

START

**CODE DESIGNATIONS
AND ROLL NUMBER**

REEL NO.

C-79

F

J

L

**M
O
O**

U

GENERAL SUBJECT

PATENTANMELDUNGEN DES HAUPTLABORATORIUM
DIE AN HERRN DIREKTOR DR. REPPE ABGESANDT WERDEN.

REPPE FILES - PATENT APPLICATION
MAIN LABORATORY, LUDWIGSHAFEN.

Reel No. 6 - 5

(Attention of LF also)

Source of Documents:	Dr. Reppe Files				
Folder Nos:	11700	11730	11800	11861	11951
	11701	11740	11812	11874	11958
	11702	11750	11813	11893	11970
	11717	11762	11814	11901	11980
	11718	11763	11817	11909	11980
	11721	11760	11822	11915	11990
	11720	11769	11842	11940	
	11727	11787	11844	11940	
	11734	11795	11847	11940	

Filmed by: JIG.

Date:

<u>REG. NO.</u>		<u>INDEX</u>	<u>FRAME NO.</u>
C-79	11700 July 1939 - July 1944.	Verfahren zur Herstellung von Piperidonen und Piperidinen. Preparation of piperidones and piperidines.	3410 - 344
	11701 March 1939 - Aug. 1938	Klebeittel. Adhesive.	3442 - 345
	11704 June 1939 - May 1947	Verfahren zum Spinnfaarben von Celluloseestern und -aethern. Process for spin-dyeing of cellulose esters and ether.	3460 - 350.
	11717 July 1939 - June 1943	Verfahren zur Herstellung von aromatischen Vinylverbindungen. Preparation of aromatic vinyl compounds.	3502 - 3528
	11718 July 1939 - Aug. 1940	Verfahren zur Herstellung von Isobutylen. Preparation of isobutylene.	3524 - 3533
	11721 July 1939 - Nov. 1942	Verfahren zur Herstellung von 1,4-Dichlorbutan und 4,4'- Dichloräthyläther. Preparation of 1,4-dichloro- butane and 4,4'- dichloroethyl ether.	3534 - 3608
	11726 June 1939 - Feb. 1940	Verfahren zum Beschriften und Bezeichnen von Folien. Process for marking tracing cloth.	3604 - 3610
	11727 Aug. 1939 - May 1940	Herstellung von Netzmitteln. Preparation of wetting agents.	3611 - 3628
	11734 July 1939 - Nov. 1943	Verfahren zum Lösen von Cellulose. Process for dissolving cellulose.	3626 - 3669

- 1 -

<u>REG. NO.</u>		<u>INDEX</u>	<u>FRAME NO.</u>
C-79	11739 Aug. 1939 - Dec. 1942	Verfahren zur Herstellung von Antiseptika und Antiparasiten- mitteln.	

REF. NO.INDEXFRAME NO.

C-79

11739

Aug. 1939 - Dec. 1942 Verfahren zur Herstellung von
Amino-alkyl- und Aminoaryl-
pyrrolidone.
Preparation of amino-
alkyl and aminoaryl-
pyrrolidone.

3676 - 3701

11748

Aug. 1939 - Nov. 1942 Bindemittel fuer Anstrich-
mittel, Spachtelmassen und
Kitt.
Binding agents for
coatings, cements and
putties.

3705 - 3731

11758

July 1939 - Aug. 1943 Verfahren zur Herstellung von
Verbindungen der Aethylenreihe.
Preparation of compounds
of the ethylene series.

3731 - 3771

11762

Sept. 1939 - April 1940 Verfahren zur Herstellung von
sauren Schwefelsaureestern
hoehermolekularer, Hydroxyl-
gruppen enthaltender Verbindun-
gen.
Preparation of acid sulfonic-
acid esters of high-molecular-
compounds containing hydroxyl
groups.

3773 - 3794

11763

Sept. 1939 - Jan. 1940 Verfahren zur Herstellung von
sauren Schwefelsaureestern
hoehermolekularer, Hydroxyl-
gruppen enthaltender
Verbindungen.
Preparation of acid sulfonic-
acid esters of high-molecular-
compounds containing hydroxyl
groups.

3795 - 3817

11765

Aug. 1939 - Feb. 1941 Verfahren zur Herstellung von
Kondensationsprodukten.
Preparation of condensation
products.

3813 - 3855

11769

Aug. 1939 - Oct. 1939 Verfahren zur Herstellung von
Superpolyamiden.
Preparation of superpoly-
amides.

3856 - 3870

- 2 -

REF. NO.INDEXFRAME NOS.

C-79

11787

Sept. 1939 - May 1941 Verfahren zur Herstellung von K.

<u>REEL NO.</u>	<u>INDEX</u>	<u>FRAME NO.</u>	
C.79	11787 Sept.1939 - May 1941	Verfahren zur Herstellung von N-Vinylimidazolen. Preparation of N-vinylimidazoles.	3871 - 3888
	11795 Aug.1939 - May 1940	Herstellung von Dinitrilen. Preparation of dinitriles.	3889 - 3897
	11803 Aug.1939 - Jan.1942	Verfahren zur Herstellung von Aldehyden. Preparation of aldehydes.	3898 - 3933
	11812 Aug.1939 - June 1940	Verfahren zur Herstellung von Aminotrisazofarbstoffen. Preparation of aminotrisazo dyestuffs.	3934 - 3960
	11813 Sept. 1939 - March 1943	Verfahren zur Herstellung von Estern der Acrylsaure und ihrer Substitutionsprodukten. Preparation of esters of acrylic acid and its substitution products.	3961 - 4032
	11814 Sept.1939 - Jan.1942	Verfahren zur Herstellung von ungesaettigten Carbonsauren und ihren Estern. Preparation of unsaturated carboxylic acids and their esters.	4033 - 4087
	11817 Sept.1939 - July 1943	Verfahren zur Herstellung von Farbstoffsalzen. Preparation of dye salts.	4088 - 4125
	11822 Aug.1938 - Aug.1943	Verfahren zur Herstellung von Verbindungen des Borfluorids. Preparation of compounds of borofluoride.	4126 - 4153
	11842 Oct.1939 - Feb.1942	Verfahren zur Herstellung von Stickstoffhaltigen Erzeugnissen. Preparation of nitrogen-containing products.	4154 - 4184

<u>REEL NO.</u>	<u>INDEX</u>	<u>FRAME NO.</u>	
C-79	11844 Oct. 1939 - Nov. 1943	Herstellung von organischen Schwefelverbindungen. Preparation of organic sulfur compounds.	4185 - 422
	11847 Oct. 1939 - Feb. 1943	Herstellung von Polyäthern. Preparation of polyether.	4222 - 4233
	11861 Nov. 1939 - May 1944	Verfahren zur Herstellung von Monoazofarbstoffen. Preparation of monoazo dyes.	4234 - 4281
	11874 Oct. 1939 - June 1944	Verfahren zur Herstellung von Nickelcarbonyl. Preparation of nickel carbonyl.	4282 - 4319
	11893 Nov. 1939 - Nov. 1943	Herstellung von organischen Schwefelsäureabkömmlingen. Preparation of organic sulfuric acid derivatives.	4320 - 4392
	11904 Sept. 1939 - Nov. 1943	Herstellung von organischen Schwefelsäureabkömmlingen. Preparation of organic sulfuric acid derivatives.	4393 - 4487
	11909 Nov. 1939 - Jan. 1943	Verfahren zur Herstellung von Bernsteinsäure. Preparation of succinic acid.	4488 - 4527
	11915 Nov. 1939 - March 1942	Verfahren zur Herstellung von N-Substitutionsprodukten des 2-Aminobutadien-1,3. Preparation of N-substitution products of 2-amino-butadiene-1,3.	4528 - 4553
	11916 Dec. 1939 - May 1942	Verfahren zur Herstellung stickstoffhaltiger Abkömmlinge der Acrylsäure und ihrer Substitutionsprodukte. Preparation of nitrogen-containing derivatives of acrylic acid and substitution products.	4554 - 4696

- 4 -

<u>REEL NO.</u>	<u>INDEX</u>	<u>FRAME NOS.</u>
C-79	11944 Nov. 1939 - Aug. 1943	Verfahren zur Verbesserung der Hitze-

<u>REEL NO.</u>	<u>INDEX</u>	<u>FRAME NOS.</u>	
C-79	11944 Nov. 1939 - Aug. 1943	Verfahren zur Verbesserung der Hitzebeständigkeit von hochpolymeren halogenhaltigen Stoffen. Process for improving heat stability of high-polymeric halogen-containing substances.	4596 - 4667
	11945 Dec. 1939 - Dec. 1943	Verfahren zur Verbesserung der Hitzebeständigkeit von hochpolymeren halogenhaltigen Stoffen. Process for improving heat stability of high-polymeric halogen-containing substances.	4668 - 4686
	11951 Dec. 1939 - Nov. 1944	Verfahren zur Herstellung von Kobalt- oder Eisenkarbonyl. Preparation of cobalt or iron carbonyl.	4687 - 4725
	11958 Dec. 1939 - Jan. 1943	Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure und ihren Substitutionsprodukten oder deren Estern. Preparation of acrylic acid and its substitution products or their esters.	4726 - 4758
	11976 Jan. 1940 - June 1942	Verfahren zur Herstellung substituierter Acrylsäuren und ihrer Ester. Preparation of substituted acrylic acids and their esters.	4759 - 4792
	11985 Oct. 1939 - Nov. 1943	Verfahren zur Herstellung primärer Amine. Preparation of primary amines.	4793 - 4806
	11989 Feb. 1940 - April 1944	Herstellung von Abkömmlingen des 1,4-Diaminoanthrachinons. Preparation of derivatives of 1,4-diaminoanthraquinone.	4809 - 4830
	11992 Dec. 1939 - Aug. 1944	Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Thio Säuren und ihren Estern. Preparation of unsaturated thio acids and their esters.	4831 - 4895

TITLE PAGE

11700
July 1939 - July 1944 Verfahren zur Herstellung
von Piperidonen und Piperidinen.
Preparation of piperidones
and piperidines.

Frame Nos. 3410 - 3441

3410

01.113.398 Fr/Sp. 26.5.44

Patentabt. Et/W 18. Juli 1944.

Holländische Patentanmeldung No. 113 398 - O.2.11700/13089
Amtsbescheid vom 25. April 1944.

Die im Beispiel 11 angegebene Ausbeute von 45 Teilen Caprolactam bezieht sich auf 100 Teile Umsetzungsgemisch. Wir bitten, den letzten Satz des Beispiels 11 wie folgt abzuändern: "Das Umsetzungsgemisch besteht zu 45% aus Caprolactam; der Rest besteht im wesentlichen aus einem bei 1 mm Druck zwischen 200 und 240° siedenden Öl."

Unterlagen für Beantragung der Priorität haben wir Ihnen am 20. Oktober 1943 mitgeteilt. Wir bitten Sie um Auskunft, ob Sie den Antrag inzwischen gestellt haben oder welche Gründe dem entgegenstehen.

Hochachtungsvoll

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. Holdermann ppa. Kleber

He. Dr. Kroper

Nederlandsch Octrooi-Bureau,

H a a g .

Hauptlaboratorium

14. 7. 44

15. Juli 1944

3411

I. G. Ludwigshafen

Patentabteilung

Hauptlaboratorium

Dr. G. W. W.

Wasser ...

341.

I. G. Ludwigshare
Patentabteilung

An

Hauptlaboratorium

Dr. G. Zimm

*Wasser-...
...*

Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unsere Zeichen

St.

1.4.1943

Betreff O.2.11700

Für obige Anmeldung liegt bereits seit längerer Zeit der Bekanntmachungsbeschluss vor. Die Bekanntmachung wurde auf unsere wiederholten Anträge mehrmals ausgesetzt, und zwar letztmals bis zum 13.4.1943.

Das Reichspatentamt pflegt neuerdings Anträge auf weitere Aussetzung abzulehnen, wenn kein ausdrücklicher Geheimhaltungsbescheid des OKW bzw. keine Bescheinigung der zuständigen Wirtschaftsgruppe darüber vorliegt, dass durch das Bekanntwerden der Anmeldung wesentliche wirtschaftliche Interessen gefährdet werden. Eine Begründung weiterer Aussetzung durch beabsichtigte Auslandsanmeldungen nach dem Kriege wird vom RPA im Hinblick auf die Dauer des Krieges neuerdings stets abgelehnt.

Wir bitten Sie daher, zu prüfen, ob die Anmeldung unter diesen Umständen bekanntgemacht werden soll bzw. wie eine weitere Aussetzung zu begründen wäre. Falls Sie die Geheimhaltung nicht mehr für erforderlich halten, wäre auch die Frage der Einreichung im (kontinentaleuropäischen) Ausland zu prüfen. Wir bitten Sie, uns gegebenenfalls die in Betracht kommenden Länder anzugeben.

Ihre Äusserung erbitten wir bis spätestens 10. April d.J.

Eisler

K. 7

2. April 1943
P. 1246

3412

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung.

Dr. Krü/B. 25. Okt. 1941

J. 65 360 IV c/12 p - O.Z. 11 700.
Amtsbescheid des Reichspatentamts vom 27. 9. 1941.

Zum Bekanntmachungsbeschluss vom 27. 9. 1941 teilen wir Ihnen mit, dass wir eine Zusatzanmeldung zur Herstellung von Caprolaktam und Hexamethylenimin und Hexamethylen-diamin einreichen werden.

gez. Krüper

" R (oppe)

Durchschlag

Reichspatentamt

3413
27. September 1941

Umsatz-Akt. J/65 360 IV c/12 p

Firma

Patentamt
1941.50000

Sonne

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

3414

Frist: 26. Juni 1941

Ø Hauptlaboratorium

16. Juni 1941

O.S. 11700
An das
Reichspatentamt,
Berlin.

Heinrich Wöner

Patentabt. Fr/Va. den 16. Juni 1941.

I. 53 360 IVc/12 p.

"Verfahren zur Herstellung von Piperidonen und Piperidinen".

Auf den Amtsbescheid vom 17. Mai 1941.

Mit der von der Prüfungsstelle vorgeschlagenen Fassung der auszulegenden Unterlagen erklären wir uns einverstanden. In der Anlage übersenden wir eine entsprechend geänderte Neu- beschreibung in doppelter Ausfertigung. Das uns zugegangene geänderte Stück haben wir zu unseren Akten genommen, da es dort entbehrlich ist. Im zweiten Absatz auf Seite 2 haben wir die Ausführungen über die Hydrierung der Cyancarbonsäureester etwas abgeändert und auf Seite 2 oben bei der Schilderung des Standes der Technik statt des unbestimmten Ausdrucks "anderer Verbindungen" die bestimmte Angabe "Cyancarbonsäuren" eingefügt. Die Erfindernennung ist beigefügt.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. ppa. Schönberg ppa. Klüber

- Anliegen:
1 Neubeschreibung (doppelt)
1 Erfindererklärung.

Durchschlag

16. Juni 1941

400-120-200-4110
FRIST

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

3416

O.S. 11700

3416

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

O.S. 11700

I. 63 360 IVa/12 P.31. Juli 1939.
16. Juni 1941. Fz/Va.Verfahren zur Herstellung von Piperidonen und Piperidinen.

Es wurde gefunden, dass man in sehr einfacher Weise Piperidone und Piperidine herstellen kann, wenn man γ -Cyanalkylcarbonsäuren, ihre Amide oder ihre Ester mit Wasserstoff in Gegenwart von Hydrierungskatalysatoren erhitzt.

Als Ausgangsstoffe kommen in erster Linie die γ -Cyanbuttersäure, ihre Amide und ihre Alkylester in Betracht. Man kann auch von Mischungen der freien Säure mit Alkoholen oder Ammoniak ausgehen. Ferner eignen sich die Homologen dieser Verbindungen, z.B. γ -Cyanvaleriansäure und deren Amide oder Ester, zur Herstellung substituierter Piperidone und Piperidine.

Als Hydrierungskatalysatoren seien in erster Linie erwähnt die Metalle der 8. Gruppe des periodischen Systems und metallisches Kupfer, ferner auch oxydische und sulfidische Hydrierungskatalysatoren, wie sie z.B. bei der katalytischen Herstellung von Cyclohexylamin aus Anilin, von aliphatischen Alkoholen aus Fettsäuren oder bei der Herstellung von Aminen aus Carbonsäuren, Ammoniak und Wasserstoff oder aus Carbonsäurenitrilen und Wasserstoff benutzt werden.

Die Arbeitsbedingungen werden bei dem neuen Verfahren zweckmäßig so gewählt, dass der Wasserstoff auf die

 γ -Cyanalkylcarbonsäure**Durchschlag**

3416

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung 11700

γ -Cyanalkylcarbonsäure, ihre Amide oder ihre Ester in flüssiger Phase einwirkt. Man arbeitet im allgemeinen bei Temperaturen

3416

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung 11700

Cyanalkylcarbonäure, ihre Amide oder ihre Ester in flüssiger Phase einwirkt. Man arbeitet im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 70 und 300° und entsprechend hohen Wasserstoffdrücken, z.B. solchen von 50, 100, 200 oder noch mehr Atmosphären. Man kann in Anwesenheit inerte Lösungsmittel hydrieren und auch das Verfahren kontinuierlich gestalten, indem man den Ausgangsstoff, der auch gelöst sein kann, mit dem im Kreislauf geführten Wasserstoff einmal oder mehrmals durch einen Raum pumpt, worin der geförte oder auf Trägern aufgebrauchte Katalysator fest angeordnet ist.

Das Verfahren lässt sich bei Verwendung der Cyanalkylcarbonäureester auch in der Gasphase bei erhöhtem Druck ausführen, wobei auch noch andere Gase, z.B. Stickstoff, anwesend sein können.

Als erstes Erzeugnis der Umsetzung entstehen Piperidone. Es hängt von der Art des verwendeten Hydrierungskatalysators und von den übrigen Umsetzungsbedingungen ab, ob und in welchem Ausmaß das entstandene Piperidon sofort zu Piperidin weiterhydriert wird. Sowohl Piperidone als auch Piperidine sind technisch wertvoll und waren bisher nur schwierig oder aus technischen nur in beschränkten Mengen verfügbaren Verbindungen zugänglich.

Es ist bereits bekannt, Piperidin durch katalytische Hydrierung von Glutaräuredinitril herzustellen. Nach diesem Verfahren sind jedoch Piperidone nicht zugänglich, wie man sie nach der Erfindung als primäre Erzeugnisse erhält. Es war auch aus der bekannten Hydrierbarkeit des Glutaräuredinitrils nicht herzusitzen, dass man bei der katalytischen Hydrierung von

Cyanalkylcarbonäuren

Durchschlag

3417

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung 11700

Cyanalkylcarbonäuren
Erzeugnisse auf dem Weg über die Piperidone zu Piperidinen gelangen kann. Der Technik wird so durch die Erfindung auch ein neuer Weg für die Herstellung von Piperidinen, ausgehend von

3417

L.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
 Patentschreibung 11700

Cyanbuttersäure
 auf dem Weg über die Piperidone zu Piperidinen
 gelangen kann. Der Technik wird so durch die Erfindung auch ein
 neuer Weg für die Herstellung von Piperidinen, ausgehend von
 anderen, leicht zugänglichen Ausgangsstoffen, zur Verfügung ge-
 stellt.

Die in den nachstehenden Beispielen angegebenen Teile
 sind Gewichtsteile.

Beispiel 1.

In einer Mischung von 35 Teilen γ -Cyanbuttersäuremethyl-
 ester mit 12 Teilen eines durch Zersetzen einer Kobalt-Aluminium-
 legierung hergestellten Kobalts, die sich in einem Druckgefäß
 befindet, presst man solange bei 90° Wasserstoff unter 200 Atmo-
 sphären Druck, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wird. Das
 Umsetzungsgemisch wird nach dem Abfiltrieren vom Katalysator
 destilliert, wobei man 21 Teile Piperidin (entsprechend 75 % der
 berechneten Menge) erhält.

Wenn man unter sonst gleichen Bedingungen eine Mischung
 von 75 Teilen γ -Cyanbuttersäuremethylester und 50 Teilen
 Ammoniak mit Wasserstoff behandelt, so erhält man 46 Teile
 Piperidin (Ausbeute 80 %).

Beispiel 2.

In einer Mischung von 35 Teilen γ -Cyanbuttersäuremethyl-
 ester und 12 Teilen eines durch Zersetzen einer Nickel-Aluminium-
 legierung hergestellten Nickels, die sich in einem Druckgefäß
 befindet, presst man bei 120° solange Wasserstoff unter einem
 Druck von 200 Atmosphären, bis nichts mehr aufgenommen wird.
 Durch Destillieren des Umsetzungsgemisches erhält man 21,5 Teile
 Piperidin (75 fige Ausbeute). Die Umsetzung verläuft mit

den

Durchschlag

3418

L.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
 Patentschreibung 11700

den gleichen Ergebnis, wenn man bei 200° hydriert.

Beispiel 3.

In einer Mischung aus 46 Teilen γ -Cyanbuttersäure mit

den gleichen Ergebnis, wenn man bei 200° hydriert.

Beispiel 3.

In einer Mischung aus 45 Teilen γ -Cyanbuttersäure mit 10 Teilen des im Beispiel 2 beschriebenen Katalysators presst man bei 200° und unter 200 Atmosphären Druck solange Wasserstoff, bis nichts mehr aufgenommen wird. Durch Destillation des Umsetzungsgemisches erhält man in etwa 50 %iger Ausbeute Piperidin.

Beispiel 4.

55 Teile γ -Cyanbuttersäuremethylester behandelt man bei 250° und 200 Atmosphären Druck in Anwesenheit von 20 Teilen Kupferchromit mit Wasserstoff, bis nichts mehr aufgenommen wird. Bei der Destillation des Umsetzungsgemisches erhält man etwa gleiche Teile Piperidin und Piperidin.

Beispiel 5.

Eine Mischung von 45 Teilen γ -Cyanbuttersäure, 50 Teilen Ethanol und 20 Teilen einer 50 %igen Paste des im Beispiel 2 beschriebenen Katalysators behandelt man in einem Druckgefäß bei 200° mit Wasserstoff von 200 Atmosphären Druck, bis nichts mehr aufgenommen wird. Bei der Destillation des in Umsetzungsgemisches erhält man Piperidin/etwa 60 %iger Ausbeute.

Beispiel 6.

Eine Lösung von 36 Teilen Cyanbuttersäureamid in 60 Teilen Alkohol wird mit 50 Teilen eines auf Bismutstein aufgetragenen Katalysators, der 12 % Kobalt, 5,25 % Mangan und 1,25 % Silber enthält, in ein Druckgefäß eingefüllt. Man presst 150 Atmosphären Wasserstoff auf und erhitzt 6 Stunden auf 120°. Man erhält reines Piperidin (etwa 60 %) von Schmelzpunkt 40°.

Beispiel 7.

Durchschlag

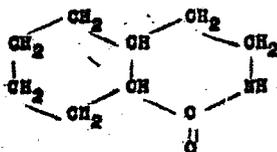
Beispiel 7.

Man behandelt den Ethylester des Hexahydrocyclohexyl-

Patentabteilung

Beispiel 7.

Man behandelt den Äthylester des Hexahydrophthal-
säurehalbnitrils in Anwesenheit von 10 % seines Gewichts an
dem in Beispiel 1 beschriebenen Kobaltkatalysator und etwa 5 %
Ammoniak in einem Druckgefäß bei 250 - 270° mit Wasserstoff
unter 200 Atmosphären Druck. Das vom Katalysator abfiltrierte
und von leicht siedenden Anteilen befreite Umsetzungserzeugnis
siedet bei 0,30 mm Druck unter starker Sublimation bei 165°
ohne Verlauf und Rückstand. Es ist reines Oktahydroisocarbostyryl
von der Formel

Beispiel 8.

60 Teile Hexahydrophthalensäurehalbnitril erhitzt
man in einem eisernen Druckgefäß mit 50 Teilen Äthanol, 10 Teil-
len des in Beispiel 1 beschriebenen Kobaltkatalysators und
10 Teilen Ammoniak auf 120° und presst 6 Stunden lang Wasser-
stoff unter 200 Atmosphären Druck auf. Das Umsetzungsgemisch
wird vom Katalysator abfiltriert und eingewogen. Man erhält so
in fast theoretischer Ausbeute Oktahydroisocarbostyryl in
kristalliner Form.

Beispiel 9.

25 Teile des Äthylesters des Halbnitrils der Hexa-
hydrophthalensäure erhitzt man in einem Druckgefäß aus Eisen
in Anwesenheit von 5 Teilen des in Beispiel 4 beschriebenen
Katalysators 10 Stunden auf 250° unter einem Wasserstoffdruck

von

Durchschlag

Patentabteilung

von 200 Atmosphären. Man erhält so in 80 %iger Ausbeute Deka-

hydroisocarbostyryl.

3420

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. M. 1908.
Patentabteilung

von 200 Atmosphären. Man erhält so in 80 figer Ausbeute Dekahydroisochinolin.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Piperidonen und Piperidinen, dadurch gekennzeichnet, dass man γ -Oxansäurecarbonat, ihre Amide oder ihre Ester in Gegenwart von Hydrierungskatalysatoren mit Wasserstoff erhitzt.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. ppa. Schönberg ppa. Kieber

Doppelte.

Durchschlag

100-100-119
1908

F

Reichspatentamt

Berlin, 229 61, ten
Ostliche Straße 97, 103
Telefon 17 44 71

17. Mai 1941

3420

J. 65-560 IVa/12

1941

Reichspatentamt

Berlin, 218 61, den 17. Mai 1941
Geldbetrag 20 Reichsmark
Zustellort Nr. 17 44 91

3421

Patent Nr. 65-360 IV/ 12

Wird durch diesen Pat. in dem Klassen-
und Zeitsgebiet nicht zulässig.

Handelsbezeichnung

In I.G. Farbenindustrie

Aktiengesellschaft

in Ludwigshafen a/Rh

Erfindungsbereich Nr. 1
Erfindungsbereich Nr. 2
Erfindungsbereich Nr. 3

B. G. 41

Dr. J. Klopfer

Geldanz. O. Z. 11700

Auf die Eingabe vom 10. Februar 1941

Auf Grund der weiteren Prüfung kann die Bekanntmachung der Anmeldung nach § 30 des Patentgesetzes in Aussicht gestellt werden.

Für die ausliegenden Unterlagen wird die aus den Anlagen ersichtliche Fassung vorgeschlagen. Mit den Änderungen sollte sich die Anmelderin

innerhalb einer Monatsfrist einverstanden erklären und entweder die Anlagen unverändert zurückgeben oder zwei Heftschriften der hier alsdann entbehrlichen Anlagen einreichen. Falls Heftschriften nicht eingereicht werden, wird zur öffentlichen Auslegung das die Änderungen als solche enthaltende Stück benützt werden, wodurch auch die gebührten Stellen für jedermann erkennbar werden. Nach dem Einverständnis nicht ausgesprochen werden, so ist der Widerspruch einlegend zu begründen.

Im Fall des Einverständnisses hat die Anmelderin die nach § 26 Absatz 6 des Patentgesetzes erforderlichen Erklärungen binnen solcher Frist abzugeben. Hierfür gelten die anliegenden Bestimmungen.

Patentamtliche Kosten entstehen dadurch nicht. Erfolgt die Abgabe der Erklärungen nicht oder unvollständig, so kann die Anmeldung nicht bekannt gemacht werden und ist mit ihrer Zurückweisung zu rechnen. Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Prüfungsstelle für Klasse 12

Dr. Donle

25. Juni 1941

Beschreibung

Beispiel
Nachricht

0000

3422

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. R. H.

Beschreibung
Beispiel
Nachtrag
Dr. Donle
25. Juni 1941

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

3422
10. Feb. 1941

Frist: 10. März 1941

Ø Hauptlaboratorium

O. 2. 11700
An das
Reichspatentamt,
Berlin.

Ha. ge. 3. 10. 1941

10. Feb. 1941

Patentabt. Pr/Va. den 10. Februar 1941.

I. 65 360 IVc/12 v.

"Verfahren zur Herstellung von Piperidonen und Piperidinen".

Auf den Amtsbescheid vom 5. Juli 1940.

In der Anlage übersenden wir drei weitere Beispiele, die der Forderung der Prüfungsstelle entsprechend die Umsetzung eines weiteren γ -Cyancarbonsäureesters und einer weiteren γ -Cyancarbonsäure erläutern. Die Anlage enthält ferner einen für die Beschreibung bestimmten Nachtrag, der den Anmeldegegenstand gegenüber dem Stand der Technik als Erfindung klarstellt.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. ppa. Braun ppa. Kleber

Anlage:
1. Nachtrag (doppelt).

10. Feb. 1941

Durchschlag

FORM 1283-2084-1110
Patent

3423

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

O. 2. 11700

3423

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

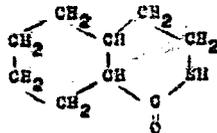
O. I. 11700

1. 87 160 IVg/12 P.10. Februar 1941.
Fr/Va.B e s c h r e i b u n g

Wir bitten, die folgenden Beispiele aufzunehmen:

Beispiel 6:

Man behandelt den Äthylester des Hexahydroomphthalesdurehelbitrils in Anwesenheit von 10 % seines Gewichts an dem in Beispiel 1 beschriebenen Kobaltkatalysator und etwa 5 % Ammoniak in einem Druckgefäß bei 250-270° mit Wasserstoff unter 200 Atmosphären Druck. Das vom Katalysator abfiltrierte und von leicht siedenden Anteilen befreite Umsetzungserzeugnis siedet unter 0,30 mm Druck unter starker Sublimation bei 165° ohne Vorlauf und Rückstand. Es ist reines Oktahydroisocarbostyryl von der Formel

Beispiel 7:

60 Teile Hexahydroomphthalesdurehelbitril erhitzt man in einem eisernen Druckgefäß mit 60 Teilen Äthanol, 10 Teilen des im Beispiel 1 beschriebenen Kobaltkatalysators und 10 Teilen Ammoniak auf 120° und presst 8 Stunden lang Wasserstoff unter 200 Atmosphären Druck auf. Das Umsetzungsgemisch wird vom

Katalysator**Durchschlag**11700-11700-11700
11700

3424

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

Katalysator abfiltriert und eingengt. Man erhält so in fast theoretischer Ausbeute Oktahydroisocarbostyryl in kristalliner Form.

3424

L.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

Katalysator abfiltriert und eingeeignet. Man erhält so in fast theoretischer Ausbeute Oktahydroisocarbostyryl in kristalliner Form.

Beispiel 8:

28 Teile des Äthylesters des Halbnitrils der Hexahydrohomophthalsäure erhitzt man in einem Druckgefäß aus Eisen in Anwesenheit von 5 Teilen des in Beispiel 4 beschriebenen Katalysators 10 Stunden auf 250° unter einem Wasserstoffdruck von 200 Atmosphären. Man erhält so in 80 %iger Ausbeute Dekahydroisochinolin."

Auf Seite 3 der Beschreibung bitten wir, hinter den 1. Absatz einzufügen:

"Es ist bereits bekannt, Piperidin durch katalytische Hydrierung von Glutaraldehydnitril herzustellen. Nach diesem Verfahren sind jedoch Piperidone nicht zugänglich, wie man sie nach der Erfindung als primäre Erzeugnisse erhält. Es war auch aus der bekannten Hydrierbarkeit des Glutaraldehydnitrils nicht herzuweisen, dass man bei der katalytischen Hydrierung anderer Verbindungen auf dem Weg über die Piperidone zu Piperidinen gelangen kann. Der Technik wird so durch die Erfindung auch ein neuer Weg für die Herstellung von Piperidinen ausgehend von anderen, leicht zugänglichen Ausgangsstoffen zur Verfügung gestellt."

L.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. ppa. Dr. Hermann Müller

Bevollm.

Durchschlag

3426

L.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung

21. Jan. 1941

3426

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung!

21. Jan. 1941

Dr. Kr5/d 17. Januar 1941.

O. I. 11700.

Nachstehend geben wir Ihnen noch weitere Beispiele zur
Anmeldung O. I. 11700.

Beispiel.

60 Teile Hexahydrophthalhydrazidnitrid werden mit 60 Tln.
Äthanol und 10 Teilen Raney-Kobalt ~~mit~~ 30 Teilen Ammoniak bei
120° und 200 Atm. Wasserstoffdruck 8 Stunden in einer Eisenbombe
erhitzt. Der Auszug wird nach Abfiltrieren des Katalysators
eingedunstet. Es kristallisiert beinahe quantitativ Oktahydroisoc-
harbestyrol aus.

Beispiel.

20 Teile Äthylester des Halbnitrils der Hexahydrophthalsäure
werden in einer Eisenbombe 10 Stunden bei 250° und 200 Atm Wasser-
stoffdruck erhitzt. Man erhält ein Reaktionsprodukt, mit 80 %
der Theorie des angewandten Esters an Oktahydroisochinolin.

guz. (König
Rapp)

Durchschlag

3426

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaborium

Patent-Abteilung!

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESellschaft LUDWIGSHAFEN A. RH.
HauptlaboriumPatent-Abteilung!

19.12.40.

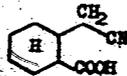
Dr. KrB/d

27. Dez. 1940.

O. Z. 11700 - H: 65360 IVo/12.

Nachstehend Übermitteln wir nun ein weiteres Patentbeispiel zur Anmeldung O. Z. 11700.

Da der Prüfer die Allgemeingültigkeit des Verfahrens bewiesen haben wollte, wählten wir als Ausgangsmaterial das aus Hexahydrophthalid mit Cyankali erhaltene

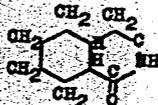


Hexahydrophthalidnitril.

Der Ester liess sich bei 120° in Gegenwart von Raney-Kobalt glatt zum Oktahydroisocarbostyryl hydrieren.

Beispiel

Der Äthylester des Hexahydrophthalidnitrils wird mit 10% Raney-Kobalt und etwa 5% Ammoniak in einer Hydrierbombe bei 200 Atm Wasserstoffdruck bei 150-270 reduziert. Das vom Katalysator befreite Reaktionsprodukt siedet im Vakuum bei 0,10 mm unter starken Sublimationserscheinungen bei 165° ohne Vorlauf und Rückstand. Es ist reines Oktahydroisocarbostyryl von der Formel



100% (Körper)
(Rückstand)

Durchschlag

8427
I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung

Pr/Sch.

17.8.40

F/fr.

6. Dezember 1940.

9. 11. 1940
Q.2. 11700 - I.65 360 IVc/12 p.

Da unser Sachbearbeiter infolge starker Inanspruchnahme mit anderen dringenden Arbeiten noch nicht die Ausarbeitung des Beispiels mit Phthalid vornehmen konnte, bitten wir Sie, eine weitere Fristverlängerung von 2 Monaten zu beantragen.

*geg. Köpfer
" Rappert*

Durchschlag

Reichspatentamt

Bezeichnung: I. 65 360 IVc/ 12 p

Erfinder:

Verfahren: I. 65 360 IVc/ 12 p

8428
Berlin NW 61, den 5. Juli 1940
Einschränkung: 17 4521

Ein

I.G. Farbenindustrie

Reichspatentamt

Berlin NW 61, den 5. Juli 1940
Einschreibungs-Nr. 97-103
Telefon-Nr. 17 4521

8428

Antrag-Nr.: J 65 360 IVc/ 12 p

Erfinder:

in I.G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft

Die Erfindung bezieht sich auf einen Chlor-
und Zinkcyanid-Nachweis.
Erfindungsgegenstand:
Nachweis von Chlor- und Zinkcyanid in
Lösungen mit Hilfe von Natriumcyanid-
lösungen.
Erfindungsbereich:
Nachweis von Chlor- und Zinkcyanid in
Lösungen mit Hilfe von Natriumcyanid-
lösungen.

Dr. Donle

in Ludwigshafen a/Rh

Der Sachverhalt: O. Z. 11700

Auf die Eingabe vom 10. Mai 1940.
Nachstehend wird das Ergebnis der weiteren Prüfung mit der
Aufforderung mitgeteilt, binnen drei Monaten sich zu
äußern und die Mängel zu beseitigen.
Die Frist beginnt mit der Zustellung.
In der Beschreibung ist auf den entgegengehaltenen Stand
der Technik Bezug zu nehmen.
Auf die Beibringung der weiteren Beispiele kann nicht ver-
sichert werden. Ansonsten ist das Schutzbegehren entsprechend
einzuschränken.

Prüfungsstelle für Klasse 12 p

Als Prüfungs-
stelle ist
Dr. Donle

Dr. Donle

Ze

Zur Aenderung bis spätestens 27.8.

Wann bis dann eine schriftliche Mitteilung
mit Vorzeichen gegeben wird Verantwortung
für eine rechtmäßige und gründliche Erörterung
nicht übernommen.
Patentabteilung 16.7.40

10. April

111145 45
1940:50000

15.11.1940

Reichspatentamt

Berlin NW 61, den 5. Juli 1940
Einschreibungs-Nr. 97-103
Telefon-Nr. 17 4521

8429

Antrag-Nr.: J 65 360 IVc/ 12 p

Erfinder:

in I.G. Farbenindustrie

8429

Neu-**Patentamt**

Berlin **3361**, den **5. Juli 1940**
Einführungsnummer **17 4821**

Patentnummer: **N: 65 360 IVc/ 12 P**

Erfinder:

Erfindungsgegenstand:

Erfindungsgegenstand:
Beschreibung: 2071 24 bei Druckverordnungen Ludwigshafen
und Speyer, 1938

in
I.G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft
in Ludwigshafen a/Rh

Der Zeichen: **O.Z. 11700**

Auf die Eingabe vom 10. Mai 1940.
Nachstehend wird das Ergebnis der weiteren Prüfung mit der
Aufforderung mitgeteilt, binnen **d r e i** Monaten sich zu
äußern und die Mängel zu beseitigen.
Die Frist beginnt mit der Zustellung.
In der Beschreibung ist auf den entgegengesetzten Stand
der Technik Bezug zu nehmen.
Auf die Beibringung der weiteren Beispiele kann nicht ver-
sichtet werden. Andernfalls ist das Schutzbegehren entsprechend
einzuschränken.

Prüfungsstelle für Klasse 12 r

An Referent
Karl O. [Signature]
Hilfsreferent
Hilfsreferent

Dr. Donle

Ze

Zur Ausübung bis spätestens 27.8
Werk des Herrn eine schriftliche Heisserunt
angefordert können wir die Verantwortung
für eine rechtzeitige und gründliche Erledigung
nicht übernehmen.
Patentabteilung

Frist 10 Oktober

Einzeichner
O.Z. 11700

3

F

3430

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

Frist: 12. Mai 1940.

O.Z. 11700

Patentabteilung 115

F
E
T
A

3430
11. Mai 1940

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

Prist: 12. Mai 1940.

O. S. 11700

Ø Hauptlaboratorium 11. 5. 40

An das
Reichspatentamt,
Berlin.

Dr. B. Rippner
R

Patentabt. Pz/Va.

10. Mai 1940.

1. 65 160 IVc/12 p.

"Verfahren zur Herstellung von Piperidonen und Piperidinen".

Auf den Antebescheid vom 6. November 1939.

Von dem aus der Schweizer Patentschrift 126 821 und dem Chemischen Zentralblatt 1931, Band 1, Seite 918 bekannten Verfahren zur Herstellung von Piperidin durch katalytische Hydrierung von Cyanbuttersäurenitril (Glutarsäurenitril) unterscheidet sich das angemeldete Verfahren zunächst dadurch, dass es die Herstellung von Piperidonen erlaubt. Piperidone sind nach dem bekannten Verfahren nicht herstellbar.

Es war auch aus der bekannten Hydrierbarkeit des Glutarsäuredinitrils für den Chemiker nicht herzuleiten, dass man bei der katalytischen Hydrierung anderer Verbindungen ebenfalls zu Piperidinen auf dem Weg über Piperidone gelangen kann. Der technische Fortschritt des angemeldeten Verfahrens besteht weiterhin darin, dass für die Herstellung der wichtigen Piperidone und Piperidine leicht zugängliche Ausgangsstoffe der Technik zur Verfügung gestellt werden. Cyanbuttersäuren und ihre Ester und Amide sind durch Umsetzung von Butyrolakton mit Alkaliyaniden leicht zugänglich, während Glutarsäuredinitril ein weniger leicht zugängliches Erzeugnis ist.

Es ergibt sich also, dass das angemeldete Verfahren einmal die Herstellung von Verbindungen erlaubt, die nach dem bekannten Verfahren nicht erhältlich sind, und dass, soweit es sich um die Herstellung der Piperidine handelt, der Technik ein

Durchschlag

11. Mai 1940

3431

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

ein neuer Weg, ausgehend von anderen, bequem zugänglichen Ausgangsstoffen, zur Verfügung gestellt wird.

3431

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

ein neuer Weg, ausgehend von anderen, bequem zugänglichen Ausgangsstoffen, zur Verfügung gestellt wird.

In der Anlage übersenden wir ein weiteres Ausführungsbeispiel, das der Forderung der Prüfungsstelle entsprechend die katalytische Hydrierung von γ -Cyanbuttersäureamid erläutert. Die weiterhin geforderten Beispiele mit anderen γ -Cyanalkylcarbon säuren bzw. ihren Derivaten als Ausgangsstoffe können wir leider nicht beibringen, da es uns infolge vordringlicher Arbeiten nicht möglich war, die hierfür nötigen Ausgangsstoffe herzustellen. Es unterliegt jedoch keinem Zweifel, dass sich die Homologen der γ -Cyanbuttersäure und ihrer Derivate ebenso für die vorliegende Umsetzung eignen wie die γ -Cyan-glutarsäure und ihre Derivate selbst.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez.: Holdermann ppa. Schönberg

Anlage:

1 Nachtrag (doppelt).

Durchschlag

3432

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

O.S. 11700

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

3432

O.S. 11700

I. 65 360 IVe/12 p.

10. Mai 1940. Pr/Va.

B e s c h r e i b u n g

Wir bitten, das folgende Beispiel in die Anmeldung aufzunehmen:

Beispiel 5:

Eine Lösung von 36 Teilen Cyanbuttersäureamid in 60 Teilen Alkohol wird mit 30 Teilen eines auf Bimsstein aufgetragenen Katalysators, der 12 % Kobalt, 5,25 % Mangan und 1,25 % Silber enthält, in ein Druckgefäß eingefüllt. Man presst 150 Atmosphären Wasserstoff auf und erhitzt 6 Stunden auf 120°. Man erhält reines Piperidin (etwa 60 %) von Schmelzpunkt 40°.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT
gez.: Holdermann ppa. Schönberg

D e r e i c h t

Durchschlag

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Hauptlaboratorium

3433

Patentabteilung

Forschungsabteilung

Dr.-Krt./Z. 30-April 1940

G.-Z.: 11 700 - J 65 560 Ifc/12 p - Deutschland.
Verfügung des Reichspatentamts vom 6. II. 1939.

In Nachtrag zu unserem Schreiben vom 17. II. 1939 teilen wir Ihnen nachstehend das von Reichspatentamt verlangte Beispiel mit Cyanbutteressigsäureamid mit.

Beispiel 5.

36 Teile Cyanbutteressigsäureamid werden in 60 Teilen Alkohol gelöst und mit 30 Teilen eines Eisstein-Katalysators, der 12% Co, 5,25% Zn und 1,25% Ag enthält, in ein Druckgefäß eingefüllt, 150 g Wasserstoff aufgesetzt und 6 Stunden auf 120° erhitzt. Man erhält reines Piperidin (ca. 60%) von Schmelzpunkt 40°.

Wie von Prüfer angefordert, Beispiel mit Alkylcyanbutteressigsäuren erbringen sich, da diese selbstverständlich der gleichen Reaktion zugänglich sind.

Es ist literaturbekannt, dass die alkylierten Butyrolaktone mit Alkylcyaniden in gleicher Weise Alkylcyanbutteressigsäure liefern wie das unsubstituierte Produkt. Die Ausgangsstoffe für diese alkylierten Laktone sind jedoch nicht ohne weiteres über die Butadiolaldehydthese zu erhalten.

*Dr. Krt./Z.
M. (Hauptlaboratorium)
G. (Forschung)*

Durchschlag

Forschungsabteilung

Patent-Abteilung

18. Nov 1939

Dr. Niemann

Dr. Kröb. 17. November 1939

O. 2. 11 700 - J. 65 360 IVc/12 p - Deutschland.
Verfügung des Reichspatentamts vom 6. 11. 1939

Das von uns angemeldete Verfahren der Reduktion von Cyanbuttersäure hat mit dem von Patentamt entgegengehaltenen Verfahren der Reduktion von Glutardinitril nichts zu tun. Bei dem angemeldeten Verfahren handelt es sich um die Reduktion der Nitril- und Carboxylgruppe bzw. Ester- oder Amidgruppe und Abspaltung von Wasser, Alkohol oder Ammoniak, während das vorbeschriebene Verfahren nur die Reduktion der Nitrilgruppen unter Antritt von Ammoniak umfasst. Die Cyanbuttersäure ist leicht zugänglich durch Aufspaltung von Butyrolakton mit Alkalicyaniden. Butyrolakton ist durch das Verfahren J 61 940 IVc/12 q sehr leicht zugänglich geworden.

Die Beispiele mit Cyanbuttersäureamid und Methylcyanbuttersäure werden von Herrn Dr. SCHUSTER ausgeführt.

Dr. Kröb
17. 11. 39

Durchschlag

Dr. Kröb

Reichspatentamt

Patentamt Eingang
11. NOV. 1939
Berlin 3361, den 11. November 1939
Geführtes Grade 97-103
Buchdruck: 17 4521

3486
Niemann

89

O. 2. 11 700 - J. 65 360 IVc/12 p

... vom 18. Januar 1935, abgedruckt im Blatt
... 1935, Seite 87

V. H. 11. Folio 40

3437

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium
Patent-Abteilung.
29. Juli 1939
Dr. Krö/fr.

27.7.39. Dr. Krö/fr. 28. Juli 1939.

Neuanmeldung Nr. 427.
"V.s.H. von Piperidon und Piperidin".

/ Wir geben anliegend die korrigierte Anmeldung zurück und überreichen Ihnen nachstehend ein weiteres Beispiel. In wenigen Wochen werden wir weitere Ergänzungen folgen lassen.

Beispiel 5.
46 Teile Cyanbuttersäure, 50 Teile Athanol absolut und 20 g 50%ige Raney Nickel Paste werden bei 200° und 201 Atü H₂ hydriert. Man erhält ca. 60% Piperidon.

Anlage.

*108. (Häuser
, Röhren)*

Durchschlag

7

K

O

D

A

A

3438

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patentabteilung.

22. Juni 1938
815 h

Dr. Krö/Ri. 21. Juli 1939

Neuanmeldung.

Anliegend überreichen wir Ihnen den Entwurf einer Neuanmeldung betr.:

"Verfahren zur Herstellung von Piperidin und Piperidon"
zur weiteren Bearbeitung.

Mr. Krömer
(Ri.)

Anlage.

010

Durchschlag

785-1026-329

3439

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Entwurf. Ludwigshafen a/rh., den 21. Juli 1939
Hauptlaboratorium
Dr. Krö/Ri.

Verfahren zur Herstellung von Piperidin und Piperidon.

3439

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
 Entwurf. Hauptlaboratorium Ludwigshafen a./Rh., den 21. Juli 1939
 Dr. Krö/Ri.

Verfahren zur Herstellung von Piperidin und Piperidon.

Es wurde gefunden, dass man auf einfache Weise durch Hydrierung von Cyanbuttersäure oder deren Ester durch Hydrierung unter Druck bei erhöhter Temperatur zu Piperidon und Piperidin gelangen kann.

Die Darstellung von Piperidon geschah bisher aus dem Cyclopentanon, dessen Überführung in das Cyclopentanonoxim mit nachfolgender Beckmannscher Umlagerung, welche bekanntlich bei cycl. Ketonen unter Ringweiterung zu Laktamen führt.

Piperidin wurde hauptsächlich durch Hydrierung von Pyridin dargestellt.

Unsoewertvoller erscheint der neue Weg, welcher von einer aliphatischen Verbindung ausgeht. Die Cyanbuttersäure ist durch die bequeme Darstellung des Butyrolaktone ~~mit~~ aus Butandiol-1,4, dessen Aufspaltung mit Alkalicyaniden auf billige und einfache Weise zugänglich geworden. Die Cyanbuttersäure kann in techn. rohem Zustand, wie sie bei der Darstellung aus Butyrolakton anfällt, verwendet werden. Die Hydrierungstemperaturen liegen

- 2 -

Durchschlag

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
 Hauptlaboratorium

3440

zwischen 70 - 300°. Die Wasserstoffdrucke bis 280 Atm..

42

zwischen 70 - 300°. Die Wasserstoffdrucke bis 280 Atl..

Selbstverständlich kann das Verfahren auch kontinuierlich durchgeführt werden durch Kesseln über Hydrierungskatalysatoren, geformte oder über aufgebraute Katalysatoren beispielsweise auf Träger. Als Katalysatoren eignen sich die Legierungskatalysatoren des Ni u. Co oder deren Gemenge sowie Kupferchromitkatalysatoren und die gewöhnlichen Ni- oder Kobaltkatalysatoren mit Aktivatoren, wie Chrom, Mangan etc..

Beispiel 1:

75 Tl. Cyanbuttersäuremethylester werden mit 50 Tl. NH_3 und 12 Tl. Co-Legierungskatalysator in einem Autoklaven bei 90° und 200 Atm. Wasserstoff bis zur Sättigung hydriert. Der vom Katalysator befreite Anstrag ergab nach der Destillieren 46 Tl. Piperidin (50 % d. Theorie).

Beispiel 2:

55 Tl. Cyanbuttersäuremethylester werden wie in Beispiel 1 ohne Zusatz von Ammoniak hydriert. Man erhält 21 Tl. Piperidin (75 % d. Th.)

Beispiel 3:

55 Tl. Cyanbuttersäuremethylester werden wie in Beispiel 2

Durchschlag

- 3 -

3441

LG. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Hauptlaboratorium

aber mit Ni-Legierungskatalysator bei 120° und 200 Atü Wasserstoffdruck hydriert. Man erhält 21,5 Tl. Piperidon (79% d.Th.).
Man erhält die gleiche Ausbeute bei 200°.

Beispiel 4:

50 Tl. Cyanbuttersäure techn. (93%ig) werden mit 10 Tl. Ni-Legierungskatalysator bei 200° und 200 Atü Wasserstoffdruck hydriert. Man erhält in guter Ausbeute Piperidon.

50 Tl. Cyanbuttersäureethylester werden mit 20 Tl. eines Kupferchromitkatalysators bei 250° und 200 Atü Wasserstoffdruck hydriert. Man erhält Piperidin und Piperidon in etwa gleichen Mengen in guter Ausbeute.

Patentanspruch:

Verfahren zur Darstellung von Piperidin und Piperidon, dadurch gekennzeichnet, dass man Cyanbuttersäure oder deren Ester bei erhöhten Drucken und höheren Temperaturen hydriert.

ingr. Köpfer

Durchschlag

TITLE PAGE

11701
March 1939 - Aug. 1939

Klebstoffe.
Adhesives.

Frame Nos. 3442 - 3459

F

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung

3442

Patent-Abteilung!

Ku/Ht. 10.8.39. Dr. Fi/b 18. August 1939.

Klebstoff.
Anmeldungsentwurf No. 347 (O.Z. 11 701).

Wir danken Ihnen für die Mitteilung Ihrer Ansicht zur Patentlage unseres Klebstoffs aus Vinoflex MF 400 in Methacrylsäuremethylester. Der Ausgabe des Klebstoffs steht zur Zeit noch die geringe Haftfestigkeit in heissem Wasser entgegen, sodass es noch verfrüht wäre, wenn wir uns jetzt schon an Röhm und Haas wenden würden.

*Prof. F. W. ...
(Krauss)*

Durchschlag an:
Techn. Abtlg.
Herrn Ing. LAFT.
Dir. Abt. F (Hr. Dr. KRANNICH).
Color.-Abtlg./Euro.
Stickstoff-Abtlg. Op.

Durchschlag

3443

I. G. Ludwigshare
Patentabteilung

An

Hauptlaboratorium

Techn. Abt.
Herrn Ingenieur
Dr. Astl (S. Br. Kranich)
Sollau
Stollhofstr.

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Zeichen	TS
Dr. Fi/E.	20. & 24. 1937	Kb/11	10. August 1937
Betreff: <u>Klebstoff / Anmeldeentwurf Nr. 547 (G.D. 21 701)</u>			

Die Wirkung Ihres neuen Klebstoffs beruht darauf, daß in der Lösung von Vinoflex MP 400 in Methacrylsäuremethylester dieser nach Zusatz geringer Mengen Benzoylperoxyd polymerisiert und damit das Klebstoffgemisch in seiner Gesamtheit fest wird. Bei dieser Polymerisation des Methacrylsäuremethylesters mit Peroxyd wird vor der Lehre des deutschen Patents 675 032 von Röhm & Haas, Darmstadt, Gebrauch gemacht. Die Patentansprüche dieses Patents lauten:

1. Verfahren zur Herstellung von Umwandlungsprodukten der Methacrylsäure oder ihrer Derivate, dadurch gekennzeichnet, daß Methacrylsäure oder ihre Derivate oder Mischungen dieser Stoffe untereinander oder mit beliebigen Zusatzmitteln mit sauerstoffabgebenden Mitteln, gegebenenfalls unter Anwendung von Wärme und bzw. oder Druck polymerisiert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Lösungs- und bzw. oder Verdünnungsmittel, wie Aceton, Essigester, Alkohol, mitverwendet werden."

Wir sind also bezüglich dieses Klebstoffs von dem Patent 675 032 abhängig.

Von dem Patent 652 821 von Röhm & Haas "Verfahren zur Herstellung von Prothesen für zahnärztliche Zwecke", das das Paladon betrifft, das früher gemeinsam mit der Firma Kulzer, Frankfurt/M., entwickelt wurde, ist Ihr Klebstoff nicht abhängig, da dieses Patent sich ganz eindeutig nur auf die Herstellung

10. Aug. 1937
G. 12/37

3444

I. G. Ludwigshare
Patent-Abteilung

An Hauptlaboratorium

Unsere Zeichen

Blatt

I. G. Ludwigshafen
Patent-Abteilung

3444

An Hauptlaboratorien

Unsere Zeich-

Blatt

von Prothesen für zahnärztliche Zwecke besteht

Wir haben für die Herstellung dieses Klebemittels vorzuziehen
wollen, von Röhm & Haas die Genehmigung begehren lassen, für diesen
Spezialzweck Methacrylsäuremethylester in der durch das Patent
675 032 geschützten Weise zu polymerisieren. Wir nehmen sicher an,
daß Röhm & Haas die Genehmigung nicht verweigern wird, und wir
sind auch der Ansicht, daß wir eine abgabenfreie Lizenz für
diesen Spezialzweck fordern können, da sich die Mengen Meth-
acrylsäureester, die dabei polymerisiert werden, voraussichtlich
in verhältnismäßig geringen Größenordnungen bewegen werden und
wir Röhm & Haas die Benutzung mehrerer unserer Herstellungs-
patente für Methacrylsäureester und auch des Spritzgußpatents
bezüglich der Polymethacrylsäureester kostenfrei gestattet haben.

Wir bitten Sie um Gefälligkeit, ob Sie unsere
Auffassung teilen und ob die Ausgabe des Klebemittels schon so
weit sichergestellt ist, daß wir uns jetzt an Röhm & Haas
wenden können.

gez. K. U. a. :

Höldermann.

4370-6000-428-3128

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN 3445
Hauptlaboratorium

Durchschlag an:

Patent-Abteilung

25. Juli 1939

Durchschlag an:

Dir. Abtlg. 7
(H. Dr. KRANNICH) ✓
Color.-Abtlg. Kuro ✓
Stickstoff-Abt. Op. ✓

KH/Rt.

23.6.39

Dr. GH/B.

24. Juli 1939

Anmeldungsentwurf No. 347.

In Erwiderung Ihrer Anfrage vom 23. 6. 1939 teilen wir Ihnen mit, dass sich aus der grossen Anzahl der Versuche vor allem das Klebemittel nach Beispiel 4 der Anmeldung bewährt hat und die technischen Stellen die Ausgabe dieses Klebemittels beachten. Wir bitten Sie am 20. d. M. zu prüfen, wie weit wir patentrechtlich zur Ausgabe dieses Produktes (Mischpolymerisat Vinylchlorid/Vinyläther in Methacrylsäuremethylester) in Deutschland berechtigt sind.

Mr. Gath
(Ripp)

Durchschlag

I. G. Ludwigshafen
Patentabteilung

Hauptlabo: _____

Ø Stickstoffabtlg.
Herrn Dr. Krannich, L.
kur

3446

I. G. Ludwigshare
Patentabteilung

3448
A

An

Hauptlabor:

Ø Stickstoffabtl. G.
Herrn Dr. Krannich, L.
kur

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Zeichen	Datum
Dr. P1/R1.	25.5. u. 9.6.33	KW/h.	23. Juni 1933

Betreff: Klebstoff zum Aufbringen von Folien
Anmeldungsentswurf Nr. 7

-K23.6.

Der Gegenstand des uns von Ihnen übersandten Anmel-
dungsentwurfs der Stickstoffabteilung ist in der vorgeschla-
genen Form nicht schutzfähig. Aus der amerikanischen Patents-
schrift 1 855 619 ist es bekannt, daß man Lösungen von Poly-
vinylverbindungen in monomeren Vinylverbindungen, wie sie z.B.
durch teilweise Polymerisation erhalten werden, als Klebstoffe
für die verschiedensten Stoffe, z.B. Holz, Metall, Stein, Ziegel,
keramische Massen, Kautschuk, Celluloid, natürliche oder künst-
liche Harze, Glas, Pappe, Papier, Leder oder Gewebe aller Art,
wie solche aus Baumwolle, Seide, Wolle usw. verwenden kann.
Diese zu verklebenden Stoffe können die verschiedenste Form
haben, u.a. Blatt- oder Plattenform (Seite 2, Z. 5 - 13). In
jener Patentschrift ist ausserdem noch beschrieben, daß man
Folien aus Cellulosederivaten mit den vorerwähnten Klebstoffen,
die monomere Vinylverbindungen enthalten, auf Glas aufkleben
und so splittersicheres Glas herstellen kann. Die Polymerisation
der Vinylverbindungen wird dabei in bekannter Weise, z.B. durch
Erwärmen in Gegenwart von Peroxyden oder durch Belichten, ausge-
führt. Außerdem ist es aus zahlreichen Patentschriften bekannt,
Verklebungen mit Polyvinylverbindungen in der Weise auszuführen,

23 Juni 1933
P. 1257

127.020-28-309

I. G. Ludwigshare
Patent-Abteilung

3447

An Hauptlabor

Unsere Zeichen: KW/h.
Datum: 25.6.33

I. G. Ludwigshafen
Patent-Abteilung

3447

An Hauptlabor

Unsere Zeichn.

KU/h.

23.6.33

Diet

daß man monomere /inverbindungen auf die zu verklebende Fläche bringt und dort polymerisiert. Insbesondere ist dieses Verfahren für die Herstellung von splittersicheren Glas bekannt, z. B. aus den deutschen Patentschriften 672 961, 671 862 (Vinylisobutyläther, ^{de:} englischen Patentschrift 436 161 (Seite 3, Zellen 44-46); amerikanischen Patentschrift 2 091 615 und französischen Patentschrift 512 441. Wir sind der Ansicht, daß es unter diesen Umständen keinen Zweck hat, Ihre Anmeldung in der vorgeschlagenen Form in Deutschland einzureichen.

Wir bitten Sie, zu prüfen, ob es erforderlich ist, irgendwelche in der Anmeldung genannten speziellen Fälle für sich noch schützen zu lassen oder eventuell eine Veröffentlichung durch ein französisches Patent zu schaffen, oder ob nicht bei dem vorstehend beschriebenen Stand der Technik auch von einer solchen Veröffentlichung Abstand genommen werden kann.

Julien

23. Juni 1933

433-404-48-172

3448

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Hauptlaboratorium

Patentabteilung

Durchschlag an:

H. Dr. Erannich,
H. Dr. Danisl.

3448

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patentabteilung.

Durchschlag an!

H. Dr. Krannich,
H. Dr. Daniel.

Dr. Fi/Ri.

9. Juni 1939

Lebemittel zum Aufbringen von Folien.

Auf Veranlassung von Herrn Dr. ERHARDT übergeben wir Ihnen
eine von Herrn Dr. DANIEL entworfene Neuanmeldung mit einem
Begleitschreiben des Herrn Dr. DANIEL vom 20. 3. 39. und unsere
Stellungnahme vom 25.5.39 mit der Bitte um weitere Bearbeitung.

Als Beispiel für das Verkleben von Igelit-Folien auf Holz- und
Eisenunterlagen fügen wir das Beispiel 4 bei.

*Mr. Krannich
(Krausmann)*

Anlage:

Durchschlag

3449

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Anlage zu Memo an Patentabteilung.

9.6.39

Dr. Fi/Ri.

3449

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Anlage zu Memo an Patentabteilung.

9.6.39

Dr. Pi./Ri.

Beispiel 4 zur Neuanmeldung betr.: "Aufkleben von Folien".

35 Tl. eines Mischpolymerisates aus 75 Tl. Vinylchlorid und 25 Tl. Vinylisobutyläther werden in 65 Tl. monomeren Methacrylsäuremethylester gelöst. Nach Zusatz von 0,2 Tl. Benzoylperoxyd wird diese Lösung in dünner Schicht auf Aluminiumblech bzw. Holz bzw. Eisen aufgetragen und eine Folie aus Polyvinylchlorid mit leichter Druck aufgelegt. Nach einer Lagerung von 48 Stunden bei 40° zeigte die Folie eine ausgezeichnete Haftfestigkeit auf den Metallblechen und auch die Haftfestigkeit auf Holz ist als befriedigend zu bezeichnen.

Anstelle des Mischpolymerisates aus Vinylchlorid und Vinylisobutyläther können auch andere Polymerisationsprodukte Verwendung finden, z.B. niedrigviskoses Polyvinylacetat oder Mischpolymerisate aus Vinylestern bzw. Vinyläthern und Acrylsäureestern.

Anstelle des monomeren Methacrylsäuremethylesters können je nach der Art der Folie und der Unterlage auch Acrylsäurebutylester und Styrol Verwendung finden.

F. Kuntze

Durchschlag

3450

Herrn Dr. KRANNICH,
Techn.-Abteilung,
Beratungsstelle Lu. 11.

Durchschlag an:
Stickstoff-Abtlg.,
Herrn Dr. DANIEL,
Beratungsstelle Lu. 11.

3450

Herrn Dr. KRANNICH
Techn.-Abteilung
Beraterstelle Lu.1.

Durchschlag an:
Stickstoff-Abtlg.,
Herrn Dr. DANIEL,
Color.-Abtlg. Kuro.

Dr. Kran/Bi. 1507.

19.4.35.

Dr. Fi/b

25. Mai 1935.

Klebstoff zum Aufbringen von Folien.

Wir haben erstmalig am 28. August 1935 unter der Bezeichnung Klebstoff **KB** eine Lösung von MF-Material in Methacrylsäuremethylester 25%ig und zwar 4 x 200 g an die Kunststoffstelle, Herrn Dr. JORDAN und an die Color.-Abteilung, Herrn Dr. v. ROSENBERG abgegeben, mit der Bitte, diese Proben an die interessierten Stellen zur Vornahme von Klebversuchen weiterzuleiten. Dabei machten wir darauf aufmerksam, dass das Produkt kühl und vor Licht geschützt aufzubewahren ist und möglichst bald verbraucht werden sollte.

Zur schnelleren Erhärtung der Klebestelle sollte vorteilhaft der geklebte Gegenstand ca. 24 Stunden im Wärmeschrank bei 40-50° gehalten werden.

Ferner übersandten wir am 22. Dez. 1938 an die Deutsche Celluloidfabrik Eilenburg als Klebstoff für Astralon je 750 g einer Lösung von 40 Teilen Produkt **KB 25** (heute Vinoflex MF 400) in 60 Teilen Methacrylsäuremethylester und einer Lösung von 30 Hln. des Mischpolymerisats in 70 Teilen Styrol.

Endlich übersandten wir auf Grund der Rücksprache mit Ihnen drei Klebstoffe am 19.1.39 an die Color.-Abteilung/Kuro und zwar

- 1) eine Lösung von 40 Teilen Produkt **KB 25** in 60 Teilen Acrylsäurebutylester,
- 2) eine Lösung von 35 Teilen Produkt **KB 25** in 65 Teilen Styrol und
- 3) eine Lösung von 40 Teilen Produkt **KB 25** in 60 Teilen Methacrylsäuremethylester. Zur Stabilisierung dieser Produkte setzten wir bei einer späteren Lieferung auf den Ester bezogen je 0,01 % Methylcyanid zu. Diese Lösungen wurden wegen ihrer hohen Viskosität und wegen ihres Geruches nicht günstig beurteilt und die Versuche müssten, falls dafür Interesse besteht, mit verdünnteren Lösungen

-/-

3451

Dr. Fi/a

Herrn Dr. KRANNICH
Techn.-Abteilung
Beraterstelle Lu.1.

25.5.35

II.

3451

Dr. F1/1

25.5.38

II.

Herrn Dr. KRANNICH
Techn.-Abteilung
Beratungsstelle Lu.L.

Betreff: Klebemittel zum Aufbringen von Folien

wiederholt werden. Als monomere Vinylverbindungen eignen sich am besten 1) der Methacrylsäuremethylester, in 2. Linie der Acrylsäurebutylester und in letzterer Linie Styrol.

Wir glauben, dass je nach der Art der zu verklebenden Stoffe eine der drei monomeren Vinylverbindungen als Lösungsmittel zu wählen ist. Zum Zwecke der Ausführung von Patentbeispielen sind wir gerne bereit, Klebelösungen dieser Art noch einmal einer Anwendungstechnischen Stelle zur Verfügung zu stellen.

Herrn Direktor Dr. Roppe

I. G. Ludwigshafen

3452

Techn. Abteilung
Beratungsstelle Lu.1

An
Hauptlaboratorium
Herrn Dr. Fickentscher

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Zeichen	Tag
Dr.Fi/Ri.	25.1.39	Dr.Kran./Hi.150	19. April 1939.

Betreff: Klebemittel zum Aufbringen von Folien.

Auf meine Anregung hatten Sie mir für Klebversuche 3 selbstpolymerisierende Mischungen zur Verfügung gestellt. Die Versuche damit erscheinen aussichtsreich.

Herr Dr. Daniel hat in derselben Richtung gearbeitet, wie Sie aus der beiliegenden Neuanmeldung ersehen. Absprachegemäß bitte ich Sie Ihre Patentansprüche u.U. in der Anmeldung gemeinsam mit uns niederzulegen. Ich bitte um baldige Stellungnahme.

1 Anlage.

D=Stickstoffabt. Herrn Dr. Daniel
D=Color.Abt. Kuro

112-200-207

F

1

Herrn Direktor Dr. Rapp

Dr. N. Krauss

I. G. Ludwigshafen

Techn. Abteilung
Beratungsstelle, Lu. 10

An
Hauptlaboratorium
Herrn Dr. Fickentscher

Das Zeichen Dr.-F1/Bi.	Ihre Musterfrist vom 25.1.39	Unser Zeichen Dr.-Kran./Bi.1507	19. April 1939.
---------------------------	---------------------------------	------------------------------------	-----------------

11/2/5

Subst. Klebemittel zum Aufbringen von Folien.

Auf meine Anregung hatten Sie mir für Klebeversuche 3 selbstpolymerisierende Mischungen zur Verfügung gestellt. Die Versuche damit erscheinen aussichtsreich.

Herr Dr. Daniel hat in derselben Richtung gearbeitet, wie Sie aus der beiliegenden Neuanmeldung ersieht. Absprachegemäß bitte ich Sie Ihre Patentansprüche u.U. in der Anmeldung gemeinsam mit uns niedersulegen. Ich bitte um baldige Stellungnahme.

1 Anlage.
D-Stickstoffabt. Herrn Dr. Daniel
D-Color.Abt. Kuro

11.10.39

11.10.39-247

Herrn
Dr. Krannich, Lu 10

*Wienbefolgung für
Herrn Dr. Krannich
3. Wab. C.*

Herrn
Dr. Krannich, Lu 10

*Wienfflung für
Herrn Dr. Krannich
z. Verbl.
M.*

Dl./Op 106

28.3.1939/G.

Klebemittel zum Aufbringen von Folien

Vor einigen Wochen hatten Sie angeregt, an Stelle von benzolischer Pepernlösung Poly-Isobutylen-Lösung in Monostyrol zum Verkleben von O.R.G.-Folien bei Oppanierungen zu versuchen. Durch die Verwendung polymerisierbarer Lösungsmittel sollte die sonst bei Erwärmung auf über 50°C auftretende störende Blasenbildung vermieden werden.

Derartige Mischungen von Styrol mit Poly-Isobutylen verschiedenster Polymerisationsgrade haben sich nach unseren Versuchen nicht bewährt, da diese Lösungen auch nach der Polymerisation infolge des Poly-Isobutylen-Gehaltes weich bleiben und somit keinen festen Verband liefern.

Wir haben nun versucht, an Stelle von Polyisobutylen andere Harze zu verwenden, die an sich zum Kleben bereits benutzt werden. Ergebnisse, welche wir dabei mit Pergut-, Pepern- und Kolophonium-Lösungen in Styrol bei Verklebungen von Folien mit Holz und Eisen bzw. von Folie mit Folie erzielten, sind als gut zu bezeichnen. Wir haben nach Vorversuchen im Laboratorium bereits einige Versuchsauswicklungen damit ausgeführt. Gemäß Angabe von Herrn Dipl.-Ing. Klant soll sich mit einer Pepern-Styrol-Lösung auch O.G.-mit O.R.G.-Folie gut verbinden lassen, was bisher nicht möglich war. Die Lösung von Pepern in Styrol, welche wir bisher als Klebemittel "S.P." bezeichnet haben, stellt eine Ergänzung zu unseren Vergußmassen dar. Kürzer

Herrn Dr. Zrannich, Lu 10

28.3.39./Blatt 2

und besser wäre sie vielleicht mit Styropren oder Stypren zu be-
nennen, da die Bezeichnung S.F. zu Verwechslungen mit Perduren S.F.
Anlas geben könnte. Es ist erwünscht, daß das Klebemittel in aller
möglichster Zeit einen größeren Kreis (darunter auch den Harzer Achsen-
werken für ihre Arbeiten in Bitterfeld) zugänglich gemacht wird.

Aus diesen Gründe halte ich es für erforderlich, Schutzrecht
zu beantragen, um nun mindesten eine Vorbeschreibung zu bekommen.

Da der Gedanke der Verwendung von Styrol von Ihnen ausgegangen ist,
bitte ich Sie, zu dem beiliegenden Entwurf einer entsprechenden Neu-
anmeldung Stellung zu nehmen, als Miterfinder gegenzuzeichnen und die
Anmeldung an die Patent-Abteilung weiterzuleiten.



gez. Müller-Cunradi

/ Anlage

Op. 28. März 1939/G.

Neuanmeldung

Wenn man Folien oder Platten aus vulkanisierbaren oder nicht vulkanisierbaren Natur- oder Kunststoffen auf Holz, Steine, Beton, keramischen Massen, Textilien und Ähnlichen zum Schutze gegen Angriffe chemischer oder mechanischer Art anbringen will, ist es üblich, Klebelösungen zu verwenden. In gleicher Weise verbindet man auch Folie mit Folie an entsprechenden Nahtstellen. Man läßt dabei das Lösungsmittel so wie es z.B. bei Ausbesserung von Fahrradschläuchen gebräuchlich ist, in der Hauptsache oder vollständig verdunsten und vereinigt dann Unterlage mit Folie durch Aufpressen oder Ähnlich.

Es läßt sich bei diesem Vorgehen nicht vermeiden, daß geringe Spuren Lösungsmittel in der Zwischenschicht verbleiben; bei normaler Temperatur wird dies nicht stören. Bei Gebrauchstemperaturen von über 50°C dagegen führen selbst geringfügige Spuren restlichen Lösungsmittels zu Blasenbildungen, welche ein Abheben der Folie von der Unterlage bewirken und damit häufig eine Zerstörung der Schutzschicht herbeiführen.

Es wurde nun gefunden, daß man diese unerwünschten Blasenbildungen vermeiden kann, wenn man als Lösungsmittel für derartige Klebelösungen solche Flüssigkeiten verwendet, die polymerisationsfähig sind, wie z.B. Styrol, Chlorbutadien, und Ähnliche. Die Polymerisation, die an sich von selbst verläuft, kann man durch Erwärmen oder Zusatz von entsprechenden polymerisationsfördernden Katalysatoren beschleunigen. Störende Blasenbildung wird auf diese Weise selbst bei Erwärmung derartiger Verklebungen auf Temperaturen von über 100°C mit Sicherheit ausgeschlossen.

Die Festigkeit der Verklebung wird ferner dadurch erhöht, da meistens die Folien oder Schutzschichten durch das polymerisierbare Lösungsmittel angequollen werden. Nach der erfolgten Polymerisation sind somit das Klebharz, das polymerisierbare Lösungsmittel und die Folie gewissermaßen fest ineinander vermahnt, wodurch eine besonders innige Verbindung hergestellt wird.

Die Klebelösungen gemäß vorliegendem Verfahren enthalten in dem polymerisierbaren Lösungsmittel gelöst, natürliche oder künstliche Harze, Kautschukarten oder kautschukartige Kunststoffe. Unter Umständen ist es zweckmäßig, vor der Verwendung der neuen Klebelösungen eine gewisse Vor- oder Anpolymerisation des polymerisierbaren Lösungsmittels vorzunehmen, um den Klebevorgang als solchen zu beschleunigen. Die Klebelösungen ~~als solche~~ sind, in der Kälte und im Dunkeln aufbewahrt, genügend beständig, besonders wenn man den Polymerisations-Beschleuniger erst unmittelbar vor dem Gebrauch einmischt.

Beispiel 1

20 Gewichtsteile eines chlorierten Kautschuks, welcher gemäß D.M.P. herstellbar ist (Pergut H1), werden in 80 Gewichtsteilen monomeren Styrol gelöst und 2 Gewichtsteile Benzoylperoxyd zugegeben. Mit dieser Lösung wird ein Eisenblech, welches zweckmäßig durch Sandstrahlbehandlung gereinigt und aufgeraut ist, eingestrichen und eine Folie aufgebracht, welche aus einer Mischung von 1 Teil hochpolymerisierbarem ^{Isobutylen} Isobutylen, 1 Teil Ruß und 1 Teil Graphit hergestellt und mit der gleichen Lösung eingestrichen ist. Nach achtstündigen Stehen bei gewöhnlicher Temperatur ergibt sich eine sehr feste Verklebung, welche auch bei höherer Temperatur keine Blasenbildung aufweist. Beschleunigen kann man den Vorgang, wenn man

die Verklebung allmählich auf die gewünschte Gebrauchse- Temperatur bzw. noch darüber hinaus erwärmt.

In gleicher Weise lassen sich auch Nähte der oben beschriebenen Folien miteinander verbinden. Die Verklebung ist in allen Fällen so fest, daß eher eine Zerstörung der Folie selber erfolgt, als eine Abtrennung von der Unterlage.

Beispiel 2

20 Gewichtsteile Kolophonium werden in 80 Gewichtsteilen monomeren Styrol gelöst mit 2 Gewichtsteilen Benzoylperoxyd verführt und in gleicher Weise wie bei Beispiel 1 verfahren. Auch hierbei ergeben sich sehr feste Verklebungen, beispielsweise mit Holz und Eisen.

Beispiel 3

10 Gewichtsteile eines im Handel unter der Bezeichnung Perren erhältlichen Kautschuk-Umwandlungsproduktes (oder eines Kautschuk-Umwandlungsproduktes, wie es durch Einwirkung von Phosphoroxyclorid auf Naturkautschuk gemäß DRP.:.....ferhältlich ist) werden in 90 Teilen monomeren Styrol gelöst und 2 Teile Benzoylperoxyd zugegeben. Mit dieser Klebelösung wird eine Holzunterlage an eine Folie, wie in Beispiel 1 beschrieben, eingestrichen und miteinander vereinigt. Nach mehrtätigem Lagern bei 30 - 40°C ist eine Verbindung hergestellt, welche auch bei Erwärmung, beispielsweise auf 100°C, keine Blasenbildung aufweist.

M
gez. Müller-Cunradi

Patentanspruch

Verfahren zum Aufkleben von Folien aus vulkanisierbaren oder nicht vulkanisierbaren Natur- bzw. Kunststoffen auf Holz, Stein, Beton, keramische Massen, Textilien, Papier und Ähnliches dadurch gekennzeichnet, daß man als Bindemittel natürliche oder künstliche Harze, Kautschukarten oder Kunststoffe verwendet, welche in polymerisierbaren Stoffen gelöst sind.

M.

K

O

D

A

K

K

42

TITLE PAGE

11704
June 1939 - May 1943

Verfahren zum Spinnfarben von
Celluloseestern und -aethern.
Process for spin-dyeing of
cellulose esters and
ethers.

Frame Nos. 3460 - 3501

I. G. Ludwigshater
Patentabteilung

3460*

An
Hauptlaboratorium.

Dr. K. K. K. K. K.

I. G. Ludwigshater

3460*

Patentabteilung:

An
Hauptlaboratorium.

Dr. Krzikalla

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht von	Unsere Zeichen	Pa
		33 1	1.4.1943

Betreff: G.Z. 11704

Für obige Anmeldung liegt seit längerer Zeit der Bekanntmachungsgeschluss vor. Die Bekanntmachung wurde auf unsere mehrfachen Anträge wiederholt ausgesetzt, letztmals bis zum 30. April 1943.

Das RFA pflegt neuerdings Anträgen auf weitere Aussetzung der Bekanntmachung nur noch in solchen Fällen stattzugeben, in denen ein ausdrücklicher Geheimhaltungsbescheid einer Wehrmachtstelle oder eine Äusserung der zuständigen Wirtschaftsgruppe vorliegt, dass durch das Bekanntwerden des Anmeldegegenstandes wesentliche Wirtschaftsinteressen gefährdet würden. Andernfalls wird die Zurückweisung der Anmeldung in Aussicht gestellt, wenn der Anmelder sich mit der Bekanntmachung nicht einverstanden erklärt.

Wir glauben nicht, dass das vorliegende Verfahren aus wehrwirtschaftlichen oder anderen Gründen geheimhaltungsbedürftig ist, und möchten vorschlagen, der Bekanntmachung nunmehr zuzustimmen. Zuvor wäre aber die Frage der Auslandspatentierung zu klären. Sie hatten seinerzeit Auslandsanmeldung im Hinblick auf das DRP 533 871 nicht für notwendig erklärt; es ist u.E. überhaupt fraglich, ob dieses Patent nicht auch der vorliegenden Anmeldung patenthindernd entgegensteht. Wir bitten Sie unter diesen Umständen, nochmals zu prüfen, ob die obige Anmeldung weitergeführt werden soll. Bedenken gegen eine Bekanntmachung dürften u.E. nicht bestehen.

Ihre Stellungnahme erbitten wir bis spätestens 20. April 1943.

1575.43

Einleit

*17. April 1943
R. Witt*

E
T
Y
A

3461

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung!

St/Sp. 9.11.40

Dx.Dm/Ex. 11. Dez. 1940.

O.S. 11704 - Deutschland.

Wir halten es für zweckmässig, die Bekanntmachung der obengenannten Anmeldung bis Kriegsende zu versüßern.

Mr. Vorulim
Dr.
R

Durchschlag

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

Hauptlaboratorium.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

Patentlaboratorium.

St/Sp. 1. November 1940

Pat. 11704 - I. 65 344 IVc/39 b - V.z. Spinnfärben von Cellulose-
estern und -äthern.

Für obige Anmeldung liegt nunmehr der Bekanntmachungs-
beschluss vor. Wir fragen an, ob wir die Anmeldung bekannt werden
lassen sollen, oder ob es sich empfiehlt, die Bekanntmachung
bis Kriegsende zu verzögern, um der Industrie der Feindländer den
Anmeldungsgegenstand nicht vorzeitig bekannt zu geben. Da Sie
aber die Einreichung der Anmeldung im Ausland nicht vorschlagen
(vgl. Auslandsfragebogen vom 21.5.40), nehmen wir an, dass Sie
der Anmeldung keine allzu grosse Bedeutung beimessen. Sollte sich
Ihre Ansicht inzwischen geändert haben, bitten wir um Nachricht.

gez. Steigerwald

Durchschlag

3463

Reichspatentamt

Berlin O 20 61, den 16. Oktober 1940.
Gutshausen Straße 97-103
Telefon Nr. 17 46 21

Patentnummer: J. 65 344 IV c/ 39 b

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.

Ludwigshafen a. Rh.

Name des Erfinders:

Erfindersname des Erfinders und Erfindersfirma

Erfindersname des Erfinders und Erfindersfirma
Erfindersname des Erfinders und Erfindersfirma
Erfindersname des Erfinders und Erfindersfirma

Patentgeld:

Handwritten: Hauptlaboratorium
Dr. Kretzschmar
1. Abteilung für

Beschluss

Die Patentanmeldung der I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., in Frankfurt a. M. ist bekanntzumachen, und zwar in der Klasse 39 b Gruppe 12/01 mit der Bezeichnung:

Verfahren zum Spinnfärben von Celluloseestern und -äthern

Anmeldetag ist der 2. August 1939.

Gemäß § 2 Absatz 1 der Verordnung vom 20. Juli 1940 ist die Erklärung abgegeben worden, das sich der Schutz auf das Lesa Protektorat Böhmen und Mähren erstrecken soll.

Die Bekanntmachung erfolgt nach Ablauf der beantragten, mit der Zustellung dieses Beschlusses beginnenden Aussetzungsfrist von 3 Monaten, wegen Zahlung der Bekanntmachungsgebühr siehe Anlage.

Zur Auslegung sind bestimmt unter Genehmigung der beantragten Änderung der Beschreibung und Ersatz des Wortes "Cellit" durch "Acetylcellulose":

Erfinderbenennung, eingegangen am 29. Juni 1940,

Nachtrag zur Beschreibung, eingegangen am 23. Juli 1940,

Beschreibung und 1 Patentanspruch, eingegangen am 2.

August 1939,

Hilfsbeilage, eingegangen am 14. März 1940,

Zusatz, eingegangen am 14. März 1940,

Schutzvertragsklärung auf Böhmen und Mähren,

eingegangen am 30. Juli 1940.

Prüfungsstelle für Klasse 39 b

Handwritten: Dr. Fabel

Dr. Fabel

Handwritten: 16. Okt. 1940
P.W.

1440/50000

Handwritten: 31. 10. 1940

W.C.C.

Nachtrag zur Beschreibung, eingegangen am 29. Juli 1940,
Beschreibung und 1. Patentanspruch, eingegangen am 2.
August 1939.
Sonderbeilage, eingegangen am 14. März 1940,
2. Tafeln, eingegangen am 14. März 1940,
Schutzverstreckerklärung auf Böhmen und Mähren,
eingegangen am 30. Juli 1940.
Prüfungsstelle für Klasse 39 b

Dr. Fabel

4 NOV 1940
P. IV

Dr. Fabel.

31. XII

140 50000

3464

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

Umgabebüro

22. Juli 1940

O. Z. 11 704

*Dr. Krauskalle
Tornheim
K*

An das
Reichspatentamt
Berlin

Patentabt. St/M 22. Juli 1940

I. 65 344 IVa/39b
V. z. Spinnfärben von Celluloseestern und -äthern.

Für bitten in obige Anmeldung den aus dem Nachtrag
ersichtlichen Absatz aufzunehmen, der den durch den Anmeldungs-
gegenstand erzielten technischen Fortschritt gegenüber der
deutschen Patentschrift 533 871 im Sinne unserer Eingabe vom
15. März 1940 erläutert.

Weiterhin bitten wir in der aus dem Nachtrag ersicht-
lichen Weise die Hinweise auf noch schwebende Anmeldungen zu
streichen bzw. durch sachliche Angaben zu ersetzen.

Die nach § 26, Absatz 6, des Patentgesetzes erforder-
lichen Erklärungen sind bereits am 24. Juni 1940 abgegeben.

Damit sind alle Forderungen der Prüfungsstelle erfüllt,
sodass wir mit der Bekanntmachung der Anmeldung rechnen.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT
gez. Haldermann ppa. Schönberg

Anlage:
Nachtrag
(2fach)

22. VII 1940

Durchschlag

3468

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

O. J. 11 704

I. 65 344 IVa/32b

22 7 40

24/25

Nachträge.

1.) Auf Seite 2, vor den Beispielen ist der folgende Absatz einzufügen.

"In der Patentschrift 533 871 wird vorgeschlagen, zur Erzeugung gefärbter Massen oder Lösungen dieser Salze von Sulfo- oder Carboxylgruppen enthaltenden organischen Farbstoffen mit bestimmten organischen Derivaten des Ammoniaks, u. a. auch mit niedermolekularen aliphatischen Aminen, zu verwenden. Diese Salze sind aber nicht nur in organischen Lösungsmitteln löslich, sondern auch in Wasser. Gerade die zuletzt genannte Eigenschaft macht diese Salze aber zum Spinnfärben nicht geeignet, da damit erzeugte Färbungen wasserunecht sind. Im Gegensatz dazu erhält man mit den/in Wasser unlöslichen Farbsalzen Färbungen, die in der Wasserunlöslichkeit einwandfrei und den bekannten Farbsalzen auch in der geraden Überfärbbarkeit überlegen sind."

2.) Beispiel 1, Zeilen 1-2, ist "nach dem Verfahren der Patentschrift (Anmeldung I. 63 750 IVa/22a)" zu streichen.

3.) Beispiel 2, Zeilen 3-4, ist "in Beispiel der Patentschrift (Anmeldung I. 60 975 IVa/22a), Absatz 1 beschriebenen Farbstoffsalzes" zu streichen und dafür einzufügen

Durchschlag

3466

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

11 704

Farbstoffsalze aus den komplexen Chromverbindungen des Isofarbstoffes aus diazotiertem 4,6-Dinitro-2-amino-1-oxybenzol und 2-Oxy-naphthalin-4-sulfonsäure (vgl. Patentschrift 475 686) und Diäthylpalakernfettamin.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. Holdermann ppa. Schönberg

(2fach)

Durchschlag

3467

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patentabteilung

3467

L.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung!

Dr. Do/Tr. 3. Juli 1940.

G.5. 11704 - I.65 344 IVc/39 b - Deutschland.
Verfügung des Reichspatentamts vom 27. Mai 1940.

Dem Wunsch der Prüfungsstelle, in einer neuen Einleitung zur Beschreibung die deutsche Patentschrift 553 871 im Sinne der Ausführungen der Eingabe vom 13. März zu berücksichtigen, kann etwa durch nachfolgenden Absatz entsprechen werden:

Es ist bereits ein Verfahren zur Herstellung von gefärbten Massen oder Lösungen dieser, hauptsächlich von Lacken, bekannt, welches darin besteht, dass man den Massen oder deren Lösungen Salze von Sulfo- oder Carboxylgruppen enthaltenden organischen Farbstoffen mit Aminen einverleibt. Als hierfür geeignete Amine sind u.a. auch Alkylamine genannt und besonders Äthylamin, Dimethylamin, Di- und Triäthanolamin, also niedrig molekulare Alkylamine. Diese Salze sind jedoch nicht nur in organischen Lösungsmitteln löslich und deshalb zur Herstellung von gefärbten Massen und deren Lösungen geeignet, sondern auch wasserlöslich. Sie sind deshalb zum Spinnfärben von Celluloseestern und -äthern weniger geeignet als die beanspruchten Farbsalze, die sowohl in der Wasserlöslichkeit als auch in der sauren Überfärbbarkeit überlegen sind.

Gegen eine Zurückstellung der Bekanntmachung der Anmeldung bis zur Bekanntmachung der angezogenen Anmeldungen haben wir nichts einzuwenden.

*Prof. Vorlesung
(Chemikalie)
Ruffe*

Durchschlag

11704 II
Reichspatentamt

Berlin 2261, den 27. Mai 1940.
Auftrag Nr. 103
Geprüfungsamt 17 48 21

3468

Einzelstück: J. 65 344 IVc/39 b

3468

Reichspatentamt

Verf. 32261, ben
aufgeh. am 1. 1. 1933
Gep. 17 22 21

27. Mai 1940.

11704 22
Anmeldungs-Nr. J. 65 344 IVc/39 b

Klassifizierung

in

I.G. Farbenindustrie

Aktiengesellschaft

in Ludwigshafen a./Rh.

Die durch diesen Pat. beantragte Erfindung
ist als Erfindung anzusehen.

Erfindungsgegenstand:
Verfahren zur Herstellung von
Kunststoffen aus Acrylnitril
und Methylmethacrylat
mit Zusatz von
Dr. Krzikalla
Dr. J. J. J. J.

Patentamt, St. M.

Der Zeichen, O.Z. 11 704

Auf die Eingabe vom 13. März 1940.

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

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Der durch den Anordnungsgegenstand erzielte techni-
sche Fortschritt wird anerkannt. Die Anmelderin wolle
in einer neuen Einleitung zur Beschreibung die deut-
sche Patentschrift 535 871 im Sinne der Ausführungen
obiger Eingabe berücksichtigen.

Die Hinweise auf noch schwebende Anmeldungen sind
entweder zu streichen, oder die Bekanntmachung vorlie-
gender Anmeldung müßte bis zur Bekanntmachung der an-
gezogenen Anmeldungen zurückgestellt werden.

Auf § 26, Ziffer 6 des Patentgesetzes wird aufmerk-
sam gemacht.

Prüfungsstelle für Klasse 39 b.

Dr. Fabel

Dr. Fabel

Zur Auslieferung bis spätestens

Falls bis dahin eine schriftliche Meinungsäußerung
nicht vorliegt, können wir die Verantwortung
für eine rechtzeitige und gründliche Erledigung
nicht übernehmen.

Patentabteilung

19. 6. 40

11. 7. 40

11. 10. 1940

3469

10. September 1940

3469

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

0.5.11 704

Dr. Fraikalla
Goulsin

Hauptlaboratorium 14.8.40

An das
Reichpatentamt
Berlin

Patentabt. St/M

13 März 1940

I. 65 344 IVa/39b
V.M. Spinnfarben von Celluloseestern und -äthern.
Auf den Bescheid vom 2. Dezember 1939

Die entgegengestellte Patentschrift 533 871 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von gefärbten Massen oder Lösungen dieser, hauptsächlich von Lacken, welches darin besteht, daß man den Massen oder ^{den} Lösungen dieser Salze von Sulfo- oder Carboxylgruppen enthaltenden organischen Farbstoffen mit Aminen einverleiht. Als hierfür geeignete Amine sind unter anderem auch Alkylamine genannt und besonders Äthylamin, Dimethylamin, Di- und Triäthanolamin, also niedrig molekulare Alkylamine, hervorgehoben. Die Mehrzahl der Beispiele erläutert das Verfahren unter Benützung der Dicyclohexylaminsalze oben genannter Farbstoffe. Es ist zwar richtig, daß alle diese Salze in organischen Lösungsmitteln löslich sind und deshalb zur Herstellung von gefärbten Massen und deren Lösungen geeignet sind; aber andererseits wird auf Seite 1, Zeilen 57-62 hervorgehoben, daß diese Salze auch wasserlöslich sind. Diese Eigenschaft schadet für den für die gefärbten Massen oder deren Lösungen beabsichtigten

14 März 1940

Durchschlag

3470

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

11 704

Verwendungszweck, der hauptsächlich auf Lacke gerichtet ist, nicht

3470

L.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
 Patentabteilung

11 704

Verwendungszweck, der hauptsächlich auf Lacke gerichtet ist, nicht, da hier die Wasserechtheit keine so ausschlaggebende Rolle spielt.

Anders sind jedoch die Verhältnisse, wenn man spinngefärbte Fäden und Gewebe erzeugen will. Hier kommt es vor allem darauf an, daß die Färbungen auch wasserecht sind, da Textilien aus Cellulosefäden oder -estern schon wegen der Notwendigkeit einer öfteren Wäsche zwangsläufig häufig mit Wasser in Berührung kommen. Und hier zeigt es sich, daß die in der Patentschrift 533 871 beschriebenen Farbsalze in dieser Hinsicht keineswegs den Anforderungen genügen, während die Farbsalze mit höhermolekularen aliphatischen Aminen nach dem Vorschlag der vorliegenden Anmeldung Färbungen ergeben, die sowohl in ^{der} Wasserechtheit als auch in der sauren Überfärbbarkeit den bekannten Farbsalzen überlegen sind. Die Unterschiede in den Echtheiten sind so groß, daß nur mit den neuen Farbsalzen befriedigend sehr spinngefärbte Cellulosefäden und -ester hergestellt werden können, wohingegen die in der Patentschrift 533 871 beschriebenen Farbsalze hierfür völlig ungeeignet sind. Wir veranschaulichen diesen Sachverhalt auf den anliegenden Farbtafeln, aus denen deutlich zu entnehmen ist, daß sowohl bei der Kochprobe als auch bei der sauren Überfärbprobe der Vollanteil der Färbung bei Benutzung der neuen Farbstoffe viel weniger oder fast nicht angetönt wird, während die bekannten Farbstoffe bei den Proben sehr stark auf Wolle ausbluten. Die Durchführung der Echtheitsproben ist in der anliegenden Sonderbeilage erläutert.

Durchschlag

3471

L.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
 Patentabteilung

11 704

3471

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

- 3 -

11 704

Da die Verwendung der in vorliegender Anmeldung beschriebenen Farbstoffsalze zum Spinnfärben von Cellulosestern und -estern somit zweifellos neu ist und weiterhin gezeigt wurde, daß sie bekannten Farbstoffsalzen in ihren Eigenschaften technisch überlegen sind, sind alle Merkmale vorhanden, um auf die vorliegende Anmeldung das nachgesuchte Patent zu erteilen. Wir bitten daher um die Bekanntmachung.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT
gez. Holdermann ppa. Kleber

Anlagen:
Farbetafeln
Sonderbeilage.

Durchschlag

3472

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

3472

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
 Patentabteilung

O.Z. 11 704

I. 65 544 IVd/39b

13 März 1940 St/M

Sonderbeilage.

zu den Farbtafeln, eingereicht mit der Eingabe vom 13 März 1940

1) Kochprobe.

10 Teile Acetylcellulose werden in einem Gemisch von Methanol und Aceton gelöst, in dieser Lösung 0,3 Teile des in Beispiel 1 genannten Farbstoffes gelöst und dann daraus ein Film gegossen. Nach dem Trocknen wird dieser Film in schmale Streifen geschnitten und 1 Teil davon mit je einem Teil Wolle, Baumwolle und Viskosekunstseide verflochten. Die Flechte wird dann eine halbe Stunde lang in Wasser gekocht, abgequetscht und getrocknet. (Färbung 1 auf Tafel I.)

In gleicher Weise wurde eine Acetylcelluloselösung mit dem Cyclohexylammsalz der komplexen Chromverbindung des in Beispiel 1 genannten Azomethinfarbstoffes gefärbt und die gleiche Probe ausgeführt. (Färbung 2 auf Tafel I.)

2) saure Überfärbbarkeit.

Flechten wie unter 1) beschrieben wurden 1/2 Stunde lang in einer Lösung von 2,5 g Natriumbisulfat im Liter Wasser im Flottenverhältnis 1:70 bei 90° behandelt, dann gespült und getrocknet. Die Echtheit des bekannten Farbstoffs zeigt Färbung 1, diejenige des neuen Farbstoffs Färbung 2.

Durchschlag

3473

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
 Hauptlaboratorium

Patentabteilung.

3473

I.G. FÄRBEINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Hauptlaboratorium

19. Februar 1940
Patentabteilung.

Dr. Dm/Ri.

17. Februar 1940

O.S. 11 724 - J. 65 344 IVb/39 b.
Verfügung des Reichapatentamtes vom 5. Dezember 1939.

Die Neuheit des angemeldeten Verfahrens wird von der Prüfungsstelle nicht bestritten.

Die beanspruchten Farbsalze sind denen der Entgegenhaltung aber auch überlegen. Diese Überlegenheit zeigt sich vor allem in der überragenden Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln z. B. Aceton, was wir bereits auch in der Anmeldungsbeschreibung Seite 2, Zeile 3 u. ff. hervorgehoben haben. Weiterhin besteht die Behauptung auf Seite 2, Zeile 9 bis 10 der Beschreibung zu Recht, dass die nach dem beanspruchten Verfahren aus der gefärbten Spinnlösung erhältlichen Fäden und Filme durch überragende färbereiche Eigenschaften ausgezeichnet sind. Zum Beweise übergeben wir Ihnen zwei Färbetafeln, aus denen die bessere Kochechtheit und saure Überfärbbarkeit ohne weiteres ersichtlich ist. Die Färbetafeln sind in der beiliegenden Sonderbeilage im einzelnen erläutert.

Anlagen.

Jm. [Signature]
Kug.
[Signature]

Durchschlag

3474

I.G. FÄRBEINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Hauptlaboratorium

Sonderbeilage zu Memo an Patentabteilung

17.2.40
Dr. Dm/Ri.

3474

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Hauptlaboratorium

Sonderbeilage zu Memo an Patentabteilung

17.2.40
Dr. Dm/Ri.~~Acetylcellulose gelöst in einem Gemisch von Methanol und Aceton.~~

Zu einer Lösung von Acetylcellulose in einem Gemisch von Methanol und Aceton gibt man das in Beispiel 1 der Anmeldung genannte Farbstoff, sodass eine 3 fache Färbung entsteht und giesst daraus nach gründlichem Vermischen einen Film.

Nach dem Trocknen wird der gefärbte Film in kleine Streifen zerschnitten und mit Fäden aus Wolle, Baumwolle und Kunstseide zu einem Strang verflochten.

Kochprobe:

Die eingeflochtene Färbung wird eine halbe Stunde in Wasser gekocht, - im Gegensatz zum Palmkernfettaminsalz blutet das Dicyclohexylaminsalz besonders auf Wolle aus.

Saure Überfärbeprobe:

Die verflochtene Färbung wird 90 Minuten mit einer Lösung von 2,5 g Natriumbisulfat in einem Liter Wasser (Flotte 1 : 70) bei etwa 90° behandelt, gespült und getrocknet. Auch hier blutet das Dicyclohexylaminsalz im Gegensatz zu dem Palmkernfettaminsalz stark aus.

guk. P. ...

Durchschlag

I. G. Leverkusen

3476

Krzikalla

I. G. Leverkus

3476

Dr. Arzikalla

I. G. Farbenindustrie A. G.
Patent - Abteilung

Ludwigshafen

Ø Hauptlabor. Lu. ✓
Ø Pat. Abtlg. Le.

Dr. Na./js

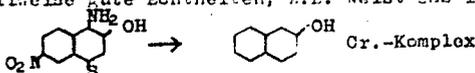
23. Januar 1940

Patentanmeldung Lu. J 65344 IVd/39b (O. Z. 11704).

Wir haben von dem Schreiben Ihres Hauptlaboratoriums vom 14. Dez. 1939 Kenntnis erhalten und danken Ihnen dafür.-

Als Miterfinder von unseren Herren für die Anmeldung J 65 344 kommt Dr. Nadler in Frage.-

Zur Ergänzung Ihrer Erfindergeschichte teilen wir Ihnen mit, daß von uns im Oktober 1938 Isopentadecylaminsalze von sauren Farbstoffen der Aceta zur Prüfung als Einspinnfarbstoffe in Acetatseide zugesandt wurden. Lc. Befund der Aceta vom 18. Dezember 1938 ließen sich die Farbstoffe gut verspinnen und zeigten teilweise gute Echtheiten, z. B. weist das Isopentadecylsulfat von



neben anderen guten Eigenschaften eine überraschend gute Waschechtheit auf.-

Die acetonalöslichen Phtalocyaninsulfamidulfosaurer Aminsalze wurden bereits im Frühjahr 1938 von der Aceta geprüft.-

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium

gez. Dr. O. Bayer

26. Jan 1940

Durchschlag

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. R. M.
Hauptlaboratorium

3476

Aktenexemplar

I. G. Farbenindustrie A.-G.,
Wiss. Hauptlaboratorium,
Leverkusen-I. G. Verk.

Ø an: Patentabt. Le
Patentabt. Lu.

15. Dez. 1939

I.G. Farbenindustrie A.-G.,
Wiss. Hauptlaboratorium,

an: Patentabt. Le
Patentabt. Lu

15. Dez. 1939

Leverkusen-I.G. Werk.

Dr. Kra/ir. 14. Dez. 1939.

Unsere Patentanmeldung I.65 344 IVa/39 b (O.2.11704).
Schreiben der Patentabt. Le an Patentabt. Lu vom 30.11.39.

Zu dem obigen Schreiben, das uns zur direkten Erledigung mit Ihnen angeleitet wurde, teilen wir Ihnen folgendes mit:

Nachdem die in Ihrem Schreiben vom 14.9.39 gestellten Fragen bezüglich unserer obigen Anmeldung bereits von unserer Patentabteilung beantwortet waren, warfen Sie nun die Frage der Erfindernennung auf. Ohne auf Ihre Ausführungen näher einzugehen, sind wir bereit, einen Ihrer Herren als Miterfinder bei unserer Anmeldung zu nennen, bemerken aber, dass die Acetonlöslichkeit der beanspruchten Farbstoffe nicht das Wesentliche an unserer Anmeldung sondern unsere Beobachtung ist, dass die mit höhermolekularen Fettaminen umgesetzten, sauren Farbstoffe nach dem Versapin-
^{VORAUSS}
setzen eine nicht ohne weiteres zu sehende gute Waschechtheit besitzen, die allein uns Veranlassung gab, die Patentanmeldung einzureichen. Die Beobachtung, dass Fettaminsalze von ibrian Farbstoffen eine erheblich grössere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln als die Dicyclohexylamin- oder Diphenylguanidinsalze besitzen, ist uns aus eigenen Versuchen seit Oktober 1936 bekannt und durch verschiedene Prüfungsergebnisse unserer Coloristischen Abteilung belegbar. Wenn wir darüber erst bei der 13. Aka in September 1938 berichtet haben, so lag das daran, dass damals der erste brauchbare Azofarbstoff dieser Reihe im Zaponecht-schwarz EOB vorlag, der bereits im März 1938 - also lange vor dem von Ihnen angegebenen Datum - bei der G.K. angemeldet war. Es geht also daraus hervor, dass wir die ersten waren, die der I.G. die vorteilhafte Verwendbarkeit von Fettaminsalzen bekanntgaben.

Ludwigshafen hat übrigens auch Fettaminsalze von Phthalosyanin-sulfocyanen bereits in D.R.P. 666 085 vom 3.10.1936, Beispiel 2

-/-

Durchschlag

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium
Dr. Krs/fr.

14.12.39 II

An Wiss. Hauptlabor., Leverkusen.

Patr.: Unsere Patentam. I. 65 344 (O.Z. 11704).

und Beschreibung, beschrieben und die Dimethylpalmkernfettamin-
salze, Saponechtblau HL und Saponechtgrün HL in den Handel ge-
bracht.

Wir bitten Sie, die Erfindungsgeschichte von Ihrer Seite über
Ihre Patentabteilung an unsere Patentabteilung zu übersenden,
damit unser Erfinderprotokoll noch entsprechend ergänzt werden
kann.

I.G. LUDWIGSHAFEN A./RH.
HAUPTLABORATORIUM.

gez. Reppe

Durchschlag

Reichspatentamt

Anmelder: J 65 344 - 1V6/39b

D 441 847

3478

Berlin Z 2061, den 5. Dezember 1939
Aufsichtsrat Nr. 103
Genehm. Nr. 17 48 21

Dr. Krs/fr. I.G. Farbenindustrie A.-G.

- b.) In Anmeldung Nr. 2010 ist die Herstellung der be-
schriebenen Acetatseide nicht gesagt.
- c.) Die Beschreibungen in den Anmel-
dungen Nr. 2010 und 2019 betreffen die Herstellung
von Acetatseiden aus Acetatgruppen (nämlich Acetatgruppen) und
Acetatgruppen, die durch diese Anmeldungen herge-
stellt werden können, nicht auf die Erfindung der er-
findungsgemäßen Acetatseide, die in der Anmeldung
Nr. 2010 beschrieben ist, sondern auf die Erfindung der er-
findungsgemäßen Acetatseide, die in der Anmeldung
Nr. 2010 beschrieben ist.

4. Unsere Gegengründe:

- a.) Ihre Vorzüge sind in der Anmeldung Nr. 2010 auf einen
Fertigen in der Anmeldung Nr. 2010 nicht gesagt,
da die Beschreibungen in den Anmel-
dungen Nr. 2010 und 2019 die Herstellung von
Acetatseiden aus Acetatgruppen (nämlich Acetatgruppen) und
Acetatgruppen, die durch diese Anmeldungen herge-
stellt werden können, nicht auf die Erfindung der er-
findungsgemäßen Acetatseide, die in der Anmeldung
Nr. 2010 beschrieben ist, sondern auf die Erfindung der er-
findungsgemäßen Acetatseide, die in der Anmeldung
Nr. 2010 beschrieben ist.
- b.) Ihr Argument gemäß Absatz 3 a) ist richtig. Es
ist aber zu bedenken, dass der Zusammenhang zwischen
Acetonlöslichkeit und der Eignung für Einsparfarb-
stoffe in Acetatseide für jeden Fachmann gegeben ist.
Zerlegen Sie den Zusammenhang in Zusammenhang mit
dem hier vorliegenden Problem ausdrücklich auf Seite 2
des genannten Referates erwähnt. Es bedürfte daher
in Sachen der Anmeldung Nr. 2010 keinen besonderen
Hinweisen mehr in dieser Richtung, um diesen Gedanken
klar zum I.G.-internen Stand der Technik gehörig bezeich-
nen zu können.
- c.) Der Hinweis auf Ihre Herstellungsmethoden (so handelt
es sich um 02.11.322 und 02.11.566) erscheint uns in die-
sem Zusammenhang verfehlt, da beide Anmeldungen nicht

S

A

F

E

T

3482

Erfindung
Beschreibung
Ansprüche

Preis

3483

FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

Patentabteilung
Leverkusen

Hauptlaboratorium - 11138

3483

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

Patentabteilung
Levering

Hauptlaboratorium I 11138

Nr. Na./ 14.5. St./ 31. Okt. 1938

Spinnfärben von Celluloseestern und Äthern

Vir beziehen uns auf das oben genannte Schreiben Ihres wissenschaftlichen Laboratoriums, von dem Sie Durchschlag erhielten, und bemerken dazu folgendes

Unsere Anmeldung hat das Spinnfärben mit Salzen aus sauren Farbstoffen und höhermolekularen aliphatischen Aminen zum Gegenstand. Von den beiden von Ihnen genannten Anmeldungen betrifft Ihre Anmeldung I 62 837 IVa/22e (=Le 2010) die Herstellung von in organischen Lösungsmitteln löslichen Farbstoffsalzen mit ganz bestimmten Basen, nämlich Isoalkylaminen (z.B. Isopentadecylamin, wie es in Beispiel 14 wohl statt Icotetradecylamin heissen muss), doch ist über die Verwendung zum Spinnfärben dort nichts erwähnt. In der weiterhin von Ihnen genannten Anmeldung I 59 299 IVa/22e (=Le 1619) sind nicht Salze, sondern Amide von Sulfonsäuren beschrieben, die allerdings in einem Falle (Beispiel B) daneben auch Sulfonsäuregruppen enthalten können. Obwohl weiterhin zwar auch Salze von Cu-Phthalocyaninsulfonsäuren mit höhermolekularen Fettaminen in dem genannten Bericht Nr. 20 der 40. Woche 9 vom 15./16. Dezember 1938, Absatz 1, erwähnt sind, ist weder in diesem Bericht noch in der Anmeldung Le 1619 davon die Rede, dass diese Verbindungen auch zum Spinnfärben geeignet seien; von den beschrie-

7. Nov. 1938

251-2116-2004-320

Durchschlag

3484

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

Patentabteilung
Levering

St.

Patentabteilung
Leverkusen

St.

benen, im wesentlichen Sulfonamide darstellenden Phthalocyaninen wird auf Seite 2 erwähnt, dass sie zur Zeit als Einspinnfarbstoffe für Acetatseide geprüft würden. Offensichtlich geschah dies wegen der Sulfonamidgruppen und nicht wegen der mitunter ausnahmsweise daneben vorhandenen, an Amin gebundenen Sulfonsäuregruppe

Wir selbst besitzen auf dem Asomethingebiet die Anmeldungen O.Z. 11352 (= I 63 759 IVd/22e) und O.Z. 1156 (= I 64 686 IVd/22e), die die Herstellung leicht löslicher Farbstoffe durch Salzbildung aus Asomethinsulfonsäuren oder -carbonsäuren mit Aminen oder basischen Farbstoffen betreffen. Einen ursprünglich in unserer Anmeldung O.Z. 11352 befindlichen Hinweis auf die Verwendung der dort beschriebenen Farbstoffsalze zum Spinnfärben haben wir wieder gestrichen, um die Kollision mit unserer Anmeldung O.Z. 11704 zu vermeiden.

Wir halten es ^{hier} daher für möglich und erwünscht, diese eigenartige Verwendungsweise der Farbstoffsalze in allgemeiner Form gesondert unter Schutz zu stellen und daher unsere Anmeldung O.Z. 11704 (= I 65 344 VIc/39 b) weiterzuführen. Eine Mitverwendung des bei Ihnen vorliegenden Materials erscheint uns zur Zeit nicht notwendig, da die bisher in der Anmeldung befindlichen Beispiele den Erfindungsgegenstand genügend erläutern.

Es würde uns allerdings interessieren, zu welchem Ergebnis die von Ihnen gemeinsam mit der Aceta vorgenommenen Einspinnfarbprüfungen geführt haben.

PATENTABTEILUNG LU
gez. Kleber

54-2110-2024-120

Durchschlag

Hauptlabor. 18. III

348f

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentamt

Hauptlabor. 14. Okt.

An
Reichspatentamt
Berlin

m

Patentamt, St./

14. Okt. 1939.

I 63 344 VIc/2
Verf. z. Spinnfarben von Celluloseestern und -äther.
Besch. vom 28. August 1938

In der Anlage übersenden wir einen Durchschlag eines Nachtrages zu unserer Anmeldung I 63 759 IVd/22e, dessen Urtext wir mit Eingabe vom 14. Oktober 1939 eingereicht haben. Damit wird der Hinweis auf die eigenartige Verwendung der in der Anmeldung I 63 759 IVd/22e beschriebenen Farbstoffsalze aus der genannten Anmeldung gestrichen und es dürfte somit kein Hindernis mehr bestehen, auf die vorliegende Anmeldung, die u. a. auch die eigenartige Verwendung der in der Anmeldung I 63 759 IVd/22e beschriebenen Farbstoffsalze zum Gegenstand hat, ein Patent zu erteilen.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. Hoedermann ppa. Klebe

Anlage

654-8516-3028-22

Durchschlag

14. Okt. 1939

348g

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaborator

17404

3488

Reichspatentamt

Berlin SW 61, den 28. August 1939
Südlicher Eingang 97-103
Telefon: 17 48 21

Patentnummer: J 65 344 VIc/39b

Erfinder: Patentabt. Eingang die I.G. Farbenindustrie
11. SEP 1939 Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a./Rh.
Pat.-Abtl.
Dr. Ergikalla
K

Die Zeichen: D. Z. 11704

An Referent
H. G. 30
15. 8. 39
Kaufmann
H. G. 30
15. 8. 39

In Sachen der Patentanmeldung, betreffend
"Verfahren zum Spinnfärben von Celluloseestern und-
äthern", eingegangen am 2. August 1939.

Nachstehend wird das Ergebnis der in Klasse 39b
durchgeführten Prüfung mit der Aufforderung mit-
geteilt; binnen drei Monaten
sich zu äußern.

Gegenstand der Anmeldung J 63 759 IVd/22a ist
ein Verfahren zur Herstellung bestimmter Farbstoff-
salze, die insbesondere zum Spinnfärben von Cellu-
loseestern und -äthern geeignet sind. Bei dieser
Sachlage kann in vorliegender Anmeldung kein Ver-
fahren geschützt werden, das lediglich die Aus-
führung des in der älteren Anmeldung J 63 759 IVd/22a
Vorgeschlagenen darstellt, vergl. in vorliegender
Anmeldung Beispiel 2.

Die Bekanntmachung der Anmeldung akann daher
voraussichtlich nicht in Aussicht gestellt werden.
Prüfungsstelle für Klasse 39b

Dr. Fabel

Die sachliche Äußerung auf diesen Bescheid ist nur in einfacher
Ausfertigung einzureichen; für neue Unterlagen (Beschreibung, Ansprüche,
Zeichnungen) sind dagegen 2 Ausfertigungen erforderlich.
Die in diesen Bescheid gesetzte Frist beginnt mit der Zustellung.
Anträge auf Verlängerung dieser Frist können nur bei ausreichen-
der Rechtfertigung durch die Vorbringung von Belegen gestützt Begründung
erhalten werden (s. Bekanntmachung, betr. Gewährung von Fristen im
Patentverfahren vom 18. Januar 1935, abgedruckt im Blatt
"Das Patent", Nr. 102, und Zeitschriften 1935, Seite 6).

15. 8. 39
17404

348

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

lose auflöst. Die Überführung der gefärbten Spinnlösung in Gebilde aller Art, wie Filme, Fäden u. dgl., geschieht in der bekannter Weise. Wegen der sehr guten Löslichkeit der Farbstoffsalze in organische Lösungsmitteln können mit Vorteil sehr konzentrierte Lösungen dieser Salze zum Färben der Spinnlösung verwendet werden, andererseits aber auch tiefgefärbte Filme oder Fäden erzeugt werden.

Das neue Verfahren gestattet die Nutzbarmachung einer grossen Anzahl von Farbstoffen zum Spinnfärben von Celluloseestern u. -äthern. Die aus der gefärbten Spinnlösung erhaltene Fäden und Filme sind sehr gut waschbar.

Beispiel

Das nach dem Verfahren der Patentschrift Anmeldung I. 63 759 IVd/22a; aus der komplexen Chromverbindung des Azomethins aus 2-Oxybenzaldehyd und 4-Nitro-2-aminophenol-6-sulfosaure mit Palmkernfett-dimethylamin erhaltene gelbe Farbstoffsalz wird in einem Aceton-Alkohol-Gemisch gelöst und diese Lösung mit einer etwa 20%igen Lösung/Gellit in Aceton-Alkohol verrührt, bis die Mischung homogen geworden ist. Aus dieser Lösung erhält man nach bekannter Arbeitsweise waschbare Filme oder Fäden. Die Filme sind auch bei einem Farbstoffgehalt von 10% noch ...

Gefärbte Filme von ähnlich guter Eigenschaften erhält man wenn man zum Färben der Spinnlösung das Farbstoffsalz aus der chromhaltigen Azomethin aus 3,5-Dichlor-2-oxybenzaldehyd und 4-Nitro-2-aminophenol-6-sulfosaure und Palmkernfett-dimethylamin verwendet. Benutzt man anstelle des Palmkernfett-dimethylamins lauryl-pentadecylamin, so erhält man Farbstoffsalze mit noch besserer Löslichkeit.

Auch die Farbstoffsalze aus höhermolekularen aliphatischen Aminen und den Azofarbstoffen aus diazotierter 2-Chloranilin bez. diazotierter 3,4-Dichloranilin und 1-5-Chlor-2-sulfophenyl-3-methyl-5-pyrazolon (vgl. brit. Patentschrift 290 25) oder achromhaltiger Azofarbstoff aus diazotierter 4-Nitro-2-aminophenol-6-sulfosäure und Acetessigsäureanilic (vgl. deutsche Patentschrift 517 491) eignen sich in gleicher Weise zur Herstellung gefärbter Filme oder Folien.

Beispiel

Eine etwa 20%ige Lösung von Cellulose in einem Aceton-Methylalkohol-Gemisch wird mit einer etwa 10%igen Aceton-Methylalkohol-Lösung des im Beispiel der Patentschrift ... (Anmeldung I. 60 975 IVd/22 a), Absatz ... beschriebenen Farbstoffsalzes vermischt und aus dieser Mischung in bekannter Weise eine Filmfolie hergestellt. Die so erhaltene schwarz gefärbte Folie besitzt gute Nasssechtheit.

Verwendet man zum Färben der Spinnlösung die Salze von Alizarinrubinol B (Schultz, Farbstofftabellen, 1. Aufl. Nr. 1210 oder Anthrachinonviolett (ebenda Nr. 1208 oder Naphtholgrün E (ebenda Nr. 5) oder 1-Amino-4-m-cyanphenylaminoanthrachinon-2-sulfosäure (vgl. DRP. 511 043), so erhält man rote, violette, grüne bezw. blaue Acetylcellulosefäden.

Beispiel

Blaue gefärbte Acetatseidefäden werden erhalten, wenn man zu der gelösten Acetylcellulose vor dem Spinnvorgang das Salz aus Isopentyldecylamin und dem Farbstoff

Chemie

Chemie

(Vgl. deutsche Patentschrift 638 72 hinzu)

Ebenfalls blaue Acetatselderader werden mit der Farbsalzer aus Wasserblau (Wizinger loc. cit. Nr. 4a) und nonermolekularen aliphatischen Aminen erhalten.

Patentanspruch

Verfahren zum Spinnfarben von Celluloseestern und -äthern, dadurch gekennzeichnet, dass man die aus sauren Farbstoffen und nonermolekularen aliphatischen Aminen hergestellten Farbstoffsalze verwendet.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

3498

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Hauptlaborator

Patent-Abteilung

28. Juli

St./Pd.

22.7.33

Dr. Dm/b.

28. Juli 1933

Neuanmeldung No. 36
Verfahren zum Spinnfärben von Celluloseestern und -äthern.

Wir bitten Sie, die aus dem Nachtrag ersichtlichen Ergänzungen in die Beschreibung aufzunehmen. Die Anmeldung enthält nunmehr auch Ausführungsbeispiele mit einem Triarylmethan-, Anthrachinon- und Azofarbstoff. Weiterhin ist in dem neuen Beispiel die Herstellung gefärbter Fäden beschrieben.

In der von Ihnen angeführten Vorliteratur bemerken wir folgendes:

Gegenüber den in der schweizerischen Patentschrift 197 597 beschriebenen Farbstoffen werden unsere beanspruchten eine wesentlich bessere Löslichkeit beispielsweise in Aceton aufweisen. Das Gleiche gilt für die Farbstoffe der deutschen Patentschrift 618 748. Auch glauben wir, gegenüber den in der deutschen Patentschrift 535 871 beschriebenen Färbungen mit Alkylaminen, wie Äthylamin, Dimethylamin eine Verbesserung in Bezug auf Löslichkeit und Hessechtheiten nachweisen zu können.

Den Entwurf geben wir Ihnen zusammen mit dem ausgefüllten Fragebogen zurück.

*Prof. Forstmann
(K/11-Ralla)
(Rippe)*

Anlagen!

Durchschlag

3494

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Hauptlaborator

Patent-Abteilung
Neuanmeldung Nr. 36

28.7.33

I.

Patent-Abteilung

Neuerfindung Nr. 38.

28.7.35

I.

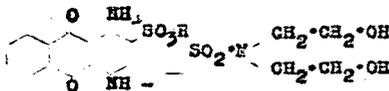
Nachtrag

Nach dem letzten Absatz des Beispiels 1 bitten wir einzufügen:

* Ebenfalls gelbe Fäden erhält man, wenn man als Ausgangsfarbstoff den Asofarbstoff aus diazotiertem 2-Chloranilin bzw. diazotiertem 3,4-Dichloranilin und 1-(2'-Chlor-5'-sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon oder den chromhaltigen Asofarbstoff aus diazotierter 4-Nitro-2-aminophenol-6-sulfosäure und Acetessigsäureanilid verwendet.

Beispiel 3.

Blau gefärbte Acetatseidefäden werden erhalten, wenn man zu der gelbsten Acetatseide ein Farbsalz aus Isopentadecylamin und dem Farbstoff



hinzufügt. Anstelle des Anthrachinonfarbstoffs kann man auch Wasserblau (WIZINGER Nr. 4a) verwenden.

Die Herstellung der Fäden kann nach den verschiedenen bekannten Verfahren, etwa nach dem Trockenspinverfahren erfolgen.

(H. J. J. / (Klein))

Durchschlag

1007-200-330

I. G. Ludwigshe
Patent-An

Hauptlaborat

Ihre Zahl	Ihre Nummer	Unsere Z.
Dr. L...		Jul...

Betreff: Neuanmeldung

"Verfahren zum Spinnfärben von Celluloseestern und -äthern"

Wir übersenden in der Anlage eine Antwort zu Ihrer oben bezeichneten Neuanmeldung zur vollst. Prüfung. Wir halten es für zweckmässig, wenn der Anmeldung ein Ausführungsbeispiel mit einer Triphenylmethanfarbstoff- und einer Anthrachinonfarbstoff-angefärbt wird und in einem dieser Beispiele die Herstellung von Fäden beschrieben wird. Die auf Seite 1 Ihres ursprünglichen Anmeldeentwurfs aufgezählten Verbindungen sind zweckmässig, in Form von Ausführungsbeispielen zu bringen, oder in einem Nachsatz zu den Beispielen zu ergänzen.

W. 1

Zu der Patentfähigkeit des Anmeldegegenstandes bemerken wir dass es fraglich ist, ob wir mit Rücksicht auf die Vorliteratur ein Patent erhalten werden, denn die Verwendung von inorganischen Lösungsmitteln löslichen metallhaltigen Farbstoffen zum Färben von Celluloseestern und -äthern, die zur Herstellung von Gelecken dienen, ist bekannt (vergl. Schweiz. Patentschrift 19' 50' u. DRP. 616 740, Seite 1. Zeilen 26-30) weiterhin ist bekannt, dass Salze von Farbstoffsulfonsäuren oder -carbonsäuren mit Alkylaminen zum Färben von Massen aus Celluloseestern oder -äthern verwendet werden können (vergl. DRP. 533 072). Dieses bekannte Verfahren gegenüber werden wir wohl eine besondere technische Wirkung geltend machen müssen, wie z.B. die bessere Waschechtigkeit der Fäden, die mit den in vorliegender Anmeldung beanspruchten Farbstoffsalzen spinngefärbt sind.

451-422-24-117

22. Juli 1939
D. 2

M
C

I. G. Ludwigshe
Patent-An

Hauptlaborat

Ihre Zahl Ihre Nummer Unsere Z.

I. G. Ludwigs
 Patent-Anw.

Hauptantrag:

Unsere Ziffer 10000

Hinzukommt, dass wir in unserer Anmeldung vom 11. Juli schon ausdrücklich hervorgehoben haben, dass sich die Salze der methylenhaltigen Azomethinsulfonsäuren in konzentrierten wässrigen Lösungen besonders zum Spinnfärben von Celluloseestern und -acetaten eignen. Diese Angabe wird wohl der nächsten Gelegenheit zu streichen sein, um die vorliegende Anmeldung nicht zu gefährden.

Wir bitten um Ihre Rückantwort.

Anlage: 1 Blatt

3497

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung.

Herrn Direktor Dr. Reppe

Dr. Dm/B.

30. Juni 1939

Neuanmeldung.

Beifolgend übergeben wir Ihnen den Entwurf einer Neuanmeldung:
Verfahren zum Spinnfärben von Celluloseestern- und -äthern
zur weiteren Bearbeitung.

Anlage!

*117. Formeln
(Kopie)*

Durchschlag

3498

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

I.G. Farbenindustrie A.G.
Hauptlaboratorium

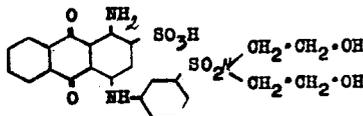
Hauptlaboratorium Ludwigshafen a. Rh., den 30. Juni 1939

Dr. Dm/L

Verfahren zum Spinnfärben von Celluloseestern und -äthern.

Verfahren zum Spinnfärben von Celluloseestern und -äthern

Es wurde gefunden, dass aus sauren Farbstoffen und Pettaminen hergestellte Farbstoffsalze mit besonderem Vorteil zum Spinnfärben von Celluloseestern und -äthern verwendet werden können. Als Ausgangsfarbstoffe kommen prinzipiell alle Farbstoffe mit gefärbtem Anion in Betracht; praktisch sind dies vor allem Farbstoffe, die mindestens eine saure Gruppe, z.B. Sulfo- oder Carboxylgruppe, enthalten. Die Farbstoffe selbst können dabei den verschiedensten Farbstoffklassen angehören, z.B. Arylcarbeniumsalze, Azeniumsalze, Azofarbstoffe, metallhaltige Azofarbstoffe, Azomethinfarbstoffe, metallhaltige Azomethinfarbstoffe, Carbonylfarbstoffe (vgl. WIZINGER, Organische Farbstoffe). Im einzelnen seien beispielsweise genannt, komplexe Chromverbindung des Azofarbstoffes Pikraminsäure \rightarrow 2-Naphthol-4-sulfosäure (DRP. 475 686), komplexe Chromverbindung des Azomethins aus 2-Oxybenzaldehyd und 4-Nitro-2-aminophenol-6-sulfosäure, Alizarinrubinol R (SCHULTZ, Farbstofftabellen 7. Aufl. No. 1210), Azofarbstoff aus Acet-p-phenylendiamin-2-sulfosäure \rightarrow Benzoyl-2.8.6-aminonaphtholsulfosäure (8), der Farbstoff



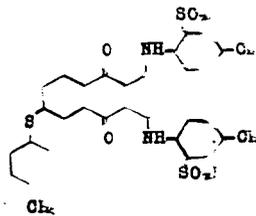
DRP. 639 729

-/-

Durchschlag

der Farbstoff

der Farbstoff



E.P. 466 714
(O.Z. 9105)

jedoch ist die Erfindung nicht auf die genannten sauren Farbstoffe beschränkt.

Als Fettamine eignen sich alle aliphatischen primären, sekundären und tertiären Amine mit längerer gerader oder verzweigter Kohlenstoffkette, vor allem Palmkernfettamin, Palmkernfettdimethylamin, Dodecylamin, Oktadecylamin, Isopentadecylamin.

Die Farbstoffsalze können beispielsweise nach der Patentschrift (O.Z. 10 649) und (O.Z. 11 352) hergestellt werden.

Das Spinnfärben der Celluloseestern und -äthern gestaltet sich sehr einfach. Die Lösung des Farbstoffsalzes in einem organischen Lösungsmittel z.B. Aceton wird mit einer konzentrierten Lösung z.B. der Acetylcellulose in Aceton geknetet bis eine homogene Mischung erhalten wird. Dann verspinn man sie wie üblich. Auf Grund der hervorragenden Löslichkeit z.B. in Aceton, ist es möglich, ziemlich konzentrierte Farblösungen zu verwenden, was von sehr grossen Vorteil ist. Die gefärbten Celluloseester sind

-/-

Durchschlag

107-204-10

meist ~~nach~~ sehr gut waschecht. Infolge seiner allgemeinen Anwend-

meist ~~nach~~ sehr gut waschecht. Infolge seiner allgemeinen Anwendbarkeit ist es nach dem vorliegenden Verfahren möglich, sehr viele bekannte Farbstoffe der verschiedensten Klassen nach leicht durchzuführender Umsetzung mit allgemein zugänglichen Fettaminen als Spinnfarben für Celluloseester und -äther heranzuziehen.

Beispiel 1.

Das gemäß Patentschrift (O.Z. 11 352) aus der komplexen Chromverbindung des Azomethins aus 2-Oxybenzaldehyd und 4-Nitro-2-aminophenol-6-sulfosäure mit Palmkernfett-dimethylamin erhaltliche gelbe Farbstoffsals wird in Aceton/Alkohol gelöst, worin es eine sehr gute Löslichkeit zeigt, und mit einer Lösung von Cellit in Aceton ^{von 20% wasser} ~~gemischt~~ ^{Mischung}, bis die Mischung homogen geworden ist. Das Farbstoffsals gibt auch bei einer Anfärbung von 10% auf Cellit noch klare Filme. Die Massechtheiten des Farbstoffs sind sehr gut.

Ähnlich verwendbar mit gleich guten Eigenschaften ist der entsprechende Farbstoff des chromhaltigen Azomethins aus 3,5-Dichlor-2-oxybenzaldehyd und 4-Nitro-~~2~~-aminophenol-6-sulfosäure. Die Löslichkeit wird noch gesteigert, wenn man anstelle von Palmkernfett-dimethylamin Isopentadecylamin verwendet.

Beispiel 2.

Das nach Beispiel 1, der Patentschrift (O.Z. 10 649) erhaltliche in Aceton/Alkohol sehr gut lösliche Farbstoffsals

-/-

Durchschlag

liefert schwarze Cellitfilme mit guten Massechtheiten.

3501

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

liefert schwarze Cellitfilme mit guten Massechtheiten.

Benutzt man als Ausgangsfarbstoffe Alizarinrubinol R, SCHULTZ
No. 1210, Anthrachinonviolett, No. 1208, 1-Amino-4-m-cyanphenyl-
aminoanthrachinon-2-sulfosäure, Naphtholgrün B (SCHULTZ, No. 5),
so erhält man rote, violette, blaue oder grüne ^{folien} Folien.

Patentanspruch.

Verfahren zum Spinnfärben von Celluloseestern und -äthern,
dadurch gekennzeichnet, dass man hierzu aus sauren Farbstoffen
und Fettaminen hergestellte Farbstoffsalze verwendet.

per Anstalt

Durchschlag

U

1

R

42

INDEX

11717
July 1939 - June 1943 Verfahren zur Herstellung v.
aromatischer Vinylverbindungen.
Preparation of aromat.
vinyl compound.

Frame Nos. 350. - 37

3502

Verfahren zur Herstellung v. aromatischer Vinylverbindungen

Berlin, G.B. 61, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 295, 296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 354, 355, 356, 357, 358, 359, 360, 361, 362, 363, 364, 365, 366, 367, 368, 369, 370, 371, 372, 373, 374, 375, 376, 377, 378, 379, 380, 381, 382, 383, 384, 385, 386, 387, 388, 389, 390, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 399, 400, 401, 402, 403, 404, 405, 406, 407, 408, 409, 410, 411, 412, 413, 414, 415, 416, 417, 418, 419, 420, 421, 422, 423, 424, 425, 426, 427, 428, 429, 430, 431, 432, 433, 434, 435, 436, 437, 438, 439, 440, 441, 442, 443, 444, 445, 446, 447, 448, 449, 450, 451, 452, 453, 454, 455, 456, 457, 458, 459, 460, 461, 462, 463, 464, 465, 466, 467, 468, 469, 470, 471, 472, 473, 474, 475, 476, 477, 478, 479, 480, 481, 482, 483, 484, 485, 486, 487, 488, 489, 490, 491, 492, 493, 494, 495, 496, 497, 498, 499, 500, 501, 502, 503, 504, 505, 506, 507, 508, 509, 510, 511, 512, 513, 514, 515, 516, 517, 518, 519, 520, 521, 522, 523, 524, 525, 526, 527, 528, 529, 530, 531, 532, 533, 534, 535, 536, 537, 538, 539, 540, 541, 542, 543, 544, 545, 546, 547, 548, 549, 550, 551, 552, 553, 554, 555, 556, 557, 558, 559, 560, 561, 562, 563, 564, 565, 566, 567, 568, 569, 570, 571, 572, 573, 574, 575, 576, 577, 578, 579, 580, 581, 582, 583, 584, 585, 586, 587, 588, 589, 590, 591, 592, 593, 594, 595, 596, 597, 598, 599, 600, 601, 602, 603, 604, 605, 606, 607, 608, 609, 610, 611, 612, 613, 614, 615, 616, 617, 618, 619, 620, 621, 622, 623, 624, 625, 626, 627, 628, 629, 630, 631, 632, 633, 634, 635, 636, 637, 638, 639, 640, 641, 642, 643, 644, 645, 646, 647, 648, 649, 650, 651, 652, 653, 654, 655, 656, 657, 658, 659, 660, 661, 662, 663, 664, 665, 666, 667, 668, 669, 670, 671, 672, 673, 674, 675, 676, 677, 678, 679, 680, 681, 682, 683, 684, 685, 686, 687, 688, 689, 690, 691, 692, 693, 694, 695, 696, 697, 698, 699, 700, 701, 702, 703, 704, 705, 706, 707, 708, 709, 710, 711, 712, 713, 714, 715, 716, 717, 718, 719, 720, 721, 722, 723, 724, 725, 726, 727, 728, 729, 730, 731, 732, 733, 734, 735, 736, 737, 738, 739, 740, 741, 742, 743, 744, 745, 746, 747, 748, 749, 750, 751, 752, 753, 754, 755, 756, 757, 758, 759, 760, 761, 762, 763, 764, 765, 766, 767, 768, 769, 770, 771, 772, 773, 774, 775, 776, 777, 778, 779, 780, 781, 782, 783, 784, 785, 786, 787, 788, 789, 790, 791, 792, 793, 794, 795, 796, 797, 798, 799, 800, 801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 808, 809, 810, 811, 812, 813, 814, 815, 816, 817, 818, 819, 820, 821, 822, 823, 824, 825, 826, 827, 828, 829, 830, 831, 832, 833, 834, 835, 836, 837, 838, 839, 840, 841, 842, 843, 844, 845, 846, 847, 848, 849, 850, 851, 852, 853, 854, 855, 856, 857, 858, 859, 860, 861, 862, 863, 864, 865, 866, 867, 868, 869, 870, 871, 872, 873, 874, 875, 876, 877, 878, 879, 880, 881, 882, 883, 884, 885, 886, 887, 888, 889, 890, 891, 892, 893, 894, 895, 896, 897, 898, 899, 900, 901, 902, 903, 904, 905, 906, 907, 908, 909, 910, 911, 912, 913, 914, 915, 916, 917, 918, 919, 920, 921, 922, 923, 924, 925, 926, 927, 928, 929, 930, 931, 932, 933, 934, 935, 936, 937, 938, 939, 940, 941, 942, 943, 944, 945, 946, 947, 948, 949, 950, 951, 952, 953, 954, 955, 956, 957, 958, 959, 960, 961, 962, 963, 964, 965, 966, 967, 968, 969, 970, 971, 972, 973, 974, 975, 976, 977, 978, 979, 980, 981, 982, 983, 984, 985, 986, 987, 988, 989, 990, 991, 992, 993, 994, 995, 996, 997, 998, 999, 1000

16 FEB 1942

Aktiengesellschaft

3502

Patentamt
10 FEB 1942

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft

Frankfurt a. M.

Dr. J. Müller

Auf die Eingabe vom 8. November 1941.

Zunächst wird noch bemerkt, daß der Adressatungsgesetz-
stamm - vgl. den mit der obigen Eingabe beigelegten Patent-
anspruch - nicht auf die Herstellung von Styrol durch ther-
mische Spaltung der Carbonsäureester des Phenyläthanols be-
schränkt ist. Es ist daher erforderlich, daß die Anmelderin
abgesehen von zwei weiteren zahlenmäßig bestimmt gehaltenen
Ausführungsbeispielen zeigt, wie und mit welchem Erfolge
das beanspruchte Verfahren durchgeführt werden kann, wenn
man anstelle der Ester des Phenyläthanols 2. oder eines
arylsubstituierten aliphatischen Alkohols mit mehr als
20-Atomen im Molekül des Alkohols, wobei dieser die Aryl-
rest in dem einen Beispiel einen am Kern durch Alkyl sub-
stituierten Phenylrest und in dem anderen Beispiel einen
substituierten aromatischen Rest enthält, als Ausgangs-
material verwendet.

Ferner ist in Hinblick auf die Ausführungen der An-
melderin in der Beschreibung vom 9. August 1939 - vgl. Sei-
te 1, Absatz 1, letzter Satz und Seite 2, Absatz 3, letzter
Satz - ein weiteres Beispiel einzuführen, aus dem die
Durchführbarkeit des beanspruchten Verfahrens bei Verwen-
dung eines Formiate der in Anspruch bezichneten Alkohole
erichtlich ist, und gleichzeitig anzugeben, in welcher Form
die Säure, deren Arylalkylester als Ausgangsmaterial
verwendet wurde, abgespalten wird.

Wie die Anmelderin in der Eingabe vom 24. August
1940 ausgeführt hat, gelingt es mit Hilfe des beanspruch-
ten Verfahrens - soweit es sich um die Herstellung von
Styrol handelt - durch das gleiche Umsetzungsgezeß wesent-

Erst 10 Mai

*Dr. Müller
Patentamt
Frankfurt a. M.
10 FEB 1942*

D. D. G.
1942 50000

3503

- 2 -

... größere Mengen Ausgangsmaterial umzusetzen als dies
unter sonst gleichen Bedingungen bei der aus der entgegen-
gesetzlichen französischen Patentschrift 682 369 bekannten

... größere Mengen Ausgangsmaterial umzusetzen als dies unter sonst gleichen Bedingungen, bei der aus der entgegen-
gehängenen französischen Patentschrift 682 569 hervorgehenden
direkten Dehydratation von Phenyläthanol möglich ist.

Es ist nicht ersichtlich, inwiefern diese Behauptung der Anmelderin zutrifft, da, wie aus den Schlußsätzen hervorgeht, bei der Durchführung des beanspruchten Verfahrens wesentlich höhere Temperaturen als bei dem Verfahren der Entgegenhaltung - vgl. besonders die Beispiele der französischen Patentschrift 682 569 - erforderlich sind.

Frist zur Aulierung:

d r e i M o n a t e

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Prüfungsstelle für Klasse 12 a

Arbeits
Dr. Arböts

3504
Kopie

O. Z. 11 717

Ø Hauptlaboratorium.

An das
Reichspatentamt,
Berlin.

Dr. fr. Saunier

Patentabt. Fr/B1 8. November 1941

I 65 405-IVd/12 o.

"Verfahren zur Herstellung aromatischer
Vinylverbindungen."
Auf den Bescheid vom 25. Juli 1941.

Die von der Prüfungsstelle angeführte Literaturstelle trifft den Anmeldegegenstand nicht patenthindernd, denn es handelt sich dort nicht um die hier beanspruchte Umsetzung, die im Durchleiten von Dämpfen der Ester von Alkoholen der Art des Phenyläthylalkohols durch auf von 500 - 700° erhitze Räume besteht. Das bekannte Verfahren wird ~~mindest~~ in der flüssigen Phase bei Temperaturen zwischen 315 - 320° ausgeführt. Trotz sehr langer Erhitzungszeit (11 Stunden) erhält man dabei nur eine Ausboute von 60 % Styrol, während nach dem angemeldeten Verfahren die Ausboute trotz sehr viel kürzerer Umsetzungsdauer über 90 % beträgt.

Da aus der entgegengehaltenen Literaturstelle nicht hervorgeht, dass man durch die Abänderung der Verfahrensbedingungen nach mehreren Richtungen zu einer sehr viel vorteilhafteren Arbeitsweise kommen kann, ist der Anmeldegegenstand eindeutig und patentfähig von dem Stand der Technik abgegrenzt.

Um diesem Stand der Technik auch im Patentanspruch Rechnung zu tragen, bitten wir, dem Anspruch die aus der Anlage ersichtliche Fassung zu geben.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT
gez. i.V. Kozikalla gez. ppa. Kiebe

Anlage
Nachtrag (2-fach).

10. NOV. 1941

Durchschlag

O. Z. 11 717

3505

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

9.8. 11 717

I 65 405 IV4/12 o.

8. November 1941 Pr/Bl

Nachtrag.

Neuer Patentanspruch:

"Verfahren zur Herstellung von aromatischen Vinylverbindungen durch thermische Spaltung von Carbonsäureestern arylsubstituierter aliphatischer Alkohole mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen, dadurch gekennzeichnet, dass man Dämpfe derartiger Carbonsäureester durch auf etwa 500 bis 700° erhitze Röhre leitet."

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT
gez. *M. K.* / *gez. ppa. Kleber*

(2-fach).

Durchschlag

271-1074-214-01
7/25

3508

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung.

7. 11. 1941

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

3506

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung.

7. Okt. 1941

Dr. Dau/E. 29. Okt. 1941

D.P.-Anm. J. 65 405 IVd/12 o - O.Z. 11 717.
Amtsbescheid des Reichspatentamts vom 23. 7. 1941.

Das Reichspatentamt weist auf Journ. Am. Chem. Soc. 47², 2243 (1925) hin, worin die Herstellung von Styrol durch Spaltung des Phenyl-essigsäureesters des Phenyläthylalkohols durch thermische Spaltung beschrieben wird.

In der fraglichen Literaturstelle wird jedoch lediglich beschrieben, dass durch Erhitzen von 120 g des Phenyl-essigsäureesters des Phenyläthylalkohols unterhalb des Siedepunkts unter Atmosphärendruck (also in flüssiger Phase) innerhalb 11 Stdn. mit einer Ausbeute von nur 60% Styrol entsteht.

Aus diesen Angaben ist also in keiner Weise zu entnehmen, dass unter den von uns beschriebenen Bedingungen die thermische Spaltung

- 1.) mit Carbonsäureestern einfacher aliphatischer Carbonsäuren durchführbar ist,
- 2.) in der Dampfphase bei Temperaturen, die ^{also} von 300 - 500°C über dem Siedepunkt liegen, bei vorzüglichem Durchsatz und Ausbeuten über 90% d.Th. Styrol entsteht.

gez. Daumiller
" N(iemann)
" R(eppe)

Durchschlag

2025 2004-401
P. 2027

Reichspatentamt

Herrn Direktor Dr. Roppe
H. J. Daumiller

23. Juli 1941

Berlin 202 01, den 23. Juli 1941
Chemisches Reichspatentamt
Abteilung: IVd/12 o

Patentzeichen: J. 65 405 IVd/12 o

I.G. Farbenindustrie

Reichspatentamt

Herrn Direktor Dr. Roppo
H. J. Dammiller

Paris 249 01, den 23. Juli 1941
Gefährdet durch die Inflation
Denkzeichen: 17 43 87

Patentnummer: J. 65 405 IVd/ 12 o

Erfinder:

I.G. Farbenindustrie

Aktiengesellschaft

in Ludwigshafen a/Rh

Stichtag: Datum der Einlage
und Zahlung miteinzel.

Verfahren zur Darstellung von
Phenyläthyläthersäure
Gefährdet durch die Inflation
Denkzeichen: 17 43 87

Hauptlaboratorien

Dr. Zeichen: C.Z. 11717

An Referent
Herrn Dr. Roppo
Z. 11717 u. P. 11717
Unterschr. d. Ref.:

Auf die Eingabe vom 24. August 1940.

Wie noch ermittelt wurde, ist es bekannt,
den Phenyläthyläthersäureester des Phenyläthyläthers durch
thermische Spaltung bei 315 - 320° in Styrol und Phenyl-
äthyläthersäure umzuwandeln (Journ. Amer. Chem. Soc. 47² 2243
(1925).

Die Herstellung von aromatischen Vinylverbin-
dungen aus Carbonsäureestern arylsubstituierter alpha-
tischer Alkohole mit mindestens 2 C-Atomen im Molekül,
lides von letztere der thermischen Behandlung unterwirft,
ist somit grundsätzlich nicht mehr neu.

Diesem Stande der Technik trägt der mit der
obigen Eingabe vorgelegte Patentanspruch nicht Rechnung
und ist daher nicht gewährbar.

Bei Aufrechterhaltung der Anmeldung ist
klarzustellen, inwiefern der Anmeldegegenstand gegen-
über der neuen Entgegenhaltung noch patentbegründende
Merkmale aufweist, zumal bei der Durchführung des bean-
spruchten Verfahrens eine vorherige Überführung des
Ausgangsmaterials in den Dampfzustand und wesentlich
höhere Temperaturen erforderlich sind.

Frist zur Äußerung:

drei Monate.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o

Dr. Arnolds

Zur Nachprüfung bis 10. September 1941
Für die Prüfung der Anmeldung
zur Vermeidung von Verzögerungen
ist eine Nachzahlung der Gebühren
nach Anweisung 10. Patentabteilung
8 & 4

G.D.S.

Einschreiben

531. Pat. 45
G. 1941-50000

Post: 2. Nov. 41

Zo

6. AUG 1941

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

3508

Frist: 5. September 1940

3508

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

Frist: 5. September 1940

Ø Hauptlaboratorium

C. 2. 11717

An das
Reichspatentamt,
Berlin.

Heppner Müller

24. AUG. 1940

Patentabt. Pr/Va. den 24. August 1940.

I. 65 405 IVa/12 a.

"Verfahren zur Herstellung aromatischer Vinylverbindungen".

Auf den Amtsbescheid vom 21. Mai 1940.

Aus der Tatsache, dass sich Phenylmethyloarbinolacetat bei der Destillation teilweise zu Essigsäure und Styrol zersetzt, konnte man nicht schließen, dass die Behandlung dieses Esters bei Temperaturen zwischen 500 und 700° die Herstellung von Styrol in ganz besonders vorteilhafter Weise gestattet. Insbesondere war dies nach Kenntnis der von der Prüfungsstelle entgegengehaltenen französischen Patentschrift 682 569 äusserst überraschend. Dort wird die Wasserabspaltung aus Phenylmethyloarbinol und dessen Homologen zu Kohlenwasserstoffen der Styrolreihe beschrieben. Diese Umsetzung lässt sich, wie nicht bestritten wird, mit befriedigenden Ausbeuten durchführen. Nimmt man aber an Stelle des Phenylmethyloarbinols unter sonst gleichen Bedingungen einen Ester dieses Alkohols, so ist es möglich, durch das gleiche Umsetzungsgefäß eine wesentlich größere Menge vollständig umzusetzen. Mit anderen Worten, durch den Ersatz der Alkohole durch die Ester kann man die Durchsatzgeschwindigkeit also auch die Leistung des Umsetzungsgefäßes, ausserordentlich verbessern. Dieses Ergebnis liess sich zweifellos nicht aus der bekannten Zerfallsfähigkeit von Phenylmethyloarbinolacetat bei der Destillation ableiten.

Um in Patentanspruch die Erfindung eindeutig vom

Stand

Durchschlag

11717

3509

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

Stand der Technik abzugrenzen, bitten wir, die aus der Anlage

3509

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung 11717

Stand der Technik abzugrenzen, bitten wir, die aus der Anlage
ersichtliche neue Fassung der weiteren Prüfung zu Grunde zu
legen.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. Holdermann ppa. Kleber

Anlage:
1 neuer Patentanspruch
(doppelt)

Durchschlag

11717-3509-000
P. 2527

3510

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

0.2.11717

3510.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

0.2.11717

1. 65 405 IVd/12 o.

24. August 1940.
Fz/Vd.

Nachtrag

Neuer Patentanspruch

"Verfahren zur Herstellung von aromatischen Vinylverbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass man Dämpfe von Carbonsäureestern, Arylsubstituierter aliphatischer Alkohole mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen durch auf etwa 500 bis 700° erhitze Räume leitet."

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. Holdermann ppa. Kleber

Doppelt.

Durchschlag

3511

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Hauptlaboratorium

Patentabteilung.
(Herrn Dr. Freilensehner).

3511

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Hauptlaboratorium

Patentabteilung.
(Herrn Dr. Freilensehner).

my. Cahn

Dr. Dan/Ri. 17. Juli 1940

J. 65 406 IVd/12 o.

Wir schlagen Ihnen vor, O.Z. 11 718 (Verfahren zur Herstellung von Isobutylen) zurückzuziehen, da dieses Verfahren kein technisches Interesse besitzt und die Durchführung der Anmeldung schwierig erscheint.

Betr.: J. 65 405 IVd/12 o.

Auf den Einwand des Reichspatentamtes gegen O.Z. 11 717 (Verfahren zur Herstellung von aromatischen Vinylverbindungen) ist folgendes zu erwidern:

- 1.) Aus der Zeretzlichkeit des Phenylmethyloarbinolacetates bei der Destillation kann auch nicht geschlossen werden, dass dieser Körper bei Temperaturen von 500-700° bei ausgezeichneten Raumzeitausbeuten und Ausbeuten von über 90 % in Styrol und Essigsäure zerfällt.
- 2.) Die Spaltbarkeit von Phenylmethyloarbinol berührt unsere Anmeldung nicht.

*108. Kammiller
" Rieffe*

Durchschlag

1273-204-40

11212 RL
Reichspatentamt

Bezeichnung: J 65 405-IVd/12 o.

3512
Handwritten mark

Berlin 1361, den 21. Mai 1940
Mittlerer Saal 17-103
Druckerei: 17 45 21

Undie

Reichspatentamt

Berlin Z 1361, den 21. Mai 1940
Offizieller Charakter 97-103
Verordnungsamt 17 64 21

3512
17. 5. 1940

Anmeldungs-Nr.: J 65 405 IVa/12 o

Erfinder: Adr.

An die I.G. Farbenindustrie

Akt.-Ges., Pat.-Abt.

Hauptlaboratorium in Ludwigshafen a. Rhein

Patent-Nr.: O. Z. 11717

Hauptlaboratorium
H. v. J. Amulth
K

in Sachen der Patentanmeldung, betreffend "Verfahren zur Herstellung aromatischer Vinylverbindungen", eingegangen am 9. August 1939.

In Sachen der Patentanmeldung, betreffend "Verfahren zur Herstellung aromatischer Vinylverbindungen", eingegangen am 9. August 1939.

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.

Es ist bekannt, - vgl. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 7 141 (1874) und 46 3055 (1913) - daß sich das Phenylmethyl-carbinolacetat bei der Destillation teilweise zu Essigsäure und Styrol zersetzt.

Es ist ferner bekannt, daß man Phenylmethyl-carbinol ohne vorherige Veresterung in Ausbeuten von mehr als 90% durch thermische Behandlung in Gegenwart oder Abwesenheit wasserabspaltender Katalysatoren in Styrol umwandeln kann (vgl. französische Patentschrift 682 569, besonders Seite 1, Zeile 18/27).

In Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist demgegenüber eine patentfähige Erfindung nicht zu erkennen.
Prüfungsstelle für Klasse 12 o

26. 5. 1940
Dr. Arnolds

26. 5. 1940
Dr. Arnolds

14. Juni 1940

Es wird hiermit eine schriftliche Mitteilung an Sie ergehen, worin Sie die Verantwortung für die Richtigkeit und gründliche Erledigung der Angelegenheit zu übernehmen haben.

Patentamt
1940 60000

Patentabteilung

11.

einer geeigneter Eisen-Nickel- oder -Chromlegierung besteht. Die Umsetzung verläuft so rasch und rasch, dass man sehr große Mengen des Aralkylcarbonsäureesters in verhältnismäßig kleinen Umsetzungsgefäßen durchsetzen kann. Da die Umsetzung exotherm ist, empfiehlt es sich, die Ausgangsstoffe bis nahe vor die Umsetzungstemperatur vorzuwärmen, um sie durch das Umsetzungsgefäß zu erwärmen.

Man kann die Umsetzung auch in Gegenwart wasser-spaltend wirkender fester Katalysatoren, z.B. von aktiver Tonerde oder Kieselsäure, durchführen, jedoch bietet dies keine besonderen Vorteile gegenüber den Arbeiten in leeren Gefäßen. Auch die Mitverwendung inerte Verdünnungsgase oder -dämpfe ist möglich.

Die Umsetzung lässt sich durch Innehalten einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit bei einer gegebenen Temperatur leicht so gestalten, dass die Überführung des Esters in die Vinylverbindung nahezu vollständig ist. Nicht umgesetzter Ester kann man erneut zur Umsetzung verwenden, während man die bei der Abspaltung entstandene Carbonsäure erneut zur Herstellung des Aralkylcarbonsäureesters verwenden kann.

Beispiel

Durch ein Kupfermanganrohr vor einem Lichter weis, das so auf 580° erhitzt ist, dass der erhitzte Raum etwa 350°C beträgt, leitet man stündlich den Dampf von 1000 g Phenyläthylacetat. Die das Rohr verlassenden Gase werden gekühlt und in die einzelnen Bestandteile zerlegt. 90 % des durchgesetzten Phenyläthylacetats werden in Styrol verwandelt, während 10 % des

durchgesetzte:

durchgesetzten Phenylathylacetat unverändert zurückerhalten
we:

Arbeits: man unter sonst gleichen Bedingungen
60°C, so beträgt die Ausbeute an Styrol über 90 % bei einem
Umsatz von 98 % des durchgesetzten Phenylathylacetat.

Patentanspr:

Verfahren zur Herstellung von aromatischen Vinylver-
bindungen, dadurch gekennzeichnet, dass man Carbonsäureester
arylsubstituierter aliphatischer Alkohole mit mindestens zwei
Kohlenstoffatomen hoher Temperaturen aussetzt.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

3516

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Hauptlaboratoriu

Patent-Abteilung.

Herrn Dr. FREIHESENER.

28. Jul. 1939

R. W. F. Müller

Dr. Dau/E. 27. Juli 1939

Neuanmeldung.

Die beifolgende Neuanmeldung:

"Verfahren zur Herstellung aromatischer Vinylderivate aus aro-
matischen Estern"

Übersenden wir Ihnen hiermit zur Bearbeitung.

Anlage!

gez. Daumiller,
" H(iemann)
" R(eppe).

Durchschlag

3517

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Hauptlaboratoriu Ludwigshafen a. Rh., den 27. Juli 1939
Dr. Dau/E.

Verfahren zur Herstellung aromatischer Vinylderivate aus aromatischen Estern.

Es ist bekannt, dass Äthylacetat beim Erhitzen auf höhere Temperaturen in Äthylen und Essigsäure zerfällt. Es zeigte sich nun, dass auch aromatische Ester niederer Karbonsäuren beim Erhitzen auf Temperaturen von 500 bis 700° in Essigsäure und die entsprechenden Olefine zerfallen.

Auf diese Weise lässt sich z.B. Styrol herstellen, wenn man die Dämpfe von Phenyläthylacetat mit oder ohne Inertgase Temperaturen von 500 bis 700° aussetzt. Der Ester wurde durch Acetylierung von Phenyläthylalkohol hergestellt. Das Phenyläthylacetat wird verdampft, in einem Vorwärmer auf Temperaturen von ungefähr 450° gebracht und dann in einem Rohr bei Temperaturen von 500 bis 700° gespalten. Das Reaktionsrohr kann leer sein oder Füllkörper enthalten. Das Reaktionsmaterial muss widerstandsfähig gegen Essigsäuredämpfe sein, es empfiehlt sich daher Materialien wie Quarz, Kupfermangan, Microtherm oder andere zu verwenden.

Unter den angewandten Bedingungen waren die Reaktionsprodukte gelblichbraun gefärbt und enthielten neben Styrol und Essigsäure noch geringe Mengen unersetzten Ester. Durch Destillation wurde die Essigsäure von Styrol und unersetztem Ester abgetrennt und kann erneut zur Veresterung verwendet werden. Das entstandene Styrol ist praktisch frei von Verunreinigungen und zur Polymerisation geeignet.

Zur Spaltung der aromatischen Ester können auch die bekannten Spaltungskontakte wie aktive Tonerde und ähnliche verwendet werden, man erreicht damit jedoch nur einen Bruchteil der bei der thermischen Spaltung erreichten Zeitraumausbeute.

-/-

Durchschlag

1027-204-138

Beispiel 1.

500 g Phenyläthylacetat werden verdunstet und innerhalb 30 Minuten

3518

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Hauptlaboratorium

Beispiel 1.

500 g Phenyläthylester^{100%} werden verdampft und innerhalb 30 Minuten durch ein Kupfermanganrohr von 3 cm lichter Weite bei 580° geleitet. Der Zersetzungsraum beträgt etwa 350 cm. Das Kondensat ist gelblich gefärbt und praktisch frei von Harzen. Die Ausbeute an Styrol beträgt 90% der Theorie, 7% des Esters befanden sich noch in den Kondensat.

Beispiel 2.

500 g Phenyläthylester^{100%} werden verdampft und innerhalb 30 Minuten durch ein Kupfermanganrohr (wie Beispiel 1) bei 600° geleitet. Die Ausbeute an Styrol beträgt 95% der Theorie. Im Kondensat befinden sich noch 2% nicht umgesetzten Esters.

Anspruch:

Verfahren zur Herstellung aromatischer Vinylverbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass man aus den entsprechenden Estern bei höheren Temperaturen z.B. 500 bis 700° Essigsäure abspaltet und auf diese Weise aromatische Vinylderivate erhält.

Dr. Kammiller

Durchschlag

Duplikat

3518
O.Z. 11:717

Div. 31 Room 471'

IN THE UNITED STATES PATENT OFFICE

APPLICATION OF GÜNTHER SCHULZ

C 22

SERIAL NO. 352,

FILED AUGUST 9, 19

Duplika

3519
O.Z. 11:717

Div. 31 Room 471

IN THE UNITED STATES PATENT OFFICE

APPLICATION OF GUENTHER CARL LUDWIG

(22)

SERIAL NO. 362,

FILED AUGUST 9, 1941

FOR: PRODUCTION OF MONOMER
VINYL COMPOUND

Produced in Germany

Washington, Delaware

Wm. J. Jamiller

Hon. Commissioner of Patent

Washington, D. C.

Sir

In response to the Office Action of January 18, 1941,
please amend the above-entitled application as follows:

Claim 2, line 1, after "of" insert --an--.

Line 2, singularize "compounds".

Same line, after "subjecting" insert --a--.

Same line, singularize "esters".

Same line, after "of" insert --an--.

Line 3, singularize "alcohols".

Cancel claim 1.

REMARKS

Permission is respectfully requested to defer compliance with the requirement for a new Oath. Immediately on receipt of the Office Action of January 18, 1941, a communication was sent to applicants, resident in Germany, requesting that an Oath, in proper form, be supplied. This has to date, however, not been received by counsel.

29 AUG 1941

SENT BY HUTZ AND JOSLIN NEW YORK
TO I. G. FARBEN LUDEWIGSHAFEN

3520

Claim 1 has been cancelled without prejudice. Claim 2 has been amended as stipulated. The applicant is to meet the

Claim 1 has been cancelled without prejudice. Claim 2 has been amended by singularizing the preamble so as to meet the Examiner's objection.

The objection to the expression 'carboxylic acid esters of aryl substituted aliphatic alcohols having at least two carbon atoms' as unduly broad is not understood. In this respect, claim 2 has exactly the same scope as the disclosure in the specification and is clearly not broader than the disclosure. If the Examiner's position is that the claim is so broad as to be inoperative, he is respectfully requested to name those substances the operativeness of which he questions, so that applicants may properly meet the objection. Otherwise, it is submitted that the objection should be withdrawn, since the claim is based on a positive disclosure that a well defined class is suitable for the claimed purpose (Ex parte Sloan, 22 U.S.P.Q., 222).

Reconsideration of the rejection of all claims on the references is requested, inasmuch as none of the references discloses, or in any way suggests, the subject matter of this case. Peterman et al subjects aralkyl alcohol ether to catalytic pyrolysis; Graves heats an aromatic hydrocarbon having an aliphatic side chain (ethyl benzene) in the presence of a dehydrogenation catalyst; and Stanley pyrolyzes dialkylated aromatic hydrocarbons. In none of the references is there any mention of carboxylic esters of aryl substituted aliphatic alcohols of at least two carbon atoms, let alone any suggestion that aromatic vinyl compounds can be produced therefrom.

In view of the foregoing, reconsideration and allowance of the application is requested, subject to the supplying of a new Oath.

Respectfully submitted,

(3) W. R. GAWTHROP
Attorney for Applicants

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

35
33
34

Hauptlaboratorium

Dr. G. Kieber
Dr. G. Schönberg

Dr. G. Kieber

Dr. G.

22. Januar 1941

Patentabtl. Fz/Va. des 17. Mai 1941.

Beauftragter: Dr. G. Kieber, Dr. G. Schönberg, Dr. G. Kieber - 1.14.1941.

In der Anlage übersenden wir Ihnen einen neuen Brief,
den wir Sie in Erledigung des ersten Absatzes des Bescheides
von 18. Januar 40, S. 6. an Hr. Genthrop weiterzusenden bitten.

Die rechtliche Stellungnahme zu den übrigen Beanstandungen
des Bescheides überlassen wir Ihnen.

Respektvoll

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT
gez. ppa. Kieber ppa. Schönberg

I. Kieber

17. Mai 1941

1941-1942 2086-4110
F 2027

Durchschlag

35
36

HUTZ & JOSL
521 Fifth Avenue
New York
22. Januar 1941

3522

W. Guenther

Betr.: Daumiller et al.
Ser. No. 352,006
O.Z. 11717
I-14,697

~~Zur Prüfung des Erfinders
Zur Prüfung des Erfinders
Zur Prüfung des Erfinders~~

28. April 1941

I.G. Farbenindustrie A.G.
Patent-Abteilung,
Ludwigshafen.

Patentabteilung
April 41

Beiliegend senden wir Ihnen Kopien einer amtlichen
Verfuegung vom 18. Januar 1941 in der obigen Anmeldung. Wie Sie
wissen, wird die Anmeldung von Dupont (Herrn W.R. Gawthrop)
bearbeitet. Wir bitten Sie freundlichst um baldige Uebersendung
eines neuen Eides (in dem auf die Anmeldung durch Serial-Nr.
und Einreichungsdatum Bezug genommen wird).

Hochachtungsvoll

Anlagen
WHH:PT

1 22. APR 1941

X

O

D

A

C
O
P
Y

Paper No. 2

January 18, 1941

Applicant: Guenther Daumiller
et al.
Ser. No. 352,006

TITLE PAGE

11718
July 1939 - Aug. 1940 Verfahren zur Herstellung von
Isobutylen.
Preparation of isobutylene.

Frame Nos. 3524 - 3533

L.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. 3524
Patentabteilung

O.S. 11718

Ø Hauptlaboratorium ✓

Aug. 1940

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. 3524
Patentabteilung

O.S. 11718

Ø Hauptlaboratorium ✓

6. Aug. 1940

An das
Reichspatentamt,

Berlin.

Dr. Niemann
Dr. Müller
K

Patentabt. Fr./K. 6. August 1940.
I. 65 406 174/12 e - "Verfahren zur Herstellung von Isobutylen".

Wir stellen hiermit unsere oben genannte Patent-
anmeldung zurück.

mit
I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT
gez. Holdermann ppa. Braun

6. AUG. 1940

Durchschlag

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. 3525
Hauptlaboratorium

Patentabteilung
(Herrn Dr. Preisenhner)

8. Juli 1940
Dr. J. Hoffmann
K. Laber

Patentabteilung
(Herrn Dr. Profenschner)

19. JULI 1940
Dr. H. Dr. Hoffmann
Patentschrift Nr. 17-1388-2

Dr. Dan/Ri. 17. Juli 1940

J. 65 406 IVa/12 o.

Wir schlagen Ihnen vor, O.Z. 11 719 (Verfahren zur Herstellung von Isobutylen) zurückzuziehen, da dieses Verfahren kein technisches Interesse besitzt und die Durchführung der Anmeldung schwierig erscheint.

Betr.: J. 65 405 IVa/12 o.

Auf den Einwand des Reichspatentamts gegen O.Z. 11 717 (Verfahren zur Herstellung von aromatischen Vinylverbindungen) ist folgendes zu erwidern:

- 1.) Aus der Herstellbarkeit des Phenylmethyloxyacetates bei der Destillation kann nach nicht geschlossen werden, dass dieser Körper bei Temperaturen von 500-700° bei ausgezeichneten Raumzeitausbeuten und Ausbeuten von über 90 % in Styrol und Essigsäure zerfällt.
- 2.) Die Spaltbarkeit von Phenylmethyloxyacetat berührt unsere Anmeldung nicht.

1940
" (Rippe)

Durchschlag

Reichspatentamt
J. 65 406 IVa/120
Berlin 2361, den 15. Mai 1940.
Verfahren Nr. 103
Gemeldet: 17.4.21

Reichspatentamt

Berlin SW 61, den 13. Mai 1940.

Patentnummer: J. 65 406 IVd/120

In I. G. Farbenindustrie

Aktiengesellschaft

Ludwigshafen a. Rh.

Patentabteilung

H. G. Müller

Die Patente werden sich bei allen Erfindungen und Erfindungen schützen.
Verfahren: Dr. G. Müller
Patentamt: Dr. G. Müller
Patentamt: Dr. G. Müller

Patentamt: Dr. G. Müller

Patentamt: Dr. G. Müller

Patentamt: Dr. G. Müller

In Sachen der Patentanmeldung, betreffend:
"Verfahren zur Herstellung von Isobutylene", einge-
gangen am 9. August 1939.

Nachstehend wird das Ergebnis der in Klasse 12.0
durchgeführten Prüfung mit der Aufforderung mitgeteilt,
binnen drei Monaten sich zu äußern.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Die thermische Umwandlung von Estern aliphatischer
Alkohole mit Carbonsäuren, insbesondere niedrig-mole-
kularen Pottsäuren - dabei wird auch die Spaltung des
Essigsäureisobutylesters zu Isobutylene aufgezeigt -
in die der Alkoholkomponente des verwendeten Esters ent-
sprechenden Olefinkohlenwasserstoffe ist nicht mehr
neu (vgl. C.R. hebd. Séances Acad. Sci. 152 669/673
(1911), besonders Seite 671, Absatz 2 und 3 von unten).

Es ist ferner bekannt, daß man diese Umwandlung in
Gegenwart oder Abwesenheit von Katalysatoren durch-
führen kann und zwar in der Weise, daß dabei neben dem
Olefinkohlenwasserstoff die zur Veresterung des Alkohols
verwendete Carbonsäure als Spaltprodukt anfällt (vgl.
die gleiche Zeitschrift, Seite 672 unter Fall 3 sowie
Zeitschrift "Le Caoutchouc & La Gutta-Percha" 22
12937/39 (1925), besonders Seite 12938, rechte Spalte,
unter 3^o, ferner C.R. hebd. Séances Acad. Sci. 147
1054/57 (1908), besonders Seite 1056, letzte Zeile bis
Seite 1057, Zeile 2 und britische Patentschrift
483 982, besonders Seite 1, Zeile 10/35).

Demgegenüber läßt der Gegenstand der vorliegenden
Anmeldung patentbegründende Merkmale nicht erkennen.

F. Müller

13. Mai 1940

Patentamt: Dr. G. Müller

Patentamt
Berlin

Anmeldung patentbegründende Merkmale nicht erkennen.

F. M. M.

1. Juni 1934

3527

- 2 -

zumal ein technischer Fortschritt durch das beanspruchte Verfahren gegenüber der bekannten Herstellung von Isobutylen durch Dehydratation von Isobutylalkohol -vgl. J. Am. chem. Soc. 56, 2705/07 (1934) und 55 3892/93 (1933) offenbar nicht erzielt wird.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o.

Dr. Arndts.
Dr. Arndts.

ll./c

3526

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Präsident: Hermann Schmitt, Berlin. Vorsitz des Aufsichtsrats: Carl Beck.
 Paul Gumpert, Wilhelm Müller, August L. Schreyer, Carl Rosen, Fritz von Söber, Christian Schindler, Hugo v. Schölerer.
 Die Aufsicht, die Verwaltung, Carl Hugo Richard Schindler, Ferdinand Selt, Paul Stollger, Otto Apert, Gustav Adolf, Friedrich Jahn, Hans Oltze, Carl L. Landschützler, Wilhelm v. Mann, Richard von
 Schickel, Otto von Schölerer, Richard Selt, Hans Seltzer, Alfred Walter-Johnson, Carl Wirth.

Dr. Schmitt

Unser Zeichen: C.Z. 1171:

Ludwigshafen a. Rhein, den 8. August 1935
 Pr/V&

Verfahren zur Herstellung von Isobutylester.

Es wurde gefunden, dass man in sehr einfacher Weise Isobutylester erhält, wenn man Carbonsäureester des Isobutylalkohols hohen Temperaturen aussetzt. Hierbei entsteht neben Isobutylester die freie Carbonsäure, deren Isobutylester als Ausgangsstoff verwendet wurde.

Die Ausgangsstoffe sind leicht durch Verestern von Isobutylalkohol mit einer Carbonsäure, zweckmäßig einer niedermolekularen Fettsäure, wie Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure, zugänglich. Die bei der Umsetzung entstandene freie Säure kann meist ohne weitere Reinigung wieder zur Herstellung von Isobutylester verwendet werden.

Die Überführung in Isobutylester bewirkt man zweckmäßig durch Leiten der Dämpfe des Isobutylesters durch auf etwa 500-700° erhitze leere Rohre, die aus einem gegen die Carbonsäuren beständigen Werkstoff, z.B. Quarz, Kupfermangan oder einer geeigneten Eisen-Nickel- oder -Chromlegierung, bestehen. Die Umsetzung

450

verläuft

6.11.35

verläuft so glatt und rasch, dass man sehr viel Isobutylester in verhältnismäßig kleinen Umsetzungsgefäßen durchsetzen kann. man erreicht Raumzeitausbeuten von 36 kg Isobutylen an Tag für 1 Liter Umsetzungsraum. Da die Umsetzung exotherm ist, empfiehlt es sich, die Ausgangsstoffe bis nahe vor die Umsetzungstemperatur vorzuwärmen.

Man kann die Isobutylester auch in Gegenwart von wasserabspaltend wirkenden, festen Katalysatoren, z.B. aktiver Tonerde oder Kieselsäuregel, in Isobutylen überführen, jedoch bietet dies keine besonderen Vorteile gegenüber dem Arbeiten in leeren Gefäßen. Auch die Mitverwendung inerte Verdünnungsgase oder -dämpfe ist möglich.

Die Umsetzung lässt sich durch Innehalten einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit bei einer gegebenen Temperatur leicht so gestalten, dass die Umwandlung des Isobutylesters in Isobutylen nahezu vollständig ist. Nicht umgesetzten Ester kann man erneut zur Umsetzung verwenden. Dies kann so geschehen, dass man aus den den Umsetzungsraum verlassenden Gasen die entstandene Carbonsäure zusammen mit nicht umgesetztem Ester abtrennt und dieses Gemisch zur Veresterung von Isobutylalkohol verwendet.

Beispiel:

Als Umsetzungsgefäß dient ein Kupfermanganrohr von 3 cm lichter Weite, das so auf 670° erhitzt ist, dass der erhitzte Raum etwa 300 ccm beträgt. Man leitet durch das Rohr stündlich den auf 400 - 480° vorgewärmten Dampf von 900 g Isobutylacetat.

Die

3530

1171:

Die das Rohr verlassender Gase werden auf 50-60° abgekühlt und von den dabei erhaltenen flüssigen Anteilen, im wesentlichen: Essigsäure und unveränderten Ester (etwa 5 %), getrennt. Man erhält so Isobutylen, das nur geringe Mengen von Methan und Kohlenoxyd enthält. Die Ausbeute an Isobutylen beträgt über 90 % bezogen auf das durchgesetzte Isobutylacetat.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Isobutylen, dadurch gekennzeichnet, dass man Carbonsäureester des Isobutylalkohols hohen Temperaturen aussetzt.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung.

Herrn Dr. FRIESENER.

Herrn Dr. FRIESENER

Dr. Dau/E.

29. Juli 1939

31. Juli 1939
4 252

3531

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. 3531
Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung.

Herrn Dr. FREIENSEHNER.

*31. Juli 1939
4 452*

Herrn Dr. Dau/E. *ges. 29*

Dr. Dau/E.

29. Juli 1939

Neuanmeldung.

Die beifolgende Neuanmeldung:

"Verfahren zur Herstellung von Isobutylen"

Übersenden wir Ihnen hiermit zu Bearbeitung. Weitere Patentbeispiele werden wir noch nachreichen.

Anlage!

*M. Guuiller
& Hoffmann
(Hoffmann)*

Durchschlag

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. 3532
Hauptlaboratorium

Ludwigshafen a. Rh., den 29. Juli 1939

Dr. Dau/E.

Verfahren zur Herstellung von Isobutylene.

Es ist bekannt, dass Äthylacetat beim Erhitzen auf höhere Temperaturen in Essigsäure und Äthylen zerfällt.

Es zeigte sich nun, dass auch Ester des Isobutanols mit niederen Karbonsäuren bei der thermischen Spaltung in guter Ausbeute Isobutylene ergeben.

Isobutylacetat wird verdampft, auf Temperaturen von 400 bis 500° vorgewärmt und sodann in einem Rohr allein oder unter Zusatz von Inertgasen Temperaturen von 500 bis 700° ausgesetzt. Das Reaktionsrohr kann leer sein oder inaktive Füllkörper wie z.B. Graphitkörner enthalten. Das Gefäßmaterial muss widerstandsfähig gegen Essigsäuredämpfe sein und darf nicht spaltend auf Isobutylene einwirken.

Nach Verlassen des Reaktionsrohres werden die Dämpfe auf 50 bis 60° abgekühlt. Das kaum gefärbte Kondensat enthält neben Essigsäure geringe Mengen an unzersetztem Ester, der erneut der Reaktion zugeführt wird. Das Kondensat kann ohne Destillation wieder zur Veresterung des Isobutanols dienen. Das Isobutylene wird gewaschen, getrocknet und kondensiert. Spaltprodukte der Essigsäure, wie Methan und Kohlenoxyd treten bei der Spaltung nur in untergeordneter Masse auf.

Zur Spaltung des Isobutylacetats können auch Kontakte wie aktive Tonerde, Silicagel u.s.w. verwendet werden. Sie ermöglichen ein

-/-

Durchschlag

Herabsetzen der Reaktionstemperatur, erzielen jedoch ^{immer} einen Bruchteil der bei der thermischen Spaltung erzielten Raumzeitausbeute. Bei der thermischen Spaltung erreicht man Raumzeitausbeuten von 36 kg Isobutylene pro Tag und Liter Kontaktraum.

Beispiel 1.

Durch ein Kupfer-Mangan-Rohr von 3 cm lichter Weite werden Dämpfe von Isobutylacetat (7900 ~~l~~ stündlich) geleitet. Im oberen Teil des Rohres werden die Dämpfe auf 400 bis 500° erhitzt, im unteren Teil bei einer Temperatur von 670° gespalten. Der Reaktionsraum beträgt 300 cm³. Die Ausbeute an Isobutylene beträgt über 90% der Theorie bei einfachem Umsatz. 5% des Esters waren noch unersetzt im Kondensat erhalten.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von Isobutylene, dadurch gekennzeichnet, dass man aus Estern des Isobutanols mit niederen Kohlen-säuren bei höheren Temperaturen, z.B. 500° bis 700°, die Kohlen-säuren abspaltet und auf diese Weise in ausgezeichneter Raumzeitausbeute Isobutylene erhält.

1928. F. Müller
H. Hoffmann

Durchschlag

TITLE PAGE

11721

July 1939 - Nov. 1942

Verfahren zur Herstellung von
1, 4-Dichlorbutan und 4,4'-
Dichlordibutyläther.
Preparation of 1,4-dich-
lorobutane and 4,4'-
dichlorodibutyl ether.

Frame Nos. 3534 - 3603

3534

Lu, den 5.11.42 Fr/T

3534

Lu, den 5.11.42 Fr/T

Hauptlabor

9. Nov. 1942

Dr. Kröper

Ø zu O.Z. 11 519
u. O.Z. 11 663

Aktenvermerk.

Betr.: O.Z. 11 721 und O.Z. 12 431

Bei Gelegenheit wäre in Sachen der oben bezeichneten Anmeldungen eine mündliche Verhandlung mit dem Prüfer (Dr. Unger) abzuhalten, um eine Abgrenzung der Anmeldungen auf dem Gebiet der Aufspaltung des Tetrahydrofurans mit Chlorwasserstoff zu erreichen. Die bisher vom Prüfer vorgeschlagene Form der Abgrenzung lässt zwischen O.Z. 12 431 und O.Z. 11 721 eine Lücke, insoweit als bei Temperaturen zwischen etwa 100 und 120° gearbeitet wird. Es muss versucht werden, bei der Besprechung mit dem Prüfer eine Abgrenzung zu finden, bei der zwischen den Temperaturbedingungen der beiden Anmeldungen keine Lücke entsteht, die eine Umgehung der Schutzrechte ermöglichen könnte.

Die Abgrenzung von O.Z. 11 518 und deren Zusatzanmeldung O.Z. 11 663 lässt sich leicht dadurch erreichen, dass diese beiden Anmeldungen auf das Arbeiten in Abwesenheit von Wasser beschränkt werden. Der Betrieb hat sich mit einer solchen Abgrenzung bereits im Memo vom 9. Juli 1942 einverstanden erklärt.

ges. Freisenhner
ges. K(leber)
ges. Luber
ges. Steigerwald

9. Nov. 1942

LG. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. R. H.
Patentabteilung

3535

Frist: 29. September 1942

Ø Hauptlaboratorium

3535
Dr. Kröpel
K

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

Frist: 29. September 1942

Ø Hauptlaboratorium

O. Z. 11721

24. Sep. 1942

Dr. Kröpel
Reichspatentamt,
Berlin.

Patentabt. Fr/Va. den 17. Sept. 1942.

I. 65 410 IVd/12 o.

"Verfahren zur Herstellung von 1,4-Dichlorbutan
und 4,4'-Dichlordibutyläther".

Auf den Amtsbescheid vom 26. Mai 1942.

Wir danken der Prüfungsstelle für den Vorschlag, die Überschneidung der vorliegenden Anmeldung mit der älteren Anmeldung I. 64 519 IVd/12 o zum Gegenstand einer mündlichen Verhandlung zu machen. Wir nehmen diesen Vorschlag gerne an, haben aber bisher keinen Termin für die mündliche Verhandlung vorschlagen können, da in der Zwischenzeit der Bearbeiter keinen Termin vor einem Beschwerdesenat anstehen hatte, und es sich nicht rechtfertigt, wegen der vorliegenden Angelegenheit allein unter den heutigen Verhältnissen nach Berlin zu reisen. Sobald ein Termin vor einem Beschwerdesenat für den Bearbeiter der vorliegenden Anmeldung feststeht, werden wir uns erlauben, dies der Prüfungsstelle mitzuteilen und für den gleichen Tag eine mündliche Verhandlung vor der Prüfungsstelle zu beantragen.

Inzwischen bitten wir der Form halber um eine Verlängerung der in vorliegenden Bescheid gesetzten Frist um weitere 3 Monate, d. i. bis zum 29. Dezember 1942.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT
gez. Holdermann ppa. Kleber

Ansatz:

1. Fristbestätigungskarte.

25. Sep. 1942

Durchschlag

3536
I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

Hauptlaboratorium

71. Juni 1942

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

3536

Hauptlaboratorium

Patentabteilung.

71 JUN 1942

Pr/Va. 4.7.42.

Dr. Krö/Sch 9. Juli 1942.

G.Z. 12 431 und 11 721 -
Umsetzung von Tetrahydrofuran mit Salzsäure.
Verfügung des R.F.A. vom 26. Mai 1942.

Wir sind mit Ihrem Vorschlag, in einer mündlichen Verhandlung
den ganzen Fragenkomplex zu klären, einverstanden.

gez. Kröper

" K(eppe)

Durchschlag

126-108-112
P 021

I. G. Ludwigshafen

Patentabteilung

3537

An Hauptlaboratorium.

Dr. Kröper K

I. G. Ludwigshafen
Patentabteilung

3537

Am Hauptlaboratorium.

Dr. Kröper K

Ihre Zeichen Ihre Nachricht vom Unsere Nachricht vom Unser Messer Unsere Zeichen Ludwigshafen a. Rh.
Fr/Va. den 4.7.1942.

Betreff O.Z.12431 und 11721 -
Umsetzung von Tetrahydrofuran mit Salzsäure.

In der Anlage übersenden wir Ihnen Ablichtungen zweier patentamtlicher Bescheide vom 26. Mai 1942 in Sachen der beiden oben bezeichneten Anmeldungen.

Zunächst ist festzustellen, dass die vom Prüfer gegen die Patentfähigkeit der Anmeldung O.Z.12431, der ältesten des gesamten Komplexes, geltend gemachten Einwände auf Grund unserer Eingabe vom 8. Mai ds. Js. fallen gelassen werden, sodass wir damit rechnen können, dass sachliche Einwände gegen die Patentfähigkeit der Aufspaltung von Tetrahydrofuran mit Chlorwasserstoff auch bei den anderen Anmeldungen nicht mehr erhoben werden. Hingegen beanstandet der Prüfer, dass die vier Anmeldungen O.Z.12431, O.Z.11518, O.Z.11663 und O.Z.11721 nicht hinreichend voneinander abgegrenzt seien. Er schlägt vor, den ganzen Komplex in einer mündlichen Verhandlung zu besprechen und eine Klärung der offenen Fragen herbeizuführen.

Der Unterzeichnete hat am 4. September ds. Js. eine mündliche Verhandlung vor dem 9. Beschwerdesenat wahrzunehmen. Es wäre möglich, im Anschluss an diese Verhandlung mit dem Prüfer mündlich zu verhandeln. Wir werden bei dieser Gelegenheit, die Anmeldungen O.Z.12431 und O.Z.11721 in der bisher vorliegenden Form weiterzuführen. Der vom Prüfer gemachte Vorschlag, die Anmeldung O.Z.12431 auf das Arbeiten bei Temperaturen bis zu 100° einzuschränken, würde bedeuten, dass wir im Rahmen dieser Anmeldung auf den Schutz der Aufspaltung von Tetrahydrofuran bei Temperaturen oberhalb 100° verzichten. Da die Anmeldung O.Z.12431 auf eine Priorität vom 2. Mai 1938 zurückgeht, erscheint ein solcher Verzicht gefährlich, da unsere eigene Anmeldung O.Z.11721, die das Arbeiten bei Temperaturen über 110° betrifft, mehr als ein Jahr später eingereicht worden ist. Bei Annahme des Vorschlags des Prüfers würde also über ein Jahr Priorität verloren, was die Gefahr mit sich bringt, dass fremde, uns bisher nicht bekannte Schutzrechte für das Arbeiten bei über 100° unserer Anmeldung O.Z.11721 vorgängig sind. Ausserdem wäre das Arbeiten bei Temperaturen zwischen 100 und 110° überhaupt nicht geschützt.

Die in dem Bescheid in Sachen der Anmeldung O.Z.11721 vom Prüfer behauptete Überschneidung mit unserer Anmeldung O.Z.11518 lässt sich leicht dadurch beseitigen, dass diese Anmeldung auf das Arbeiten mit wasserfreiem Chlorwasserstoff beschränkt wird.

Wir bitten um Mitteilung, ob Sie damit einverstanden sind, dass der Unterzeichnete anlässlich seines Besuches in Berlin am 4. September ds. Js. die vier Anmeldungen mit dem

b.w.l

6. Juli 1942
Dr. Kröper

3538
1942

I. G. Ludwigshafen

Prüfer bespricht. Die Teilnahme eines Ihrer Herren an der Verhandlung ist nicht unbedingt erforderlich, da es sich im wesentlichen um rein patentrechtliche Fragen handelt.

3500

Stabsamt

Berlin CB 61, den 26. Mai 1942
Pat. Nr. 100
Sonderdruck: 11 4 51

Verfahren J 65 410 IV d/12 o

9 JUN 1942

J.G. Farbenindustrie A.G.

Pat.-Abt.

Ludwigshafen a. Rh.

Stabsamt

Pat. Nr. 1159

Stabsamt für die Erfindungen, Patente und Marken, Reich

O. Z. 11721

Ar. 1159
Haupt-Dr. 1159
K. 1159
L. 1159

Auf die Eingabe vom 15. Februar 1942.

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

In der älteren Anmeldung J 64 519 IV d/12 o vom 6. Mai 1939, die der gleichen Anmelderin gehört, wird ein Verfahren zur Herstellung von 1,4-Dichlorbutan beansprucht, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Chlorwasserstoff auf Tetrahydrofuran unter erhöhtem Druck bei Temperaturen über 120° einwirken läßt. In den Beispielen der genannten älteren Anmeldung wird auch die Verwendung von Katalysatoren (Metallchloriden) offenbart. Vorliegende Anmeldung wird daher mindestens zum Teil von dem Schutzbegehren der älteren Anmeldung umfaßt. Die Anmelderin wird aufgefordert, den Gegenstand vorliegender Anmeldung scharf gegen die ältere Anmeldung abzugrenzen. Es ist weiterhin nicht erkennbar, in welcher Weise sich das Verfahren vorliegender Anmeldung von dem Verfahren der älteren Anmeldung J 65 187 IV d/12 o vom 19. Juli 1939 unterscheidet, denn auf Seite 1 der ursprünglichen Unterlagen vorliegender Anmeldung wird als untere Grenze der Salzsäuremenge 1,1 Mol, also weniger als 2 Mol, angegeben.

G. S. G.

Einverleihen

Die förmliche Äußerung auf diesen Befcheid ist nur in einfacher Ausfertigung einzureichen; für neue Unterlagen (Beschriftung, Ansprüche, Zeichnungen) sind dagegen 2 Ausfertigungen erforderlich. Die in diesem Befcheid geforderte Schrift beginnt mit der Aufschrift: ~~Verfahren zur Herstellung von 1,4-Dichlorbutan~~ Möglich wäre die Beibehaltung von Belegen geläuter Begründung möglich worden (f. Bekanntmachung. Seit Gewährung von Fristen im Patentverfahren vom 18. Januar 1935, abgedruckt im Blatt für Patente, Marken und Zeichenwesen 1935, Seite 51).

St. Pat. 45 n. Gr. - 301
1940: 50000

Mit 29. 5. 1942

3500

gehen. Solange nicht alle zu diesem Komplex gehörenden Anmeldungen klar und eindeutig gegeneinander abgegrenzt sind, kann keine dieser Anmeldungen erteilt werden. Falls

3540

Selbst. Solange nicht alle zu diesem Komplex gehörenden
Anmeldungen klar und eindeutig gegeneinander abgegrenzt
sind, kann keine dieser Anmeldungen auslegt werden. Falls
die Anmelderin eine Klärung der offenen Fragen in einer
mündlichen Verhandlung herbeiführen will, empfiehlt es
sich einen passenden Termin zu beantragen.

Prüfungstermin für Klasse 12 a

[Handwritten signature]
Dr. Inger

10

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

Frist: 19. April 1942

3540
10

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

3541

Frist: 19. April 1942

Hauptlaboratorium

16. Feb. 1942

G. S. 11721

An das
Reichspatentamt,
Berlin.

Kröper
Dr. Trischmann

Patentabt. Pz/Va. den 16. Februar 1942.

I. 65 410 IVd/12 o.

"Verfahren zur Herstellung von 1,4-Dichlorbutan
und 4,4'-Dichlordibutyläther"

Auf den Antebescheid vom 9. Januar 1942.

Wir bitten, der weiteren Prüfung den aus der Anlage erreichlichen Patentanspruch zu Grunde zu legen, der dadurch von dem Gegenstand der Älteren Anmeldung P 79 105 IVd/12 o abgegrenzt ist, dass er das Arbeiten bei Temperaturen über 110° und unter erhöhtem Druck vorschreibt. Die Anwendung derart hoher Temperaturen und von erhöhtem Druck ist in der Älteren Anmeldung überhaupt nicht, geschweige denn bei der den Gegenstand der vorliegenden Anmeldung bildenden Umsetzung von Tetrahydrofuran mit Salzsäure erwähnt worden. Die Anwendung der hier mehr beanspruchten Bedingungen ist auch nicht als ein selbstverständliches Äquivalent der im einzelnen in der Älteren Anmeldung geschilderten Ausführungsform der Herstellung von Dichlorbutan anzusehen, denn nach dem hier beanspruchten Verfahren erhält man wesentlich bessere Ausbeuten an 1,4-Dichlorbutan als nach dem Beispiel 3 der Älteren Anmeldung, das allerdings gegenüber dem damaligen Stand der Technik bereits als sehr brauchbare Arbeitsweise angesehen werden kann.

Arbeitet man beispielsweise mit den in Beispiel 3 der Älteren Anmeldung angegebenen Mengenverhältnissen der Ausgangsstoffe, jedoch nicht bei 90°, wie dort angegeben, sondern bei mindestens 110° und unter erhöhtem Druck, so wird

die

Durchschlag

18. Feb. 1942

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

3542

11721

die Ausbeute an 1,4-Dichlorbutan um nahezu 100 % gesteigert.
Bei einer Temperatur von 180° ist die Ausbeute an 1,4-Dichlor-

die Ausbeute an 1,4-Dichlorbutan um nahezu 100 % gesteigert. Bei einer Temperatur von 180° ist die Ausbeute an 1,4-Dichlorbutan etwa 90 %, daneben erhält man noch Dichlordibutyläther in 5 facher Ausbeute. Wir teilen diese Ergebnisse nicht etwa mit, um einen technischen Fortschritt nachzuweisen, denn dies ist gegenüber einem älteren, Recht nicht erforderlich, sondern um zu zeigen, dass neben diesem älteren auch noch das hier beanspruchte besondere Verfahren des Patentschutzes würdig ist. Der neu vorgelegte Patentanspruch ist also gegenüber dem älteren Patent abgegrenzt.

Bei der Neufassung des Patentanspruchs haben wir keine obere Temperaturgrenze mehr eingesetzt, wodurch der Anspruch mehr dem ursprünglichen Patentanspruch angeglichen wird. Es ist anreichend, das in den ursprünglichen Unterlagen als vorteilhaft, doch nicht als unbedingt notwendig bezeichnete Temperaturintervall in der Beschreibung anzugeben, und eine entsprechende Angabe im Patentanspruch ist entbehrlich. Die Prüfungsstelle hatte zwar im Bescheid vom 28. Dezember vorgeschlagen, im Anspruch dieses Temperaturintervall anzugeben, und wir waren auch mit diesem Vorschlag einverstanden, weil damals, es war in den ersten Wochen des Krieges, der Erfinder zum Heeresdienst eingezogen war und der mit der Vertretung beauftragte Chemiker nicht wusste und erkannte, dass die Erfindung durchaus nicht gerade in der Wahl dieses Temperaturbereichs von 110 - 180° liegt, sondern in der Erkenntnis, dass man durch Behandeln von Tetrahydrofuran mit Salzsäure zum 1,4-Dichlorbutan und 4,4'-Dichlordibutyläther gelangt.

Nach der Rückkehr des Erfinders aus dem Heeresdienst ergab sich dann, dass der in der Eingabe vom 24. Oktober 1939 unternommene Versuch, denn bei der Formulierung von Patentansprüchen während des Prüfungsverfahrens handelt es sich ja in der Regel zunächst um Versuche, eine Erfindung in dieser oder jener Form auszudrücken, den Tatsachen und dem in den ursprünglichen Unterlagen enthaltenen Erfindungsgedanken nicht genügend Rechnung trug. Aus rein verfahrenstechnischen Gründen ist zwar das Arbeiten bei 110 - 180° besonders vorteilhaft; man kann aber die Erfindung auch bei höherer Temperatur ausführen, soweit dies der heutige Stand der Apparatechnik erlaubt. Zum Beweise dieser Tatsache überraschen wir in der Anlage ein Beispiel.

das

Durchschlag

1

12

3543

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

11721

das die Umsetzung bei 195° erläutert. Wir stellen der Prüfungsstelle anheim, dieses Beispiel in die Anmeldung einzufügen, um damit die allgemeine Anwendbarkeit der Erfindung klar zum Ausdruck zu bringen.

Gleichzeitig übersenden wir die Erfindererklärung.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. Holdarman ppa. Klüber

Anlagen:

- 1 Nachtrag (doppelt)
- 1 Erfindererklärung.

Durchschlag

3544

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

O.2.11721

O.S. 11721

1.65 410 IVa/12 o.

1942.
Pz/Va.

Nachricht:

Neuer Patentsanspruch:

"Verfahren zur Herstellung von 1,4-Dichlorbutan und 4,4'-Dichlordibutyläther, dadurch gekennzeichnet, dass man Tetrahydrofuran mit wässriger, konzentrierter Salzsäure in Gegenwart von Schwefelsäure oder anderen Katalysatoren unter erhöhtem Druck auf Temperaturen von mindestens 110° erhitzt."

Wir bitten, das nachstehende Beispiel in die Anmeldung einzufügen:

Beispiel 4:

"Ein Gemisch von 72 Teilen Tetrahydrofuran, 160 Teilen Wasser und 100 Teilen Schwefelsäure wird unter Kühlung mit 160 Teilen gasförmigen Chlorwasserstoff gesättigt. Diese Mischung wird durch ein säurefestes Rohr aus Tantal, Platin oder Quarz, das auf 195° geheizt ist, gegen einen engen Durchlass gepresst, sodass der Druck auf etwa 25 Atmosphären steigt. Die Geschwindigkeit wird so geregelt, dass die Verweilzeit der Mischung etwa 20 Minuten beträgt. Das austretende Gemisch scheidet sich in 2 Schichten. Man trennt die nicht-wässrige Schicht ab und destilliert, wobei man 86 % des eingesetzten Tetrahydrofurans als 1,4-Dichlorbutan und 4,4'-Dichlordibutyläther erhält. 3 % der Chlorverbindungen bestehen aus Dichlor-

dibutyläther.

Durchschlag

dibutyläther. Von der wässrigen Schicht werden 20 % entfernt,

an den Erfindern 80 % zusteht, von dem die Erfindern 20 % zusteht.

F
E
T
Y
A

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Planabteilung
3545
11721

dibutyläther. Von der wässrigen Schicht werden 20 % entfernt, zu den übrigen 80 % setzt man so viel konzentrierte Schwefelsäure, dass die Konzentration 50 % erreicht. Man fügt dann erneut 72 Teile Tetrahydrofuran zu, leitet 160 Teile Chlorwasserstoff ein und setzt dann die Mischung esswert in der anfangs beschriebenen Weise um. Die Ausbeute an Dichlorverbindungen beträgt nunmehr 96 %, da die beim ersten Durchsatz in der Lösung verbliebenen 4 % des eingesetzten Tetrahydrofurans mit umgesetzt werden."

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT
gez. Holdermann ppa. Klabar

Begeleitet.

Durchschlag

100-001-01
Form

11721 22
Reichspatentamt
3546
Berlin SEP 61, den 9. Januar 1942
Gültigkeit: 17 44 21
In
I.G. Farbenindustrie

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. 3547
Patentabteilung

Ø Hauptlaboratorium 22.002.1341

O. 2.11721
An das
Reichspatentamt,
Berlin.

Dr. Kröpfer

I. 65 410 IVd/12 o.

Patentabt. Pr/Va. den 22. Dezember 1941.

"Verfahren zur Herstellung von 1,4-Dichlorbutan
und 4,4'-Dichlordibutyläther".

Das Prüfungsverfahren der Anmeldung ist laut Bescheid vom 7. Dezember 1939 bis zur Erledigung einer früher eingegangenen Anmeldung ausgesetzt worden. Wir nehmen an, dass es sich hierbei um die inzwischen von uns erworbene Anmeldung P. 79 105 IVd/12 o handelt. Wenn diese Vermutung zutrifft, bitten wir das Prüfungsverfahren wieder aufzunehmen, da in Sachen der Älteren Anmeldung mit dem Bekanntmachungbeschluss in nächster Zeit zu rechnen ist. Wir würden dann unverzüglich einen eindeutig von der Älteren Anmeldung abgegrenzten Patentanspruch vorlegen.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. Koldermann

gez. I. V. Krzikalla

23. Dez. 1941

Durchschlag

I. G. Ludwigshafen
Patentabteilung

Dr. Niemann
3548

Hauptlaboratorium.

Dr. Kröpfer

I. G. Ludwigshafen

Patentabteilung

Dr. Niemann
3548

Hauptlaboratorium.

Dr. Niemann
Pr. Va.

Ihre Zeichen
Dr. Krö/E.

Ihre Nachricht vom
26.9.1941

Unsere Nachricht vom
Unser Haupt

Unsere Zeichen
Pr. Va.

Ludwigshafen a. Rh.
den 13. 10. 1941.

Betreff

O.Z. 11721 - I. 65 410 IVD/12 c.
"Verfahren zur Herstellung von 1,4-Dichlorbutan
und 4,4'-Dichlordibutyläther"

Wir wollen gerne versuchen, die in Ihrem Memo vom 26. September 1941 vorgeschlagene Änderung des Patentanspruchs zu erreichen. Bekanntlich ist das Prüfungsverfahren der Anmeldung zur Zeit wegen einer entgegenstehenden älteren Anmeldung ausgesetzt. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um die Anmeldung P. 79 105 von DuPont, die wir inzwischen erworben haben. Sobald nun diese ältere Anmeldung bekannt gemacht worden ist, womit wir in Bälde rechnen können, wird das Prüfungsverfahren der vorliegenden Anmeldung wieder aufgenommen, und wir werden aufgefordert werden, die vorliegende Anmeldung gegenüber der älteren Anmeldung abzugrenzen. Dieser Zeitpunkt scheint uns dann am geeignetsten zu sein, die von Ihnen gewünschte Änderung des Anspruchs zu beantragen. Allerdings möchten wir empfehlen, in Anspruch nicht von einer Umsetzung des Tetrahydrofurans mit Chlorwasserstoff in Gegenwart verdünnter Säuren oder Katalysatoren zu sprechen, da dies einmal eine unzulässige Erweiterung der ursprünglichen Unterlagen bedeuten würde, und ausserdem dadurch eine Überschneidung mit den älteren Anmeldungen O.Z. 11518 und 11663 herbeigeführt würde. Diese älteren Anmeldungen beanspruchen nämlich die Umsetzung von Tetrahydrofuran mit Chlorwasserstoff, gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren.

Die vorliegende Anmeldung unterscheidet sich ja eben von den genannten älteren Anmeldungen unseres Werkes dadurch, dass hier nicht wasserfreier Chlorwasserstoff zur Aufspaltung des Tetrahydrofuranrings verwendet wird, sondern dass man zu diesem Zweck mit Chlorwasserstoff in wässrigem Medium, also mit Salzsäure, arbeitet.

Wenn

13.10.1941
Pr. Va.

4123-1372-534-6100
P. 2021

I. G. Ludwigshafen
Patentabteilung

3549

Hauptlaboratorium

Unsere Zeichen Pr. Va. 13.10. Blatt 2

Wenn nun bei einer Ausführungsform des Verfahrens

3549

I.G. Ludwigshafen
Patentabteilung

Hauptlaboratorium

Unsere Zeichen: Pr/Va. 749 13.10. Blatt 2

Wenn man bei einer Ausführungsform des Verfahrens nach der vorliegenden Anmeldung in kontinuierlichen Betrieb die bei der Umsetzung abgeschwachte wässrige Salzsäure durch Einpressen von gasförmigen, also wasserfreiem Chlorwasserstoff wieder aufgestärkt wird, so ändert dies nichts an der Tatsache, dass die eigentliche Reaktion mit wässriger Salzsäure erfolgt. Es besteht auch nicht die geringste Gefahr, dass eine solche Ausführungsform der Erfindung nicht unter den Schutzzumfang eines Patentanspruchs fällt, der auf das Arbeiten mit wässriger Salzsäure gerichtet ist. Die von Ihnen beantragte Änderung würde also nur dazu führen, dass wir in eine überflüssige Diskussion mit der Prüfungsstelle eintreten, ob die ursprünglichen Unterlagen das Arbeiten mit Chlorwasserstoff offenbaren.

Heinrich

1770-4769-336-549

3550

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

Hauptlaboratorium

Hauptlaboratorium.

Dr. Krö/E. 26.9.1941

Fr/Va. den 13. 10. 1941.

Neuanmeldung Nr. 579:
"Verfahren zur Herstellung von Di- und Polychloralkylen
 und α,β -Dichloralkyläthern".

In der Anlage übersenden wir Ihnen unseren Entwurf für die oben bezeichnete Neuanmeldung mit der Bitte um Prüfung und Richtigkeitsbestätigung.

Wir haben das Verfahren der Hauptanmeldung O.2.11721 in der Einleitung unseres Entwurfs nicht in der Form dargestellt, wie sie sich aus Ihrem Memo vom 26. September 1941 in Sachen von O.2.11721 ergibt. Wie wir Ihnen in unserem Schreiben vom gleichen Tage zu dieser Anmeldung vorgeschlagen haben, halten wir es für besser, die von Ihnen beantragte Änderung des Patentanspruchs der Hauptanmeldung erst vorzunehmen, wenn wir zur Abgrenzung von der älteren Anmeldung P 79 105 ohnehin einen neuen Patentanspruch vorlegen müssen.

Da die vorliegende Neuanmeldung als Zusatz zu O.2.11721 eingereicht werden soll, ist es erforderlich, dass der Umfang der vorliegenden Anmeldung sich nur in einer Richtung von der Hauptanmeldung unterscheidet. Die Abänderung des Gegenstands der Hauptanmeldung liegt darin, dass hier andere cyclische Oxyde als das in der Hauptanmeldung beanspruchte Tetrahydrofuran als Ausgangsstoffe verwendet werden. Jede weitere Maßnahme, die nicht Gegenstand der Hauptanmeldung ist, würde eine Abänderung des Gegenstands der Hauptanmeldung nach einer weiteren Richtung bedeuten. Dies gilt beispielsweise für die in Ihrem Entwurf der vorliegenden Anmeldung angegebene Temperatur. Die einzige zahlenmäßige Angabe für die Umsetzungstemperatur in der Hauptanmeldung findet sich im zweiten Absatz, wo es heißt, dass die Umsetzungstemperaturen im allgemeinen zwischen etwa 110 und 180° liegen. Wenn wir jetzt in der vorliegenden

DurchschlagHauptlaboratorium.

Fr/Va.

2

vorliegenden Neuanmeldung angeben, dass die Umsetzungstemperatur

Hauptlaboratorium.

Fr/Va.

2

vorliegenden Neuanmeldung angeben, dass die Umsetzungstemperatur zwischen 110 und 250° liegen soll, so wird dies vom Patentamt als eine weitere Änderung des Verfahrens der Hauptanmeldung angesehen werden, und das Zusatzverhältnis wird nicht gewährt.

Das Gleiche gilt für die Erwähnung der Phosphorsäure in der Beschreibung Ihres Anmeldungsentwurfs. Dass man statt Schwefelsäure auch Phosphorsäure als Umsetzungsmedium bzw. als Katalysator benutzen kann, ist in der Hauptanmeldung nicht erwähnt. Wir haben daher, um in dieser Hinsicht Schwierigkeiten im Prüfungsverfahren zu vermeiden, in unserem Entwurf in einem Anhang zum Beispiel 1 erwähnt, dass man an Stelle von Schwefelsäure ebenso gut Phosphorsäure verwenden kann. Auf diese Weise ist eindeutig ausgedrückt, dass wir die Verwendung von Phosphorsäure als eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrachten. Ausserdem können wir einen allfälligen Einwand des Prüfers mit dem Hinweis bekämpfen, dass es sich bei Phosphorsäure um einen ganz bekannten Veresterungskatalysator handelt.

Der Oberbegriff des Patentanspruchs und der Titel Ihres Entwurfs spricht nicht von Chloralkylen, sondern von Halogenalkylen, während in der Beschreibung und auch im kennzeichnenden Teil des Patentanspruchs die Umsetzung mit Chlorwasserstoff erläutert wird. Beabsichtigen Sie mit der vorliegenden Neuanmeldung, das Verfahren der Anmeldung O.Z. 11721 ganz allgemein auf Halogenwasserstoffumsetzungen cyclischer Oxyde zu richten? Wenn dies der Fall ist, müsste wohl noch ein Beispiel für die Umsetzung mit Bromwasserstoff aufgenommen werden, und in der Beschreibung und im Anspruch müsste dann das Schutzbegehren entsprechend geändert werden. Aus den eingangs genannten Gründen ist es dann wahrscheinlich, dass das Zusatzverhältnis nicht gewährt wird.

gez. Freilensehner
gez. H(oldermann).

1. Neuanmeldungsentwurf.

Durchschlag

Patentabteilung.

17. Okt. 1911

Patentabteilung.

17. Okt. 1941

Fr./Va. 13.10.1941 26.9.1941

Dr. Krüger/Ri. 16. Okt. 1941

O. Z. 11 721 - I. 65 410 IVd/12 o.

Nachfolgend übergeben wir Ihnen ein weiteres Beispiel:

Ein Gemisch von 72 Teilen Tetrahydrofuran, 100 Tl. Wasser und 100 Tl. Schwefelsäure wird unter Kühlung mit 160 Tl. Chlorwasserstoff gesättigt. Diese Mischung wird durch ein säurefestes Rohr aus Fantal, Platin oder Quarz, welches auf 195° geheizt ist, gegen einen engen Durchlass gepresst, sodass der Druck auf ca. 25 Atm. steigt. Die Geschwindigkeit wird so geregelt, dass die Verweilzeit der Mischung ca. 20 Minuten beträgt. Das austretende Gemisch scheidet sich in 2 Schichten. 86% des eingesetzten Tetrahydrofurans waren in Dichlorbutan und Dichlordibutyläther umgesetzt. Im Endprodukt waren 3% Dichlordibutyläther enthalten. Von der wässrigen Schicht werden 20% entfernt, conc. Schwefelsäure bis zur Konzentration 50% ^{sowie} ~~mit~~ ^{neues} Tetrahydrofuran (72 kg) zugesetzt und abermals 160 kg. Chlorwasserstoff eingeleitet. Diese Mischung wird erneut in der anfangs beschriebenen Weise umgesetzt. Die Ausbeute beträgt nunmehr 96%, da die beim ersten Durchsatz in der Lösung verbliebenen 14% mit umgesetzt wurden.

Steigert man die Temperatur auf 210°, so muss die Durchsatzgeschwindigkeit erhöht werden, damit die Verweilzeit in dem Rohrsystem abgekürzt wird.

gez. Krüper
R(eppe)

Durchschlag

Ø Hauptlaboratorium 30.11.39

O. Z. 11721

3553

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

Ø Hauptlaboratorium 30. 11.39.

O.Z. 11721

An das
Reichspatentamt,
Berlin.

Dr. Niemann

Patentabt. Fr/Va.

29. November 1939.

I 65 410 IVd/12 o.

"Verfahren zur Herstellung von 1,4-Dichlorbutan
und 4,4'-Dichloräthyläther".

Auf den Amtsbescheid vom 13. November 1939.

Wir bitten, die Prüfung unserer oben bezeichneten
Anmeldung bis zur Bekanntmachung der älteren Anmeldung auszu-
setzen.

Da der Bekanntmachungsbeschluss für die Anmeldung in
nächster Zeit nicht zu erwarten ist, sehen wir zur Zeit davon
ab, die nach § 26, Absatz 6 des Patentgesetzes erforderliche
Erklärung abzugeben. Dies wird bei Wiederaufnahme des Prüfungs-
verfahrens nachgeholt. Den Bescheid vom 30. Oktober ds. Jrs. be-
trachten wir hierdurch als erledigt.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. Holdermann ppa. Kleber

64-2116-2008-39

Durchschlag

BERLIN 39

Reichspatentamt

Altanzmeldung: J 65 410 IV d / 12 o

Name des:

Kostenlos eingereicht bei allen Angaben
und Zeichnungen erforderlich.

Patentamt
20. 11. 39

Berlin SW 61, den 13. November 1939
Einführer Straße 97-103
Telefon: 17 48 21

an die I.G. Farbenindustrie

A.-G., Pat.-Abt.

20/1

Reichspatentamt

Patentamt
20. November 1939

Berlin SW61, den
13. November 1939
Städt. Ger. 97-103
Telefon: 17 43 21

Altzeichen: J 65 410 IV d / 12 o

Nachgeber:

An die I.G. Farbenindustrie
A.-G., Post-Ad.

Bestimmte Angaben sind bei allen Angaben
und Zeichnungen erforderlich.

Stichtag: 1. April 1939

Postfach: Nr. 2 Berlin

Telefon: 200 73 bei der Brandenburgischen Erbschaftsamt
und Stromstraße, Berlin.

In Ludwigshafen a. Rh.

Dr. Zeichen: O.Z. 11 721

Auf die Eingabe vom 24. Oktober 1939.

An Referent
Herrn Dr. *Herrmann*
z. Kenntnis u. Freilage.
Untersch. d. Ref.:

Nachstehend wird das Ergebnis der weiteren in
Klasse 12 o durchgeführten Prüfung mit der Aufforderung
mitgeteilt,

binnen z w e i Monaten
sich zu äußern.

Es wurde noch eine ältere Anmeldung, die einen
ähnlichen Anmeldegegenstand betrifft, ermittelt.
Die Anmelderin wolle daher in vorliegender Anmeldung die
Aussetzung des Prüfungsverfahrens bis zur Erledigung der
älteren Anmeldung beantragen.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o.

Hauptlaboratorium 27.11.39

Dr. Unger

S.D.C.

Einschreiben

Die schriftliche Anmerkung auf diesen Bescheid ist nur in einfacher
Ausfertigung einzureichen; für neue Unterlagen (Beschreibung, Ansprüche,
Zeichnungen) sind dazugehörige Ausfertigungen erforderlich.
Die in diesem Bescheide geforderte Frist beginnt mit der Zustellung.
Antrag auf Verlängerung dieser Frist können nur bei Aussetzung
der, möglichst durch die Beibringung von Belegen gestützt begründet
bewilligt werden (s. Bekanntmachung betr. Gewährung von Fristen im
Patentverfahren vom 18. Januar 1935, abgedruckt im Blatt
für Patent, Marken- und Zeichenwesen 1935, Seite 6).

Post. Pat. 45 u. Sr. - 3u
0.1459.50000

Frist: 20. Jan. 40

Soha

27. Nov. 1939
1939

Wegang ist in den allgem. Akten

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

I.G. Leverkusen-I.G. Farb.
Patent-Abteilung.

Vertraulich
Einschreiben!

Wegung ist in den allgemeinen Akten

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. ³⁵⁵⁵
Hauptlaboratorium

I.G. Leverkusen-I.G. Farb.
Patent-Abteilung.

Vertraulich!
Einschreiben!

Lu. 16.10.39 Dr. Fr./R./Fr. 25. Oktober 1939.
an Patentabt. Lu.

Patentanmeldung I.65 410 IVd/12 o (G.L.11721).

Sie beziehen uns auf Ihr obiges Schreiben und teilen Ihnen mit,
dass wir Ihnen hienach entsprechend gleichzeitig per Expressgut
franko

50 g 4.4'-Dichlordibutyläther
an das Pflanzenschutz-Laboratorium Elberfeld, z.Hd. des Herrn
Dr. S c h r a d e r , zum Versand gebracht haben.

I.G. LUDWIGSHAFEN A/RH.
HAUPTLABORATORIUM.

AN: Herrn Dr. Schrader, Elberfeld.
Patent-Abteilung Lu.

Reppa

Das Muster trägt die Nr. 9711

Durchschlag

12.10.39

3

A

F

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. ³⁵⁵⁵
Patentabteilung

Dr. Fischer

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

3558
Dr. Fischer

O.2.11721

Frist: 13. Dezember 1939.

An das
Reichapatentamt,
Berlin.

Hauptlaboratorium 25 1039

Patentabt. Fr/Vs.

24. Oktober 1939.

I 65 410 IVd/12 o.

"Verfahren zur Herstellung von 1,4-Dichlorbutan und
4,4'-Dichlordibutyläther".

Auf den Amtsbescheid vom 28. September 1939.

Mit der von der Prüfungsstelle vorgeschlagenen
Fassung des Patentanspruchs erklären wir uns einverstanden.
In der Anlage übersenden wir zwei Reinschriften eines ent-
sprechend geänderten Patentanspruchs.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT
anz.: Holdermann opa. Braun

Anlage:

1 neuer Patentanspruch
(doppelt).

25. Okt. 1939

Durchschlag

654-516-200M-20

3557

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

O.2.11721

Reichspatentamt

Berlin SW 11, den 28. September 1939

28. September 1939

Mittelsachen: 1 65 410 IVd/120.

Erfinder:

Erfindende Erfinder sind bei allen Eingaben und Schreiben anzugeben.

Verfahren zur Herstellung von 1,4-Dichlorbutan und 4,4'-Dichlordibutyläther

Patentamt

O. 2. 11 721.

Referent

In der Sache

Verfahren zur Herstellung von 1,4-Dichlorbutan und 4,4'-Dichlordibutyläther

Chr. d. Ref.

17.10.39 1939.

In Sachen der Patentanmeldung, betreffend

Verfahren zur Herstellung von 1,4-Dichlorbutan und 4,4'-Dichlordibutyläther, eingegangen am 10. August 1939.

Patentamt

Nachstehend wird das Ergebnis der in Klasse 120 durchgeführten Prüfung mit der Aufforderung mitgeteilt, binnen

zwei Monaten

sich zu äußern.

Der Patentanspruch dieser Anmeldung genügt nicht den Forderungen des § 26 Abs. 1 Satz 3 des Patentgesetzes, da er den Gegenstand, der durch das Patent geschützt werden soll, nicht hinreichend genau bezeichnet. Es wird daher folgende Fassung des Patentanspruches vorgeschlagen: "Verfahren zur Herstellung von 1,4-Dichlorbutan und 4,4'-Dichlordibutyläther, dadurch gekennzeichnet, daß man Tetrahydrofuran mit wässriger, konzentrierter Salzsäure- in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure oder Katalysatoren, zweckmäßig unter erhöhtem Druck, auf etwa 110 und 180° erhitzt."

Die sachliche Äußerung auf diesen Bescheid ist nur in einfacher Ausfertigung einzureichen; für neue Unterlagen (Beschreibung, Ansprüche, Zeichnungen) sind dagegen 2 Ausfertigungen erforderlich. Die in diesem Bescheid gefetzte Frist beginnt mit der Zustellung. Anträge auf Verlängerung dieser Frist können nur bei ausreichender Begründung durch die Beibringung von Belegen gestützt werden. (Bekanntmachung, Betr. Gewährung von Fristen im Patenterteilungsverfahren vom 18. Januar 1935, abgedruckt im Blatt für Patente, Marken und Warenzeichen 1935, Seite 6).

Pat. 45 11 31
1939 50000

Frank: 13. Dez 39

1939 1100 1100

gemittelt werden (1. Befähigung, Beitr. Gewährung von Stilen im
Daherleistungverfahren vom 18. Januar 1935, abgedruckt im Blatt
für Patent-, Muster- und Markenwesen 1935, Seite 6).

Pat. Nr. 55. 51. - 351
1935 50000

Karte: 13 Dez 39

*2100 1939
P 2009*

- 2 -

3550

erhitt.

In Falle des Einverständnisses mit der vor-
geschlagenen Fassung sind zwei Reinschriften des
Anspruches innerhalb obiger Frist einzureichen.
Prüfungstelle für Klasse 12c.

J. Schmidt
J. Schmidt.

Kre.

Katalysatoren zu arbeiten, beispielsweise solchen, die die Bildung von Chlorkohlenwasserstoffen aus Olefinen und Chlorwasserstoff begünstigen, wie Metallchloride, z.B. die Chloride des Eisens, Wismuts, Quecksilbers oder Zinks, Jod, aktive Kohle oder Kieselgel, oder die Umsetzung in Gegenwart von Schwefelsäure auszuführen.

Die Mitverwendung von Schwefelsäure erweist sich besonders bei der Herstellung von 1,4-Dichlorbutan und 4,4'-Dichlordibutyläther im Dauerbetrieb als sehr zweckmäßig. Man geht dabei von einer Mischung des Tetrahydrofurans mit konzentrierter Schwefelsäure aus, versetzt diese mit einem geringen Überschuss von wässriger Salzsäure und erhitzt das Ganze im geschlossener Gefäß auf Temperaturen über 110°C. Aus der Endmischung trennt man dann 1,4-Dichlorbutan und 4,4'-Dichlordibutyläther ab. Die zurückbleibende Mischung aus Schwefelsäure, Wasser, überschüssiger Salzsäure und nicht umgesetztem Tetrahydrofuran wird durch Einleiten von Chlorwasserstoff wieder aufgestärkt, mit frischem Tetrahydrofuran gemischt und dann wieder erhitzt. Man kann diese Ausführungsform der Erfindung leicht kontinuierlich gestalten, indem man als Medium und Katalysator für die Umsetzung des Tetrahydrofurans mit Chlorwasserstoff eine bestimmte Menge Schwefelsäure und Wasser verwendet, die jeweils vor der Umsetzung mit Tetrahydrofuran und Chlorwasserstoff im notwendigen Verhältnis versetzt wird. Jeweils nach der Umsetzung und nach dem Abtreiben der Umsetzungserzeugnisse braucht man dann nur einen Teil der wässrigen Schwefelsäure durch konzentrierte Schwefelsäure zu ersetzen,

entsprechend

entsprechend der Menge des bei der Umsetzung entstandenen Wassers.

Man kann unter Verwendung von Schwefelsäure bei gewöhnlichem Druck arbeiten, indem man beispielsweise eine Mischung von verdünnter Schwefelsäure und Tetrahydrofuran einem Chlorwasserstoffgasstrom entgegenfließen lässt.

Die in den nachstehenden Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel 1.

Eine Mischung von 120 Teilen Tetrahydrofuran mit 164 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 440 Teilen 38 %iger Salzsäure wird 4 Stunden lang in einem verbleiten Gefäß bei einem Druck von 25 Atmosphären auf 150° erhitzt. Bei der Destillation des Umsetzungsgemisches unter vermindertem Druck erhält man 157 Teile 1,4-Dichlorbutan und 20 Teile 4,4'-Dichlordibutyläther.

Noch etwas höhere Ausbeuten an 4,4'-Dichlordibutyläther erhält man, wenn man in folgender Weise arbeitet: 120 Teile Tetrahydrofuran, 164 Teile konzentrierter Schwefelsäure und 350 Teile 33 %iger Salzsäure werden 4 Stunden lang unter 15 Atmosphären Druck auf 170° erhitzt. Bei der Destillation des Umsetzungsgemisches erhält man 153 Teile 1,4-Dichlorbutan und 22,5 Teile 4,4'-Dichlordibutyläther.

Beispiel 2:

In eine Mischung aus 360 Teilen Tetrahydrofuran, 60 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 630 Teilen 38 %iger Salzsäure leitet man 150 Teile Chlorwasserstoff. Man erhitzt

dann

1171

dann im Druckgefäß 4 Stunden lang auf 170° bei einem Druck von etwa 110 Atmosphären. Bei Aufarbeitung des Umsetzungsgemische erhält man 354 Teile 1,4-Dichlorbutan und 61 Teile 4,4'-Dichlor-dibutyläther.

Beispiel

Eine Mischung von 180 Teilen Tetrahydrofuran, 100 Teilen 38 %iger Salzsäure und 2,4 Teilen Wismuttrichlorid erhitzt man 4 Stunden lang unter 30 Atmosphären Druck auf 160°. Man erhält so 210 Teile 1,4-Dichlorbutan und 20 Teile 4,4'-Dichlor-dibutyläther.

Patentsanspruch

Verfahren zur Herstellung von 1,4-Dichlorbutan und 4,4'-Dichlordibutyläther, dadurch gekennzeichnet, dass man Tetrahydrofuran mit wässriger, konzentrierter Salzsäure, zweckmäßig unter erhöhtem Druck, erhitzt.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung.

24. Juli 1939
145

Dr. Krö/fz.

22. Juli 1939.

3564

3564

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung.

24. Juli 1939

Dr. Krö/fr.

22. Juli 1939.

Neuanmeldung.

Anbei überreichen wir Ihnen die mit unserem Schreiben vom 14.7.
/ zum Vorschlag gebrachte Neuanmeldung:

"Verfahren zur Herstellung von 1.4-Dichlorbutan",
nachdem es sich als zweckmässig erwiesen hat, das Verfahren mit
wässriger Salzsäure nicht in die Anmeldung O.Z. 11518 mit
hineinzunehmen.

Anlage.

APK. (König
Rippe)

Durchschlag

10-200-27

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. 3565

Hauptlaboratorium

Entwurf.

Ludwigshafen a. Rh., den 22. Juli 1939
Dr. Krö/fr.

Neuanmeldung

Entwurf.

Ludwigshafen a. Rh., den 22. Juli 1939
Dr. Krö/fr.

Neuanmeldung.

Betr.: Verfahren zur Herstellung von 1.4-Dichlorbutan.

Es wurde gefunden, dass man in sehr guter Ausbeute 1.4-Dichlorbutan erhält, wenn man Tetrahydrofuran mit wässriger Salzsäure bei Gegenwart von Mineralsäuren oder Metallsalzen erhitzt.

Um die Umsetzung möglichst vollständig zu gestalten, verwendet man Salzsäure im Überschuss. Nach der Umsetzung trennt man die Salzsäure ab, sättigt sie erneut auf und setzt sie erneut mit Tetrahydrofuran um. Dadurch werden auch die mitverwendeten Mineralsäuren in den Umsetzungsprozess zurückgeführt. Man trennt lediglich soviel von der gebrauchten Säure vor der Aufsättigung ab, als dem entstehenden Reaktionswasser entspricht.

Die Reaktion lässt sich vorteilhaft unter Druck ausführen. Die günstigsten Temperaturen liegen zwischen 120-180°. Der Dampfdruck der Reaktionsteilnehmer ist für den entstehenden Druck massgebend.

Als vorteilhaft erweist ^{es} sich 1 Mol konz. Schwefelsäure mitzuwenden und etwa 1¹/₁₀ - 1¹/₄ Mol konz. Salzsäure.

Durchschlag

-/-

- 2 -

Beispiel 1)

120 Tln. Tetrahydrofuran werden mit 164 Tln. conc. Schwefelsäure und 440 Tln. 38%iger HCl 4 Stunden in einem verbleiten Gefäß

Beispiel 1)

120 Tle. Tetrahydrofuran werden mit 164 Tln. conc. Schwefelsäure und 440 Tln. 38%iger HCl 4 Stunden in einem verbleiten Gefäß auf 150° erhitzt. Druck 24 Atü. Man erhält 157 Tle. Dichlorbutan (75 % neben 20 Tln. 9,4% Dichlordibutyläther).

Beispiel 2)

120 Tle. Tetrahydrofuran, 164 Tle. conc. Schwefelsäure, 350 Tle. Salzsäure conc. 38%ig werden bei 170° im Druckgefäß 4 Stunden erhitzt. Druck 15 Atü. Man erhält 153 Tle. Dichlorbutan 73%, 22,5 Tle. Dichlordibutyläther 10,7%.

Beispiel 3)

360 Tle. Tetrahydrofuran, 60 Tle. Schwefelsäure conc. $\frac{1}{8}$ Mol 630 Tle. conc. Salzsäure 38%ig, 150 Tle. HCl Gas eingeleitet in das Gemisch, werden im Druckgefäß bei 170° und 107 Atü 4 Stunden erhitzt. Man erhält 354 Tle. Dichlorbutan 56%, 61 Tl. Dichlordibutyläther 9,7%.

Beispiel 4)

180 Tle. Tetrahydrofuran, 1000 Tle. Salzsäure 38%ig, 2,4 Tle. Wismuttrichlorid werden bei 160° im Druckgefäß 4 Stunden erhitzt. Man erhält 210 Tle. Dichlorbutan und 20 Tle. Dichlordibutyläther
66,6% 9%.

Durchschlag

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von 1,4-Dichlorbutan, dadurch gekenn-

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von 1,4-Dichlorbutan, dadurch gekennzeichnet, dass man Tetrahydrofuran mit wässriger Salzsäure bei Gegenwart von Mineralsäuren oder Metallochloriden bei höheren Temperaturen vorteilhaft unter Druck umsetzt.

M. Klopfer

Durchschlag

Herrn Direktor Dr. Rupp

Dr. Mannen

FZ/10

1939.

O. S. 11518, 11663, 11721 - Auslandsanmeldungen.

Es wird von Ihnen auf dem Fragebogen für die Auslandsanmeldungen zu O. S. 11721 vorgeschlagen, die drei oben bezeichneten Anmeldungen zusammengefasst einzureichen. Hierzu bemerken wir, dass dies nur dann möglich sein wird, wenn entweder die Erfinder bei allen drei Anmeldungen die gleichen sind, oder aber die Erfinder bei den deutschen Anmeldungen ausdrücklich auf ihre Nennung beim Patentamt verzichten. Von Ihnen sind als Erfinder genannt worden bei O. S. 11518 die Herren Dr. Frieschmann und Dr. Manchen, bei der Anmeldung O. S. 11663 Herr Dr. Frieschmann und bei der Anmeldung O. S. 11721 Herr Dr. Kröper.

Unter diesen Verhältnissen erscheint es uns schwierig, in Deutschland zu behaupten, dass bei allen drei Anmeldungen die Herren Dr. Frieschmann, Dr. Manchen und Dr. Kröper gemeinschaftlich Erfinder sind. Da wir nur ungern veranlassen, dass bei der Erfindernennung in Deutschland beim Reichspatentamt vonseiten der in Betracht kommenden Herren der Antrag gestellt wird, sie nicht zu nennen, möchten wir vorschlagen, dass die Anmeldung O. S. 11721 im Ausland nicht mit den anderen beiden Anmeldungen zusammengefasst wird, zumal dies auch sachlich Schwierigkeiten bereiten wird. Es bleibt dann nur noch die Frage zu klären, ob auch bei der Anmeldung O. S. 11663 in Deutschland Herr Dr. Manchen als Miterfinder genannt werden kann, oder ob er an dem

Zustandekommen

Herrn Direktor Dr. Rupp

71

3571

Herrn Direktor Dr. Hoppe

Y.

Institut ~~haben~~ dieser Anmeldung überhaupt nicht beteiligt ist,
sodass in diesem Fall Herr Dr. Frieschmann bei der Anmeldung
O.Z. 11663 in Deutschland auf seine Sendung als Erfinder ver-
sichten muss.

Vir bitten um Ihre Stellungnahme.

gez. Preussner

gez. Ziller

3571

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

1939

Patent-Abteilung

Dr. H. Kröpfer

Fr/Va. 1.12.39 Dr.Hie/S. 5. Dezember 1939

O.2. 11 518, 11 663, 11 721 - Auslandearmeldungen.

Wir sind mit Ihrem Vorschlag einverstanden, für die Anmeldungen O.2. 11 518 und 11 663 die Herren Dr. TRIESCHMANN und Dr. HANSEN als Erfinder zu nennen. Es können dann diese beiden Anmeldungen zusammengefasst in Ausland angemeldet werden. Für die Anmeldung O.2. 11 721 bleibt Herr Dr. KRÖPFER Alleinerfinder. Eine Auslands-patentierung für die in dieser Anmeldung beanspruchte Ausführungsform der obengenannten Anmeldungen halten wir nicht für erforderlich.

H. H. H. H.

Durchschlag

Patent-Abteilung

3572

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung

Dr. Sie/b 20. April 1940.

Deutsche Anmeldung P. 79105 von DU FONT.
O.Z. 11 518 u. O.Z. 11 721 Ausland.

Zu dem Schreiben der Filzfabrik Wolfen vom 15. ds. Mts. Dr. Kl/Ge.
samt Anlagen und Patentbeschreibung, an Herrn Dir. Dr. AMBROS und
Herrn Dir. Dr. REPPÉ, von dem Sie Durchschlag erhielten, haben wir
folgendes zu sagen:

Die Du Pont'sche Anmeldung beschreibt die Herstellung von
1.4-Dichlorbutan aus Tetrahydrofuran mit Halogenwasserstoffäuren
unter Zusatz wasserentziehender Mittel; die amerikanische Priorität
datiert vom 2.5.38.

Unsere Anmeldungen O.Z. 11518 vom 6.5.39 und O.Z. 11721 vom
9.8.39 behandeln ebenfalls die Herstellung von 1.4-Dichlorbutan
aus Tetrahydrofuran.

O.Z. 11518 ist auf das Arbeiten unter Druck beschränkt und unter-
scheidet sich ausserdem von dem Du Pont'schen Verfahren darin,
dass die Reaktion ohne Wasserabspaltende Katalysatoren ausgeführt
wird. Nach Beispiel 1 wird überhaupt kein Katalysator, nach Bei-
spiel 2 und 3 Vanadylchlorid verwendet, von dem nicht bekannt ist,
dass es katalytisch wasserabspaltend wirkt. In der Beschreibung
werden allerdings auch Katalysatoren genannt, die bekanntermassen
Wasser abspalten, wie z.B. Chlorzink und Kieselgel. Die Anmeldung
wäre in Hinblick auf diese Erwähnung abhängig von der Du Pont'schen.
Man könnte deshalb versuchen, die Anmeldung zu teilen

- 1.) in ein Verfahren zur Herstellung von Dichlorbutan, dadurch
gekennzeichnet, dass man Chlorwasserstoff auf Tetrahydrofuran
unter erhöhtem Druck und unter Ausschluss wasserabspaltender
Mittel bei Temperaturen über 120° einwirken lässt.
- 2.) in ein Verfahren unter erhöhtem Druck bei An-
wesenheit wasserabspaltender Mittel

Durchschlag

3578

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Hauptlaboratorium

Dr. Sie/b

20.4.40. II.

Patent-Abtlg.Betreff: Deutsche Anmeldung P. 79105 von DU FONT.

3578

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Dr. Hie/b

20.4.40.

II.

Patent-Abtlg.Betreff: Deutsche Anmeldung P. 79105 von DU FONT.

Verfahren 1.) wäre dann unabhängig von der Du Font'schen Anmeldung, während Verfahren 2.) abhängig wäre, jedoch den gegenüber Verfahren 1.) und der Du Font'schen Anmeldung ins Freie fallenden Teil decken würde.

O.Z. 11721 überschneidet sich mit der Du Font'schen Anmeldung darin, dass wässrige Salzsäure und als wasserentziehendes Mittel Schwefelsäure verwendet wird. Die Schwefelsäure fällt laut unserer Beschreibung unter den Begriff Katalysatoren, von denen aber ausser Schwefelsäure eine Reihe anderer z.B. Niamtchlorid genannt ist. Auch hier könnte zwischen wasserentziehenden Mitteln und nicht wasserabspaltenden Katalysatoren unterschieden werden; doch ist die Verwendung von Schwefelsäure viel vorteilhafter. In der gegenwärtigen Fassung ist die Anmeldung zweifellos von Du Font abhängig. Sie weicht von ihr darin ab, dass auch sie auf Druck beschränkt ist.

Wir sind nun daran interessiert, die Du Font-Anmeldung nicht in andere Hände fallen zu sehen und würden empfehlen eine kostenfreie ausschliessliche Lizenz auf das Du Font'sche Verfahren zu erwerben, und dafür Du Font eine kostenfreie Lizenz in Amerika auf unsere auf alle Fälle vorteilhafteren Verfahren anzubieten. Die von Du Font zu erwerbende Lizenz sollte nach Möglichkeit nicht ausschliesslich sein, wobei wir in die Zaagschale werfen können, dass unsere Verfahren gegenüber den Du Font'schen zweifellos wertvoller sind. Wir möchten uns auch solange noch alle Möglichkeiten offen halten, bis geklärt ist, ob in Amerika Lizenzen auf das BEPPE-Verfahren vergeben werden und wer sie erwirbt. Das bisher einzige Verfahren, wozu Tetrahydrofuran zugänglich ist, ist das BEPPE-Verfahren. Eine Darstellung aus Furfurol ist uns nicht bekannt, denn selbst bei einer weitgehenden Hydrierung des Furfurols über den Furfurylalkohol hinaus ist höchstens Methyltetrahydrofuran zu erwarten, das nicht zu Adipinsäure führen kann.

-/-

Durchschlag

3574

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Dr. Hie/b

20.4.40.

III.

Patent-Abtlg.

3574

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium
Dr. Hie/b

20.4.40. III.

Patent-Abtlg.

Retreff: Deutsche Anmeldung P. 79105 von DU FONT.

Schliesslich bitten wir die Anmeldung O.Z. 11721 baldmöglichst in U.S.A. und in den Ländern anzumelden, in denen O.Z. 11518 bereits eingereicht wurde. Es wäre zu überlegen, ob beide Anmeldungen auch in England und Frankreich eingereicht werden sollten.

*Prof. Krumm
(Riepp)*

Durchschlag

3575

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung

3575

IG-FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Hauptlaboratorium

Reisereiseplanung

Fz/Va. 1. 12. 39 Dr. Krü/Ri. 30. April 1940

Qs. 11 721 - Auslandsanmeldungen

Nach Rücksprache mit Herrn Dr. FRIEDENBERGER erweist es sich unter dem Gesichtspunkt der Neuanschuldung von Dupont als notwendig die Qs. 11 721 in allen Staaten anzumelden, in welchen auch Dupont angemeldet hat.

X für das gleiche Verfahren
M. (Klöpper)
(Jensen)
(Rippe)

Durchschlag

L. G. LUDWIGSBERG

357

Patent

Pat. Hauptklasse

Ihre Zeichen Ihre Nachricht vom Unsere Nachricht vom Unser Nr. Unsere Zeichen Ludwigsberger Pat. Nr.

Der

Wir übersende Ihnen die Bescheid des amerikanischen Patentamtes, der die Anträge als nicht patentfähig gegenüber dem amerikanischen Zurückweisungswerte bemerkenswert ist. Das deutsche Gegenstück zu der amerikanischen Vorrichtung ist diese eine Patentschrift entwerfend. Während die das aber noch eine ganze Reihe von Vorveröffentlichungen patenthindernd betriebe.

WIK

Die Zurückweisung der Ansprüche der vorliegenden Anmeldung gegenüber dem Vorstehenden ist von dem Prüfer damit begründet, dass die vorliegende Bedingung gegenüber der Bedingung des älteren Verfahrens kein prinzipielle Unterschiede aufweisen. Insbesondere verweist der Prüfer im zweiten Absatz des Bescheides darauf, dass das ältere Patent bereits gute Ausbeuten an Dinitrobutat erhalten werden, sodass die nach anderer Umsetzungsbedingungen keine technischen Fortschritt mit sich bringen. Einwand: amerikanischer Prüfer von dieser Art lasse sich nach unserer Erfahrung durch Argumentation meist nicht aus dem Wege räumen, sondern es ist erforderlich, durch Vergleichsversuche den technischen Fortschritt des beantragten Verfahrens nachzuweisen, was man nämlich die von Prüfer hervorgerufenen Ausbeuten des amerikanischen Patents (21%) betrachtet, stellt man fest, dass lediglich in den Beispielen zur Herstellung von Dinitrobutat zahlenmäßige Angaben über die Ausbeuten gemacht werden, während es in der einzelnen auf die Herstellung von Dinitrobutat gerichteten Beispiel hinsichtlich der Ausbeute lediglich heißt, dass 10% Dinitrobutat in wesentlicher Menge und in hoher Ausbeute erzeugt werden. Wir schließen daraus das

Handwritten signature/initials

4122-1302-AM-0
P10201

DEPARTMENT OF COMMERCE
UNITED STATES PATENT OFFICE
WASHINGTON

Page 1
All communications respecting this application should give the serial number of this, and any other, applications filed by the applicant.

Please send below a communication from the EXAMINER in charge of this application.

APPLICANT: RUDOLF KROGER

BURS AND JOHNSON
521 FIFTH AVENUE
NEW YORK

JAN 14 1924

RECEIVED
AUGUST 6, 1923
FOR PRODUCTION OF ALIPHATIC DICHLORIDES
FROM COMPOUNDS

THIS APPLICATION HAS BEEN EXAMINED AND THE FOLLOWING REFERENCE IS MADE THEREBY:

U.S. PATENT NO. 1,215,000, Oct. 13, 1918, 265-1000
(Filed May 1, 1917)

CLAIMS 1, 2 and 3 are rejected as being substantially fully met by the Cass patent cited above, which discloses the terms of the claims. The temperature of 100°C differs only in a slight degree from the 95°C disclosed.

CLAIMS 4, 5 and 6 are rejected as being unpatentable over the Cass patent. The temperatures appear to be critical in view of the yields disclosed by Cass.

The Application Division has criticized the applicant in respect to the allegations as to public use. See revised Section 485b, Revised Statutes.

For Applicant

BY

NOTICE

FOR FURTHER INFORMATION

SEE THIS OFFICE

PATENTS

LET
SECTION OF COM
LAW AND

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. S.

Patentabteilung

Dr. KROGER
3584

Patent
1912

7/7a. 30.9.

Die die vorstehende Verbindung 90 # mit der die zweite 9 #
In dem in dem Gese-Patent ausdrücklich die Anwendung
von gewöhnlichen Kunst verfahrenen wird, konnte der Erfinder
nicht aus dieser Patentchrift nicht die Lehre entnehmen, dass
er zur vorliegenden Herstellung des Dialektens ein Ver-
fahren anzuwenden ist, unter welchem Druck bei einer
Temperatur von 110° an arbeiten. Die von Gese für die Herstellung
des in dem Gese-Patent angegebenen Anstotes dürfen nicht darüber
ausgesprochen werden, dass das von dem Erfinder erfindet
Verfahren zur die Herstellung von Dialekten auch verbesserte
Anwendung ist. In der vorliegenden Anwendung wird nur die
Herstellung des Dialektens beansprucht, nicht aber die des
Anstotes, sodass auch nur für die Herstellung eines ver-
besserten Anstotes dem Gese-Patent ein Vorteil anerkennen ist.
Mit gleicher Fest werden wir Ihnen einen Antrag auf
die im Falle der in letzter Linie der Verfügung beanspruchten
Rechte eingereicht werden soll.

Beachtungsgewiss
I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT
Huz. ppa. Kleber ppa. Schönberg

Patent
1912

Durchschlag

1912 1912 1912 1912
Patent

I. G. Ludwigshafen

Patentabteilung

An Hauptlaboratorium.

3584
H. M. M. M.

H. M. M. M.

I. G. Ludwigshafen
Patentabteilung

2584
Hermann

An Hauptlaboratorium.

H. J. Köster

Ihre Zeichen Ihre Nachricht vom Unsere Nachricht vom Unser Masz Unsere Zeichen Ludwigshafen a. Rh.
Fr/Va. den 15.11.1941.

Betreff O.Z. 11721 Amerika.

In der Anlage übersenden wir Ihnen einen weiteren Bescheid des amerikanischen Prüfers, mit dem die oben bezeichnete Anmeldung endgültig zurückgewiesen wird. Da ein Hauptgrund für die Zurückweisung darin besteht, dass wir die behauptete bessere Ausbeute nach unserem Verfahren nicht durch beschworene Versuche erhärtet hätten, beabsichtigen wir, nunmehr ein Affidavit einzureichen, das die Erhöhung der Ausbeute durch Anwendung höherer Temperatur und erhöhten Druckes beweist. Wir legen Entwurf eines solcher Affidavits bei und bitten Sie, die darin noch fehlenden Zahlenangaben einzufügen. Gleichzeitig legen wir Durchschlag eines Schreibens bei, das wir zusammen mit dem Affidavit an unsere Anwälte schicken wollen.

Hermann

2 Anlagen.
1. Aufzählung

NOV 22 1941

P. H.

1225-1202-0M-4100
FORM 7

2

Div. 6 Route 1898-c Sub Class Paper No. 6

DEPARTMENT OF COMMERCE
UNITED STATES PATENT OFFICE
WASHINGTON

Please find below a communication from the EXAMINER in charge of this application.

Div. 6

Exam. 4898-C

248

Chick

Paper No. 6

Copyright 1941
 The Commissioner of Patents,
 Department of Commerce,
 and may not be copied by others

DEPARTMENT OF COMMERCE
 UNITED STATES PATENT OFFICE
 WASHINGTON

Copyright 1941
 The Commissioner of Patents,
 Department of Commerce,
 and may not be copied by others

Please find below a communication from the EXAMINER in
 charge of this application.

Hutz & Joslin
 521 Fifth Avenue
 New York, New York

Commissioner of Patents

Applicant: Hugo Kroeper

Ser. No. 351,917
 Filed August 9, 1940
 For PRODUCTION OF
 ALIPHATIC DICHLORO
 COMPOUNDS

COPY VIA AIR MAIL

OCT 11 1941

Responsive to amendment of July 2, 1941.

Claims 3 to 7 are rejected as unpatentable over Cass
 of record.

It is a universal law of chemistry that increased
 temperatures have an efficacious result upon a reaction as
 well as do increased effective concentrations. Applying such
 principles to an old reaction is well within ordinary technical
 skill. In the same manner, from Cass' equation, it is obvious
 that increased pressure will expedite the reaction according to
 Le Chatelier's law.

The examples of the patent, which are given to il-
 lustrate a more simple and direct embodiment of the invention,
 suggest favorable yields. Cass, in fact, states that his process
 enables him to produce substantially quantitative yields. Coun-
 sel's statement that yields of the reference are very low is
 unsupported by factual data, and should not be used to contra-
 dict the subject matter of the patent.

This action is FINAL.

The final rejection herewith closes the prosecution
 of the case before the Primary Examiner. Any amendment or
 request for reconsideration which on inspection is found to
 require reexamination of the case will not be entered, but,
 if promptly filed, may be given consideration a reasonable
 time prior to the expiration of the statutory period. (See
 Ex parte Peterson 1928 C. D. 31.)

TO THE
 HUTZ AND JOSLIN
 HUTZ AND JOSLIN

DUE FOR REPLY:

APR 11 1942

Examiner

119.571
 1007 1121

3587

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Verfahren zur Herstellung von 1,4-Dichlorbutan und 4,4'-Dichlordibutyläther

Unser Zeichen: O.Z. 11721

Ludwigshafen a. Rhein, den 9. August 1939.
Pr/Va.

Verfahren zur Herstellung von 1,4-Dichlorbutan und 4,4'-Dichlordibutyläther.

Es wurde gefunden, dass man in sehr guter Ausbeute 1,4-Dichlorbutan und 4,4'-Dichlordibutyläther erhält, wenn man Tetrahydrofuran mit wässriger, konzentrierter Salzsäure, zweckmäßig unter erhöhtem Druck, erhitzt.

Die Umsetzungstemperatur liegt im allgemeinen zwischen etwa 110 und 180°; der bei der Umsetzung anzuwendende Druck hängt von dem Dampfdruck der Umsetzungsteilnehmer bei der Umsetzungstemperatur ab.

Um die Umsetzung möglichst vollständig zu gestalten, verwendet man zweckmäßig die Salzsäure im Überschuss, z.B. 1,1-2,5 Mol auf 1 Mol Tetrahydrofuran. Die nicht umgesetzte Salzsäure, die durch das bei der Umsetzung entstandene Wasser verdünnt ist, kann man durch Einleiten von Chlorwasserstoff aufkonzentrieren und dann erneut zur Umsetzung mit Tetrahydrofuran verwenden.

Besonders vorteilhaft ist es, in Anwesenheit von

Katalysatoren

430

3588

11721

Katalysatoren zu arbeiten, beispielsweise solchen, die die Bildung von Chlorkohlenwasserstoffen aus Olefinen und Chlorwasserstoff begünstigen, wie Metallchloride, z.B. die Chloride des Eisens, Wismuts, Quecksilbers oder Zinks, Jod, aktive Kohle oder Kieselgel, oder die Umsetzung in Gegenwart von Schwefelsäure auszuführen.

Die Mitverwendung von Schwefelsäure erweist sich besonders bei der Herstellung von 1,4-Dichlorbutan und 4,4'-Dichlordibutyläther im Dauerbetrieb als sehr zweckmäßig. Man geht dabei von einer Mischung des Tetrahydrofurans mit konzentrierter Schwefelsäure aus, versetzt diese mit einem geringen Überschuss von wässriger Salzsäure und erhitzt das Ganze im geschlossenen Gefäß auf Temperaturen über 110° . Aus der Endmischung trennt man dann 1,4-Dichlorbutan und 4,4'-Dichlordibutyläther ab. Die zurückbleibende Mischung aus Schwefelsäure, Wasser, überschüssiger Salzsäure und nicht umgesetztem Tetrahydrofuran wird durch Einleiten von Chlorwasserstoff wieder aufgestärkt, mit frischem Tetrahydrofuran gemischt und dann wieder erhitzt. Man kann diese Ausführungsform der Erfindung leicht kontinuierlich gestalten, indem man als Medium und Katalysator für die Umsetzung des Tetrahydrofurans mit Chlorwasserstoff eine bestimmte Menge Schwefelsäure und Wasser verwendet, die jeweils vor der Umsetzung mit Tetrahydrofuran und Chlorwasserstoff im notwendigen Verhältnis versetzt wird. Jeweils nach der Umsetzung und nach dem Abtreiben der Umsetzungserzeugnisse braucht man dann nur einen Teil der wässrigen Schwefelsäure durch konzentrierte Schwefelsäure zu ersetzen,

entsprechend

entsprechend der Menge des bei der Umsetzung entstandenen Wassers.

Man kann unter Verwendung von Schwefelsäure bei gewöhnlichem Druck arbeiten, indem man beispielsweise eine Mischung von verdünnter Schwefelsäure und Tetrahydrofuran einem Chlorwasserstoffgasstrom entgegenfließen lässt.

Die in den nachstehenden Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel 1.

Eine Mischung von 120 Teilen Tetrahydrofuran mit 164 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 440 Teilen 38 %iger Salzsäure wird 4 Stunden lang in einem verbleiten Gefäß bei einem Druck von 25 Atmosphären auf 150° erhitzt. Bei der Destillation des Umsetzungsgemisches unter vermindertem Druck erhält man 157 Teile 1,4-Dichlorbutan und 20 Teile 4,4'-Dichlordibutyläther.

Hoch etwas höhere Ausbeuten an 4,4'-Dichlordibutyläther erhält man, wenn man in folgender Weise arbeitet: 120 Teile Tetrahydrofuran, 164 Teile konzentrierter Schwefelsäure und 350 Teile 33 %iger Salzsäure werden 4 Stunden lang unter 15 Atmosphären Druck auf 170° erhitzt. Bei der Destillation des Umsetzungsgemisches erhält man 153 Teile 1,4-Dichlorbutan und 22,5 Teile 4,4'-Dichlordibutyläther.

Beispiel 2:

In eine Mischung aus 360 Teilen Tetrahydrofuran, 60 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 630 Teilen 38 %iger Salzsäure leitet man 150 Teile Chlorwasserstoff. Man erhitzt

dann

dann im Druckgefäß 4 Stunden lang auf 170° bei einem Druck von etwa 110 Atmosphären. Beim Aufarbeiten des Umsetzungsgemisches

dann im Druckgefäß 4 Stunden lang auf 170° bei einem Druck von etwa 110 Atmosphären. Beim Aufarbeiten des Umsetzungsgemisches erhält man 354 Teile 1,4-Dichlorbutan und 61 Teile 4,4'-Dichlor-dibutyläther.

Beispiel 3:

Eine Mischung von 180 Teilen Tetrahydrofuran, 1000 Teilen 38 %iger Salzsäure und 2,4 Teilen Wismuttrichlorid erhitzt man 4 Stunden lang unter 30 Atmosphären Druck auf 160° . Man erhält so 210 Teile 1,4-Dichlorbutan und 20 Teile 4,4'-Dichlor-dibutyläther.

Beispiel 4:
1,4-Dichlorbutan wird durch Erhitzen von Tetrahydrofuran mit wässriger, konzentrierter Salzsäure in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure oder Katalysatoren, zweckmäßig unter erhöhtem Druck, auf etwa 110 bis 180° erhitzt.

Patentanwalts-Bureau E. BLUM & Co., ZÜRICH, Bahnhofstraße 31

Gepründet 1873

Eingang St. Petersstraße 11

3592 Dr. Nemann

Telegramm-Adresse: PATENT ZÜRICH
Patent Code 2. Edition

Postcheck-Konto VIII/15
Telephon 51.633

Hauptfabrik

Abt. Techn. Büro Ho/d
in der Antwort gef. wiederhole

Zürich, den 3. Okt. 1941.

Man bitte, für eventuelle Erörterungen
nur ein Check per Dienst zu bezeichnen
unter Bezug Textforschungs.

[Handwritten signature]

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Patentabteilung,

Ludwigshafen.

Telephongespräche haben, solange nicht schriftlich bestätigt, keine rechtsverbindliche Gültigkeit.

[Handwritten notes and stamps]
15/10/41
Falls keine
nicht
für einen
nicht

Betr. Anmeldung Schweiz 58574. Verfahren zur Herstellung
von 1,4-Dichlorbutan und 4,4'-Dichlorbutyläther.
O.Z. 11721.

Wir übersenden Ihnen beiliegend eine erste amtliche Ver-
suchung, welche bis zum 30. Nov. erledigt sein sollte.
Der Prüfer verlangt Klarstellung, ob mit diesem Gesuch
zwei verschiedene Endprodukte für sich oder die Herstellung eines
Gemisches der beiden Stoffe als Endprodukt beansprucht werden soll.
Im ersten Falle wäre eine Abzweigung erforderlich.

Die mit A bezeichnete Stelle ist die Temperaturangabe
in den ersten zwei Zeilen des Absatzes 2 auf Seite 1, welche
durch Streichung von "im allgemeinen" in Ordnung gebracht werden
kann.

Ferner beanstandet der Prüfer die Alternative "konzentrierter
Schwefelsäure oder Katalysatoren" im Patentanspruch und
die fakultative Angabe "zweckmässig unter erhöhtem Druck".

Wir sehen Ihren geschätzten rechtzeitigen Weisungen ent-
gegen und zeichner

höchachtungsvoll
sig. E. Blum & Co.

Verfügung, i. D.
Briefkopie.
Einschreiben.

[Handwritten stamp]
9.10.88

Form. 21 - L. 17 - 10000

Abteilung

3593

Folgenössigkeit der
geistiges Eigentum

Form. den 30. Sept. 1941.

Beschluss

3593

Patentamt
für geistiges Eigentum
Patent

Bonn, den 20. Sept. 1941.

Herrn Fabian & Co.

in Bonn.

I. Beantwortung

Patent Nr. 5809, I.G. Farbenindustrie A.G., Frankfurt a.M.
vom 20. Juni 1940, im Ganzen.

Frist 1. Absatz

1.) Es ist klarzustellen, ob mit dem vorliegenden Gesuch die Herstellung zweier verschiedener Endprodukte (einerseits des 1,4-Dichlorbutens für sich und andererseits des 4,4'-Dichlordibutyläthers für sich) beansprucht werden wollte oder aber die Herstellung eines Gemisches der beiden genannten Stoffe als Endprodukt des beanspruchten Verfahrens. Im ersteren Falle ist eventuell eine Beschränkung gemäss Art. 6, Abs. 2, des Patentgesetzes erforderlich, während im letzteren Falle das Gemisch als einziger Endstoff im Sinne von Art. 6, Abs. 2, des Patentgesetzes gelten könnte.

2.) Der Passus in der Beschreibung spricht bezüglich des laut dem Patentspruch in allen Fällen einzuhaltenden Temperaturbereiches von einem fakultativen Merkmal. Dieser Widerspruch ist zu beseitigen.

3.) Die alternative E und die fakultative Angabe C des Patentspruches sind nicht mehr annehmbar. Ansprüche müssen klar und eindeutig sein, d.h. frei von alternativen, fakultativen, relativen, beispielsweise usw. Angaben.

Hochachtungsvoll
Patentamt
für geistiges Eigentum
i. A. der Adjunkt:
sig. Weber.

Beilage:

1 Beschreibung.

30/2.10.41.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. 3594
Hauptlaboratorium

Patentabteilung.

17. Okt. 1941

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. 3594
Hauptlaboratorium

Patentabteilung.

17. Okt. 1941

Dr. Krö/Ri. 16. Okt. 1941

Schweizer Anmeldung 58574. (O.Z. 11 721).

Schreiben E. BLUM & Co., Zürich, vom 3.10.1941.

Im vorliegenden Verfahren entsteht immer ein Gemisch von Dichlorbutan und Dichlordibutyläther. Wir bitten Sie, den Anspruch sinngemäss zu fassen und die formalen Bedenken zu beseitigen.

gez. Kröper
A(eppe)

Durchschlag

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. 3594
Patentabteilung

Hauptlaboratorium

DE 3596
W

Ø Hauptlaboratorium

23. Okt. 1941

Patentabteilung
E. Blum & Co.,
Zürich (Schweiz),
Bahnhofstr. 31.

Dr. F. Krizan
K

Abt. Techn. Büro 3.10.1941
No./No.

Patentabt. Fr/Va. den 23. Oktober 1941.

Anmeldung Schweiz 58574 - "Verfahren zur Herstellung von
1,4-Dichlorbutan und 4,4'-Dichlorbutyläther" - O.Z. 11721.

Da bei der Durchführung des angemeldeten Verfahrens
als unmittelbares Erzeugnis stets ein Gemisch aus 1,4-Dichlor-
butan und 4,4'-Dichlorbutyläther erhalten wird, haben wir
nichts dagegen einzuwenden, dass die vorliegende Anmeldung auf
die Herstellung eines solchen Gemisches gerichtet wird. Wir
bitten dementsprechend im Titel der Anmeldung und in der ersten
Zeile des Patentanspruchs jeweils vor "von 1,4-Dichlorbutan"
einzufügen "eines Gemisches". In Zeile 2 der Beschreibung ist
dementsprechend vor "1,4-Dichlorbutan" einzufügen "ein Gemisch
von".

Im Patentanspruch bitten wir ferner die letzten drei
Zeilen in folgender Weise zu fassen: "Salzsäure in Gegenwart
eines Katalysators erhitzt". Als Unteransprüche bitten wir Sie
dann folgende Ansprüche einzufügen:

1) Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekenn-
zeichnet, dass man konzentrierte Schwefelsäure als Katalysator
verwendet.

2) Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekenn-
zeichnet, dass man unter erhöhtem Druck arbeitet.

3) Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekenn-
zeichnet, dass man unter Verwendung von konzentrierter Schwefel-
säure als Katalysator unter erhöhtem Druck bei Temperaturen
von etwa 110 bis 150° arbeitet."

Durch diese Änderung der Ansprüche ist die vom Prüfer
verlangte Änderung des Absatzes 2 auf Seite 1 entbehrlich ge-
worden.

Durchschick

Hochachtungsvoll
I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT
gez. I. V. Krizan gez. ppa. Kleber

Patentanwälts-Bureau E. BLUM & Co, ZÜRICH, Bahnhofstrabe 31
Gegründet 1878 Eingang 32 Peterstrabe 11

Telegramm-Adresse: PATENT ZÜRICH
Patent Code 2. Edition

Doppel.

Postcheck-Konto VIII/15
Telephon 51.633

Abt. Techn. Büro Dr. St./Kn.
In der Antwort gef. wiederholen!

Zürich, den 22. Nov. 1941.

Man bitte, für rechtliche Erörterungen
nur ein Objekt per Brief zu behandeln
unter bezug. Techn. Schrift.

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Patentabteilung,

Ludwigshafen.

Betr. Anmeldung Schweiz 58 574.- "Verfahren zur
Herstellung von 1,4-Dichlorbutan und 4,4'-
Dichlordibutyläther." O.Z. 11791.

Gemäss dem beiliegenden zweiten Bescheid macht der Prüfer darauf aufmerksam, dass das vorliegende Gesuch nur dann ein Gemisch als Endstoff beanspruchen darf, wenn dieses Gemisch als solches Verwendung findet und nicht unmittelbar nach seiner Herstellung zerlegt wird. Aus den Beispielen könnte man nun allerdings entnehmen, dass die anfallenden Produkte vor ihrer Verwendung immer zerlegt werden sollen und die Beispiele sollten deshalb dahingehend klargestellt werden, dass aus ihnen hervorgeht, dass das Gemisch als Endprodukt angesehen wird.

So sollte man also z.B. den letzten Satz des ersten Absatzes des Beispiels 1 wie folgt beginnen: "Das erhaltene Umsetzungsgemisch enthält 157 Teile 1,4-Dichlorbutan und 20 Teile 4,4'-Dichlordibutyläther." Eine analoge Aenderung ist im letzten Satz des zweiten Absatzes des Beispiels 1 sowie am Schluss des Beispiels 2 vorzunehmen, während in der zweitletzten Zeile des Beispiels 3 nach "so" eingefügt werden kann "ein Gemisch von".

Die Frist zur Beantwortung des Bescheides läuft am 18. Febr. 1942 ab, und wir bitten Sie, uns bis dahin Ihre Stellungnahme zukommen zu lassen.

1 Verfügung i.D.
1 Briefdoppel

EINSCHREIBEN

Hochachtungsvoll

Sig. E. Blum & Co.

20. Dez. 1941

Form 30 - 1. 17 - 10000

3597

Abschrift.

3597

Abschrift.

Eidg. Amt für geistiges
Eigentum

Bern, den 18. Nov. 1941.

Patente

Herren E. Plüm & Co.,

Z ü r i c h .

II. Beanstandung. I.G. Farbenindustrie A.G. Frankfurt a.M.
Gesuch No. 58574.- 5. Juli 1940, 18 Uhr.

Frist: 3 Monate.

Das gemäss dem vorliegenden Verfahren erhältliche Gemisch von Stoffen kann lediglich als einziger Endstoff im Sinne von Art. 6, Abs. 2 des Patentgesetzes gelten, wenn dieses Gemisch als solches Verwendung findet, aber nicht, wenn es unmittelbar nach seiner erfindungsgemässen Herstellung getrennt wird. Im letzteren Falle läuft der vorliegende Patentanspruch auf eine Beanspruchung des Verfahrens für die Herstellung mehrere Endprodukte hinaus, was gemäss der genannten Gesetzesbestimmung unzulässig ist. Das Gesuch ist dementsprechend zu ordnen.

Hochachtend

Eidg. Amt für geistiges
Eigentum
I.A. Adkunkt:

sig. Bornand

Beilage:

1 Beschreibung.

3598

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. R.

Patentabteilung

3598

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

Hauptlaboratorium

19. Dez 1941

Patentanwaltsbureau
E. Blum & Co.,
K. R. I. G. H. (Schweiz),
Bahnhofstr. 71.

Dr. J. Köpfer

Kochstr. 22.11.1941
Dr. S. K.

Patentab. Fr/Va. den 19. Dez. 1941.

Anmeldung Schweiz 58 574 - O.Z. 11721 -
Verfahren zur Herstellung von 1,4-Dichlorbutan
und 4,4'-Dichlordibutyläther.

Vir haben keine grundsätzlichen Bedenken, die Beispiele der vorliegenden Anmeldung wo zu ändern, dass dort nur noch die Entstehung von Gemischen aus Dichlorbutan und Dichlor-dibutyläther angegeben wird, nicht aber die Trennung dieser Gemische in einzelne chemische Individuen. Vir setzen dabei voraus, dass eine Umgehung eines Patents in dem augenblicklichen Umfang nicht dadurch möglich ist, dass ein nach dem beanspruchten Verfahren hergestelltes Gemisch nicht als solches weiter ver-arbeitet wird, sondern dass die darin enthaltenen Chlorver-bindungen isoliert und in isolierter Form weiter verarbeitet werden. Ein Chemiker, der in dieser Weise verfahren würde, benutzte zweifellos die uns geschützte Erfindung insoweit, als er Tetrahydrofuran mit ~~.....~~ spaltet.

Vir schlagen vor, folgende Änderungen in den Beispielen der Anmeldung vorzunehmen:

In Beispiel 1 erhalten die Zeilen 5 und 6 folgende Fassung: "Das erhaltene Umsetzungsgemisch enthält 157 Teile 1,4-Dichlorbutan und 20". Im zweiten Absatz des gleichen Beispiels erhält die 6. Zeile folgende Fassung: "hitzl. Das Umsetzungsgemisch enthält". In der 7. Zeile dieses Absatzes ist "man" zu streichen.

In
20. Dez 1941

Durchschlag

3599

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

Patentanwaltsbureau
E. Blum & Co.,
K. R. I. G. H. (Schweiz)

Fr/Va.

2

E

T

A

A

3599

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

Patentanwaltbüro
E. Blum & Co.
Zürich (Schweiz).

Vz/Va.

2

In Beispiel 2 ist in Zeilen 5 bis 6 statt "Beim Aufarbeiten des Umsetzungsgemisches erhält man" zu setzen "Das Umsetzungsgemisch enthält".

In Beispiel 3 bitten wir, in Zeile 4 hinter "so" einzufügen "ein Gemisch aus". In Zeilen 4 und 5 dieses Beispiels ist jeweils statt "Teile" zu setzen "Teilen".

Hochachtungsvoll

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT
gez. Holdermann ppa. Kleber

Durchschlag

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

Ø Hauptlaboratorium

11. Feb 1910

3600
M