

3446-30/5.01-60

Miscellaneous Rubricated

Patents (Additions)

001029

8. September 1941

001033

An die Patentabteilung!

Betr.: Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Fettsäuren R 513

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

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

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

sehr überraschend, daß das erfindungsgemäß zu verwendende rein paraffinische Rohmaterial von gleich oder ähnlichen zusammengesetzten Dichromatschwefelsäurelösungen in glatter Weise oxydiert wird. Wiederholt man die Behandlung mit Alkalibichromatschwefelsäure mehrfach, wobei man wie bei Montanwachs bei flüssiger Phase bei Temperaturen arbeitet, die oberhalb des infragekommenden Paraffinschmelzpunktes liegen, also erhält man Fettsäuregemische die den Oxydationsprodukten des Montanwachses weitgehend ähnlich sind und sich auf Wachs-emulsionen verarbeiten lassen. Die Zeitdauer der Reaktion richtet sich hierbei nach angewendeten Temperaturen, die den Verbrauch des Alkalibichromat reguliert. Im allgemeinen kann man bei Temperaturen von ungefähr 115 - 130° mit Reaktionszeiten von 3 - 6 Stunden rechnen."

Durch den neuen Text fällt dann der Rest des dritten Abschnitts auf Seite 1 vollkommen weg und die Beschreibung kann fortgesetzt werden mit dem 1. Abschnitt auf Seite 2.

Ich möchte weiterhin vorschlagen, zu versuchen diese Angaben über das Montanwachs in den Patentanspruch nicht hineinzunehmen. Vielleicht erklärt sich der Prüfer damit einverstanden, wenn wir es ausführlich in die Beschreibung aufnehmen.

- 3) Der Prüfer wünscht, daß im Patentanspruch der Ausdruck 3 - 4 mal durch mindestens 4 mal zu ersetzen ist. Ich bin damit einverstanden.
- 4) Zur Abgrenzung gegenüber 541 müßte meines Erachtens der Patentanspruch auch noch etwas geändert werden. Der Prüfer bemängelt bei 541, daß wir in 513 ganz allgemein von Kohlenoxydhydrierungsparaffin reden, so daß damit die durch sämtliche Synthesarten erzeugten Paraffine erfaßt sind. Aus den Beispielen zu 513 und 541 geht aber hervor, daß das Hartparaffin in 513 ganz andere Eigenschaften hat als das in 541 erwähnte. (Vergl. z.B. NZ, VZ) Die Jodzahl ist in 513 nicht erwähnt und bei 541 zu 6,6 bzw. 6,8 eingesetzt. Man könnte sich meines Erachtens auf den Standpunkt stellen, daß Nicht-

Rubbenzin-Aktionsgesellschaft
Chemisches Institut

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

001032

16. September 1941

An die Patentabteilung!

001033

Betr.: R 514

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

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

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

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

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

Die bereits vorhandene Beschreibung wäre etwa in folgender Weise abzuändern:

Verfahren zur verbesserten Gewinnung hochmolekularer Fettsäuren.

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

001035

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

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

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

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

Ausführungsbeispiel 1:

Ausführungsbeispiel 2:

Ruhberg'sche Aktien-Gesellschaft
Wiesbaden-Holten

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

Patentanspruch

001036

Vier

9. September 1941

001037

An die Patentabteilung!

Betr.: Oxydation von Wassergasparaffin, R 541

1. Abgrenzung gegen R 513

Unter Punkt 4 bei R 513 habe ich bereits die Möglichkeiten diskutiert wie man R 513 gegen 541 abgrenzen kann, falls es möglich ist den Patentanspruch von R 513 im angegebenen Sinne zu ändern, wird sich wohl auch der Prüfer bei R 541 einverstanden erklären.

2. Bezüglich der Abgrenzung gegen die Montanwachsoxydation verweise ich ebenfalls auf Punkt 2 der Angabe zu 513. Man könnte bei R 541 einen gleichen oder ähnlichen Passus aufnehmen.

3. Nach Abänderung des Anspruchs von R 513 auf mindestens 4 malige Oxydation stimmen die Angaben beider Anmeldungen überein.

4. Mit den Änderungen nach Absatz 3, 4 und 5 auf Seite 2 bin ich einverstanden. Die Beschreibung ist sinngemäß abzuändern.

5. Bei der Angabe, daß eine NZ von 34 34 % Fettsäure entsprechen handelt es sich wie schon der Prüfer richtig annimmt um eine zufällige Übereinstimmung die durch das Molekulargewicht des angewendeten Materials bedingt ist.

6. Wie ich festgestellt habe ist in den Beispielen der Anmeldung ein Fehler unterlaufen. Es heißt in Beispiel 1, daß mit 7200 g 55 % Schwefelsäure und in Beispiel 2 mit 7000 g 56 % Schwefelsäure oxydiert wird; dabei sind in Wirklichkeit 12500 g 55 % und 56 % Schwefelsäure angewendet worden.

6. Oktober 1941

001038

Herrn Dr. Hampel!

Betr.: R 546
Verfahren zur Oxydation von synthetischen Paraffinen

Ich bitte bei der Patentanmeldung R 546 den Patentanspruch 2 sowie in der Beschreibung auf Seite 2 den zweiten Absatz streichen zu lassen mit der Begründung, daß für die Rückführung der nitrosen Gase in Kreislauf ein besonderes Verfahren zum Schutz angemeldet werden soll.

Ferner bitte ich 2 weitere Beispiele für die obige Anmeldung einzureichen.

Ausführungsbeispiel 5:

Als Ausgangsmaterial fand ein Hartparaffin der katalytischen Kohlenoxydhydrierung mit einem Stockpunkt von 91° Anwendung. 5 kg dieses Kohlenwasserstoffs wurden auf 121° erwärmt und 1,25 l Nitrosylschwefelsäure (enthaltend ca. 10,5 % NO, $d_{15} = 1,91$) langsam hinzugegeben, während gleichzeitig 5850 l/h Ammoniakverbrennungsgase mit einem Gehalt von ca. 8,8 % NO eingeleitet wurden. Bei guter Durchführung des Reaktionsgemisches und unter Einhaltung einer Temperatur von $120 - 122^{\circ}\text{C}$ wurde die oben angegebene Gasmenge für die Dauer von 18 Stunden eingeleitet. Das Reaktionsprodukt wurde von der gebrauchten Mineralsäure abdekantiert, mehrmals mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 4546 g = 91 % Ausbeute eines Oxydationsproduktes, das folgende Kenndaten aufwies: NZ 101,5, VZ 105,5, Stockpunkt $80,5^{\circ}$.

Ausführungsbeispiel 6:

In 6 kg eines Paraffins der katalytischen Kohlenoxydhydrierung, dessen Stockpunkt sich auf 52°C belief und die auf 128° erwärmt waren, wurden unter Zusatz von 1500 cm^3 Nitrosylschwefelsäure

(enthaltend ca. 10,5 % NO, d_{15} 1,91) für die Dauer von 18 Stunden 7000 l/h Ammoniakverbrennungsgase enthaltend ca. 8,5 % NO eingeleitet. Nach dem Auswaschen des Reaktionsproduktes erhielt man 5189 g = 86,7 % eines Reaktionsproduktes mit einer NZ 115,5 und einer VZ von 119,5, während der Stockpunkt bei 46,5° lag. Diese Masse eignete sich in hervorragender Weise als Emulgator für ein Hartparaffin der katalytischen Kohlenoxydhydrierung mit einem Stockpunkt von 91°.

Gleichzeitig überreiche ich Ihnen für die Ausführungsbeispiele 1 bis 6 die vom Patentamt geforderten Proben.