

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung hochmolekularer Fettsäuren durch Oxydation entsprechender, praktisch vollständig gesättigter, aliphatischer Kohlenwasserstoffe, die auf den Wege der Kohlenoxydhydrirung gewonnen worden sind, in geschlossenen Zustand bei über ihrem Schmelzpunkt liegenden Temperaturen mit Hilfe sauerstoffabgebender Oxydationsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass man derartige Paraffine, insbesondere ~~entwässernde~~ Hartparaffine, mindestens viermal hintereinander in der für entsprechende Oxydationen von Montanwachs an sich bekannten Weise mit schwefelsauren Alkalichromatlösungen behandelt und das hierbei entstehende Umsetzungsgemisch in an sich bekannter Weise aufarbeitet.

16. September 1941

An die Patentabteilung!

Betr.: R 514

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

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

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

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

*Rubrolongin Aktiengesellschaft
Oberhausen-Koblen*

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

Die bereits vorhandene Beschreibung wäre etwa in folgender Weise abzuändern:

Verfahren zur verbesserten Gewinnung hochmolekularer Fettsäuren.

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

3220/0-34035 (0/1) 7 00032-2/V

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

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

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

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

Ausführungsbeispiel 1:

Ausführungsbeispiel 2:

Stollberg & Co. Chemische Fabrik
Chemisches Institut

Ruhrbergische Aktiengesellschaft
Eberhausen-Holten

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

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

K. W.

An die Patentstelle!

Betr.: R 515

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

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

Folgende Proben werden für die mündliche Verhandlung vorbereitet:

A) Originalproben von teilweise oder fast vollständig oxydierten Paraffinen:

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

B) Emulsionsproben

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

2) 12,5 Teile Oxydationsprodukt aus Hartparaffin mit NZ 85

- Teile Kaliumcarbonat
- 12,5 Teile Hartwachs
- 75 Teile Wasser
- 3) 10 Teile Oxydationsprodukt aus Hartparaffin mit NZ ca. 45
- 5 Teile Primärfettsäuren
- 10 Teile Hartwachs
- Teile Kaliumcarbonat
- 75 Teile Wasser
- 4) 5 Teile Oxydationsprodukt aus Tafelparaffin mit NZ ca. 85
- 20 Teile Hartwachs
- Teile Kaliumcarbonat
- 75 Teile Wasser

Entsprechend behandelte Holz- bzw. Linoleumstücke werde ich vorbereiten.

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

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

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

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

- 1) Bei den beschriebenen Emulsionen werden Alkalien zugesetzt bis zur restlosen Neutralisierung sämtlicher Säuregruppen, während bei uns höchstens die Hälfte der Säuregruppen neutralisiert wird.
- 2) Das bei einigen Emulsionen zugesetzte Paraffin ist Tafelparaffin mit einem Schmelzpunkt 50/52, während bei uns als