren lassen sie die Herstellung von Öl-in-Wasser- oder Wasser-in-Öl-Emulsionen zu. Weiterhin können die Verbindungen in der Kunstfaser- und Garnindustrie als Gleit- oder Schmiermittel dienen, die sich nach der Verarbeitung leicht auswaschen lassen.

Bemerkt werden soll hier noch, daß sich die Produkte, die erst sulfoniert und dann anschließend oxalkyliert wurden, gegenüber saurem Milieu deutlich stabiler sind als diejenigen, bei deren Herstellung die Sulfonierung nach der Oxalkylierung erfolgt. Die Verbindungen, hergestellt nach der zweiten Verfahrensvariante, zersetzen sich offenbar unter sauren Bedingungen und/oder bei erhöhter Temperatur, z. B. oberhalb von 120 °C, deutlich leichter als die der ersten Verfahrensvariante. Damit hängt wohl auch das oben angesprochene Sinken der Ausbeute bei erhöhten Temperaturen zusammen.

Die Emulgatoren der Erfindung zeichnen sich zum Teil durch eine ausgeprägte Temperaturstabilität aus, wie sie schon oben aus der Beschreibung der Herstellung ersichtlich wird. Mangelnde Stabilität äußert sich meist dadurch, daß damit hergestellte Emulsionen brechen, damit hergestellte Lösungen sich eintrüben und/oder Substanzen aus solchen Lösungen oder Emulsionen bei Erhöhung der Temperatur oder Absenken des pH-Wertes sogar ausgefällt werden. Aus den Molmassen, die sich durch Kryoskopie ermitteln lassen, läßt sich bei Kenntnis der Ausgangsstoffe der Oxalkylierungsgrad (Zahl der Oxalkylateinheiten in der Oligoetherkette) errechnen. Er liegt demnach im Bereich von $n = 1$ bis 10, meist bei $n = 1$ bis 4. Homologe Mischungen mit Mittelwerten für n von 2 bis 4 sind bevorzugt.

In den beigelegten Beispielen werden die Eigenschaften einzelner solcher Verbindungen angegeben, da sich damit die prinzipiellen Eigenschaften am besten zeigen lassen. Wie bereits erwähnt, sind für die technische Anwendung Gemische homologer Verbindungen bevorzugt, d. h. Gemische von Verbindungen aus denselben Ausgangsstoffen mit Variationen in den Kettenlängen von R und in den Oxalkylierungsgraden n um jeweils einen Durchschnittswert.

Die Emulgatoren können auf den verschiedensten Arbeitsgebieten erfolgreich eingesetzt werden. Zu nennen sind hier die tertiäre Erdölförderung, der Bausektor, insbesondere der Betonbau, die Emulsionspolymerisation und die Kunstfaser- und Garnindustrie. Wie oben angedeutet, läßt sich bei den Produkten eine gewisse Bandbreite ihrer Eigenschaften einstellen, die von öllöslich bis wasserlöslich reicht. Daneben sollten aber in bezug auf das Verwendungsgebiet ihre thermischen

Eigenschaften und ihre Stabilität gegen Säure beachtet werden. Dies trifft insbesondere beim Einsatz der Emulgatoren unter niedrigen pH-Werten (z.B. < 6,5) und bei Temperaturen zu, die im Bereich von über 120 °C liegen.

Zur verstärkten Erdölförderung (sekundären und tertiären Erdölförderung) wird üblicherweise Wasser oder wäßrige Salzsole in die ölführende Gesteinsschicht eingepreßt, um das Öl zu verdrängen. Diese Verfahren sind dem Fachmann vertraut. Dafür müssen die vorhergehenden Ölfördermaßnahmen, die Art des Gesteins, dessen Temperatur, seine Tiefe und andere dem Fachmann vertraute Faktoren berücksichtigt werden. Oft treten dabei in der ölführenden Gesteinsformation Temperaturen bei oder über 125 °C auf, und/oder es wird salzhaltiges Wasser (Sole) verwendet bzw. werden salzführende Gesteinsschichten berührt.

Die Erfindung bietet die Möglichkeit, in solchen Verfahren Emulgatoren in Mengen von üblicherweise bis zu 10 Gewichtsprozent dem wäßrigen Medium zuzusetzen. Meist genügen 1 bis 6 % . Das Wasser bzw. die Sole wird dazu mit dem Emulgator oder Emulgatorgemisch gründlich gemischt und dann durch ein oder mehrere Bohrlöcher in die Gesteinsformation eingepreßt.

Außerdem lassen sich mit den erfindungsgemäßen Emulgatoren konventionelle Textilgleitmittel z. B. für die Kunstfaser- oder Fadenherstellung verbessern. Dazu werden die Emulgatoren in Mengen von 1 bis 10 (meist 2 bis 5) Gewichtsprozent diesen üblichen Gleitmitteln zugesetzt. Die Emulgatoren verleihen den Produkten eine hervorragende Gleitfähigkeit, antistatische Eigenschaften, gute Wickeleigenschaften auch bei hohen Fadengeschwindigkeiten und Widerstandsfähigkeit gegen Abrieb an Metallen. Die anderen Bestandteile dieser Gleitmittel sind üblicherweise gereinigte Mineralöle, synthetische Fettsäureester oder Polyoxalkylenglykole. Diese Aufzählung ist nicht erschöpfend. Diese und andere Gleitmittel sind dem Fachmann bekannt.

Eine weitere interessante Verwendung ist der Zusatz unserer Emulgatoren zu Beton. Dadurch wird die Verarbeitbarkeit des Betons verbessert. So können das Wasser-Zement-Verhältnis verkleinert und die Menge an feinen Zuschlagstoffen reduziert werden. Die Pumpfähigkeit des Betons wird erhöht. Außerdem wirkt der Emulgator als Luftporenbildner, was bekanntlich die Frostfestigkeit und Wasserbeständigkeit des ausgehärteten Betonteils stark erhöht. Bei dieser Verwendung wird der Emulgator in Mengen von 1 bis 10, bevorzugt 2 bis 5, Gew.-% dem Beton zugesetzt.

Die Emulgatoren eignen sich zudem hervorragend für die Emulsionspolymerisation oder Mikrosuspensionspolymerisation ethylenisch ungesättigter Monomeren, z. B. von Vinylhalogeniden, Styrolen oder Vinylestern. Dabei lassen sich, wie üblich, die Teilchengrößen der Polymerisate mittels der Emulgatormenge steuern. Üblich sind Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die wäßrige Phase.

Beispiel 1 Oxethylierung mit anschließender Sulfonierung

10 mol (2204 g) para-Nonylphenol wurden in 10 l Xylol gelöst und in einem Rührautoklaven unter Stickstoff als Schutzgas vorgelegt. Nach Erhitzen auf 120 °C wurden bei 0,5 MPa 40 mol (1600g) Ethylenoxid aufgepreßt. Die Temperatur wurde im Bereich von 120 bis 130 °C gehalten, bis der Druck auf 0,11 MPa abgefallen war. Das Produkt wurde dann, nach Spülen mit Stickstoff, bei einer Temperatur von 35°C mit Schwefeltrioxid (4 Vol.-% SO₃ und 96 Vol.-% Stickstoff) in einem Glasreaktor unter heftigem Rühren umgesetzt, bis die Menge von 840 g (10,5 mol) Schwefeltrioxid aufgenommen war. Dann wurde das Gemisch langsam (so daß die Temperatur nicht über 110°C stieg) durch Zusatz von Natronlauge neutralisiert. Dabei wurde das Wasser durch Abdestillieren des Azeotrops Xylol/Wasser weitgehend entfernt. Das Produkt hatte eine Säurezahl von 117,6. Dies

entspricht einer Säuregruppe pro Molekül.

Beispiel 2 Sulfonierung mit anschließender Oxethylierung

In diesem Beispiel wurden dieselben Mengen derselben Verbindungen wie in Beispiel 1 eingesetzt. In diesem Beispiel wurde jedoch zunächst bei 70°C unter den ansonsten gleichen Bedingungen sulfoniert. Die anschließenden Reaktionsschritte, die Neutralisation und die Oxethylierung, wurden wie in Beispiel 1 durchgeführt. Das Produkt wies eine Säurezahl von 117,5 auf, d. h. auch hier war eine Säuregruppe pro Molekül vorhanden.

Beispiel 3

In diesem Beispiel werden die Eigenschaften von gemäß den vorherigen Beispielen hergestellten Emulgatoren beschrieben (in Tabelle 1). Die Verbindungen enthielten jeweils eine Säuregruppe, die mit Natronlauge neutralisiert worden ist. Bei den EO/PO-Emulgatoren war nach der Anlagerung von Ethylenoxid noch Propylenoxid angelagert worden. Es wurden stabile Emulsionen aus 100 ml destilliertem Wasser, 10 ml Paraffinöl und 0,1 ml Emulgator hergestellt. Den Emulsionen wurden 10 ml einer wäßrigen 2 gew.-prozentigen Calciumchlorid-Lösung unter langsamen Rühren zugetropft. "+" gibt an, daß die Emulsion stabil blieb, "-", daß sie sich in eine wäßrige und eine Öl-Phase spaltete.

Des weiteren wurden die Stabilität der Emulgatoren in saurer wäßriger Phase bestimmt. Dazu wurden 0,1 prozentige Emulgatorlösungen hergestellt und auf einen pH-Wert von 3 eingestellt und mit 10 ml zwei gew.-prozentiger Bariumchloridlösung versetzt. Dann wurden die Proben in geschlossenen Gefäßen 2 Stunden auf 120 °C erhitzt, um festzustellen, ob Bariumsulfat ausfiel. Abgesehen von Versuch g, der eine leichte Schleierbildung zeigte, blieben die nach Beispiel 2 hergestellten Emulgatoren unverändert, während die nach Beispiel 1 hergestellten deutliche bis starke Trübungen von Bariumsulfat aufwiesen.

Beispiel 4

"para-Dodecylphenol", ein technisches Homologengemisch, bei dem der Mittelwert der Anzahl der C-Atome in der Alkylgruppe R bei 12 liegt, wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 2 in erster Stufe sulfoniert. Das Produkt wurde nach der Neutralisation (mit wäßriger Natronlauge) mit Ethylenoxid so umgesetzt, daß es einen mittleren Oxethylierungsgrad n von 4 besaß. Die Schmierfähigkeit des Emulgators wurde mit einem Baroid Lubricity Tester gemessen, wobei das Drehmoment einer 2,5 gew.-prozentigen wäßrigen Emulgatorlösung und das von Wasser verglichen wurden. Die Verminderung durch den Emulgator betrug 58 %.

Tabelle 1

Versuch	Zahl der C-Atome in der Alkylgruppe des Phenols	Verfahren gemäß Beispiel	Alkylendioxyd		CaCl ₂ -Lösung
			Art	Zahl der Einheiten	
a	8	1	EO	4	+
b	12	1	EO	4	+
c	8	1	EO/PO	4/2	+
d	12	1	EO/PO	4/2	+
e	8	2	EO	4	+
f	12	2	EO	4	+
g	18	2	EO	4	+
h	18	1	EO	4	+
i*	12	-	-	0	-

EO = Ethylenoxyd

PO = Propylenoxyd

***** Vergleichsversuch ohne Oxalkylierung

Anmerkungen

Der Druck von 0,4-0,6 mPa bei der Oxalkylierung ist nicht obligatorisch, da er nur aus Sicherheitsgründen angewendet wurde. Die Sicherheit kann aber auch anderweitig verbessert werden.

Der Trocknungsschritt bei dem Verfahren ist ebenfalls nicht obligatorisch, da er durch die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels umgangen werden kann.

Zur Verwendung bei der Erdölförderung sind vor allem die nach Verfahrensanspruch 4 hergestellten Emulgatoren geeignet, da sie temperaturstabiler sind. Daher wurde der entsprechende Verwendungsanspruch darauf beschränkt.

Die Sulfonierung mit gasförmigen SO₃ ist lediglich bevorzugt. Daher wurde sie in einem Unteranspruch beansprucht.

Ein allg. Sulfonierungsverfahren mit gasförmigem SO₃, welches die geschilderten Vorteile bietet, soll gleichzeitig (sonst nicht mehr neu) in einer weiteren Anmeldung beansprucht werden (Art. 82 EPÜ, Uneinheitlichkeit)

Die gelben Markierungen in der Beschreibung sollen nicht berücksichtigt werden, da sie nur von der Bearbeitung herrühren.