

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

3453 - 30/5 01 - 2

CORRESPONDENCE ABOUT PATENTS 240

An das Reichspatentamt

B e r l i n SW 61
Clichéstr. 57-103

Pat.-amt. Nr. 121 11. Juni 1941
R-540

Petr.: Anmeldung R 108 555 IVd/23 b

Auf den Prüfungsbescheid vom 7. Februar 1941:

In der Anlage wird ein neuer Patentanspruch eingereicht, der das Patentbegehren auf den Zusatz geringerer Mengen von Phosphorsäure und/oder Persäure zu säurekatalysierten Bleicherden einschränkt und damit eine ausreichende Abgrenzung gegenüber der entgegengesetzten brit. Patentschrift 156 255 ermöglicht. In dieser Veröffentlichung sind nur Mischungen von Phosphor- und Bor-Sauerstoffverbindungen oder deren Salze erwähnt.

Die Verwendung von eigentlichen Trägersubstanzen ist aus der angezogenen brit. Patentschrift nicht zu entnehmen. Wenn Kieselgur und Mischungen von Kieselgur mit Phosphorsäure und Bor-Säureverbindungen auch durch die Beschreibung nahe gelegt werden, so handelt es sich dabei jedoch nur um die Ausnutzung der katalytischen Kieselgur-Eigenschaften.

Das anmeldungsgemäss beschriebene Verfahren be-

schreibt demgegenüber die Verwendung von aktivierten Bleicherden, die nur ganz geringe Mengen von Borsäure und Phosphorsäure enthalten (z.B. 1,5 % Borylphosphat). Überraschenderweise wird bereits mit einem derart geringen Borsäure-Phosphorsäure-Zusatz die Spaltung der zur Verarbeitung kommenden Kohlenwasserstoffe derart beeinflusst, dass in überraschend hoher Ausbeute niedrig siedende Kohlenwasserstoffe entstehen, die sich leicht auf hochklopfende Treibstoffe verarbeiten lassen. Ein derartiges Ergebnis war in hohem Masse überraschend, weil mit reinen Phosphorsäure- oder Phosphorsäure-Borsäure- oder Bleicherdekontakten diese Wirkungen nicht erzielbar sind.

Im Zusammenhang hiermit kann auch darauf hingewiesen werden, dass die Verwendung von räumlich hochkonzentrierten Borsäure-Phosphorsäure-Kontakten praktisch erhebliche Nachteile besitzt, weil derartige Katalysatoren bei erhöhter Temperatur schmelzen und dann ihre wirksame Kontaktfläche in unerwünschter Weise verändern. Diese Nachteile traten bei dem erfindungsgemäßen Verfahren überraschenderweise nicht auf, sodass eine ausreichende Neuheit und Erfindungshöhe vorhanden ist.

Es wird um Fortgang der Prüfung gebeten.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

Dr. C. F. S. Müller

Anlage: Neuer Patentanspruch i.H.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Oberhausen-Holten, den 11. Juli 1941

Pat.-abt. HLL/Am
N 54c

Betr.: Anmeldung N. 100 959 IVd/23 b

Neuer Patentanspruch

Verfahren zur katalytischen Spaltung von Kohlenwasserstoffen auf giftfreie, leicht siedende Kohlenwasserstoffe, insbesondere Gaswasser, in denen sich die Hochklopffunktion konzentriert vorfindet, dadurch gekennzeichnet, dass man bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck arbeitet mit als Katalysatorkomponenten nachstehend in Klammern aufgeführte Katalysatorkomponenten mit geringen Mengen von Phosphorsäure, Phosphorsäuremischungen oder von Phosphorsäureestern und gegebenenfalls mit Kobalt oder ähnlichen Salzen aktiviert sind.

Druck
Hauptstadt
Max 100
K. 21. 20000

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten



An das
Reichspatentamt
B e r l i n S E 61
Gitschiner Str. 97 - 103

Pat.-Apt. 335./Vol. 21. Juni 1941

Petrifft: Anmeldung N 108 370:IVd/23b
Ruhrchemie AG.

In der Anlage wird in doppelter Ausfertigung die seitens der Prüfungsstelle vorgeschlagene Fassung des Anspruchs vorgelegt.

Die Fassung hat einzig darin eine leichte Änderung erfahren, dass zum Schluss angefügt ist, dass das in der ~~angegebenen Weise behandelte Schmieröl zum Schluss in üblicher Weise einer Vakuumdestillation unterworfen wird. Diese Maßnahme ist sowohl im letzten Satz des 1. Absatzes auf Seite 2 der Beschreibung als auch in dem mitgereichten Ausführungsbeispiel auf Seite 3, Zeile 9 und 10, genannt. An der genannten Stelle auf Seite 2 der Beschreibung wird ausdrücklich gesagt, dass nach der üblichen Vakuumdestillation Schmieröle von gutem Geruch und hervorragender Alterungsbeständigkeit anfallen.~~

Es wird darauf verwiesen, dass das Ausführungsbeispiel, das zum Nachweis des durch das erfindungsgemäße Verfahren gegenüber den Verfahren nach den älteren Anmel-

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

das Reichspatentamt

21. Juni 1941

dungen der Anmelderin A 99 576.IVd/23b und R 99 999.IVd/23t
erzielten technischen Fortschritte vorzulegen ist, noch
nicht mitgereicht werden kann, da die Versuche infolge
vordringlicher kriegswichtiger Arbeiten noch nicht zum
Abschluss gebracht werden konnten. Für die Herreichung des
Beispiels wird um eine Frist von 3 Monaten nachgesucht.

RUHRCHEMIE AKT. GESELLSCHAFT

Anlage:

Patentanspruch i.D.

Oberhausen-Holten, den 21. Juni 1941

Betrifft: Patentanmeldung N. 1.08 370.1Vd/23b
Ruhrchemie Aktiengesellschaft

Patentanspruch.

Verfahren zur Erhöhung der Alterungsbeständigkeit synthetischer, durch Kondensation olefinischer Kohlenwasserstoffgemische in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhaltener Schwefelöle, dadurch gekennzeichnet, dass man solche Schwefelöle bei etwa 170° längere Zeit mit geringen Mengen von Aluminiumchlorid und elementarem Schwefel behandelt, anschliessend die Öle bei annähernd gleicher Temperatur der Einwirkung von Bleicherde und Zinkoxyd und bzw. oder Magnesiumoxyd unterwirft, dann längere Zeit auf etwa 250° erhitzt und in üblicher Weise eine Destillation im Vakuum anschliesst.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

Abchrift/Su.

R 108 369 IVd/12o

R 538

Anlage zum Prüfungsbescheid vom 31. März 1943.

Beschreibung vom 16. März 1943.

Die Beschreibung ist unverändert geblieben; die Ansprüche haben folgende Fassung:

1.) Verfahren zur Sulfonierung von olefinhaltigen Kohlenoxydhydrierungserzeugnissen, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß als Ausgangsgut solche Hydrierungserzeugnisse verwendet werden, die unter gleichzeitiger Zugabe von an der Umsetzung nicht teilnehmenden Gasen bei der Kohlenoxydhydrierung mit Wassergas oder noch kohlenoxydreicherem Gasen und bei sehr kurzer Bemessung der Hydrierungszeit am Kontakt erhalten werden.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, g e k e n n z e i c h n e t durch die Verwendung solcher Kohlenoxydhydrierungserzeugnisse, bei deren Herstellung Synthesegase mit annähernd gleichen Raumteilen Wasserstoff und Kohlenoxyd verwendet und die Gase im Kreislauf zweckmäßig mit erhöhtem Rücklaufverhältnis durch den Syntheseeofen oder die Syntheseeofenabschnitte geführt sind, insbesondere derart, daß auf 1 Raumteil Frischgas etwa 2,5 bis 4,0 Raumteile Rücklaufgas entfallen.

Abschrift/Su.

1. Prüfungsbescheid

REICHSPATENTAMT
R 108 293 IVd/120
R 535

Berlin, 30. Januar 1941

In Sachen der Patentanmeldung, betreffend "Verfahren zur Herstellung hochwertiger Schmieröle", eingegangen am 9. Sept. 1940.

Nachstehend wird das Ergebnis der in Klasse 120 durchgeführten Prüfung mit der Aufforderung mitgeteilt, binnen z w e i Monaten sich zu äußern.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Nach Brennstoff-Chemie Band 16 (1935) Seite 1-11, besonders Seite 8, linke Spalte, Tafel 6 bis Seite 9, linke Spalte, Absatz 4, erhält man aus den über 150° siedenden Kohlenoxydhydrierungsprodukten, die nicht unter Kreislaufführung der Synthesegase hergestellt werden, mit Aluminiumchlorid wertvolle Schmieröle mit einer Viskositätspolhöhe von z.B. 1,69, einem Verkokungswert nach Conrason von z.B. 0,02, einem Stockpunkt von z.B. minus 42° und anderen guten Eigenschaften. Ein Vergleich dieser Werte mit den Zahlen der Tafeln 3 und 4, besonders unter I der vorliegenden Anmeldung ergibt, daß nicht alle nach dem beanspruchten Verfahren erhältlichen Schmieröle bessere Eigenschaften aufweisen als die Schmieröle, die ohne Kreislaufführung der Synthesegase nach obiger Schrifttumstelle erhalten werden.

Eine patentfähige Erfindung liegt daher nach Anspruch 1 der vorliegenden Anmeldung offenbar nicht vor.

Es ist ferner bekannt, daß man aus Kohlenoxyd und Wasserstoff ein Verhältnis 1 : 1 und Synthesegasen im Überschuß mit Kobaltkatalysatoren und unter Kreislauf der Synthesegase besonders klopffeste Benzine erhält, die offenbar besonders olefinreich sind, vgl. die französische Patentschrift 855 136, besonders Seite 2, Zeile 1-14 und 95-99, Seite 3, Zeile 13-16 und Seite 5, Zeile 89-91. Es war zu erwarten, daß auch aus derartigen Hydrierungsprodukten mit Aluminiumchlorid Schmieröle von besonders guten Eigenschaften hergestellt werden können.

Es lag somit die Verwendung dieser besonderen Kohlenoxydhydrierungsprodukte für die Schmierölsynthese nahe. Demgegenüber erscheinen alle Ansprüche, zumal Anspruch 2 nur die als bekannt nachgewiesene Kohlenoxydhydrierung betrifft, nicht gewährbar.

Die Beantragung der Anmeldung kann nicht in Aussicht gestellt werden.

Prüfungsstelle für Klasse 120

J. Schmidt.

Dieser Bescheid wurde durch Eingabe vom 2. Mai 1941 erledigt.

Abschrift/Su.

2. Prüfungsbescheid

P. 630

REICHSPATENTAMT

Berlin, 28. April 1943

R 113 913 IVd/120

~~Ruhrchemie A.G.~~
~~Oberhausen-Holteln.~~

Pat. Abt. Ham/Am R 630

Auf die Eingabe vom 4. März 1943.

Durch die Ausführungen in der vorliegenden Eingabe sind die im Bescheid vom 1. Dezember 1942 geäußerten Bedenken nicht beseitigt worden.

Das beanspruchte Verfahren besteht im wesentlichen aus zwei Teilen, nämlich aus einer Olefinbildung mit anschließender Oxydation der Olefine. Wie nicht strittig sein dürfte, ist die Oxydation entsprechender Olefine bekannt. Die Herstellung von Olefinen durch Halogenanlagerung an Paraffinkohlenwasserstoffe und anschließende Halogenwasserstoffabspaltung wird aber im zweiten Absatz der vorliegenden Eingabe als bekannt vorausgesetzt. Ferner läßt die im vorliegenden Fall angegebene und beanspruchte besondere Ausführungsform der Olefinbildung eine einwandfreie Abgrenzung gegenüber der älteren Anmeldung R 109 615 IVd/120 nicht erkennen. Demgemäß handelt es sich bei dem Gegenstand der vorliegenden Anmeldung anscheinend lediglich darum, bei der bekannten Oxydation von Olefinen zu Monocarbonsäuren solche Olefine zu verwenden, die gemäß der erwähnten älteren Anmeldung erhalten worden sind. Es erscheint zunächst notwendig, eine Klarstellung des Anmeldungsgegenstandes im Hinblick auf die vorstehenden Ausführungen herbeizuführen. Es ergeht daher die Aufforderung, neue Patentansprüche in doppelter Ausfertigung einzureichen, die sowohl den Stand der Technik als auch zweckmäßig die erwähnte ältere Anmeldung berücksichtigen.

An die Nachreichung der Erfindernennung wird erinnert.

Frist zur Äußerung: Z w e i M o n a t e .

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Prüfungsstelle für Klasse 12 0

gez. Dr. Donat.

REICHSPATENTAMT

Berlin, 30. April 1943.

Aktenzeichen: R 115 143 IVd/120

Ruhrochemie A.G.
Oberhause-Holten.

Pat. Abt. Ham/Am - R 658

In Sachen der Patentanmeldung, betreffend:
"Verfahren zur Gewinnung seifenbildender Fettsäurekonzentrate",
eingegangen am 16. Januar 1943.

Nachstehend wird das Ergebnis der in Klasse 12 o durchgeführten
Prüfung mit der Aufforderung mitgeteilt, binnen d r e i Monaten
sich zu äußern.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Bei dem beanspruchten Verfahren handelt es sich offenbar nicht,
wie nach der Bezeichnung der Anmeldung und der Einleitung des Pa-
tentanspruchs 1 angenommen werden könnte, um die Gewinnung seifen-
bildender Fettsäurekonzentrate, sondern, wie die Angaben am Ende des
Anspruchs 1 bzw. auf Seite 3, Zeile 9 zeigen, von im wesentlichen
aus Rohseifen bestehenden "Seifenkonzentraten", deren weitere Aufar-
beitung, wie schon das Fehlen entsprechender Angaben in den Patentan-
sprüchen erkennen läßt, irgendwelche Eigenart offenbar nicht aufweist,
sich also von bisher üblichen entsprechenden Arbeitsweisen nicht un-
terscheidet. Zwecks Klarstellung des technischen Charakters des An-
meldungsgegenstandes erscheint es daher zunächst zweckmäßig, sowohl
die Bezeichnung der Anmeldung als auch die Einleitung des Patentan-
spruchs 1 entsprechend zu ändern. Eine solche Änderung wird beson-
ders auch aus dem Grunde für geboten gehalten, weil die beanspruch-
ten Maßnahmen, ~~vor allem die wiederholte Verwendung der zur Waschung~~
~~benutzten Alkalilauge, offenbar gerade mit den besonderen Verhältnissen~~
~~der Seifenbildung, nicht aber mit der Abscheidung der freien~~
~~Fettsäuren aus den erhaltenen Seifen durch übliche Ansäuerung zusam-~~
~~menhängen.~~ Mit anderen Worten: Es wird angenommen, daß das Wesen des
beanspruchten Verfahrens in der Hauptsache auf dem Gebiete der Seifen-
bildung, weniger dagegen auf dem der Gewinnung von Fettsäuren aus
auf die beanspruchte Weise hergestellten Seifenkonzentraten liegt.
(vergl. hierzu auch die Angaben auf Seite 1 unten der Beschreibung).

Es bestehen jedoch keinerlei Bedenken, wenn in der Beschreibung
auf die übliche Weiterverarbeitung der erhaltenen Verfahrenserzeug-
nisse auf freie Fettsäuren hingewiesen wird.

Ferner wird bemerkt, daß gegen das Wort "vornehmlich" auf Zeile
6 des Patentanspruchs 1 insofern Bedenken bestehen, als aus den ein-
gereichten Unterlagen nicht ersichtlich ist, durch welche bestimmten
anderen Maßnahmen die Seifenkonzentrate abgeschieden werden sollen.

Ferner wird die Anwendung einer etwa 10%igen Alkalilauge erst
im Patentanspruch 2 erwähnt, sodaß angenommen werden muß, daß bei
dem Verfahren gemäß Anspruch 1 eine Alkalilauge anderer Konzentration
verwendet werden soll. Damit stehen aber die Ausführungen im zweiten
Absatz der Beschreibung nicht im Einklang, wo es wörtlich heißt:
"Es wurde gefunden, daß man ... gewinnen kann, wenn die Behandlung
..... nicht mit einer verdünnten Alkalilauge durchgeführt wird ...
..... sondern mit einer ausreichend konzentrierten Lauge von
etwa 10% NaOH". Auch in dieser Hinsicht ist eine einwandfreie
Klarstellung des Anmelungsgegenstandes, und zwar im Rahmen
des ursprünglich Offenbarten vorzunehmen.

Schließlich sind anläßlich der Erledigung des vorliegenden
Bescheides die nach § 26, Absatz 6 des Patentgesetzes notwendigen
Erklärungen abzugeben.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o

gez. Dr. Donat.

~~Durchsicht~~
Königliche Aktiengesellschaft
Oberhausen-Hohen

An das
Reichspatentamt,
Berlin SW 61
Gitschiner Str. 97-103.

Pat.Abt. P8/Su.
R 618

2. April 1943

Retrifft: Anmeldung R 113 170 IVb/16.

Im letzten Bescheide wird darauf hingewiesen, daß es nach der französischen Patentschrift 837 022 und der schweizerischen Patentschrift 151 688 bekannt sei, konzentrierte Ammonitratlösungen in Form von dünnen Strahlen (Tröpfchen) auf bewegtes Kalksteinmehl aufzuspritzen.

Es wird im Zwischenbescheide besonders auf die Seite 1, Zeile 23 bis 51, und Seite 2, Zeile 54 bis 58, der angezogenen französischen Patentschrift verwiesen. Auf Seite 1, Zeile 47 bis 51, wird angegeben, daß man dafür sorgen soll, daß die nachströmenden Flüssigkeitsteilchen jeweils auf frische Pulvermengen treffen. Weiter heißt es auf Seite 2, Zeile 20 bis 30, daß man bei Verwendung mehrerer Bestandteile des Mischdüngers in flüssigem Zustande für jeden Bestandteil eine besondere Verteilungsvorrichtung verwenden kann.

Nach der schweizerischen Patentschrift 151 688 ist es Erfordernis, fein verspritzte Düngesalzschnmelzen unter einem spitzen Winkel mit festen pulverförmigen bis staubfeinen Substanzen zusammen-treffen zu lassen. Es wird in dem Bescheid besonders auf Seite 2, Zeile 6 bis 18, verwiesen. Aus dem letzten Satz der angezogenen Stelle ergibt sich die Wirkungsweise des entgegengehaltenen Verfahrens, wonach der ungenügend lagerfähige Kern, also

b.w.

bei der Herstellung von Kalkammonsalpeter das Ammonnitrat, von einer dichten Schicht unempfindlichen Materials umgeben wird. Es wird im Bescheid alsdann weiter auf die Ansprüche 7, 8 und 12 als neuheitsschädlich verwiesen. Nach den Ansprüchen 7 und 8 sollen bei der Herstellung von Mischdüngern kühl- und heizbare Trommeln Verwendung finden. Aus den Angaben auf Seite 2, Absatz 4 bis 8, die die angewandten Vorrichtungen schildern, ergibt sich, daß auch in diesem Falle eine wiederholte Berührung bereits hergestellter Mischprodukte mit neuen Anteilen von Ammonnitratlauge nicht in Frage kommt.

Demgegenüber wird im Absatz 2 auf Seite 3 der ursprünglichen Unterlagen das erfindungsgemäße Verfahren in der Weise durchgeführt, daß die Herstellung der gleichmäßigen Körnung im Gegensatz zu den bisherigen Körnungsverfahren unter andauernder Zerstörung der zunächst gebildeten Form erfolgt. Die beim Zusammentritt von Kalksteinmehl und Ammonnitratlösung gebildeten löslichen Kugeln werden ständig wieder zerdrückt. Diese ständig wiederkehrende Zerstörung der Form erfolgt wiederum bei Temperaturerhöhung. Es wird alsdann an der angezogenen Stelle der ursprünglichen Unterlagen darauf hingewiesen, daß die erfindungsgemäße Arbeitsweise in ausgesprochenem Gegensatz zu sämtlichen bisher bekannten Körnungsverfahren steht, da die dort einmal gebildeten Kügelchen nach Möglichkeit erhalten bleiben und gewissermaßen als Kristallisationskern für die endgültige Formgebung dienen. Die vorstehenden Ausführungen zeigen die grundsätzliche Verschiedenheit unseres Verfahrens gegenüber den beiden entgegengesetzten Verfahren, bei denen die Berührung bereits hergestellter Mischungen mit neu hinzugesetzten Anteilen der Ammonitratlauge so weit wie möglich vermieden werden soll.

Es wird alsdann noch auf die deutsche Patentschrift 656 867 verwiesen. Es handelt sich hier bei der Herstellung von Kalkammonsalpeter um ein ganz spezielles Verfahren. Um das in Körnerform angewandte, als Kern dienende Ammonnitrat wird eine Hülle aus dem gesamten in pulverförmigem Zustande angewandten Calciumcarbonat mit einem kleinen Gehalt an Ammonnitrat als Bindemittel gebracht. Die Herstellung von lagerfähigem Kalk-

Ammonalpeter erfolgt also in der Weise, daß um das hygroskopische Ammonnitrat eine Hülle des gegen Luftfeuchtigkeit nicht empfindlichen Calciumcarbonats herumgelegt wird, wobei allerdings das zur Umhüllung verwandte Calciumcarbonat zwecks besserer Zusammenhaftens eine geringe Menge von Ammonnitrat enthält.

Das erfindungsgemäße Verfahren unterscheidet sich grundlegend von dem entgegengehaltenen Verfahren darin, daß nach ihm in einer Drehtrommel Ammonnitratlaugen von bestimmter Konzentration und Temperatur auf Kalksteinmehl aufgespritzt werden. Es liegt auf der Hand, daß hierbei innerhalb der fertigen Körner eine vollkommen homogene Mischung der beiden Komponenten vor sich geht und nicht wie bei den nach dem entgegengehaltenen Verfahren hergestellten Produkten Körner entstehen, in denen ein Kern von Ammonnitrat von einer im wesentlichen aus Calciumcarbonat bestehenden Schicht umhüllt ist. Die besondere Maßnahme des erfindungsgemäßen Verfahrens läßt sich aber auch nicht aus den Angaben des DRP 656 867, Seite 2, Zeile 1 bis 38, entnehmen. Es wird hier an keiner Stelle ein Hinweis auf die besondere Maßnahme des erfindungsgemäßen Verfahrens gegeben, gleichmäßig gekörnten Kalkammonsalpeter durch Aufspritzen von Ammonnitratlaugen von bestimmter Konzentration und Temperatur auf in Drehtrommeln bewegtes Kalksteinmehl herzustellen, wobei die Bildung des erstrebten Produktes unter fortwährender Zerstörung und Neubildung von Körnern erfolgt.

Es wird um Fortgang des Prüfungsverfahrens gebeten. Aushilfsweise wird mündliche Verhandlung beantragt.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT
gez. ppa. Rohe i.V. Förster

Abtschrift/Su.

2. Prüfungsbescheid

REICHSPATENTAMT
R 111 510 IVa/23b
R-597

Berlin, 11. September 1942

Auf die Eingabe vom 13. Mai 1942.

Nachstehend wird das Ergebnis der weiteren Prüfung mit der Aufforderung mitgeteilt, binnen drei Monaten sich zu äußern.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Es wird noch darauf hingewiesen, daß der Patentanspruch der deutschen Patentschrift 659 407 auf ein Verfahren zum Herstellen von Reinigungsmassen für die Entfernung von Schwefelverbindungen aus Gasen allgemein gerichtet ist. Darunter fallen zweifelsohne auch die hier zu behandelnden gasförmigen Treibstoffgemische. Auf Seite 1, Zeile 15 und ff. findet sich sogar der Hinweis, daß die Entfernung der letzten Anteile an Schwefelverbindungen aus Gasen besonders zweckmäßig mit Massen geschieht, die aus Oxyden oder Hydroxyden des Eisens bestehen und mit mehr als 5 Gewichtsprozent Alkalikarbonat gemischt sind. Es wurde noch die deutsche 651 462 ermittelt, aus der es bekannt ist, Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltende Gase bei 150 - 300° über Gemische von Oxyden oder Hydroxyden des Eisens mit mindestens 10 % Alkalikarbonat zu leiten und dadurch zu entschwefeln. Nachdem in der letztgenannten deutschen Patentschrift nicht nur die genaue Zusammensetzung der Kontaktmasse, sondern auch der Temperaturbereich beschrieben ist, bei dem die Entschwefelung von Synthesegas bewerkstelligt werden kann, war es für jeden Sachkundigen außerordentlich naheliegend, die bekannten Maßnahmen auf die nach vorliegendem Verfahren zur behandelnden Gasgemische anzuwenden. Das Vorliegen einer patentierbaren Erfindung kann daher auch in Würdigung der in obiger Eingabe gemachten Darlegungen nicht anerkannt werden.

Die Anberaumung einer mündlichen Verhandlung erübrigt sich, da irgendwelche Unklarheiten, zu deren Klärung eine mündliche Verhandlung zweckmäßig erscheinen könnte, nicht vorliegen.

Prüfungsstelle für Klasse 23 b

Dr. Unger.

Dieser Bescheid wurde durch Eingabe vom 26. Januar 1943 erledigt.

Ham/Su.

1. Prüfungsbescheid
(Auszug)

29. November 1941

R 596

R 111 181 IVd/120

R 596

Die Einheitlichkeit des Anmeldegegenstandes wird beanstandet. Einerseits wird die Mitverwendung von Kohlenwasserstoffen bei der Aldehydoxydation und andererseits die Mitverwendung von "alkalischen Stoffen" als neu beansprucht. Zwischen diesen beiden Merkmalen besteht kein technologischer Zusammenhang.

Die Oxydation von Aldehyden in Mischung mit Verdünnungsmitteln ist bekannt, vgl. DRP 261 589, Seite 1, Zeile 17 ff. und 55 bis 56, sowie Patentansprüche. Hierbei hat man auch schon gechlorte Kohlenwasserstoffe verwendet, vgl. DRP 301 274, Zeile 23 ff. sowie Patentanspruch. Bei der Herstellung von Carbonensäuren durch Aldehydoxydation hat man auch bereits basische Stoffe zugesetzt, vgl. DRP 294 724, 2. Absatz des Beispiels, Patentanspruch. Im Patentanspruch der vorliegenden Anmeldung wird allgemein von Aldehyden gesprochen, während die Beispiele nur Aldehyde bestimmter Herkunft (Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an Olefine) beinhalten. Im Beispiel 5 ist die Herstellung eines Benzöls beschrieben, das nicht mit dem Erfindungsgegenstand zu tun hat.

Dieser Bescheid wurde am 1. Juni 1942 unter Vorlage neuer Ansprüche erledigt.

R. 596

Abschrift/Su.

2. Prüfungsbescheid

REICHSPATENTAMT
R 111 181 IVd/120

Berlin, 18. Juni 1942

Ruhrchemie A.G.
Oberhausen-Holteln.

Pat. Abt. Hal./Am R 596.

Auf die Eingabe vom 1. Juni 1942.

Auch die neuen Patentansprüche gemäß vorliegender Eingabe erscheinen nicht ohne weiteres gewährbar.

Bei der bekannten leichten Oxydierbarkeit höhermolekularer Aldehyde mit Hilfe von Luft zu den entsprechenden Carbonsäuren (vgl. z.B. Liebigs Annalen Band 187, Seite 131, letzter Absatz und Seite 132 oben sowie Beilstein 4. Auflage Band 1, Seite 713, Zeile 3/4) entspricht die Angabe im ersten Satz des zweiten Absatzes der Beschreibung bezüglich der "sehr träge reagierenden höheren Aldehyde" offenbar nicht den Tatsachen, und im übrigen ist auch nicht ersichtlich, was an dem beanspruchten Verfahren durch die Mitverwendung von gewissen Kohlenwasserstoffen sowie einer bezüglich ihrer Menge in keiner Weise näher erläuterten "Anwesenheit von basischen Stoffen" gegenüber dem nachgewiesenen Stande der Technik patentfähig sein soll. Dabei ist noch zu berücksichtigen, daß in dem neuen Patentanspruch 1 auch die Menge der zu verwendenden ~~Kohlenwasserstoffe und die Art der anwesenden "basischen Stoffe"~~ in keiner Weise beschränkt ist. In diesem Zusammenhang wird bemerkt, daß in der Beschreibung auf Seite 4, Zeile 2 ff. ausdrücklich angegeben wird, daß der Gehalt an Kohlenwasserstoffen mindestens 10 % betragen soll und daß ferner auf Seite 2 der Beschreibung im zweiten Absatz nur bestimmte basische Stoffe als "geeignet" bezeichnet werden.

Ferner wird darauf hingewiesen, daß es sich bei dem beanspruchten Verfahren nach den neuen Patentansprüchen offenbar um die Herstellung von gewissen "Salzen" bzw. "Seifen", nicht aber von freien Carbonsäuren handelt.

Weiterhin ist aus dem Beispiel 1 nicht ersichtlich,

b.w.

daß das als Ausgangsstoff verwendete rohe Aldehydgemisch mindestens 10 % Kohlenwasserstoffe enthalten soll.

Da ferner die Verfahrenserzeugnisse, auch in Form ihrer Salze, bekannte Stoffe sind, kann den Ausführungen im vorletzten Absatz der vorliegenden Eingabe zu den Angaben am Ende des Beispiels 5 nicht beigetreten werden.

Schließlich ist auch auf Grund des neuen Patentanspruchs 1 gemäß vorliegender Eingabe nicht ersichtlich, ob aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol bei dem beanspruchten Verfahren als "unter den jeweiligen Arbeitsbedingungen flüssige Kohlenwasserstoffe" in Frage kommen.

Bei Aufrechterhaltung der Anmeldung ist zu allen vorstehend erörterten Fragen eingehend Stellung zu nehmen, und der Anmeldegegenstand ist unter Würdigung dieser Ausführungen, soweit notwendig anhand zahlenmäßig bestimmter vergleichender Gegenüberstellungen unter sonst völlig gleichen Bedingungen, eingehend als Erfindung klarzustellen.

Schließlich sind die nach § 26, Absatz 6 des Patentgesetzes notwendigen Erklärungen abzugeben.

Frist zur Äußerung:

d r e i M o n a t e .

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o

gez. Dr. Donat.

Dieser Prüfungsbescheid wurde am 19. März 1943 unter Vorlage neuer Patentansprüche und der Erfindernennung erledigt.

Abschrift/Su.

4. Prüfungsbescheid.

REICHSPATENTAMT

Berlin, 24. März 1943.

R 110 978 IVd/120

tuchemie A.G.
Oberrhausen-Kalten.

Pat. Abt. R 587

Auf die Eingabe vom 25. Januar 1943.

Mit Rücksicht auf den bisherigen Gang der Prüfung wird der Anmelderin anheimgestellt, für den Patentanspruch 1 der vorliegenden Anmeldung folgende Fassung zu wählen:

"Verfahren zur Herstellung von Oxydationserzeugnissen aus paraffinischen Kohlenwasserstoffen beliebiger Herkunft mit mehr als 10 Kohlenstoffatomen im Molekül, beispielsweise von Erdölparaffin, Braunkohlenparaffin oder synthetischem Paraffin, durch Behandlung mit Nitrosylschwefelsäure sowie Stickoxyde und Sauerstoff enthaltenden Gasen, ~~da durch gekennzeichnet~~, daß man dabei vor der Oxydation geringe Mengen von leicht Sauerstoff abgebenden Superoxyden oder von solchen Verbindungen zusetzt, die unter den Oxydationsbedingungen in Superoxyde übergehen, wie Superoxyde von der Art des Selendioxyds, des Blei-, Antimon- oder Bariumsuperoxyds, oder organische Superoxyde, wie Benzoylsuperoxyd, oder Metallalkyl- oder -arylverbindungen, die leicht in entsprechende Superoxyde übergehen, wie Blei-, Antimon- oder Zinnalkyle oder -aryle."

Bei Einverständnis der Anmelderin mit dieser Fassung für den Hauptanspruch sind neue zusammenhängende Unterlagen in doppelter Ausfertigung einzureichen, die diesen Anspruch sowie den Anspruch 2 der neuen Unterlagen vom 28. April 1942 und eine diesen beiden Ansprüchen im Rahmen des ursprünglich Offenbarten eindeutig angepaßte Beschreibung enthalten, in der dem Gang der Prüfung Rechnung getragen wird. Dabei ist in der Beschreibung (vgl. die neue Beschreibung vom 28. April 1942, Seite 2, Zeile 3 ff.) zu berücksichtigen, daß man einem Reaktionsprodukt nicht "vor der Reaktion" etwas zusetzen kann. Ferner ist in einem weiteren Beispiel streng im Rahmen des ursprünglich Offenbarten näher zu erläutern, mit welchem zahlenmäßigen Erfolg das beanspruchte Verfahren bei Verwendung von Kohlenwasserstoffen mit 11 - 12 Kohlenstoffatomen im Molekül ausführbar ist.

Frist zur Äußerung: **d r e i** Monate.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o

gez. Dr. Donat.

3. Prüfungsbescheid

R 582

Erlodigt: 30.11.42.

R 110 690 IVd/23b

10. Juli 1942

Auf die Eingabe vom 27. Mai 1942.

Nachstehend wird das Ergebnis der weiteren in Klasse 23b durchgeführten Prüfung mit der Aufforderung mitgeteilt, binnen

d r e i Monaten

sich zu äußern.

Den in obiger Eingabe gemachten Darlegungen kann nicht gefolgt werden. Es ist jedem Sachkundigen bekannt, dass Alkohole mit Chlorcalcium kristallisierte Anlagerungsverbindungen bilden, vgl. Lehrbuch der organischen Chemie von Bernthsen, 15. Auflage Braunschweig 1921 Seite 96/97. Es ist weiterhin bekannt, die gebildeten Anlagerungsverbindungen zur Reinigung von Alkoholen zu benützen, wie bereits im Amtsbescheid vom 22. Oktober 1941 ausgeführt wurde (Chemisches Zentralblatt 1936, II. Seite 2245 (Y. Mayor). In dem gleichen Amtsbescheid wurde nachgewiesen, dass es bereits bekannt ist, CaCl_2 zur Isolierung und Charakterisierung von Alkoholen zu verwenden, vgl. Houben, die Methoden der organischen Chemie 3. Band Seite 14 und Band 1, Seite 729/30. Es wurde weiterhin im Amtsbescheid vom 10. Febr

er 1942 nachgewiesen, dass die Abscheidung von Alkoholen aus technischen Gemischen der Kohlenoxydhydrierung mit Chlorcalcium und Chlormagnesium aus der amerikanischen Patentschrift 1 704 751 bekannt ist. Nach Beispiel 2 dieser Patentschrift handelt es sich um Synthesegemische, die Kohlenwasserstoffe, aliphatische Alkohole, Aldehyde, Ketone und deren Kondensationsprodukte enthalten. Die Anmelderin vertritt nun in obiger Eingabe den Standpunkt, es handele sich bei den von ihr behandelten Synthesegemischen um Gemenge, die im wesentlichen aus Kohlenwasserstoffen und verhältnismässig geringen Mengen Alkoholen (8%) bestehen. In der Uebertragung des bekannten Verfahrens auf die Abtrennung von Alkoholen aus synthetischen

Kohlenwasserstoffgemischen der hier beanspruchten Art, kann im Hinblick auf den geschilderten Stand der Technik eine patentbegründende schöpferische Leistung nicht mehr gesehen werden, da jeder Sachkundige sich ohne erfinderische Tätigkeit durch einfache Versuche von der Brauchbarkeit der bekannten Massnahmen für den fraglichen Zweck überzeugen konnte, das Vorliegen einer patentierbaren Erfindung kann daher auch in Würdigung der in obiger Eingabe gemachten Darlegungen nicht anerkannt werden. Der mit dieser Eingabe vorgelegte neue Patentanspruch ist nicht gewährbar, die Anmeldung wird daher nach Fristablauf zurückgewiesen werden.

Dr. Unger

aufgefordert, entweder durch nachzureichende Beispiele den Nachweis zu führen, dass das beanspruchte Verfahren auch mit Bromiden, Jodiden und Fluoriden sowie den Chloriden des Aluminiums, Zinns und Titans durchführbar ist oder das Schutzbegehren auf die Verwendung von Chloriden des Calciums, Magnesiums und Zinks für den in Rede stehenden Zweck zu beschränken.

Sachlich wird bemerkt: Es ist bereits bekannt, dass CaCl_2 und ZnCl_2 Anlagerungsverbindungen bilden, die zur Reinigung von Alkoholen dienen können, vergl. Chemisches Zentralblatt 1936, II. Seite 2245 (V. Mayor). Es ist weiterhin bekannt, dass CaCl_2 zur Isolierung und Charakterisierung von Alkoholen verwendet werden kann, vergl. Kouben: Die Methoden der organischen Chemie 3. Band, Seite 14, und Bd. 1, Seite 729/30. Da dem Sachkundigen die Möglichkeit der Bildung solcher Anlagerungsverbindungen bekannt war, musste ihm die Entfernbarkeit von Alkoholen aus Kohlenwasserstoffgemischen durch Bildung solcher Anlagerungsverbindungen naheliegend erscheinen, so dass zunächst nicht erkennbar ist, in welcher Weise die ~~beanspruchten Maßnahmen die Patentfähigkeit des Anmeldegegenstandes begründen könnten.~~

Dr. Unger

Beschwerde: 29.12.42
Gebühr: 31.12.42
Begründung: 9. 3.43

R 533

REICHSPATENTAMT
R 110 734 IVa/23e
645 930

Berlin, 25. November 1942

Die am 31. Juli 1941 eingegangene Patentanmeldung der
Ruhromie A.-G. in Oberhausen-Holten, betreffend "Verfahren
zur Nachbehandlung von aus freien Fettsäuren hergestellten
Seifen" wird auf Grund des § 29 des Patentgesetzes zurückge-
wiesen.

G r ü n d e :

Der Anmeldungsgegenstand betrifft ein Verfahren zur
Behandlung von aus synthetischen Fettsäuren hergestellten
Seifen, das darin besteht, daß die praktisch wasserfreien Seifen
mit Aceton extrahiert werden, dessen pH-Wert durch Zusatz von
Alkalien auf den pH-Wert der zu behandelnden Seife eingestellt
wird.

Wie nachgewiesen, ist es bekannt, Seifen in wasserfreiem
Zustand zu extrahieren, vgl. die deutschen Patentschriften
492 757, 576 160 und 679 015 der Klassen 12c und 23e, als auch
zur Extraktion Aceton zu benutzen, wie Anmelderin selbst im
Stand der Technik eingangs der Beschreibung schreibt. Demgegen-
über unterscheidet sich das angemeldete Verfahren lediglich in
der Verwendung von Aceton mit einem besonderen pH-Wert. Die
Anmelderin macht geltend, daß Aceton stets einen geringen Säure-
gehalt aufweise und daß durch diese Säure in der behandelten
Seife eine Spaltung der Seife in Fettsäure und Alkali statt-
finde, wodurch ein gewisser Verlust an wertvoller Fettsäure
herbeigeführt werde und durch in der Seife zurückbleibende Säure
eine Geruchsverschlechterung eintrete. Sie benutzt daher ein
Aceton, das durch Zusatz alkalisch wirkender Stoffe alkalisch
gemacht wurde. In dieser Maßnahme kann aber kein patentbegrün-
dendes Merkmal erblickt werden, da es für jeden Chemiker eine
Selbstverständlichkeit sein dürfte, eine Neutralisation bzw.
Alkalisierung des verwendeten Acetons vorzunehmen, wenn er fest-
stellt, daß im Acetonextrakt freie Fettsäuren vorliegen und durch

b.w.

den Säuregehalt des Extraktionsmittels eine Zersetzung des Extraktionsgutes erfolgt. Die Neutralisierung der Extraktionsmittel ist zudem für jeden mit organischen Arbeiten beschäftigten Chemiker geläufige Maßnahme, so daß es sich im vorliegenden Falle lediglich um die Anwendung eines bereits anderweitig allgemein benutzten Verfahrens auf den speziellen Fall der Seifenextraktion handelt. Da diese Anwendung jedoch aus dem vorher Gesagten nachliegend war, überraschende, nicht vorauszu- sehende Wirkungen mit dem Verfahren ebenfalls nicht verbunden sind, ist die gebotene Erfindungshöhe nicht gegeben, vgl. hierzu auch die Entscheidung des Reichsgerichts vom 9. Februar 1940, abgedruckt in gewerblichen Rechtsschutz und Urheberrecht, 1940, Seite 193/194.

Da das angemeldete Verfahren bezüglich seiner techni- schen Durchführbarkeit keinerlei Unklarheiten aufweist, erübrigt sich die Abhaltung einer mündlichen Verhandlung, von der somit keinerlei Förderung des Verfahrens zu erwarten war. Es war ~~vielmehr wie oben zu beschließen.~~

Prüfungsstelle für Klasse 23 a
München.

3. Prüfungsbescheid

R 583

Erledigt: 15. September 1942.

REICHSPATENTAMT
R 110 731 IVa/23d

Berlin, 30. Mai 1942

Auf die Eingabe vom 6. März 1942.

Nachstehend wird das Ergebnis der weiteren Prüfung mit der Aufforderung mitgeteilt, binnen zweieinhalb Monaten sich zu äußern.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Die Anmelderin hat sich in ihrem neuen Anspruch auf die Extraktion wasserfreier Seifen beschränkt. Es ist jedoch ebenfalls nicht neu, Seifen in wasserfreiem Zustande zu extrahieren, wie aus den deutschen Patentschriften 492 759, 576 160 und 679 015 der Klassen 12o und 23o ersichtlich, vgl. die dort patentierten Verfahren sowie den in den lateinschriften geschilberten Stand der Technik. Es werden daher auch dem neuen Anspruch gegenüber die Ausführungen des Vorbescheides voll aufrecht erhalten. Wenn die Anmelderin demgegenüber geltend macht, es sei überraschend, daß die mit Aceton extrahierten Seifen gerüchlich besser seien als die nicht extrahierten, so kann dieser Auffassung nicht beigetreten werden. Zweck der Extraktion ist bisher stets gewesen, die unverseifbaren Anteile aus den Seifen zu entfernen. Die unverseifbaren Anteile sind aber gerade, was der Anmelderin ja wohl auch bekannt sein dürfte, die Träger des den Seifen aus synthetischen Fettsäuren anhaftenden schlechten Geruchs. ~~Daß durch die Extraktion, also die Entfernung der Geruchsträger eine Geruchsverbesserung erzielt wird, ist nicht~~ überraschend, sondern die selbstverständliche Folge.

Die in der letzten Eingabe im vorletzten Absatz gemachten Ausführungen erscheinen nicht ganz verständlich. Eine neutrale Seife dürfte einen p.H.-Wert von 7,0 haben, anderenfalls ist sie nicht neutral. Anscheinend soll die Angabe sich auf die wässrige Lösung einer neutralen Seife beziehen. Die Hydrolysenalkalität ist aber abhängig von der Verdünnung.

Mit der umgehenden Zurückweisung der Anmeldung ist nunmehr zu rechnen, auch bei etwaiger Einreichung weiterer Anspruchsänderungen.

Prüfungsstelle für Klasse 23d

Lüttgen.

Erledigt: 8. Oktober 1941; Ausführungsbeispiel.

REICHSPAT AMT
R 110 734 IVa/23d

Berlin, 28. August 1941

In Sachen der Patentanmeldung, betreffend "Verfahren zur Nachbehandlung ...", eingezogen am 31. Juli 1941.

Nachstehend wird das Ergebnis der in Klasse 23d durchgeführten Prüfung mit der Aufforderung mitgeteilt, binnen zwei Monaten sich zu äußern.

Wie die Anmelderin bei der Beschreibung des Standes der Technik zuzieht, ist die Extraktion von Seifen mit Aceton bekannt. Aceton weist jedoch nicht mehr 0,005 % Säure auf vgl. Ullmann Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Auflage Band 1 Seite 114. Entsprechend dem Beispiel 1 würde durch das Extraktionsmittel ca. 7 g Säure auf 40 kg Seife zur Einwirkung gelangen. Diese geringe Säuremenge wird aber durch das in jeder Seife stets vorhandene freie Alkali neutralisiert und kann somit zu keiner Ausscheidung freier Fettsäuren führen. Wird zur Extraktion jedoch unreines Aceton, als solches mit höherem Säuregehalt verwendet, so dürfte es für jeden Chemiker selbstverständlich sein, wenn im Extrakt freie Fettsäuren gefunden werden, das Extraktionsmittel vorher zu neutralisieren.

Im übrigen werden, wie aus den Beispielen hervorgeht, durch das Lösungsmittel Aceton beträchtliche Mengen Seifen herausgelöst, sodas die Verwendung von Aceton gegenüber anderen Lösungsmitteln, wie z.B. Benzin, beträchtliche Nachteile mit sich bringt.

Bei dieser Sachlage scheint eine patentierbare Erfindung nicht vorzuliegen.

Prüfungsstelle für Klasse 23 d
Lüttgen.

Abchrift/Su.

1. Prüfungsbescheid

REICHSPATENTAMT

Berlin, 3. Dezember 1941

R 109 851 IVd/120

R 566

In Sachen der Patentanmeldung, betreffend "Verfahren zur Durchführung der Kohlenoxydhydrierung unter Erzeugung eines für die Verwendung als Stadtgas geeigneten Gases", eingegangen am 17.4.41.

Nachstehend wird das Ergebnis der in Klasse 120 durchgeführten Prüfung mit der Aufforderung mitgeteilt, binnen z w e i Monaten sich zu äußern. Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Die Verwendung von technischen Gasgemischen, die verhältnismäßig viel Methan enthalten, für die Benzinsynthese, ist aus Brennstoffchemie 13, Seite 421 bis 428, besonders Seite 422, rechte Spalte, bekannt. Man wird zweckmäßig in der Benzinsynthese so arbeiten, daß das erhaltene Benzin eine möglichst hohe Oktanzahl besitzt, d.h. man wird z.B. nach Journal of the Society of Chemical Industry, Japan 42, Seite 114 B bis 121 B, bes. Seite 116 B einen alkalisierten Eisenkontakt verwenden. Dieser liefert ein olefinreiches und somit Klopffestes Benzin, wobei bekanntermaßen verhältnismäßig wenig Kohlensäure gebildet wird. Der alkalisierte Eisenkontakt hat nach obiger Schriftumsstelle ferner die Eigenschaft, daß er bekanntermaßen ein Verbrauchsverhältnis von Kohlenoxyd zu Wasserstoff von ungefähr 1 : 1 einstellt und daß er bei höherem Alkaligehalt, wobei besonders olefinreiche Benzine erhalten werden, weniger Wasserstoff als bei niedrigem Alkaligehalt verbraucht. Es bleiben von dem Ausgangsgas, das ein Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnis von 1 : 2 hatte, wenig Kohlenoxyd und Kohlensäure bei dieser vorteilhaften und somit naheliegenden Arbeitsweise, aber viel Wasserstoff und Methan im Restgas. Dieses Restgas muß zunächst ohne weitere Reinigung als Stadtgas geeignet erscheinen.

Es kann daher in der vorliegenden Anmeldung eine patentfähige Erfindung offenbar nicht gesehen werden.

Prüfungsstelle für Klasse 120

gez. J.Schmidt.

Dieser Prüfungsbescheid wurde am 16. April 1942 erlassen.

Am 28. April 1942 erging die amtliche Aufforderung, zu dem Bescheid vom 3.12.41 innerhalb eines Monats zu erledigen.

R 565

An das
Reichspatentamt

B e r l i n SW 61
Gitschiner Str. 97 - 103

Pat.-Abt.F8./Msl. 25. November 1941

Betrifft: Patentanmeldung R 109 819.IVd/23b

In Abgrenzung zu dem Stand der Technik, wie er durch die französische Patentschrift 853 267 gegeben ist, wird eine neue Fassung des Anspruchs überreicht. Der Gegenstand der Erfindung wird nunmehr in der Massnahme der Herstellung besonders kloppfester Benzine, wie Fliegerbenzin, unter Spaltung von höhermolekularen Kohlenwasserstoffen aus der katalytischen Kohlenoxydhydrierung oder anderen Quellen, die naphthenfreie Benzine liefern und praktisch keine Naphthenbildner enthalten, gesehen, wobei das durch katalytische Spaltung erhaltene naphthen- und naphthenbildnerfreie Benzin vor der Hydrierung einer aromatisierenden Behandlung unterworfen wird.

Es trifft zwar zu, dass nach dem Anspruch der entgegengehaltenen Patentschrift das bekannte Verfahren auf keinerlei besondere Benzinarten beschränkt ist. Aus den den Gegenstand dieser Patentschrift erläuternden Angaben der Beschreibung ist aber einzig zu entnehmen, dass die entgegengehaltene Massnahme zur Verbesserung der Hydrierung von solchen Benzinarten dient, die in jedem Fall grosse Mengen an Naphthenbildnern vornehmlich in Form von Zyklolenfinen enthalten, vgl. hierzu insbesondere Seite 4,

das Reichspatentamt

25. November 1941

Zeile 47, 55 bis 58 und 65. Auch können gegebenenfalls Zyklodielefine in den der dortigen Behandlung zu unterwerfenden Ausgangsprodukten enthalten sein. Auf Seite 4, Zeile 71 bis 86, wird alsdann die Begründung für die bekannte Arbeitsweise ausgeführt. Es heisst in Zeile 71 - 74, das bei direkter Hydrierung eines Gemisches, das aus Zyklodolefinen, Naphten und aromatischen Produkten besteht, die Zyklodolefine in Naphtene umgewandelt werden. Es heisst alsdann weiter, dass die Hydrierung nicht die zweckmässigste Art der Gewinnung von Endprodukten mit einem hohen Gehalt an Aromaten ist. In Zeile 87 ff. wird alsdann angegeben, dass, wenn ein Produkt, das vornehmlich aus Zyklodolefinen, Naphten und aromatischen Produkten besteht, der Dehydrierung unterworfen wird, die Zyklodolefine und Naphtene leicht in aromatische Produkte umgewandelt werden, während die aromatischen Produkte selbst unverändert bleiben. Aus Seite 5, Zeile 67 bis 74, geht im übrigen hervor, dass die anschliessende Hydrierung vornehmlich als Inkultivmassnahme angesehen wird, durch die gegebenenfalls die in den zu behandelnden Ausgangsstoffen vorhandenen Olefine anschliessend in gesättigte Kohlenwasserstoffe übergeführt werden können. Es ergibt sich jedenfalls aus den vorstehenden Ausführungen, dass die besondere Massnahme des erfindungsgemässen Verfahrens nicht durch die Angabe dieser Patentschrift bekannt geworden ist.

Als der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Erkenntnis wird im 1. Absatz der Beschreibung angegeben, dass die unverzweigten Kohlenwasserstoffe in Aromaten umgewandelt werden. Die Bildung von Aromaten findet somit bei dem erfindungsgemässen Verfahren durch Ringschluss statt, während sie nach dem bekannten Verfahren durch Dehydrierung von ringförmigen Verbindungen, nämlich von Zyklodolefinen und Naphtenen, auftritt. Die die Grundlage der vorliegenden Erfindung bildende Erkenntnis kann jedoch aus den Angaben der entgegengesetzten Patentschrift in keiner Weise entnommen werden,

das Reichspatentamt

25. November 1941

so dass die Patentfähigkeit gegeben erscheint.

Die Aromatisierung von Benzin unter Verwendung von Borylphosphat wird als solche nur im Zusammenhang mit der Durchführung der Massnahme nach Anspruch 1 begehrt.

Es wird um Fortgang der Prüfung gebeten.

RUHRCHEMIE AKTIEGESELLSCHAFT

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Pat.-Abt.FÜ./Msl.

Oberhausen-Holten, den 25. November 1941

Betrifft: Patentanmeldung R 109 819.IVd/23b

Neuer Patentanspruch 1.

Verfahren zur Herstellung besonders klopfester Benzine, wie Fliegerbenzin, unter Spaltung von höhermolekularen Kohlenwasserstoffen aus der katalytischen Kohlenoxydhydrierung oder anderer Quelle, die naphthenfreie Benzine liefern und praktisch keine Naphthenbildner enthalten, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass das durch katalytische Spaltung erhaltene naphthen- und naphthenbildnerfreie Benzin vor der Hydrierung einer aromatisierenden Behandlung unterworfen wird.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

REICHSPATENTAMT
R 109 773 IVd/12o
R 564

Berlin, 14. Dezember 1942

Auf die Eingabe von 23. Oktober 1942.

Bei Aufrechterhaltung der Anmeldung wird die Anmelderin mit Rücksicht auf die Ausführungen in der vorliegenden Eingabe aufgefordert, durch Angabe entsprechender vorveröffentlichter Schriftumsstellen einwandfrei nachzuweisen, daß sowohl Oxy- als auch Aldehyd- und Ketocarbonsäuren, die bezüglich der Molekülgröße mit den im vorliegenden Fall als Ausgangsstoffe verwendeten Carbonsäuren der gleichen Art übereinstimmen, bei ihrer Oxydation nach an sich bekannten und auch im vorliegenden Fall angewendeten Oxydationsverfahren nach den entsprechenden Behauptungen der Anmelderin nicht in Bicarbonensäuren übergehen, und durch vergleichende Gegenüberstellungen streng im Rahmen des ursprünglich Offenbartens sowie unter sonst völlig gleichen Bedingungen nachzuweisen, daß sowohl Oxy- als auch Aldehyd- und Ketocarbonsäuren der gleichen Molekülgröße, wenn sie nach dem bekannten Verfahren gemäß der italienischen Patentschrift 376 283 hergestellt worden sind, mit Hilfe der gleichen Oxydationsmethoden in die entsprechenden Bicarbonensäuren übergeführt werden können. Diese drei Versuche sind hinsichtlich der Ausgangsstoffe, sämtlicher Verfahrensmaßnahmen und der erzielten Ergebnisse in allen Einzelheiten ausführlich darzustellen und zahlenmäßig zu erläutern. Nur für den Fall, daß der Anmelderin der bestimmte, vorstehend erläuterte Nachweis der Patentfähigkeit des beanspruchten Verfahrens gelingt, kann die Fortsetzung des Prüfungsverfahrens der vorliegenden Anmeldung mit der Aussicht auf Bekanntmachung in Aussicht gestellt werden; anderenfalls erscheint die Zurückweisung der Anmeldung nunmehr unvermeidlich.

Frist zur Äußerung: V i e r Monate.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Prüfungsstelle für Klasse 12o

gez. Dr. Donat.

Abschrift/Su.

3. Prüfungsbescheid

R 564

REICHSPATENTAMT

Berlin, 22. April 1942

R 109 773 IVd/12o

R 564

Auf die Eingabe vom 16. März 1942.

Die vorliegende Anmeldung wird antragsgemäß als selbständiges Anmeldeverfahren weiterbehandelt.

In der vorliegenden Eingabe will die Anmelderin offenbar den Eindruck erwecken, als habe man nicht erwarten können, daß die bekannten, nach der im Bescheid vom 23. Januar 1942 entgegengestellten italienischen Patentschrift 176 283 erhältlichen Aldehyd-, Keto- oder Alkoholcarbonsäuren durch übliche Oxydation in entsprechende mehrbasische Carbonsäuren übergeführt werden können. Weiterhin behauptet die Anmelderin im zweiten Absatz der vorliegenden Eingabe, mit der in der erwähnten italienischen Patentschrift angegebenen Weiterverarbeitung der Ausgangsstoffe des beanspruchten Verfahrens seien "nur die üblichen Umsetzungen wie z.B. Esterbildungen oder Polymerisationen gemeint". Eine weitere Oxydation zu Dicarbonensäuren sei in der angezogenen Patentschrift weder beschrieben noch nahegelegt. Hierzu wird folgendes bemerkt.

Es wird zugegeben, daß in der genannten Patentschrift von einer Weiterverarbeitung der Ausgangsstoffe des beanspruchten Verfahrens auf Dicarbonensäuren nicht gesprochen wird. Es muß aber festgestellt werden, daß ebensowenig von der Bildung von Estern oder Polymerisationserzeugnissen aus diesen Stoffen in der genannten Patentschrift die Rede ist, und es kann nicht ohne weiteres anerkannt werden, daß Esterbildung und Polymerisation zu den üblichen, eine Oxydation zu Dicarbonensäuren dagegen nicht zu den üblichen Umsetzungen von Aldehyd-, Keto- oder Alkoholcarbonsäuren gehören soll.

Sollte es daher der Anmelderin bei Aufrechterhaltung der Anmeldung anlässlich der Erledigung des vorliegenden Bescheides nicht gelingen, einwandfrei nachzuweisen, daß gerade gegenüber der Oxydation entsprechender Verbindungen im Gegensatz zu Veresterungen oder Polymerisationen der gleichen Stoffe ein begründetes Vorurteil bestand, das im vorliegenden Fall überwunden wird, so würde nunmehr die Zurückweisung der Anmeldung mit Rücksicht auf den nachgewiesenen Stand der Technik unvermeidlich erscheinen.

Frist zur Äußerung: Drei Monate. Die Frist beginnt mit der Zustellung.

gez. Dr. Donat.

Dieser Bescheid wurde am 23.10.1942 erledigt.

Abschrift/Su.

2. Prüfungsbescheid

REICHSPATENTAMT
R 109 773 IVd/12o
R 564

Berlin, 23. Januar 1942

Auf die Eingabe vom 29. Dezember 1941.

Dem im vorletzten Absatz der vorliegenden Eingabe gestellten Antrag, die vorliegende Anmeldung als Zusatzanmeldung zu der Anmeldung R 103 362 IVd/12o zu behandeln, kann nicht stattgegeben werden. Nach dem Patentansprüchen der Unterlagen vom 6. Mai 1940 in Sachen dieser älteren Anmeldung ist dieses ältere Verfahren mit der Behandlung ungesättigter Kohlenstoffverbindungen mit Kohlenoxyd und Wasserstoff in Gegenwart von Beschleunigern beendet, während das Verfahren der vorliegenden Anmeldung bestimmte, bei dieser Behandlung erhaltene Erzeugnisse als Ausgangsstoffe verwendet, also erst nach Beendigung des Verfahrens der älteren Anmeldung beginnt. Es handelt sich somit bei dem Gegenstand der vorliegenden Anmeldung nicht um eine Verbesserung oder weitere Ausbildung des Gegenstandes der erwähnten älteren Anmeldung im Sinne des § 10, Absatz 1, Satz 2 des Patentgesetzes.

Zur Vermeidung der Zurückweisung der Anmeldung lediglich aus diesem Grunde ist daher bei ihrer Aufrechterhaltung der oben erwähnte Antrag wieder zurückzuziehen.

Ferner wird auf folgendes hingewiesen.

Wie inzwischen noch ermittelt wurde, ist es bekannt, aus ungesättigten Carbonsäuren durch katalytische Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff Aldehyd- oder Ketonensäuren herzustellen, und es ist weiterhin bekannt, derartige Verbindungen einer weiteren chemischen Umsetzung zu unterwerfen (vgl. die italienische Patentschrift 376 283, insbesondere Seite 2, linke Spalte, erster und vorletzter Absatz). Daß zu einer der üblichsten chemischen Umsetzungen einer Aldehydgruppe ihre Überführung in die Carboxylgruppe gehört, dürfte nicht strittig sein.

Auf Grund dieses Standes der Technik ist zunächst nicht ersichtlich, was an dem beanspruchten Verfahren noch neu und patentfähig sein soll.

Frist zur Äußerung: Zwei Monate. Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Prüfungsstelle für Klasse 12o
gez. Dr. Donat.

Dieser Bescheid wurde am 16.3.42 erledigt. Neue Anträge.

Abschrift/Su.

1. Prüfungsbescheid

REICHSPATENTAMT

Berlin, 23. Mai 1941

R 109 773 IVd/12o

R 564

In Sachen der Patentanmeldung, betreffend: "Verfahren zur Herstellung mehrbasischer Carbonsäuren", eingegangen am 29.3.1941.

Nachstehend wird das Ergebnis der in Klasse 12o durchgeführten Prüfung mit der Aufforderung mitgeteilt, binnen **z w e i** Monaten sich zu äußern. Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Mit Rücksicht auf die Ausführungen im zweiten Absatz auf Seite 1 der Beschreibung der vorliegenden Anmeldung handelt es sich bei dem Anmeldegegenstand anscheinend nicht, wie der Patentanspruch 1 vermuten läßt, um ein zweistufiges Verfahren, bei dem in der ersten Stufe gewisse Aldehyd-, Keto- oder Alkoholcarbonsäuren (gemeint sind anscheinend "Oxycarbonsäuren") hergestellt und diese dann in der zweiten Stufe zu mehrbasischen Carbonsäuren oxydiert werden, sondern lediglich um ein einstufiges Verfahren, das darin besteht, Aldehyd-, Keto- oder Oxysäuren, die nach einem bereits "vorgeschlagenen" und im übrigen in dieser Hinsicht noch näher zu bezeichnenden Verfahren erhalten worden sind, in an sich bekannter Weise unter Überführung ihrer Aldehyd-, Keto- oder Oxymethylgruppe in eine Carboxylgruppe in mehrbasische Carbonsäuren überzuführen. Es wird angenommen, daß es sich bei dem erwähnten bereits "vorgeschlagenen" Verfahren um ein älteres, zum Patent angemeldetes Verfahren der Anmelderin handelt. Es erscheint nicht zulässig, dieses gleiche vorgeschlagene Verfahren im vorliegenden Fall nochmals, lediglich mit einer zeitlich angefügten Oxydation der dabei erhaltenen "Aldehyd- usw. -säuren, also als ein zweistufiges Verfahren unter Schutz zu stellen.

Nach einer Klarstellung des Anmeldegegenstandes im Sinne der vorstehenden Ausführungen würden die Unteransprüche dieser Klarstellung insofern anzupassen sein, als dann im Anspruch 2 in üblicher Weise veresterte Aldehyd- usw. -säuren der im Anspruch 1 genannten Art als Ausgangsstoffe zu bezeichnen wären. Ein Verfahren von der im Anspruch 3 der eingereichten Unterlagen gekennzeichneten Art erscheint nicht ohne weiteres gewährbar; denn dieses Verfahren kennzeichnet lediglich eine besondere Herstellung von Aldehyd- usw. -carbonsäuren, nicht aber von mehrbasischen Carbonsäuren.

b.w.

Die Beschreibung wäre bei Aufrechterhaltung der Anmeldung den im Sinne der vorstehenden Ausführungen geänderten Patentansprüchen einwandfrei anzupassen. Dabei wäre folgendes noch zu berücksichtigen.

Adipinsäure enthält 4 und nicht 3 CH_2 -Gruppen zwischen den beiden Carboxylgruppen (vergl. Seite 1, Zeile 3 und Seite 4, Zeile 19 der Beschreibung).

Die am Ende des zweiten Absatzes auf Seite 1 der Beschreibung erwähnte ausführliche Erläuterung der Herstellung von Olefincarbonsäuren ist, da diese Herstellung bekannt ist, überflüssig.

Die Ausführungen im 4. Satz des 2. Absatzes der Beschreibung sind bezüglich des Ausdrucks "z.B. durch weitere Oxydation" zu beanstanden. Es ist nicht ersichtlich, wodurch die Überführung der Ausgangsstoffe in mehrbasische Carbonsäuren außer durch übliche Oxydation noch erfolgen können, und ferner kann man nicht von einer weiteren Oxydation sprechen, da eine Oxydation vorher nicht erfolgt ist.

Im dritten Absatz der Beschreibung ist auf Zeile 6 "geeigneter" sinngemäß etwa durch "der angegebenen" zu ersetzen.

In übrigen wird noch festgestellt, daß die eingereichten Unterlagen kein Beispiel enthalten. Es ist also im einzelnen nicht näher erläutert worden, wie das beanspruchte Verfahren ausgeführt werden soll. In diesem Zusammenhang wird darauf hingewiesen, daß die Ausführungen auf Seite 3 unten der Beschreibung mit Rücksicht auf § 3 b Satz 2 der Anmeldebestimmungen für Patente vom 11. Juli 1936 zu streichen sind. Für die Angaben auf Seite 4 oben der Beschreibung bezüglich der Bildung einer β -Oxäthyllessigsäure fehlt es noch an einem entsprechenden Nachweis, ferner auch an näheren Angaben, wie diese Säure "leicht in Bernsteinsäure übergeführt werden kann." Entsprechendes gilt für die weit ren Ausführungen auf Seite 4 der Beschreibung.

Mit Rücksicht auf die vorstehenden Darlegungen kann die Bekanntmachung der Anmeldung auf Grund der eingereichten Unterlagen nicht erfolgen.

Prüfungsstelle für Klasse 12o

gez. Dr. Donat.

Dieser Bescheid wurde am 29. Dezember 1941 unter Vorlage neuer Ansprüche erledigt.

1. Prüfungsbescheid

11. September 1941

R 109 563 IVd/12 o

In Sachen der Patentanmeldung, betreffend
Verfahren zur Durchführung der Kohlenoxydhydrierung über in
geeigneten Flüssigkeiten aufgeschlämmte Katalysatoren" ein-
gegangen am 10. März 1941.

Nachstehend wird das Ergebnis der in Klasse 12 o
durchgeführten Prüfung mit der Aufforderung mitgeteilt,
binnen zwei Monaten sich zu Äussern.

Es ist bei der Synthese von flüssigen Kohlenwasser-
stoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff unter Verwendung
von in einem flüssigen Medium suspendierten Katalysator
bereits bekannt, den Kontaktraum in eine Anzahl von Zonen
aufzuteilen und dabei für eine intensive Durchmischung des
Synthesegases mit dem suspendierten Katalysator zu sorgen,
vergleiche die französische Patentschrift 830 289 insbe-
sondere Seite 3, Zeile 37-79.

Demgegenüber ist anzugeben, inwiefern in dem Anmel-
dungsgegenstand noch eine patentfähige Erfindung erblickt
wird.

gez. Beiersdorf

Dieser Prüfungsbescheid wurde am 5. November 1941 erledigt.

An das
Reichspatentamt,
Berlin

Pat. Abt. Ham/Am
R 560

21. Februar 1942

Retr.: Anmeldung R 109 603 IVb/12K

Auf den Prüfungsbescheid vom 19. August und die
Nachricht vom 26. November 1941:

Zur Berücksichtigung des vorbekannten Standes der Technik, wie er aus den amtsseitig angelegenen USA-Patentschriften 2 098 959, 2 161 984, 2 203 826 und 2 217 865 bekannt geworden ist, soll der letzte Absatz auf S. 2 der eingereichten Anmeldebeschreibung wie folgt abgeändert werden.

"Aluminiumoxyd und Chromoxyd enthaltende Aromatisierungskontakte pflegt man im allgemeinen mit Hilfe eines Aluminiumoxydes herzustellen, das beispielsweise durch Kohlensäure aus Aluminatlösungen gefällt und nach ausreichender Waschung bei 700°C kalziniert ist. Diesem Aluminiumoxyd werden Chromsäure, Chromoxyd, Chromnitrat oder andere Chromsalze beigemischt und danach soviel Wasser zugesetzt, daß ein dünner Brei entsteht. Man hat auch aus Lösungen, die Aluminiumsalz und Chromsalz enthalten, z.B. aus gemischten Nitratlösungen Chromoxyd und Aluminiumoxyd gleichzeitig gefällt. Den entstehenden Niederschlag oder den bei Zusammenmischung von Aluminiumoxyd mit Chromverbindungen erhaltenen Brei hat man in dünne Schichten und etwa 10 mm Strecke ausgestrichen und in dieser Form die Trocknung oder Zersetzung bei etwa 600°C vorgenommen.

Hierbei nimmt das Material plattenartige Form an, so daß es sich durch Zerkleinerung leicht auf die gewünschte Korngröße bringen läßt. Abweichend von diesen Arbeitsweisen hat man Aluminiumoxyd-Chromoxyd-Kontakte auch durch Tränkung von festem Aluminiumoxyd mit Chromsäure oder Chromsalzlösungen hergestellt."

In der Anlage werden neue Patentansprüche eingereicht, welche die erhobenen weiteren Einwände der Prüfungsstelle berücksichtigen. Es wird um Fortsetzung der Prüfung gebeten.

RUHCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT
gez. Hagemann ppa. Wächter.

Anlage: Neue Patentansprüche i.D.

R 352

1. Prüfungsbescheid

R 109 370 IVd/12 o

19. September 1941

In Sachen der Patentanmeldung, betreffend "Verfahren zur wasserabspaltenden Behandlung von Alkoholen", eingegangen am 14. Februar 1941.

Nachstehend wird das Ergebnis der in Klasse 12 o durchgeführten Prüfung mit der Aufforderung mitgeteilt, binnen drei Monaten sich zu äussern.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Aus der deutschen Patentschrift 483 781 vgl. Beispiel 1, Seite 2, Zeile 36/56- ist es bekannt, bei der thermischen Abspaltung von Wasser aus Alkoholen in Gegenwart von Zinkchlorid letzteres vorher in einer genügenden Menge des umzusetzenden Alkohols zu lösen und auf die so erhaltene alkoholische Zinkchloridlösung dann bei erhöhter Temperatur weitere Mengen des Ausgangsalkohols einwirken zu lassen und zwar in dem Masse, wie das gebildete Dehydratisierungsprodukt und Wasser abdestillieren.

Der Hauptanspruch umfasst dieses bekannte Verfahren und ist daher nicht gewährbar.

Sollte die Anmeldung aufrechterhalten werden, so ist zunächst ein entsprechend abgegrenzter neuer Hauptanspruch einzureichen, dessen Patentfähigkeit gegenüber dem Stande der Technik zu begründen ist.

Hierbei ist gleichzeitig zu berücksichtigen, dass es ferner bekannt ist, unbegrenzte Mengen Alkohole durch Dehydratation in Gegenwart einer geringen Menge Zinkchlorid in Olefine umzuwandeln, wenn man durch Anwendung von erhöhtem Druck für die Erreichung einer günstigen Umsetzungstemperatur Sorge trägt (vgl. St. I. Green "Industrial Catalysis" (1928) Seite 419, Absatz 1, besonders Zeile 7/11).

Ferner wird drauf hingewiesen, dass bereits zahlreiche andere Verfahren zur Gewinnung von Olefinkohlenwasserstoffen durch thermische Wasserspaltung aus Alkoholen sowohl in flüssiger als auch in gasförmiger Phase bekannt sind, denen gegenüber ein durch den Anmeldegegenstand erzielter technischer Fortschritt nachzuweisen ist.

Dr. Arndts

Dieser Prüfungsbescheid wurde unter Einreichung neuer Ansprüche am 23. März 1942 erledigt.

Abschrift/Su.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

Oberhausen-Holten
FabeAbt. Ham/Am
R 557

Oberhausen-Holten, den 14. August 1942

Betrifft: Anmeldung R 109 476 IVd/120

Ausführungsbeispiel 4:

Über einen normalen Kobalt-Thoriumoxyd-Kieselgur-Kontakt, der aus 100 Teilen Kobaltmetall, 15 Teilen Thoriumoxyd (ThO_2) und 100 Teilen Kieselgur bestand, daneben aber kein Inertmaterial enthält, wurde bei normalem Druck ein Gasgemisch geleitet, das aus 2 Raumteilen Wasserstoff, einem Raumteil Kohlenoxyd und 0,3 Raumteilen Acetylen bestand. Die Gasbeaufschlagung belief sich stündliche auf ein Normalliter Gasgemisch pro g Kobaltmetall.

Die aus dem Ofen abströmenden Gase lieferten bei der mit Kühlwasser durchgeführten Kondensation ein Kohlenwasserstoffgemisch, das eine Siedekennziffer von 30 besaß und annähernd 62 Vol.-% Olefine enthielt. Bei der Tiefkondensation erhielt man außerdem noch ein Kohlenwasserstoffgemisch, das bei einer Siedekennziffer von 9 etwa 68 Vol.-% Olefine enthielt.

Ausführungsbeispiel 5:

Über den im Ausführungsbeispiel 4 verwendeten Inertmaterial-freien Kobaltkontakt wurde bei Atmosphärendruck ein Synthesegas zur Umsetzung gebracht, das aus 2 Raumteilen Wasserstoff, einem Raumteil Kohlenoxyd und 0,06 Raumteilen Acetylen bestand. Aus den Ofengasen konnte durch Wasserkühlung ein 36 Vol.-% Olefine enthaltendes Kohlenwasserstoffgemisch abeschieden werden, während das Tiefkondensat 50 Vol.-% Olefine enthielt.

Patentanspruch

Verfahren zur Gewinnung olefinreicher Kohlenwasserstoffgemische durch katalytische Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen, die außerdem ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten, unter Verwendung von Kobaltkontakten, die durch eine Siedekennziffer von 10 bis 30, die Umsetzung unter gewöhnlichem Atmosphärendruck bei einer Temperatur von 150 - 225°, zweckmäßig mit durch Inertmaterial verbräuten Kontakten unter Zumischung von bis zu 50 % Acetylen, zweckmäßig unter Zumischung von 1 - 2 % Acetylen durchführt.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

Rez. Appa. Rohe i.V. Blank.

Durchschrift

R 557

2. Prüfungsbescheid

1. Mai 1942

R 109 476 IVd/12 o

Auf die Eingabe vom 17. April 1942.

Nachstehend wird das Ergebnis der weiteren Prüfung mit der Aufforderung mitgeteilt, binnen zwei Monaten sich zu äussern.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Im Hinblick auf die Darlegungen in obiger Eingabe und auf die französische Patentschrift 38 825, Zusatz zu französischer Patentschrift 658 643, erscheint es erforderlich, die Reaktionsbedingungen und die Kontaktzusammensetzung noch schärfer zu fassen. Offenbar ist das beanspruchte Verfahren nur unter Verwendung von Kobaltkatalysatoren mit Erfolg durchführbar. Es ist daher entweder eine entsprechende Beschränkung vorzunehmen oder durch Vergleichsversuche mit Eisen- und Nickelkatalysatoren die Durchführung des Verfahrens glaubhaft zu machen.

Ferner ist klarzustellen, was im Hinblick auf die Offenbarung in den ersten Unterlagen unter "Trägerstoffen" und was unter "Inertmaterial" verstanden werden soll. Auch hier scheint eine Beschränkung und Klarstellung erforderlich.

lich.

Schliesslich wolle die Anmelderin durch ein weiteres Beispiel dartun, dass das vorliegende Verfahren auch mit Kontakten durchführbar, die nicht mit Inertmaterial verdünnt sind.

Weiterhin sind die anzuwendenden Reaktionstemperaturen mit etwa 185 bis 225^o in den Anspruch mit aufzunehmen, da auch das Verfahren der französischen Patentschrift 38 825 als Benzinsynthese angesehen werden muss und ja Temperaturen von etwa 80^o für das vorliegende Verfahren nicht in Betracht kommen.

Die Anmelderin wolle einen entsprechend abgeänderten Anspruch einreichen.

Dr. J. Schmidt

Dieser Prüfungsbescheid wurde unter Einreichung eines neuen Anspruchs und von Ausführungsbeispielen am 14.8.42 erledigt.

3. Prüfungsbescheid

26. November 1941

R 109 564 IVd/ 12 o

Pat.-Amt. Fö/Msl.

Auf die Eingabe vom 10. November 1941.

Für den Patentanspruch 1 der vorliegenden Anmeldung wird nunmehr folgende Fassung vorgeschlagen:

"Verfahren zur Herstellung von Alkalisalzen höhermolekularer Fettsäuren durch Erhitzen entsprechender Alkohole oder Alkoholgemische mit Alkalihydroxyden, gegebenenfalls bei erhöhten Drucken, dadurch gekennzeichnet, dass man dabei in Anwesenheit üblicher Hydrierungskontakte, und zwar besonders von Metallen der Eisengruppe, der Edelmetallgruppe oder von Kupfer, Mangan oder Chrom, sowie in Gegenwart eines geringen Ueberschusses an Alkali arbeitet."

Ferner erscheint es geboten, im Patentanspruch 2 der Unterlegen von 12. Juli 1941 auf der letzten Zeile vor "Olefine" das Wort "entsprechende" einzufügen.

Für die Bezeichnung der Anmeldung wird in Übereinstimmung mit dem obigen Hauptanspruch etwa "Verfahren zur Herstellung von Alkalisalzen höhermolekularer Fettsäuren" vorgeschlagen.

Es erscheint geboten, neue zusammenhängende Unterlagen in doppelter Ausfertigung einzureichen, die den obigen Hauptanspruch, den entsprechend geänderten Anspruch 2 und

2. Prüfungsbescheid

R 109 564 IVd/ 12 o

20. August 1941

Pat-Abt. F8/Su

Auf die Eingabe vom 19. Juli 1941

Auf Grund der neuen Unterlegen gemäss vorliegender Eingabe bedarf der Anmeldegegenstand noch einer Klarstellung in folgender Hinsicht.

Der auf Seite 1 unten der neuen Beschreibung erwähnte Alkalihydroxydüberschuss ist, da er notwendig ist, im Patentanspruch 1 zu berücksichtigen, und zwar im Oberbegriff, wenn die Verwendung derartiger Überschüsse bei den in der Einleitung zur Beschreibung erwähnten bekannten Verfahren üblich ist, sonst im kennzeichnenden Teil.

Die im 2. vollständigen Abs. auf Seite 2 der Beschreibung erwähnten, bei dem beanspruchten Verfahren verwendbaren Alkoholgemische, die durch Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an ungesättigte Kohlenwasserstoffe erhältlich sein sollen, sind bezüglich ihrer Herstellung nicht näher, bzw. nur durch den Ausdruck "katalytische Anlagerung" (Anspruch 2) gekennzeichnet. Da nicht angenommen werden kann, dass sich Kohlenoxyd und Wasserstoff ohne weiteres an höhere Olefine unter Alkoholbildung anlagern, der Ausdruck "katalytisch" aber nicht näher erläutert worden ist, kann eine entsprechende Offenbarung im Hinblick auf § 26, Abs. 1, Satz 4 des Pat-Ges. nur dann anerkannt werden, wenn es der Anmelderin gelingt,

nachzuweisen, dass derartige Herstellungsweisen von Alkoholen durch Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an höhere Olefine am Anmeldetag bekannt waren. Anderenfalls sind die entsprechenden Ausführungen einschliesslich des Anspruchs 2 zu streichen. Entsprechendes gilt für die im 3. vollständigen Abs. auf Seite 2 der neuen Beschreibung erwähnten bisher bemerkbar gewordenen Nachteile.

Da es sich bei den verwendeten Hydrierungskontakten nach dem Anspruch 1 um die üblichen Beschleuniger dieser Art, also um bekannte Stoffe handelt, ist nach wie vor nicht ersichtlich wodurch die Beschreibung der Herstellung dieser Kontakte in der Beschreibung gerechtfertigt sein sollte. Die entsprechenden Angaben auf Seite 2 und 3 der Beschreibung sind daher zu streichen.

An die Einreichung der im letzten Abs. des Bescheides vom 20 Mai 1941 geforderten Erklärungen wird erinnert.

Frist zur Aeusserung zwei Monate.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Dr. Donat

Dieser Prüfungsbescheid wurde am 10. November 1941
(neuer Anspruch).
Die Erfindernennung wurde am 21. August 1941 eingereicht.

R 552

1. Prüfungsbescheid

R 109 564

20. Mai 1941

Pat.-Abt. Ham/Am; R 558.

In Sachen der Patentanmeldung, betreffend:
"Verfahren zur Überführung höherer Alkohole oder
Alkoholgemische in fettsaure Alkalisalze", eingegangen
am 10. März 1941.

Nachstehend wird das Ergebnis der in Klasse 12^o
durchgeführten Prüfung mit der Aufforderung mitgeteilt,
binnen zwei Monaten sich zu Äussern.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Es erscheint zunächst notwendig, die durch die Aus-
drücke "wie z.B." auf Zeile 5 sowie "und ähnlichen Metallen"
auf Zeile 7 des Patentanspruchs 1 bedingte mangelnde Klarheit
in der Kennzeichnung der im vorliegenden Fall zu verwendenden
Kontakte zu beseitigen. Zweckmässig kann dies dadurch gesche-
hen, dass die zu verwendenden Stoffe einfach als die "üblichen
Hydrierungskontakte" bezeichnet werden (vergl. hierzu den er-
sten Satz des zweiten Absatzes der Beschreibung).

Ferner erscheint es geboten, den Patentanspruch 2
der sich, wie nicht strittig sein dürfte, lediglich auf eine
an sich bekannte Ausnahme bezieht, durch entsprechende
Erweiterung des Oberbegriffs des Patentanspruchs 1 zu ersetzen.

Diesen Änderungen des Hauptanspruchs wäre die
Beschreibung anzupassen.

Da die Herstellung der im vorliegenden Fall zu

- - -

verwendenden Kontaktstoffe nicht zum Gegenstand der Anmeldung gehört, sind ferner die letzten sechs Absätze vor dem Ausführungsbeispiel zu streichen (vergl. auch § 3 b, Satz 2 der Anmeldebestimmungen für Patente vom 11. Juli 1936).

Wenn ferner in dem Ausführungsbeispiel die Mengen der verwendeten Kontakte in g angegeben sind, dann erscheint es notwendig, auch die Ausgangsstoffe in einer entsprechenden Einheit und nicht in Molen anzugeben. Für die am Ende dieses Beispiels erwähnten ~~Fettsäuren, Alkohole und Ester~~ ist noch ergänzend auszuführen, welche chemische Konstitution sie aufweisen.

Für die in dem Beispiel erwähnte "entwickelte Gasmenge" ist noch die Masseinheit mitzuteilen. Weiterhin ist anzugeben, wieviel % der Theorie die Menge der erhaltenen ~~Fettsäuren, bezogen auf die als Ausgangsstoffe verwendeten Alkohole, in den einzelnen Fällen ausmachen und welches die absolute Mengen diesen Fettsäuren in allen fünf Fällen ist~~

Schließlich sind anlässlich der Erledigung des vorliegenden Bescheides die nach § 26, Absatz 6 des Patentgesetzes notwendigen Erklärungen abzugeben.

Dr. Donat

Dieser Prüfungsbescheid wurde am 19. Juli 1941 unter Einreichung einer neuen Beschreibung erledigt.

R 539

2. Prüfungsbescheid

R 109 563

24. April 1942

Auf die Eingabe vom 5. November 1941

- - - -

Nachstehend wird das Ergebnis der weiteren Prüfung mit der Aufforderung mitgeteilt, binnen zwei Monaten sich zu äußern.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Die Ausführungen zu der französischen Patentschrift 830 289 befriedigen in keiner Weise. Sowohl nach dem Verfahren der vorliegenden Anmeldung wie nach dem bekannten Verfahren können Siebböden zur ständigen erneuten Verteilung des Gases mit der Kontaktsuspension verwendet werden. Ferner hat die Anmelderin in vorliegender Anmeldung intensiv Rührwerke und Siebböden als Äquivalente hingestellt. Demgegenüber muss eine Beschränkung auf Frittenplatten erfolgen. Ferner wird darauf hingewiesen, dass in der genannten französischen Patentschrift ebenfalls bereits mit einem sehr hohen Durchsatz gearbeitet wird, vergl. besonders Seite 5, Zeile 25-40. Demgegenüber müsste eine Beschränkung auf bestimmte Durchsätze erfolgen. Ferner ist es notwendig, die hochdisperse Verteilung die Durchführung der Synthese in mehreren Stufen und die hohe Kontaktbelastung als bekannt in den Oberbegriff des Anspruchs zu nehmen.

Der kennzeichnende Teil des Patentanspruchs muss

durch Hineinahme des Anspruchs 4 beschränkt werden. Der Anspruch 3 bietet gegenüber der genannten französischen Patentschrift nichts Eigenartiges, da Abstände unter 150 cm für Kolonnenböden nichts Eigenartiges darstellen und somit auch bei dem bekannten Verfahren mit etwa gleichen Höhen der Kontaktau feschlammung gearbeitet wird. Die Beschreibung ist durch Hineinahme des wirklichen Standes der Technik, wie er sich aus der genannten Patentschrift gemäß obigem ergibt zu berichtigen.

Die Anmelderin wolle entsprechend Obigem neue Ansprüche und die vorschriftsmässige Erfindernennung einreichen.

Dr. J. Schmidt

Dieser Prüfungsbescheid wurde am 23.6.1942 unter Einreichung der Erfindernennung und neuer Patentansprüche erledigt.

-2. Prüfungsbescheid

R 552

R 109 370 IVd/ 12 o

9. Juni 1942

Auf die Eingabe vom 23. März 1942.

Zunächst wird bemerkt, dass auf Grund des ursprünglich Offenbarten- vgl. Seite 1, letzter Absatz und Seite 2, Absatz 1 der Anmeldungsbeschreibung vom 12. Februar 1941- die Ausgangsstoffe des nunmehr beanspruchten Verfahrens Alkohole sind, die bei gewöhnlichem Druck unterhalb der Dehydratationstemperatur sieden. Der neue Anspruch 1 vom 23. März 1942 lässt dieses Merkmal nicht erkennen und ist daher in der vorliegenden Fassung nicht gewährbar.

Es wird ferner darauf hingewiesen, dass die Anwendung von erhöhtem Druck und einer Kontaktflüssigkeit, die nach Anspruch 1 ausser Zinkhalogenid und dessen alkoholischem Lösungsmittel noch grössere Mengen eines genügend hochsiedenden Kohlenwasserstoffs enthält, in den ursprünglichen Unterlagen nicht offenbart ist (vgl. hierzu Seite 1, letzter Absatz bis Seite 2, Zeile 6 der Beschreibung vom 12. Februar 1941) Anspruch 3 ist daher ebenfalls nicht gewährbar.

Beim Gegenstand des Anspruchs 2 handelt es sich um dem Sachkundigen ohne weiteres geläufige, im übrigen aus der entgegengehaltenen deutschen Patentschrift 483 781 vgl. Seite 2.

Beispiel 1; besonders Zeile 47/51- bekannte Massnahmen bei der gleichen Umwandlung mit Hilfe der gleichen Kontaktflüssigkeit. Anspruch 2 ist daher zu streichen. Im Falle der Aufrechterhaltung der Anmeldung sollen jedoch gegen eine Beibehaltung der sich auf den Gegenstand dieses Anspruchs beziehenden Ausführungen in der Beschreibung (Seite 1, Absatz 3) keine Einwendungen erhoben werden, falls die Anmelderin dort zum Ausdruck bringt, dass es sich um bekannte Massnahmen hierbei handelt.

Die im Bescheide vom 19. September 1941 entgegentehaltene Literaturstelle in dem Werk von St.I. Green "Industrie Catalysis" (1928) Seite 419, Absatz 1 vermittelt, wie die Anmelderin nicht widerlegt hat, die Lehre, dass die wasserabspaltende Wirkung des Zinkchlorids bei der Dehydratation von Alkoholen ~~dann am günstigsten ist~~, wenn die Umsetzung bei einer genügend hohen Temperatur vorgenommen wird. Es wird deshalb dort vorgeschlagen, die Dehydratation von Alkoholen unter Druck oder unter Verwendung eines hochsiedenden Alkohols, z.B. Cyclohexanol, durchzuführen. Auf diese Weise können, wie an der gleichen Stelle ausgeführt wird, mit einer geringen Menge Zinkchlorid unbegrenzte Mengen Alkohol dehydriert werden. Auf Grund der vorliegenden Unterlagen kann in der anmeldungsgemässen Arbeitsweise demgegenüber ein mit einem technischen Fortschritt verknüpftes Dehydratationsverfahren zur Herstellung von Olefinen aus Alkohol nicht gesehen werden. Auch weist der Anmeldungsgegenstand - zumindest - so

weit es sich um die auf Seite 1, letzter Absatz bis Seite 2, Zeile 2 der Beschreibung geschilderten Arbeitsweise handelt. finderische Merkmale nicht auf, denn es ist im Hinblick auf das Bekannte naheliegend, bei der Dehydratation von Alkoholen gemäss der aus der entgegengehaltenen deutschen Patentschrift 483 781 bekannten Arbeitsweise ebenfalls erhöhten Druck anzuwenden.

Bezüglich Anspruch 4 wird noch auf die inzwischen ermittelte französische Patentschrift 730 873 hingewiesen, aus der es bekannt ist, durch Kohlenoxydreduktion erhaltene Alkoholgemische durch thermisch-katalytische Wasserabspaltung in Gegenwart von Katalysatoren, wie Tonerde, in Olefine umzuwandeln. Im Falle der Aufrechterhaltung der Anmeldung wolle die Anmelderin sich auch hierzu äussern und klarstellen, welche patentbegründenden Vorteile der Anmelungsgegenstand dem aus ~~dieser Patentschrift bekannten Verfahren gegenüber aufweist.~~ Ferner wird die Anmelderin in diesem Zusammenhange erneut aufgefordert, zu den Ausführungen der Prüfungsstelle auf Seite 2 Absatz 2 des Bescheides vom 19. September 1941 Stellung zu nehmen.

Frist zur Aeusserung drei Monate.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Dr. Arndts

Dieser Prüfungsbescheid wurde unter Einreichung neuer Ansprüche am 16.9.1942 erledigt.

1. Prüfungsbescheid

R 109 144 IVd /12 o

19. September 1941

In Sachen der Patentsmeldung, betreffend
"Verfahren zur Gewinnung von reinen Olefinen", eingegangen
am 16. Januar 1941.

Nachstehend wird das Ergebnis der in Klasse 12c
durchgeführten Prüfung mit der Aufforderung mitgeteilt,
binnen drei Monaten sich zu äußern.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Es ist bekannt, olefinhaltige Gasgemische zu-
erst in Fraktionen zu zerlegen und letztere dann mit Hilfe
~~von Schwefelsäure in Alkohole umzuwandeln~~ (amerikanische
Patentschrift 1 790 517 besonders Seite 2, Zeile 28/53)
und amerikanische Patentschrift 1 790 523 besonders Seite 2,
Zeile 30/55, zu diesen Patentschriften vgl. auch Ellis
("Chemistry of Petroleum Derivatives" (1934) Seite 140, vor-
letzter Absatz; Seite 356, vorletzter Absatz bis Seite 357,
Absatz 4 und Seite 386, vorletzter Absatz ff; ferner ameri-
kanische Patentschrift 1 988 479, besonders Seite 1, rechte
Spalte, Zeile 2/20 und Seite 3, rechte Spalte, Zeile 16/19.)

Von diesem Verfahren unterscheidet sich das
beanspruchte Verfahren- abgesehen von der letzten Arbeit-

stufe, welche die bekannte Dehydratation der gebildeten Alkohole zu Olefinen betrifft, anscheinend dadurch, dass die Alkoholbildung der Olefinfraktionen anstelle von Schwefelsäure mit Wassergas vorgenommen wird.

Es ist bekannt, dass man Aethylen im Gemisch mit Wassergas durch thermische Behandlung in Gegenwart eines Kobalt-Kupfer-Magnesiumoxyd-Kontaktes in ein Alkohol- und Aldehyd-enthaltendes Gemisch überführen und letzteres zu Kohlenwasserstoffen dehydratisieren kann (Journ. Am. Chem. Soc. 52² (1930) Seite 3221/32; besonders Seite 3225, Absatz 3, Zeile 8/12; Seite 3231, Absatz 4 und Absatz 6, Zeile 1/5 und Seite 3232, Absatz 3; ferner Brennstoffchemie 20 (1939) Seite 268/69).

In der zuerst genannten Zeitschrift wird ferner darauf hingewiesen - vgl. Seite 3232 Absatz 1, Zeile 5/6 dass die Homologen des Aethylens sich bei dieser bekannten Umsetzung mit Wassergas wahrscheinlich ähnlich verhalten, d.h. also ebenfalls in die entsprechende Alkohole und Aldehyde, bzw. durch anschliessende Wasserabspaltung in Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden können.

Auf Grund der vorliegenden Unterlagen kann demgegenüber im Anmeldegegenstand eine patentfähige Erfindung vorerst nicht gesehen werden.

Sollte die Anmeldung trotzdem aufrechterhalten werden, so sind gleichzeitig zahlenmässig bestimmt gehaltene Ausführungsbeispiele einzureichen, die erkennen lassen, wie und mit welchem Erfolge Olefin- bzw. Olefin-Paraffingemische

mit Hilfe der beanspruchten Arbeitsweise in ihre Komponenten zerlegt werden können. Hierbei ist anhand eines der Beispiele die Trennung eines Gemisches, dessen Bestandteile nur geringe Kochpunktsunterschiede aufweisen, besonders aufzuzeigen.

Dr. Arndts

Dieser Prüfungsbescheid wurde am 16. März 1942 unter
Vorlage neuer Ansprüche und ~~neuer~~ Ausführungsbeispielen
erledigt.

16. März 1942

Pat. Abt. F8/Sn.
R 547Betrifft: Anmeldung R 109 144 IVd/12oBeispiel 1

Über einer 6 m hohen Kolonne werden ca. 1600 bis 1700 kg olefinhaltiges Syntheseprodukt in Bindefraktionen zerlegt und die etwa 130 kg betragenden C_{11} -Kohlenwasserstoffe, von denen die ~~etwa~~ Paraffine einen Siedebereich von 186 - 194°C und die Olefine einen solchen von 184 - 192°C haben, enthaltenden Fraktionen gesammelt. Dieser Vorschnitt wird über eine 8 m hohe Kettenkolonne sorgfältig fraktioniert. Bei gutem Rücklauf werden je Stunde ca. 0,5 l abgenommen. Die zwischen 186 und 195°C Kopftemperatur übergehenden Anteile werden durch stündlich auszuführende Siedeanalysen, die in einem Kolben mit 3-Kugelaufsatz ausgeführt werden, kontrolliert, wobei innerhalb von 2 - 3°C alles übergehen soll. Die gesamte Destillation dauert ungefähr 300 Stunden.

Diese reine, etwa 35% Olefin enthaltende C_{11} -Fraktion wird mit ca. 10 - 12 l zermahlenem Kobalt-Mischkontakt angemischt und im geeigneten Autoklaven bei 135 - 136°C und 150 atü der Wasserzgasbehandlung bis zur Absättigung unterworfen. Anschließend wird bei 180°C und 150 atü Wasserstoffdruck die Hydrierung der entstandenen Aldehyde zu Alkoholen durchgeführt. Man hat nun Dodecyl-Alkohol und Undecan im Gemisch vorliegen, die in einer geeigneten Vakuum-Kolonne anschließend getrennt werden; hierfür wird bei geringem Vakuum ~~zunächst~~ der Paraffin-Kohlenwasserstoff entfernt, worauf das Vakuum so weit erhöht wird, daß der Alkohol bei 180 - 190°C übergeht. Nach einem kurzen Zwischenlauf erhält man reinen Alkohol. Nun wird die Dehydratisierung mittels Silikagel bei 200°C im Vakuum in der Dampfphase, oder aber bei 180°C mittels genügenden Mengen Phosphorsäure in der flüssigen Phase, durchgeführt. Das Olefin wird vom Reaktionswasser getrennt und nochmal einer Destillation unterworfen, worauf es folgende Kennziffern zeigt: Kp. 208-215°C; OHZ = 0; COZ = 0; VZ = 1; NZ = 0; RhZ = 148 und die $D_{20} = 0,761$.

b.w.

Eine vollständige Trennung des C_{11} -Olefins und des C_{11} -Paraffins wäre auf destillativem Wege nicht zu erreichen gewesen. Unter Benutzung des vorbeschriebenen Verfahrens ist es dennoch möglich, von einem Gemisch von C_{11} -Olefin und C_{11} -Paraffin zu einem reinen C_{12} -Olefin zu gelangen.

Beispiel 2

Es soll reines n-Butylen hergestellt werden. Durch Destillation einer C_4 -Fraktion ist die Reingewinnung nicht möglich, da die Siedepunkte der C_4 -Kohlenwasserstoffe zu nah beieinander liegen, nämlich:

n-Butan	+ 1°
Trimethylmethan	- 10°
Butylen-1	- 5°
Butylen-2	von + 1° bis + 2,5°
2 Methylpropylen	- 6°

Gemäß der Erfindung wird folgendermaßen verfahren:
7 l reduzierter vermahlener Kobaltmischkontakt wird mit 41 kg C_{13} -Paraffin angemischt und in einen geeigneten Autoklaven eingepumpt. Dazu werden ca. 15 kg eines 80 %igen Propylen-Propangemisches aufgedrückt. Bei 135°C und 150 atü wird die Wassergasbehandlung und anschließend bei 180° und 150 atü Wasserstoffdruck die Hydrierung der entstandenen Aldehyde zu Alkoholen durchgeführt. Man läßt abkühlen, filtriert vom Kontakt ab und setzt eine Destillierblase ein, destilliert zunächst bei gutem Rücklauf über eine 8 m hohe Kettenkolonne bei 107 - 108° etwa 9 kg Isobutylalkohol (Dimethyl-Äthylalkohol) ab und später bei 117° ca. 4,5 kg n-Butylalkohol. Der n-Butylalkohol wird mittels Phosphorsäure bei 180° dehydratisiert. Man kondensiert das entweichende Butylen und erhält auf diese Weise reines Butylen-1 von Kp. - 5°C.

Abschrift/Su.

Reichspatentamt

Berlin, den 12. Mai 1942.

Prüfungsstelle für Kl. 23b

Anwesend:

Dr. J. Schmidt als Prüfer.

in Sachen der Patentanmeldung

R 10ⁿ 779 IVd/23b,

Anm.: Die deutsche A.G., erschienen durch die Zeitung
zur Abklärung

Herr Dr. Kalk, ausgewiesen durch Generalvollmacht, und
Herr Dr. Tromm.

Die Vertreter der Anmeldung schilderten noch einmal
eingehend das beanspruchte Verfahren und betonten hierbei die
besonders wichtige Einzelheit, die bei den Kühlvorrich-
tungen, wie sie z. B. beim Verfahren der französischen Patent-
schrift 841 623 notwendig sind, überflüssig machen. Unter Aner-
kennung der Fortschrittlichkeit des beanspruchten Verfahrens
wurde für den Patentanspruch folgende Lösung vorgezogen:

" Verfahren zur katalytischen Spaltung, Isydrrierung oder
Aromatisierung von Kohlenwasserstoffen, wobei der in der
Reaktionsspeziale auf dem Reaktor abwechselnd Kohlenstoff
beim nachfolgenden Regenerierungszyklus erregbar wird,
das Reaktionsprodukt durch die Reaktionspeziale, die die Rege-
nerierung mit einem Fluid auf Beschleunigung der durch erhitzte Luft,
die durch einen Reaktor durch die Reaktionspeziale abblasen
wird, wobei die Durchsätze von 200 - 500 cbm Luft je cbm
Kontaktfüllung pro Stunde vorgezogen sind, und die Reaktions-
peziale nur an den Reaktor angeschlossen sind, die durch die
Kohlenstofffüllung bei der Regenerierung nur eine geringe
nicht über 60 - 80° hinausreichende mittlere Kontakt-
erhitzung bewirkt."

Frist zur Einreichung neuer Unterlagen und der Prüfungsmeinung:
zwei Monate.

v. u. g.

Dr. J. Schmidt

Durchschrift erhalten:

rez. Dr. Kalk.

Erledigt am 18.6.42. Neue Beschreibung, Erfindungsformung.

Abschrift/Su.

2. Prüfungsbescheid

REICHSPATENTAMT

Berlin, 13. Dezember 1941

R 108 17 IVd/120

R 545

Auf die Eingabe vom 21. Juni 1941.

Nachstehend wird das Ergebnis der weiteren Prüfung mit der Aufforderung mitgeteilt, binnen zwei Monaten sich zu äußern.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Auch nach Würdigung der Eingabe vom 21. Juni 1941 kann in der vorliegenden Anmeldung gemäß vorliegendem Patentanspruch eine patentfähige Erfindung nicht gesehen werden. Aus der französischen Patentschrift 855 136 ist die Kreislaufführung eines Teilstromes der Reaktionsprodukte zwecks Anreicherung der gasförmigen Olefine an sich bekannt. Als Katalysatoren können sowohl Eisen- als auch Kobaltkontakte verwendet werden. Das Verhältnis von Kreislaufgas zu Frischgas ist 20 : 1 und höher. Bei Verwendung von Eisenkatalysatoren ist aber auch die Verwendung eines Synthesegases von einem Kohlensäurewasserstoff-Verhältnis von 1 : 1,2 aus dieser Patentschrift bekannt. Danach ist also der Anspruch in seiner jetzigen Fassung nicht gewinnbar.

Es erscheint jedoch ein Anspruch etwa folgender Fassung gewinnbar.

Verfahren zur Gewinnung olefinreicher flüssiger Kohlenwasserstoff durch katalytische Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff unter Druck und Kreislaufführung eines Teilstromes der Reaktionsprodukte, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verwendung eines Kobaltkontaktes und von Synthesegasen dies auf einen Teil Kohlenoxyd nicht mehr als 1,5 Teile Wasserstoff ist, beschlämmt nur 1,0 - 1,3 Teile Wasserstoff enthalten, ein Verhältnis des Kreislaufgases zum Synthesegas etwa 3 : 1 verwendet wird.

Wills auch die Anmelderin mit dem vorbeschriebenen Anspruch einverstanden erklären sollte, muß jedoch die Gewährung dieses Anspruches an die Beibringung des Nachweises einer überraschenden Wirkung dieser Maßnahme gegenüber den Verfahren der französischen Patentschriften 855 136 und 823 302, nach denen auch olefinreiche Kohlenwasserstoff gewonnen werden, geknüpft werden. Falls jedoch der ursprüngliche Anspruch beibehalten werden sollte, muß die Zurückweisung der Anmeldung in Aussicht gestellt werden.

Prüfungsstelle für Klasse 120

gez. J. Schmidt.

Dieser Bescheid wurde am 12.1.42 unter Vorlage eines neuen

Abschrift/Su.

An das
Reichspatentamt,
Berlin SW 61
Gitschinerstr. 97-103.

Pat.Abt. Fö/Su.
R 547

16. März 1942

Betrifft: Anmeldung R 109 144-IVd/120

Auf den letzten Prüfungsbescheid wird folgendes
vorgetragen.

In der Anlage wird in doppelter Ausfertigung eine neue Fassung des Anspruchs überreicht, in der das erfindungsgemäße Verfahren gegen den Stand der Technik abgegrenzt ist; wie er aus den im Bescheid angeführten Veröffentlichungen hervorgeht. Insbesondere ist die Maßnahme, Alkohole aus Olefinen durch Behandlung mit Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen herzustellen und die erhaltenen Alkohole durch Dehydratisierung in Olefine überzuführen, in den Oberanspruch der vorliegenden Anmeldung übernommen. Es bleibt somit einzig erforderlich, die Patentfähigkeit der vorliegenden Anmeldung gegenüber den entgegengehaltenen im ersten Absatz des sachlichen Teils des Bescheides nachzuweisen.

Hier werden zunächst die amerikanischen Patentschriften 1 790 517 und 1 790 523 genannt. Hierzu soll gleichzeitig darauf verwiesen werden, daß die näher bezeichneten Stellen aus Ellis, Chemistry of Petroleum Derivatives (1930), einzig eine Wiedergabe der Verfahren nach den vorgenannten amerikanischen Patentschriften darstellen, so daß durch die Stellungnahme zu den beiden genannten amerikanischen Patentschriften gleichzeitig die Angaben in Ellis abgehandelt werden.

Nach dem Anspruch der amerikanischen Patentschrift 1 790 517 werden sekundäre Alkohole mit 4 und 5 Kohlenstoffatomen im Molekül aus einer Mischung von Kohlenwasserstoffen dargestellt, die durch Cracken von Petroleumölen erhalten ist und Olefine enthält. Hierfür wird zunächst aus dem genannten Gemisch durch Destillation eine Fraktion abgetrennt, deren Olefingehalt vornehmlich aus sekundären und tertiären Olefinen der gleichen Zahl von Kohlenstoffatomen besteht. Anschließend werden alsdann aus der genannten Fraktion selektiv durch Behandlung mit 60 bis 65 %iger Schwefelsäure die tertiären Olefine entfernt. Die Herausnahme der verbliebenen sekundären Olefine erfolgt alsdann mit wässriger Schwefelsäure.

b.w.

Schon diese Angaben lassen deutlich den Unterschied zwischen dem erfindungsgemäßen und dem bekannten Verfahren erkennen. Es wird nach dem bekannten Verfahren zwar eine gemeinsame Abtrennung von sekundären und tertiären Olefinen durch Destillation vorgenommen; ein wesentliches Merkmal des bekannten Verfahrens ist aber die Tatsache, daß zur Abtrennung der tertiären und sekundären Olefine bestimmte chemische Maßnahmen, die in der Verwendung von Schwefelsäure verschiedener Konzentration bestehen, angewandt werden müssen. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Abtrennung aber einzig durch Anwendung einer physikalischen Maßnahme, die darin besteht, daß vor der Kohlenwasserstoffanlagerung eine Aufteilung des Ausgangsstoffes in einer solchen Weise erfolgt, daß in jeder Fraktion der höchst siedende Anteil niedriger siedet als das niedrigst siedende Reaktionsprodukt. Der gleiche Unterschied ergibt sich gegenüber den Maßnahmen nach der amerikanischen Patentschrift 1 790 523, nach denen gleichfalls nach der Gewinnung einer vorherrschend sekundäre und tertiäre Olefine enthaltenden Fraktion durch Destillation zunächst eine selektive Herausnahme von tertiären Olefinen aus der Fraktion erfolgt, worauf anschließend die sekundären Olefine durch Schwefelsäure von höherem Verdünnungsgrad aus der behandelten Fraktion abgetrennt werden.

Es ergibt sich somit der grundsätzliche Unterschied zwischen den verglichenen Verfahren. Nach dem bekannten Verfahren ist einzig eine Abtrennung der verschiedenen Olefine durch eine anschließende chemische Behandlung möglich. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird diese jedoch durch eine destillative Behandlung erreicht. Vor allem läßt sich aber aus den abgehandelten Entgegenhaltungen kein Hinweis auf die besondere Maßnahme des erfindungsgemäßen Verfahrens entnehmen.

Ebenso enthalten die besonders angelegenen Angaben der amerikanischen Patentschrift 1 988 479 ganz allgemein gehaltenen Angaben über die Abtrennung von Olefinen mit 3, 4, 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, die gleichfalls keinen Hinweis auf das besondere Verfahren der vorliegenden Anmeldung ergeben.

In der Anlage werden entsprechend der im letzten Absatz des Prüfungsbescheides erteilten Auflage zahlenmäßig bestimmt gehaltene Ausführungsbeispiele überreicht.

Es wird um Fortgang der Prüfung gebeten. Aushilfsweise wird mündliche Verhandlung ~~be~~ beantragt.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

gen. Martin i.V. Förster

Anlage: Neuer Patentanspruch i.D.
Ausführungsbeispiele i.D.

16. März 1942

Pat.Abt. F6/Su.
R 547

Betrifft: Anmeldung R 109 144 IVd/12o

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung reiner, besonders wertvoller Olefine unter Überführung von in technischen Gemischen enthaltenen Olefinen in Alkohole durch Behandlung mit Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen bei erhöhter Temperatur und wesentlich erhöhten Drucken und gegebenenfalls anschließender Reduktion sowie darauffolgender Dehydratisierung der erhaltenen Alkohole oder Alkoholgemische, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß zunächst vor der Wassergasanlagerung eine Aufteilung des die Olefine enthaltenden Gemisches mindestens soweit erfolgt, daß in jeder Fraktion der höchstsiedende Anteil niedriger siedet als das niedrigst-siedende Reaktionsprodukt, worauf die Dehydratisierung der erhaltenen Alkohole nach Abtrennung von den weiteren Reaktionsprodukten und nicht umgesetzten Anteilen, gegebenenfalls nach Fraktionierung, erfolgt.

RUBICHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT
Gen. Martin i.V. Förster

RUHRGASSE AKTIENGESELLSCHAFT Chemische Werke, den 18.6.1942.
R 544

Die Nummer der Beschreibung (Patent) vom 11.11.1940 ist für die Blätter 1 bis 5 unverändert geblieben.

Seite 6 lautet:

Ausbeute aus dem auf dem Kontakt abgeschiedenen Kohlenstoff Luft bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 620 cbm/h zusammen mit Dampf, der in einer Menge von 150 kg/h beigegeben wird, über den Kontakt geleitet. Auch hier steigen wieder alle Reaktionsparameter gleichmäßig an, und zwar um den Betrag von ca. 60 - 65°. Zur Sicherherstellung der zu Beginn der Reaktion erforderlichen Temperatureinstellung im Reaktionsapparat von 450 - 500° muß insgesamt etwa 25 Minuten lang mit Luftdampf technisch vorgefahren werden. Nach einer weiteren kurzer Dampfzwischenblasung ist in insgesamt 30 Minuten dauernder Regenerierung der Reaktor für den Reaktionsbeginn wieder fertig.

Auch hier kann, ähnlich wie im ersten Ausführungsbeispiel, auch bei der Reaktion als auch bei der Regenerierung mit verschiedenen Druckabstellungen, zweckmäßig mit höherem Gasdruck gearbeitet werden.

Patentanspruch

Verfahren zur katalytischen Spaltung, Hydrierung oder Verflüchtigung von Tallowasserstoffölen, wobei der in der Reaktionsperiode auf dem Kontakt abgeschiedene Kohlenstoff in der darauffolgenden Regenerierungsperiode regeneriert wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Regenerierung mit einem Gemisch aus Wasserdampf und Wasserstoff, das mit Luft, Wasserstoff und Dampf durch die Kontaktschicht geblasen wird, bei einer Luftmenge von 25 - 85% cbm Luft je cbm Kontaktfüllung und Dampf vorgewärmt wird und die Reaktionsperiode nur so lang dauert, wie die abgeschiedene Kohlenstoffmenge bei der Regenerierung nur eine geringe nicht über 60 - 80° hinausgehende mittlere Kontakttemperatur bewirkt.

RUHRGASSE AKTIENGESELLSCHAFT
Bez. ppa. von Asboth ppa. Kohn.

2. Prüfungsbescheid

R 108 661 Iv/ 12 o

11. Februar 1942

Auf die Eingabe vom 18. September 1941
Nachstehend wird das Ergebnis der weiteren Prü-
fung mit der Aufforderung mitgeteilt,

binnen zwei Monaten

sich zu äussern.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Aus der noch ermittelten französischen Patent-
schrift 854 617 besonders aus dem Beispiel, ist bekannt,
ein kohlenoxydreiches Synthesegas über in flüssigen Kohlen-
wasserstoffen suspendierten Katalysatoren umzusetzen und
das Restgas der Reaktionszone zuzuführen. Nach diesem Ver-
fahren werden hohe Ausbeuten (48 %) an 150-300 g. Kohlen-
wasserstoffölen, also einer wesentlichen aus Gasölen beste-
henden Fraktion, erzielt.

Offenbar wird dabei mit einem ähnlichen Kreis-
laufverhältnis gearbeitet wie nach dem Verfahren der vorlie-
genden Anmeldung.

Im Übrigen stellt die Verwendung eines Verhält-
nisses von 1 Teil Frischgas zu 2-3 Teilen Kreislaufgas nichts
Eigenartiges dar, da Verhältnisse dieser Grössenordnung stets
im Bereiche der notwendigen Vorversuche liegen. Etwas Eigen-

artiges könnte nur in einem Verhältnis liegen, das weit ausserhalb aller üblichen Reaktionsbedingungen liegt.

Wie die Anmelderin in der Eingabe vom 16. September 1941 zugibt, ist es an sich bekannt, dass bei Verwendung eines kohlenoxydreichen Synthesegases für die Synthese olefinische Kohlenwasserstoffe erhalten werden, sodass also auch bei Ausübung des Verfahrens der Anmeldung Olefine erhalten werden.

Die Herstellung eines olefinreichen Gases kann daher als patentbegründend nicht angesehen werden.

Eine patentfähige Erfindung liegt somit offenbar nicht vor.

J. Schmidt.

Dieser Prüfungsbescheid wurde am 15. April 1942 erledigt.

R 547

R 108 661 IVd/12 o

13. Juli 1942

Die am 4. November 1940 eingegangene Patent-
anmeldung der Ruhrchemie Aktiengesellschaft in Oberhausen-
Holten, betreffend

"Verfahren zur bevorzugten Gewinnung von
Gasöl bei der katalytischen Umsetzung von Kohlenoxyd und
Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen".

wird auf Grund des § 29 des Patentgesetzes zurückgewiesen.

G r ü n d e

gegenstand der vorliegenden Anmeldung
ist nach dem Patentanspruch, eingegangen am 20. September
1941, ein

Verfahren zur bevorzugten Gewinnung von Gasöl bei
der katalytischen Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff
enthaltenden Gasgemischen. Es ist dadurch gekennzeichnet,
dass man kohlenoxytreiche Gasgemische, insbesondere Wasser-
gas, mit in flüssigen Kohlenwasserstoffgemischen aufgeschlamm-
ten Kohlenoxydhydrierkontakten unter Anwendung eines Synthe-
segaskreislaufverhältnisses zur Umsetzung bringt, bei dem
auf einen Raumteil Synthesefrischgas annähernd 2-3 Raumteile
Syntheserestgas entfallen.

Aus den französischen Patentschriften 830 233
und 855 378 ist, wie schon im Bescheid vom 19. Februar 1941

ausgeführt wurde, bekannt, die Synthese im flüssigen Medium mit an sich bekannten Kontakten und unter Kreislaufführung der Restgase durchzuführen. Als Kontakte können die üblichen Synthesekatalysatoren, z.B. nach der französischen Patentschrift 855 378 Seite 1, Zeile 17/21 auch Eisenkatalysatoren verwendet werden. Diese benötigen bekanntermassen kohlenoxydreiche Synthesegase. Die Verwendung eines kohlenoxydreichen Gases ist aber auch bei der Synthese im flüssigen Medium mit festangeordneten Katalysatoren, also einer technologisch äquivalenten Arbeitsweise, unter Rückführung der Restgase in die Reaktionszone und unter Erzielung hoher Ausbeuten (48%) an 150-300^o siedenden und 28% über 300^o de siedenden Kohlenwasserstoffölen, also wesentlichen Mengen Gasöl, aus der französischen Patentschrift 854 617 bekannt.

Die Anmelderin sieht nun das patentfähige in der Verwendung kohlenoxydreicher Synthesegase, aufgeschlammter Kontakte und einem bestimmten Frischgas-Kreislaufverhältnis. In der Kombination der beiden ersten Merkmale kann dem obiger Stande der Technik gegenüber nichts Eigenartiges gesehen werden, da diese sich ohne weiteres bei Eisenkatalysatoren als zweckmässig ergibt.

Somit unterscheidet sich das Verfahren der vorliegenden Anmeldung vom Bekannten lediglich in der Beanpruchung eines bestimmten Frischgas-Kreislaufgasverhältnisses, wie auch von der Anmelderin in der Eingabe vom 18.9. 41 zugegeben

wurde. In der Verwendung eines Frischgas-Kreislaufgasverhältnisses von ein Teil Frischgas zu 2-3 Teilen Kreislaufgas, kann aber nichts Eigenartiges gesehen werden, denn Verhältnisse dieser Grössenordnung liegen zweifelsohne im Bereich der notwendigen Vorversuche zur Ermittlung des optimalen Frischgas-Kreislaufverhältnisses, wie auch die Anmelderin in der Eingabe vom 15. April 1942 weder bestritten noch widerlegt hat. Sie führen also zu Ergebnissen, die der Sachkundige beim Nacharbeiten des Bekannten ohne erfinderische Tätigkeit auffinden kann.

Da in der vorliegenden Anmeldung eine patentfähige Erfindung nicht gesehen werden kann, musste die Zurückweisung erfolgen.

Dr. J. Schmidt

Beschwerde erhoben 31.7.1942.

Beschwerdegebühr eingezahlt 5.8.1942.

Beschwerdebegründung 19.10.1942.

I. 531

An das
Reichspatentamt

Berlin, den 11. 7. 1941
Mitscheldestr. 97-103.

12. Juli 1941

Pat. Abt. Nr. 10.
I. 531

Betrifft: Anmeldung P. 106.265 vom 1941.

Es wird gebeten, die am 1. September 1941 eingereichte Anmeldung (Anmeldenummer 106.265) nachfolgende Zusätze zu ergänzen, die auf Seite 3 der Beschreibung dem letzten Absatz anzuschließen sind:

Außer durch weitgehende Verdünnung mit Inertgasen kann die Oefenausbeute auch durch weitgehende Steigerung des Kohlenoxyd-Wasserdampf-Gemisches verachert werden. Besonders geeignet ist hierzu die Erreichung einer verminderten Kontaktbelastung. Hierdurch ergibt sich ein CO/H_2 -Verhältnis im Ofeneintrittsgas (Frischgas + Rückgas) eine **wesentliche Verschiebung** zugunsten des Kohlenoxydanteils. Wenn beispielsweise mit Wassergas im Beispiel 1 + 3 gefahren wird, so ergibt sich bei einem $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz von 62,7 % ein Verhältnis von $\text{CO} : \text{H}_2 = 41,7 : 32$. Wurde dieser Ofen durch Herabsetzung der Belastung im $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz bis auf 70 % gebracht, so verhielt sich $\text{CO} : \text{H}_2$ im Ofeneintrittsgas wie 42,5 : 27,5.

Die Wirkung der verminderten Ofenbelastung auf den Oefenleistung der erzielten Kohlenoxydprodukte ist aus den nachfolgenden Zahlenangaben ersichtlich.

das Reichspatentamt

12. Juli 1944

Beispiel 1.

Wassergas in gerader Durchleitung

Belastung	37,2 Kcbm Wassergas/Stk./Ofen
Temperatur	192,5°
Gasdruck	7 atü
H ₂ + CO im Wassergas	1,28
CO + H ₂ -Umsatz	62,5 %
CO im Frischgas	39,2 % im Restgas 41,8 %
H ₂ im Frischgas	48,7 % im Restgas 27,9 %
H ₂ + CO im Ofeneintrittsgas	1,28
Vol.-% Olefine im Benzindestillat	- 200° = 39
" " " im Methylat	200 - 320° = 23

Beispiel 2.

Wassergas in Kreislauf 1 + 2

Belastung	37,2 Kcbm Wassergas/Stk./Ofen
Temperatur	192° = 100 %
Gasdruck	7 atü
Ofeneintrittsgas	1,28 Kcbm/Stk.
H ₂ + CO im Wassergas	1,28
CO + H ₂ -Umsatz	62,7 %
CO im Frischgas	39,2 % im Restgas 42,8 %
H ₂ im Frischgas	48,7 % im Restgas 26,6 %
CO im Ofeneintrittsgas	41,7 %
H ₂ im Ofeneintrittsgas	32,0 %
H ₂ + CO im Ofeneintrittsgas	1,767
Vol.-% Olefine im Benzindestillat	- 200° = 61
" " " im Methylat	200 - 320° = 43

Beispiel 3.

Wassergas in Kreislauf 1 + 3

Belastung	29,8 Kcbm Wassergas/Stk./Ofen
Temperatur	200° = 80 %
Gasdruck	7 atü

des Reichspatentamt

12. Juli 1941

Ofeneintrittsgas	149,2 Liter/Std.	
H ₂ + CO im Inertgas	1,20	
CO + H ₂ -Umsatz	70,0 %	
CO im Frischgas	30,2 %	in Inertgas 44,0 %
H ₂ im Frischgas	1,1 %	in Inertgas 20,5 %
CO im Ofeneintrittsgas	4,0 %	
H ₂ im Ofeneintrittsgas	11,0 %	
<u>H₂ + CO im Ofeneintrittsgas</u>	<u>15,0 %</u>	
Voll. Olefine im Benzindestillat	- 200° =	69,5
" " in Idestillat	200 - 320° =	43,5

Aus den angeführten Zahlen ergibt sich, daß durch die im Beispiel 3 erzielte 2. im Vergleich zur Belastung sowohl im Benzindestillat als auch im Idestillat eine erhebliche Vermehrung des Olefins erzielt worden ist.

Wäre man sich für die im Beispiel 2 erzielten Olefinsmenge im Ofeneintrittsgas, so würde sich durch die gleiche Einstellung herbeiführen lassen, wobei den Verhältnis von 1 + 20 Olefinsmenge, ähnlich wie im Beispiel 3, gleichen Inertgasanteil und gleichem H₂/CO-Verhältnis im Ofeneintrittsgas zu bekommen. Diese Erweise würde aber gegenüber der erfindungsgemäßen Anordnung unter Beispiel 3 eine Betriebskostenerhöhung für Betriebsanlagenteile um das Zehnfache bedeuten.

Statt durch Abschluffung kann auch durch Verdünnung mit Inertgas gearbeitet werden. Besonders vorteilhaft ist jedoch ein Verhältnis von Inertgasverhältnis, das zwischen 1 Restteil pro 10 bis 20 Restteilen Rücklaufgas (Inertgas) und 1 Restteil Inertgas + 4 Restteilen Rücklaufgas (Inertgas) liegt.

An das
Reichspatentamt

B e r l i n S t 61
Gitschiner Str. 97 - 103

Pat.-Abt.F8./Msl. 29. Juli 1941
R 539

Betrifft: Patentanmeldung R 108 370.IVc/23b

In Erfüllung der im letzten Bescheid erteilten Auflage werden in der Anlage Vergleichsversuche überreicht, durch die der Fortschritt nachgewiesen wird, der durch Anwendung des erfindungsgemässen Verfahrens gegenüber der Anwendung der Massnahmen nach den beiden früheren Anmeldungen R 99 576 IVd/23b und R 99 999 IVd/23b erhalten wird.

~~Während durch alleinige Anwendung von 1.5% Bleicherde und 1.5% Magnesiumoxyd auf ein synthetisch hergestelltes Schmieröl ein an sich hervorragendes Produkt erhalten wird, das bei einer Viskositätspolhöhe von 1.79, einem Stockpunkt von -47°C und einem Conradsontest von 0.09% nur einen Harzasphaltgehalt von 2.5 % und 0.001% Asche aufweist, vermag ein solches Produkt jedoch extremen Alterungsbedingungen nicht hinreichend standzuhalten. Durch eine 6-stündige Behandlung von 150 g des nach dem vorgenannten Verfahren behandelten Schmieröls bei 140°C , wobei stündlich 15 l Sauerstoff eingeleitet wurden, erhöhte sich die Viskosität um etwa 90%. Das behandelte Produkt hat eine Verseifungszahl von etwa 40. Gleichzeitig waren 11 cm³ Oxydationswasser abgeschieden worden.~~

- 2 -

das Reichspatentamt

29. Juli 1941

Werden nun 100 Gewichtsteile dieses Produktes nach dem Verfahren nach R 99 999 mit 1.5 Teilen Aluminiumchlorid 2 Stunden bei 200° kräftig gerührt, so genügt es zwar noch hohen Anforderungen, wenn es in der oben angegebenen Weise bei 140° gealtert wird. Bei einer 6-stündigen Alterung bei 160° steigt jedoch die Viskosität um 20%. Das erhaltene Produkt hat eine Verseifungszahl von 40 - 42, und es entstanden 8 cm³ Oxydationswasser.

Der Vorteil, der durch Anwendung des erfindungsgemässen Verfahrens gegenüber den beiden vorgenannten Verfahren erhalten wird, zeigt sich eindeutig aus dem Versuch 3. Bei einer 6-stündigen Alterung bei 160° steigt die Viskosität nur um 1 - 3%. Die Verseifungszahl des erhaltenen Produktes ist 5, und es wird nur 0.8 cm³ Oxydationswasser erhalten.

Es wird nunmehr um Bekanntmachungsbeschluss gebeten. Gleichzeitig wird beantragt, die Bekanntmachung auf die Dauer von 3 Monaten auszusetzen.

RURCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

Oberhausen-Holten, den 29. Juli 1941

Betrifft: Patentanmeldung R 108 370.IVd/23b

Vergleichsversuche

1.) Behandlung eines synthetischen Schmieröls nach dem Verfahren nach der Anmeldung R 99 576.IVd/12c

Der zwischen 40 und 200°C siedende, etwa 75% Olefine enthaltende Anteil eines Crackbensins, das aus Produkten der Fischer-Tropsch-Synthese gewonnen war, wird mit Aluminiumchlorid als Katalysator in der Ritze polymerisiert. Nach Abtrennung vom flüssigen Kontakt wird die sogenannte " obere Schicht ", die das synthetische Öl und das Restbensin enthält, nach Zugabe von 1.5 % Tensil und 1.5 % Magnesiumoxyd durch 4-stündiges Rühren bei 180° im Autoklav entschliert. Durch Destillation erst unter Normaldruck, dann bei 5 mm Hg trennt man zunächst die restlichen Bensinanteile, dann die niedrig viskosen Polymerisate ab und erhält bei 200° ein Rückstandsöl (I) von der Viskosität von 12.5°S bei 50°C. Dieses Material zeigt bei der Analyse u.a.

VFH	= 1.79
Stockpunkt	= - 47°C
Conradsontest	= 0.09 %
Hartasphalt	= 2 %
Barsasphaltgehalt	= 2.5 %
Asche	= 0.001 %

Es handelt sich also um ein Schmieröl mit besten Eigenschaften.

Zur Feststellung der Stabilität gegen Sauerstoffeinwirkung wurden 150 g Öl 6 Stunden lang bei konstant 140°C mit stündlich 15 l Sauerstoff behandelt. Das so extrem gealterte Öl ergab bei der analytischen Untersuchung eine Erhöhung der Viskosität, bezogen auf 50°C, um etwa 90%, eine Verseifungszahl von etwa 40 und eine Abscheidung von 11 cm³ Oxydationswasser.

Ein Teil des Oles I wurde nach dem Verfahren nach

der Anmeldung R 99 999, ein anderer nach dem Verfahren nach der Anmeldung R 108 370 durch Nachbehandlung stabilisiert.

2.) Behandlung nach Anmeldung R 99 999.IVd/12c (Nachbehandlung mit Aluminiumchlorid)

100 Gewichtsteile des Öles I werden mit 1.5 Teilen $AlCl_3$ 2 Stunden bei $200^\circ C$ kräftig gerührt. Man trennt von der gebildeten Katalysatorschicht ab und destilliert nach Durchführung der unter 1) beschriebenen Entchlorung die niedrig siedenden Spaltprodukte ab. Das so erhaltene Rückstandsöl (II) wird in gleicher Weise zur Alterung 6 Stunden lang bei 140° bzw. $160^\circ C$ der Einwirkung von feinverteiltem, unverdünntem Sauerstoff ausgesetzt. Das so gealterte Öl ergab

<u>bei $140^\circ C$</u>	eine Eindickung von nur 10%
	eine VZ von nur 2
	0.2 cm^3 Oxydationswasser
<u>bei $160^\circ C$</u>	$V_{50} = 120 \%$
	VZ = 40 - 45
	$H_2O = 8 \text{ cm}^3$

Das Öl II erweist sich demnach, verglichen mit I, bei 140° Alterungstemperatur, dagegen nicht bei $160^\circ C$, als erheblich stabiler.

3.) Behandlung nach dem erfindungsgemässen Verfahren.

Das unbehandelte normale Syntheseöl wird zunächst 3 Stunden lang bei $170^\circ C$ mit 0.1 % elementarem Schwefel und 0.75% $AlCl_3$ gerührt, nach dem Verfahren nach der Anmeldung R 99 576 entchlort, 4 Stunden lang auf 260° erhitzt und schliesslich im Vakuum destilliert. Das erhaltene Öl (III) $V_{50} = 12.8\%$ war frei von aktivem (korrosivem) Schwefel und noch wesentlich stabiler gegen Sauerstoff als Öl II;

die Alterung bei 160° ergab

V ₅₀	=	1 - 3 %
VZ	=	5
H ₂ O	=	0.8 cm ³

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

R 540

An das

Reichspatentamt

B e r l i n NW 61
Gitschinerstr. 97-103

Pat.-Abt. Hum Am 20. Januar 1941

Betr.: Anmeldung R 108 555 Iva/23 b

Auf den Prüfungsbescheid vom 28. November 1940 :

Die entgegengehaltene brit. Patentschrift 156 255 beschreibt ein Spaltverfahren, bei dem als Spaltkontakte Stoffe verwendet werden sollen, die Phosphorsäure bzw. Borsäure oder deren Salze nicht enthalten. Auf diese Weise soll der Anfall von leichtsiedenden Kohlenwasserstoffen ~~vermehrt und die Bildung von Koksabscheidungen vermindert~~ werden.

Demgegenüber besteht das Wesen der anmeldungsgemäss beschriebenen Arbeitsweise in der Verwendung einer Phosphorsäure und/oder Borsäure enthaltenden Bleicherde. Auf diese Weise werden hocholefinhaltige gasförmige C_3-C_4 -Kohlenwasserstoffe erhalten. Da die engl. Patentschrift 156 255 eine Verwendung von Phosphorsäure und Borsäure ausdrücklich ausschliesst und auch die Verwendung von Bleicherde enthaltenden Spaltkontakten nicht beschreibt, ist diese Vorveröffentlichung der anmeldungsgemäss beschriebenen Arbeitsweise in keiner Weise neuheitserschädlich.

- 2 -

Die franz. Patentschrift 837 431 betrifft zwar auch phosphorhaltige Kontakte, die zum Spalten, Hydrieren, Polymerisieren und Raffinieren von Kohlenwasserstoffen Verwendung finden, diese Kontakte werden aber in gänzlich anderer Weise hergestellt. Phosphorsäure enthaltende Mineralien (z.B. Phosphatit oder Apatit) werden mit Schwefelsäure oder ähnlich wirkenden Stoffen (z.B. Schwefeldioxyd) aufgeschlossen und gegebenenfalls noch einer oxydierenden Behandlung unterworfen.

Dagegenüber geht das anmeldungsgemäÙ beschriebene Verfahren von aktivierten Bleicherden aus, die nur einen geringen Zusatz von Phosphorsäure und/oder Borsäure erhalten. Aus diesem Grunde sind die erzielbaren Wirkungen auch gänzlich verschiedenartig. Im franz. Patent 837 431 tritt neben der Spaltung eine erhebliche Polymerisation ein, während bei dem anmeldungsgemäÙ beschriebenen Kontakt nur Spaltung erfolgt, welche in überraschender Weise einen hohen Anteil an leicht polymerisierbaren gasförmigen Olefinen liefert. Auch von diesem Verfahren ist der Anmeldegegenstand mithin klar abgegrenzt.

In der Anlage wird in doppelter Ausfertigung das in Aussicht gestellte Ausführungsbeispiel überreicht.

Es wird um Fortgang der Prüfung gebeten.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

Anlage: Ausführungsbeispiel i.D.

Oberhausen-Holten, den 20. Januar 1941

Betr.: Patentsanmeldung R 108 555 IV4/23 b

Ausführungsbeispiel

Über 1 000 Liter einer mit Schwefelsäure aktivierten Bleicherde, Handelsname Granssil, die mit 1,6 % Borylphosphat (BPO_4) und 0,8 % Kobalt imprägniert war, wurden bei einer Temperatur von $500^{\circ}C$ stündlich 500 Liter = 390 kg einer zwischen $200 - 360^{\circ}C$ siedenden Dieselölfraktion geleitet, die auf dem Wege der katalytischen Kohlenoxydhydrierung gewonnen war.

Nach Erreichung des normalen Betriebszustandes ergaben sich stündlich 156 kg einer oberhalb von $200^{\circ}C$ siedenden Ölfraktion, die mit dem Ausgangsmaterial vermischt in den Verfahrenskreislauf zurückkehrte, -- 105 kg einer bis $200^{\circ}C$ siedenden Bensinfraktion, -- 94 kg $C_3 - C_4$ -Kohlenwasserstoffe, die 78-80 % leichtpolymerisierbare Olefine enthielten, -- 13 kg $C_1 - C_2$ -Kohlenwasserstoffe vermischt mit Wasserstoff, -- 12 kg Kohlenstoffabscheidung und 10 kg nicht nachweisbare Betriebsverluste.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

Handwritten signature: *Handwritten signature*