

3440 - 30/5.01 - 32

Miscellaneous Rubricated Patents

ADDITIONS

, den 8. Febr. 1940.

An die Patentstelle !

Betr.: R 254.

Zu dem Prüfungsbescheid des Patentamtes vom 17.10.39 ist folgendes zu bemerken:

1.) A.P. 2019184

Da in der amerikanischen Patentschrift zur Entfernung von Schwefelbestandteilen aus Benzin mittels Bleicherde der Temperaturbereich von 287 - 454°C angegeben ist, dürfte das Verfahren in der allgemeinen Form nicht zu halten sein. Dagegen ist es m.E. möglich, das Verfahren auf Olefine oder olefinische Benzine zu beschränken, auf die das Verfahren sowieso nur anwendbar ist.

2.) D.R.P. 475227.

Das in der genannten Patentschrift beschriebene Verfahren behandelt etwas grundsätzlich anderes als es in unserem Patent geschützt werden soll, da es die Absorption von Benzindämpfen an Aktivkohle beschreibt, die stufenweise in einzelnen Adsorbern mit abfallenden Temperaturen vorgenommen wird, um das Benzin auf diesem Wege in einzelne Fraktionen aufteilen zu können.

3.) Erhöhung der Behandlungstemperatur.

Im allgemeinen tritt mit Steigerung der Temperatur eine Erhöhung der Polymerisation ein, wenn polymerisierbare Stoffe vorhanden sind. Es war daher nicht ohne weiteres vorauszusehen, daß in unserem Falle die Polymerisatmenge mit steigender Temperatur abnimmt. In der beifolgenden Tabelle sind einige Versuchsergebnisse, aus denen dieser Abfall der Polymerisatmenge klar hervorgeht, angefügt.

Durchsatz von TVP-Spaltbenzin durch Granosil.

<u>Temperatur:</u>	<u>Raffinat:</u>	<u>Polymerisat:</u>
140°	87,0	13,0
200°	94,0	6,0
250°	97,0	3,0
350°	98,0	2,0

Bei dieser Gelegenheit möchte ich besonders darauf hinweisen, daß dem Reichspatentamt gegenüber betont werden muss, daß das Verfahren keine Raffination im üblichen Sinne darstellt, bei der lediglich wenige Bestandteile herausgenommen werden unter Polymerisation, während der Rest unverändert bleibt, sondern daß es ein katalytisches Verfahren ist, dessen Hauptmerkmal eine grundlegende chemische Veränderung sämtlicher olefinischer Anteile ist.

4. Extraktion gebrauchter Bleicherden. (A.P. 2 127 654)

Bezieht man sich auf das oben unter 3 Gesagte, so erscheint es klar, daß auch die Wiederverwendung der bei höherer Temperatur zu einem katalytischen Verfahren ^{verwendeten Bleicherden} zur üblichen Raffination bei niedriger Temperatur nicht vorausgesehen werden konnte, ~~sedas~~ ^{da} es sich hierbei um etwas grundsätzlich anderes handelt als die Wiederbelebung von Bleicherden, die lediglich zur Raffination im alten Sinne benutzt worden sind. Im übrigen ist das A.P. 2 127 654 etwas seltsam, da bei diesem Verfahren überhaupt kein Erdeverbrauch festgestellt wird, sondern die Regenerierung beliebig oft vorgenommen werden soll, was aber sämtlichen Erfahrungen bisher widerspricht.

5.) Im letzten Abschnitt des Prüfungsbescheides wird noch gesagt: „da die Anwendung so hoher Temperaturen zwangsläufig eine Nachbehandlung notwendig macht und einemöglichst weitgehende Ausnutzung der Bleicherde unter anderem auch aus wirtschaftlichen Gründen geboten erscheint.“

➔ Dazu ist folgendes zu sagen: Mit der Verwendung der hohen Temperaturen ist keineswegs „zwangsläufig eine Nachraffination bei niedriger Temperatur verbunden, da z.B. die Verfärbung der Benzine erst auftritt, nachdem die Erde eine gewisse Zeit benutzt worden ist. Weiterhin kann es u.a. wirtschaftlich sein,

Ruhrbenzin Aktiengesellschaft
Oberhausen-Hollen

die Erde schon nach ganz kurzem Gebrauch aus dem Turm heraus-
zuholen und durch neue zu ersetzen, da die Oktanzahlsteigerung
wesentlich mehr einbringt, als die Kosten für neue Bleicherde
verteuernd auf den endgültigen Benzinpreis einwirken.

Vllm

Dr. H. Dr. Gottschall

den 9. Juni 1939.

Wa.

An die Patentabteilung!

Betr.: Aufteilung von R 452.

Verfahren zur Erhöhung der Klopf Eigenschaften von
Benzin - Kohlenwasserstoffen.

Auf Grund der Arbeiten im November und Dezember 1938 wurde erkannt, dass die normale Raff. Temperatur von ca. 140° zur Oktanzahl-Steigerung nicht ausreichte und dass man erst bei 180 - 200° einigermaßen befriedigende Werte bekam. Arbeiten über den weiteren Temperatur-Einfluss wurden ins Auge gefasst. (30. 11. 38).

Bis zu diesem Zeitpunkt waren höhere Temperaturen betrieblich nicht ins Auge gefasst worden, da man einerseits aus patentrechtlichen Gründen nicht allzu hoch mit der Temperatur gehen wollte (250° im ersten Patent genannt), da bei 400° bereits die Patente der UOPC über Reformierung von Benzin mit säurebehandelten Bleicherden beginnen und weil man hoffte, Temp. vom 180 - 200° in der Raff. im bisherigen Zustand erreichen zu können.

Bei diesem Stand der Arbeiten kam Anfang Januar 1939 von Herr Professor Martin ein Schreiben, an dem er ebenfalls auf höhere Temp. zur Erzielung besserer Effekte hinvies.

Laborversuche über den gesamten Temperatureinfluss waren bis dahin noch nicht unternommen worden, da andere Versuchsreihen liefen, die nicht unterbrochen werden sollten. Mitte Januar waren diese Arbeiten beendet und es wurden die Temp-Versuche angeschlossen, die zu den bekannten Ergebnissen führten.

Rubelberg'sche Aktiengesellschaft
Oberhausen-Köln

Nach eingehender Prüfung der Sachlage sind wir
übereingekommen, die Beteiligung, soweit sie uns be-
trifft, so zu regeln, dass auf

Dr. Velde 70 %

Dr. Gottschall 30 % fallen.

Ddr. H. Dir. Dr. Hagemann.

8. September 1941

An die Patentabteilung!

Betr.: Bleicherdenbehandlung harzfreier Benzine, R 458

Auf Grund unserer ersten Besprechung über das vorliegende Patent haben wir inzwischen einige Versuche über Beispiele zu dem vorliegenden Verfahren durchgeführt. Wie ich bereits mündlich zum Ausdruck brachte, ist bei den Versuchen kein besonderer Effekt aufgetreten. Die Versuche wurden folgendermaßen durchgeführt:

Ein Dubbspaltbenzin wurde mit 78 %iger Schwefelsäure unter möglichst milden Bedingungen raffiniert bis ein wasserhelles Benzin resultierte. Dabei ergab sich ein Raffinations- und Polymerisationsverlust in der Größenordnung von etwa 5 bis 6 %. Das praktisch wasserhelle Benzin wurde bei 150° in üblicher Weise über Bleicherde geleitet. Dabei trat eine geringe Oktanzahlsteigerung auf von 40 OZ auf 50, die auch ohne die Schwefelsäurebehandlung gefunden wird. Jedenfalls wird bei weitem nicht die Oktanzahlsteigerung erreicht, die bei nicht vorbehandeltem Benzin bei 300° eintritt, bei der die Oktanzahlsteigerung für das vorliegende Benzin etwa 25 Punkte beträgt. Ich würde vorschlagen die Anmeldung zurückzuziehen.

Went
Specht

8. September 1941

An die Patentabteilung!

Betr.: Bleicherdenbehandlung von Spaltbenzin, R 501

Infolge der bereits telefonisch geschilderten Verhältnisse (Leutemangel, Umbau des Laboratoriums) ist es mir nicht möglich ein neues Versuchsprogramm so aufzustellen, daß Vergleichsversuche im Laboratorium durchgeführt werden können. Die früheren Unterlagen zu den Patenten stammen aus den Ergebnissen der TVP-Anlage bzw. Dubbsanlage. Um die entsprechenden Verhältnisse auf das Laboratorium zu übertragen, wären sowieso sehr umfangreiche Untersuchungen notwendig. Es wird daher im folgenden ein Versuchsprogramm aufgestellt, daß in den beiden Großanlagen durchzuführen wäre.

a) Erfindungsgemäße Spaltung

Röhrenspaltung bei etwa 500° , 10 atü,

Verweilzeit in der Reaktionszone ca. 1/2 Minute,

Rücklaufverhältnis 1:4,

Nachbehandlung des rohen Spaltbensins über Bleicherde bei Normaldruck und 300° .

b) Spaltung unter verschärften Bedingungen

Spaltung in der Reaktionskammer mit Gasumlauf,

Temperaturen in der Reaktionskammer ca. 540° , 8 atü,

Verweilzeit 5 Minuten,

Temperaturen des Rohproduktes vor der Reaktionskammer etwa 510° ,

Umlaufgastemperaturen vor der Reaktionskammer ca. $630 - 640^{\circ}$,

Rücklaufverhältnis ca. 1:3 bis 1:4,

Nachbehandlung des rohen Spaltbensins über Bleicherde bei Normaldruck und 300° .

*Kern
Spalt*

4. November 1940

V/WK

An die Patentstelle!

Betr.: Stellungnahme zu R 513 bis R 515

R 513

Der Prüfer weist in seiner Mitteilung vom 13.9. daraufhin, daß

1. aus der Patentliteratur bekannt ist, daß Paraffin in der gleichen Weise oxydiert werden kann wie Montanwachs und daß es

2. aus der Literatur bekannt ist, Montanwachs mit Bichromat-Schwefelsäure zu oxydieren.

Er glaubt daraus ableiten zu können, daß man auch die Oxydation von Paraffinen mit Bichromat-Schwefelsäure als bekannt voraussetzen muß.

Dazu ist folgendes zu sagen:

In den angezogenen Patentschriften 498598 und 554773 wird die Oxydation von Montanwachs, Rizinusöl, Leinöl und Paraffin vorwiegend mit Luft beschrieben, während in den Patentschriften 553038 und 565310 die Bleichung von Rohmontanwachs mit Chromsäure-Schwefelsäure geschützt ist.

Bei der Behandlung von rohem Montanwachs mit Bichromat-Schwefelsäure werden vorwiegend die im Montanwachs enthaltenen Ester verseift und die Alkohole oxydiert. Vergleiche z.B. Aschenbrenner "Synthetische Wachs der I.G." Fette und Seifen 1939 Seite 27. Dort heißt es im ersten Abschnitt links von Zeile 7 ab:

" Für die Herstellung der I.G. Wachs wird das Rohwachs zunächst durch Behandlung mit Lösungsmitteln entharzt. Das entharzte Produkt wird mit Chromsäure und Schwefelsäure gebleicht. Bei diesem Bleichprozeß werden die Verunreinigungen z.T. verbrannt, z.T. in farblose Verbindungen übergeführt, während die ursprünglich im Rohwachs vorhandenen Wachsester teilweise aufgespalten

werden und die Wachsalkohole z. T. zu Wesssäuren oxydiert werden." In dem vom Trüfer angezogenen Patent 553038 wird in Beispiel 1 angegeben: "rohes Montanwachs Säurezahl 36, Verseifungszahl 101, Esterzahl 65. In dem mit Chromschwefelsäure gebleichten Material ist die Neutralisationszahl 132, die Verseifungszahl 165." Man sieht also, daß fast ausschließlich die ursprünglich vorhandenen Ester verseift und die Alkohole oxydiert worden sind. Zu einem ganz ähnlichen Ergebnis sind wir bei Chromschwefelsäurebehandlung von Montanwachs der Riebeck-Montan-Werke gelangt. Das Ausgangsmaterial hatte vor der Behandlung eine Säurezahl von 30 und eine Verseifungszahl von 67 und war durch Chromschwefelsäure auf eine Neutralisationszahl von 95 und eine Verseifungszahl von 115 gebracht worden. Auch hier ist fast ausschließlich eine Verseifung der vorhandenen Ester und eine Oxydation der Alkohole zu verzeichnen.

Daß sich Paraffin und auch Montanwachs mit Luft oxydieren lassen wird keineswegs bestritten. Es ist aber aus der Tatsache, daß die Ester des Montanwachses verseift und die Alkohole oxydiert werden, keineswegs zu schließen, daß die rein paraffinischen Kohlenwasserstoffe unseres Hartwachses ebenfalls von Bichromat-Schwefelsäure ^{mit} und Bildung von Säuren oxydiert werden.

Diese Oxydation mit Bichromat-Schwefelsäure unserer fast ausschließlich Kohlenwasserstoffe enthaltenen Primärprodukte ist umso bemerkenswerter, als sie zu sehr hochmolekularen Säuren führt, da, wie aus den Versuchsergebnissen hervorgeht, das Kohlenwasserstoffmolekül nur sehr wenig angegriffen wird. Das ist zu erkennen an der außerordentlich großen Härte unserer Produkte; z. B. sind die Penetrometerzahlen der oxydierten Produkte praktisch genau so hoch, wie die der Ausgangsmaterialien. Demgegenüber tritt bei der Oxydation mit Luft und anderen Oxydationsmitteln eine starke Spaltung des Moleküls ein; dazu kann auf Wittka "Gewinnung der höheren Fettsäuren durch Oxydation der Kohlenwasserstoffe" (1940) Seite 30 verwiesen werden: "der zur Fettsäureherstellung benutzte Gatsch hat ein mittleres Molekulargewicht von 284 entsprechend etwa 20,5 C-Atomen; er ergibt bei der Oxydation (mit Luft) Fettsäuren mit einem mittleren Molekulargewicht von 214 entsprechend der Formel $C_{13}H_{26}O_2$." Nach An-

gaben von W. Schrauth (Chemiker Zeitung 63 1939 Seite 274 und 303) erhält man aus dem oben genannten Gatsch ein Säuregemisch mit nur 5,8 % oberhalb C_{18} , 6,4 % C_{18} , 7,5 % C_{17} usw. bis zu Säuren im Molbereich $C_8 - C_9$.

Als weiterer Vorteil der Chromschwefelsäure gegenüber der Verwendung von Luft, Salpetersäure und anderen Oxydationsmitteln, wäre noch anzuführen, daß die mit Chromsäure erhaltenen Oxydationsprodukte ohne weitere Nachbehandlung insbesondere ohne Verseifung usw. direkt brauchbar sind, während bei den anderen Oxydationen durch die Bildung von Nebenprodukten, wie Aldehyden, Ketonen, Oxysäure usw. umfangreiche Nachbehandlungen erforderlich sind.

Ob es notwendig ist, den Patentanspruch 3 aus der Anmeldung herauszuziehen, kann ich nicht beurteilen. Es wäre jedenfalls zweckmäßig, wenn er vorläufig noch gehalten werden könnte.

R 514

Bei R 514 wird zunächst auf Unheillichkeit ^{um} verwiesen, durch Aufstellen des Patentanspruchs 3, der die Verwendung von Fettsäuren enthält, neben den Patentansprüchen 1 und 2. Dafür gilt das bereits unter R 513 gegenüber dem gleichen Einwand gesagte.

Gegenüber den Ansprüchen 1 und 2 wird eingewendet, daß

1. die Chlorierung von Paraffin-Kohlenwasserstoffen bekannt ist und infolgedessen auch als Vorstufe nicht geschützt werden kann, daß
2. die Oxydation chlorierter Kohlenwasserstoffe bekannt ist und demnach die Herstellung der Olefine und Oxydation der Olefine ein erheblicher Umweg ist, der patentbegründende Merkmale nicht erkennen läßt und daß
3. aus der Literatur (RRP 566449) bekannt ist, daß die Oxydation von Kohlenwasserstoffgemischen durch ungesättigte Kohlenwasserstoffe verhindert wird. Dazu ist folgendes zu sagen:

1. Es wird nicht bestritten, daß die Chlorierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe bekannt ist. Ob die Herstellung der Ole-

- fine über die Chloride und deren Oxydation mit Chromschwefelsäure als kombiniertes Verfahren noch schützbar ist, ist meines Erachtens eine mehr patentrechtliche Frage und hat mit dem Gegenstand der Anmeldung nicht direkt etwas zu tun.
2. Die Oxydation chlorierter Kohlenwasserstoffe ist nur scheinbar eine Erleichterung, da man
- a) keine chlorfreien Produkte erhält und
 - b) durch die dabei zwangsläufig auftretende wässrige Salzsäure mit erheblichen Erschwerungen in der Werkstofffrage zu rechnen hat. Außerdem ist es aus der Literatur bekannt und durch eigene Versuche bestätigt, daß die Anwesenheit von Chlorverbindungen, insbesondere höheren Chlorkohlenwasserstoffen in Endprodukten, deren Verwendbarkeit stark beeinträchtigt. Vor allem leidet die Emulgierfähigkeit von Produkten, in denen Chlorkohlenwasserstoffe enthalten sind. In dem angezogenen Patent 346697 enthält das Reaktionsprodukt noch einige Procente Chlor, während die Reaktionsprodukte bei vorheriger Entfernung des Chlors nur noch wenige Zehntel % Chlor enthalten.

Darüber hinaus bietet die Oxydation der Olefine den Vorteil, daß man zu sehr hochprozentigen Fettsäuren in guter Ausbeute kommen kann, die man bei der Oxydation der unveränderten Paraffin-Kohlenwasserstoffe nicht in demselben Maße erhält. Z.B. erhält man aus dem gleichen Ausgangsmaterial auf dem Weg über die Olefine in 85 bis 90 %iger Ausbeute, ein Produkt mit einem Fettsäuregehalt von etwa 70 bis ⁸⁰ 80 %, während man bei der Oxydation der Paraffine nur mit 70 bis 75 % Ausbeute ein Fettsäuregemisch mit etwa 30 bis 35 % Fettsäure enthält.

3. Aus diesen Ergebnissen läßt sich schon erkennen, daß die ungesättigten Kohlenwasserstoffe nicht etwa, wie der Prüfer angibt, die Oxydation behindern, sondern darüber hinaus im Gegenteil die Oxydation sehr stark begünstigen, da durch die olefinische Doppelbindung ein Angriffspunkt für den Sauerstoff im Molekül vorhanden ist. In dem vom Prüfer angezogenen Patent wird angegeben, daß durch das Reinigungsverfahren gewisse die Oxydation der Kohlenwasserstoffe durch Luft hindernde ungesättigte Kohlenwasserstoffe entfernt werden sollen.

Wahrscheinlich sind hierbei irgend welche verharzende Substanzen oder asphaltartige Stoffe gemeint. Auch aus der Literatur geht zweifelsfrei hervor, daß ungesättigte Kohlenwasserstoffe leichter oxydierbar sind als die normalen Paraffine. Z.B. ist in "Chemie und Technologie der Fette und Fettprodukte" von Hefter und Schönfeld im zweiten Band in dem Artikel von Grün "Fettsäure und Fettalkohole aus Kohlenwasserstoffen" auf Seite 653 unter I. Oxydation ungesättigter Kohlenwasserstoffe angegeben:

"Vom Standpunkt des präparativen Chemikers sind die Olefine viel geeignetere Ausgangsprodukte zur Darstellung von Oxydationsprodukten der Paraffine, als diese selbst. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe sind ja konstitutionell Oxydationsprodukte der gesättigten." In dem Artikel "Rückschau auf den Entwicklungsgang der Oxydation von Kohlenwasserstoffen zu Fettsäuren, Fettalkoholen und Wachsestern" von Walter Meyer (Seifensiederzeitung 1938) ist auf Seite 238 unter "1. Oxydation ungesättigter Kohlenwasserstoffe" angegeben: "Rein chemisch betrachtet erscheinen die Olefine viel geeigneter als Ausgangsprodukt zur Kohlenwasserstoffoxydation, als die Paraffine." Damit sollte auch dieser Einspruch des Prüfers erledigt sein.

Ich möchte hierbei auf ein englisches Patent hinweisen, das ich heute gefunden haben, in dem die Herstellung von Oxydationsprodukten von Paraffinen durch Oxydation ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Chrom-Schwefelsäure geschützt ist. Dabei werden die Olefine hergestellt durch Chlorierung und Abspaltung des Chlors mittels alkoholischer Kalilauge. Das entsprechende Patent EP 452660 ist von mir bestellt und wird nach Eingang im weiteren Verlauf der Arbeiten mitverwertet. Evt. wäre später eine Abgrenzung unseres Verfahrens gegen dieses Patent erforderlich, in dem die Oxydation mit einer Auflösung mit Natrium-Dichromat in konzentrierter Schwefelsäure bei 60° durchgeführt wird.

In den Ausführungsbeispielen müssen, wie heute schon telefonisch mit Herrn Dr. Hampel besprochen, einige analytische Feh-

ler korrigiert werden. Im Beispiel 1 hat das erhaltene Produkt eine NZ von 94,6 und eine VZ von ¹⁰⁰97 und nicht 163,5 wie wir ursprünglich angegeben haben. Im Beispiel 2 ist die NZ des Endproduktes 91,6 und die VZ ⁹⁵93 und nicht 110.

R 515

Der Prüfer wendet gegenüber R 515 ein, daß man bereits Mischungen von freien Fettsäuren zur Emulgierung von Wachs verwendet hat und daß es daher naheliegend wäre, Paraffin teilweise zu oxydieren und diese Fettsäure dann zur Erleichterung der Paraffine zu emulgieren. Dazu ist folgendes zu sagen:

Bei den bisher genannten Paraffinemulsionen ist zur Erzielung guter Bohnermasseneigenschaften außer der Verwendung von Emulgatoren der Zusatz einer Wachskomponente erforderlich, die meist eine hochmolekulare Fettsäure oder einen entsprechend hochmolekularen Säureester darstellt. Der Typ derartiger Zusatzstoffe sind die I.G. Wachse L, EG und O, ganz allgemein Montanwachs; speziell für die Emulgierung hochschmelzender Syntheseparaffine (Schmelzpunkt 90° und darüber) ist ein erheblicher Zusatz wachsartiger Stoffe erforderlich. Gegenüber diesem bekannten Stand der Technik ist es eine wesentliche Erleichterung, bei der Herstellung von Paraffinemulsionen, wenn man nur anoxydierte Paraffine der Benzinsynthese als Emulgator und gleichzeitig als Wachskomponente bei der Emulsion verwenden kann.

Sollte der Prüfer die Anmeldung in dieser allgemeinen Form nicht durchgehen lassen, vor allem deshalb, weil das Oxydationsmittel nicht eindeutig festgelegt ist, so wäre zu erwägen, ob man sich nicht auf solche Oxydationsprodukte beschränken sollte, die mit Hilfe von Natriumbichromat-Schwefelsäure aus den Paraffinen, bzw. den Olefinen hergestellt sind, denn für diese Oxydationsprodukte läßt sich zweifelsfrei ein Vorteil gegenüber sonstigen Fettsäuren erkennen, da man bei Verwendung von Bichromat-Schwefelsäure, wie schon bei R 513 ausgeführt, sehr hochmolekulare Oxydationsprodukte erhält, deren Wachscharakter ohne weiteres feststeht.

Eine evl. neue Anmeldung könnte die Verwendung von durch Oxydation von Paraffin mittels Dichromat-Schwefelsäure hergestellten Fettsäuren als Emulgator und gleichzeitig Fachkomponente für wässrige Emulsionen von Paraffin speziell Hartwachs schützen.

In den Ausführungsbeispielen sind, wie in R 514 einige analytische Fehler zu korrigieren. Im Beispiel 3 hat das Fettsäuregemisch eine NZ von 95 und eine VZ von ¹⁰⁰96 und im Beispiel 4 haben die Fettsäuren eine NZ von 91,6 und eine VZ von ⁸⁵93.

Klein

22. Januar 1941

BL. II Go/Wk

An die Patentstelle!

Betr.: R 513

- 1) "gegebenenfalls" kann gestrichen werden, da mindestens zweimalige Oxydation immer erforderlich ist.
- 2) Da im Patentanspruch steht, daß die Paraffine in geschmolzenem Zustande oxydiert werden sollen, ist nicht recht ersichtlich, was der Prüfer noch will.
- 3) In die neuen Unterlagen müßten die in unserem Bescheid vom 13.11. angegebenen Argumente (vgl. S. 2 Abschnitt 3 und 4 und S. 3 Abschnitt 1) unter Umständen in erweiterter Form aufgenommen werden. Es könnten auch die Sachen teilweise im Patentanspruch erwähnt werden.

Vor allem muß Absatz 3 und 4 S. 1 geändert werden.

W. W.

8. September 1941

An die Patentabteilung!

Betr.: Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Fettsäuren
R 513

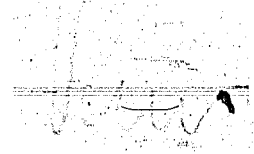
- 1) Mit der vom Prüfer im ersten Abschnitt verlangten Änderungen des Patentanspruchs bin ich einverstanden.
- 2) Der Prüfer verlangt Angaben über die Dichromatschwefelsäurelösungen und zwar sollen diese näheren Angaben in der Beschreibung und im Patentanspruch enthalten sein. Dazu ist folgendes zu sagen.

Die von uns angewendeten Schwefelsäurekonzentrationen und Alkalibichromatmengen stimmen bei einmaliger Oxydation mit den Angaben des DRP 553038 über die Bleichung von Montanwachs überein. Im Gegensatz zu 553038 nahmen wir nur Schwefelsäure, während dort von Mineralsäure geredet wird. Es erscheint also tatsächlich notwendig, in die Beschreibung die Oxydation des Montanwachses mit aufzunehmen und dann aber auch die Abgrenzung gegenüber der Montanwachsbleichung, entsprechend unserer Eingabe vom 13.11.40, Seite 2 zweiter Abschnitt vorzunehmen. Man könnte vielleicht folgendes schreiben:

Auf Seite in der Beschreibung vom 26.3.41 steht im dritten Abschnitt "durch Chromsalzlösungen mit guter Ausbeute in wertvolle Fettsäuregemische überführen kann." Der neue Text müßte folgendermaßen lauten: "Es ist bereits vorgeschlagen worden rohes oder gebleichtes Montanwachs mit mineral säurehaltigen Alkalibichromatlösungen zu oxydieren, wobei die Mineralsäure etwa 30 - 70 %ig ist und die Bichromatmenge so groß ist, daß mindestens 25 Teile Sauerstoff mit 100 Teilen des zu bleichenden Montanwachses in Reaktion treten. Die Temperatur bei dieser Reaktion soll 100 - 125° betragen. Bei dieser Oxydation werden vorwiegend die im Montanwachs vorhandenen Ester verseift und die Alkohole oxydiert. Es war daher

Reubenzin Aktiengesellschaft
Chemisches Aktien

erwähnung der Jodzahl bei 513 bedeutet, daß Hartparaffine vollkommen olefinfrei sind und also praktisch keine Jodzahl haben. Rückwirkend läßt sich dann vielleicht ableiten, daß die in 513 erwähnten Produkte aus der Synthese stammen deren Synthesegas ein Kohlenoxydwasserstoffverhältnis 1:2 hatte, sodaß man eine derartige Abgrenzung in den Patentanspruch aufnehmen könnte.



2. Dezember 1941

BL II V/Wk

An die Patentabteilung!

Betr.: Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Fettsäuren
R 513

Grundsätzlich bin ich mit dem vom Prüfer vorgeschlagenen neuen Patentanspruch einverstanden. Es ist nur noch auf eine hinzuweisen.

Die Abgrenzung gegen R 541 muß noch etwas exakter vorgenommen werden. Wir haben bei der letzten Angabe zu R 541 angegeben, daß es sich dort um olefinhaltige Paraffinkohlenwasserstoffe handelt, während bei R 513 praktisch olefinfreie Paraffinkohlenwasserstoffe Verwendung finden. Es ist meines Erachtens zweckmäßig diese besondere Kennzeichnung auch bei R 513 in den Einspruch aufzunehmen und etwa wie folgt zu formulieren:

"Verfahren zur Herstellung hochmolekularer Fettsäuren durch Oxydation entsprechender praktisch vollständig gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffe."

Auch in der Beschreibung wäre vielleicht auf diesen Unterschied etwas exakter hinzuweisen. Z.B. könnte man am Anfang schreiben: Es ist bereits bekannt hochmolekulare Fettsäuren durch Oxydation von gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen zu erzeugen. Die Sauerstoffanlagerung an diese Paraffine erfolgt hierbei mit Hilfe von Luft, Sauerstoff usw.

In der Begründung für diese etwas exaktere Formulierung wäre der Prüfer darauf hinzuweisen, daß der Ausdruck Paraffin in der Technik etwas anderes bedeutet als man es gemeinhin von der organischen Chemie her kennt. Z.B. bezeichnet man in der Synthese alle oberhalb 320° siedenden Primärprodukte als Paraffin schlechthin ohne Rücksicht darauf, daß diese Produkte je nach der Synthesedurchführung mehr oder weniger olefinischer Kohlenwasserstoffe enthalten.

Rubibenzin Aktiengesellschaft
Oberhausen-Höfen

Die in den beiden letzten Absätzen der Verfügung gewünschten
Änderungen können durchgeführt werden.

W. W.

Pat.-Abt. Ham/Am
B 513

Betr.: Anmeldung R 107 858 IVa/12 o

Verfahren zur Herstellung hochmolekularer Fettsäuren
durch Oxydation von Paraffinkohlenwasserstoffen

Es ist bereits bekannt, hochmolekulare Fettsäuren durch Oxydation von gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen zu erzeugen. Derartige Sauerstoffanlagerungen werden beispielsweise mit Hilfe von Luft, Sauerstoff, Ozon, Stickoxyden oder anderen sauerstoffabgebenden Verbindungen ausgeführt. Auch durch elektrolytische Sauerstoffeinwirkung können Paraffinkohlenwasserstoffe in die entsprechenden Fettsäuren übergeführt werden.

Zur Herstellung dieser Fettsäuren finden vornehmlich Braunkohlenparaffine oder Erdölparaffine Verwendung, die weitgehend aus stark verzweigten, niedrig schmelzenden und praktisch gesättigten Kohlenwasserstoffen bestehen. Hierbei sind im Ausgangsmaterial neben Kohlenwasserstoffen meist noch geringe Mengen von sauerstoffhaltigen Verbindungen und Estern enthalten, welche die Sauerstoffanlagerung wesentlich erleichtern. Bei der technischen Ausführung der Paraffinoxidation arbeitet man in den meisten Fällen mit Sauerstoff oder Luft, gegebenenfalls unter Mitverwendung geeigneter Katalysatoren, wie z.B. Metalloxyden oder -Salzen.

Es wurde nun gefunden, dass man hochmolekulare synthetische Paraffine, d.h. hochschmelzende gesättigte Kohlenwasserstoffe, die auf dem Wege der Kohlenoxydhydrierung gewonnen wurden, durch Chromsäurelösungen mit guter Ausbeute in wertvolle Fettsäure-Gemische überführen kann, wenn man die Behandlung mindestens viermal wiederholt. Hierbei arbeitet man in flüssiger Phase bei Temperaturen, die etwas oberhalb des infrage kommenden Paraffin-Schmelzpunktes liegen.

Es ist bereits vorgeschlagen worden, rohen oder gebleichtes Montanwachs mit mineralisäurehaltigen Alkalibichromatlösungen zu oxydieren, wobei die vorhandene Mineralsäure etwa 30 - 70 %ig und die Bichromatmenge so gross ist, dass min-

Krat

destens 25 Teile Sauerstoff mit 100 Teilen des zu bleichenden Montanwachses in Reaktion treten. Die Temperatur während der Reaktion soll sich auf 100 - 125° belaufen. Bei dieser Oxydation werden vorwiegend die im Montanwachs vorhandenen Ester verseift und die Alkohole oxydiert. [Es war sehr überraschend, dass das erfindungsgemäss zu verwendende praktisch gesättigte Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterial von gleich oder ähnlichen zusammengesetzten Dichromatschwefelsäure-Lösungen in glatter Weise oxydiert wird. Wiederholt man die Behandlung mit Alkalibichromatschwefelsäure mehrfach, wobei ähnlich wie beim Montanwachs in flüssiger Phase bei Temperaturen gearbeitet wird, die oberhalb des Schmelzpunktes der infrage kommenden Paraffine liegen, so erhält man Fettsäuregemische, die den Oxydationsprodukten des Montanwachses weitgehend ähnlich sind und sich gut auf Wachs-emulsionen verarbeiten lassen. Die Zeitdauer der Reaktion richtet sich nach der verwendeten Reaktionstemperatur, die auch den Verbrauch an Alkalibichromat bestimmt. Im allgemeinen kann man bei Temperaturen von ungefähr 115 - 130° mit Reaktionszeiten von 3 - 5 Stunden rechnen.]

Besonders gut geeignet sind synthetische Kohlenoxydhydrirungs-Hartparaffine, die bei 95° und darüber schmelzen. Auch Tafelparaffine der Kohlenoxyd-Hydrirung mit einem Schmelzpunkt von annähernd 52-60° lassen sich in befriedigender Weise auf ähnlich geartete Fettsäuren verarbeiten.

[Zur Überführung in Fettsäuren werden die Paraffine geschmolzen und bei einer über dem Schmelzpunkt liegenden Temperatur mit einer schwefelsauren Lösung von Alkalibichromaten zusammengebracht. Hierbei ist zur Erzielung einer ausreichenden Oxydation eine mehrmalige Behandlung notwendig. Die verwendeten ~~Chromsalze~~ Chromsalze enthalten das Chrom in 6-wertiger Form, das beim Oxydationsvorgang in die dreiwertige Form übergeht. Die entstehende Chromsulfat-~~Chromsulfat~~-Lösung wird in an sich bekannter Weise, z.B. auf elektrolytischem Wege, in ~~Chromsulfat~~ Chromsulfat zurückverwandelt.

Anhand der nachfolgenden Ausführungsbeispiele möge das Verfahren näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiel 1:

Es wurden 200 g unraffiniertes Hartparaffin (Neutralisationszahl = 0,1, Verseifungszahl = 0,2), das auf dem Wege der Kohlenoxyd-Hydrierung gewonnen war und einen Schmelzpunkt von 95°C besaß mit 2 500 g 55%-iger Schwefelsäure, in welcher 250 g Natriumbichromat gelöst waren, unter Rühren auf 125°C erhitzt. Nach einer Reaktionsdauer von etwa 4 Stunden war der insgesamt zur Oxydation verfügbare Sauerstoff verbraucht und das sechswertige in dreiwertiges Chrom übergeführt. Die verbrauchte Chromschwefelsäurelösung wurde von der Paraffinmasse abgetrennt und die letztere unter gleichen Bedingungen mit frischer Chromschwefelsäure behandelt. Nach viermaliger Oxydation und anschließender Reinigung erhielt man ein Produkt, dessen Neutralisationszahl sich auf 32 belief, während die Verseifungszahl zu 32 festgestellt wurde. Hieraus errechnet sich ein esterfreier Fettsäuregehalt von etwa 34 %, wobei der Rest aus Paraffinen bestand. Die Ausbeute an oxydiertem Paraffin belief sich auf 150 g, während die übrigen Kohlenwasserstoffe in gasförmige oder wasserlösliche Oxydationsprodukte übergeführt wurden.

Ausführungsbeispiel 2:

Man versuchte 200 Tafelparaffin, das auf dem Wege der Kohlenoxyd-Hydrierung gewonnen war, unter lebhaftem Rühren mit einer Lösung von 300 g Natriumbichromat in 2 500 g 40%-iger Schwefelsäure. Die Behandlungstemperatur wurde auf 110°C gehalten. Nach 8 Stunden war der verfügbare Sauerstoff des Natriumbichromats vollständig verbraucht. Das Natriumsulfat-Chromsäure-Gemisch wurde abgossen und mit frischer Lösung die gleiche Behandlung wiederholt. Nach fünfmaliger Oxydation erhielt man ein esterfreies Produkt, das eine Neutralisationszahl von 34 und eine Verseifungszahl von ebenfalls 34 aufwies. Die Ausbeute an oxydiertem Tafelparaffin belief sich auf 148 g.

Anstelle von Natriumbichromat kann das Verfahren mit Ammonium- oder Kaliumbichromat ausgeführt werden. Die erhaltenen Fettsäuregemische sind praktisch esterfrei und, wie bereits erwähnt, in überraschend guter Weise zur Herstellung von Bohnermassen, Poliermassen und Schuhleder-Pflegemittel^{iv} geeignet.

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung hochmolekularer Fettsäuren durch Oxydation entsprechender, praktisch vollständig gesättigter, aliphatischer Kohlenwasserstoffe, die auf dem Wege der Kohlenoxydhydrierung gewonnen worden sind, in geschmolzenem Zustand bei über ihren Schmelzpunkt liegenden Temperaturen mit Hilfe sauerstoffabgebender Oxydationsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass man derartige Paraffine, insbesondere ~~entweder~~ Hartparaffine, mindestens viermal hintereinander in der für entsprechende Oxydationen von Montanwachs an sich bekannten Weise mit schwefel-sauren Alkalibichromatlösungen behandelt und das hierbei entstehende Umsetzungs-gemisch in an sich bekannter Weise aufarbeitet.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

16. September 1941

An die Patentabteilung!

Betr.: R 514

Zu dem Bescheid des Prüfers vom 15.7.41 ist zunächst zu bemerken, daß seine Einwände gegen den Patentanspruch vom 23.6.41 ziemlich berechtigt sind. Ich schlage einen anderen Patentanspruch in folgender Form vor:

"Verfahren zur Herstellung hochwertiger Fettsäuren durch Oxydation von Paraffinkohlenwasserstoffen mit einer C-Atomzahl oberhalb C₁₆, die durch Chlorierung und anschließende thermische Entchlorung in Olefine verwandelt worden sind, dadurch gekennzeichnet, daß man die zu oxydierenden Paraffine, vorwiegend solche der Kohlenoxydhydrierung, solange oberhalb ihres Schmelzpunktes mit gasförmigem Chlor behandelt bis die Chloraufnahme 0,5 - 0,75 Mol Chlor/Mol Paraffin beträgt und nach thermischer Entchlorung die so erhaltenen Olefine mit einer Auflösung von Alkalibichromat in Schwefelsäure bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes der Olefine, zweckmäßig oberhalb 100°, oxydiert."

Zu diesem neuen Patentanspruch scheint es mir notwendig zu sein, eine ganz neue Beschreibung aufzuziehen, in der man, ausgehend von der Oxydation der Paraffine, ähnlich R 513 feststellt, daß man durch die Chlorierung und Entchlorung eine wesentliche Ausbeutesteigerung und Verbesserung der Eigenschaften der zu erhaltenen Fettsäuren erzielt. Gegen R 513 wäre abzugrenzen dadurch, daß man sagt, der scheinbare Umweg über die Chlorierung gibt höhere Ausbeuten. Gegenüber der bekanntgewordenen Oxydation von Olefinen wäre abzugrenzen, indem man sagt, daß die Arbeitsweise mit Bichromatschwefelsäure den besonderen Vorteil hat, daß man keinerlei Nebenreaktionen hat, sondern Olefine zu reinen Fettsäuren oxydiert.

In dem zuletzt entgegen gehaltenen amerikanischen Patent 1 110 925 wird auch die Umwandlung von Rohöl in Oxydationsprodukt über die Olefine beschrieben. Gegen dieses Patent wäre abzugrenzen dadurch,

*Rubrongen Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten*

daß die von uns angewandte Herstellung der Olefine über die Chlorierung und Chlorabspaltung zu Olefinen führt, die praktisch molekülgleich mit den Paraffinen sind, während in dem angezogenen amerikanischen Patent die Olefinherstellung durch Spaltung erfolgt, die bekanntermaßen mit einem sehr starken Abbau des Moleküls verbunden ist. Z.B. heißt es auch auf Seite 1, Zeile 9, "während man das Olefin C_8H_{16} bei einer Temperatur von 123° übergeht, destilliert der korrespondierende Alkohol $C_8H_{17}OH$ bei einer Temperatur von $180-190^\circ$." Es folgt aus dieser Stelle, daß tatsächlich vorwiegend Olefine im Benzinbereich entstehen und oxydiert werden.

Die bereits vorhandene Beschreibung wäre etwa in folgender Weise abzuändern:

Verfahren zur verbesserten Gewinnung hochmolekularer Fettsäuren.

Die Herstellung von Fettsäuren aus festen Paraffinmischen beliebiger Herkunft erfolgt im allgemeinen durch Oxydation mittels sauerstoffhaltiger Gase oder sauerstoffabgebender Gase unter Zusatz von Katalysatoren. Bei dieser Art der Oxydation wird aber das Molekül sehr stark aufgespalten. Beispielsweise erhält man aus einem Paraffinmisch mit einer mittleren Molzahl von 21 Fettsäuren, deren mittlere Molzahl bei C_{14} liegt. Man kann hierbei nach jeder Oxydation durch Abtrennung des Unverseifbaren zu vollausoxydierten Produkten gelangen. In der Anmeldung R..... (R 513) wird vorgeschlagen die Oxydation von festen Paraffinen mit Hilfe von sauerstoffabgebenden Mitteln, beispielsweise Bichromaten in schwefelsäurer Lösung vorzunehmen. Hierbei tritt zwar keine vollständige Oxydation ein und der Verbrauch an Oxydation ein und der Verbrauch an Oxydationsmitteln ist ziemlich beträchtlich, die erhaltenen Fettsäuren haben aber den besonderen Vorzug, nur eine geringe C-Zahlverringering gegenüber dem ursprünglich angewendeten Paraffin erfahren zu haben. Darüberhinaus haben die Oxydationsprodukte den besonderen Vorzug, fast reine Fettsäuren darzustellen, d.h. keinerlei unerwünschte Nebenpro-

dukte wie Oxysäuren, Alkohole, Dicarbonsäuren usw. zu enthalten.

Es hat sich nun gezeigt, daß man die Vorzüge der mit Bichromat-schwefelsäure als Oxydationsmittel zu erhaltenden Fettsäuren, gekennzeichnet durch einen geringen Anteil unerwünschter Nebenprodukte, mit vollständiger Oxydation vereinen kann, wenn man zur Oxydation nicht die Paraffine direkt verwendet, sondern sie vorher durch Chlorierung und thermische Chlorabspaltung in Olefine umwandelt. Dabei wird erfindungsgemäß so viel Chlor eingeleitet, bis die Chloraufnahme 0,5 - 0,75 Mol Chlor/Mol Paraffin beträgt und weiter die nach thermischer Entchlorung erhaltenen Olefine mit einer Auflösung von Alkalibichromat in mittel konzentrierter Schwefelsäure bei Temperaturen die oberhalb des Schmelzpunktes der Olefine liegen, zweckmäßig oberhalb 100°, behandelt.

Das Verfahren ist sowohl für fossile, als auch für synthetische Paraffine verwendbar. Besonders wertvolle Oxydationsprodukte sind auf diese Weise aus den Hartparaffinen der Kohlenoxydhydrirung zu erhalten. Sie sind in ganz überraschender Weise den Oxydationsprodukten von Montanwachs weitgehend ähnlich und eignen sich besonders gut zur Herstellung von Bohnermassen, Poliermassen und Lederpflegemitteln.

Es ist zwar schon vorgeschlagen worden Paraffine dadurch in Olefine umzuwandeln, daß man sie chloriert und anschließend in beliebiger Weise entchlort. Aus keinem der bisher bekannten Verfahren konnte aber entnommen werden, daß die von uns vorgeschlagene Arbeitsweise, bei der eine ganz bestimmte Menge Chlor/Mol Paraffin angewandt wird, diese ganz besondere Wirkung erzielt. Es ist weiter vorgeschlagen, die auf beliebigem Wege erzeugten Olefine zu oxydieren. Auch aus diesen Verfahren war nicht abzuleiten, daß man mit der von uns vorgeschlagenen Arbeitsweise zu Fettsäuren kommen kann, die nur eine geringe Veränderung ihres C-Atomaufbaues gegenüber den Originalparaffinen erfahren haben.

Ausführungsbeispiel 1:

Ausführungsbeispiel 2:

*Stollberg & Co. Chemische Fabrik
Stollberg*

Rubibongin Aktiengesellschaft
Oberhausen-Köln

Anstelle von Natriumbichromat können zur Oxydation auch Kaliumbichromat oder Ammoniumbichromat verwendet werden.

P a t e n t a n s p r u c h

Klein

15. März 1941

BL. II V/Wk

An die Patentstelle!

Betr.: R 515

Der vom Prüfer vorgeschlagene Patentanspruch entspricht nicht ganz unseren Wünschen. Ich habe einige, allerdings nicht grundsätzliche Abänderungsvorschläge, die aber für uns recht wichtig sind. Der von mir vorzuschlagende Patentanspruch lautet folgendermaßen:

"Verfahren zur Herstellung von wasserhaltigen salbenartigen Emulsionen dadurch gekennzeichnet, daß man teilweise oxydierte feste Paraffine der Kohlenoxydhydrierung, gegebenenfalls unter Zusatz von Hartparaffin oder Fettsäuren aus der Kohlenoxydhydrierung, mit Alkalihydroxyden oder -carbonaten und Wasser zu einer bei Abkühlung salbenartig erstarrenden Mischung emulgiert."

Folgende Proben werden für die mündliche Verhandlung vorbereitet:

A) Originalproben von teilweise oder fast vollständig oxydierten Paraffinen:

- 1) Oxydationsprodukt aus Hartparaffin mit NZ 40 bis 50 ca.
40 bis 50 % oxydiert.
- 2) Oxydationsprodukt aus Hartparaffin mit NZ ca. 85 (zu etwa 80 bis 90 % oxydiert)
- 3) Oxydationsprodukt aus Tafelparaffin mit NZ ca. 80 bis 90 (zu ca. 60 % oxydiert)
- 4) Hartwachs
- 5) Tafelparaffin

B) Emulsionsproben

- 1) 25 Teile Oxydationsprodukt Hartparaffin mit NZ 40 bis 50
Teile Kaliumcarbonat
75 Teile Wasser

A/5 25000 10 402) 2,7 Teile Oxydationsprodukt aus Hartparaffin mit NZ 85

Teile Kaliumcarbonat

12,5 Teile Hartwachs

75 Teile Wasser

3) 10 Teile Oxydationsprodukt aus Hartparaffin mit NZ ca. 45
5 Teile Primärfettsäuren

10 Teile Hartwachs

Teile Kaliumcarbonat

75 Teile Wasser

4) 5 Teile Oxydationsprodukt aus Tafelparaffin mit NZ ca. 85

20 Teile Hartwachs

Teile Kaliumcarbonat

75 Teile Wasser

Entsprechend behandelte Holz- bzw. Linoleumstücke werde ich vorbereiten.

Die Erläuterung der Worte Primärprodukt, NZ und anoxydiertes Hartparaffin bereitet keine Schwierigkeiten. Die entsprechenden Unterlagen werde ich mitbringen.

Das Beispiel zur Stützung des Anspruchs 1 ohne die Maßnahme des Zusatz von Fettsäuren, hat folgenden Wortlaut:

250 g eines aus Hartwachs durch teilweise Oxydation hergestelltes Oxydationsprodukt mit einer Neutralisationszahl von 42 und einer Verseifungszahl von 50 werden bis zum Schmelzpunkt erhitzt und nach und nach mit 750 g Wasser, dem g Kaliumcarbonat zugesetzt worden sind unter Umrühren versetzt. Es tritt Emulsionsbildung ein und bei Erkalten erstarrt die Masse mit salbenartiger Konsistenz.

Die Abgrenzung gegenüber den angezogenen Literaturstellen ist auf folgende Weise möglich:

1) Bei den beschriebenen Emulsionen werden Alkalien zugesetzt bis zur restlosen Neutralisierung sämtlicher Säuregruppen, während bei uns höchstens die Hälfte der Säuregruppen neutralisiert wird.

2) Das bei einigen Emulsionen zugesetzte Paraffin ist Tafelparaffin mit einem Schmelzpunkt 50/52, während bei uns als

Ruhrbenzin Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Paraffinkomponente Hartwachs Verwendung findet mit einem Schmelzpunkt von 95° , das nach dem als bekannt anzunehmendem Stand der Technik mit den angegebenen Emulsionsmitteln nicht oder nur schlecht emulgiert werden kann.

- 3) Darüber hinaus habe ich in der Probe 4 ein Beispiel gewählt in dem neben 20 % Säurewachs 80 % Paraffin Verwendung findet, also wesentlich mehr, als in dem angezogenen Beispiel erwähnt wird, wobei allerdings zu sagen ist, daß bei Kirchdorfer Seite 20 die erwähnte Mischung zwar 70 % Paraffin enthält, aber nur 62 % Wasser, während unsere Mischungen alle 75 % Wasser enthalten.

Verrw

2. Dezember 1941

An die Patentabteilung!

Betr.: Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Fettsäuren
aus Wassergasparaffin
R 541

Da der Prüfer unsere Abgrenzung gegen R 513 mit Hilfe der in den Beispielen der von R 541 genannten Jodzahlen akzeptiert hat ist die Sachlage für uns etwas klarer geworden. Der Patentanspruch könnte dann vielleicht folgendermaßen lauten:

"Verfahren zur Herstellung hochmolekularer Fettsäuren durch Oxydation von geschmolzenen olefinhaltigen bei normaler Temperatur festen Mischungen von Paraffinen, die durch Kohlenoxydhydrierung gewonnen worden sind usw.

Auch hierbei wäre der Prüfer auf die bei R 513 bereits erwähnten Unterschiede zwischen wissenschaftlicher und technischer Anwendung des Namens Paraffin hinzuweisen. In der Beschreibung ist wahrscheinlich nichts wesentliches zu ändern, nur wie es der Prüfer auch bereits wünschten, etwas schärfer die chemische Struktur der Kohlenwasserstoffe herauszustellen.

9. September 1941

An die Patentabteilung!

Betr.: Oxydation von Wassergasparaffin, R 541

1. Abgrenzung gegen R 513

Unter Punkt 4 bei R 513 habe ich bereits die Möglichkeiten diskutiert wie man R 513 gegen 541 abgrenzen kann, falls es möglich ist den Patentanspruch von R 513 im angegebenen Sinne zu ändern, wird sich wohl auch der Prüfer bei R 541 einverstanden erklären.

2. Bezüglich der Abgrenzung gegen die Montanwachs-oxydation verweise ich ebenfalls auf Punkt 2 der Angabe zu 513. Man könnte bei R 541 einen gleichen oder ähnlichen Passus aufnehmen.

3. Nach Abänderung des Anspruchs von R 513 auf mindestens 6 malige Oxydation stimmen die Angaben beider Anmeldungen überein.

4. Mit den Änderungen nach Absatz 3, 4 und 5 auf Seite 2 bin ich einverstanden. Die Beschreibung ist sinngemäß abzuändern.

5. Bei der Angabe, daß eine NZ von 34 34 % Fettsäure entsprechen handelt es sich wie schon der Prüfer richtig annimmt, um eine zufällige Übereinstimmung die durch das Molekulargewicht des angewendeten Materials bedingt ist.

6. Wie ich festgestellt habe, ist in den Beispielen der Anmeldung ein Fehler unterlaufen. Es heißt in Beispiel 1, daß mit 7200 g 55 % Schwefelsäure und in Beispiel 2 mit 7000 g 56 % Schwefelsäure oxydiert wird; dabei sind in Wirklichkeit 12500 g 35 % und 56 % Schwefelsäure angewendet worden.

14. Oktober 1941

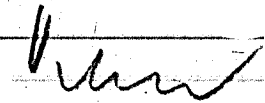
An die Patentabteilung!

Betr.: R 549

In dem vom Prüfer vorgeschlagenen Patentanspruch bitte ich noch zu ändern auf der 4. Zeile, statt mit einem Schmelzpunkt von über 90° , mit einem Schmelzpunkt von über 85° . Diese Temperatur entspricht dann auch dem Anspruch 2.

In meinen am 16.1.41 eingereichten Unterlagen über die Beispiele war bei Beispiel 2 die Frage in welcher Weise die Verseifung des Kaliumkarbonats mit insgesamt 75 Teilen Wasser durchgeführt wird, offen gelassen worden, während tatsächlich in dem eingereichten Beispiel 2 ausdrücklich steht, daß eine Lösung von 0,2 kg Pottasche in 75 kg Wasser zur Verseifung angewandt werden soll. Grundsätzlich ist auch die Verseifung mit verdünnter Pottasche durchzuführen, doch geht sie wesentlich besser, wenn man etwas konzentrierte Lösung wie Beispiel 1 anwendet. Entweder müßte also Beispiel 2 an dieser Stelle eine Fassung erhalten wie in Beispiel 1, d.h., daß die 0,2 kg Pottasche in 10 kg Wasser gelöst werden und bei 100° in die Schmelze eingerührt werden und daß anschließend erst die restlichen 65 kg Wasser zugegeben werden, oder man schreibt ungefähr in folgender Weise:

Danach wurde wie in Beispiel 1 mit 0,2 kg Pottasche verseift und insgesamt 75 kg Wasser zugegeben.



9. September 1941

An die Patentabteilung!

Betr.: Oktanzahlerhöhung von Spaltbenzin, R 455

Während in der amerikanischen Patentschrift 2082801 nur von katalytischer Spaltung mit nachfolgender Raffination über großoberflächigen Stoffen die Rede ist, wird in dem englischen Patent 475125 und zwar in der Beschreibung auch von thermischer Spaltung gesprochen, doch dürfte es sich sinngemäß, wie es auch aus den Ansprüchen zu ersehen ist, nur um katalytische Spaltung handeln, um so mehr, da die Inhaber der beiden Patente die Houdry-Gesellschaft ^{ist}. Auch der Prüfer spricht in seinem Bescheid vom 24.3. nur davon, daß die katalytische Reformierung von Benzin mit nachfolgender Raffination aus den beiden Patentschriften zu ersehen wäre. Es müßte demnach meines Erachtens wenigstens versucht werden, ob der Prüfer sich darauf einließe, wenn man sich auch die thermische Spaltung zurückzieht.

In dem englischen Patent 475125 ist darüber hinaus in sofern ein grundsätzlicher Unterschied gegenüber unserer Arbeitsweise, als dort die gesamten Spaltprodukte, gasförmige und flüssige, zur Raffination über die großoberflächigen Stoffe geleitet werden, während bei uns ausdrücklich nur das rohe Spaltbenzin mit der großoberflächigen Stoffe behandelt wird. In dem englischen Patent ist sogar noch nicht einmal grundsätzlich die Abtrennung der höchst siedenden Anteile vorgesehen, da es dort im wesentlichen um die Reformierung von Produkten innerhalb des Benzinsiedeberereichs geht. Es ist also gegenüber dem englischen Patent auch dadurch eine Abgrenzung möglich.

Evtl. müßte man wie auch in einigen anderen Fällen den allgemeinen Anspruch fallen lassen, bzw. an ^{Stelle von} großoberflächigen anorganischen Stoffen direkt von aktivierter Bleicherde reden.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

BL II Go/Wk

13. August 1943

An die Patentabteilung!

Betr.: R 665

Verfahren zur Reinigung hochmolekularer Wachssäuren

Es wurden 1000 g unraffiniertes Montanwachs mit einer Neutralisationszahl 29 und einer Verseifungszahl 84 mit einer Lösung von 600 g Natriumbichromat in 9 l 40-%iger Schwefelsäure 1-Stunde auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abtrennen der Chromschwefelsäurelauge und dem Auswaschen mit Wasser bis zur Säurefreiheit wurde ein braun gefärbtes Produkt erhalten mit einer Neutralisationszahl 56 und einer Verseifungszahl 109. Die Ausbeute betrug 94 %. Wie die angegebenen Kennzahlen zeigen, ist bei der Raffination eine wesentliche Veränderung der Zusammensetzung eingetreten.

Kunrochemie
~~XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX~~
Kunrochemie AG
Oberhausen, Ruhr

BL V/WK

7. Januar 1944

Herrn Dr. H a m p e l l

Beitr.: Entchlörungsanmeldung

Beiliegend übersende ich Ihnen weitere Beispiele für die Entchlörungsanmeldung mit SiO_2 und Al_2O_3 .

Wie ich Ihnen bereits telefonisch mitteilte, sind mir noch einige weitere Gesichtspunkte eingefallen, die bei der Anmeldung berücksichtigt werden müssen.

1. Herabsetzung der Sinterungstemperatur

Den Kontakten wurden vor dem Erhitzen Substanzen in kleinen Mengen zugesetzt die mit ihnen eine chemische Reaktion eingehen wodurch die Sinterungstemperatur herabgesetzt wird. Im Falle Kieselsäure kann man z.B. Soda zusetzen. Diesen Effekt hervorruft (Beispiel e).

2. Konstitutielle Veränderung bei der Entchlörung

Ein wesentlicher Gesichtspunkt bei der Entchlörung ist der, daß durch die Chlorabspaltung keine konstitutiellen Veränderungen auftreten sollen, d.h. weder Spaltung noch Polymerisation noch Isomerisation. Im Beispiel a hatte ich gezeigt, wie derartige Veränderungen beispielsweise bei Silicagel auftreten aber ganz erheblich zurückge-

7. Januar 1944

Beispiele für die Entchlörungsanmeldung

- a) Chloriertes Weichparaffin 300 - 400° bei 350° über Tonscherben bei 1200° geglüht.

Cl-Gehalt 10 %; Jodzahl des entchlörten Produktes 70.

- b) Paraffin im Siedebereich 300 - 470 mit Molgew. 310 wurde bei ca. 100° mit elementarem Chlor behandelt, bis die Chloraufnahme 10 % entsprechend 0,5 Mol betrug; das chlorierte Paraffin wurde bei 350° (einer Raumzeitausbeute von 0,2) über einen Kontakt geleitet der aus SiO₂ und Al₂O₃ im Verhältnis 94:6 bestand und in beliebiger Weise hergestellt und nach dem Trocknen auf 1200° erhitzt worden war, die Jodzahl des entchlörten Produktes betrug 55, die Siedeanalyse war gegenüber dem Ausgangsmaterial fast unverändert.

Wurde der Kontakt vor der Benutzung nicht auf 1200° erhitzt, so trat bei der Entchlörung bei 350° starke Spaltung ein und die Jodzahl betrug nur 10. Cl-Gehalt 0,8 %.

- c) Das gleiche Paraffin wie b), Chlorgehalt 25 %, entsprechend 1,46 Mol, gleicher Kontakt, geglüht 1200°, Jodzahl 125, Cl-Gehalt 1,90 %, Siedeanalyse des entchlörten Produktes unverändert.

ungeglüht J.Z. 20
Cl-Geh. 0,9 %
starke Spaltung.

- d) Weichparaffin 300-400° 20 % Cl, wird bei 350° RZA 0,2 über Silicagel mittelporig entchlört.

Entchlörtes Prod. JZ 13,5 Cl-Gehalt 0,8 %
< 200° 20,9 %
200-300° 19,2 %
300-400° 53,7 %
400 5,3 %
Geruch: Petroleumartig

Bei niedrigeren Temp. wird Spaltung geringer, dafür Polymerisation umso stärker, z.B. bei 250° JZ 22, Cl-Gehalt 1,0 %

< 300° 7,4 %
300-400° 66,0 %
> 400° 26,6 %

Wird dasselbe Silicagel auf 6000° erhitzt, so wird die Entchlörungswirkung zwar etwas schlechter, sodaß man bei 250° und gleicher RZA noch 7 % Cl im Produkt, die JZ beträgt aber schon 55; bei 350° erhält man (wieder unter gleichen Bedingungen) ein Produkt mit folgenden Eigenschaften:

JZ 114, Cl-Gehalt 1,0 %
- 300° 3,4 %
300-400° 86,6 %
> 400° 9,0 %

- e) Weichparaffin 300-400°, 20 % Cl, Kont.: Silicagel, 350° Entchlörungstemperatur.

Durchschrift

b.w.

JZ im Entfärbungsprodukt

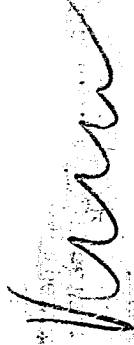
- a) Original 15
- b) 1000° erhitzt 45
- c) Silicagel mit
5 % Na_2CO_3 getränkt
auf 100° erhitzt
ausgewaschen und getrocknet 80

drängt werden, wenn eine erfindungsgemäße Behandlung durchgeführt wird.

2. Thermische Entchlorung

Ich halte es für zweckmäßig bei der Schilderung des Standes der Technik auch auf die thermische Entchlorung, die wir ursprünglich auch immer angewandt haben, hinzuweisen. Dazu ist aber festzustellen, daß sich bei thermischer Entchlorung die Polymerisation nicht vermeiden läßt, die bei dem von uns fast stets benutzten Weichparaffin im Siedebereich 300 - 400° etwa 30% beträgt.

Punkt 2 und 3 gelten in entsprechender Weise auch für die Anmeldung mit Eisen und Kupfer, die ebenfalls reine Salzsäureabspaltung ohne Spaltung ohne Polymerisation bewirken.



25. März 1943

BE II 60/WK

An die Patentabteilung!

Betr.: Verfahren zur Herstellung von Aluminiumseifen aus Wachs-
säuren

Beispiel 1

Ein Hartparaffin der katalytischen Kohlenoxydhydrierung mit einem Erstarrungspunkt von 86° wurde in geschmolzenem Zustand solange chloriert, bis 8 % Chlor aufgenommen worden waren. Das chlorierte Produkt wurde sodann bei 320° thermisch dechloriert und darauf mit einer Auflösung von Kaliumbichromat in mäßig konzentrierter Schwefelsäure solange oxydiert, bis das Oxydationsprodukt nach dem Auswaschen und Trocknen eine Neutralisationszahl von 92 und eine Verseifungszahl von 98 aufwies.

1000 g dieses so erhaltenen Oxydationsproduktes wurden mit der dreifachen Menge eines hydrierten Schwerbenzins versetzt und mit 73 g wasserfreiem Aluminiumchlorid, die zur Bildung der Aluminiumseifen aus den Fettsäuren ausreichen, am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach ca. 3 Stunden war die zu Anfang starke Salzsäureentwicklung beendet und nach dem Abdestillieren des Schwerbenzins wurden die festen Aluminiumsalze der Fettsäuren erhalten, deren Chlorgehalt nur 0,1 % betrug.

Beispiel 2

Ein synthetisches Hartparaffin der katalytischen Kohlenoxydhydrierung das einen Erstarrungspunkt von 91° aufwies, wurde in Gegenwart von Nitrosylschwefelsäure bei erhöhter Temperatur mehrere Stunden mit nitrosen Gasen oxydiert. Das Oxydationsprodukt zeigte nach dem Auswaschen und Trocknen eine Neutralisationszahl von 81 und eine Verseifungszahl von 89.

1000 g dieses Oxydationsproduktes wurden mit der doppelten Menge einer hydrierten Heptanfraktion der katalytischen Kohlenoxydhydrierung verdünnt und unter Zugabe von 64 g von wasserfreiem Aluminiumchlorid, am Rückflußkühler 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Heptans hatte die entstandene feste Aluminiumseife einen Chlorgehalt von 0,15 %.

Beispiel 3

Ein gemäß Beispiel 2 hergestelltes Oxydationsprodukt mit einer Neutralisationszahl von 81 und einer Verseifungszahl von 89 wurde bei 120° mit hochkonzentrierter Kalilauge verseift. Die mit einer Heptanfraktion extrahierte Kaliseife wurde sodann mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Hierbei schieden sich hochmolekulare Wachsäuren ab, die nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen eine Neutralisationszahl von 152 und eine Verseifungszahl von 158 aufwiesen.

1000 g der auf diese Weise erhaltenen hochmolekularen Wachsäuren wurden mit der dreifachen Menge hydriertem Schwerbenzin versetzt und nach Zugabe von 120 g wasserfreiem Aluminiumchlorid 3 Stunden

b.w.

z.d.A.

Betr.: Patentanmeldung Dr.C.H. Bensmann
B 181383 "Raffination in der Dampfphase bei
erhöhten Temperaturen"

Im folgenden ist eingehender zu der Anmeldung Dr. Bensmann Stellung genommen und auseinandergesetzt, warum es nicht möglich ist, ein Gutachten gegenüber dem Patentamt abzugeben.

In der Anmeldung wird vorgeschlagen, Benzin in Dampfform über Bleicherde, insbesondere Fullererde bei Temperaturen von 290° bis 350° zu leiten, gegebenenfalls unter Zusatz eines nichtflüchtigen Lösungsmittels. Nach Anspruch 3 ist auch vorgesehen, das bei den hohen Temperaturen behandelte Benzin nochmals bei tieferen Temperaturen über Bleicherde zu führen.

Die Neuheit des Bensmannverfahrens besteht darin, daß sehr hohe Temperaturen angewendet werden, während normalerweise die Temperaturen bei 200° und darunter liegen.

Ganz allgemein wird die Dampfphasenraffination bei Benzinen insbesondere Spaltbenzinen angewendet, um Farbe und Geruch zu verbessern, sowie die Harzbildner zu entfernen. Das erste Patent über die Dampfphasenraffination (A.P. 1340889), dessen Arbeitsweise auf Seite 2 Abschnitt 2 der Bensmannanmeldung erwähnt ist, wurde von Gray im Jahre 1920 genommen. Danach wird Benzin oberhalb seines Kondensationspunktes (170-200°) über Bleicherde geleitet. Alle späteren Patente gehen darauf hinaus, die Lebensdauer der verwendeten Bleicherde zu verlängern. So wird in dem am. Patent 1865467, das der Prüfer der Anmeldung entgegenhält, zur Erhöhung der Dauerwirksamkeit der Bleicherde vorgeschlagen, die Benzine in Dampfform mit solcher Geschwindigkeit durch die Bleicherde zu leiten, daß die gebildeten höhersiedenden Polymerisate im Augenblick ihrer Entchlorung entfernt werden. In dem Patent sind zwar keine Temperaturen genannt, doch dürften sie zwischen 170-200° liegen. Denn in dem ersten Gray-Patent ist angegeben, daß die Bleicherde auf eine Temperatur, die oberhalb des höchsten Siedepunktes des Benzins liegt, also etwas über 200° erhitzt wird und in dem späteren Gray-Patent A.P. 1952855 (1934), dessen Arbeitsweise auf Seite 2, Abschnitt 2 der Bensmann-Anmeldung beschrieben ist, wird bei solchen Temperaturen gearbeitet, daß ein Teil des Benzins flüssig bleibt. Bei dem zeitlich dazwischenliegenden, vom Prüfer entgegengehaltenem Patent 1865467 ist demnach auch anzunehmen, daß die Temperatur nicht über 200° liegt. Aus der Tatsache, daß bei dem späteren Gray-Patent tiefere Temperaturen angewendet werden, ist ersichtlich, daß höhere Temperaturen nicht notwendig, vielleicht sogar schädlich sind.

Nach unseren Erfahrungen bei der Hochtemperaturraffination, die bei 250° - 350°, also in ungefähr demselben Bereich wie bei der Bensmann-Anmeldung angegeben, durchgeführt wird, tritt bereits nach Durchsatz v. 100-150 kg Benzin/kg Bleicherde Gelbfärbung des Raffinats ein, während bei der normalen Gray-Raffination die Bleicherde erst nach einem Durchsatz von ~ 1000 kg/kg Erde erschöpft ist. Durch die

zum Sieden erhitzt. Durch Abdestillieren des Lösungsmittels wurden feste Aluminiumseifen erhalten mit einem Chlorgehalt von 0,2 %.

Beispiel 4

Ein Tafelparaffin der katalytischen Kohlenoxydhydrirung mit einem Erstarrungspunkt von 52° wurde in Gegenwart von Nitrosylschwefelsäure mehrere Stunden in geschmolzenem Zustand mit nitrosen Gasen behandelt. Nach dem Auswaschen und Trocknen zeigte das Oxydationsprodukt eine Neutralisationszahl von 95 und eine Verseifungszahl von 106.

1000 g dieses Materials wurden mit 75 g wasserfreiem Aluminiumchlorid unter Zugabe der dreifachen Menge hydriertem Heptan zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Salzsäureentwicklung durch Abdestillieren des Heptans die festen Aluminiumseifen erhalten. Der Chlorgehalt dieses Produktes betrug nur 0,13 %.

Beispiel 5

Unraffiniertes Montanwachs mit einem Erstarrungspunkt 75°, einer Neutralisationszahl 22 und einer Verseifungszahl 66 wurde mit einer Auflösung von Natriumbichromat in mäßig konzentrierter Schwefelsäure so lange bei höheren Temperaturen oxydiert bis das Oxydationsprodukt nach dem Auswaschen und Trocknen eine Neutralisationszahl von 102 und eine Verseifungszahl 116 zeigte.

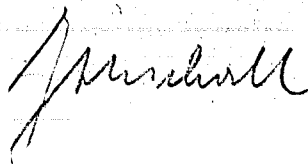
1000 g dieser so erhaltenen hochmolekularen Wachssäuren wurden mit der dreifachen Menge einer hydrierten Heptanfraktion versetzt und mit 80 g wasserfreiem Aluminiumchlorid 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurden feste Aluminiumseifen erhalten mit einem Chlorgehalt von 0,13 %.

Handwritten signature
M. Müller

hohe Temperatur tritt also eine Schädigung der Bleicherde, wahrscheinlich infolge einer irreversiblen Wasserabgabe ein. Denn durch Extraktion mit Lösungsmitteln kann nur eine schwache Wiederbelebung der Erde erreicht werden. In einer unserer Anmeldungen über die Hochtemperaturraffination haben wir deshalb wegen der raschen Erschöpfung der Erde anschließend noch eine Behandlung bei tieferen Temperaturen vorgesehen, um ein wasserhelles Raffinat zu erhalten. Aus Anspruch 3 der Bensmann-Anmeldung geht außerdem hervor, daß die Raffinationswirkung bei der höheren Temperatur nicht zufriedenstellend sein muß, denn anschließend sollen die Benzindämpfe noch einmal bei wesentlich niedrigeren Temperaturen mit Bleicherde behandelt werden.

Nach Anspruch 1 der Bensmann-Anmeldung wird das Benzin bei 290-350° unter Zusatz eines "nicht flüchtigen" Lösungsmittels über Fullererde geleitet. Ganz abgesehen davon, daß es bekannt ist, oberhalb des Benzinbereichs siedende, bei der Raffinationstemperatur flüssige Lösungsmittel zur Entfernung der Polymerisate zuzusetzen (vgl. A.P. 1823175 v. 15.9.1931), ist es uns nicht klar, an welches Lösungsmittel dabei gedacht ist, das bei 290-350° nicht dampfförmig ist und außerdem weder verharzt noch gespalten wird.

Außer den oben erwähnten Tatsachen, die eine günstige Beurteilung der Anmeldung ausschließen, ist noch zu bedenken, daß auch unsere eigenen Anmeldungen über die Hochtemperaturraffination gestört werden, da die vorgeschlagenen Temperaturen sich weitgehend mit den von uns angegebenen decken. Außerdem wird nach einer unserer Anmeldungen, wie bereits oben angeführt, das bei höherer Temperatur zur Oktanzahlsteigerung mit aktivierter Bleicherde behandelte Benzin nochmals bei tieferen Temperaturen raffiniert, um ein helles, harzfreies Benzin zu erhalten. Diese Arbeitsweise ist also weitgehend identisch mit dem Anspruch 3 der Anmeldung Bensmann.



Ruhrchemie Aktiengesellschaft

Oberhausen-Holten

P a t e n t a n s p r u c h

Verfahren zur Reinigung hochmolekularer Wachssäuren, die durch Oxydation hochschmelzender Paraffine mit Alkalibichromatschwefelsäure oder mit nitrosen Gasen in Gegenwart von Nitrosylschwefelsäure, Verseifung der Oxydationsprodukte mit Kallauge und nachfolgende Extraktion mit Kohlenoxydhydrirungsprodukten, Ansäuern, Auswaschen und Trocknen des Extraktionsrückstandes gewonnen wurden, dadurch gekennzeichnet, daß man dieselben bei 100 - 1250 einer schonenden oxydativen Behandlung mit Alkalibichromatschwefelsäure oder mit nitrosen Gasen in Gegenwart von Nitrosylschwefelsäure unterwirft.

R 665

BL II V/Wk

19. Februar 1943

An die Patentabteilung!

Betr.: Verfahren zur Reinigung hochmolekularer Wachssäuren

Bei der Oxydation hochsiedender Paraffinkohlenwasserstoffe entstehen Oxydationsprodukte die bei zweckmäßiger Einstellung der Oxydationsbedingungen hochmolekulare Wachssäuren neben beträchtlichen Anteilen unveränderter Paraffine enthalten. Die Oxydation der möglichst hochschmelzenden Paraffine muß dabei nach bekannten Verfahren mit Chromsäure oder mit nitrosen Gasen in Gegenwart von Nitrosylschwefelsäure erfolgen. Zur Entfernung der unverseifbaren Bestandteile werden die erhaltenen Oxydationsprodukte sodann mit konzentrierter Kalilauge neutralisiert, worauf sie mit synthetischen Kohlenwasserstoffen, zweckmäßig mit einer Heptanfraktion extrahiert werden. Der erhaltene Extraktionsrückstand liefert nach dem Ansäuern mit Mineral Säuren, Auswaschen und Trocknen unmittelbar reine hochmolekulare Wachssäuren.

Ein Nachteil dieser Arbeitsweise besteht darin, daß die Wachssäuren ziemlich dunkelbraun gefärbt sind, wodurch ihre Verwendungsmöglichkeit stark eingeschränkt ist. Es wurde gefunden, daß die erhaltenen Wachssäuren durch eine zweite schonende oxydative Raffination mit nitrosen Gasen und Nitrosylschwefelsäure oder mit Chromsäure so weitgehend aufgehellt werden können, daß sich elfenbeinfarbige Produkte ergeben. Ein Abbau der Säurekette tritt bei der erfindungsgemäßen Durchführung der Behandlung praktisch nicht ein. Diese Massen können als Ersatz für Montanwachs und ähnliche Produkte dienen.

Weitere Einzelheiten sind aus den nachfolgenden Ausführungsbeispielen ersichtlich.

Ausführungsbeispiel 1

Ein synthetisches Hartparaffin der katalytischen Kohlenoxydhydrierung das einen Stockpunkt von 91°C aufwies, wurde in Gegenwart von Nitrosylschwefelsäure mehrere Stunden mit nitrosen Gasen oxydiert. Das Oxydationsprodukt hatte eine Neutralisationszahl von 81 und eine Verseifungszahl von 89, es wurde bei 120°C mit hochkonzentrierter Kalilauge verseift. Die hierbei erhaltene Kaliseife extrahierte man mit einer Heptanfraktion, worauf der Extraktionsrückstand mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und danach ausgewaschen und getrocknet wurde. Hierbei ergaben sich hochmolekulare Wachssäuren, die eine Neutralisationszahl von 152 und eine Verseifungszahl von 158 aufwiesen, während der am rotierenden Thermometer bestimmte Erstarrungspunkt bei 93°C lag.

Von den auf diese Weise erhaltenen hochmolekularen Wachssäuren wurden 2 kg bei 119 - 123°C annähernd 2 Stunden lang mit stündlich 600 ltr. Ammoniakverbrennungsgasen behandelt, die 8,5 Vol. % NO₂ enthielten. Dem Ausgangsprodukt wurden hierbei 150 cm³ Nitrosylschwefelsäure zugefügt, die ihrerseits 10 % NO₂ enthielt.

Das erhaltene Endprodukt wurde säurefrei gewaschen und anschließend getrocknet. Es wies eine Neutralisationszahl von 153, eine Verseifungszahl von 161 und einen am rotierenden Thermometer bestimmten Erstarrungspunkt von 93°C auf. Während das Ausgangsmaterial dunkel-

braun gefärbt war, besaß das Endprodukt eine helle Elfenbeinfarbe. Es war mithin eine gute Raffinationwirkung festzustellen, wobei, wie die angegebenen Kennzahlen zeigen, keine Veränderung der Zusammensetzung eintrat.

Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte änderte sich nicht, wenn an Stelle von 150 cm³ Nitrosylschwefelsäure 200 cm³ angewandt wurden.

Ausführungsbeispiel 2

1000 g dunkelbraun gefärbter hochmolekularer Wachssäuren mit einer Neutralisationszahl 152, einer Verseifungszahl 158 und einem Erstarrungspunkt von 93°, die gemäß Beispiel 1 hergestellt worden waren, wurden mit einer Lösung von 600 g Natriumbichromat in 9 Liter 40-%iger Schwefelsäure 1 Stunde bei 100 bis 110° behandelt. Nach dem Abtrennen der Chromschwefelsäurelauge wurde das Produkt mit verdünnter Schwefelsäure und zum Schluß mit Wasser säurefrei gewaschen und anschließend getrocknet. Das fast weiße Produkt zeigte eine Neutralisationszahl von 154 und eine Verseifungszahl von 164 bei einem Erstarrungspunkt von 93°. Die Ausbeute betrug 96%. Wie die angegebenen Kennzahlen zeigen, war keine wesentliche Veränderung der Zusammensetzung eingetreten. Der gleiche Raffinationseffekt kann erreicht werden, wenn man mit einer Lösung von 1250 g Bichromat in 9 Liter 40-%iger Schwefelsäure arbeitet. In diesem Falle kann die Reaktionsdauer verkürzt und die Bichromat-Schwefelsäure-Mischung mehrmals verwendet werden.

Ausführungsbeispiel 3

Ein Hartparaffin der katalytischen Kohlenoxydhydrierung, das einen Erstarrungspunkt von 91° aufwies, wurde in geschmolzenem Zustand sowohl chloriert bis 8% Chlor aufgenommen waren. Das chlorierte Material wurde sodann bei 320° thermisch dechloriert und darauf mit einer mäßig konzentrierten Chromschwefelsäure solange oxydiert, bis das Oxydationsprodukt eine Neutralisationszahl von 91,5 und eine Verseifungszahl von 102 aufwies. Nach dem Auswaschen und Trocknen wurde das Material bei 120° mit hochkonzentrierter Kalilauge verseift. Das erhaltene Verseifungsprodukt wurde nach dem Pulverisieren mit einer Heptanfraktion der katalytischen Kohlenoxydhydrierung extrahiert bis der Oxydationsrückstand praktisch frei von Unverseifbarem war. Der Rückstand der Extraktion wurde sodann mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und danach ausgewaschen und getrocknet. Die so erhaltenen hochmolekularen Wachssäuren wiesen eine Neutralisationszahl von 139 und eine Verseifungszahl von 145 auf, während der am rotierenden Thermometer bestimmte Erstarrungspunkt bei 96,5° lag.

Von den auf diese Weise erhaltenen gelbbraun gefärbten hochmolekularen Wachssäuren wurden 2 kg bei 115 bis 120° 2 1/2 Stunden lang mit stündlich 750 Liter Ammoniakverbrennungsgasen behandelt, die 8,5 Vol.-% NO enthielten. Vorher waren dem Ausgangsmaterial 200 cm³ Nitrosylschwefelsäure hinzugefügt worden, die 10% NO enthielten.

Das so erhaltene Endprodukt wurde säurefrei gewaschen und anschließend getrocknet. Es wies eine Neutralisationszahl von 142 und eine Verseifungszahl von 149 auf. Der am rotierenden Thermometer bestimmte Erstarrungspunkt lag bei 96°. Das Endprodukt wies eine helle Elfenbeinfarbe auf.

substanz auch 5- und 6-gliedrige Heterocyclus vor. Durch oxydativen Abbau mit Nitrobenzol werden etwa 20% des Lignins (in Holz oder Sulfitablauge) in Vanillin übergeführt. Auch durch katalytische Oxydation mit Sauerstoff erhält man Vanillin, wenn auch mit geringerer Ausbeute. Daneben entstehen noch Phenolderivate. Der Abbau durch Hydrierung führt vor allem zu Phenolen; die Hochdruckhydrierung liefert entsprechend Cyclohexanole usw. Hydriert man in Gegenwart von Alkoholen, so bilden sich neben Phenolen auch Phenoläther. Die Hydrierung mit Hydrazin als wasserstoffabgebendes Mittel führt zu Äthylguajakol. 42 Schriftumsangaben. (Brennstoff-Chemie 22, 265-71. vom 1.12.1941).

Über die Konzentrationsabhängigkeit der Viscosität bei organischen Hochpolymeren.

M. Takai und H. Erbring.

(Kolloid-Z. 95, 322-26. Juni 1941; ref. C. 1941. II. 2443).

Synthetisches Glycerin aus Petroleum.

(Chem. Age 44, 110-12. 22. 2. 41; ref. C. 1941. II. 2494).

Ungesättigte Ketone.

I. G. Farbenindustrie A. G.

Man setzt Olefine (Isobutylen usw.) mit Säureanhydriden (Essigsäure-, Propionsäure-, Benzoesäure- oder Phthalsäureanhydrid) in Gegenwart von Katalysatoren bei 80-160° um. (DRP (Zweigstelle Österreich) 160 520 Kl. 12 e vom 14. 5. 1938, ausg. 25. 6. 1941; ref. C. 1941. II. 2495).

Die Aussichten der Synthese von Nahrungsmitteln.

H. Kraut, Dortmund. (Vortrag, 16. 10. 1941).

Kohlenhydrate werden von der Natur so billig produziert, dass es sinnlos wäre, dieselben künstlich herstellen zu wollen. Die Fettsynthese durch Paraffinoxidation ist grundsätzlich gelöst. In Tierversuchen wurde festgestellt, dass auch die aus niederen Fettsäuren (C₆ - C₁₂) hergestellten Fette vollkommen resorbiert und ausgenutzt werden; sie riechen aber nach Hammelfett. Bei Wiederkäuern lässt sich das Futterweiß teilweise durch Harnstoff oder Glykokoll ersetzen. Ausichtsreicher ist die Synthese von Vitaminen, die heute allgemein als zusätzliche Nahrungsmittel angesehen werden. (Chemie 55, Nr. 1/2. 15. vom 3. 1. 42).

Die Photolyse von Aceton bei hohen Temperaturen und die Wirkung freier Methylradikale auf Propan.

A. O. Allen.

(J. Amer. chem. Soc. 63, 708-14. März 1941; ref. C. 1941. II. 2668).

Katalytische Dehydrierung von Totralin und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthol-2 in flüssiger Phase.

H. Adkins und W. A. Reid.

(J. Amer. chem. Soc. 63, 741-44. März 1941; ref. C. 1941. II. 2669).

Über kristallin-flüssig auftretende aliphatische Monocarbonsäuren. III. Beitrag zur chemischen Morphologie der Flüssigkeiten.

C. Weygand, R. Gabler und J. Hoffmann.

(Z. physik. Chem. Abt. B 50, 124-27. Sept. 41; ref. C. 1941. II. 2771).

Dampf-Flüssigkeitsgleichgewicht. V. Tetrachlorkohlenstoff-Benzolgemische.

G. Scatchard, S. E. Wood und J. M. Mochel.

(J. Amer. chem. Soc. 62, 712-15. April 1940; ref. C. 1941. II. 2794).

Katalytische Dehydrierung und Kondensation aliphatischer Alkohole.

V. I. Komarewsky und J. R. Coley

(J. Amer. chem. Soc. 63, 700-02. März 41; ref. C. 1941. II. 2796).

Die Hydrierung höherer sekundärer Alkohole durch Ni-Katalysatoren, die Mn, Zn oder Th enthalten.

K. Kino.

(J. Soc. chem. Ind. Japan, suppl. Bind. 42, 188 B. Mai 1939; ref. C. 1941. II. 2798).

Studien über die Chemie der Fettsäuren. VII. Die mannigfaltige Struktur der Linol- und Linolensäuren durch das Bromierungs-Entbromungsverfahren. Die Reindigung dieser Säuren durch wiederholte Tieftemperaturkristallisation.

N. L. Matthews, W. R. Brode und J. D. Brown.

(J. Amer. chem. Soc. 63, 1064-67. April 1941; ref. C. 1941. II. 2800).

Die geometrische Isomerie der Linolensäuren, Die Elaidolinsäure.
(J.Amer.chem.Soc. 63, 1060-63, April 1941; ref.C.1941,II,2800).

J.P. Kass, J. Nichols und G.O. Burr.

Neuer Textilrohstoff, Übersicht über Nylon.
Orig. ungar.; ref.C.1941,II,2893).

B. Lengyel.

Neuere Fasern in ihren Beziehungen zur Färbereiprodukte.

H. Rottberg.

Besprochen werden Pe-Ce-Faser, Vinyonfaser, Nylonfaser, Perluran, Synthofil, Styroflex und Glasfaser.
(Dtsch. Färber-Ztg. 77, 281-83, 20.7.1941; ref.C.1941,II,2893).

Die katalytische Dehydratation und Dehydrierung von Butyl- und Amylalkoholen.
(J.Amer.chem.Soc. 63, 921-22, April 1941; ref.C.1941,II,2923).

V.I. Komarowski und J.T. Stringer.

Versuch einer Synthese von 1,2,3-Triphenyl-1,3-butadien. Darstellung und Eigenschaften von 1,2,3-Triphenylallylalkohol.
(J.org.Chemistry 6, 543-49, Juli 1941; ref.C.1941,II,3057).

F. Bergmann.

Spezialerzeugnisse.

F.H. Braybrook.

Übersicht über die Herstellung organischer Verbindungen aus Kohlenwasserstoffen. (Ann. Roy. Petrol. Technol. 5, 184-212, 1940; ref.C.1941,II,3121).

Synthetische Textilfasern.

C. Monti.

(Coll. Cotoniara 36, 300-03, Juni/Juli 1941; ref.C.1941,II,3144).

Die Oxydation von Aldehyden mit Wasserstoffperoxyd.

J.H. Payne und G.F. Lemon jr.

(J.Amer.chem.Soc. 63, 226-28, Jan. 1941; ref.C.1941,II,3173).

KOHLENWASSERSTOFFE.

Untersuchungen über den thermischen Zerfall höherer Kohlenwasserstoffe I. W. Jost u. L. v. Müffling (Vortrag i. Frankf., Juli 1941).

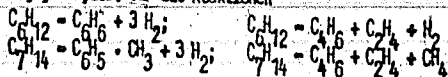
In einer statischen Versuchsapparatur aus Quarz wird der homogene thermische Zerfall von n-Hexan, n-Heptan, n-Octan, 2,5-Dimethylhexan, 2,2,4-Trimethylpentan, Cyclohexan, Toluol, Äthylbenzol, n- und i-Propylbenzol untersucht. Mittels eines angeschlossenen Quarzspiralmometers wurden die Druckänderungen laufend verfolgt. Zur Analyse der gasförmigen Reaktionsprodukte diente eine Mikrofraktionierkolonne nach Podbielniak, mit der eine Apparatur zur Bestimmung der Ungesättigten durch katalytische Hydrierung verbunden war.

In der Reihe der n-Paraffine und Benzolderivate bewirkt die Verlängerung der C-Atomkette bzw. Seitenkette um ein Glied etwa eine Verdoppelung der Zerfallsneigung. Sekundärreaktionen erschweren Schlussfolgerungen über die Reaktionsordnung und die Aktivierungsenergie. Mit zunehmender Verzweigung treten steigende Mengen H₂ auf, während die C₂-Fraktion zugunsten der C₃- und der höheren Fraktionen verschwindet. Der Zusatz von Hg (CH₂)₂ bewirkt offenbar durch Radikalbildung in allen Fällen eine Beschleunigung des Druckanstieges. Druckanstieg-Reaktionsdauer- und Siede-Kurven der Reaktionsprodukte. 23 Abb. (Z. Elektrochem. angew. Physik. Chem. 47, 766-73, Nov. 1941)

Der homogene thermische Zerfall von Cyclohexan und Methylcyclohexan.

G.F. Schultze und G. Waßermann, Berlin.

In einer Quarzapparatur wurde der thermische Zerfall von Cyclohexan und Methylcyclohexan bei etwa 490-590° C und etwa 260 mm Anfangsdruck durch Druckmessung verfolgt. Apparaturbeschreibung (Abb.). Die Umsetzungen sind nicht durch einfache chemische Bruttogleichungen darstellbar. Cyclohexan spaltet schwerer als Methylcyclohexan; bei beiden Stoffen wird die Spaltung durch eine Induktionsperiode eingeleitet. Für eine mögliche Zerfallsreaktionen werden Näherungswerte für die freien Energien angegeben, z.B. für die Reaktionen



Betr.: Raffination von Oxydpech mit Alkalibichromat-Schwefelsäure

Beispiel 1

100 g Oxydpech, Neutralisationszahl 75, Verseifungszahl ~~130~~ ¹³⁰, das als Rückstand bei der Vakuumdestillation der durch Luftoxydation von Paraffingatsch gewonnenen Fettsäuren angefallen war, wurde unter lebhaftem Rühren mit einer Lösung von 125 g Natriumbichromat in 1250 g 40 %iger Schwefelsäure auf 70° erhitzt. Nach Beendigung der ersten lebhaften Reaktion wurde die Temperatur auf 110° gesteigert.

Nach ca. 1 Stunde ist dann die Reaktion beendet und es wird nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur das raff. Oxydpech von der verbrauchten Chromsulfatlösung abgossen und mit frischer Alkalibichromat-Schwefelsäurelösung die gleiche Behandlung wiederholt. Nach dreimaliger Oxydation wurde ein Produkt erhalten, das noch etwas grünlich gefärbt war. Durch Verseifen mit Natronlauge in wässriger Lösung unter Zusatz von etwas Wasserstoffsperoxyd und ^{Beachtungsgegenstände} nachteiliges Ausfällen der Fettsäuren ~~durch Verdünnen~~ mit Mineralsäuren läßt sich die durch Chrom verursachte grünliche Färbung beseitigen und man erhielt nach dem Reinigen eine gelbbraunes Produkt mit einer Neutralisationszahl 159 und einer Verseifungszahl 195. Die Ausbeute an raff. Oxydpech betrug 78 %.

Beispiel 2

100 g Oxydpech, Neutralisationszahl 75, ^{2. u. 3. u. d. 1.} ~~Verseifungszahl 130~~, das als Rückstand bei der Vakuumdestillation der durch Luftoxydation von Paraffingatsch gewonnenen Fettsäuren angefallen war, wurde mit 150 % der für die Verseifung der Ester notwendigen Menge Natronlauge in 50 %iger wässriger Lösung bei 120° verseift. Nach beendigter Verseifung wurde ~~solange~~ mit verdünnter Schwefelsäure ^{ausgewaschen} versetzt, bis die Lösung auf Kongopapier sauer reagierte. Das ausgefallene Produkt, das nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen eine Neutralisationszahl 134 und eine Verseifungszahl 155 aufwies, wurde mit einer Lö-

sung von 125g Natriumbichromat in 1250 g 40 %iger Schwefelsäure auf 70° erwärmt. Nachdem die heftige Reaktion etwas nachgelassen hatte, wurde noch 1 Stunde auf 105 bis 110° erhitzt. Nach Reinigung mit Wasser erhielt man in einer Ausbeute von 87,5 % ein Produkt mit einer ~~WZ~~ ^{Neutralisationszahl} 160 und einer ~~WZ~~ ^{Verseifungszahl} 192. Wurde die gleiche Behandlung mit Alkalibichromat-Schwefelsäure wiederholt, so stieg die ~~WZ~~ ^{Neutralisationszahl} auf 179 und die Verseifungszahl betrug 198.

an raff. Oxydpech belief sich danach auf 82 %. Die

erwähnte Behandlung des raff. Oxydpechs mit Natronlauge und Wasserstoffsperoxyd kann auch hier zur Entfernung der in dem Produkt enthaltenen Chrommengen angewendet werden, falls das Produkt eine grüne Farbe zeigt.

J. Schmidt