

3996-30/301 etc

Tätigkeitsbericht

44

Z E A 1940

Eigentum der Rhönania-Ossag  
Mineralölwerke A.G.

239

Prof. Z/D

Hamburg, den 28. Juli 1941

Tätigkeitsbericht

Z E A 1940

---

340

Von Z E A wurden im Jahre 1940 die gemäss nachfolgender Disposition nach Zweck und Inhalt kurz referierten Forschungs- und Entwicklungsarbeiten durchgeführt. Die Versuchsergebnisse der einzelnen Untersuchungen wurden - wie üblich - in ausführlichen und für die vorliegende Zusammenfassung infolgedessen zu umfangreichen Berichten niedergelegt. Wir begnügen uns deshalb in dem nachfolgenden Rechenschaftsbericht damit, nur kurze Auszüge der wesentlichen Untersuchungsergebnisse zu bringen, die den Fortgang und derzeitigen Stand unserer Entwicklungsarbeiten kennzeichnen. Soweit die Untersuchungsergebnisse zu Patentanmeldungen geführt haben, dienen diese als Referat.

Auch im Jahre 1940 haben wir neben normalen Entwicklungsarbeiten viele Probleme bearbeitet, die durch die Erfordernisse des Krieges bedingt waren, worauf wir bei den einzelnen Kapiteln jeweils hinweisen. Der dauernde Wechsel der Qualitäten machte es erforderlich, viele früher abgeschlossenen Entwicklungsarbeiten erneut aufzunehmen und auf das nunmehr zur Verfügung stehende Ausgangsmaterial abzustimmen.

Zu dem bisherigen Arbeitsgebiet der Z E A kam im Jahre 1940 noch die Bearbeitung der Synthese von Schmierölen, d.h. die Spaltung von Paraffin und die Polymerisation der dabei anfallenden Spaltdestillate.

Im Zusammenhang mit der Synthese haben wir uns im Jahre 1940 auch eingehend mit dem Studium der Hartparaffine und ihren Eigenschaften beschäftigt und Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiete der Entparaffinierung von Ölen durchgeführt.

Zur Beseitigung von Schwierigkeiten, die bei der Extraktion ölhaltiger Bleicherde in der neu errichteten Anlage auftraten, waren eingehende auf die Arbeitsweise der Anlage zugeschnittene Untersuchungen erforderlich.

34

Neben den laboratoriums-mässigen Entwicklungsarbeiten wurde von ZEA die auf Wgr. zur Schmieröl-Synthese neu errichtete Spalt-, Polymerisations-, Raffinations- und Destillations-anlage in Betrieb genommen, die dabei auftretenden Schwierigkeiten beseitigt und die Anlagen betriebsklar dem Werk übergeben. In gleicher Weise wurde die Anlage zur Extraktion von ölhaltiger Bleicherde auf Wgr. eingefahren und vorhandene Schwierigkeiten beseitigt. Auf Wgr. hat sich ZEA tatkräftig an der Inbetriebnahme der Anlage zur Düsenverbrennung von Abfallsauren beteiligt.

Durch Mangel an Arbeitskräften, infolge Minberufungen und durch Beschaffungsschwierigkeiten von Material, Apparaturen und Reagenzien wurden alle ZEA-Arbeiten im Jahre 1940 sehr erschwert.

Erhöhte Arbeit erforderte die Bearbeitung und technische Verteidigung der laufenden und neu angemeldeten Patente, das gleiche gilt für die gut in Fluss gekommene Gemeinschaftsarbeit mit dritten Firmen.



342

Übersicht über die bearbeiteten Probleme

<u>A Verwertung von Nebenprodukten</u> .....	Seite
<u>I. Abfallsäuren</u> .....	"
<u>a) Universelle Verfahren</u> .....	"
1. Verbrennung auf Wgr. und Whr. ....	"
2. Aufspaltung durch Hydrolyse .....	"
a. Säureharze .....	"
b. Säureteere .....	9
<u>b) Spezielle Verfahren</u> .....	10
1. Rückgewinnung der Schwefelsäure .....	"
2. Verwertung der organischen Anteile .....	"
a. Sulfex T .....	"
1) Sulfoseife A .....	"
2) Polymerisation zu Bitumen .....	11
3) Ichtiolartige Verbindungen .....	"
4) Schädlingsbekämpfung .....	"
5) Saure Ziehöle .....	"
6) Überführung in öllösliche Produkte .....	"
a) durch Druckbehandlung .....	"
b) durch überhitzten Wasserdampf ..	12
7) Öllöslicher Emulgator auf Lubexbasis ..	"
8) Futtermittel .....	"
9) Reinigungsmittel .....	13
10) Tarnfarben .....	"
11) Flotationsmittel .....	14
b. Sulfex H .....	"
1) Destillation auf Öle .....	"
2) Kittbinder .....	"
3) Gummiindustrie .....	"
4) Druckfarben .....	15
5) Polymerisation zu Bitumen .....	"
<u>c. Zusammenfassung und Ausblick</u> .....	"

	Seite
<u>II. Lubex</u> .....	15
<u>1) Leichter Lubex</u> .....	16
a) Bohröl .....	"
b) Magnexin .....	"
c) Viskositätserhöhung .....	"
d) Gummi-Regenerierung .....	"
e) Harzlösungsvermögen .....	17
<u>2) Schwerer Lubex</u> .....	18
a) Lacke und Anstriche .....	"
b) Druckfarben .....	"
1. Zeitungsdruckfarben .....	"
2. Buchdruckfarben .....	19
c) Kittbinder .....	"
d) Papierleimung .....	"
e) bitumenartige Produkte .....	20
<u>3) Lubex für Schmierzwecke</u> .....	"
<u>4) Austauschstoffe für Lubex</u> .....	"
a) M-Öl-Rückstand .....	"
1. Zeitungsdruckfarben .....	"
2. Als Harzlöser .....	"
<u>III. Bleicherde</u> .....	21
1) Extraktion .....	"
2) Regenerierung .....	"
3) Verwertungsmöglichkeiten der entölten Fleicherde .....	22
a) für Gummi .....	"
b) für Kitte .....	"
c) für Zement-Industrie .....	23
<u>IV. Naphtensäure</u> .....	"
a) Gewinnung .....	"
b) Sulfurierung .....	"

344

	Seite
<b>B Bitumen</b> .....	24
a. Chlorierung .....	"
b. Blasen .....	"
c. Säureharzbitumen .....	"
<b>C Schmieröl</b> .....	25
1. Emulsionen .....	"
2. Emulsionsfette .....	"
3. Wasserlösliche Öle .....	"
a. salz feste Emulsionen .....	"
1) Torpedöle .....	"
2) Bohröle .....	"
b. Hochdruck-Emulsion .....	"
4. Korrosionsschutz .....	26
5. Hochdruckschmiermittel .....	"
a) Phosphor .....	"
b) Schwefel .....	27
6. Voltol .....	"
7. Schaumdämpfung .....	29
a) von Getriebeöl .....	"
b) Schaumdämpfungsmittel .....	"
<b>D Schmierölsynthese</b> .....	30
<u>I. Laboratoriumsarbeiten</u>	
<u>a. Allgemeines</u> .....	"
<u>b. Paraffin</u> .....	"
1. Analytisches .....	"
2. Zusammenhänge zwischen Viskosität und Paraffingehalt .....	31
3. Spez. Gewicht und chem. Zusammensetzung von Hartparaffin .....	"
4. Entparaffinierung .....	32
a) Allgemein .....	"
b) Einfluss der Lösungsmittel-Zusammensetzung .....	"
c) Filtrationsbeschleuniger .....	34

345

	Seite
<u>c. Spaltung von Paraffin</u> .....	35
1) Einfluss des Ölgehaltes .....	"
2) Spaltbedingungen .....	"
<u>d. Spaltdestillate</u> .....	36
1. Analyse .....	"
a. allgemeine Kennzahlen .....	"
b. Bromzahl .....	"
c. Molgewicht .....	"
<u>e. Polymerisation</u> .....	"
1. Reaktionsmechanismus .....	"
a. Einfluss von Temperatur und Reaktionsdauer .....	37
b. Menge und Art der Zugabe des $AlCl_3$ .....	"
c. Aktivierung der Polymerisation .....	38
d. Einfluss der $AlCl_3$ -Verteilung .....	"
2. Aufarbeitung der Reaktionsprodukte .....	"
a. Sludge und seine Zerlegung .....	"
b. Sludgeverwertung .....	39
1) Vorpolymerisation mit Sludge .....	"
2) Verwendung als Spaltkatalysator .....	"
3. Raffination des Rohpolymerisates .....	"
a. Reaktionsvorgang .....	"
b. Wiedergewinnung der Öle aus der gebrauchten Bleicherde .....	40
c. Konzentration des Rohpolymerisates .....	"
4. Reinpolymerisat .....	41
a. Zusammensetzung .....	"
b. elektrische Eigenschaften .....	"
5. Zusammenfassung .....	"

246

II. Semitechnische Versuche

	Seite
<u>E Inbetriebnahme von Produktions-Anlagen</u> .....	45
1. Spaltanlage .....	"
2. Polymerisation .....	"
3. Atmosphärische Destillation .....	"
4. Vakuum Destillation .....	"
<u>F Analyse</u> .....	46
1. Ölgehalt der Bleicherde .....	"
2. Watermann Analyse .....	"
3. Gasanalyse .....	"
<u>G Zusammenarbeit mit dritten Firmen</u> .....	47
<u>H Technische Bearbeitung von Patentanmeldungen</u> .....	49
a) Anmeldung durch ZEA .....	"
b) Firmen-Patente .....	"

## A Verwertung von Nebenprodukten

### I. Abfallsäuren

#### a) Universelle Verfahren

##### 1. Verbrennung auf Wgr.

Die im Jahre 1939 von ZEA entwickelte und behelfsmässig im Betrieb durchgeführte Düsenverbrennung für Säureharze der Trockenraffination wurde im Jahre 1940 apparativ für Dauerbetrieb ausgebaut. Es wird nunmehr der gesamte Anfall an Säureharzen anstelle des bisher verwendeten Weichpechs zur Dampferzeugung eingesetzt. Der Anfall schwankt zwischen 400 - 600 t pro Monat. Setzt man dafür den für Weichpech bisher verausgabten Betrag (RM 70.--/t) ein, hat sich - unter Berücksichtigung, dass die Säureharze bisher unter Kostenaufwand in den Reihherstg geleitet wurden - die Anlage bereits nicht nur bezahlt gemacht sondern einen recht erheblichen Gewinn abgeworfen.

Die Säureteere mit hohem Gehalt an freier Schwefelsäure (ca. 70 %) müssen durch Hydrolyse (s.dort) zunächst in den organischen Anteil (Sulfex T) und verdünnte Schwefelsäure zerlegt werden. Eine dazu geeignete Anlage ist im Bau und kommt in den nächsten Wochen in Betrieb, so dass dann auch die Säureteere zur Düsenverbrennung als Heizmaterial so lange herangezogen werden, bis die unter Absatz Sulfex T genannten besseren Verwertungsmöglichkeiten für dieses Produkt praktisch realisierbar sind.

##### Verbrennung auf Wgr.

Auch für die Säureharze auf Wgr. ist eine Anlage zur Düsenverbrennung nach unserem Verfahren in Bau, in der die Kapazität der vorhandenen Drehrohrofen-Anlage übersteigenden Säureharzmengen unter voller Ausnutzung des Heizmaterials zur Dampferzeugung herangezogen werden sollen.

### 2. Aufspaltung der Abfallsäuren durch Hydrolyse

#### a) Säureharze

Es sind viele Verfahren bekannt, nach denen man Säureharze in organische und anorganische Bestandteile soll trennen

348

können, jedoch hat sich bisher keines dieser Verfahren als praktisch und wirtschaftlich durchführbar erwiesen. Hierüber haben wir in den Jahresberichten der vergangenen Jahre ausführlich berichtet und schon damals darauf hingewiesen, dass wir ein Verfahren ausgearbeitet haben, von dem wir hoffen, dass es auch im Grossbetrieb möglich sein wird, durch Zusatz von Wasser eine Hydrolyse der Säureharze durchzuführen.

Unsere Absicht, dieses Verfahren im Grossbetrieb zu übernehmen, stiess auf Schwierigkeiten des Reichsamtes für Wirtschaftsausbau, das in erster Linie Verfahren den Vorzug geben will, die unter Subvention des Reichsamtes ausgearbeitet wurden (z.B. Pape- und Wenk-Verfahren!). Die Genehmigung zur Durchführung unseres Verfahrens im Betrieb wurde deshalb von einer Nachprüfung durch das Materialprüfungsamt abhängig gemacht.

Wie aus dem als Anlage 1) beiliegenden Gutachten hervorgeht, wurde unser Verfahren so günstig beurteilt, dass wir uns entschlossen, eine Grossversuchs-Anlage zur weiteren Sicherstellung der bisherigen semitechnischen Erfahrungen zu errichten. Die Versuchsanlage, für die wir grösstenteils Apparaturen verwenden können, die für die Düsenverbrennung errichtet wurden, kommt in den nächsten Wochen in Betrieb. Die Schwefelsäure soll konzentriert, die org. Anteile gemäss Absatz Sulfex 4 verwertet werden.

b) Säureteere

Dass sich Säureteere durch Wasserzusatz in organische Anteile und verdünnte Schwefelsäure hydrolisieren lassen, haben wir durch semitechnische Versuche im Jahre 1939 sichergestellt, eine Apparatur für die Durchführung des Verfahrens im Grossbetrieb geht demnächst in Betrieb.



349

## b) Spezielle Verfahren

### 1. Rückgewinnung der Schwefelsäure

Die bei der Hydrolyse der Abfallsäure auf Vhr. und Wgr. anfallenden verdünnten Schwefelsäuren sollen konzentriert werden. Wir haben im Jahre 1940, gemeinsam mit der Norddeutschen Chemischen Fabrik in Harburg, Konzentrationsversuche durchgeführt, die nunmehr im semitechnischen Maßstabe mit dem Resultat abgeschlossen sind, dass die Norddeutsche bereit ist, im Lohn die verdünnte Schwefelsäure zu einem Preise zu konzentrieren, den wir heute für konzentrierte Schwefelsäure anlegen. Als Mehrkosten haben wir nur die Frachtkosten für die verdünnte Säure zu tragen, die ungefähr 10 % des Wertes des Monohydrates ausmachen. Es sind nunmehr Planungen im Gange, um diese Absichten technisch durchzuführen.

### 2. Verwertung der organischen Anteile

#### a. Sulfex T

Zur Verwertung der bei der Hydrolyse von Säureteer anfallenden organischen Anteile (Sulfex T), die zunächst als Heizmaterial zur Dampferzeugung herangezogen werden, haben wir die verschiedensten Möglichkeiten untersucht.

#### 1) Sulfoseife A

Der im Jahre 1938 geplanten Ammonsulfat-Anlage sollte bekanntlich eine Anlage zur Gewinnung der in den Säureteeren noch vorhandenen Sulfoseife A vorgeschaltet werden. Da der Bau beider Anlagen bis nach dem Krieg aufgeschoben werden musste, wir aber dringend zusätzlich Sulfoseife A benötigten, haben wir versucht, unter welchen Bedingungen man mit vorhandenen Apparaturen behelfsmässig dem Säureteer noch Sulfoseife A durch Extraktion mit Gasöl entziehen kann.

Wir haben dazu sämtliche Säureteere von deutschem Ausgangsmaterial auf ihren extrahierbaren Gehalt an Sulfoseife A untersucht und die Arbeitsbedingungen für eine

behelfsmässige Extraktion ausgearbeitet. Versuche im betriebsmässigen Umfang sollen unsere Untersuchungen demnächst abschliessen.

## 2) Polymerisation zu Bitumen (siehe dort)

## 3) Ichtliolartige Verbindungen

Infolge Einberufung von Herrn Prof. Hopf, der für obiges Problem die klinischen Untersuchungen durchführte, konnten die Versuche erst Ende 1940 wieder aufgenommen werden. Wir beabsichtigen, uns Herrn Prof. Hopf vertraglich als aussenstehenden Mitarbeiter zu verpflichten, den bisherigen Stand unserer Erkenntnisse durch Patentanmeldung zu schützen und in Zukunft die Anwendbarkeit von Erdölprodukten für klinische und kosmetische Zwecke systematisch zu studieren.

## 4) Schädlingsbekämpfung

Wegen Ausfall des Laboratoriums Amsterdam fielen auch die auf unsere Anregung veranlassten gemeinsamen Versuche im Jahre 1940 aus. Es wurden lediglich - gemeinsam mit Herrn Dr. Zimmermann - die Untersuchungen durchgeführt, die zum Vertrieb und zur Verteidigung unseres Besitzstandes auf dem Gebiete der Schädlingsbekämpfung erforderlich waren.

## 5) Saures Ziehöl

Unsere Versuche, gemeinsam mit ZOI aus den organischen Anteilen der Säureteere ein saures Ziehöl, bzw. eine Ziehölemulsion zu entwickeln, gingen weiter und stehen - soweit wir das Problem überblicken - vor einem befriedigenden Abschluss.

## 6) Überführung in öllösliche Produkte

### a) Druckbehandlung mit Wasser

Wir haben versucht, den an sich nur wasserlöslichen Sulfex T, unter Beibehaltung seiner Wasserlöslichkeit, in öllösliche Form überzuführen. Dazu wurde das hauptsäch-

lich aus Sulfoverbindungen bestehende Ausgangsmaterial bei Anwesenheit von Wasser unter Druck auf Temperaturen erhitzt, bei denen die Sulfoverbindungen nur in geringem Ausmasse in Schwefelsäure und Kohlenwasserstoffe aufgespalten werden. Die so öllöslichen Produkte zeigen dann Eigenschaften, die unserer Sulfoseife A an Emulgator ähnlich sind. Wir haben das Verfahren (gemäss Anlage 2) zum Patent angemeldet.

#### b) überhitzter Dampf

Sulfex T, der von öllöslichen Säuren durch Gasoelextraktion praktisch befreit war, wurde, z.T. in Anwesenheit von Katalysatoren, mit überhitztem Wasserdampf behandelt. Durch diese Behandlung wurden wieder merkliche Mengen von öllöslichen Säuren an das Gasöl abgegeben.

Neutralisiert ergaben die an das Gasöl abgegebenen Sulfo-säuren Seifen, mit denen brauchbare Bohrer hergestellt werden konnten.

#### 7) Öllöslicher Emulgator auf Lubexbasis

Neuerdings haben wir festgestellt, dass das Natriumsalz des Sulfex T zwar in Mineralölen unlöslich, dafür aber in Lubex gut löslich ist und ausgezeichnete Emulgierwirkung zeigt. Die Versuche laufen noch. Wir sind jedoch überzeugt, dass sich auf diesem einfachen Wege ein der Sulfoseife A gleichwertiger Emulgator für wasserlösliche Öle herstellen lässt, indem man Sulfex T mit Lubex als Lösungsvermittler in Mineralöl-lösliche Form überführt.

#### 8) Futtermittel

Von der Ichtiolgesellschaft, die schon vor Jahren von uns Säureteere für Versuchszwecke bezog, wurden wir darauf aufmerksam gemacht, dass es gelungen wäre, die bei der Eiweissfabrikation in den Abwässern noch enthaltenen Eiweisstoffe mit Hilfe der organischen Anteile der Säureteere zu fällen und dabei entstehende Eiweiss-Sulfo-Komplex-Verbindungen als Futtermittel für Tiere zu verwerten. Bei dem Verdauungsprozess wird dann lediglich der

362

Eiweißstoff verwertet, während die Sulfosäure unverdaut abgeführt wird. Wir sind mit den Ichtiolwerken übereingekommen, das Problem, für das sich der Reichsnährstand interessiert, nach weiterem günstigen Verlauf der Fütterungsversuche, gemeinsam zu bearbeiten und zu gegebener Zeit die von den Ichtiolwerken uns angebotene Generallizenz für das Verfahren zu übernehmen.

### 9) Reinigungsmittel

Da Sulfex T gut schäumende Eigenschaften zeigt, versuchen wir, denselben während des Krieges als Reinigungsmittel einzusetzen. Die Reinigungswirkung an sich ist zufriedenstellend, jedoch ist eine bisher noch problematische Desodorisierung des Produktes erforderlich. Die Versuche laufen noch.

### 10) Tarnfarben

Wir versuchten, den Sulfex zur Herstellung von Tarnfarben in 2 Richtungen heranzuziehen

- a) als Emulgierungsmittel für Öle, die dann den Film darstellen, der die einzelnen Pigmentkörperchen verbindet und ein zu schnelles Auswaschen usw. der Farben verhindert,
- b) den Sulfex in wässriger Lösung ohne Ölzusatz zu verwenden, wobei ersterer als Verdickungs- und Suspensionsmittel für das zugesetzte Pigment dient, so dass sich beständige und spritzbare Emulsionen bilden.

Wir haben so hergestellte Tarnfarben geprüft und festgestellt, dass ölhaltige Farbe auf dem Erdboden gut steht gegenüber Farben ohne Ölzusatz, die zum Auslaufen neigen. Auf Zementplatten halten sich beide Farbarten gut.

Wir beabsichtigen nunmehr, uns mit der einschlägigen Industrie zur Weiterführung des Problems in Verbindung zu setzen.

### 11) Flotationsmittel

Gemeinsam mit ZOI machen wir mit der Firma Klöckner-Humboldt Versuche zur Flotation von nicht sulfidischen Erzen. Wir denken hierzu - neben Sulfoseife A - Sulfex, gegebenenfalls mit Gemisch mit Sulfoseife A einzusetzen. Entsprechende Muster werden von der Firma Klöckner günstig beurteilt.

### b) Sulfex H

Als Sulfex H bezeichnen wir den org. Anteil der bei der Hydrolyse von Säureharzen anfällt.

#### 1) Destillation auf Öle

Durch eine Destillation von 30 t in Wmo. haben wir sichergestellt, dass man aus Sulfex H Öle gewinnen kann (im Nachstehenden als Säureharzdestillat bezeichnet) die in ihren Eigenschaften unserem Lubex gleichkommen und in denselben Verwertungssparten eingesetzt werden sollen.

#### 2) Kittbinder

Umfangreiche Laboratoriumsarbeiten mit dem Ziel, die Säureharzdestillate anstelle von Lubex als Kittbinder einzusetzen, ergaben in jeder Beziehung einwandfreie Kitten. Anschliessend haben wir die Betriebsdestillate aus Wmo. mit gutem Erfolg der Kittindustrie zur Verfügung und damit deren praktische Verwertbarkeit sichergestellt. Die Verwendung von Säureteerdestillaten für Kitten haben wir patentiert. (siehe Anlage 3).

#### 3) Gummiindustrie.

Dass die Säureharzdestillate als Weichmacher für Gummi ausgezeichnete Wirkung zeigen, ist durch das Säureharzdestillat "Naftolen" bekannt. Wir haben durch Gemeinschaftsprüfung mit der M.G. die gleiche Wirkung auch der Säureharzdestillate aus inländischem Rohmaterial festgestellt.

#### 4) Druckfarben

Auch zur Herstellung von Zeigungsdruckfarben eignen sich die Säureharzdestillate besonders, wie praktische Druckversuche der Druckfarbenfabrik Hartmann zeigten. Wir haben das Verfahren zum Patent angemeldet (siehe Anlage 4)

#### 5) Polymerisation zu Bitumen (siehe dort).

#### c) Zusammenfassung und Ausblick

Nachdem es gelungen ist, Abfallsäuren in Düsen unter voller Ausnutzung ihres Heizwertes zu verbrennen, und nachdem in Aussicht steht, die Abfallsäuren durch Hydrolyse in einfacher Weise in organische Anteile und verdünnte Schwefelsäure zu trennen und letztere zu konzentrieren, nähern wir uns dem angestrebten idealen Endziel unserer Abfallsäureverwertung, indem wir es nunmehr in der Hand haben:

- a) die Abfallsäuren tel quel unter voller Ausnutzung ihres Heizwertes zur Dampferzeugung heranzuziehen oder
- b) nach Abtrennung und Konzentration die Schwefelsäure wieder in den Raffinations-Kreislauf einzuführen und die organischen Anteile für spezielle Zwecke der Öl- oder Bitumenindustrie einzusetzen.

Wir können mit Stolz darauf hinweisen, dass die Romag bezüglich der Beseitigung und Verwertung der Abfallsäuren an der Spitze der Mineralölindustrie marschiert.

#### II. Lubex

Infolge des geringen Anfalls sowohl an dickem als an dünnem Lubex konnten von den zur Verfügung stehenden Verwertungsmöglichkeiten nur die Gebiete berücksichtigt werden, die den besten Erlös brachten. Wir haben trotzdem die früher begonnenen Untersuchungen aller möglichen Verwertungsmöglichkeiten weitergeführt und teilweise abgeschlossen, um bei einem zukünftigen Anfall grösserer Mengen sofort über die erforderlichen Absatzmöglichkeiten zu verfügen.



## 1) leichter Lubex

### a) Bohröl

Bereits durch Grossversuch des Jahres 1938 und 39 wurde in Verbindung mit ZOI festgestellt, dass man ein in jeder Beziehung einwandfreies Bohröl unter Verwendung von dünnem Lubex anstelle des bisherigen Spindelöls herstellen kann.

Bei den früheren Versuchen wurde als Emulgierungsmittel Sulfoseife A eingesetzt, die infolge Rückgang unserer Weissölproduktion ausserordentlich knapp ist. Wir haben inzwischen gefunden, dass man, wenn man Lubex als Ölkompone-  
nente verwendet, auch unter Verwendung von Sulfex T als Emulgator ein gutes Bohröl herstellen kann. Die zur Sicher-  
stellung des Problems noch erforderlichen Grossversuche sind eingeleitet.

### b) Brandlöschmittel (Magnexin)

Gemeinsam mit der Minimax A.G. wurde eine Reihe von neuen Löschölen auf Basis Reitbrocker Redestillate untersucht. Vor allem wurde die Wirkung von Zusätzen, wie Olein, Sulfoseife A und Naphthenseife, geprüft. Die von der Minimax beobachtete "Addition von  $\text{CO}_2$  an Magnexin" konnte von uns nicht festgestellt werden. Magnexin löst unter Druck zwar eine entsprechende Menge  $\text{CO}_2$ , bleibt aber selbst, wie zu erwarten, chemisch unverändert.

### c) Viskositätserhöhung von dünnem Lubex

Da an dickem Lubex Mangel herrscht und für letzteren gegenüber dünnem Lubex ein besserer Erlös erzielt wird, haben wir versucht, durch bestimmte Zusatzmittel den dünnen Lubex zu verdicken. Am besten hat sich bisher Aluminiumnaphthenat und Tegosap bewährt. ZOF sucht für den so verdickten Lubex Absatzgebiete. Die Anwendung des Gemisches in der Gummiindustrie haben wir gemeinsam mit der M.G. zum Patent angemeldet (siehe Anlage 5).

### d) Gummi-Regenerierung

Unsere Gemeinschaftsversuche mit der M.G. in dieser Richtung wurden weitergeführt.



350

### e) Harzlösungsvermögen

Die Lösefähigkeit von Harzen in Lubex gegenüber Mineralölen wurde untersucht.

Eine überragende Stellung als Harzlöser von Lubex allein und als Lösungsvermittler im Gemisch mit Mineralölen wurde festgestellt. Insbesondere wurde gefunden:

1) dass Harze, die in Mineralöl nicht oder nur teilweise löslich sind oder deren Lösungen schon bei verhältnismässig hohen Temperaturen zum Kristallisieren neigen, in Extraktlösung auch bei tiefen Temperaturen noch blank gelöst bleiben.

2) Ist das Harz in Mineralöl löslich, so sind bei gleichem Gehalt, Extraktlösungen zähflüssiger als Mineralöllösungen. Bei Anwendung von Extrakten können also Lösungen bestimmter Viskosität mit weniger Harz erzielt werden als bei Anwendung von Mineralöl.

3) Eigenartigerweise kann ein E-Extrakt bei anteiligem Zusatz zum Mineralöl auch gerade die umgekehrte, nämlich eine viskositätserniedrigende, verflüssigende Wirkung haben. Es zeigte sich, dass Lösungen bestimmter Harze in Mineralöl zwar nicht kristallisiert, aber sehr hochviskos waren. Wurde hier das Mineralöl durch eine Mischung von Öl und Extrakt ersetzt, so sank die Viskosität mit steigendem Extrakt-Anteil. Wir erklärten uns diese Erscheinung mit der Verflüssigung einer im Mineralöl gebildeten Harz-Gallerte durch den Extrakt.

4) das gleiche gilt für die Harze, die entspr. 1) in Mineralöl nicht oder nur teilweise löslich sind. Hier ist die lösende Wirkung des Extraktanteiles schon äusserlich daran zu erkennen, dass die Kristalle bzw. die Trübung verschwinden und die Lösung blank wird.

## 2) Schwerer Lubex

### a) Lacke und Anstriche

Wir haben schon 1939 berichtet, dass wir die Versuche, Lack- und Anstrichfarben mit Hilfe von Lubex herzustellen, mit der Feststellung abgeschlossen haben, dass zu normalen Zeiten für Lubex in der Lack- und Anstrichindustrie nur beschränkte und spezielle Unterbringungsmöglichkeiten bestehen, da er sich wegen starker Nachdunkelungseigenschaft und schlechter Trocknungsfähigkeit nur für zweitklassige Anstriche eignet.

Infolge völligen Mangels an Ölen für Firnisse, waren die Anforderungen der Lackindustrie (insbesondere Tarnfarben) im vergangenen Jahre doch ausserordentlich gross. Dieselben wurden durch ZOF teilweise befriedigt, um Erfahrungen für die Nachkriegszeit zu sammeln. Teilweise wurde als Austauschprodukt M-Öl-Rückstand geliefert.

### b) Druckfarben

#### 1. Zeitungsdruckfarben

Auch im Jahre 1940 waren umfangreiche Laboratoriums- und Entwicklungsarbeiten erforderlich, um den Zeitungsfirnis bei den wechselnden Rohmaterialien und Anfallmengen auf die Erfordernisse der Druckindustrie einzustellen.

Bekanntlich haben wir bereits im Jahre 1939 den Gesamtbedarf an Firnis für Zeitungsdruckfarben durch die früher von uns unter der Bezeichnung "Citogen" entwickelten Lubexqualitäten gedeckt. Da inzwischen die kriegswichtigen Bedürfnisse in der Gummiindustrie so anstiegen, dass wir fast den gesamten Lubexanfall hierfür einsetzen mussten, haben wir für Zeitungsdruckfarben auf Basis von M-Öl-Rückstand (siehe dort) in Gemisch mit Bitumen mit gutem Erfolg einen neuen Zeitungsfirnis entwickelt, mit dem wir heute den Bedarf an Zeitungsfirnis in einer Menge von 4 - 500 t pro Monat decken.

Gleichzeitig haben wir - wie bereits erwähnt - auch Druckversuche mit einem Firnis auf Basis von Säureterdestillat mit gutem Erfolg durchgeführt (siehe dort).

## 2) Buchdruckfarben

Unsere Untersuchungen, Lubex für Buchdruckfarben einzusetzen, gehen befriedigend weiter, wobei uns die augenblickliche Mangellage an den früher verwendeten Ausgangsstoffen ausserordentlich zu Hilfe kam. Die Versuche wurden mit aufgehelltem Lubex durchgeführt und die zur Aufhellung und Stabilisierung erforderlichen Arbeiten geleistet. Wir hoffen, dass es gelingt, uns auch für die Nachkriegszeit in einem erfreulichen Umfang mit unserem Lubexfirnis in der Buchdruckfarben-Industrie einzusetzen.

## c) Kittbinder

Auch im Jahre 1940 haben wir einen grossen Teil des deutschen Kittbinderbedarfes mit unseren früheren entwickelten Lubexqualitäten gedeckt. Infolge der Mangellage mussten auch hier umfangreiche Untersuchungen zwecks Streckung der vorhandenen Mengen durch unsere Produkte durchgeführt werden. Wir haben auch laufend die auf dem Markt auftauchenden Kittbinder untersucht und unsere Bestrebungen, hellfarbige Kittbinder herzustellen, weitergeführt.

Die Erfolge mit unserem Kittbinder sind so gut, dass die Industrie teilweise ihre alt hergebrachten Anschauungen mit Leinölkittbinder aufzugeben bereit scheint, so dass Aussicht besteht, dass wir uns in bestimmtem Umfange auch in der Nachkriegszeit mit dem Lubexkittbinder halten werden.

Zur Streckung der Bestände haben wir auch Säureteerdestillat mit gutem Erfolg zur Herstellung von Kittbinder herangezogen. (siehe dort).

## d) Papierleimung

Trotzdem wir heute nicht in der Lage sind, mit unserem Lubexanfall die Bedürfnisse der Papierleim-Industrie zu stützen, haben wir mit Prof. Schwabe unsere früheren Untersuchungsarbeiten auf diesem Gebiet weitergeführt. Wir hoffen noch während des Krieges die Papierleimung mit Lubex so zu fördern dass es uns gelingt, in der Nachkriegszeit

oder - sofern die erforderlichen Lubexmengen zur Verfügung stehen - auch schon während des Krieges in der Papierleim-Industrie festen Fuss fassen zu können. Die dazu erforderlichen Grossversuche sind eingeleitet.

e) Bitumenartige Produkte s. unter Bitumen!

3) Lubex für Schmierzwecke

Das Problem, Lubex für Schmierzwecke einzusetzen, haben wir im Jahre 1940 nicht aktiv weiter verfolgt, weil infolge der geringen Anfallmenge keinerlei Material für diese Sparte zur Verfügung stand. Der Einsatz ähnlicher Extrakte als Achsenöl ergab bei anderen Firmen inzwischen befriedigende Ergebnisse.

Wie wir unter "Sulfex T - Emulgatoren" darlegten, sehen wir für Lubex auf dem Gebiete der wasserlöslichen Öle interessante Verwertungsmöglichkeiten.

4) Austauschstoffe für Lubex

a) M-Öl-Rückstand

Um unsere geringen Bestände an dickem Lubex zu strecken, haben wir für verschiedene Anwendungszwecke M-Öl-Rückstand aus Wfl. eingesetzt.

1) für Zeitungsdrukfarben

Um den schwach paraffinösen M-Öl-Rückstand als Zeitungsfirnis brauchbar zu machen und auf die gewünschte Viskosität einzustellen, haben wir ermittelt, welche Mengen von Bitumen erforderlich sind, um einen druckfähigen Firnis einzustellen. Die Druckversuche mit diesem Firnis verliefen einwandfrei, so dass wir heute den Zeitungsfirnis anstatt auf Lubexbasis auf M-Öl-Grundlage unter Zumischen von entsprechenden Mengen Bitumen herstellen.

2) als Harzlöser

Da M-Öl-Rückstand nach unseren Laboratoriumsversuchen - insbesondere nach Verschneiden mit Lubex - ein recht günstiges Harzlösungsvermögen zeigt, wird dieses Produkt

von ZOF als Austauschstoff für Lubex in der Anstrichmittel-Industrie zur Stoff- und Papierimprägnierung sowie als Weichmacher und zur Herstellung von Fliegenfängern eingesetzt.

### III. Bleicherde

#### 1) Extraktion

Im Jahre 1940 gingen die Bleicherde-Extraktionsanlagen Wmo. und Wbr. in Betrieb. Infolge der Umstellung auf andere Bleicherden und Öle anderer Provenienz zeigten sich bei der Inbetriebnahme Schwierigkeiten, zu deren Beseitigung wir die Inbetriebnahme und das Einfahren der Extraktionsanlage-Wbr. übernahmen. In rund 1200 Laboratoriumsversuchen konnten die bestehenden Schwierigkeiten aufgeklärt und aufgrund der Erkenntnis ausgeräumt werden, so dass die Anlage nunmehr zufriedenstellend arbeitet. Die Anlage Wmo. wird entsprechend umgestellt.

Bei dieser Gelegenheit haben wir in Betriebsversuchen auch die Bleicherden von Wfl. und Wgr. extrahiert und dadurch Vorarbeiten für die demnächst in Betrieb kommende Crasbrooker- und die geplante Floridsdorfer-Anlage geleistet.

#### 2) Regenerierung der Bleicherde

Für die Regenerierung der Bleicherde wird bekanntlich eine Grossversuchsanlage errichtet. Wir haben in der Zwischenzeit laboratoriumsmässig die Regenerierfähigkeit der z.Z. eingesetzten Erdequalitäten im Auge behalten und festgestellt, dass gegenüber der früheren Erkenntnis keine Schwierigkeiten zu erwarten sein werden.

Wir haben ferner die Vorgänge bei der Extraktion und Regenerierung von Bleicherde theoretisch studiert und gefunden:

1) Die Extrahierbarkeit der Harze mit n-Benzin aus der gedämpften Erde tritt ein, weil das Wasser die Harze von der Erde "verdrängt", die dadurch vom Benzin gelöst werden können. Chemische Umsetzungen der Harze, etwa unter Einw

kung von Wasser und Kalk, erfolgen nicht. Die Extrahierbarkeit der Harze richtet sich nach dem Wassergehalt und nach der Art, wie das Wasser in die Erde gelangt.

2) Eine Reihe Lösungsmittel wurden auf ihre Löslichkeit gegenüber Harzen und ihre "Verdrängerwirkung" auf adsorbierte Harze untersucht. Zwischen dem Lösevermögen und der Verdrängerwirkung besteht ein Zusammenhang insofern, als gute Lösungsmittel keine Verdrängerwirkung besitzen und umgekehrt.

3) Auf Grund der Ergebnisse werden Lösungsmittelgemische vorgeschlagen, die besser als das Gemisch Benzin/Äthylalkohol für die Extraktion der Harze geeignet sind.

4) Die Ergebnisse gelten für alle zur Zeit in unseren Werken zur Verarbeitung gelangenden Erden.

5) Für die Inbetriebnahme der Regenerierung wird vorerst das Gemisch Methylalkohol/Benzin als Extraktionsmittel der Harze vorgeschlagen.

Wir haben auch versucht, das Lösungsmittelgemisch der Whr.-Entparaffinierungsanlage (Benzol-Toluol-Aceton) für die Extraktion der Erden heranzuziehen. Die Versuchsergebnisse waren unbefriedigend, so dass wir uns entschlossen, bei dem bewährten Lösungsmittelgemisch Benzin-Alkohol zu bleiben.

### 3) Verwertungsmöglichkeit der entölten Erde

#### a) für Gummi

Wir denken daran, die entölte Bleicherde als Füllstoff in der Gummiindustrie einzusetzen und haben gemeinsam mit dem Materialprüfungsamt Erfolg - versprechende Untersuchungen im Gange. Das Problem haben wir vorsorglich zum Patent angemeldet (siehe Anlage 6).

#### b) für Kitte

Weiterhin wollen wir versuchen, die gebrauchte Erde in der Kittindustrie als Füllstoff oder Stabilisator einzusetzen. Betriebsversuche mit der einschlägigen Industrie sind im Gange.

c) Zement-Industrie

Wir haben Versuche eingeleitet, die gebrauchte Erde als Füllstoff in der Zement-Industrie einzusetzen oder die durch Glühen in schwarze Farbe übergehende Erde als Tarnfüllmittel für Zement zu benutzen.

IV. Naphtensäure

a) Gewinnung

Zur Verteidigung unserer Patentanmeldung zur Gewinnung von Naphtensäure mittels Ammoniak im Kreislauf-Verfahren haben wir verschiedene Labor-Untersuchungen durchgeführt und damit erreicht, dass die Prüfungsstelle bereit ist, unsere Anmeldung bekanntzumachen.

b) Sulfurierung

Es ist noch immer eine umstrittene Frage, ob sich Naphtensäure sulfonieren lässt oder nicht, was ihre Verwertungsmöglichkeit und Ergiebigkeit als Emulgator wesentlich steigern würde. Nach unseren früheren experimentellen Erfahrungen tritt eine Sulfonierung nicht ein. Wir haben inzwischen erschienene Arbeiten, die das Gegenteil behaupten, nachgeprüft und unsere früheren Anschauungen bestätigt gefunden.



## B Bitumen

### a) Chlorierung

Die Chlorierung von Bitumen hat mit der Auslegung des von uns zum Patent angemeldeten Verfahrens einen gewissen Abschluss erreicht. Infolge der allgemeinen Schwierigkeit während des Krieges sehen wir keine Möglichkeit, das Verfahren technisch einzusetzen, hoffen aber, dass unsere Erfahrungen und Erkenntnisse nach dem Kriege zur Gewinnung hochwertiger Spezialbituminas beitragen.

### b) Blasen

Unsere Versuche, den Bitumen-Blasvorgang durch Zusatz geringer Chlormengen ( $\text{SO}_2$  usw.) zu beschleunigen, insbesondere, um dadurch Bitumensorten zu gewinnen, die durch normales Blasen aus deutschem Rohöl nicht hergestellt werden können, haben wir zu Beginn des Krieges fortgesetzt. Infolge Einziehung des Sachbearbeiters und weil keinerlei Aussicht besteht, ein solches Verfahren während des Krieges zu realisieren, haben wir diese Versuche bis nach dem Krieg zurückgestellt.

### c) Säureharzbitumen

Die bei der Zerlegung von Säureharz anfallenden organischen Anteile (Sulfex-H und T) lassen sich bekanntlich durch Erhitzen auf  $300^\circ$  in bitumenartige Produkte überführen. Wir haben durch Gutachten des Materialprüfungsamtes in Berlin nachgewiesen, dass das nach unserem Hydrolyse-Verfahren fallende bitumenartige Produkt den Bitumensorten gleichkommt, die nach anderen Verfahren (Pape und Wenk) erhalten werden. Wie bereits erwähnt, geht eine Gross-Versuchsanlage zur Gewinnung der organischen Substanz aus Säureteer demnächst in Betrieb. Wir können dann solche Bitumina herstellen, ziehen es aber voraussichtlich aus Erlösgründen vor, die organische Substanz mehr nach der Ölseite zu verwerten.

364

C Schmieröl

1) Emulsionen

In Anlehnung an die von der Firma Lanz, Manheim für ihren Eigenverbrauch hergestellten Zylinderöl-Emulsionen haben wir versucht, ohne Zusatz von Emulgatoren den Lanz-Emulsionen gleichwertige Produkte herzustellen. Wir konnten feststellen, dass die Herstellung solcher Emulsionen von der Art des Mischvorganges abhängt und dass man mit geeigneten Apparaturen ohne weiteres den Lanz-Emulsionen gleichwertige Produkte erzielen kann.

2) Emulsionsfette

Die Versuche zur Herstellung von Emulsionsfetten ohne Zusatz von Emulgatoren, die in Zusammenarbeit mit ZOI erfolgten, ergaben, dass man aus 22592 ohne Zusatz von Montanwachs und Talkum ein Wagenfett für nicht übermässig belastete Lager herstellen kann. Aus 45% 32593, 5% Montanwachs und 50% Wasser wurde ein brauchbares Maschinenfett erhalten.

3) Wasserlösliche Öle

a) Salzfeste Emulsionen

1. Torpedöle

In Zusammenarbeit mit der Chemisch-Physikalischen Versuchsanstalt der Marine, haben wir durch Verwendung von Emulphor oder Stenolat als Emulgator auf Basis von Spindelöl ein auch in Salzwasser gut emulgierbares Öl hergestellt, das sich bei praktischen Versuchen in spezieller Richtung bewährte. Die Versuche gehen weiter.

2. Bohröle

Über Versuche zur Herstellung von Bohrölen mit Sulfex T als Emulgator haben wir unter Absatz Sulfex T bereits berichtet.

b) Hochdruck-Emulsion

Bohröl-Emulsionen unter Zusatz von sekundärem Natriumphosphat befriedigten bezüglich der Verbesserung des Bohreffektes, zeigten aber, dass die Führungsleisten der Bohrer

nicht genügend geschmiert werden. Wir versuchten deshalb, durch Zusatz von primärem Natriumphosphat, Phosphorsäure oder Bonderlösung neben einer Verbesserung des Bohreffektes auch eine ausreichende Schmierwirkung für die Führungsleisten der Bohrer zu erzielen.

Daneben haben wir die Einwirkung von grösseren Mengen molekularem Schwefel auf Schneidöle sowie die Wirkung von molekularem Phosphor bezüglich Hochdruckeigenschaften durch Bestimmung der VKA-Werte geprüft. Wir fanden:

- 1) Es ist weder mit den zurzeit bei uns angewandten Emulgatoren noch mit Emulphor A möglich, gegen Phosphorsäure stabile Emulsionen herzustellen.
- 2) Erhöht man in Schneidölen den Gehalt an molekularem Schwefel von bisher 0,5% auf über 1%, so erhält man keine wesentliche Verbesserung der VKA-Werte.
- 3) Roter Phosphor ist in Lubex und Mineralöl unlöslich. 0,5 % gelber Phosphor gibt in Lubex ein trübes an der Luft rauchendes Öl, dessen VKA-Wert eine deutliche Wirkung des Phosphors auf die Hochdruckeigenschaften anzeigt.

4) Korrosionsschutz

Neben allgemeinen Untersuchungen auf diesem Gebiet, wurde insbesondere die emulgierende und korrosionshemmende Wirkung von Ölen, die Magnesiumsulfonat gelöst enthielten, untersucht.

5) Hochdruckschmiermittel

Gemeinsam mit ZOI wurden die verschiedensten Zusätze, die Schmierölen Hochdruckeigenschaften verleihen könnten, untersucht. Geeignet erwiesen sich insbesondere Verbindungen des Phosphors und Schwefels.

a) Phosphor

Die über Phosphorverbindungen vorliegenden Patentanmeldungen wurden nachgeprüft. Die meisten Vorschläge eignen sich nur für fette Öle, da die Zusätze nicht mineralöllöslich

sind. Als mineralöllöslicher Zusatz kommt bei dem heutigen Stand der Erkenntnisse praktisch nur Trikresylphosphat infrage. Von uns hergestellte phosphorsaure Ester von Hexalin, Methylhexalin und Terpinol geben keine Hochdruckeigenschaften. Die Untersuchungen gehen weiter mit dem Ziel, Phosphorverbindungen zu finden, die bei normalen Verhältnissen chemisch inaktiv sind, bei höheren Temperaturen - also bei Auftreten der halbtrockenen Reibung - sich aufspalten und dadurch den Phosphor auf die Metalloberfläche wirken lassen.

#### b) Schwefel

Wir wenden Schwefel mit gutem Erfolg für Hochdruckschmierungen an. Die Weiterentwicklung geht in zwei Richtungen:

a) die Zusatzmenge von molekularem Schwefel zu erhöhen, indem man seine geringe Lösbarkeit durch geeignete Lösungsvermittler erhöht,

b) Schwefelverbindungen zu finden, die bei normaler Bedingung inaktiv sind, bei höheren Temperaturen aber aktiv werden.

Zur Herstellung solcher Verbindungen haben wir durch Halogenierung von Kohlenwasserstoffen und nachfolgender Umsetzung mit Metallsulfiden ein Verfahren entwickelt und zum Patent angemeldet. (Anlage 7)

#### 6) Voltol

Infolge Personalmangel konnten die früher begonnenen Voltolisierungsversuche nur mit grossen Unterbrechungen weitergeführt werden. Unsere Untersuchungen über die Ursache der schlammtragenden Eigenschaften von Voltol konnten durch Isolierung der im Rüböl befindlichen Triglyceride und Zusatz derselben in reiner Form zur Mischung verschiedener Mineralölkomponenten dahin entschieden werden, dass hauptsächlich solche Voltole schlammtragende Eigenschaften zeigen, die hochmolekulare Ester organischer Fettsäuren enthalten.

Im Zusammenhang mit der Entwicklung von Aero-Ölen haben wir uns mit der chemischen Zusammensetzung von Voltolen und den Vorgängen bei der Voltolisierung beschäftigt. Dazu haben wir versucht, Voltol durch selektive Lösungsmittel in einzelne Komponenten zu zerlegen und dadurch einen Einblick in dessen chemische Zusammensetzung zu bekommen. Von vielen Lösungsmitteln war Methyl-Äthyl-Keton am geeignetsten, um Voltol in gut reproduzierbarer Weise in einen Oel- und einen Harzanteil zu zerlegen. Dabei ergab sich:

- 1) Das Endvoltol besteht aus einem Oel und aus Harz- bis Gummi-artigen Verbindungen von höherem Molekulargewicht.
- 2) Beide Komponenten haben die für Voltol typische Fähigkeit, Schlamm in Lösung zu halten.
- 3) Die Komponenten liegen im Voltol in einem kolloid dispersen System vor - ähnliche Systeme geben bekanntlich Gemische von Mineralöl - Oppanol oder Igevin - das man durch Erwärmen (Entvoltolisierung) stören und durch selektive Lösungsmittel in einzelne Komponenten zerlegen kann. Ausser dem als besonders wirksam nachgewiesenen Methyl-Äthyl-Keton dürften sich unter geeigneten Bedingungen viele andere polare Lösungsmittel zur Störung des Kolloid-Systems eignen. Aus dem Molekulargewicht der harzartigen Substanzen ist zu folgern, dass der Voltolisierungsvorgang mehr in Richtung einer Kondensation als einer Polymerisation abläuft.
- 4) Sowohl die Mineralölkomponente als auch das Rüböl wirken bei der Bildung der harzartigen Substanzen mit, wobei das Rüböl den Harzen mehr gummiartigen Charakter verleiht.
- 5) Ausgangsmaterial und Voltolisierungsbedingungen sind auf Menge und Struktur des Harzes von Einfluss.
- 6) Bezüglich der "Ergigbigkeit" spielen die Harze eine wesentliche Rolle.
- 7) Aus den V.Z. der Harze, die wesentlich höher liegen als die des Ausgangsmaterials, lässt sich folgern, dass die

Harzbildung über verseifbare Komplexe verläuft, für die wohl das Rüböl verantwortlich zu machen ist.

8) Grundsätzlich ist es durch die Trennungsmethode mit Aethylketon möglich, sich nicht nur einen Einblick in die Zusammensetzung von Voltol zu verschaffen, sondern auch die Fabrikation zu kontrollieren und sich Erkenntnisse zu verschaffen, wie man die Voltolisierung bezüglich Ausgangsmaterial und Arbeitsbedingungen leiten muss, um zu einem Harz von einer Struktur und Zusammensetzung zu kommen, die sich im Motor bezüglich Ringsticking-Bildung am günstigsten verhält.

7) Schaumdämpfung

a) von Getriebeöl

Es wurde geprüft, ob die Schaumbildung in Getrieben durch schaumdämpfende Zusätze zum Getriebeöl zurückgedrängt werden kann. Als Zusätze wurden verwendet:

Olein, Tranfettsäure, Wollfett, Wollfettsäure, Wollfettolein, I.G.-Wachs, Montanwachs und Ozokerit.

Es zeigte sich, dass nur Ozokerit eine deutliche Wirkung hat, bei Montanwachs ist die Wirkung schon erheblich schwächer, bei den übrigen Stoffen gar nicht vorhanden.

Die Wirkung tritt nur bei Zimmertemperatur ein. Bei höheren Temperaturen (65°C) ist das Schäumen an sich schon so gering, dass kein Unterschied zwischen Ölen mit und ohne Zusatz besteht.

b) Schaumdämpfungsmittel

Öl-in-Wasser-Emulsionen neigen infolge des zur Emulgierung notwendigen Emulgators leicht zum Schäumen. Geringe Zusätze von Ozokerit zum Öl dämpfen bekanntlich den Schaum, geben jedoch Ausscheidungen.

Für die zahlenmässige Festlegung der Schaumdämpfung wurde ein Gerät und eine Methode entwickelt. Die aktive Substanz wurde auch durch Adsorption an Bleicherde zu fassen gesucht. Dieser Weg erwies sich als nicht brauchbar.

1. Schmierölsynthese

I. Laboratoriumsarbeiten

a. Allgemeines

Im Jahre 1940 haben wir auch die Entwicklungsarbeiten für die Schmierölsynthese übernommen. Da die Harburger Produktionsanlage für synthetische Schmieröle in kurzer Zeit in Betrieb gehen sollte, haben wir zunächst das gesamte Personal von ZEA auf die Vorarbeiten zur Inbetriebnahme der Anlagen eingesetzt. Es galt dabei praktisch für die Spalt-, Polymerisations-, Raffinations- und Konzentrationsanlagen die Arbeitsbedingungen festzulegen, unter denen die Apparaturen eingefahren werden sollten. Um dieses Ziel zu erreichen, mussten rund 300 Polymerisations-Versuche von Spaltdestillaten gemacht werden.

Zur Durchführung der Entwicklungsarbeiten über die Schmierölsynthese haben wir bei ZEA drei Abteilungen geschaffen, eine Abteilung, die sich mit Paraffin als Ausgangsstoff, eine andere, die sich mit der Spaltung von Paraffin, und eine dritte, die sich mit der Polymerisation der Spaltprodukte zu Schmierölen beschäftigt.

b. Paraffin

1. Analytisches

Um Klarheit über die Definition "ölfreies Paraffin" und "paraffinfreies Öl" zu schaffen - was nicht nur für die Synthese-Anlage sondern auch für die Harburger Entparaffinierungs-Anlage wichtig ist - haben wir aufgrund unserer auf die Betriebsbelange abgestellten Versuchsergebnisse folgende Begriffsdefinition vorgeschlagen:

1) Paraffinfreies Öl:

Als paraffinfreies Öl soll - den praktischen Erfordernissen und Belangen des Betriebes entsprechend - ein Öl angesehen werden, das einen seiner Viskositätslage entsprechenden möglichst tiefen Stockpunkt zeigt.



2) Ölfreies Paraffin:

Ein ölfreies Paraffin liegt vor, wenn nach Umkristallisation desselben in dem zur Entparaffinierung verwandten Lösungsmittel das Paraffin kein Absinken des Brechungsindex mehr zeigt. Eine beim Umkristallisieren etwa auftretende geringe Erhöhung des Brechungsindex ist belanglos, da dieselbe nur auf Herauslösung geringer Mengen Weichparaffin zurückzuführen ist.

Wir haben Analysenmethoden zur Zerlegung von paraffinhaltigen Ölen in Komponenten, die den obigen Begriffsdefinitionen entsprechen, ausgearbeitet und durch Versuchsergebnisse zahlenmässig belegt. Werk Harburg hat unsere Definition und Analysenmethode für die Betriebsbelange der Entparaffinierung übernommen.

2. Zusammenhänge zwischen Viskosität und Paraffingehalt

Da der Paraffingehalt auf die Viskosität eines Öles einen wesentlichen Einfluss ausübt, haben wir diese Frage experimentell eingehend nachgeprüft und eine für den Betrieb geeignete Kurve entworfen, aus welcher der Zusammenhang zwischen Viskosität der paraffinhaltigen Destillate und der paraffinfreien Filtrate eindeutig ersichtlich ist. Aus der Kurve kann nunmehr der Betrieb ablesen, welche Viskositäten bei der Destillation eingehalten werden müssen, um nach deren Entparaffinierung Fertigöle von gewünschter Viskosität zu erhalten.

3. Spez. Gewicht und chem. Zusammensetzung von Hartparaffin.

a) Der Unterschied des spez. Gewichtes zwischen Ostmark und Nienhagener entparaffinierten Destillaten wurde anhand der Ringanalyse von Watermann untersucht.

b) Es wurde gefunden, dass für den Unterschied des spez. Gewichtes nicht der Gehalt an paraffinisch gebundenem Kohlenstoff, sondern eine Mengenverschiebung zwischen der naphthenischen und der aromatischen Komponente verantwortlich ist.

4. Entparaffinierung

a) Allgemein

Zur Unterstützung des Betriebes haben wir die jeweils zum Einsatz kommenden paraffinhaltigen Öle auf ihr Verhalten bei der Entparaffinierung untersucht und Kurven für den Betrieb aufgestellt, aus denen man aus dem spez. Gewicht des Gatsches jeweils dessen Ölgehalt ablesen kann. Wir haben auch versucht, inwieweit es bei Ostmark-Ölen vorteilhaft sein kann, anstelle der einzelnen Fraktionen die vereinigte Gesamtfraktion zu entparaffinieren und dabei festgestellt, dass man bei der Entparaffinierung der Gesamtfaktionen ca. 10% weniger Lösungsmittel benötigt als bei der Entparaffinierung der Einzelaktionen, dass jedoch die Filtriergeschwindigkeit und damit der Durchsatz an paraffinfreiem Öl bei der Aufmischung um 30 % niedriger liegt als z.B. bei der Schwermaschinenöl-Fraktion. Die Entparaffinierung der Gesamtfraktion bringt gegenüber der Entparaffinierung der Einzelaktionen demnach keinen Vorteil.

Im übrigen wurden zahlreiche Gatschsorten, die uns von ausserhalb zugingen, analysiert und auf ihr Verhalten bei der Entparaffinierung und späteren Spaltung untersucht.

b) Einfluss der Lösungsmittel-Zusammensetzung auf die Entparaffinierung

Bei der Entparaffinierung von Schmierölen mit Benzol-Toluol-Aceton als Lösungsmittel soll die Zusammensetzung des Lösungsmittels so gewählt werden, dass bei der Entparaffinierungstemperatur beinahe eine Entmischung zwischen Lösungsmittel und Öl eintritt. Durch Aufstellung von Entmischungskurven haben wir die günstigste Zusammensetzung für Destillatfraktionen aus paraffinhaltigen und paraffinfreien Ölen und die dabei experimentell zu beachtenden Faktoren ermittelt. Dabei ergab sich:

- 1) Zur Aufstellung der Kurven dürfen nur reine wasserfreie Lösungsmittel verwendet werden.
- 2) Die Entmischungskurven setzen sich aus 2 Kurvenästen zusammen, von denen der eine durch Auskristallisieren von Benzol, der andere durch Ausscheidung des Öls aus dem Lösungsmittel (Entmischung) bedingt wird.
- 3) Die Kurven durchlaufen in ihrem Schnittpunkt ein Minimum, das für den zugehörigen Acetongehalt bezüglich Benzol-Kristallisation und Entmischung, jeweils die äusserste Grenze darstellt.
- 4) Die angewandte Menge des Lösungsmittels ist auf den Verlauf der Kurven von geringem Einfluss, wesentlich hingegen ist das angewandte Verhältnis Benzol-Toluol.
- 5) Der Zusatz von Aceton drückt den Kristallisationspunkt Benzol-Toluol herab, bei Zusatz von Öl erfolgt ebenfalls eine Depression, die jedoch - in Abhängigkeit von der Öl-Qualität - vor der Kristallisation von der Entmischung der Lösung abgelöst wird.
- 6) Die Lage des Entmischungstastes der Kurven ist von der Zusammensetzung und Molekülgrösse der Öle abhängig. Je höher der Gehalt an paraffinisch gebundenen C-Atomen und das mittlere Molekulargewicht ist, desto höher liegt die Entmischungstemperatur.
- 7) Bei Destillaten aus paraffinfreien Rohölen setzen sich die Kurven aus 2 geraden Ästen zusammen, die sich etwa in einem rechten Winkel schneiden. Bei Destillaten aus paraffinhaltigen Rohölen zeigen die Kurven demgegenüber einen flachen nicht linearen Verlauf.
- 8) Als Folgerung für den Betrieb wird die günstigste Lösungsmittelzusammensetzung festgelegt.

373

c) Filtrationsbeschleuniger

Substanzen der verschiedensten Stoffklassen wurden auf ihre Eignung als Filtrationsbeschleuniger bei der Entparaffinierung untersucht. Zur Beurteilung des Wirkungsgrades des Zusatzes wurde neben der Filtrationsgeschwindigkeit auch der Ölgehalt des anfallenden Paraffins herangezogen. Der Einfluss der Lösungsmittelkonzentration wurde untersucht. Es wurde gefunden:

- 1) Von den untersuchten Substanzen erwiesen sich neben Krackrückständen bestimmte Destillationsrückstände von Mineralölen (Bitumen) besonders wirksam. So wurde z.B. durch Zusatz von 0,5 % HVB (auf die Ölmenge berechnet) eine Beschleunigung der Filtrationsgeschwindigkeit um das 2-3 fache, unter gleichzeitiger Senkung des Ölgehaltes des Paraffins von 50 auf 20 % erzielt.
- 2) Im Gegensatz zu Versuchen ohne Zusatz nimmt die Filtrationsgeschwindigkeit durch die Filtrationsscopes mit Herabsetzung der Lösungsmittelkonzentration zu. Der Ölgehalt des Paraffins steigt dabei zwar an, liegt aber immer unter der Höhe, die man bei der Entparaffinierung ohne Filtrationsbeschleuniger - selbst mit hoher Lösungsmittelkonzentration - erzielt.
- 3) Zur Ermittlung der Wirkungsweise bitumenartiger Zusätze wurden dieselben in ihre Komponenten (Maltene und Asfaltene) zerlegt. Dabei ergab sich bei verschiedenen Bitumensorten, dass als wirksame Bestandteile nur die Asfaltene anzusehen sind. Die Maltene sind ohne Wirkung.
- 4) Der Dope-Zusatz kann zum Lösungsmittel oder zu dem zu entparaffinierenden Öl erfolgen.
- 5) Der Dope-Zusatz geht praktisch restlos in den Paraffinatsch über. Die Öle werden infolgedessen in ihrer Raffinierbarkeit nicht beeinflusst.
- 6) Ein Zusammenhang zwischen Filtrationsbeschleunigung und Stockpunktserniedrigung wurde festgestellt.

c. Spaltung von Paraffin

Da die Spaltung von Paraffin mit der uns zur Verfügung stehenden Apparatur im Labor-Maßstab nur in beschränktem Umfange für die Praxis verwertbare Resultate erwarten liess, haben wir uns darauf beschränkt, lediglich den Einfluss des Ölgehaltes des Paraffins auf die Spaltung zu studieren. Untersuchungen über Einwirkungen von Temperatur und Drücken, Einfluss der Verweilzeit und des Durchsatzes wurden in der semitechnischen Anlage geprüft.

1) Einfluss des Ölgehaltes

Durch Versuche in einer Laboratoriums-Spaltanlage haben wir festgestellt, dass man weit günstigere Resultate bezüglich Ausbeute und Qualität der Spaltdestillate erzielt, wenn man durch Umkristallisieren des Paraffingatsches dessen Ölgehalt so weitgehend entfernt, dass das Paraffin über 90 % C-Atome in paraffinischer und weniger als <sup>16</sup>5 % C-Atome in naphthenischer <sup>u. aromatischer</sup> Bindung enthält. Das Ausgangsmaterial verhält sich dann nicht nur günstiger bei der Spaltung, d.h. es treten wesentlich geringere Koksabscheidungen ein, sondern auch die aus den Spaltprodukten später polymerisierten Öle zeigen weit günstigere Eigenschaften (siehe dort).

2) Spaltbedingungen

Wir konnten ferner nachweisen, dass die Spaltbedingungen für die Qualität und Viskosität der Schmieröle von ausserordentlicher Bedeutung sind und dass man z.B. aus demselben Ausgangsmaterial bei genau gleichen Polymerisationsbedingungen hochviskose Zylinderöle oder normale Motorenöle herstellen kann, wenn man die Spaltbedingungen bezüglich Temperatur, Verweilzeit und Dampfzusatz entsprechend einstellt. Aufgrund der in der Laboratoriumsanlage erhaltenen Erkenntnisse sollen nach Fertigstellung der semitechnischen Anlage schnellstens Spaltversuche in derselben Richtung durchgeführt werden, um daraus dann die end-

gültigen Arbeitsbedingungen für den Betrieb abzuleiten.

#### d. Spaltdestillate

##### 1. Analyse

###### a. allgemeine Kennzahlen

Wir wiesen nach, dass die heute zur Verfügung stehenden durchaus unvollkommenen analytischen Kennzahlen für Spaltdestillate, die Verbindungen mit aromatisch und naphthenisch gebundenen C-Atomen enthalten, keinen eindeutigen Anhaltspunkt für ihr Verhalten bei der Polymerisation ergeben. Solange keine besseren Analysenmethoden zur Verfügung stehen, kann nur das Ergebnis einer Versuchspolymerisation über die Eignung eines Spaltdestillates für die Schmieröl-Synthese entscheiden.

###### b. Bromzahl

Ferner haben wir festgestellt, dass die Bestimmung der Olefine in Spaltdestillaten, die neben Paraffin noch Aromaten und Naphtene enthalten, nur nach der Bromzahl-Methode nach Mac Ilhiney möglich ist.

###### c. Molgewicht

Durch laufende Bestimmung der Molekulargewichte konnten wir zeigen, dass bei der Spaltung eine Aufteilung des ursprünglichen Paraffin-Moleküls in Moleküle von ungefähr halber Grösse stattfand.

#### e. Polymerisation

##### 1. Reaktionsmechanismus

Wir konnten die bisher angenommene Theorie für den Reaktions-Mechanismus der Polymerisation im grossen und ganzen bestätigen. Lange Ketten werden durch das stufenweise Wachstum eines aktivierten Moleküls (Mittelpunkt), das jedesmal mit einem neuen Monomer reagiert, aufgebaut. Dieser Vorgang läuft solange weiter, bis die Kette aus dem einen oder anderen Grunde nicht mehr weiter wächst, bis also eine sogenannte "Entaktivierungs-Reaktion" ein-

tritt, die durch die verschiedensten Einflüsse, wie z.B. Apparaturmaterial, Cyclisierung, Isomerisation usw. beeinflusst werden kann. Von wesentlichem Einfluss ist auch die Temperatur, d.h. durch hohe Temperatur wird die Entaktivierung beschleunigt, durch tiefe Temperaturen dagegen verlangsamt. Man wird also - was die Praxis inzwischen auch bestätigt hat - bei tiefer Polymerisationstemperatur hoch viskose, bei hoher Temperatur dagegen dünne Öle erhalten. In Anlehnung an die oben geschilderten Reaktionsvorgänge haben wir untersucht

a. Einfluss von Temperatur und Reaktionsdauer

Für unsere Spaltdestillate erwies sich eine Temperatur von ca. 75°C bei einer Reaktionsdauer von ungefähr 3 Stunden am günstigsten, um Motorenöle von einer Viskosität von ungefähr 12/50 herzustellen.

b. Menge und Art der Zugabe des Aluminiumchlorids.

Ebenso wie von der Temperatur ist auch die erforderliche Aluminiumchlorid-Menge abhängig von der Qualität des Spaltdestillates. Unsere Spaltdestillate aus ölfreien Gatschen verlangen - gegenüber Spaltdestillaten aus ölfreien Gatschen - einen relativ hohen Prozentsatz Aluminiumchlorid, weil die in dem Spaltdestillat reichlich vorhandenen cyclischen Kohlenwasserstoffe unter Sludgebildung viel Aluminiumchlorid verbrauchen. Die erforderliche Menge betrug i.H. 3 % (gegenüber ca. 1% bei aromatenfreien Spaltdestillaten). Bezüglich des Hinzufügens des Aluminiumchlorids sind in Betriebe zwei Möglichkeiten vorgesehen:

- 1) Zufügen des in saurem Rohpolymerisat aufgeschwemten Aluminiumchlorids in kleinen Mengen in das vorerwärmte Spaltdestillat (Einsatzverfahren)
- 2) Zufügen des vorgewärmten Spaltdestillats zu dem im Reaktionsgefäß befindlichen Aluminiumchlorids (Zusatzverfahren).



Wir stellten fest, dass sich das Einsatzverfahren am besten bewährt, und aufgrund unserer Erkenntnisse im Betrieb auch durchführbar sein musste, was die Praxis bestätigte.

c. Aktivierung der Polymerisation

Wir haben festgelegt, dass und wie sich die Polymerisation Reaktion durch Wasser, Chlorwasserstoff und durch Zusatz von aromatischen Verbindungen, wie z.B. Naphthalin, beeinflussen lässt.

d. Einfluss der Aluminiumchlorid-Verteilung auf die Reaktionsdauer.

Wesentlich für die Reaktionsgeschwindigkeit ist eine gute Verteilung des Aluminiumchlorids, was wir durch Mischung bei verschiedenen Rührgeschwindigkeiten nachweisen konnten. Wir konnten feststellen, dass man die schnellste Reaktion erhält, wenn man das Aluminiumchlorid in Dampfform zusetzt. Wir haben diese Erkenntnis zum Patent angemeldet (siehe Anlage 8)

2. Aufarbeitung der Reaktionsprodukte

a. Sludge und seine Zerlegung

Die Zersetzung des "Sludges" eines bei der Polymerisation entstehenden teerartigen aus cyclischen und organischen Aluminium-Komplex-Verbindungen bestehenden teerartigen Schlammes, in Sludgeöl und Aluminiumhydroxyd soll mit Kalkmilch erfolgen. Wir haben festgestellt, dass dieser Vorgang glatt verläuft und für den Betrieb keine Schwierigkeiten zu erwarten sein werden.

Trotzdem haben wir auch noch andere Zersetzungsmöglichkeiten studiert, die praktisch noch erfolgreicher sein dürften. Die Versuche laufen noch.

## b. Sludge-Verwertung

### 1) Vorpolymerisation mit Sludge

Bei reinen olefinischen Spaltdestillaten kann man in beschränktem Umfange das im Sludge noch vorhandene freie Aluminiumchlorid sowie die salzsauren organischen Aluminiumverbindungen zur Vorpolymerisation verwenden. Bei unseren Spaltdestillaten bringt eine Vorpolymerisation nur <sup>so</sup> geringen Erfolg, dass wir sie für den Betrieb zunächst nicht empfehlen konnten.

### 2) Verwendung von Spalt-Katalysator

Wir haben weiterhin versucht, den Sludge als Spaltkatalysator für die in der Spaltanlage anfallenden Paraffin-Rückstände einzusetzen, um dadurch zwei bei der Schmieröl-Synthese anfallende Rückstände in Kombination nutzbringend zu verwerten.

Die Versuche zeigten, dass man mit guten Ausbeuten Benzin und Dieselöle wird herstellen können. Wir haben diesen Gedanken zum Patent angemeldet (siehe Anlage 9).

## 3. Raffination des Rohpolymerisates

### a. Reaktionsvorgang

Die Raffination der sauren Rohpolymerisate soll im Betrieb nach dem Kontaktverfahren, d.h. nach Neutralisation durch Erwärmen mit Erde bei 250°C unter Zusatz von Dampf vorgenommen werden; wir haben deshalb den Reaktionsvorgang eingehend studiert. Bezüglich der Neutralisation wurde festgelegt,

1) wie sich die in Synthese-Polymerisaten durch die Neutralisationszahl zum Ausdruck kommende Chlormenge in organisch gebundenes und freies resp. an Aluminium gebundenes Chlor verteilt. Es wurde festgestellt

2) dass durch Neutralisation mit Kalk nur die freie Salzsäure gebunden wird. Das so neutralisierte Rohpolymerisat

kann man dann ohne Korrosionsschädigung in eisernen Behältern lagern; seine Raffinationsfähigkeit wird durch die Lagerung nicht beeinträchtigt.

Bezüglich des Raffinationsvorgangs ergab sich, dass

- 1) stets Wasserdampf vorhanden sein muss, um eine Entchlorung des Rohpolymerisates zu erzielen,
- 2) ein Zusatz von Kalk von Vorteil ist, weil er die freiwerdende Salzsäure grösstenteils bindet und somit korrosionsschützend auf die Apparatur wirkt,
- 3) eine Temperatur von über  $200^{\circ}\text{C}$  erforderlich ist, weil nur bei dieser Temperatur die für die Entchlorung und Raffination erforderlichen Effekte erzielbar sind,
- 4) dass auch die Erde erst oberhalb  $200^{\circ}\text{C}$  imstande ist, eine Aufhellung der Öle zu bewirken,
- 5) dass unsere Betriebs-Kontakt-Raffination alle obigen Ansprüche erfüllt.

Diese Erkenntnis haben wir zum Patent angemeldet (siehe Anlage 10).

Wir studieren z.Z. auch noch, ob man durch Neutralisation mit anderen Neutralisationsmitteln als Kalk Vorteile erzielt.

#### b. Wiedergewinnung der Öle aus der gebrauchten Bleicherde.

Wir haben festgestellt, dass man aus der gebrauchten Bleicherde ebenso wie bei Naturölen auch die Synthese-Öle mit Benzin wiedergewinnen kann. Versuche zur Regenerierung der gebrauchten Bleicherde sind im Gange.

#### c. Konzentration des Rohpolymerisates

Das nach der Raffination anfallende Rohpolymerisat muss durch Konzentration im Hochvakuum auf einwandfreie Viskosität, Farbe und Flammpunkt gebracht werden. Entgegen dem Verhalten natürlicher Erdöle steigen die Flammpunkte

und die Viskosität synthetischer Öle bei der Konzentration infolge der Anwesenheit vieler hochmolekularer Bestandteile sehr schnell, so dass nur relativ geringe Mengen abgetoppt werden müssen.

#### 4. Reinpolymerisat

##### a. Zusammensetzung

Die reinen Polymerisate haben wir eingehend untersucht, neben den allgemeinen Analysendaten auch die chemische Zusammensetzung nach der Watermann-Analyse bestimmt und Relationen zwischen Viskosität, Molekulargewicht, Dichte und Viskositätsindex festgestellt. Untersuchungen über das Verhalten der Syntheseöle bei der Motoren-Schmierung sind im Gange.

##### b. Elektrische Eigenschaften

Wir haben festgestellt, dass die synthetischen Schmieröle ausgezeichnete elektrische Eigenschaften zeigen, die von Natur-Erdölen nicht erreicht werden. Wir haben aufgrund unserer Versuchsergebnisse die Verwendung von Syntheseölen als Kabel-Isolieröle zum Patent angemeldet (siehe Anlage 11).

#### 5. Zusammenfassung

Die Eigenschaften der aus der Spaltanlage während der ersten und zweiten Betriebsperiode angefallenen Spaltdestillate wurden ermittelt und ihr Verhalten bei der Polymerisation untersucht. Das grundsätzlich verschiedene Verhalten von Spaltdestillaten aus Ausgangsstoffen mit grossem Anteil an arom. oder naphtenisch gebundenem C-Atomen wurde mit rein paraffinischen Spaltdestillaten verglichen und versucht, die Unterschiede ursächlich und in ihrer Beziehung zu der Theorie des Polymerisations-Vorganges zu begründen. Als Endergebnis der Untersuchungen wurden die Arbeitsbedingungen für die Inbetriebnahme der Betriebs-Polymerisations-Anlage mit den vorhandenen Spalt-

destillaten festgelegt. Es ergab sich grundsätzlich:

1) Nur Spaltdestillate, die vorwiegend aus  $\alpha$ -Olefinen bestehen, sind für die Synthese von viskosen Ölen geeignet. Jeder Anteil an  $\beta$  und  $\gamma$  Olefinen sowie insbesondere Verbindungen mit viel Kohlenstoff-Atomen in aromatischer oder naphthenischer Bindung erschweren die Polymerisation und verschlechtern die Qualität und Ausbeute der Polymerisate. Eine Entfernung dieser Schädlinge aus dem Spaltdestillat oder ein Ausgleich ihrer ungünstigen Wirkung durch spezielle Arbeitsbedingungen bei der Polymerisation ist nicht möglich. Infolgedessen ist erste Vorbedingung für die Schmieröl-Synthese, dass für die Spaltung ein Ausgangsmaterial eingesetzt wird, das möglichst wenige Verbindungen mit C-Atomen in aromatischer oder naphthenischer Bindung enthält.

Für die Belange der Harburger Anlage bedeutet diese Bedingung, dass der Paraffingatsch weitgehend ölfrei sein muss, oder dass man einen Gatsch anwendet, der von Destillaten stammt, denen durch vorherige Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln die Aromaten und Naphtene entzogen sind.

2) Die Bestimmung der Olefine in Spaltdestillaten, die neben Paraffinen noch Aromaten und Naphtene enthalten, muss nach der Bromzahl-Methode von Mc. Ilhiney erfolgen.

3) Da die allgemeinen analytischen Kennzahlen der Spaltdestillate, die Verbindungen mit aromatisch oder naphthenisch gebundenem C-Atomen enthalten, keinen eindeutigen Anhaltspunkt für ihr Verhalten bei der Polymerisation ergeben, entscheidet nur das Ergebnis einer Versuchs-Polymerisation.

4) Eine experimentelle Arbeitsvorschrift für solche Versuchs-Polymerisation wird festgelegt.

5) Der Einfluss von Temperatur, Siedegrenze des Spaltdestillates, Art und Menge, Verteilung und Zugabe von Aluminiumchlorid, sowie aktivierender Zusätze wurde in Vorversuchen eingehend untersucht und aufgrund der Versuchsergebnisse die optimalen Arbeitsbedingungen für die Reihenuntersuchungen aller vorhandenen Spaltdestillate ermittelt. Der Zusatz von Aluminiumchlorid in Dampfform wurde zum Patent angemeldet.

6) Die Untersuchung der Spaltdestillate aus verschiedenen stark ölhaltigen Ausgangsstoffen ergab keine Anhaltspunkte für besondere Eignung eines speziellen Paraffingatsches.

7) Der Einfluss eines geringen Ölgehaltes der Paraffingatsche, der Arbeitsbedingung während der Spaltung und des Siedebereichs des Spaltdestillates auf das günstigere Polymerisations-Verhalten der Spaltdestillate konnte nachgewiesen werden.

8) Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte wird festgelegt, sowie Vorschläge über spezielle Verwertungsmöglichkeiten des Sludges gemacht. Die Verwertungsmöglichkeit des Sludges als Spaltkatalysator wurde zum Patent angemeldet.

9) Die Raffination des Rohpolymerisates, seine Neutralisation zwecks Lagerung und die Eigenschaften des Reinpolymerisates wurden diskutiert und die besondere Eignung der Polymerisate als Isolieröle zum Patent angemeldet.

10) Die Arbeitsbedingungen für die Polymerisation, Sludgezersetzung, Lagerung des Rohpolymerisates, sowie dessen Raffination im Betrieb, wurden festgelegt.

11) Die Wiedergewinnung der Öle aus extrahierter Bleicherde sowie deren Regenerierung wurde untersucht und zum Patent angemeldet.

12) Wie ein roter Faden zieht sich als Ursache der Mangelhaftigkeit der Spaltdestillate der Gehalt des Paraffingatsches an Verbindungen mit C-Atomen in aromatischer

oder naphthenischer Bindung durch alle Untersuchungsreihen, und führte zu der in Punkt 1) zusammengefassten grundsätzlichen Vorbedingung, die an den Ausgangsstoff für Schmieröl-Synthese gestellt werden muss. Alle Untersuchungsergebnisse sind nur mit dem Vorbehalt zu werten, dass sie mit einem mangelhaften Spaltdestillat als Ausgangsmaterial durchgeführt wurden.



384

II. Semitechnische Versuche

Im Jahre 1940 wurden semitechnische Anlagen für Entparaffinierung, sowie Spaltung und Polymerisation von Paraffinen errichtet. Diese Anlagen, die jetzt fertiggestellt sind, werden zurzeit in Betrieb genommen.

E. Inbetriebnahme von Produktionsanlagen

1) Spaltanlage

Die zur Herstellung eines zur Polymerisation geeigneten Spaltdestillates neu errichtete Spaltanlage wurde in Betrieb genommen und im September an Wwr. übergeben. Dabei ergab sich:

- 1) dass die Apparatur nach Abstellung von Kinderkrankheiten nunmehr im Prinzip einwandfrei arbeitet und die festgelegten Sollwerte der Apparatur erreicht werden,
- 2) dass bei stark ölhaltigem Paraffingatsch sich beträchtliche Kokseabscheidungen nicht vermeiden lassen, die jedoch mit den nunmehr weniger ölhaltigen Ausgangsmaterialien auf ein erträgliches Mass zurückgingen.

2) Polymerisation

Wir sind zurzeit damit beschäftigt, die in der Spaltanlage anfallenden Spaltdestillate in der Polymerisationsanlage zu synthetischen Schmierölen zu polymerisieren.

3) Atmosphärische Destillation

Die atmosphärische Destillation wurde versuchsweise mit einem Rückstandsprodukt eingefahren, um das grundsätzliche Funktionieren der Anlage sicherzustellen. Ebenso wurde

4) die Vakuumdestillation in Betrieb genommen.

F Analyse

Neben Spezialanalysen, die für einzelne Zwecke erforderlich waren, z.B. Bestimmung des Ölgehaltes in extrahierter Bleierde, haben wir nach gründlicher Vorarbeit neu eingeführt:

1) Watermann-Analyse zur Bestimmung von aromatisch, aliphatisch- und naphenisch gebundenen Kohlenwasserstoff-Atomen.

2) Gas-Analyse

a) nach Podbiński, zur Bestimmung von niedrigsiedenden, ungesättigten und gesättigten Kohlenwasserstoffen in Spaltgasen

b) allgemeine Gasanalyse, zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des Heizwertes und spezifischen Gewichtes von Gasen.

## G Zusammenarbeit mit anderen Firmen

### Gemeinschaftsarbeit mit der Metallgesellschaft

Durch Erteilung von 5 der angemeldeten Naftolen-Anwendungs-patenten im Jahre 1940, wurde unsere Position auf dem Gummigebiet ausserordentlich gefestigt.

Neben Versuchen zur Verbesserung der Prüfmethodik wurden zahlreiche Untersuchungen zur Konsolidierung unserer Patentanmeldungen durchgeführt. Im übrigen teilten sich die Arbeiten, von denen wir den chemischen, die Metallgesellschaft den gummithechnischen Teil erledigte, ungefähr in folgende Gruppen:

- 1) Arbeiten mit dem Ziel, das Naftolen für die Anwendung auf dem Gummigebiet besonders als Verarbeitungshilfsmittel für Buna zu verbessern. Dazu wurden neben unserem Naftolen, dessen einzelne Fraktionen, Vor- und Rücklauf, ausserdem in verschiedener Weise vorbehandelte Naftolene oder ähnliche Naftolensubstanzen eingesetzt.
- 2) Versuche über die Möglichkeit des Ersatzes der Stearinsäure in Buna-Produkten durch Ethenania-Produkte. Insbesondere wurde in dieser Richtung Naphtensäure und oxydiertes Paraffin (Wachsazid Wfl.) geprüft. Am besten eignete sich Naphtensäure, insbesondere als Zinksalz. Wir haben diese Erfahrungen zum Gemeinschaftspatent angemeldet (siehe Anlage 12).
- 3) Versuche über Wirkung von bitumenartigen Zusätzen zu Buna-Mischungen sowie von Gemischen solcher Stoffe mit Naftolen oder ähnlichen Substanzen. Die Arbeiten hatten das Ziel, ein dem Poly-öl ähnliches Produkt zu entwickeln. Zu diesem Zwecke wurde getrennt die Wirkung von verschiedenen Bitumensorten von Mineralölen und Lubex allein und im Gemisch untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass man durch Mischungen von Bitumen-Spindelöl recht gute naftolere ähnliche Wirkung erzielt. Diese Erkenntnis wurde zum Patent angemeldet (siehe Anlage 13).

- 4) Um die dem Buna gegenüber Naturkautschuk fehlende Klebrigkeit zu erhöhen, haben wir durch Kondensation von Naftolen mit Aldehyden, Essigsäureanhydrid und Chlorschwefel Produkte entwickelt, die sich im Laboratorium gummitecnisch gut bewährten. Wir haben diese Erkenntnis zum Patent angemeldet. (siehe Anlage 14).
- 5) Um gegebenenfalls dünnen Lubex anstelle des knapp werdenden dicken Lubex einsetzen zu können, haben wir den dünnen Lubex mit Aluminiumnaphtenaten und fettsauren Aluminaten (Tegosap) eingedickt. Die gummitecnischen Versuche laufen noch. Wir haben das Verfahren zum Patent angemeldet (siehe Anlage 5).
- 6) Da für viele Anwendungszwecke in der Gummiindustrie bitumenhaltige Gummimischungen benzinlöslich sein müssen haben wir die Wirkung der benzinlöslichen Anteile von Bitumen (Maltene) gegenüber Natur- und Kunstkautschuk studiert und die Verwendung von Maltene als Gummi-Hilfsstoff zum Patent angemeldet (siehe Anlage 15).
- 7) Die Verbesserung von Buna durch Einpolymerisieren von wasserlöslichen Ölen wurde zum Patent angemeldet (siehe Anlage 16).
- 8) Die zur Produktionskontrolle erforderlichen chemische und gummitecnischen Arbeiten wurden im Jahre 1940 laufend durchgeführt.
- 9) Der Einfluss der Schwefelmenge, Russmenge und anderer Füllstoffe in Verbindung mit Naftolen wurde gummitecnisch festgelegt.
- 10) Es ist inzwischen gelungen, mit der Gummfabrik Kübler in Berlin Abmachungen bezüglich Betriebsversuchen zu machen, um die gummitecnischen Erfahrungen des M.G.-Laboratoriums zu erweitern. Sofern es richtig erschien, wurde ein Teil der unter 1 - 9 genannten Versuche bei Kübler betriebsmässig wiederholt.

## H Technische Bearbeitung von Patentanmeldungen

Die gesamte Bearbeitung von laufenden und Neuanmeldungen sowie von Einsprüchen erfolgte durch Z E A.

### a) Anmeldung durch ZEA

Als Ergebnis der Arbeiten von ZEA wurden im Jahre 1940 14 Patentanmeldungen, davon 6 in Gemeinschaft mit der Metallgesellschaft, getätigt.

### b) Firmenpatente

Insgesamt laufen bei der Rhenania zurzeit 44 Patente (davon 7 Neuanmeldungen im Jahre 1940) und 12 Gemeinschaftsanmeldungen mit der Metallgesellschaft. Erteilt wurden im Jahre 1940 2 Patente, weitere 3 Patente wurden bekanntgemacht.

### c) Einsprüche

Im Jahre 1940 wurde gegen 5 Patente Einspruch erhoben, die Entscheidung über die Einsprüche steht noch aus.

**389**

Staatliches Materialprüfungsamt  
Berlin - Dahlem

Abteilung:  
Kautschuk und organische Hilfsstoffe.

An  
Rhenania-Ossag  
Mineralölwerke Akt.-Ges.

H a m b u r g 1  
Shellhaus  
Alsterufer 4-5

B4,2 T/570 Schl/We

12.8.40

Betrifft: Aufspaltung von Säureharzen  
Antrag B4,2/2199.

Es sollte ein von der Rhenania-Ossag A.-G. Hamburg angegebene Arbeitsverfahren zur Aufspaltung von betriebseigenen Säureharzen, die bei der Raffination von Mineralölen als Abfallstoffe anfallen, einer amtlichen Prüfung unterzogen werden.

### S c h l u ß e r g e b n i s

Die Nachprüfungen des vorstehend beschriebenen Verfahrens zur Aufspaltung von betriebseigenen Säureharzen bestätigten im allgemeinen die vom Antragsteller gemachten Angaben. Als geeignete Arbeitsweise wurde bei den verwendeten Versuchs-Säureharzen eine Absetztemperatur von etwa 90° und eine Absetzzeit von 48 bis 72 Stunden gefunden. Um aber die dabei erhaltenen organischen Anteile völlig mineralsäurefrei zu machen, reichte die angegebene Umwandlungstemperatur von 170° bis 180° nicht aus, sondern war ein nochmaliges etwa 1-stündiges Erhitzen auf etwa 230° erforderlich, was - wie die Analysendaten bei Versuch 1 und 3 zeigten - zu qualitativ beachtlichen, bitumenartigen Produkten führte, über deren weitere Verwendung nur auf Grund praktischer Versuche Aussagen gemacht werden können.

Der Abteilungsleiter  
gez. Schloßer

Verfahren zur Herstellung von wasser- und öllöslichen Kohlenwasserstoffen.

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1) Verfahren zur Umwandlung wasserlöslicher, aber öllöslicher Rückstände bei der Schwefelsäureraffination von Erdölen (Säureteer) in wasser- und öllösliche, dadurch gekennzeichnet, dass der Säureteer bei Anwesenheit von Wasser einer Erhitzung von 120 - 150° unterworfen wird, so dass die organisch gebundene Schwefelsäure noch nicht abgespalten wird.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1), dadurch gekennzeichnet, dass man dem Säureteer vor der Wärmebehandlung die schon vorhandenen öllöslichen Anteile und/oder die freie Schwefelsäure durch Extraktion mit geeigneten Extraktionsmitteln und/oder durch Auswaschen mit Wasser entzieht.



Verfahren zur Herstellung von Kitten.P a t e n t a n s p r ü c h e  
-----

- 1) Verfahren zur Herstellung von Kitten aus Kittbinder, Kreide und gegebenenfalls anderen Zusätzen, dadurch gekennzeichnet, dass man als Kittbinder hochsiedende, vorwiegend aus Kohlenwasserstoffen und schwefelhaltigen Verbindungen bestehende Gemische verwendet, die reich an aktiven, mit konz. Schwefelsäure zur Harzbildung neigenden Verbindungen sind, wie sie durch Destillation von sauren oder neutralisierten Abfallsäuren, die bei der Raffination von schweren Mineralölen, Teeren, Destillations-, Rückstands-, Extraktions- und Hydrierungsprodukten von Kohlen anfallen, erhält.
- 2) Verfahren gemäss Anspruch 1), dadurch gekennzeichnet, dass man die Säureteere durch Extraktion mit einer Ammoniumsulfatlösung von der freien Schwefelsäure befreit und die zurückbleibenden organischen Verbindungen einer Destillation im Hochvacuum unterwirft.
- 3) Verfahren nach Anspruch 1) und 2), dadurch gekennzeichnet, dass man an Stelle der Vacuumdestillation eine Vacuumwasserdampfdestillation anwendet.
- 4) Verfahren nach Anspruch 1), 2) und 3), dadurch gekennzeichnet, dass man den Säureteer mit Ammoniak neutralisiert und beim Versetzen des Säureteeres mit Ammoniak die Flüssigkeit schwach sauer hält.
- 5) Verfahren nach Anspruch 1) - 4), dadurch gekennzeichnet, dass man den Kittbindern sikkative und aufhellende Füllstoffe zusetzt.

Verfahren zur Herstellung von Druckfarben.P a t e n t a n s p r ü c h e  
-----

- 1) Verfahren zur Herstellung von Druckfarben aus Firnis-Russ und gegebenenfalls anderen Zusätzen, dadurch gekennzeichnet, dass man als Firnis hochsiedende, überwiegend aus Kohlenwasserstoffmaterial bestehende Gemische verwendet, die reich an aktiven, mit konzentrierter Schwefelsäure zur Harzbildung neigenden Verbindungen sind, wie man sie durch Destillation von sauren oder neutralisierten Abfallsäuren, die bei der Raffination von schweren Mineralölen, Teeren, Destillations-, Rückstands-, Extraktions- und Hydrierungsprodukten von Kohlen anfallen, erhält.
- 2) Verfahren gemäss Anspruch 1), dadurch gekennzeichnet, dass man die Säureteere durch Extraktion mit einer Ammonsulfatlösung von der freien Schwefelsäure befreit und die zurückbleibenden organischen Verbindungen einer Destillation im Hochvacuum unterwirft.
- 3) Verfahren nach Anspruch 1) und 2), dadurch gekennzeichnet, dass man an Stelle der Vacuumdestillation eine Vacuumwasserdampf-Destillation anwendet.
- 4) Verfahren nach Anspruch 1), 2) oder 3), dadurch gekennzeichnet, dass man den Säureteer mit Ammoniak neutralisiert und beim Versetzen des Säureteeres mit Ammoniak die Flüssigkeit schwach sauer hält.

Füll- und Streckmittel zur Herstellung von Gummiwaren,  
Kunststoffen und ähnlichen Erzeugnissen.

P a t e n t a n s p r ü c h e  
-----

1) Verfahren zur Herstellung von Hilfs- und Zusatzmitteln bei der Herstellung und Verarbeitung von natürlichem oder Kunstkautschuk, Kautschuknachfolgestoffen oder ähnlichen Kunststoffherzeugnissen, dadurch gekennzeichnet, dass man als Zusatzmittel Öle verwendet, die man durch Zusatz von Aluminiumsalzen von Fett- oder Naphthensäuren, Chlorkautschuk und ähnlich wirkenden Stoffen in einen gallertartigen Zustand überführt.

2) Verfahren nach Anspruch 1), dadurch gekennzeichnet, dass man Kohlenwasserstoffgemische verwendet, die mit konzentrierter Schwefelsäure zur Harzbildung neigen und/oder in konzentrierter Schwefelsäure weitgehend löslich sind und vorzugsweise aus höhermolekularen, aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen bestehen.

394

Verfahren zur Herstellung von Hilfsstoffen für Kautschuk  
und Kunststoffe.

P a t e n t a n s p r ü c h e  
-----

- 1) Verfahren zur Herstellung eines aktiven Hilfs- und Füllstoffes für die Kunststoff- und Kautschukindustrie, dadurch gekennzeichnet, dass man die bei Refinement von Ölen anfallende Bleicherde durch Behandlung mit Lösungsmittel ganz oder teilweise von anhaftenden und adsorbierbaren Öl- und Harzstoffen befreit und die so vorbereitete Bleicherde als Hilfsstoff verwendet.
- 2) Herstellung und Verwendung einer Bleicherde als Hilfsstoff, die gemäss Anmeldung N 41 450 erhalten wurde.
- 3) Herstellung und Verwendung einer Bleicherde gemäss Anspruch 1) und 2), dadurch gekennzeichnet, dass man die Bleicherde mit geeigneten Weichmachern, Plastikatoren und sonstigen Hilfsstoffen der Kautschuk- und Kunststoffindustrie benetzt.

Verfahren zur Herstellung von Hochdruckschmiermittel.

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1) Verfahren zur Herstellung eines Hochdruckschmiermittels, dadurch gekennzeichnet, dass in halogenierten KW-stoffen auf dem Wege der doppelten Umsetzung mit Metallsulfiden das Halogen ganz oder teilweise gegen Schwefel ausgetauscht wird.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1), dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil des in den halogenierten KW-stoffen enthaltenen Halogens der doppelten Umsetzung durch vorhergehende Abspaltung entzogen wird.
- 3) Verfahren nach Anspruch 1) und 2), dadurch gekennzeichnet, dass die erhaltenen geschwefelten KW-stoffe in Mischung mit ungeschwefelten Mineralschmierölen zur Verwendung kommen.

396

Verfahren zur Herstellung von Schmierölen.

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

Verfahren zur Herstellung von Schmierölen durch Polymerisation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man als Reaktionsbeschleuniger dampfförmiges Aluminiumchlorid verwendet.

**397**Verfahren zum Spalten von Kohlenwasserstoffen.**P a t e n t a n s p r u c h**  
-----

Verfahren zum Spalten von Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Spaltung bei Gegenwart von Rückständen vornimmt, die bei der Synthese von Kohlenwasserstoffen, Aldehyden und Karbonsäuren, bei Dehydrierungen, Additions- und Kondensationsreaktionen, Polymerisationen usw. mit Aluminiumchlorid anfallen und die vorwiegend aus halogenhaltigen organischen und schwefel- und halogenhaltigen anorganischen Verbindungen, Oxydationsprodukten sowie geringen Mengen Metallchloriden bestehen, als Katalysator zusetzt.



398

Verfahren zur Reinigung von Kohlenwasserstoffen.

P a t e n t a n s p r ü c h e

-----

- 1) Verfahren zur Reinigung von Kohlenwasserstoffen, die durch Polymerisation von bei der Spaltung von Paraffin erhaltenen Spaltprodukten mit chlorhaltigen Kontakten erhalten werden, und deren Entchlorung, dadurch gekennzeichnet, dass man das Gemisch mit Wasserdampf über 200°C behandelt.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1), dadurch gekennzeichnet, dass man die Wasserdampfbehandlung in Gegenwart von Bleicherde und Neutralisationsmitteln vornimmt.

399

Verfahren zur Herstellung von Isolierölen.

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1) Verfahren zur Herstellung von Isolierölen, dadurch gekennzeichnet, dass man durch Polymerisation von Olefinen, insbesondere von Olefinen der Dampfphasenspaltung von harten Paraffin-Kohlenwasserstoffen, mit Hilfe von Aluminiumchlorid oder ähnlichen Kontaktsubstanzen viskose Öle aufbaut und dieselben ohne Verwendung von Schwefelsäure zu Ölen von einwandfrei elektrischen Eigenschaften raffiniert.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1), dadurch gekennzeichnet, dass man die synthetischen Öle einer Kontaktraffination mit Bleicherde unterwirft.
- 3) Verwendung der gemäss Anspruch 1) und 2) hergestellten Öle als flüssiges Dielektrikum in der Elektrotechnik.

401

Verfahren zur Verbesserung und leichteren Verarbeitung  
von Kunstkautschuk.

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

-----

Verfahren zur Verbesserung und leichteren Verarbeitung von Kunstkautschuk und Kautschuknachfolgestoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man die dispergierten Polymerisate gemeinschaftlich mit solchen emulgierten Produkten koaguliert, die als Extraktionsrückstände bei der Raffination von Mineralölen mit selektiven Lösungsmitteln anfallen oder die aus den bei der Raffination mit konzentrierter Schwefelsäure anfallenden Säureteeren durch Neutralisation, Extraktion und Destillation gewinnbar sind.

402

Zusatzmittel für synthetische, kautschukartige Stoffe.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1) Verwendung von Gemischen aus vorwiegend gesättigten, zwischen etwa 230 und 400° siedenden Kohlenwasserstoffen, wie Spindelölen, Teerölen, synthetischen Mineralölen, die z.B. aus Hydrier- oder Crackprozessen stammen können, und bei Normaldruck nicht unzersetzt destillierbaren, festen bis zähfesten Bitumina, insbesondere innerhalb der Mischungsverhältnisse von 1 : 3 bis 3 : 1, für synthetische kautschukartige Stoffe.

2) Verwendung von Gemischen gemäss Anspruch 1) als Zusatz zu Kunstkautschukmischungen aus Polymerisaten von Butadien oder seinen Homologen oder aus Mischpolymerisaten von Butadien oder seinen Homologen z.B. mit Styrol oder Acrylnitril.

403

Verwendung von Kondensationsprodukten aus Kohlenwasserstoffölen und Aldehyden als Zusatz zu synthetischen, kautschukartigen Stoffen.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1) Verwendung von Kondensationsprodukten aus Kohlenwasserstoffölen, die im Erdöl oder dessen Fraktionen oder in den Teeren oder Teerfraktionen der Extraktion, Verkokung oder Schwelung fester oder der Krackung flüssiger Brennstoffe enthalten und durch Abtrennung wesentlicher Mengen der asphalt- oder bitumenartigen oder gesättigten, paraffinischen oder phenolischen Bestandteile gereinigt worden sind, und aus aliphatischen oder aromatischen Aldehyden bzw. aldehydabspaltenden Substanzen, wobei die Menge der letzteren, bezogen auf Formaldehyd, 10 % des Kohlenwasserstofföles nicht überschreiten und vorzugsweise 3-5 % betragen soll, als Zusatz zu synthetischen, kautschukartigen Stoffen und solche enthaltenden Gemischen.

2) Verwendung von Kondensationsprodukten gemäss Anspruch 1) dadurch gekennzeichnet, dass für die Kondensation solche Kohlenwasserstofföle dienen, die bei der Raffination mittels Schwefelsäure oder selektiver Lösungsmittel, z.B. von Erdölen, erhalten und, gegebenenfalls nach vorheriger Neutralisation bzw. Hydrolyse, innerhalb eines Siedebereiches von 160-400°, bei einem Vacuum von 12 mm Hg gerechnet, übergehen.

404

Hilfsstoffe für Kautschuk und Kunststoffe.

P a t e n t a n s p r ü c h e  
-----

- 1) Verfahren zur Herstellung von Hilfsstoffen für Kautschuk, Kunststoffnachfolgestoffe und Kunststoffe, dadurch gekennzeichnet, dass man von vornherein asphaltenarme Rückstandsprodukte der Destillation von Mineralölen verwendet oder asphaltenreiche von benzinunlöslichen Asphaltenen befreit und nur die asphaltenfreien aus Maltene, Erdölharzen und Ölen bestehenden Anteile verwendet.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1), dadurch gekennzeichnet, dass man Rückstände von Extraktionsprodukten, die bei der Extraktion von Mineralölen mit Lösungsmitteln anfallen, verwendet.
- 3) Verfahren nach Anspruch 1) und 2), dadurch gekennzeichnet, dass man die bei der Destillation von Kohlen und Holz anfallenden Destillationsrückstände von benzinunlöslichen asphaltenähnlichen Anteilen befreit.

Verfahren zur Verbesserung von Kunstkautschuk.

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

Verfahren zur Herstellung von Kunstkautschuk bzw. Kautschuknachfolgestoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man den zur Polymerisation gelangenden Ausgangsstoff spätestens im Frühstadium des Polymerisationsvorganges durch geeignete Emulgatoren wasserlöslich gemachter Emulsionen von Mineralölen und/oder Bitumen zusetzt.