

EUROPÄISCHE EIGNUNGSPRÜFUNG 1997

PRÜFUNGSAUFGABE A CHEMIE

Diese Prüfungsaufgabe enthält:

- | | |
|-----------------------------------|------------------|
| * Anweisungen an die Bewerber | 97/A(C)/d/1 |
| * Schreiben des Mandanten | 97/A(C)/d/2-11 |
| * Dokument I (Stand der Technik) | 97/A(C)/d/12-13 |
| * Dokument II (Stand der Technik) | 97/A(C)/d//14-15 |

ANWEISUNGEN AN DIE BEWERBER

Gehen Sie bitte davon aus, daß Sie von Ihrem Mandanten das beigelegte Schreiben bekommen haben, das eine Erfindung beschreibt, für die er ein europäisches Patent erhalten möchte, sowie Bezugnahmen auf den Ihrem Mandanten bekannten einschlägigen Stand der Technik enthält.

Sie sollten die in der Prüfungsaufgabe genannten Tatsachen als gegeben voraussetzen und bei der Beantwortung von diesen Tatsachen ausgehen. Ob und inwieweit Sie diese Tatsachen verwenden, bleibt Ihnen selbst überlassen.

Sie sollten besondere Kenntnisse, die Sie möglicherweise über den Gegenstand der Erfindung besitzen, nicht einsetzen, sondern davon ausgehen, daß der angegebene Stand der Technik tatsächlich vollständig ist.

Ihre Aufgabe besteht darin, einen unabhängigen Anspruch oder unabhängige Ansprüche abzufassen, die dem Anmelder den größtmöglichen Schutz bieten und dabei gute Aussichten haben, vor dem EPA zu bestehen. Bei der Abfassung des Anspruchs oder der Ansprüche sind das Erfordernis der erfinderischen Tätigkeit gegenüber dem angegebenen Stand der Technik, die Vorschriften des Übereinkommens, insbesondere hinsichtlich der Form der Ansprüche sowie die Empfehlungen in den Richtlinien für die Prüfung im EPA zu berücksichtigen. Abhängige Ansprüche sollten ebenfalls abgefaßt werden, so daß Sie für den Fall, daß der unabhängige Anspruch oder die unabhängigen Ansprüche nicht gewährbar sein sollten, darauf zurückgreifen können; ihre Anzahl sollte sich in vertretbaren Grenzen halten.

Sie sollen auch eine Einleitung abfassen, das heißt, denjenigen Teil der Beschreibung, der vor den Beispielen oder vor der Erläuterung der Zeichnungen steht. Die Einleitung sollte so abgefaßt sein, daß der unabhängige Anspruch oder die unabhängigen Ansprüche ausreichend gestützt werden. Sie sollten insbesondere erwägen, ob es ratsam ist, vorteilhafte Wirkungen der Erfindung in die Einleitung aufzunehmen.

Sie sollen Ansprüche und Beschreibungseinleitung nur für eine europäische Patentanmeldung abfassen. Diese Anmeldung sollte die Erfordernisse des Übereinkommens hinsichtlich der Einheitlichkeit erfüllen. Würden Sie in der Praxis um den Schutz weiterer Erfindungen durch die Einreichung einer oder mehrerer gesonderter Patentanmeldungen nachsuchen, dann sollten Sie den Gegenstand des unabhängigen Anspruchs einer solchen gesonderten Anmeldung oder solcher gesonderter Anmeldungen in einer Anmerkung genau angeben, beispielsweise durch eine Bezugnahme auf ausgewählte Teile Ihrer Ansprüche. Es ist jedoch nicht nötig, den Wortlaut des unabhängigen Anspruchs für die oder jede gesonderte Anmeldung auszuformulieren.

Zusätzlich zu der von Ihnen gewählten Lösung können Sie - dies ist jedoch nicht obligatorisch - in einer Anmerkung die Gründe für Ihre Wahl der Lösung angeben, z. B. warum Sie sich für eine bestimmte Anspruchsform, ein bestimmtes Merkmal für einen unabhängigen Anspruch oder einen bestimmten Teil des Stands der Technik als Ausgangspunkt entschieden haben, oder warum Sie einen bestimmten Stand der Technik nicht verwendet oder bevorzugt haben. Jede derartige Anmerkung sollte jedoch kurz sein.

Es wird davon ausgegangen, daß Sie die Prüfungsaufgabe in der Sprache studiert haben, in der Sie Ihre Arbeit abgefaßt haben. Sollte dies nicht zutreffen, so geben Sie bitte auf der ersten Seite Ihrer Arbeit an, in welcher Sprache Sie die Prüfungsaufgabe studiert haben. Dies ist immer von Bewerbern anzugeben, die - nach Stellung eines entsprechenden Antrags in der Anmeldung zur Prüfung - ihre Arbeit in einer anderen Sprache als Deutsch, Englisch oder Französisch anfertigen.

SCHREIBEN DES MANDANTEN

Sehr geehrte Frau Patentanwalt, sehr geehrter Herr Patentanwalt,

wir sind ein kleines Forschungsinstitut, das im Auftrag von Kunden neue Lösungen für deren technische Probleme sucht.

Wir befassen uns derzeit im Auftrag eines Kunden mit Emulgatoren, die ein möglichst breites Anwendungsspektrum besitzen. Wir möchten nur deren Anwendung im Reinigungsmittelsektor, in der Kunstfaser- und Garnindustrie, in der Erdölförderung und auch im Baustoff- und Bausektor nennen. Unser Kunde hat die Absicht, diese Emulgatoren von Drittfirmen herstellen zu lassen. Auch daher ist ein Patentschutz für uns so wichtig. Unser Kunde ist übrigens mit einer Patentierung auf unseren Namen einverstanden.

Uns schienen anhand der Literatur insbesondere sulfonierte Produkte sehr erfolgversprechend, da sie vielseitig verwendbar sind. Außerdem lassen sie sich auch sehr gut und preiswert herstellen. Daher haben wir uns diesem Gebiet zugewandt. Dabei haben wir eine Reihe von Produkten gefunden, deren Eigenschaften sich sehr gut und leicht variieren lassen. Außerdem haben wir wohl eher zufällig eine Vereinfachung der Herstellung gefunden, die uns sehr interessant erscheint.

Wir konnten unsere Produkte bislang leider nur unzureichend charakterisieren. Da jedoch einfache, frei käufliche Ausgangsverbindungen eingesetzt werden und an sich gängige organische Reaktionen durchgeführt werden, glauben wir, daß die beigelegten Daten für die Identifizierung der Verbindungen ausreichen sollten. Bitte reichen Sie die Anmeldung noch in diesem Monat beim Patentamt ein.

Wir haben auch die uns bekannte Literatur (die **Dokumente I und II**) beigelegt, die zwei wichtige Klassen weitverbreiteter Emulgatoren beschreiben, die nichtionischen und die anionischen. Vielleicht benötigen Sie diese Information.

Dokument I befaßt sich mit den nichtionischen Emulgatoren.

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 für uns und unsere Kunden wegen ihrer gravierenden Nachteile uninteressant, sie werden wohl in absehbarer Zeit völlig ersetzt werden müssen. Die Produkte aber werden wegen ihrer vorteilhaften Emulgatoreigenschaften vielfach eingesetzt. Wir haben nun 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.

Wir haben nun Verbindungen gefunden, die eine sehr breite Verwendbarkeit bieten, da sie vorteilhafte Eigenschaften dieser beiden bekannten Emulgator-Klassen verbinden.

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 entsprechend den Anforderungen der Kunden herstellen. Unseres Wissens hat man diese Ausgangsverbindungen bisher nicht auf diesem Gebiet eingesetzt. Wir haben uns auf diese Verbindungen beschränkt, da wir damit die geforderte breite Eigenschaftspalette voll abdecken können und da wir auch nicht wissen, ob die 1,2- oder 1,3-substituierten Benzole in gleicher Weise zufriedenstellend einsetzbar sind. Vorsichtshalber sollten daher alle Verbindungen, die nicht der oben genannten Formel entsprechen, hier außer Betracht bleiben.

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. Wir haben in unseren Versuchsanordnungen aus Sicherheitsgründen stets unter einem Druck von 0,4 bis 0,6 MPa gearbeitet (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 Ringspaltreaktoren genannt. Die ingenieur- und verfahrenstechnischen Fragen wie Reaktorform oder Rührung interessieren uns jedoch nicht und spielen für unsere Erfindung auch keine Rolle. Wichtig ist nur, daß die von uns gefundenen und hier genannten Reaktionsbedingungen genau eingehalten werden.

SO_3 wird so zugegeben, daß es, bezogen auf die für die Addition eines SO_3 -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 Säuren, 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.-%ige 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 nicht-ionischen 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 unserer 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 Oxalkylat-einheiten 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 beigefügten 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.

Unsere 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 unseren 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. Außer-

dem 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 (1600 g) 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.-% SO_3 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	Alkylenoxid		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 = Ethylenoxid PO = Propylenoxid * Vergleichsversuch ohne Oxalkylierung

Wir bitten Sie umgehend, auf jeden Fall noch vor Ende dieses Monats eine Patentanmeldung einzureichen.

Mit freundlichen Grüßen

Die Erfinder-GmbH

DOKUMENT I (Stand der Technik)

Nichtionische Tenside

Die technisch wichtigsten nichtionischen Tenside sind Kondensationsprodukte von hydrophoben Alkoholen, Phenolen, Aminen, Carbonsäuren, Carbonamiden u.ä. mit hydrophilen Poly- oder Oligoglykolethern. Die Polarität der in den hydrophilen Ethergruppen gebundenen Sauerstoffatome verleiht dem hydrophoben Grundkörper Wasserlöslichkeit und Grenzflächenaktivität.

Die Poly- oder Oligoglykolethergruppen können durch Addition cyclischer Ether, insbesondere von Ethylenoxid (Oxiran, 1,2-Epoxyethan, Epoxid = cyclischer Ether des Ethylens), Propylenoxid (2-Methyloxiran, 1,2-Epoxypropan) oder Butylenoxid (2-Ethyloxiran, 1,2-Epoxybutan), an eine freie Hydroxygruppe hergestellt werden. Die Reaktion wird meist als Oxalkylierung oder Alkoxylierung bezeichnet.

Nichtionische Tenside sind farblose Substanzen mit flüssiger Konsistenz, mit zunehmender Molmasse haben sie pastöse bis wachsartige Konsistenz. Sie sind viel weniger empfindlich gegen Wasserhärte und andere Elektrolyte als anionische Tenside. Unter Berücksichtigung der großen Variabilität ihrer Struktur und damit ihrer Eigenschaften sind die Anwendungsmöglichkeiten der nichtionischen Tenside universell. Die Löslichkeit in Wasser beruht auf der Hydratisierung der Sauerstofffunktionen über Wasserstoffbrücken. Diese Hydratisierung geht mit steigender Temperatur zurück, die Wasserlöslichkeit der Verbindungen nimmt daher mit zunehmender Temperatur ab. Bei in Wasser klar löslichen Tensiden, das sind z.B. Oxethylate höheren Oxethylierungsgrades, kommt es bei einer bestimmten, für jedes Tensid charakteristischen Temperatur zur Trübung und Ausscheidung einer oberhalb dieser Temperatur mit Wasser nicht mischbaren Tensidphase. Die Temperatur, bei der diese Trübung auftritt, entspricht dem "Trübungspunkt" des Tensids bei einer bestimmten Konzentration. Andererseits sinkt die Löslichkeit eines jeden Tensids in Wasser, wie dies generell für Lösungen gilt, bei Abkühlung, so daß auch bei Absenkung der Temperatur ein Trübungspunkt erreicht wird.

Die Wasserlöslichkeit nichtionischer Tenside läßt sich nicht nur durch den Oxethylierungsgrad sondern auch durch den Einbau höherer Alkylenoxide als Ethylenoxid beeinflussen. Bereits die aus Propylenoxid

erhältliche Oxypropylgruppe ist hydrophob. Diese Eigenschaft kann man nutzen, um ein hydrophobes Grundgerüst vor der Oxethylierung durch Addition von Propylenoxid zu vergrößern. Schließlich kann man mit Gemischen von Ethylenoxid und Propylenoxid oxalkylieren und durch Wahl des Mengenverhältnisses der beiden Epoxide, durch die Reihenfolge abwechselnder Zugabe usw. verschiedene Effekte erzielen, auf die hier nur hingewiesen werden soll.

Die Oxalkylierung kann durch Säuren (im allgemeinen Lewis-Säuren wie z.B. Bortrifluorid, Zinntetrachlorid oder Antimonpentachlorid) oder Basen (wie z.B. Alkalimetall, Alkalioxid, Alkalihydroxid oder Alkalialkoholat) katalysiert werden. Die Wahl hängt insbesondere von der Acidität der als hydrophobe Gruppe verwendeten Hydroxyverbindung und deren Reaktivität ab und von der beabsichtigten Länge der Oxalkylatkette. Es kann auch zunächst mit saurer Katalyse gestartet werden, um eine Hydroxyverbindung, die weniger reaktiv ist als eine schon gebildete Oxalkylatkette, in erster Stufe quantitativ umzusetzen und die Kettenlänge danach unter basischer Katalyse zu verlängern. Ziel jeder Oxalkylierung ist die Herstellung eines Homologengemisches, da sich erwiesen hat, daß solche Gemische in ihren anwendungstechnischen Eigenschaften molekular einheitlichen Substanzen überlegen sind.

Auf die erforderlichen Vorsichtsmaßnahmen für den Umgang mit den bekanntermaßen hochreaktiven Epoxiden unter anderem wegen ihrer hohen Toxizität und Feuergefährlichkeit sei hier nur kurz hingewiesen.

Bekannte Beispiele solcher nichtionischen Tenside sind para-Octyl-, para-Nonyl- und para-Dodecylphenylpolyoxethylate, jeweils mit 1 bis 100 Oxethylat- (Ethoxylat-) einheiten, je nach den gewünschten hydrophilen Eigenschaften. Meist genügen 4 bis 25 solche Einheiten, um eine zufriedenstellende emulgierende Wirkung zu erreichen.

DOKUMENT II (Stand der Technik)

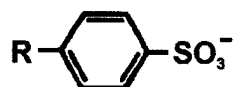
6.2. Sulfonate

Sulfonate sind Salze von Sulfonsäuren, bei denen eine Hydroxysulfonyl-Gruppe ($-\text{SO}_3\text{H}$) über das Schwefelatom direkt an ein C-Atom des hydrophoben Grundgerüsts gebunden ist. Diese Bindung ist thermisch und chemisch sehr stabil. Die große Affinität der Sulfonatgruppe zu Wasser verleiht den Sulfonaten gute Wasserlöslichkeit. Diese Löslichkeit nimmt mit steigendem Äquivalenzgewicht ab; d.h. mit der Erhöhung des Masseverhältnisses des hydrophoben Teils zur hydrophilen Sulfonatgruppe. Die Erdalkalisalze der Sulfonsäuren sind in Wasser weniger löslich als die Alkalisalze. Mit zunehmendem Äquivalenzgewicht steigt deshalb die Empfindlichkeit der Sulfonate gegenüber der Wasserhärte des Brauchwassers. Als Salze starker Säuren und starker Basen reagieren die Alkali- und Erdalkalisulfonate in wässriger Lösung neutral.

Die Sulfonate stellen heute die wichtigste Gruppe unter den synthetischen Tensiden dar. Sie werden daher nicht nur in Waschmitteln verwendet, sondern auch als hervorragende Lösungsvermittler oder als hervorragende Dispergiermittel. Lösungsvermittler machen praktisch unlösliche Stoffe in einem Lösungsmittel löslich oder emulgierbar, d.h. sie solubilisieren. Dieser Effekt wird Hydrotropie genannt, wenn Wasser als Lösungsmittel eingesetzt wird. Einige solche Verbindungsklassen eignen sich auch zur Viskositätsverbesserung von Betonmischungen und Bohrschlämmen oder zur Verbesserung der Ölverdrängung durch eingepumptes Wasser in die erdölführenden Schichten bei der tertiären Erdölförderung.

6.2.1. Alkylbenzolsulfonate

p-Alkylsulfonate mit (durchschnittlich) 8 bis 20 C-Atomen in der Alkylgruppe besitzen ein breites Anwendungsfeld. para-Alkylbenzolsulfonate mit weniger als 6 C-Atomen in der Alkylgruppe sind nicht mehr grenzflächenaktiv. Die Verbindungen entsprechen der Formel $\text{p-R-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^-$ mit der Struktur

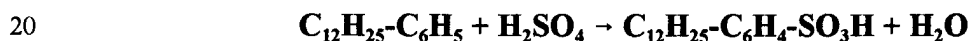


Die Alkylbenzolsulfonate (= Alkylphenylsulfonate) werden vorwiegend als Natriumsalze, gelegentlich auch als Kalium- und Ammoniumsalze benutzt. Die Octyl- bis Decylbenzolsulfonate haben gutes Benetzungsvermögen, als Emulgatoren und Reinigungsmittel sind sie wegen der Kürze des hydrophoben Teils nicht geeignet. Alkylbenzolsulfonate mit der universellsten Anwendung sind solche mit durchschnittlich ca. 12 C-Atomen in der Alkylkette, wobei diese aus homologen Alkylgruppen mit 10

bis 14 C-Atomen bestehen ("Dodecylbenzolsulfonat"). Auf Grund ihrer hervorragenden Eignung als Tenside in Wasch- und Reinigungsmitteln sind die Dodecylbenzolsulfonate heute die mengenmäßig größte Gruppe von synthetischen Tensiden.

- 5 Alkylbenzolsulfonate mit 15 und mehr Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe sind in Wasser schwer löslich aber gut löslich in organischen Medien, z.B. in Mineralöl. Insbesondere die Lösungen in Mineralölen spielen in der metallverarbeitenden Industrie als Bohr- und Schneidöle, in der Textil-, Kunstfaser- und Garnindustrie z.B. als Spinn-Öle eine Rolle. In neuerer Zeit treten öllösliche Alkylbenzolsulfonate als Tenside für die tertiäre Erdölförderung in den Vordergrund, hierbei ist
10 allerdings auf nur geringe Salzgehalte oder Gehalte anderer Elektrolyte zu achten, da die Emulgatorwirkung sonst oft unzureichend ist.

Alkylbenzolsulfonate werden technisch durch Alkylierung von Benzol nach Friedel-Crafts oder durch katalytische Addition von Olefinen an Benzol, anschließende Sulfonierung des erhaltenen Alkylbenzols
15 und Neutralisation erhalten. Die Sulfonierung erfolgt bei niedriger Temperatur (z.B. bei etwa 30°C) im wesentlichen in para-Stellung und wird mit konzentrierter Schwefelsäure oder Oleum in säurefesten, meist verbleiten, Rührbehältern durchgeführt, da das Reaktionsgemisch sehr stark korrosiv ist. Die Reaktion sei hier am Beispiel des Dodecylbenzols erläutert:



Da Schwefelsäure, die mehr als 10% Wasser enthält, mit Alkylbenzol nicht mehr reagiert, muß darauf geachtet werden, daß der Wassergehalt der Säure diese Grenze nie übersteigt.

- 25 Das Alkylbenzol wird vorgelegt und die Säure hinzudosiert. Nach 1 bis 2 Stunden wird die Rührung eingestellt, es setzt sich die dann braun gefärbte "Abfallsäure" ab, die abgelassen wird. Die Sulfonsäure wird durch Waschen mit 5 bis 10 Massen-% Wasser bei 80 °C und Abtrennen der dabei anfallenden 70 bis 75%igen Schwefelsäure weiter gereinigt.
- 30 Bei der Neutralisation wird meist nur so viel Wasser zugefügt, daß eine noch fließfähige Paste entsteht. Am zweckmäßigsten hat sich das gleichzeitige und kontrollierte Dosieren der Paste und von (Natron-)-Lauge erwiesen, wobei der pH-Wert des Produkts und die Temperatur als Meßgröße herangezogen wird. Besonders vorteilhaft ist ein Verfahren, worin ein großer Teil des neutralisierten Produktes im Kreis geführt wird und vor der Mischpumpe die Sulfonsäure und die Lauge zudosiert werden.