

Angefertigt Exemplare

Abteilung: F. d. Labor.

Verteilt an Frankfurt - D. 1943 Expl.

Betreff: meine Arbeiten zum Inventionen von zwei Lagerarten (Erfindung vom 1. 1. 1943 im Auftr. des Reichsministeriums)

insges. Expl.

Patent Nr.

COS TARGET 22/19
Ed. K. Gordon
U.S. Pat. Attaché
London
4 May 45

Bericht de Herr Dr. M. Winter
Dr. G. Linder
vom 11. Februar 1943

Gesehen vom Abteilungsleiter Dr. G. Linder ✓

„ „ Vorstand Dr. G. Linder

Bay 3413

Zirkuliert in nebenstehenden Abteilungen:

Target 22/19 ~~et al.~~

3413
DAU
Target
22/19

Empfänger	Empfangen	Weitergegeben	Unterschrift
<u>Dr. Thiel</u>	<u>27.4.43</u>	<u>18.5.43</u>	<u>[Signature]</u>
<u>Dr. Koggenböcker</u>	<u>19.5.43</u>	<u>7.6.43</u>	<u>[Signature]</u>
<u>Dr. Jooq</u>	<u>8.6.43</u>	<u>11.7.43</u>	<u>[Signature]</u>
<u>Dr. Mergel</u>	<u>17.6.</u>	<u>23.6.</u>	<u>[Signature]</u>
<u>Dr. Graune</u>	<u>26.6.43</u>	<u>27.7.43</u>	<u>[Signature]</u>
<u>Dr. Volkert</u>	<u>12.7.43</u>	<u>14.7.</u>	<u>[Signature]</u>
<u>Dr. Tampho</u>	<u>15.7.43</u>	<u>21.8.</u>	<u>[Signature]</u>
<u>Dr. Langhein</u>	<u>11.10.43</u>	<u>1.11.43</u>	<u>[Signature]</u>
<u>Dr. Podubus</u>	<u>7.8.43</u>	<u>9.8.43</u>	<u>[Signature]</u>
<u>Dr. Reiter</u>		<u>13.9.43</u>	<u>[Signature]</u>
<u>Dr. Weisemann</u>	<u>20.9.43</u>	<u>23.9.43</u>	<u>[Signature]</u>
<u>Dr. Korb</u>	<u>9.8.43</u>	<u>9.8.43</u>	<u>[Signature]</u>

Aufzubewahren im Zentralarchiv (Direktionsabtlg.) in 1 Expl., eingeg. 23.3.43 registr. u. Nr. 11277

„ „ Archiv der Abtlg. in Expl.

Hö 43/7.

Neuere Arbeiten zur Herstellung von Emulgator M (Hö 1/136 einschliesslich Vorprodukten).

Die Mepasinsulfamidoessigsäure H bildet die Grundlage für den Dermicollicker I, von dem z.Zt. ca. 150 Tons hergestellt werden, und für den Emulgator für Bohrerle Hö 1/136 (Emulgator M), der nach Mitteilung des Reichsamtes für Wirtschaftsausbau in einer Menge von ca. 700-800 Tons fabriziert werden soll. Im Dermicollicker I liegt die Mesamidoessigsäure als neutrales bis schwach sauer eingestelltes Natriumsalz vor und bildet den Emulgator für das Lederöl Hö 1/90 (Chlorkogasin mit ca. 40% Cl). Der Emulgator M ist neben seiner Verwendung als Emulgator für Bohrerle unter der Bezeichnung "Produkt Hö" in ausgedehnter Masse als Kühl- und Schmiermittel in der Metallbearbeitung anstelle von Bohrerölen, Schmierölen, Schneidölen und Ziehölen mit grossem Erfolg geprüft worden.

Die kurz angedeutete ausserordentlich breite Verwendung des neuen Produktes hat eine genaue Durcharbeitung des Herstellungsverfahrens zur Voraussetzung gehabt. Vor allem war das Verfahren so durchzuführen, dass ein gleichmässiges Endprodukt erhalten, d.h. Säuren mit annähernd gleichen Säurezahlen, und dass die eingesetzten Materialien möglichst voll ausgenutzt werden. Bei der Umsetzung von Mepasinsulfamid mit chloressigsäurem Natrium in Gegenwart von Alkali waren 3 Faktoren besonders zu klären:

- 1). Welche Temperatur ist am günstigsten?
- 2). Muss die Umsetzung in homogener Phase oder kann sie auch in heterogener Phase durchgeführt werden?
- 3). Wie kann die Bildung unerwünschter Nebenprodukte vermieden werden?

Bekanntlich verläuft bei der Umsetzung von Sulfamiden mit chloressigsäurem Natrium zu Sulfamidocessigsäure neben der Hauptreaktion noch eine Hydrolyse der Chloressigsäure unter Bildung von Glykolsäure. Die letztere Reaktion tritt umso mehr in Erscheinung, je höher die Temperatur ist. Andererseits verläuft die Reaktion der Chloressigsäure mit dem Mepasinsulfamid erst oberhalb 70° mit ausreichender Geschwindigkeit. Nach unseren Versuchen erscheint eine Reaktions-temperatur von 80° am vorteilhaftesten. Während bei 70° in einer sehr lang dauernden Umsetzung die eingesetzte Chloressigsäure (bei einem Einsatz von 1 Mol Chloressigsäure auf 1 Mol Sulfamid) mit 85% zur Amidierung verwertet und zu 15% hydrolysiert wird, wird bei 80° in ca. 4-5-stündiger Umsetzung die Chloressigsäure mit immerhin noch ca. 80% zur Amidierung verwertet und zu 20% hydrolysiert. Die genannten Versuche wurden zur Erreichung eines homogenen Reaktionsmediums mit konzentrierten Lösungen von chloressigsäurem Natrium (40%ig) durchgeführt. Bei der Verwendung von festem chloressigsäurem Natrium wurden ebenfalls Sulfamidocessigsäuren mit konstanten Säurezahlen erhalten. Es ist deshalb anzunehmen, dass durch das von der zugesetzten konzentrierten Natronlauge herührende Wasser eine ausreichende Homogenisierung des Reaktionsgemisches erreicht wird. Die Verwendung von festem chloressigsäurem Natrium hat weiterhin den Vorteil, dass Produkte mit höheren Säurezahlen erhalten werden, d.h. dass die Chloressigsäure in höherer Masse, und zwar bis ca. 91% der Theorie,

ausgenutzt wird. Auch tritt gegenüber der Verwendung von Lösungen von chloressigsäurem Natrium eine Verkürzung der Umsetzungszeit auf ca. $\frac{1}{2}$ ein.

Die Voraussetzung für derartig konstante Versuchsergebnisse ist, dass Störungen des Umsetzungsmechanismus durch reaktionsfähige Verunreinigungen ausgeschlossen werden. Da Mepasinsulfamid H noch bis etwa 1% Ammoniak gelöst enthält, und da das darin enthaltene Disulfimid im Wesentlichen als Ammoniumsalz vorliegt, kann unter Umständen noch Chloressigsäure unter Bildung von trilonähnlichen Verbindungen verbraucht werden. Es ist daher unerlässlich, vor Zugabe des chloressigsäuren Natriums das Mepasinsulfamid H mit der gesamten berechneten Menge Natronlauge zu mischen und durch Erwärmen das Ammoniak restlos auszutreiben.

Das als Ausgangsmaterial dienende Mepasinsulfamid H wird vom Betrieb (Patentblau-Betrieb) mit folgender ungefähren Zusammensetzung geliefert:

- 38-33% Mepasinsulfamid
- 10-15% Dimepasinsulfimid-Ammonium
- 52% Mepasin.

Das Mepasinsulfamid H (im Folgenden Amid H genannt) wird mit der äquivalenten Menge 40%iger Natronlauge versetzt und die Mischung unter Rühren solange auf 80° erwärmt, bis mit Deltapapier kein entweichendes Ammoniak mehr nachweisbar ist; z.B. Amid H Op.223 Patentblau, Imid 13,5%, $\text{NH}_4 \text{Cl}$ 0,2%. Unter Zugrundelegung eines mittleren Molekulargewichts von 222 für Mepasin ist 1 Mol Amid = 301 g enthalten in 860 g Amid H, d.h. 860 g Amid H enthalten ca.

- 301 g Amid,
- 116 g Imid und
- 443 g KW.

Da die Imide als Ammonsalze vorliegen, ist das NaOH-Äquivalent 123 g Natronlauge 40%ig.

Nachdem das in Freiheit gesetzte Ammoniak aus dem Reaktionsprodukt, welches eine klare gallertartige Masse darstellt, entwichen ist, was ca. 2-3 Stunden dauert, wird bei 80° möglichst schnell die dem Amid äquivalente Menge chloressigsäures Natrium, im obigen Beispiel sind das 116 g $\text{ClCH}_2\text{COONa}$ 100%ig, zugegeben. Es tritt ein Temperaturstoss bis etwa 90° ein, der schnell abklingt. Die Reaktionsmasse wird 2 Stunden bei 80° und anschliessend 1 Stunde bei 90-95° gerührt, worauf keine weitere Abnahme des Alkalispiegels mehr eintritt. Dann wird auf etwa 60° gekühlt, mit Salzsäure 37%ig kongesauer gestellt und soviel Wasser zugegeben, dass die ausgeschiedenen Salze in Lösung gehen, im obigen Falle 150 g Salzsäure 37% rein und 350 g Wasser. Die gebildete Mepasinsulfamidoessigsäure H (im Folgenden Säure H genannt) scheidet sich schnell blank auf dem Sauerwasser ab. Zur Entfernung von überschüssiger Salzsäure und etwas gebildeter Glykolsäure wird die Säure H mit dem gleichen Volumen 70-80° heisser 10%iger Natriumsulfatlösung $\frac{1}{2}$ Stunde ausgerührt und absitzen lassen. Die abgetrennte Säure H wird nun bis zu einer Sumpftemperatur von 120° erhitzt, wobei gelöstes Wasser und etwas Kohlenwasserstoff abdestillieren. Letzterer wird nach Trennung vom Wasser wieder zur Säure H zurückgegeben. Beim Abkühlen des Destillationsrückstandes scheidet sich etwas Natriumsulfat aus, von dem abgesaugt wird. Man erhält die Säure H als hellgelbes blankes Öl.

In der folgenden Tabelle sind einige Ansätze Säure H zusammengestellt.

	8102/ 86a	87a	87b	87c	27	513
1) Amid H Op-Nr.	223	223	223	223	2(1943)	2(1943)
2) Imid %	13,5	13,5	13,5	13,5	11,65	11,65
3) Amidaequivalent	860	860	860	860	822	822
4) Einsatz	860	860	860	860	1644	1644
5) Natronlauge 40%	123	123	123	123	233	235
6) = NaOH	49,2	49,2	49,2	49,2	93,2	94
7) Chloressigsäure Na-salz 100%	113,5	113,5	113,5	113,5	332,5	223
8) = 93%	122	122	122	122	250	
= 91%						245
9) Salzsäure 37% rein	150	150	150	150	300	300
10) Wasser	350	350	350	350	700	700
Ausbeute direkt					1784	1789
11) Säure H entwässert	890	892			1660	1682
12) S.Z.	62,17	61,44			63,74	62,97
13) Aequivalent	903	913			880	890
14) Wasser	1,0	1,2			1,3	2,0
15) Asche	0,51	0,49			0,45	
Ausbeute nach						
16) einmaliger Wäsche			870	872	1650	1640
17) S.Z.			58,17	56,90	57,72	58,57
18) Aequivalent	965		965	986	971	956
19) Wasser			0,7	0,9	1,1	1,2
20) Asche			0,57	0,74	1,02	0,8

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, fallen die Säuren H mit einer durchschnittlichen Säurezahl von ca. 58 und einem durchschnittlichen Wassergehalt von ca. 1% an, was einem Säure-Aequivalent von 967 entspricht. Die ungefähre Zusammensetzung einer solchen

Säure H ist:	37% Mepasinsulfamidoessigsäure
	10% Mepasinsulfamid
	4% Dimepasinsulfimid
	48% Mepasin
	1% Wasser
<hr/>	
	100% Säure H

Zur Herstellung des Emulgator M wird das Säureäquivalent mit 1 Mol NaOH als 40%ige Lauge neutralisiert und bis zu einem Gehalt von 5% Wasser abdestilliert, wobei wieder mit übergegangener Kohlenwasserstoff zurückgegeben wird. Man erhält demnach aus 967 g Säure H 1030 g Emulgator M.

Der Emulgator M stellt ein hellgelb gefärbtes blankes Gel dar, welches beim Verdünnen mit destilliertem Wasser klare, nur schwach opalisierende Lösungen, und beim Verdünnen mit hartem Wasser etwas stärker getrühte Lösungen ergibt. Eine Abscheidung des hydrotropisch gelösten Neutralöls findet in keinem Falle statt.

Emulgator M ist aber auch mit Mineralölen, mit pflanzlichen und tierischen fetten Ölen in jedem Verhältnis mischbar. Beim Verdünnen dieser Mischungen, und zwar vor allem solcher, welche mindestens 20% Emulgator enthalten, mit Wasser entstehen Gel-in-Wasser-Emulsionen, die sich durch einen ausserordentlich hohen Verteilungsgrad und eine grosse Stabilität auszeichnen. Setzt man den Emulgator-Öl-Mischungen geringe Mengen Wasser zu, so tritt nach vorübergehender Trübung der Mischung wieder eine Klärung ein. Ist dieser Punkt erreicht (meist nach Zugabe von 3-8% Öl auf Emulgator-Ölmischung), so ist die Mischung auch nach der Emulphor-Methode emulgierbar, d.h. beim Eingliessen in Wasser tritt sofort eine weitestgehende Dispergierung auf. Eine solche Mischung ist als Bohröl M in ausgedehntem Masse in der Metall verarbeitenden Industrie geprüft worden, und es wurden auf Veranlassung des Reichsamtes für Wirtschaftsausbau 50 tons Emulgator M hergestellt und den grössten Bohrölfabrikanten zur Herstellung von Bohröl zur Verfügung gestellt. Die Bohröle sollen unter Aufsicht des RWA in der Praxis geprüft werden. Inzwischen ist die Entwicklung über den Ersatz der Emulgatoren in den Bohrölen durch synthetische Produkte hinweggegangen.

Es wurde festgestellt, dass eine wässrige Lösung von Emulgator M in den verschiedensten Zweigen der Metallbearbeitung, so z.B. beim Bohren, Fräsen, Sägen, Räumen, Schneiden, Ziehen, mindestens dieselben Dienste leistet wie eine mineralöhlhaltige Bohrölemulsion, und dass sie sogar reine pflanzliche Öle oder Mineralöle, z.B. bei schweren Fräs- und Schneidarbeiten mit Erfolg zu ersetzen vermag und daneben einen absoluten Korrosionsschutz ausübt.

Nachdem ausgedehnte laufende Versuche bei einer Reihe von Rüstungsfirmen, wie z.B. Junkers-Flugzeugbau, Magdeburg, Krupp-Gruson, Magdeburg und Polte-Magdeburg, die universelle Verwendbarkeit von Emulgator M (in diesen Verwendungsgebieten unter dem Namen "Produkt HÖ" laufend) erwiesen hatten, und eine Besichtigung der genannten Werke durch eine Kommission von Vertretern des Reichsamtes für Wirtschaftsausbau, des Reichsministeriums für Bewaffnung und Munition und der Gutachterkommission der Reichsstelle für Mineralöle stattgefunden hat, sollen nun in der gesamten Metallindustrie pflanzliche und mineralische Öle und deren Emulsionen durch das neue I.G.-Produkt ersetzt werden.

Es handelt sich bei dem neuen Produkt, wie oben angegeben, um ein ausserordentlich heterogenes Gemisch, und es lag deshalb die Frage nahe, welche Anteile Träger sowohl der Emulgierwirkung, als auch der Korrosionsschutzwirkung sind. Hierzu wurde versucht, die einzelnen Bestandteile der heterogenen Produkte zu eliminieren, wobei jedesmal die restlichen Produkte einer Prüfung unterzogen wurden. Zunächst gelingt es ziemlich leicht, die Kohlenwasserstoffe aus dem Gemisch zu entfernen. Die Säuren H werden zu diesem Zweck mit der gleichen Menge wässrigem ca. 85%igem Aceton gut durchgerührt, absitzen lassen und die sich abscheidende Kohlenwasserstoffschicht abgetrennt. Aus der Acetonlösung der Säuren wird das Lösungsmittel durch Destillation entfernt. Man erhält ein Säuregemisch (Säure E), welches neben den eigentlichen Sulfamidocessigsäuren noch unveränderte Sulfamide, Disulfamide und ca. 3-7% Kohlenwasserstoffe enthält.

Z.B. Einsatz: 8000 g Säure H
S.Z.50
Wasser: 5%
8000 g Aceton 90%

Ausbeute: 4070 g Säure E mit 19,8% H₂O
S.Z.81
3870 Rückmepasin.

Analyse des Rückmepasins: 0,093% N (nach Kjeldahl); 0,399% S (nach Grote-Kreckeler). Durch einmaliges Waschen des Rückmepasins mit 2 Vol. 90%igem Aceton wurde der Stickstoffgehalt auf 0,03% und der Chlorschwefelgehalt auf 0,106% verringert, was einem Gehalt von maximal 1%-Säure E bzw. Mesamid E entspricht.

Die Säure E wurde mit Natronlauge 40%ig neutralisiert und bis zu einem Wassergehalt von 5% abdestilliert. Das erhaltene Natronsalz der Säure E (Produkt H₂O E) stellt ein dunkles, zähes und blankes Öl dar, welches mit Wasser zu klaren bis schwach opalisierenden Lösungen verdünnt ist. Mit Mineralölen ist es in jedem Verhältnis mischbar, und die Mischungen bilden, sofern sie 20 und mehr % Emulgator enthalten, beim Verdünnen mit Wasser stabile Emulsionen. Die Lösungen des Produkt H₂O E, sowie die damit hergestellten Mineralölemulsionen, besitzen dieselbe ausgezeichnete Rostschutzwirkung wie die entsprechenden Lösungen oder Emulsionen mit Emulgator M (= Produkt H₂O).

Auffallend ist, dass man zur Erzielung haltbarer Emulsionen gleiche Mengen Produkt H₂O E und Produkt H₂O benötigt, d.h. dass das im Produkt H₂O hydrotropisch gelöste Mepasin eine wichtige Rolle bei der Emulgierung von Mineralölen spielt. Man kann ca. 50% des Produkt H₂O E durch Mepasin ersetzen, ohne an Emulgier- und Rostschutzwirkung einzubüssen.

Als nächstes wurde versucht, die in den Säuren E noch enthaltenen Mengen an Amid- und Imid- zu entfernen, d.h. möglichst reine Mepasinsulfamidocessigsäuren herzustellen. Dies gelang dadurch, dass das Produkt H₂O E, also die ca. 5% Wasser enthaltenden Natriumsalze der Säure E, als ca. 30%ige wässrige Lösung mit Methylacetat mehrfach ausgeschüttelt wurden. Amide und Imide gingen in Lösung, und man erhielt eine wässrige Lösung der Natriumsalze der reinen Mepasinsulfamidocessigsäuren. Diese Lösung wurde wieder bis zu einem Wassergehalt von 5% abdestilliert. Man erhält ein braun gefärbtes durchscheinendes weichharzähnliches Produkt (Produkt H₂O ER), welches

mit Wasser klare, stark schäumende Lösungen ergibt mit denselben hervorragenden Korrosionsschutzwirkungen, wie sie die Lösungen von Produkt HÖ und Produkt HÖ E besitzen.

Das Produkt HÖ ER ist in Mineralölen nicht mehr löslich. Bei gewöhnlicher Temperatur quillt das Produkt HÖ ER in dem Mineralöl auf, in der Wärme entstehen klare Lösungen, die beim Abkühlen wieder gallertartig erstarren. Beim Verdünnen solcher Öl-Produkt HÖ-Gallerte mit Wasser entstehen Emulsionen, die schnell aufräumen, also keine Beständigkeit aufweisen. Erst auf Zusatz von Mepasinsulfamid zur Öl-Produkt HÖ ER-Mischung wurden klare Mineralöllösungen erhalten.

Aus diesen Versuchen ergab sich Folgendes: Reine Natriumsalze von Mepasinsulfamidessigsäuren sind in Mineralölen kaum oder nur schwer löslich. Auf Zusatz von Mepasinsulfamid werden die Natriumsalze der Mepasinsulfamidessigsäuren mineralöllöslich. Ein solcher Zusatz verbessert aber nicht deren Emulgierfähigkeit. Diese wird dagegen auf Zusatz von steigenden Mengen von Dimepasinsulfimiden, im Besonderen Alkali- oder Ammoniumsalzen derselben, in erheblichem Masse gesteigert, und zwar wird ein Optimum an Emulgierwirkung erzielt, wenn auf das Ausgangsmaterial: »Mepasinsulfamid H« gerechnet ca. 10-15% Di-Mepasinsulfimide enthalten waren.

Das erhaltene Resultat wurde durch folgenden Versuch bestätigt: Es gelingt die im Amid H enthaltenen 10-15% Disulfimid durch wiederholtes Auswaschen mit etwa der 5-fachen Menge 1%iger Kochsalzlösung bis auf einen Gehalt von etwa 0,3% zu entfernen. Ein aus einem solchen imidarmen Amid H hergestelltes Produkt HÖ imidarm hat unverändert gute Korrosionsschutzwirkung, ist aber nicht in der Lage, stabile Mineralöl-Emulsionen zu liefern. Erst auf Zusatz von etwa 3-5% Sulfimid-Natrium zum Produkt HÖ imidarm werden wieder stabile Mineralöl-Emulsionen erhalten.

Nachdem noch festgestellt war, dass Imid-Natrium-Lösungen keine Korrosionsschutzwirkung zukommt, ergab sich, das in der folgenden Tabelle dargestellte Bild:

	Emulgator f. Bohröle HÖ 1/136 = Emulgator M = Produkt HÖ	Produkt HÖ E	Produkt HÖ ER	Produkt HÖ Imid-arm
Bestandteile:	Mepasinsulfamidoes- sigsäure Mepasinsulfamid Dimepasinsulfimid Mepasin	Mepasinsulf- amidoessigsäure Mepasinsulfamid Dimepasinsulf- imid	Mepasinsulf- amidoessig- säure	Mepasinsulf- amidoessig- säure Mepasinsulf- amid Mepasin
Eigenschaften:				
Korrosionsschutz- wirkung	gut	gut	gut	gut
Mineralöllös- lichkeit	gut	gut	schlecht	gut
Emulgierwirkung	gut	gut	schlecht	schlecht

Im Emulgator für Bohrerle HC 1/136 liegt somit ein Produkt vor, dessen korrosionsschützende Eigenschaften auf dem Anteil an Natriumsalzen der Mepasinsulfamidessigsäuren, und dessen Mineralöllöslichkeit, abgesehen von dem Gehalt an Mepasinkohlenwasserstoffen, auf einem gewissen Gehalt an Mepasinsulfamiden beruhen. Die Emulgierwirkung ist an die Anwesenheit einer aufeinander abgestimmten Kombination von Natriumsalzen der Mepasinsulfamidessigsäuren und der Dimepasinsulfimide gebunden. Es dürfte somit jedem der Bestandteile des HC 1/136 eine ganz besondere Funktion zugewiesen sein, durch deren Gesamtheit die hervorragenden Eigenschaften des neuen Produktes bedingt sind.

Es bleibt noch zu berichten, dass HC 1/136 auch als Emulgator für vegetabilische Öle und Fette, sowie für Mineralöle ~~und~~ der Kunstseide- und Zellwoll-Präparation mit gutem Erfolg geprüft worden ist. Es sind auch eine Reihe anderer wasserlöslicher Salze, z.B. Ammoniumsalze, Cyclohexylaminsalze, Triäthylaminsalze und dergl. hergestellt worden, die für Sonderzwecke, vor allem da, wo es auf die Verwendung aschefreier Produkte ankommt, so z.B. als Korrosionshindernde Zusätze zu Brennstoffen, für die Herstellung von Korrosionsschutzölen usw. in Prüfung sind.

M. Reuber

Dr. Ing. Anton Becken

Dr. M. Reuber

D. R. Becken

BAG Target

3413

22/19