

## **EUROPÄISCHE EIGNUNGSPRÜFUNG 1997**

### **PRÜFUNGSaufGABE B CHEMIE**

#### **Diese Prüfungsaufgabe enthält:**

- |                                    |                 |
|------------------------------------|-----------------|
| * Anweisungen an die Bewerber      | 97/B(C)/d/1     |
| * Beschreibung der Anmeldung       | 97/B(C)/d/2-11  |
| * Ansprüche                        | 97/B(C)/d/12    |
| * Bescheid                         | 97/B(C)/d/13-14 |
| * Dokument I (Stand der Technik)   | 97/B(C)/d/15-16 |
| * Dokument II (Stand der Technik)  | 97/B(C)/d/17-18 |
| * Dokument III (Stand der Technik) | 97/B(C)/d/19-22 |
| * Dokument IV (Stand der Technik)  | 97/B(C)/d/23    |
| * Dokument V (Stand der Technik)   | 97/B(C)/d/24-25 |

## ANWEISUNGEN AN DIE BEWERBER

Gehen Sie bitte bei dieser Prüfungsaufgabe davon aus, daß eine europäische Patentanmeldung für alle Vertragsstaaten mit den beigefügten Unterlagen(\*) eingereicht worden ist, und daß das Europäische Patentamt den beigefügten amtlichen Bescheid erlassen hat. Die Prüfungsaufgabe kann einen Brief des Mandanten beinhalten, der Instruktionen über die Art und Weise gibt, in der Ihr Mandant wünscht, die europäische Patentanmeldung weiterzuführen.

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 nun darin, eine vollständige Erwiderung auf den amtlichen Bescheid auszuarbeiten. Die Erwiderung sollte als Schreiben an das EPA abgefaßt sein und gegebenenfalls als Anlage einen geänderten Anspruchssatz enthalten. Die Beschreibung sollte allerdings nicht geändert werden.

Die Ansprüche sollten den größtmöglichen Schutz bieten und gleichzeitig den Vorschriften des Übereinkommens gerecht werden. In Ihrer Erwiderung sollten Sie Ihre Argumente für die Patentierbarkeit des unabhängigen Anspruchs oder der unabhängigen Ansprüche angeben.

Falls Sie erwägen, daß ein Teil der Anmeldung zum Gegenstand einer oder mehrerer Teilanmeldungen gemacht werden sollte, sollten Sie den Gegenstand des unabhängigen Anspruchs einer solchen Teilanmeldung oder solcher Teilanmeldungen 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 Teilanmeldung 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.

---

(\*) Diese Unterlagen stellen nicht notwendigerweise die einzige und beste Lösung der in Prüfungsaufgabe A gestellten Aufgabe dar.

## **BESCHREIBUNG DER ANMELDUNG**

Die vorliegende Erfindung befaßt sich mit Emulgatoren mit einem möglichst breiten Anwendungsspektrum. Es sei nur auf den Reinigungsmittelsektor, die Kunstfaser- und Garnindustrie, die Erdölförderung und auch den Baustoff- und Bausektor hingewiesen.

- 5 Genauer gesagt, betrifft die Erfindung sulfonierte Produkte, im folgenden als Emulgatoren bezeichnet, die auf Grund ihrer sehr breit gefächerten und leicht einstellbaren Eigenschaften vielseitig verwendbar sind. Außerdem lassen sie sich auch sehr gut und preiswert herstellen. Zudem wurde ein vereinfachtes Verfahren zur Herstellung solcher Verbindungen gefunden.
- 10 Die Emulgatoren basieren auf einfachen käuflichen Ausgangsverbindungen, die durch gängige organische Reaktionen modifiziert werden. Die **Dokumente I** und **II** beschreiben zwei wichtige Klassen weit verbreiteter Emulgatoren, die nichtionischen und die anionischen.

**Dokument I** befaßt sich mit den nichtionischen Emulgatoren, deren Emulgierfähigkeit stark von der Temperatur abhängt, im allgemeinen bewirkt die Erhöhung der Temperatur eine Reduktion der Emulgierfähigkeit.

15

Die in **Dokument II** beschriebene Klasse anionischer Emulgatoren besitzt diese Temperaturempfindlichkeit nicht, sie ist jedoch recht empfindlich gegen Salze und andere Elektrolyte.

20 Dennoch werden diese sulfonierten aromatischen Verbindungen wegen ihrer vorteilhaften Emulgiereigenschaften vielfach eingesetzt. Wie aus dem Dokument zu entnehmen ist, hat man die aromatischen Ausgangsverbindungen bisher mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure sulfoniert. Diese alten Verfahren werden wohl wegen ihrer gravierenden Nachteile in absehbarer Zeit völlig ersetzt werden. Es wurde nun festgestellt, daß man die Reaktion besser mit gasförmigem Schwefeltrioxid ( $\text{SO}_3$ )

25 durchführen und dabei praktisch alle dort genannten Probleme der Sulfonierung vermeiden kann. Es wurde durch Titration auch festgestellt, daß unabhängig von der Verwendung der aus dem **Dokument II** bekannten Sulfonierungsmittel oder von  $\text{SO}_3$  bei einem bestimmten Alkylbenzol immer das gleiche Produkt erhalten wird.

30 Die Nachteile der bekannten Emulgatoren werden durch neue Verbindungen vermieden, die eine sehr breite Verwendbarkeit bieten, denn sie verbinden vorteilhafte Eigenschaften dieser beiden bekannten Emulgator-Klassen.

Gegenstand der Erfindung sind Emulgatoren, die herstellbar sind durch die Umsetzung von para-Alkylphenol der Formel  $p\text{-R-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$ , worin  $R$  eine  $C_6$ - bis  $C_{24}$ -Alkylgruppe ist, in zwei aufeinanderfolgenden getrennten Reaktionsschritten, durch die Umsetzung einerseits mit Alkylenoxid, andererseits mit Schwefeltrioxid.

5

Das Verfahren zur Herstellung dieser Emulgatoren besteht dementsprechend aus zwei Reaktionsschritten **a)** und **b)**, die in beliebiger Reihenfolge aufeinanderfolgen können.

In Reaktionsschritt **a)** wird mindestens ein Alkylenoxid der Formel  $R^1O$ , worin  $R^1 = -CH_2-CHR^2-$  und  $R^2 = \text{ein } -H, -CH_3 \text{ oder } -C_2H_5$  bedeuten, mit dem p-Alkylphenol oder dem Produkt von Reaktionsschritt **b)** in einem Molverhältnis von 2 bis 10 bei Temperaturen von 100 bis 150 °C umgesetzt.

In Reaktionsschritt **b)** wird dem p-Alkylphenol oder dem Reaktionsprodukt aus Reaktionsschritt **a)** Schwefeltrioxid  $SO_3$  in mit einem Trägergas verdünnter Form bei Temperaturen von bis zu 135 °C in einem Überschuß von 3 bis 10 mol-% zugesetzt, bezogen auf die für die Addition eines  $SO_3$ -Moleküls pro Benzolring theoretisch notwendige equimolare Menge.

Die gefundenen Emulgatoren werden ausschließlich aus den para-Alkylphenolen der Formel ( $p\text{-R-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$ ) 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 herstellen. Diese Ausgangsverbindungen sind bisher nicht auf diesem Gebiet eingesetzt worden.

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  $R$  der 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  $\text{SO}_3$  (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  
5 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.

10

Zunächst sei die **Oxalkylierung** näher beschrieben. Bei der Reaktion wird das eingesetzte substituierte Benzol mit einem Alkylenoxid der vereinfachten Summenformel  $\text{R}^1\text{O}$  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. Wegen der Giftigkeit der Alkylenoxide hat sich das Arbeiten unter  
15 entsprechenden Sicherheitsvorkehrungen bei einem Druck von 0,4 bis 0,6 MPa in entsprechend ausgelegten Apparaturen bewährt. 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  
20 **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  
25 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  
30 erwähnt, wird diese Reaktion hier mit gasförmigem Schwefeltrioxid statt mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure (Oleum) durchgeführt. Die Sulfonierung mit  $\text{SO}_3$  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.

- 5 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
- 10 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 sind nicht Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Wichtig ist nur, daß die hier genannten Reaktionsbedingungen genau eingehalten werden.
- 15  $\text{SO}_3$  wird so zugegeben, daß es, bezogen auf die für die Addition eines  $\text{SO}_3$ -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.
- 20 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
- 25 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

30 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 beobachtet wurde, 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 bis 60 gewichtsprozentige 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 bis 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 bis 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.

5

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.

10 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 daran 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.

15

20 Die Emulgatoren dieser 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-

25 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.

25

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

30

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.

- 5 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  
10 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  
15 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.

20 Die vorliegende 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 Emulgatormischung gründlich gemischt und dann durch ein oder mehrere Bohrlöcher in die Gesteinsformation eingepreßt.

25 Außerdem lassen sich mit diesen 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  
30 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 (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<sub>3</sub> 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.

10 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

20 "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 <sub>2</sub> -Lösung
			Art	Zahl der Einheiten	
<b>a</b>	8	1	EO	4	+
<b>b</b>	12	1	EO	4	+
<b>c</b>	8	1	EO/PO	4/2	+
<b>d</b>	12	1	EO/PO	4/2	+
<b>e</b>	8	2	EO	4	+
<b>f</b>	12	2	EO	4	+
<b>g</b>	18	2	EO	4	+
<b>h</b>	18	1	EO	4	+
<b>i*</b>	12	-	-	0	-

**EO** = Ethylenoxid      **PO** = Propylenoxid      \* Vergleichsversuch ohne Oxalkylierung

1. Verfahren zur Herstellung von Emulgatoren durch Umsetzung von para-Alkylphenol der Formel  $p\text{-R-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$ , worin **R** eine  $\text{C}_6\text{- bis C}_{24}$ -Alkylgruppe bedeutet, in zwei separaten Reaktionsschritten in beliebiger Reihenfolge a) mit Alkylenoxid  $\text{R}^1\text{O}$ , worin  $\text{R}^1 = \text{-CH}_2\text{-CHR}^2\text{-}$  und  $\text{R}^2 = \text{-H, -CH}_3 \text{ oder -C}_2\text{H}_5$  bedeuten, und b) mit Schwefeltrioxid  $\text{SO}_3$ , wobei
  - a) mindestens ein Alkylenoxid der obigen Formel mit dem para-Alkylphenol oder dem Produkt von Reaktionsschritt b) in einem Molverhältnis von 2 bis 10 bei Temperaturen von 100 bis 150 °C umgesetzt wird;
  - b)  $\text{SO}_3$  dem Alkylphenol bzw. dem Produkt von Reaktionsschritt a) in mit einem Trägergas verdünnter Form bei Temperaturen von bis zu 135 °C in einem Überschuß von 3 bis 10 mol-% zugesetzt wird, bezogen auf die für die Addition eines  $\text{SO}_3$ -Moleküls pro Benzolring theoretisch notwendige equimolare Menge.
2. Emulgator erhältlich durch Umsetzung von p-Alkylphenol gemäß der Formel in Anspruch 1 in zwei aufeinander folgenden separaten Reaktionsschritten mit Alkylenoxid und mit Schwefeltrioxid gemäß dem Verfahren von Anspruch 1.
3. Verwendung des Emulgators von Anspruch 2 in der verstärkten Mineralölförderung.
4. Verwendung des Emulgators gemäß Anspruch 2 in Gleitmitteln für die Kunstfaser- und Garnherstellung.
5. Verwendung des Emulgators gemäß Anspruch 2 als Beton-Additiv.
6. Verwendung des Emulgators gemäß Anspruch 2 in der Emulsions- oder Mikrosuspensionspolymerisation ethylenisch ungesättigter Monomeren.
7. Verfahren zur Sulfonierung von para-Alkylphenol der in Anspruch 1 angegebenen Formel mit Schwefeltrioxid gemäß Reaktionsschritt b) von Anspruch 1.

## **BESCHIED**

1. **Dokument III (DIII)** nimmt offensichtlich alle Gegenstände der Patentansprüche 1 bis 6 in vollem Umfang vorweg. Die Ansprüche erfüllen folglich nicht die Erfordernisse der Artikel 52 (1) und 54 (1) und (2) EPÜ.
2. So beschreibt **DIII** Emulgatoren, die auf Alkylphenol beruhen, das in zwei aufeinanderfolgenden Reaktionsstufen oxalkyliert und sulfoniert wird. Die Reaktionsbedingungen scheinen denen zu entsprechen, die in der vorliegenden Anmeldung angegeben werden. Es sei nur beispielsweise auf die Reaktionstemperaturen hingewiesen. Werden identische Ausgangsverbindungen unter identischen Reaktionsbedingungen in gleicher Weise umgesetzt, so ist davon auszugehen, daß auch die Reaktionsprodukte identisch sind.
3. Auch die dort angegebenen Verwendungen scheinen genau denen zu entsprechen, die im vorliegenden Anspruchssatz beansprucht werden. Dies gilt auch für die in der Beschreibung vorgeschlagenen Mengen des Emulgators.
4. Anspruch 7 wird offensichtlich von **Dokument IV (DIV)** vorweggenommen. Es sei nur auf die dort erwähnte Sulfonierung von para-Dodecylphenol zur entsprechenden 2-Hydroxy-5-dodecylbenzolsulfonsäure hingewiesen. Die Reaktionsbedingungen stimmen mit den in der Anmeldung genannten Sulfonierungsbedingungen überein.
5. Auch **Dokument V (DV)** beschreibt Verbindungen, die unter den Wortlaut des Anspruchs 2 fallen. Zwar gibt der vorliegende Anspruch 2 nicht die Struktur der beanspruchten Verbindungen an, sondern definiert die Produkte über das durchgeführte Verfahren, ihre Identität mit den Produkten von **DV** ist für den Fachmann eindeutig gegeben. Zur Stützung dieses Argumentes sei nur auf den Absatz direkt im Anschluß an die Formel in **DV** verwiesen.
6. Bei dieser Sachlage erscheint es nicht möglich (siehe auch die Prüfungsrichtlinien C-IV, 9.1) über die Frage der Neuheit hinausgehende Fragen bereits in diesem Bescheid anzusprechen.
7. Ergänzend sei noch angemerkt, daß **DIV** demonstriert, daß die Sulfonierung von Aromaten mittels Schwefeltrioxid bereits seit langem zum allgemeinen Fachwissen gehört.

8. Nach der Beschreibung scheint die Neutralisation des Sulfonierungsproduktes unmittelbar nach dem Reaktionsschritt **b**) ein wesentliches Merkmal zu sein. Dies sollte bei einer eventuellen Neufassung von Ansprüchen berücksichtigt werden. Auch beim Oxalkylierungsgrad scheint es sich um ein solches wesentliches Merkmal der beanspruchten Verbindungen zu handeln.
9. Sofern die Anmeldung weiterverfolgt wird, werden Sie aufgefordert, Ansprüche vorzulegen, die den vorstehenden Einwänden Rechnung tragen und den Erfordernissen des EPÜ, insbesondere hinsichtlich Neuheit, erfinderischer Tätigkeit, Klarheit, ursprünglicher Offenbarung und Einheitlichkeit (Art. 54 (1) und (2), 56, 84, 123 (2) und 82 EPÜ) entsprechen.
10. Sie sollten dann außerdem in ihrer Erwiderung den Unterschied der neuen Ansprüche zum Stand der Technik und dessen Bedeutung angeben, sowie die Erfindung in einer solchen Art und Weise darstellen, daß sowohl die dem Stand der Technik gegenüber zu lösende technische Aufgabe und die gefundene Lösung (vgl. Regel 27 (1) (c) EPÜ und die Prüfungsrichtlinien C-IV, 9.5), wie auch Ihre Position zur Frage der erfinderischen Tätigkeit verständlich werden.
11. Den Prüfungsrichtlinien (C-III, 4.4) gemäß sind in einem unabhängigen Patentanspruch alle wesentlichen Merkmale, die zur Definition der Erfindung notwendig sind, deutlich aufzuführen, d.h., in jedem unabhängigen Anspruch müssen alle Merkmale angegeben werden, die zur Lösung der der Erfindung zugrundeliegenden Aufgabe notwendig sind.
12. Sie werden darauf hingewiesen, daß die Anmeldung nicht in der Weise abgeändert werden darf, daß ihr Gegenstand über den Inhalt der Anmeldung in ihrer ursprünglich eingereichten Fassung hinausgeht (Art. 123 (2) EPÜ). Daher sollte auch im Hinblick auf die Richtlinien E-II, 1 und C-VI, 5.4 angegeben werden, wo neue Merkmale neu formulierter Ansprüche unmittelbar und eindeutig ihre Basis in den ursprünglichen Unterlagen der Anmeldung finden.

## DOKUMENT I (Stand der Technik)

(Das Dokument ist identisch mit Dokument I von Aufgabe A)

### **Nichtionische Tenside**

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

Die Poly- oder Oligoglykoethergruppen 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.  
5 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, Alkalioid, Alkalihydroxid oder Alkalialkoholat) katalysiert werden. Die Wahl hängt insbesondere von der Acidität der als hydrophobe  
10 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  
15 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.

20 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)

(Das Dokument ist identisch mit Dokument II von Aufgabe A)

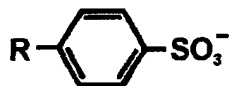
### 6.2. Sulfonate

Sulfonate sind Salze von Sulfonsäuren, bei denen eine Hydroxysulfonyl-Gruppe (-SO<sub>3</sub>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 p-R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup> mit der Struktur

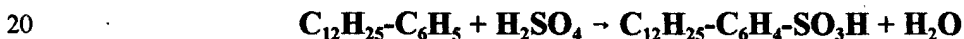


Die Alkylbenzolsulfonate (= Alkylphenylsulfonate) werden vorwiegend als Natriumsalze, gelegentlich auch als Kalium- und Ammoniumsalze benutzt. Die Octyl- bis Decylbenzolsulfonate haben gutes Benetzungsvermögen, als Emulgatoren und Reinigungsmittel sind sie wegen der Kürze des hydrophoben Teils nicht 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.

### DOKUMENT III (Stand der Technik)

Wir haben eine neue Klasse von Emulgatoren gefunden, die für eine Vielzahl von Einsatzgebieten völlig neue Perspektiven eröffnet. Bisher wurden beispielsweise anionische Emulgatoren oft mit nichtionischen Emulgatoren kombiniert, um die jeweiligen Nachteile dieser Emulgatoren weitgehend zu vermeiden.

- 5 Bekannte anionische Emulgatoren sind Alkylhydroxybenzolsulfonate oder Alkylbenzolsulfonate der schematischen Formel  $R-C_6H_3(X)-SO_3^- M^+$ , die durch Sulfonierung von durch Alkyl- (**R**) und gegebenenfalls Hydroxygruppen substituierten Benzolen (also mit  $X = -OH$  oder  $-H$ ) mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure oder mit Schwefeltrioxid bequem erhältlich sind. Emulsionen, die durch diese Emulgatoren stabilisiert sind, reagieren aber bekanntlich sehr empfindlich auf Salze oder andere
- 10 Elektrolyte. Dies macht sie nicht geeignet für die Herstellung von Emulsionen, die gegen Zusatz oder Einwirkung von Elektrolyten (Salzen) stabil sein sollen.

Nichtionische Emulgatoren besitzen diese Salzeempfindlichkeit nicht, ihre Emulgierstärke und die daraus resultierende Emulsionsstabilität sind aber stark temperaturabhängig. Insbesondere stören ihre Trübungspunkte, die meist innerhalb der üblicherweise verwendeten Temperaturbereiche, z.B. bis 80 °C liegen.

15

Unsere neuen Produkte zeigen die vorteilhaften Eigenschaften beider Emulgatorklassen, vermeiden aber weitgehend deren Nachteile, insbesondere die Elektrolytempfindlichkeit und die schmale Bandbreite der anwendbaren Temperaturen.

20

Die neuen Emulgatoren besitzen einerseits einen hydrophoben Grundkörper, das Alkylbenzol, wobei die Alkylgruppe üblicherweise 6 bis 16 Kohlenstoffatome besitzt, wobei auch länger-kettige bis etwa 24 Kohlenstoffatome sich vielfach noch als geeignet erweisen. Dazu kommt noch der an diesen Grundkörper gebundene hydrophile Teil, der als sulfonierte Polyoxethylenkette vorliegt. Die Verbindungen

25 können durch die Formel  $R-C_6H_4-(O-C_2H_3R')_n-O-SO_3^- M^+$  beschrieben werden. Hierbei bedeutet **R** die vorstehend beschriebene Alkylgruppe, **R'** Wasserstoff,  $M^+$  ein Kation, das die endständige Sulfatgruppe neutralisiert und meist ein Alkalimetallion oder Ammonium symbolisiert; **n** liegt üblicherweise

im Bereich von 1 bis 15, meist bis 10, in Einzelfällen bei oder unter 4. Üblicherweise sind die beiden Substituenten in 1- und 4-Stellung des Benzolrings (para-Stellung) gebunden.

Die Herstellung erfolgt völlig problemlos durch die Oxethylierung von Alkylphenol, beispielsweise von 1-Hydroxy-4-dodecylbenzol, bei Temperaturen von 100 bis 150 °C bei einem Molverhältnis des Ethylenoxids zum Alkylphenol von 2 bis 10. Das Ethylenoxid wird meist bei einem nur gering erhöhten Druck von bis zu etwa 0,6 MPa eingespeist. Das 1-Hydroxy-4-dodecylbenzol ist als Dodecylphenol im Handel erhältlich und liegt entweder als reine Verbindung vor oder ist ein homologes Gemisch von Alkylphenolen, deren Alkylgruppen von etwa 10 bis 14 C-Atomen, mit einem Mittelwert von 12, besitzen. Auch andere geeignete Alkylphenole, meist in ihrer para-Form, mit den oben beschriebenen Kettenlängen sind im Handel.

Die endständige Hydroxygruppe des Reaktionproduktes  $R-C_6H_4-(O-C_2H_3R')_n-OH$  wird anschließend mit dem Sulfonierungsmittel, wie konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure oder gasförmigem oder gelöstem Schwefeltrioxid (meist durch Inertgas verdünnt), zur Sulfatgruppe umgesetzt und das Produkt direkt danach neutralisiert. Z.B. kann das bei der Schwefelverbrennung mit angeschlossenem Kontaktverfahren erhältliche ca. 4 bis 8 volumenprozentige Schwefeltrioxid/Luft-Gemisch direkt bei der Sulfonierung eingesetzt werden. Da es sich dabei um einfache dem Chemiker vertraute Grundreaktionen handelt, brauchen sie hier nicht eingehender beschrieben zu werden. Es sollte nur darauf geachtet werden, dass eine Temperatur von etwa 80 °C bei der Sulfonierung und von etwa 120 °C nach der Sulfonierung und Neutralisation nicht überschritten wird. Dies kann nämlich unter ungünstigen Umständen (z. B. Erhitzen im Säuren) zur Abspaltung von Sulfat führen, wodurch die gewünschten vorteilhaften Eigenschaften wieder verloren gehen. Meist genügen Temperaturen von 30 bis 50 °C für die Sulfonierung. Die Oxalkylierung ist diesbezüglich nicht kritisch, so daß selbst Temperaturen von bis zu 130 oder gar 150 °C noch kein Problem darstellen.

Eine zusätzliche Variationsmöglichkeit zur Beeinflussung der Eigenschaften ist der Ersatz eines Teils der Oxethylgruppen durch Oxypropyl- und/oder Oxybutylgruppen. Dafür wird die Oxalkylierung nicht mit reinem Ethylenoxid sondern mit Gemischen dieser Verbindung mit Propylenoxid und/oder Butylenoxid durchgeführt oder das Ethylenoxid wird im Laufe der Reaktion durch die anderen genannten

Verbindungen ersetzt. Bei Propylenoxid und Butylenoxid bedeuten  $R'$  = Methyl bzw. Ethyl. Eine typische derartige Modifikation ist beispielsweise die zusätzliche Anlagerung von 2 Propylenoxideinheiten zu 4 Ethylenoxideinheiten. Die Reaktionsbedingungen bleiben dabei praktisch unverändert.

5

### Beispiel 1

1 mol (220,4 g) para-Nonylphenol wurde in 1 l Xylol gelöst und in einem Rührautoklaven unter Stickstoff als Schutzgas vorgelegt. Nach Erhitzen auf 120 °C wurden bei 0,5 MPa 4 mol (160 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 (ca. 5 Vol.-%  $SO_3$  und ca. 95 Vol.-% Stickstoff) in einem Glasreaktor unter heftigem Rühren umgesetzt, bis die Menge von 84 g (1,05 mol) Schwefeltrioxid aufgenommen war. Dann wurde das Gemisch langsam (so daß die Temperatur nicht über 110 °C stieg) durch Zusatz von wäßriger 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, also der Formel  $p-C_9H_{19}-C_6H_4-(O-C_2H_4)_4-OSO_3^- Na^+$ . In gleicher Weise ließ sich auch käufliches para-Dodecylphenol entsprechend umsetzen. Beide Emulgatoren ließen sich hervorragend bei der Emulsions- und Mikrosuspensionspolymerisation von Vinylacetat, von Vinylchlorid und von Styrol einsetzen.

### Beispiel 2

25 10 g Natrium-4-[ $\omega$ -sulfato-tetra(ethylenoxy)]-1-dodecylbenzol (siehe Beispiel 1) wurden mit 250 g Ethylenglykoldioleat, einem üblichen Textilgleitmittel, gemischt, und die Mischung wurde als Gleitmittel bei der Polyester-Kunstfaser-Produktion eingesetzt.

Die Vielseitigkeit unserer Emulgatoren zeigt sich außerdem bei ihrer Verwendung bei all den Verwendungen, bei denen bisher schon sulfonierte Benzolderivate eingesetzt wurden: in Haarwaschmittel und als Emulgiermittel zur einfacheren Herstellung kolloidaler Metallpulver-Dispersionen. Weitere derartige Einsatzgebiete sind z.B. die Verwendung in Bohrflüssigkeiten, z.B. bei

Tiefbohrungen für die Mineralölförderung, und als Zusatzstoff beim Betonbau. Dort kann damit das Wasser-Zement-Verhältnis erniedrigt werden, wodurch die Verarbeitbarkeit des Betons, aber auch seine Festigkeit verbessert werden. Zudem wirkt er dort, wie die meisten anderen Emulgatoren auf der Basis von sulfonierten Benzolderivaten, als Luftporenbildner. Bei all diesen verschiedenen Einsatzgebieten liegt  
5 die Konzentration des Emulgators im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-%. Vielfach werden Mengen von 1 oder 2 bis 5 oder 6 Gew.-% eingesetzt. Die beste Menge wird durch einige wenige einfache und dem Fachmann vertraute Optimierungsversuche ermittelt.

Aromatische Verbindungen lassen sich problemlos mit Schwefeltrioxid sulfonieren. Das bisher übliche Sulfonierungsmittel Schwefelsäure, das als konzentrierte oder gar rauchende Schwefelsäure (Oleum) eingesetzt wurde, brachte stets einige gravierende Nachteile mit sich, die mit  $\text{SO}_3$  vermieden werden können.

5

Schwefelsäure wird zum einen aus Schwefeltrioxid und Wasser hergestellt, besitzt außerdem eine stark korrodierende Wirkung und ist daher in ihrer Handhabung auch mit Risiken für das Personal verbunden. Auch die Anlagen müssen entsprechend ausgelegt sein, beispielsweise durch Auskleidung der mit der Säure in Kontakt kommenden Oberflächen mit z.B. dem mechanisch nicht sehr belastbaren Blei.

10

Bei der hier in Betracht gezogenen Sulfonierungsreaktion bildet sich beim Einsatz von Schwefelsäure zudem Wasser, das die Konzentration schnell in einen Bereich absinken läßt, der die Reaktion zum Erliegen bringt. Andererseits zeigt sich, daß bei der Sulfonierung mit Schwefelsäure meist dunkel verfärbte Produkte entstehen, was auf Zersetzungsprodukte schließen läßt.

15

Schwefeltrioxid addiert sich dagegen ohne Abspaltung von Wasser an den Aromaten. Die Produkte sind meist nur leicht verfärbt, d.h. sie enthalten weniger Verunreinigungen (Zersetzungsprodukte).

20

Schwefeltrioxid wird durch Verbrennen elementaren Schwefels im sogenannten Kontaktverfahren hergestellt. Es fällt dabei im allgemeinen in verdünnter Form an, die direkt weiterverwendet werden kann.

25

Die Sulfonierung mit  $\text{SO}_3$  wird üblicherweise bei moderaten Temperaturen von bis zu etwa  $125\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt. Denn je höher die Temperatur ist, desto schneller läuft zwar die Reaktion ab, jedoch treten dann auch vermehrt Neben- oder gar Zersetzungsreaktionen auf. Bei der Reaktion wird der aromatische Ring im wesentlichen einmal substituiert. Als Beispiel sei hier die Herstellung von Benzolsulfonsäure aus Benzol genannt. Bei bereits substituierten Aromaten, z.B. Toluol, erhält man fast ausschließlich ortho- oder para-Toluolsulfonsäure, bei Einsatz von 4-Dodecylphenol ist das Produkt 2-Hydroxy-5-dodecylbenzolsulfonsäure. Vorteilhaft wird das Produkt als Ammonium- oder Alkalisalz weiterverwendet. Die Neutralisation wird vorzugsweise in einem Lösungsmittel wie Xylol durchgeführt, das mit dem dabei entstehenden Wasser ein abdestillierbares Azeotrop bilden kann.

30

## DOKUMENT V (Stand der Technik)

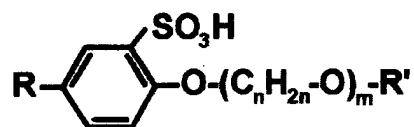
Zur Erhöhung der Frostbeständigkeit ist es bekannt, Betonmischungen Verbindungen wie z.B. Ligninsulfonsäuren bzw. Ligninsulfonate zuzusetzen. Dadurch können das Wasser-Zement-Verhältnis und die Menge an feinen Zuschlagstoffen herabgesetzt, die Verarbeitbarkeit durch die Verflüssigungswirkung verbessert und die Betonqualität erhöht werden. Die Emulgatorwirkung der Verbindungen ruft die Ausbildung sogenannter Luftporen hervor, durch die die Kapillarwirkung der üblichen unvermeidlichen Betonporen stark eingeschränkt oder unterbunden wird. Dadurch kann sich der Beton nicht mit Wasser vollsaugen, und bei Absinken der Temperaturen bis zur Frosttemperatur oder darunter wird die Sprengwirkung von gefrierendem Wasser in wassergefüllten Betonporen fast völlig oder gänzlich verhindert.

10

Unsere im folgenden beschriebenen Sulfonsäure-Derivate eignen sich ebenfalls in hervorragender Weise für dieselben Zwecke. Sie werden im allgemeinen sogar in geringeren Mengen benötigt als die oben genannten bekannten Produkte, oder bei gleichen Mengen ist ihre Wirksamkeit deutlich erhöht. Darüber hinaus haben sich unsere Produkte auch als Gleitmittel in der Textil-, Faden- und Garnindustrie hervorragend geeignet erwiesen.

15

Unsere Produkte lassen sich durch die folgende Strukturformel beschreiben:



20 Hierbei bedeuten  $\text{R} = \text{C}_{18}$ - bis  $\text{C}_{24}$ -Alkyl, insbesondere Stearyl ( $\text{C}_{18}$ ) und Behenyl ( $\text{C}_{22}$ ),  $n = 2, 3$  oder  $4$ ,  $m = 2 - 10$ , insbesondere  $2 - 4$ ,  $\text{R}' = -\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$  oder meist  $-\text{H}$ . Die Verbindungen liegen entweder als freie Säuren (wie in der Formel dargestellt) oder als Alkalisalze (wie aus der Sulfonierung gemäß den Dokumenten II oder IV und anschließender Oxalkylierung gemäß Dokument I erhalten) vor.

25 Die farblosen oder leicht gelblichen Produkt werden der Betonmischung in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-% zugesetzt. In typischen Mischungen für später der Feuchtigkeit direkt ausgesetzten Bauwerke werden üblicherweise 2 bis 5 Gew.-% eingesetzt. Bei weniger stark durch Wasser belasteten Anwendungen

genügen meist 1 bis 2 Gew.-%. Weitere Angaben zur Herstellung der Betonmischungen sind nicht notwendig, da ansonsten übliche Rezepturen verwendet werden können. Das Wasser wird entsprechend der Verarbeitungsbedingungen und der dazu benötigten Fließfähigkeit zugesetzt.

- 5 Im Textilbereich und bei der Faden- und Garnherstellung lassen sich übliche Gleitmittel durch unsere Produkte deutlich in ihrer Wirksamkeit bezüglich der Gleitwirkung (einschließlich einer Verminderung des Abriebs der meist metallischen Werkzeuge), der antistatischen Wirkung und der Wickeleigenschaften verbessern. Dies gilt insbesondere auch bei erhöhten Beanspruchungen durch hohe Fadengeschwindigkeiten. Dazu werden unsere Sulfonate den handelsüblichen Gleitmitteln in Mengen
- 10 von 1 bis 10 Gew.-% zugesetzt, meist genügen 2 bis 5 Gew.-%.