

3996-30/301 et al.

Hamburg, den 11.8.44

004694

163

Chlorierung von Paraffinen mit dem Ziel, ein Produkt zu erhalten, das als Basis für Raupenleim geeignet ist.

### I. Ausgangsmaterial

Das normale Handelsparaffin ist ein Produkt, das gewöhnlich einen Schmelzpunkt zwischen 48 und 65° hat und das hauptsächlich aus einem Gemisch verschiedenster aliphatischer Kohlenwasserstoffe mit 25 bis 29 C-Atomen pro Molekül besteht. Hauptsächlich kommen n-Paraffine vor; daneben ist als sicher anzunehmen, daß im allgemeinen auch verzweigte Kohlenwasserstoffe vorkommen (1,2).

Wir möchten noch darauf hinweisen, daß synthetische Fischer-Tropsch-Paraffine einen wesentlich höheren Schmelzpunkt haben können. So gibt es synthetische Paraffine vom Schmelzpunkt 117°C und einem Molekulargewicht, das Verbindungen mit C 150 H 302 entspricht. (1,2).

### II. Chlorierung von Paraffinen

#### 1. Chlorierung mit gasförmigem Chlor

Über die Chlorierung von Paraffinen mit gasförmigem Chlor existiert eine reiche Literatur, die hauptsächlich aus Patentschriften besteht. Gewöhnlich wird Chlor in geschmolzenes, aufgelöstes Paraffin eingeleitet mit oder ohne Katalysatoren, bis ein Produkt mit dem gewünschten Chlorgehalt und den gewünschten Eigenschaften entsteht.

Wir wollen keine erschöpfende, von allen zum Teil alten Veröffentlichungen und Patentschriften geben, sondern nachfolgend nur die hauptsächlichsten Punkte bringen.

#### a) Die Einbringung von Chlor in das Reaktionsgemisch

Über die Weise, wie man Chlor in das Reaktionsgemisch einleitet, sind wenig Besonderheiten bekannt. Allgemein ist zu sagen, daß es günstig ist, wenn der Kontakt zwischen Chlor und Flüssigkeit möglichst gering ist.

#### b) Einfluß eines Lösungsmittels

Im allgemeinen wird Chlor in geschmolzenes Paraffin geleitet, jedoch beschreiben die deutschen Patentschriften 256.856 und 257.156 (3,4) einen Prozess, wobei das Paraffin in Lösung chloriert wird. Als Lösungsmittel wird  $CCl_4$  genannt und weiterhin

004695

Literaturangaben

1. Ellis, The Chemistry of Petroleum derivatives. New York 1934
2. The Science of Petroleum. London, New York, Toronto 1938
3. D.O.S. 256.856 (1911)
4. D.O.S. 257.166 (1911)
5. A.O.S. 1.953.286 (1934)
6. D.O.S. 673.521 (1939)
7. A.O.S. 2.082.203 (1937)
8. A.O.S. 2.082.204 (1937)
9. Tanaka en n.w. J.Soc.Chem.Ind.Japan (Suppl.) 36, 228 B (1933).
10. Tanaka en n.w. J.Soc.Chem.Ind.Japan (Suppl.) 39, 199 B (1936).
11. Schaarshmidt & Thiele. Ber. 53, 2128 (1920)
12. Strauss Oel und Kohle 11, 83 (1935)
13. Gardner Ind. Eng.Chem. 25, 1211 (1935)
14. D.O.S. 275.156 (1911)
15. Lippmann en Hawliczek Ber. 12, 69 (1879).
16. D.O.S. 674.442 (1939)
17. D.O.S. 400.225 (1921)
18. Dakin en Dunbar Brit.Med.J. 1, 51 (1918)

Methylalkohol, Äthylalkohol, Glycerin, Aceton, Chloroform, Hexachlorsäure, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol, Naphthalin, Phenol und ätherische Öle. Der Vorteil eines Lösungsmittels soll sein, daß man bei tieferer Temperatur chlorieren kann (siehe Seite 2) und Produkte mit höherem Chlorgehalt erzielt. So war es möglich, ein chloriertes Paraffin mit einem Chlorgehalt von 50% durch Einleiten von Chlor in geschmolzenes Paraffin von 150° zu erhalten, während man nach Auflösung in CCl<sub>4</sub> bei einer Temperatur von nur 50 bis 70° 70% Chlor einführen konnte.

Wie nachfolgend gezeigt wird, (siehe Seite 5) haben diese hochchlorierten Produkte, wenn man einen Baupanlein herstellen will, keinen Vorteil, so daß das Arbeiten mit Lösungsmitteln, abgesehen von höheren Kosten, für uns keinen Sinn hat.

#### e) Reaktionsdauer und Einfluß der Temperatur der Katalysatoren auf die Chlorierung.

Die Reaktion zwischen Chlor und Paraffin verläuft träge. In der amerikanischen Patentschrift 1.953.286 (5) wird angegeben, daß eine Chlorierungszeit von 18 bis 20 Stunden nötig ist, um so chloriertes Paraffin mit 11% Chlor bei 82° herzustellen. In der deutschen Patentschrift 673.521 (6) ist eine Einwirkungszeit von 30 Stunden erforderlich, um ein Paraffin von 56 bis 58° Schmelzpunkt, 40% Chlor einzuführen bei 100°C. Beide oben genannten Patentschriften beziehen sich auf Einwirkung von Chlor in geschmolzenes Paraffin.

Eine breite Untersuchung nach Einfluß von Temperatur auf die Reaktionsdauer ist nicht bekannt. Das amerikanische Patent 2.082.203 und 2.082.204 gibt an, daß zwischen Temperaturen von 55 und 100° mit Steigung der Temperatur die Chlorierungsgeschwindigkeit zunimmt. Bei einer Temperatur von 120° oder höher, soll eine Zersetzung der entstehenden Chlorparaffine auftreten (S.5.7).

Wir geben nachfolgend die Reaktionstemperaturen, die bei den verschiedenen Veröffentlichungen der Patentschriften genannt werden:

Autor	Reaktionstemperatur
-------	---------------------

Tanaka (9)	98
Tanaka (10)	52
Schaarschmidt und Thiele (11)	155-160
Strauss (12)	130
Gardner (13)	73
A.P. 1.953.286 (5)	82
DRP 673.521 (6)	100
Dakin und Dunham (18)	125-140
A.P. 2.082.203 und 2.082.204 (7,8)	55-100

Für die Chlorierung von Paraffin sind die verschiedensten Katalysatoren vorgeschlagen. So werden in der DRP 275.165 (14) als geeignet genannt:

Eisen-Aluminium-Cerium-Vanadiumchlorid-Jod-Jodchlorid; manchmal soll auch Licht eine katalysierende Wirkung haben.

Gemäß der A.P. 2.082.204 und 2.082.203 sollen diese Katalysatoren nicht nötig sein. In keiner der genannten Patentschriften wird an Zahlenbeispielen gezeigt, daß die Katalysatoren nicht nötig sind. Im Gegensatz dazu wird dem neuen deutschen Patent 673.521, worauf wir speziell Bezug nehmen wollen, die Chlorierung von Paraffin bei Anwesenheit von Braunstein und Wasser ausgeführt. Eine Verkürzung der Reaktionszeit soll der Vorteil dieser Arbeitsweise sein, auch sollen bei dieser Werkweise helle Verbindungen erhalten werden. Nachfolgend folgt ein Beispiel der Patentschrift:

400 Teile Paraffin von einem Schmelzpunkt von 56 bis 58° werden mit 180 Teilen Braunsteinpuder und 270 Teilen Wasser 13 bis 14 Stunden bei 98 bis 100° chloriert. Man erhält ein 40% Chlor enthaltendes Öl, während man ohne Zufügung von Wasser und Braunstein unter den gleichen Umständen hierzu ca. 30 Stunden braucht.

## 2. Chlorierung mit anderen Mitteln als gasförmigem Chlor

Über die Chlorierung von Paraffin mit anderen Mitteln als gasförmigem Chlor fanden wir nur eine alte Veröffentlichung von Lippmann und Hawliczek (15). Diese Autoren fügten zu einem Teil Paraffin bei 170°, 2 Teile  $PCl_5$  und erhielten ein Paraffin mit 13% Chlor.

### III. Zusammenstellung gechlorter Paraffine

Bei der Chlorierung von Paraffin scheint hauptsächlich eine Substitution von Wasserstoff durch Chlor stattzufinden. Das Chlor geht hierbei nicht an bestimmter Stelle, sondern es werden eine ganze Anzahl von möglichen Isomeren gebildet. Ausserdem muss der Tatsache Rechnung getragen werden, dass Chlor aus der geformten Chlorverbindung abgespalten werden kann, worauf wiederum Chlor an die so entstandene Doppelbindung treten kann. Infolgedessen erhält man ein kompliziertes Gemisch von verschiedenen Chlorparaffinen, deren Zusammensetzung von dem Ausgangsmaterial und der Art der Chlorierung abhängt.

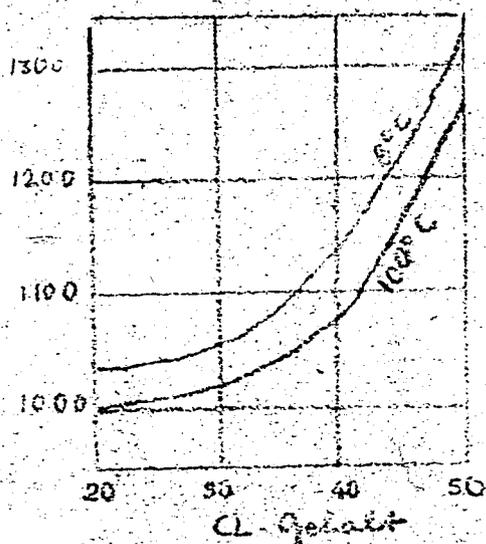
### IV. Eigenschaften von gechlorten Paraffinen

#### 1. Physikalische Eigenschaften

Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen physikalischen Eigenschaften und Chlorgehalt wurden von verschiedenen Autoren ausgeführt. Am ausführlichsten erfolgte dies durch Dr. Gardner (13). Die verschiedensten Muster wurden bei diesen Untersuchungen hergestellt durch Einwirkung von trockenem Chlorgas auf ein Handelsparaffin mit einem Schmelzpunkt von  $55,6^{\circ}\text{C}$  und einem Molekulargewicht von 403 bei einer Temperatur von  $70^{\circ}\text{C}$ . Katalysatoren wurden nicht angewandt. Die Reaktionsprodukte, die 15% oder weniger Chlor enthielten, waren halbfest bei  $37,8^{\circ}$  und wurden nicht weiter untersucht. Die höherchlorierten Produkte wurden auf Dichte, Viskosität, Stockpunkt und Oberflächenspannung untersucht.

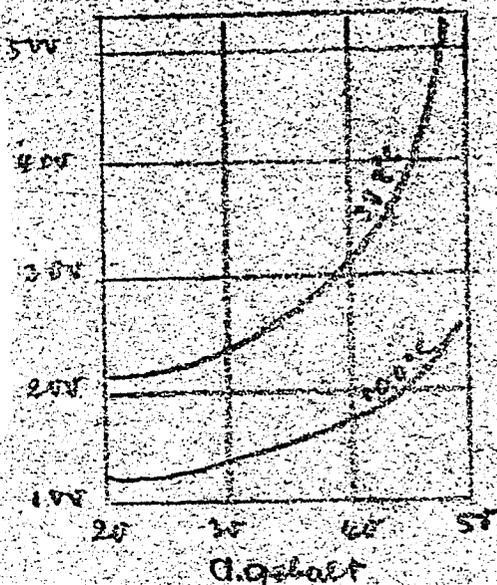
#### a) Dichte

Dem Zusammenhang zwischen Chlorgehalt und Dichte, gemessen bei  $37,8^{\circ}\text{C}$  und  $100^{\circ}\text{C}$  findet man in nachfolgender Graphik ausgedrückt. Es geht daraus hervor, dass die Dichte bei steigendem Chlorgehalt zunimmt.



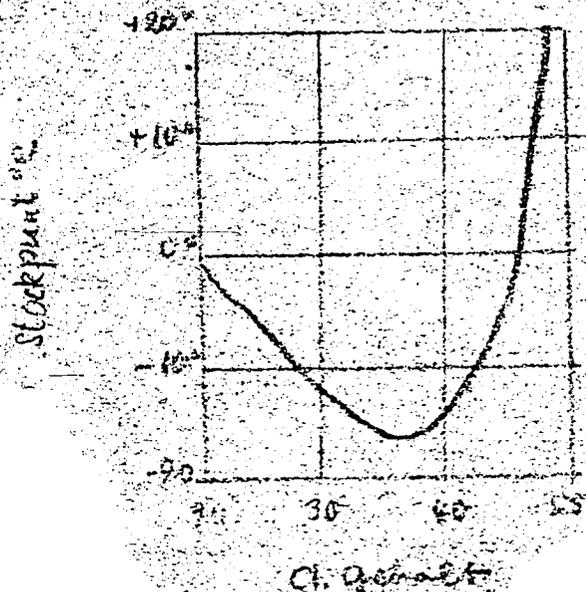
b) Viskosität

Die Viskosität wurde ebenfalls bei 37,8 und 100°C gemessen. Aus der nachfolgenden Graphik, in der auf der Vertikalen der Logarithmus der absoluten Viskosität aufgetragen ist, zeigt <sup>dass</sup> die Viskosität mit steigendem Chlorgehalt zunimmt. Diese Zunahme ist besonders stark, wenn der Chlorgehalt > 40% beträgt.



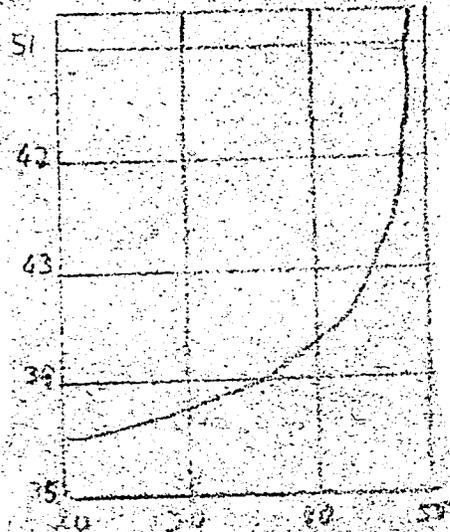
c) Stockpunkt

Dieser Punkt wurde in analoger Weise bestimmt, wie die Stockpunktsbestimmung bei Petroleumprodukten erfolgt. Aus der nachfolgenden Graphik geht hervor, dass der Stockpunkt erst langsam zunimmt mit steigendem Chlorgehalt. Mit höherem Chlorgehalt aber dann schnell steigt. Wir wollen dabei noch darauf hinweisen, dass die gechlorten Produkte einen tieferen Schmelzpunkt haben können als das Ausgangsmaterial, trotzdem im allgemeinen ein halogenalkyl stets höher schmilzt als der ursprüngliche Kohlenwasserstoff. Nach Tanaka (9) muss dies einer organischen Schmelzpunktverlagerung zugeschrieben werden, hervorgerufen durch die grosse Anzahl von Chlorverbindungen in dem Gemisch.



d) Oberflächenspannung

Diese Grösse wurde bei  $37,6^{\circ}\text{C}$  gemessen. Aus nachfolgender Graphik geht hervor, dass auch die Oberflächenspannung mit dem Chlorgehalt zunimmt.



Die Untersuchungsergebnisse anderer Autoren kommen qualitativ den oben von Gardner beschriebenen gleich, trotzdem die absoluten nicht da sind. Dies muss dem verschiedenen Ausgangsmaterial zugeschrieben werden und den verschiedenen Reaktionstemperaturen. Der Einfluss von dem Ausgangsmaterial geht aus einer Publikation von Strahner hervor. Diese Autoren chlorierten ein Paraffin mit einem Schmelzpunkt von  $40-42^{\circ}$  und ein solches von  $52-53^{\circ}\text{C}$ , durch Einleiten von trockenem Chlorgas bei  $130^{\circ}\text{C}$ . Von beiden Sorten wurde eine Anzahl von Produkten bei  $130^{\circ}$  hergestellt und Viskosität, Flammpunkt und Brechungsindex bestimmt. Diese Werte sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Chlorgehalt des unter- suchten Pro- duktes. %	Ausgangsmaterial mit einem Schmelzpunkt von							
	$40-42^{\circ}\text{C}$				$52-53^{\circ}\text{C}$			
	Spez. Gew.	Visk. d. 50°	Dicht.	Brech. Ind.	Spez. Gew.	Visk. d. 50°	Dicht.	Brech. Ind.
11	0,8177	-	203	1,4553	0,8599	-	215	1,4659
22	0,8666	$2,4^{\circ}\text{E}$	210	1,4685	0,9583	$6,6^{\circ}\text{E}$	240	1,4766
33	1,0693	6,1	235	1,4772	1,0721	16,2	x)	1,4772
44	1,1998	18,0	x)	1,4783	1,2044	26,1	x)	1,4783

x) Bei Erhitzung über  $250^{\circ}$  tritt HCl-Spaltung auf.

Insbesondere das Spez. Gewicht und die Dichte zeigen den Einfluss des Ausgangsmaterials.

Untersuchungen über physikalische Eigenschaften von Produkten, mit gleichem Chlorgehalt, hergestellt aus demselben Ausgangsmaterial aber bei verschiedenen Reaktionstemperaturen, sind uns nicht bekannt.

## 2) Stabilisation

Auch über Stabilität von chloriertem Paraffin existieren die verschiedensten Aussagen. Gemäss der A.P. 2.082.203 und 204 (7,8) soll Zersetzung oder Entspaltung von Chlor auftreten bei Temperaturen  $> 120^{\circ}\text{C}$ . Diese Zahlen beziehen sich auf ein Produkt, hergestellt aus einem nicht näher bezeichneten Paraffin und mit gasförmigem Chlor zwischen 55 und 99 C. Nach Strauss (12) soll die Ausspaltungstemperatur von Paraffin mit einem Schmelzpunkt von  $40$  bis  $42^{\circ}\text{C}$  und  $50-53^{\circ}\text{C}$ , chloriert bei  $130^{\circ}\text{C}$  bei  $250^{\circ}\text{C}$  liegen. Nach der neuen deutschen Patentschrift 674.442 (16) soll die Aufspaltung von chloriertem Paraffin selbst bei Zimmertemperatur langsam stattfinden. Nach dieser Patentschrift soll man die Paraffine stabilisieren können, indem man sie bei Gegenwart von basischen Stoffen mit Wasserdampf behandelt. Hierbei soll nur wenig Chlor aus dem ~~Wasser~~ Molekül abgespalten werden. Löst man in dem so behandelten Produkt eine kleine Menge Schwefel und Selen auf (0,05%) dann soll die Stabilität nochmals ansehnlich vergrössert werden. Die Auflösung von Schwefel ohne vorangegangene alkalische Vorbehandlung soll keinen Effekt bringen. Folgendes Beispiel wird in der deutschen Patentschrift 674.442 gegeben: Zu einem Chlorparaffin mit 45% Chlor, hergestellt aus Paraffin mit einem Schmelzpunkt von  $50$  bis  $52^{\circ}\text{C}$  werden 10% gepulvertes NaOH zugefügt, worauf durch die Masse 5 bis 6 Stunden Dampf von  $110^{\circ}\text{C}$  geblasen wird. Das Öl wird abgeschieden, getrocknet, dann 0,05% Schwefel darin aufgelöst. Das so erhaltene Produkt kann verschiedene Tage auf  $100^{\circ}\text{C}$  erhitzt werden, ohne dass Chlor abgespalten wird.

## 5) Anwendung

Hierüber spricht die deutsche Patentschrift 400.225, inder ein Paraffin mit 40% Chlor als Raupenleim empfohlen wird. Über die Art des Ausgangsmaterials und die Arbeitsweise bei der Chlorierung werden keine Angaben gemacht.

Für Verwendung ~~von~~ als Raupenleim werden auch noch verschiedene Anwendungsmöglichkeiten von gechlortem Paraffin genannt. Die festen, hochchlorierten Verbindungen sollen als Kunstharz dienen können. (Bereits 1858 durch Bolley vorgeschlagen) als brandfreies Isolationsmaterial, zum Konservieren von Früchten, usw.

Die flüssigen Produkte werden empfohlen als Weichmacher in der Lack- und Firnisindustrie und als Lösungsmittel. Ferner soll durch Zufügung von diesen Produkten Rizinusöl auflösbar in Mineralöl gemacht werden können. Sehr viel wird auch genannt eine thermische und katalytische Entchlorung, evtl. mit nachfolgender Polymerisation der gebildeten Olefine. Dadurch soll man Schmieröle erhalten, die bei tiefer Temperatur gut geeignet sind.

Das bekannte "Parafflow", der Stockpunktserniedriger, wird hergestellt aus gechlortem Paraffin und nachfolgender Kondensation mit Naphthalin.

#### 6) Zusammenfassung

Anhand der oben beschriebenen Tatsachen kann folgender Rückschluss gezogen werden:

1. Als Chlorierungsmittel kommt gasförmiges Chlor in erster Linie in Betracht.
- 2) Da es uns nicht darum zu tun ist, hochchlorierte, feste Produkte zu erhalten, ist die Anwendung von Lösungsmittel wahrscheinlich nicht erforderlich (siehe Seite 2). Ein Lösungsmittel soll insbesondere von Vorteil sein, um eine Einleitung von Chlor in das geschmolzene Paraffin zu ermöglichen, wenn die Viskosität des Reaktionsproduktes behoben worden ist. U.E. ist es nicht möglich, aus der vorhandenen Literatur abzuleiten, wie Temperatur und evtl. Katalysatoren wirken. Am klarsten liegen die Verhältnisse, wenn bei Anwesenheit von Braunstein und Wasser gearbeitet wird.
- 3) Das Ausgangsmaterial und wahrscheinlich auch die Arbeitsweise, ebenso die Reaktionstemperatur, haben einen Einfluss auf die Eigenschaften des Endproduktes. Es dürfte deshalb vorteilhaft sein, dasselbe Ausgangsmaterial zu gebrauchen und die Reaktionsbedingungen so konstant wie möglich zu halten, um ein Produkte mit konstanten Eigenschaften zu erzielen.