

An die Patentabteilung!

Betr.: Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Fettsäuren
R 513

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

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

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

Pulverbenzin Aktiengesellschaft
Oberhausen-Kattow

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

Hahn
Leipzig

2. Dezember 1941

BL II V/Wk

An die Patentabteilung!

Betr.: Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Fettsäuren
R 513

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

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

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

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

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

Ruhrbenzin-Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holtrop

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

Klein

Pat.-abt. Hen/am
R 513

Betr.: Anmeldung R 107 859 IVa/12 o

Verfahren zur Herstellung hochmolekularer Fettsäuren
durch Oxydation von Paraffinkohlenwasserstoffen

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

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

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

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

Handwritten: Handwritten:

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

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

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

Anhand der nachfolgenden Ausführungsbeispiele möge das Verfahren näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiel 1:

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

Ausführungsbeispiel 2:

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

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