

4174

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

Sonderbeilage zu Memo an Patentabteilung 27.2.40
Dr. Dr. Ri. -

Neues Beispiel 1:

Zu 620 Tl. einer nach dem Beispiel des Patentes
(Anmeldung J. 65300 VI/40 a; O. 2.11 681)) erhaltenen wässrigen
Lösung des Kondensationsproduktes aus Ammonsulfat, Formaldehyd,
Acetaldehyd und Harnstoff gibt man nach dem Einstellen der Lösung
mit Natronlauge auf p_H 5-6 84 Tl. Benzylchlorid und erhitzt das
Reaktionsgemisch 10 Std. lang unter lebhaftem Rühren auf 85 - 90°.
Nach dem Erkalten trennt man die ölige Schicht ab, die aus nicht-
umgesetztem Benzylchlorid entsteht. Die erhaltene wässrige Lösung
lässt sich ohne weiteres als Egalisierungsmittel verwenden. Man kann
aber auch daraus das feste Chlorhydrat gewinnen oder das Zink-
chloriddoppelsalz ausfällen.

Das erhaltene Umsetzungsprodukt ist ein vorzügliches Egalisier-
mittel für basische Farbstoffe.

An Stelle der oben genannten Ausgangsverbindung kann man auch
mit Vorteil 730 Tl. eines Kondensationsproduktes aus Ammonsulfat,
Formaldehyd und Propionaldehyd verwenden.

Neues Beispiel 2:

310 Tl. des nach Patent (Anmeldung J. 60 291 (G2.
10 484)) Beispiel 2 hergestellten Kondensationsproduktes werden

- 2 -

Durchschlag

4175

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

Sonderbeilage zu Memo an Patentabteilung 27.2.40
Dr. Dr. Ri. 2

4175

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

Sonderbeilage zu Memo an Patentabteilung

27.2.40

2

Dr. Dr. Hl.

mit 50 Tl. Natronlauge 40° B ϵ vorsichtig neutralisiert. Dann l $\ddot{u}$ sst
man langsam 100 Tl. Athylenchlorhydrin unter R $\ddot{u}$ hren und Erhitzen
auf 60° zutropfen. Schliesslich gibt man noch langsam 120 cm³
Natronlauge 40 %ig hinzu. Die erhaltene Reaktionsl $\ddot{u}$ sung ist ohne
weiteres als Egalisiermittel verwendbar.

gek. A.
P.
Sch.
R.

3077-2053109

Durchschlag

Reichspatentamt

Antrag: J. 55 866 IVc/12

Name des:

Berlin SW 61, den 10. Januar 1940
Eintrags-Nr. 67-103
Vermerk: 17 48 21

Zu:

I. G. Farbenindustrie

4176

Reichspatentamt

Berlin 3261, den 10. Januar 1940
 Auftrags-Nr. 97-103
 Versand-Nr. 1748 71

Antrag-Nr.: J 65 866 IVc/ 12 p

Erfinder:

Spezialmaschinenbau bei allen Maschinen
 und Anlagen

Druck- und Schleifmaschinen
 Carl-Heinrich-Str. 2 Berlin
 Gumbinerstr. 201 21 bei der Deutschen Reichsbank
 und Sparkasse, Berlin

Dr.

I. G. Farbenindustrie

AG

in Ludwigshafen a/Rh

Patent-Nr.: O.Z. 11842

In Sachen der Patentanmeldung, betreffend "Verfahren zur Herstellung von stickstoffhaltigen Erzeugnissen", eingegangen am 25. Oktober 1939.

Nachstehend wird das Ergebnis der in Klasse 12 p durchgeführten Prüfung mit der Aufforderung mitgeteilt, binnen drei Monaten sich zu äußern und die Mängel zu beseitigen.

Die Umsetzung von durch Kondensation zur Salz- bildung befähigter (bzw. ebenso wie in den Beispielen der Anmeldung in Salzform vorliegender), stickstoffhaltiger, mindestens ein an Stickstoff gebundenes Kaskor- stoffatom enthaltender Verbindungen mit Formaldehyd und anderen organischen Carbonylverbindungen er- hältlichen stickstoffhaltigen Erzeugnissen mit einem alkylierenden Mittel ist aus Ber. d. Deutschen Chemischen Gesellschaft 68, 113-120; Arch. d. Pharm. 255, 261 ff. und 264, 65 ff. bekannt. Demgegenüber ist das Vorliegen einer patentfähigen Erfindung zunächst nicht erkenn- bar.

Sollte die Anmeldung weiterverfolgt werden, so ist in weiteren Beispielen die Alkylierung von gemäß Anmeldung J 59 596 IVd/ 8 m und von weiteren gemäß J 60 291 IVc/ 12 p erhältlichen Produkten zu erläutern.

Ebenso ist ein Beispiel für die Alkylierung eines Produktes aus Ammoniumsulfat, Formaldehyd, Acet- aldehyd und Harnstoff erforderlich.

Ein Zusammenhang der vorliegenden Anmeldung mit J 65 300 VI/40 a ist nicht erkennbar.

Prüfungsstelle für Klasse 12 p.

Dr. Honle

20. Jan. 1940

Patentamt des Reiches

Patentamt des Reiches

Patentamt des Reiches

Geeignete alkylierende Mittel sind beispielsweise Dialkylsulfate, Toluolsulfonsäurealkyl- und -aralkylester, Alkyl- und Aralkylhalogenide, wie Äthylbromid, Dodecylbromid, Benzylchlorid, ω -Chlormethylnaphthalin, ferner Chloraceton, Chloracetonphenon und auch Alkylenchlorhydrine, wie Äthylenchlorhydrin, sowie Alkylenoxyde, wie Äthylenoxyd und Epichlorhydrin.

Die Umsetzung kann in Wasser oder auch in anderen Lösungs- und Verdünnungsmitteln bei gewöhnlicher oder auch erhöhter Temperatur vorgenommen werden.

Die neuen Erzeugnisse sind basischer als die Ausgangsstoffe und besitzen diesen gegenüber eine erhöhte Fällwirkung für wasserlösliche saure Verbindungen. Sie sind daher besonders gut zum Fixieren von Gerbstoffen oder zur Verbesserung der Waschechtheit von mit substantiven Farbstoffen gefärbten pflanzlichen Fasern geeignet. Auch als Egalisierungsmittel für basische Farbstoffe sind die neuen Erzeugnisse brauchbar.

Die in den nachstehenden Beispielen erwähnten Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel 1.

Zu 210 Teilen einer nach Beispiel 2, Absatz 1 des Patents ... (Anmeldung I 60 291 IVc/12p) erhaltenen wässrigen Lösung des Kondensationsproduktes aus Ammoniumchlorid, Formaldehyd und Acetaldehyd gibt man nach dem Neutralisieren mit Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur 39 Teile Benzylchlorid und er-

hitzt die Mischung etwa 20 Stunden unter Rühren auf 80 bis 85°. Dann lässt man erkalten, trennt die aus Benzylalkohol und nicht umgesetztem Benzylchlorid bestehende, obere ölige Schicht ab und erhält so eine braune wässrige Lösung des neuen Erzeugnisses, die man ohne weiteres verwenden kann, z.B. als Egalisiermittel für basische Farbstoffe. Durch Zusatz einer wässrigen Lösung von Zinkchlorid kann man das neue Erzeugnis aber auch als Zinkchloriddoppelsalz abscheiden und es so in Form eines Pulvers der Verwendung zuführen.

Ein ähnliches Erzeugnis erhält man, wenn man anstelle von Benzylchlorid Äthylbromid als alkylierendes Mittel verwendet. Ebenso kann man mit gleichem Erfolg auch die wässrige Lösung des nach dem Beispiel des Patents ... (Anmeldung I 65 300 VI/40a) aus Ammonsulfat, Formaldehyd, Acetaldehyd und Harnstoff erhältlichen Erzeugnisses benutzen.

Beispiel 2.

In 720 Teile einer nach Beispiel 2, Absatz 1 des Patents ... (Anmeldung I 60 291 IVc/12p) erhaltenen wässrigen Lösung des Kondensationsproduktes aus Ammoniumchlorid, Formaldehyd und Acetaldehyd lässt man nach dem Neutralisieren mit Natronlauge im Verlaufe von 3 Stunden bei 20° unter Rühren 140 Teile Dimethylsulfat einfließen, wobei man dafür Sorge trägt, dass das Umsetzungsgemisch durch Zugabe von Natronlauge stets alkalisch ist. Nach Beendigung der Umsetzung zerstört man etwa vorhandenes überschüssiges Dimethylsulfat durch mehrstündiges

Erhitzen auf 30°, sättigt mit Natriumchlorid und fällt das neue Erzeugnis durch Zusatz einer 50%igen wässerigen Zinkchloridlösung in Form des Zinkchloriddoppelsalzes aus. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man so ein gelbliches, in Wasser leicht lösliches Pulver.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung wertvoller, wasserlöslicher, stickstoffhaltiger Erzeugnisse aus den durch Kondensation von zur Salzbildung befähigten, stickstoffhaltigen, mindestens ein an Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom enthaltenden Verbindungen mit Formaldehyd und anderen organischen Carbonylverbindungen, die an dem der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom mindestens ein reaktionsfähiges Wasserstoffatom aufweisen, gegebenenfalls in Anwesenheit von Harnstoff, erhältlichen stickstoffhaltigen Erzeugnissen, dadurch gekennzeichnet, dass man diese Erzeugnisse mit alkylierenden Mitteln behandelt.

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

4181

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patent-Abteilung

Hauptlaboratorium

4. Okt. 1939

Dr. Dm/b

3. Oktober 1939.

Neuanmeldung.

Zur weiteren Bearbeitung übergeben wir Ihnen in der Anlage den Entwurf einer Neuanmeldung:

"Verfahren zur Herstellung von neuen stickstoffhaltigen Kondensationsprodukten".+)

Weitere Beispiele werden wir Ihnen noch zusenden.

Anlage.

gez: Dornheim

" Krzikalla.

+) vgl. auch I. 65 468.

Durchschlag

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Entwurf.

Hauptlaboratorium

Ludwigshafen a/Rh., den 3. Oktober 1939.

Dr. Dm/b.

Neuanmeldung.

Entwurf.

Hauptlaboratorium
Ludwigshafen a/Rh., den 3. Oktober 1939.
Dr. Dm/b.

Neuanmeldung.

Betreff: Verfahren zur Herstellung von neuen stickstoffhaltigen Kondensationsprodukten.

Es wurde gefunden, dass man wertvolle neue stickstoffhaltige Kondensationsprodukte erhält, wenn man stickstoffhaltige Kondensationsprodukte aus Ammonsalzen, Formaldehyd und anderen Aldehyden oder anderen organischen Carbonylverbindungen, die aktivierte Methyl- oder Methylengruppen aufweisen, mit alkylierenden Mitteln umsetzt.

Zur Umsetzung geeignete stickstoffhaltige Kondensationsprodukte sind vor allem Kondensationsprodukte aus Ammonsalzen, Formaldehyd und ausserdem anderen Aldehyden gemäss Patent ... (O.Z. 10 484), Kondensationsprodukte aus Ammonsalzen, Formaldehyd, weiteren Carbonylverbindungen und Harnstoff gemäss Patent ... (O.Z. 11681) und Kondensationsprodukte aus Ammonsalzen mit Aldehyden und anderen organischen Carbonylverbindungen, die aktivierte Methyl- oder Methylengruppen aufweisen gemäss Patent ... (O.Z. 10 339).

An alkylierenden Mitteln seien beispielsweise genannt Dialkylsulfate, Tolnolsulfonsäureester, Benzylhalogenide, Alkylhalogenide, z.B. Dodecylbromid, Menaphthylchlorid, Chloraceton, Chloracetonphenon, Äthylenchlorhydrin, Epichlorhydrin.

Die Umsetzung, bei der sich u.a. wahrscheinlich quartäre Ammoniumverbindungen bilden, kann in üblicher Weise z.B. in wässrigem Medium oder auch in einem anderen Verdünnungsmittel bei niedriger

Durchschlag

-/-

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

- Hauptlaboratorium

oder auch erhöhter Temperatur vorgenommen werden.

Die neuen Kondensationsprodukte weisen gegenüber den Ausgangsstoffen vor allem eine erhöhte Basizität und ~~damit~~^{mit} eine erhöhte Fällwirkung gegenüber wasserlöslichen sauren Verbindungen auf. Sie sind daher besonders geeignet beispielsweise Gerbstoffe zu fixieren und die Waschechtheit von substantiven Färbungen auf pflanzlichen Fasern in erheblichem Masse zu verbessern.

Beispiel 1.

210 Teile einer Lösung, wie sie gemäß Beispiel 2 der Patentschrift ... (O.Z. 10484) erhältlich ist, werden mit Natronlange neutralisiert und bei Zimmertemperatur mit 39 Teilen Benzylchlorid versetzt. Unter Rühren erhitzt man dann etwa 20 Stunden auf etwa 80 - 85°, läßt darauf abkühlen, wobei sich Benzylalkohol und nicht umgesetztes Benzylchlorid oben als ölige Schicht abscheidet, welche im Scheidetrichter abgetrennt werden können. Die so erhaltene braune Lösung kann ohne weiteres sofort, z.B. als Egalisiermittel für basische Farbstoffe in der Lederfärberei verwendet werden. Man kann aber auch durch Zusatz von Chlorsinklösung das Reaktionsprodukt als Chlorsinkdoppelsalz zur Abscheidung bringen.

Anstelle der genannten Lösung kann man auch die gemäß Beispiel der Patentschrift ... (O.Z. 11681) erhältliche Lösung als Ausgangsstoff verwenden; anstelle von Benzylchlorid kann man auch andere alkylierende Mittel, z.B. Äthylbromid verwenden.

Durchschlag

-/-

2070-2144-579

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Beispiel 2.

720 Teile einer nach Beispiel 2 der Patentschrift ...

Beispiel 2.

720 Teile einer nach Beispiel 2 der Patentschrift
(O.Z. 10 484) erhaltenen Lösung werden mit Natronlauge neu-
tralisiert. Im Verlauf von 3 Stunden lässt man bei 20°
140 Teile Dimethylsulfat zutropfen, wobei man darauf achtet,
dass die Lösung immer schwach alkalisch reagiert. Zur
Zerstörung des überschüssigen Dimethylsulfats wird das
alkalische Reaktionsgemisch noch etwa 3 Stunden unter Rühren
auf 30° erhitzt. Dann wird die Reaktionslösung mit Kochsalz
gesättigt und die entstandene Base, die sich mit Natronlauge
nicht mehr ausfällen lässt, mit 50 %iger Zinkchloridlösung
als Zinkchloridsalz gefällt. Man erhält so ein gelbliches
in Wasser leicht lösliches Pulver.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von neuen stickstoffhaltigen
Kondensationsprodukten, dadurch gekennzeichnet, dass man
stickstoffhaltige Kondensationsprodukte aus Ammonsalzen,
Formaldehyd und anderen Aldehyden oder anderen organischen
Carbonylverbindungen, die aktivierte Methyl- oder Methylen-
gruppen aufweisen, mit alkylierenden Mitteln umsetzt.

Durchschlag

TITLE PAGE

11844
Oct. 1939 - Nov. 1943 Herstellung von organischen Schwefel-
verbindungen.
Preparation of organic sulfur
compounds.

Frame Nos. 4185 - 4221

Berlin 20.6.78
 Postfach 97-109
 Bundesallee 17 49 21

-8. 8. 43

Einmünder:

Verlebende Angaben sind bei allen Abgaben
und Zahlungen erforderlich.

Herrn Direktor Dr. Reppe

Dr. Krzikalla

Trigland Institute, Ltd.

Verfasser: Dr. J. Berlin
Verlag: J. B. Neumann, Neudamm, Provinzial-Verlag
und Buchdruckerei, Berlin.

Zeichen: 0.2.17844

Entscheidungs

Die am 8. Juni 1945 eingeklagte Beschwerde der Einsprechenden Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges. Forschungslaboratorium Rodleben bei Dessau-Roßlau gegen den Bescheid der Prüfungsstelle für Klasse 126 vom 4. Mai 1945 ist gemäß § 15, Abs. 3 der zweiten Verordnung über außerordentliche Maßnahmen im Patent- und Gebrauchsmusterrecht vom 12. Mai 1945 (Vgl. Bl. 1945, Seiten 64/5) nicht statthaft und wird daher als klagungslos verworfen. (§ 34, Absatz 2 des Patengesetzes).

Erbschwerdseerath

832.; Dr. Kirchner

Dr. Reichter

9.2.5.

U.S. Pat. 44

3:1943.40000

RA 575717*-864

4.186

Deutsche Hydrierwerke Aktiengesellschaft

Deutsche Hydrierwerke Aktiengesellschaft

EINSCHREIBUNG

An das
Reichapatentamt

B n r l i n S r 61

Abt. Patente
Dr. Sohe/B/4

7. Juni 1943

Betr.: I. 65 861 IVg/12 o.

Gegen den Patenterteilungsbeschluss der Prüfungsstelle vom 4.5.43 in obiger Sache erheben wir hiernit Beschwerde und begründen diese wie folgt.

Die Prüfungsstelle hat unserem Einspruchsvorbringen in erster Linie deshalb einen Erfolg versagt, weil an Anmeldungs- tage, insbesondere aus der amerikanischen Patentschrift 2 046 090, nicht bekannt gewesen sein soll, welche Umsetzungen bei der gleich- zeitigen Einwirkung von Schwefeldioxyd und Halogen auf Kohlenwas- serstoffe eintreten bzw. welche Erzeugnisse bei derartigen Um- setzungen erhalten werden. Infolgedessen soll sich an Anmeldungs- tage auch nichts darüber habe aussagen lassen, ob und welche Ka- talytoren die nach amerikanische Patentschrift 2 046 090 mög- lichen zahlreichen Umsetzungen begünstigen. Dieser Auffassung können wir aus folgenden Gründen nicht beitreten.

Das in der amerikanischen Patentschrift 2 046 090 beschrie- bene Verfahren ist zwar als ein Halogenierungsverfahren bezeich- net, ohne Zweifel ist aber aus dieser Vorveröffentlichung zu er- sehen, dass nicht nur Halogen, sondern auch Schwefel in den Aus- gangskohlenwasserstoff eintritt, insbesondere wenn dafür Sorge- getragen wird, wenn nur ein Wasserstoffatom des Ausgangsmaterials durch die gasförmigen Reaktionsteilnehmer ersetzt wird. In der Veröffentlichung in ind. Eng. Chem. 29 (1937), 1352 ist sodann die Vermutung ausgesprochen worden, dass bei dem Verfahren der ameri-

B.W.

KOPIE

kanischen Patentschrift 2 046 090 Sulfonkohlenwasserstoffe ent- stehen. Die Anmelderin hat schon im ersten Absatz der Pa- tentbeschreibung, auch bereits als bekannt angegeben (vergl.

kanischen Patentschrift 2 046 640 Sulfonhalogenide enthalten. Als Anzeiger für: schon im ersten Absatz der Patentschreibung auch bereits als bekannt zugegeben (vergl. hierzu auch die veröffentlichte französische Patentschrift 842 503 B.1. 2.19-21). Kohlenwasserstoffe gleichseitig mit Schwefelhalogen und Halogen in Gegenwart von Katalysatoren zu behandeln, wobei Sulfonhalogenide anhaltende Verbindungen erhalten werden. Infolgedessen hat auch der Oberbegriff des bekanntgemachten Patentanspruches eine identische Fassung erhalten. Es ist daher hier allein über die Frage zu entscheiden, ob in dem Sinne von Licht die Katalysator durch anorganische Halogenide, die eine Halogenierung begünstigen, noch ein erfinderischer Schritt zu erreichen ist, der eine Patenterteilung rechtfertigt. Diese Frage ist jedoch unbedingt zu verneinen, denn aus der angegebenen Vorveröffentlichung geht hervor, dass nicht die Herstellung sulfonhalogenhaltiger Produkte ebenso bezeichnet die, die organische Halogenierung. Es war infolgedessen abzusehen zu erwarten und nachliegend, dass auch anorganische Halogenierungskatalysatoren gegeben sein in unserer Beschreibung vorbringen, anorganischen Vorveröffentlichungen in gleicher Weise zu wirken in Stande sein würden. Inwiefern aber durch die Anwendung anorganischer Halogenierungskatalysatoren anstelle von Licht ein besonderer technischer Vorteil erzielt wird, ist von der Einsicht nicht zu erwarten. Es kann daher in der Anmeldung I 65 861 IVa/12 keine neue, patentfähige Erfindung gesehen werden, vielmehr nur der Inhalt der vorliegenden, aus dem Beschluss der Prüfungsstelle vom 4. 1. 43. hervorgeht und die nachgezeichnete Patent zu versagen.

J. H. P. Meyer

Kaufmann

Patentabt. Lu
Abschrift T

4188

Eingang: 13. Mai 1943

RECHSIA...

Berlin, 4. Mai 1943

I 65 861 IVd/12 c
O.Z. 11 844

Dr. Brückner

Geschäftsnr. P.A. 289 823/43

An die I.G. Farbenindustrie A.G.
Ludwigshafen a. Rhein.

Beschluss

Auf die Anmeldung der I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft in Frankfurt a.M. wird nach gehöriger geschehener Bekanntmachung und nach Prüfung des ersuchten Einspruchs vom 27. Oktober 1938 an laufendes Patent unter der Bezeichnung: "Verfahren zur Herstellung von organischen Schwefelverbindungen" auf Grund der ausgelegten Unterlagen erteilt:

Gemäss 2 Absatz 1 der Verordnung vom 20. Juli 1940 ist die Erklärung abgegeben worden, dass sich der Schutz auf das Inkorporat Bohmen und Mahren erstrecken soll.

Gründe:

Dem Beschluss liegt das Patentbegehren der bekanntgemachten Unterlagen zugrunde.

Von der Einsprechenden wird ausgeführt, dass es aus der amerikanischen Patentschrift 2 046 090 bekannt sei, Kohlenwasserstoffe mit Halogen und Schwefeldioxyd umzusetzen und diese Umsetzung durch Lichteinwirkung zu beschleunigen. Da es andererseits aus z.B. der amer. Patentschr. 1 768 601 bekannt sei, dass Metallchloride in gleicher Weise wie Licht (vgl. hierzu Richter, Lehrbuch der anorganischen Chemie 13. Aufl., 194, S. 274) die Einwirkung von Sulfurylchlorid bei der Chlorierung organischer Verbindungen begünstigt, ist nach Auffassung der Einsprechenden das anmeldungsgemässe Verfahren ohne erfinderische Eigenschaft.

Diesen Ausführungen der Einsprechenden kann nicht gefolgt werden. Es war nämlich am Anmeldungstag, besonders auch aus der amer. Patentschr. 2 046 090, nicht bekannt, welche Umsetzungen bei der gleichzeitigen Einwirkung von Schwefeldioxyd und Halogen auf Kohlenwasserstoffe eintreten bzw. was für Erzeugnisse bei derartiger Umsetzung erhalten werden. Es liess sich daher am Anmeldungstag auch noch nichts darüber aussagen, ob und welche Katalysatoren welche Umsetzung (der nach der amer. Patentschr. 2 046 090 zahlreichen Umsetzungsmöglichkeiten) begünstigen. Bei dieser am Anmeldungstag somit ganz unübersichtlichen Sachlage hat nun die Anmelderin gefunden, dass eine ganz bestimmte Gruppe von Verbindungen, nämlich die sonst die Halogenierung begünstigenden anorganischen Halogenide wider Erwarten nicht die Halogensubstitution sondern den Eintritt von Sulfohalogenidresten katalysiert. Die Patentwürdigkeit des Anwendungsgegenstandes ist daher allein schon durch die Überwindung eines gegen die Verwendung der anorganischen Halogenide zur Katalyse der Sulfohalogenidasubstitution bestehenden Vorurteils begründet, so dass es eines Nachweises über den gegenüber der bisher vorgeschlagenen Lichtkatalyse erzielten technischen Fortschritts nicht noch bedarf.

Es war bei dieser Sachlage wie oben angegeben zu beschliessen.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o
gez. Dr. Möllering

17. Mai 1943

4189

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

G.2. 11 844

§ Herseburg.
Hauptlabor

29. April 1943

An das
Reichspatentamt
Berlin.

Dr. Krzikalla
Dr. Hansmann

Patentabtl. Lu/F 29. April 1943

I 65 661 IV4/12 o - "Verfahren zur Herstellung von organischen
Schwefelverbindungen"
Einspruch der Deutschen Hydrierwerke A.G., Dessau-Hoschua v. 12.12.
Bescheid von 8. Februar 1943.

Die in erster Linie entgegengehaltene amerikanische Patentschrift 2 046 090 beschreibt u.a. die Umsetzung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit Halogen und Schwefeldioxyd. Hierbei entstehen nach den Angaben dieser Patentschrift vorzugsweise Halogenverbindungen, wenn man in der amerikanischen Patentschrift angegeben wird, dass diese Einwirkung u.a. durch Licht beschleunigt werde, und - wie die Gegenseite selbst sagt - Licht die Halogenierung am Kohlenstoff beschleunigt, so könnte sich doch der Sachverständige von der Anwendung von Katalysatoren, die für diesen Zweck, nämlich für die Halogenierung am Kohlenstoff, bekannt waren, erst recht nur diese Wirkung versprechen.

Es muss daher als eine jeder Erwartung widersprechende und daher überraschende Beobachtung angesehen werden, dass Katalysatoren, die an sich die Halogenierung am Kohlenstoff begünstigen, bei der Einwirkung von Halogen auf Kohlenwasserstoffe oder Halogenkohlenwasserstoffe in Gegenwart von Schwefeldioxyd nicht etwa die zu erwartende Wirkung zeigen, also eine Substitution von Wasserstoff durch Halogen fördern, sondern ganz im Gegenteil den Ersatz von Wasserstoff durch Halogen weitgehend zurückdrängen, und dass statt dessen sulfohalogenidartige Gruppen in den Ausgangsstoff eintreten.

Die Gleichwertigkeit von Licht und Metallechloriden bei der Chlorierung mit Sulfurylchlorid entsprechend dem Verfahren der amerikanischen Patentschrift 1 705 601 kann nicht zu einer anderen Beurteilung des Sachverhalts führen, denn hieraus war ebensosehr wie aus der oben behandelten amerikanischen Patentschrift zu entnehmen, dass die Halogenide bei der Behandlung von Kohlenwasserstoffen oder Halogenkohlenwasserstoffen mit Schwefeldioxyd und Halogen eine ausgesprochen lenkende Wirkung darauf haben, dass die Halogenierung weitgehend zurückgedrängt und dafür der Eintritt von Sulfohalogenidgruppen bevorzugt wird.

Durchschlag

30. April 1943

4190
I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

11 844

Unter diesen Umständen ist es für die Beurteilung der Patentfähigkeit durchaus nicht notwendig, dass bei Verwendung der in Rede stehenden Katalysatoren eine bessere technische Wirkung erzielt wird als bei der Anwendung von Licht. Vielmehr liegt die Patentwürdigkeit des Anmeldungsgegenstands bereits darin begründet, dass die genannten Halogenide entgegen jeder Erwartung eine ihnen üblicherweise durchaus nicht zukommende Wirkung haben, nämlich ihre katalytischen Eigenschaften bezüglich der Substitution von Wasserstoff, der an Kohlenstoff gebunden ist, durch Halogen bei der Einwirkung von Halogen auf Kohlenwasserstoffe oder Halogenkohlenwasserstoffe weitgehend verlieren und dafür eine neue, überraschende katalytische Wirkung dann entfalten, wenn bei dieser Umsetzung noch Schwefeldioxyd zugegen ist. Diese Eigenschaft ist als solche merkwürdig und überraschend und überdies insofern technisch bedeutungsvoll, als sie einen einfachen Weg eröffnet zur Einführung von Sulfahalogenidgruppen unter Vermeidung einer nennenswerten Halogenierung am Kohlenstoff.

Die Voraussetzungen für die Schutzfähigkeit des angemeldeten Verfahrens sind also gegeben. Wir bitten daher, den Einspruch zurückzuweisen und das nachgesuchte Patent aufgrund der bekanntgemachten Unterlagen zu erteilen.

dreifach.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. Holdermann ppa. Kleber

Reichspatentamt

Altzeichen: 65 861 IVd/12 o

Beitrag 12 000 M., den
Entwurf 1000 M. 100
Einsparung: 12 000 M.

8. Februar 1945

Patentabteilung

11 FEB 1945

Reichspatentamt

4191
8. Februar 1943

Antragsteller: J 65 861 IVd/12 o

Anschrift: Adr.

Handels- und Gewerbeamt bei der Reichspatentamt
223 Schöneberg, Berlin

Anschrift: 200 73 bei der Reichspatentamt
und Gewerbeamt, Berlin

Patentabteilung
11. FEB 1943
die I.G. Farbenindustrie
Akt.-Ges., Pat.-Abt.
in Ludwigshafen a. Rhein

Jahr: O.Z. 11 844

Dr. Krzikalla

R. Hausmann

(ausf. mit ...)

Gegen die Erteilung des Patents ist ausweislich der Anlage

Einspruch erhoben worden.

Aber diesen Einspruch ist innerhalb dreier Monate eine

Erklärung in zwei gleichlautenden Ausfertigungen einzureichen.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Der Einspruch beigefügt

p. A. Nr. kann gegen Vorzeigung dieses Bescheides
in der Ausfertigung des Reichspatentamts während der Dienststunden
eingesehen werden.

Anlagen:

1 x p. A. 26 762/43

p. A.

11. 11. 1943

Unterschr. d. Pat.

Unterschr. d. Pat.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o

Patentabteilung

Kaufmann 3. A. 17. 2. 43

G. D. G.

Einschreiben

Pat. 9 a

(Einspruchsüberfendung)
11. 1942. 5000

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

Patentabteilung

17. Feb. 1943

4192

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

Abschrift/E.

DEUTSCHE HYDRISWERKE AG

4192

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

Abschrift/E.

DEUTSCHE HYDRIERWERKE AG

Berlin Chemnitz Rodleben

Forschungslaboratorium

EINSCHREIBEN!

An das

Reichspatentamt

B e r l i n SW61

Abt. Patente-

Dr. Sche/B/6

12. Januar 1943.

Betr.: Pat. Ann. I. 65 861 IVd/12 o 23 -

I.G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a.M."Verfahren zur Herstellung von organischen
Schwefelverbindungen".

Gegen die obige Anmeldung erheben wir hiermit

B i n s p r u c h

und begründen ihn wie folgt.

Gegenstand des angemeldeten Verfahrens ist die Umsetzung von Kohlenwasserstoffen oder Halogenkohlenwasserstoffen mit Halogen und Schwefeldioxyd in Gegenwart solcher anorganischer Halogenide als Katalysatoren, die an sich die Halogenierung am Kohlenstoff begünstigen. Diese Arbeitsweise ist auf Grund folgender Tatsachen nicht neuartig und demzufolge nicht patentfähig. *festst.*

Die Herstellung organischer Schwefelverbindungen durch Umsetzung von Kohlenwasserstoffen mit Halogen und Schwefeldioxyd ist aus der amerikanischen Patentschrift 2 046 090 bekannt. In dieser Vorveröffentlichung ist auf Seite 3, rechte Spalte, Zeile 16-18 angegeben, dass die Einwirkung der genannten Gase u.a. durch Licht beschleunigt werden kann. Licht stellt aber ebenso wie die erfindungsgemäss vorgeschlagenen anorganischen Halogenide einen Beschleuniger für die Halogenierung am Kohlenstoff dar, so dass es nicht als ein erfinderischer Schritt bezeichnet werden kann, Metallochloride, wie z.B. Eisenchlorid, für die Durchführung des Verfahrens der amerikanischen Patentschrift 2 046 090 anzuwenden, nachdem für den

203-3231-3084-4102
523**Durchschlag**

4193

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

gleichen Zweck bereits Licht als Beschleuniger vorgeschlagen worden

gleichen Zweck bereits Licht als Beschleuniger vorgeschlagen worden ist.

Der Ersatz von Licht durch Metallchloride lag um so näher als auch der amerikanischen Patentschrift 1 765 601 (Seite 1, Zeile 89-94) bekannt war, dass Metallchloride in gleicher Weise wie Licht die Einwirkung von Sulfurylchlorid, das bekanntlich leicht aus Schwefeldioxyd und Chlor entsteht (vergl. V.v. Richters "Lehrbuch der anorganischen Chemie, 13. Aufl. 1914, Seite 274, Abs. 1,) begünstigen. Sofern daher das Verfahren der amerikanischen Patentschrift 2 046 090 bei Verwendung von Licht als Katalysator nicht zu dem gewünschten Ziel führen sollte, lag es nahe, die in der amerikanischen Patentschrift 1 765 601 als Äquivalent hiermit vorgeschlagenen Metallchloride als Beschleuniger zu versuchen. Eine Erfindung kann in diesem Schritt nicht gesehen werden, zumal von der Anmelderin nicht dargelegt worden ist, dass durch die Verwendung von anorganischen Halogeniden ein besserer technischer Effekt erzielt wird als durch die Anwendung von Licht.

Da somit eine patentfähige Erfindung nicht vorliegt, beantragen wir hiermit, auf die Anmeldung I. 65 861 IVd/12 o. das nachgesuchte Patent zu versagen.

DEUTSCHE HYDRIERWERKE
Aktiengesellschaft

Durchschlag

Pat. 1251-1254-1255
P. 1251

Reichspatentamt

Berlin SW 61, Am
Wilhelmstrasse 91-103
Telephon 17 45 21

9. Mai 1942

Patentabteilung

15. Mai 1942

Anmeldung: I. 65 861 IVd/12 o.

Reichspatentamt

Berlin SW 61, Am 9. Mai 1942

Postfach Straße 97-100

Telefon Nr. 17 45 21

Abteilung 15. Mai 1942

Patent-Nr. 65 861 IVa/12 o

Erfinder

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Erfinder: Dr. H. H. Meyer

Beschluss

Die Patentanmeldung der I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft in Frankfurt a. M. ist bekanntzumachen, und zwar in der Klasse 12 o, Gruppe 23/03 mit der Bezeichnung:

"Verfahren zur Herstellung von organischen Schwefelverbindungen."

Anmeldetag ist der 26. Oktober 1939.

Gemäß § 2 Absatz 1 der Verordnung vom 20. Juli 1940 ist die Erklärung abgegeben worden, daß sich der Schutz auf das Protektorat Böhmen und Mähren erstrecken soll. Die Bekanntmachung erfolgt nach Ablauf der beantragten, mit der Zustellung dieses Beschlusses beginnenden Aussetzungsfrist von drei Monaten. Wegen Zahlung der Bekanntmachungsgebühr, siehe Anlage. Für die Aussetzung auf länger als drei Monate bedarf es einer Begründung.

Zur Auslegung sind bestimmt:

Erfindernennung, eingegangen am 6. Dezember 1941.

Schutzerstreckungserklärung Böhmen und Mähren, eingegangen am 2. August 1940.

Beschreibung, eingegangen am 26. Oktober 1939.

1 Patentanspruch, eingegangen am 6. Dezember 1941.

Versuchsbericht, eingegangen am 6. Dezember 1941.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o.

Dr. Höllering.

0.5.6.

Eintrag

Pat. Nr. 45

1. 1942 50000

15. Juli

18. Mai 1942

Sohn

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

Hauptlaboratorium

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

4195

O.Z. 11844

Ø Hauptlaboratorium

An das
Reichspatentamt,
Berlin.

Dr. Krzikalla
Dr. Hausmann

5. Dez. 1941

Et/W

5. Dezember 1941.

I. 65 861 IVd/12 o - "Herstellung von organischen Schwefelverbindungen".

Auf den Amtsbefcheid vom 3. März 1941.

In der Anlage übersenden wir einen neuen Patentanspruch, der, wie im obigen Bescheid gefordert, dem Umstand Rechnung trägt, dass die Mitverwendung von Katalysatoren bei der angegebenen Umsetzung aus der amerikanischen Patentschrift 2.174.507 bekannt ist. Die Katalysatoren wurden schärfer gekennzeichnet als solche, die "an sich die Halogenierung am Kohlenstoff begünstigen".

Die Anlage enthält ferner die erforderlichen Ergänzungen der Beschreibung.

Wir übersenden ausserdem den verlangten Versuchsbericht, in welchem der durch das beanspruchte Verfahren erreichte katalytische Effekt zahlenmässig dargetan wird.

Die Erfinderbenennung ist beigelegt.

Die zur Anmeldung gebührenden Muster folgen gesondert.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Gez. Holdermann ppa. Kleber

Anlagen:
Nachtrag (dopp.)
Erfindernennung
Probenverzeichnis
Proben (gesondert)
Katalysatorkarte (dopp.)

5. Dez. 1941

Durchschlag

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

4196

O.Z. 11844

I. 65 861 IVd/12 o

4196

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

O.Z. 11844

I. 65 861 IVd/12 o

5. Dezember 1941.

Et/w

Nachtrag.Neuer Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von organischen Schwefelverbindungen durch Umsetzung von Kohlenwasserstoffen oder Halogenkohlenwasserstoffen mit Halogen und Schwefeldioxyd in Gegenwart von Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysatoren solche anorganische Halogenide verwendet, die an sich die Halogenierung von Kohlenstoff begünstigen.

Wir bitten, auf Seite 1 der Beschreibung im 2. Absatz in Zeile 6 vor "anorganischer Halogenide" einzufügen: "solcher", sowie vor "Halogenierungen": "an sich" und hinter "Halogenierungen": "an Kohlenstoff"

Auf Seite 4 bitten wir in Zeile 1 vor "anorganischen" einzufügen: "genannten".

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. Holdermann ppa. Kleber

(doppelt)

DurchschlagGDA-1123-008-419
F. 10087

4197

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

O.Z. 11844

I. 65 861 IVd/12 o

4197

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESellschaft LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

O.2.11844

I.65 861 IVa/22 o

5. Dezember 1941.

Et/W

Versuchsbericht.a) Beschreibung der Apparatur.

Die beiden Versuche wurden in zwei vollkommen gleichen, nebeneinander stehenden Reaktionstürmen ausgeführt. Diese Reaktionstürme waren senkrecht stehende 1,5 m lange Glaskugelhühler, die mit Glasperlen gefüllt waren. Zur Ausschaltung jeglicher Lichteinwirkung wurden die beiden Türme durch Umhüllung mit schwarzem Papier gegen Lichteintritt geschützt.

b) Ausführung der Versuche.

Man liess den zu sulfochlorierenden Kohlenwasserstoff unter Aussenkühlung mit Wasser, dessen Temperatur an der Ein- und Austrittsstelle kontrolliert wurde, von oben nach unten durch das Kühlerinnere fließen, während gleichzeitig von unten her ein Gemisch von Chlor und Schwefelsäure^{dioxyd} eingeführt wurde. Die Zulaufgeschwindigkeit des Kohlenwasserstoffs in das Kühlerinnere und die Auslaufgeschwindigkeit des Sulfochlorierungsproduktes wurden so aneinander eingestellt, dass das Kühlerinnere während der ganzen Dauer der Versuche bis oben mit Flüssigkeit angefüllt blieb. Die beiden Versuche unterscheiden sich dadurch voneinander, dass in dem einen Reaktionsurm kein Katalysator und in dem anderen Reaktionsurm Phosphortrichlorid als Katalysator zugegeben war, während sämtliche übrigen Reaktionsbedingungen vollkommen gleich waren. In beiden Apparaturen wurde der gleiche Ausgangskohlenwasserstoff, ein durch Hydrierung von Kohlenoxyd gewonnenes Kohlenwasserstoff^U vom mittleren Molekulargewicht 207 umgedest. Die beiden Versuche wurden gleichzeitig begonnen und gleichzeitig beendet. Von den erhaltenen Kohlenwasserstoffsulfochloriden ermittelte man nach gründlicher Entfernung von gelöstem Chlorwasserstoff, Chlor und Schwefeldioxyd die Verseifungszahlen.

c) Versuchsbedingungen**Durchschlag**224-122-224-110
P.227

4198

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESellschaft LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

- 2 -

11844

d) Versuchsbedingungen.

4198

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

- 2 -

11844

c) Versuchsbedingungen.

Menge des ungesetzten Kohlenwasserstoffgemisches 828 g.
 Zulaufgeschwindigkeit des Kohlenwasserstoffgemisches in
 den Reaktionsturm 216 ccm/Std.
 Strömungsgeschwindigkeit des Chlors 18 Liter/Std.
 " " Schwefeldioxyd 20 Liter/Std.
 Reaktionsdauer 5 Stunden
 Reaktionstemperatur 50°

Beim Versuch I wurde kein Katalysator zugesetzt; beim Versuch II
 wurden vor der Ausführung des Versuchs in dem Kohlenwasserstoff-
 gemisch 4 g Phosphortrichlorid gelöst.

d) Versuchsergebnisse.

Versuch I (ohne Katalysator): Verseifungszahl des Umsetzungspro-
 duktes = 17,3

Versuch II (mit Katalysator): " = 68,0.

Zusammenfassung:

Das in Gegenwart von Phosphortrichlorid als Katalysator herge-
 stellte Produkt zeigt eine viermal so grosse Verseifungszahl wie
 das ohne Anwendung eines Katalysators erhaltene, enthält also in
 entsprechend grösseren Mengen Schwefel und Chlor in sulfonologenid-
 artiger Bindung.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. Holdermann ppa. Kleber

(doppelt)

Durchschlag

204-122-206-4119
P. 204

4199

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

O. 3. 11 844

Herrn Direktor Dr. Reppe
 Dr. Krzikalla
 Teusmann

D'schlag an:
 Hauptlabor

4199

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

O. Z. 11 844

Herrn Direktor Dr. Reppe
H. Dr. Krzikalla
Dr. Hausmann
Dr. Speck

D'schlag an:
Hauptlabor

6 AUG. 1941

An das
Reichspatentamt
Berlin.

Patentabt. Lu/T 6. August 1941

I. 65 841 IVa/12 o
"Herstellung von organischen Schwefelverbindungen".
Verfügung vom 8. März 1941.

Wir konnten die Versuche für den geforderten
Versuchsbericht wegen starker Beanspruchung der technischen
Bearbeiter leider noch nicht zu Ende führen. Wir bitten daher,
uns nochmals eine Frist von 2 Monaten zu gewähren, das ist
bis zum 7. Oktober 1941.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT
gsz. ppa. Kleber ppa. Schönberg

6. AUG. 1941

Anlage:
1 Fristkarte

Durchschlag

2077-1074-2536-431
P. 10002

4200

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

Patent-Abteilung

2 A. Juli 1941

4200

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

Patent-Abteilung

24. Juli 1941

Dr. Sp./fr. 16. Juli 1941.

O.E. 11844 - I. 63 861 IV 6/12 o.

Verfügung des Reichspatentamts vom 3. März 1941.

Um den vom Prüfer verlangten Nachweis des durch das Verfahren vor-
liegender Anmeldung erreichbaren katalytischen Effektes zu erbrin-
gen, haben wir die im folgenden beschriebenen zwei Vergleichsver-
suche ausgeführt.

a) Beschreibung der Apparatur.

Die beiden Versuche wurden in zwei vollkommen gleichen, nebenein-
anderstehenden Reaktionstürmen ausgeführt. Diese Reaktionstürme
waren senkrecht stehende 1,5 m lange Glaskugelhühler, die mit
Glasperlen gefüllt waren. Zwecks Ausschaltung jeglicher Lichtein-
wirkung wurden die beiden Türme durch Umhüllung mit schwarzem
Papier gegen Lichteintritt geschützt.

b) Ausführung der Versuche.

Man liess den zu sulfochlorierenden Kohlenwasserstoff unter Ausser-
kühlung mit Wasser, dessen Temperatur an der Ein- und Austritts-
stelle kontrolliert wurde, von oben nach unten durch das Kühler-
innere fließen, während gleichseitig von unten her ein Gemisch
von Chlor und SO_2 im Gegenstrom zugeführt wurde. Die Zulaufge-
schwindigkeit des Kohlenwasserstoffs in das Kühlerinnere und die
Anlaufgeschwindigkeit seines Sulfochlorierungsproduktes wurden
so aufeinander eingestellt, dass das Kühlerinnere während der
gesamten Dauer der Versuche bis oben mit Flüssigkeit angefüllt blieb.
Die beiden Versuche unterscheiden sich dadurch voneinander, dass
in dem einen Reaktionsturm kein Katalysator und in dem anderen
Reaktionsturm Phosphortrichlorid als Katalysator zugegen war,
während sämtliche übrigen Reaktionsbedingungen vollkommen gleich
waren. In beiden Apparaturen wurde der gleiche Ausgangskohlenwas-
serstoff umgesetzt. Derselbe war ein durch Hydrierung von Kohlen-
oxyd gewonnenes Kohlenwasserstofföl von mittleren Molekular-

Durchschlag

-/-

495-2354-411
P. 6287

4201

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung

4201

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung

Dr. Sp./fr.

16. Juli 41 2

O.F. 11844 - I. 65 861 IVa/12 o.

gewicht 207. Die beiden Versuche wurden gleichzeitig begonnen und gleichzeitig beendet. Von den erhaltenen Kohlenwasserstoff-sulfochloriden ermittelte man nach gründlicher Entfernung von gelöstem Chlorwasserstoff, Chlor und SO_2 die Verseifungszahlen.

c) Versuchsbedingungen.Versuch I (ohne Katalysator).

Menge des umgesetzten Kohlenwasserstoffgemisches:	828 g
Zulaufgeschwindigkeit des Kohlenwasserstoffgemisches in den Reaktionssturm:	216 ccm/Std.
Strömungsgeschwindigkeit von Chlor:	18 l/Std.
" " " SO_2 :	20 l/Std.
Reaktionsdauer:	5 Std.
Reaktionstemperatur:	50°.

Versuch II (mit Katalysator).

Menge des umgesetzten Kohlenwasserstoffgemisches:	828 g
Zulaufgeschwindigkeit des Kohlenwasserstoffgemisches in den Reaktionssturm:	216 ccm/Std.
Strömungsgeschwindigkeit von Chlor:	18 l/Std.
" " " SO_2 :	20 l/Std.
Reaktionsdauer:	5 Std.
Reaktionstemperatur:	50°
Angewandter Katalysator: 4 g Phosphortrichlorid (dasselbe wurde vor der Ausführung des Versuches in dem Kohlenwasserstoffgemisch gelöst).	

d) Versuchsergebnisse.

Versuch I (ohne Katalysator): Verseifungszahl des Umsetzungsproduktes = 17,5
 Versuch II (mit Katalysator): dto. = 68,0.

Zusammenfassung.

Das bei den ausgeführten Vergleichsversuchen in Gegenwart von Phosphortrichlorid als Katalysator hergestellte Produkt zeigt eine Verseifungszahl, welche viermal so gross ist als diejenige des ohne Anwendung eines Katalysators erhaltenen, enthält also

-/-

Durchschlag

O.F. 11844 - I. 65 861 IVa/12 o.

4202

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung

Dr. Sp./fr.

16. Juli 1941 3

O.F. 11844 - I. 65 861 IVa/12 o.

4202

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung

Dr. Sp/fr.

16. Juli 1941 3

O.S. 11844 - I. 62 861 IVa/12 o.

in dementsprechend grösseren Masse Schwefel und Chlor in sulfo-
halogenidartiger Bindung. Damit dürfte der von dem Prüfer ver-
langte Nachweis eines katalytischen Effektes erbracht sein.

Betreffs der in der Beschreibung und im Anspruch vorliegender
Anmeldung vorsunehmenden Änderungen bitten wir um Rücksprache
mit unserem Sachbearbeiter.

/ Die vom Prüfer gewünschten Substanzproben fügen wir in doppelter
Ausfertigung hier bei.

gez. Spaeth

" R(eppe)

Anlagen.**Durchschlag**

I. G. Ludwigshafen
Patentabteilung

4208

Hauptlaboratorium

Dr. Krzikalla
Speck Sp

Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unsere Nachricht vom

Unser Hinweis

Unsere Zeichen

Lu/T

Ludwigshafen a. Rh.

26. Mai 1941

Betreff I 65 861 IVd/12 o (O.Z. 11 844)

Wir sandten Ihnen Mitte April einen Bescheid des Reichspatentamts, worin u.a. ein Versuchsbericht zum Nachweis der besonderen Wirkung des angemeldeten Verfahrens verlangt wird. Da die Frist zur Erfüllung dieser Forderung in den nächsten Tagen abläuft, bitten wir Sie, uns den Bericht umgehend zukommen zu lassen.

gez. Luber
gez. Sch.

27. Mai 1941

c. Versuchsbericht zum
Nachweis der besonderen
Wirkung des angemeldeten
Verfahrens

Bitte umgekehrt werden in der Mitte 1941
Luber Sp

1125-1303-136-1120
P. 580

P. 580

Patentamt

Form C 61, ten
Gefüge (Seite 1-2)
Einfacher 17 61 2

3. März 1941

Pat. 361 1941/2

1. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft

Ludwigshafen a. Rhein

Pat.-Abt.

G. Z. 11 844

Auf die Eingabe vom 21. August 1941:

Nachstehend wird das Ergebnis der weiteren Prüfung mit der Aufforderung mitgeteilt, binnen s w s 1. Monaten sich zu äußern und die Mängel zu beseitigen.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Da die Mitverwendung von Katalysatoren bei der angegebenen Umsetzung aus der amerikanischen Patentschrift 2.174.507 bekannt ist, ist diesem Umstand in der Fassung des Oberbegriffes des Anspruchs Rechnung zu tragen und auch in der Beschreibung ein entsprechender Hinweis aufzunehmen. Auch ist die als neu zu beanspruchende Maßnahme, die offenbar in der Auswahl bestimmter Katalysatoren liegt, bestimmter zu gestalten, bzw. die geeignete Gruppe von Katalysatoren genau anzugeben, da die derzeitige Fassung "Anorganischer Halogenide, die Halogenierungen begünstigen" zu unbestimmt und allgemein erscheint.

Durch einen gesondert einzureichenden, für die Mitteilung bei der Bekanntmachung bestimmten Versuchsbericht ist der erreichte katalytische Effekt zahlenmäßig darzustellen.

Die Erfindernennung und die zur Anmeldung gehörenden Muster sind einzureichen.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o

Dr. Möllering

Dr. J. J. J.

21. Aug 1940

2. 11844.

Dr. Krauskalla
Dr. Hausmann

als
Sachpatentant,
Berlin.

Patentabt. 21. August 1940
lm/Sp.

1. 65 661 IVa/12 c.

Herstellung von organischen Schwefelverbindungen.

Beschaid vom 28. Mai 1940.

In der angeführten amerikanischen Patentschrift 2.174.807 ist zwar ein kurzer Hinweis darauf enthalten, dass man bei der dort beschriebenen Umsetzung Katalysatoren mitverwenden könne. Es findet sich jedoch nicht die geringste Erläuterung, die den Fachmann lehren könnte, welche Art von Katalysatoren in Betracht kommt. Die Anwendung von Katalysatoren an sich ist selbstverständlich jedem Chemiker eine geläufige Massnahme, sodass der knappe Hinweis in der amerikanischen Patentschrift für sich allein niemals Gegenstand einer patentfähigen Erfindung sein könnte.

Nun wird in der vorliegenden Anmeldung aber nicht Schutz für die Anwendung von Katalysatoren für eine an sich bekannte Umsetzung schlichtweg beansprucht, sondern für eine der amerikanischen Patentschrift zweifellos nicht zu entnehmende besonders Regel zu technischem Handeln. Es wird nämlich eine genau gekennzeichnete Gruppe von Katalysatoren vorgeschlagen, und zwar handelt es sich um Katalysatoren, die üblicherweise zu ganz anderen Umsetzungen verwendet werden und dabei eine Wirkung haben, die bei der Behandlung von Kohlenwasserstoffen mit Schwefeldioxyd und Chlor recht wenig erwünscht ist. Es war zweifellos erfindereich, aus der Unzahl bekannter katalytisch wirkender Stoffe gerade solche zu wählen, die für den beabsichtigten Zweck am wenigsten ge-

Durchschlag

21. AUG 1940

...der Behandlung von Kohlenwasserstoffen mit Schwefeldioxyd und
Chlor recht wenig erwünscht ist. Es war zweifellos erfinderisch,
daß der Anzahl bekannter katalytisch wirkender Stoffe gerade sol-
che zu wählen, die für den beabsichtigten Zweck am wenigsten ge-

Durchschlag

21.02.1940

4206

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung O.Z. 11844.

eignet erscheinen mussten, nämlich anorganische Halogenide, die
sonst Halogenierungen begünstigen. Die von der Prüfungsstelle an-
geführte Gegenüberstellung der bevorzugten Chlorsubstitution
einerseits und der bevorzugten Sulfohalogenidbildung andererseits
entbehrt schon aus dem Grunde der Wirklichkeitsgrundlage, weil
bestimmte Katalysatoren für die Sulfohalogenbildung bisher über-
haupt noch nicht vorgeschlagen worden sind. Jedenfalls ist es
durchaus unerwartet, dass sich für die Einführung von Sulfo-
halogenidgruppen die bestimmten Chlorierungskatalysatoren eignen,
während man gerade befürchten musste, es werde eine gesteigerte
und daher besonders unerwünschte Einführung von Chlor bewirkt und
daher die Bildung sulfohalogenidartiger Gruppen verhindert oder
mindestens stark beeinträchtigt werden.

Der Anmeldegegenstand zeigt also alle Merkmale einer
echten Erfindung und ist daher durchaus des vom Gesetz vorgesehenen
Schutzes würdig. Wir bitten daher, die Bekanntmachung der Anmel-
dung in Aussicht zu nehmen.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. Holdermann dda. Braun

Durchschlag

21.02.1940
P.0027

4207

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung!

7. Aug. 1940

Dr.Sp/fr. 5. August 1940.

O.2.11844 - I.65 681 IVd/12 o - Deutschland.

Verfügung des Reichspatentamts vom 28. Mai 1940.

Die Anwendung von Katalysatoren ist selbstverständlich eine jeden Chemiker geläufige Massnahme, sodass der in dem entgegengehaltenen A.P. 2 174 507 enthaltene ausschliesslich allgemeine Hinweis, dass bei der Sulfochlorierung von Kohlenwasserstoffen Katalysatoren angewandt werden können, für die vorliegende Anmeldung keine patenthindernde Erfindung darstellt.

Die obengenannte Verfügung wurde mit Ihrem Herrn Dr. A. A b e r bereits besprochen und hierbei eine entsprechende Eingabe an das Reichspatentamt verfasst.

gef. *[Signature]*
[Signature]
 (R. K. H.)

Durchschlag

201-1066-388

Reichspatentamt

Mittelsachen: J 65 681 IVd/12o

Hanselber:

Berlin NW61, den 28. Mai 1940
 Offizier: C. H. 97-103
 Gendarmen: 17 42 21

On

4208

Reichspatentamt

Berlin NW 1, den 28. Mai 1940

Offizier-Gesetz 97-103
Gebäude: 17 43 21

Offenscheid: J 65 681 IVa/120

Name:

in

I.G. Farbenindustrie Akt.-Ges.

Patentabteilung

in Ludwigshafen, Rhein

Wichtige Angaben für die Einreichung
und Gebühren erforderlich.

Hauptlaboratorium

Dr. Hansmann,
Postfach: Nr. 2 Berlin,
Gesamt: 20071 bei der Brandenburgischen Provinzialverwaltung
und Geschäftsstelle, Berlin.

Der Zeichen: O.Z. 11 844

Dr. Hansmann
Hauptlaboratorium

Referent:
Herr Dr. ...
Kannnis u. Prüfung.
Herr Dr. Ref.

In Sachen der Patentanmeldung, betreffend:
"Herstellung von organischen Schwefelverbindungen".

eingegangen am 26. Oktober 1939.

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

Aus den amerikanischen Patentschrift 2 174 507 ist es bereits bekannt, Kohlenwasserstoffe mit Halogenen und SO_2 in Gegenwart von Katalysatoren umzusetzen. Demgegenüber kann in der lediglich schon durch Versuchsdaten zu ermittelnden Wirkung besondere, an sich zweifellos bekannte Katalysatorengruppen, die einmal in dieser zum anderen mal in jener Richtung (z.B. bevorzugte Chlorsubstitution oder bevorzugte Sulfohalogenidbildung) nur katalytisch wirken werden, keine eigentliche erfinderische Tätigkeit mehr gesehen werden. Die Bekanntmachung der Anmeldung kann somit nicht in Aussicht gestellt werden.

Prüfungsstelle für Klasse 120

6.9.6.

Einschreiben

Dr. Möllering

76

Die fertige Ausfertigung auf diesen Bescheid ist nur in einfacher Ausfertigung einzureichen; für neue Unterlagen (Beschreibung, Ansprüche, Zeichnungen) sind dagegen 2 Ausfertigungen erforderlich.

Die in diesem Bescheid gesetzte Frist beginnt mit der Zustellung. Interesse auf Verlängerung dieser Frist können nur bei Ausreichender, möglichst durch die Beibringung von Belegen gestützter Begründung bewilligt werden (s. Bekanntmachung, betr. Gewährung von Fristen im Patenterteilungsverfahren vom 18. Januar 1935, abgedruckt im Blatt für Patent-, Marken- und Zeichenwesen 1935, Seite 6).

Kst. Pat. 45 m. 5r. = 3uf.
50000

Ein Vermerk ist spätestens 28.7.40
zu machen, wenn die
Fristen nicht eingehalten werden.
Die Fristen sind
für die Einreichung
der Unterlagen
zu beachten.

Patentabteilung 1.7.40

1. Juni 1940

Verfasser des Aufschreibens: Carl Boes

Ludwigshafen/Rhein, 25. Oktober 193.

Als Ausgangsstoffe können Kohlenwasserstoffe der verschiedensten Art dienen, z.B. gesättigte Paraffinkohlenwasser-

- 1. Nov. 1939

stoffe, etwa Cetan oder weichen oder Hartparaffin, können aus der katalytischen Hydrierung der Oxyde des Kohlenstoffs bei gewöhnlichem oder erhöhten Druck stammenden Kohlenwasserstoffe oder die durch Abspaltung von Wasser aus sauerstoffhaltigen Erzeugnissen der katalytischen Hydrierung der Oxyde des Kohlenstoffs entstehenden, einer Hydrierung, gegebenenfalls zuvor einer Polymerisation, unterworfenen Olefine. Auch gemischt aliphatisch-aromatische und halogenhaltige Kohlenwasserstoffe können als Ausgangsgut verwendet werden. Feste Kohlenwasserstoffe werden zweckmässig in Gegenwart von Lösemitteln, etwa Tetrachlorkohlenstoff, umgesetzt. Die Einwirkung von Halogen und Schwefeldioxyd findet schon bei niedrigen Temperaturen statt, und es werden solche von 50° zweckmässig nicht überschritten.

Beispielsweise arbeitet man wie folgt: Ein Gemisch von Chlor und Schwefeldioxyd wird fein verteilt unter Rühren in den zu behandelnden Kohlenwasserstoff oder halogenkohlenwasserstoff unterhalb 50°, am besten bei etwa 20°, eingeleitet. Wenn im Kohlenstoff nur eine sulfohalogenidartige Gruppe vorhanden sein soll, was für manche Zwecke erwünscht ist, lässt man die Einwirkung zweckmässig nur solange vor sich gehen, bis nur etwa die Hälfte oder zwei Drittel des Kohlenwasserstoffs umgesetzt sind. Nach der Umsetzung werden die gelösten Gase unter vermindertem Druck und Durchleiten von Stickstoff entfernt. Ein bestimmtes Verhältnis von Halogen zu Schwefeldioxyd ist nicht erforderlich; vielfach ist ein Überschuss an Schwefeldioxyd von Vorteil. Man kann das Gemisch von Halogen und Schwefeldioxyd auch verdünnen, z.B.

mit Kohlendioxyd oder Stickstoff. Zur Umsetzung von Cetan verfährt man z.B. in der nachstehend beschriebenen Weise; die angegebenen Teile sind Gewichtsteile.

In ein Gemisch von 340 Teilen Cetan und 7 Teilen fein gemahlener Eisen(2)-chlorid leitet man unter gutem Rühren bei 20-25° gleichzeitig Chlor und Schwefeldioxyd ein, bis eine Probe nach dem Verseifen gut wasserlöslich ist, oder noch besser bis etwa die Hälfte des Kohlenwasserstoffs in sulfochloridartige Stoffe umgewandelt ist. Alsdann werden die gelbsten Gase bei 25-30° unter Durchleiten von Stickstoff oder bei vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Gemisch aus Cetansulfochlorid und unverändertem Cetan kann man z.B. auf die in den Patentschriften(Anmeldungen 1.63 632 IVc/120 und 1.63 657 IVd/120 geschilderte Weise oder auch durch Ausschütteln mit Ligroin trennen. Durch Verseifen mit Natronlauge erhält man das Natriumsalz einer Cetansulfonsäure, das sich durch hohe Kapillarkraft auszeichnet.

Wenn man auf dieselbe Weise 412 Teile eines durch Hydrierung von Kohlenoxyd erhaltenen Kohlenwasserstofföls vom mittleren Molekulargewicht 206 in Gegenwart von 8 Teilen Eisen(2)-chlorid mit Chlor und Schwefeldioxyd behandelt, erhält man ein Gemisch sulfochloridartiger Stoffe, das beim Verseifen mit Natronlauge die Natriumsalze der entsprechenden echten Sulfonsäuren liefert, die eine ausgezeichnete Netz-, Emulgier- und Waschwirkung besitzen. Anstelle von Eisen(2)-chlorid kann man auch Kupfer(1)-chlorid oder Schwefel anwenden.

Es ist überraschend, dass die anorganischen Halogenide weniger den Ersatz von Wasserstoff durch Halogen fördern als die erwünschte Einführung sulfohalogenidartiger Gruppen begünstigen. Auf diese Weise gelingt es - besonders wenn man die Einwirkung abbricht, bevor der gesamte Kohlenwasserstoff umgesetzt ist - die wichtigen Verbindungen, die sulfohalogenidartige Gruppen enthalten, mit guten Ausbeuten in technisch überaus einfacher Weise herzustellen.

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von organischen Schwefelverbindungen durch Umsetzung von Kohlenwasserstoffen oder Halogenkohlenwasserstoffen mit Halogen und Schwefeldioxyd, dadurch gekennzeichnet, dass man diese in Gegenwart von anorganischen Halogeniden ausführt, die Halogenierungen begünstigen.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

4212

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

Patentabteilung

16 Okt 39

Dr.Sp/Ri.

14. Oktober 1939

Neumeldung

In der Anlage übergeben wir Ihnen den Entwurf einer Patent-
anmeldung betr.:
"Verfahren zur Herstellung von Sulfochlorierungsprodukten von
Zohlenwasserstoffen"
zur weiteren Behandlung.

Anlage

Dr. Sp. Ri.
Dr. Ri.
Dr. Ri.

786-108-129

Durchschlag

4213

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

14.10.39

Dr.Sp/Ri.

14.10.39

Dr.Sp/Ri.

"Verfahren zur Herstellung von Sulfochlorierungsprodukten
von Kohlenwasserstoffen".

Es ist bekannt, Sulfochlorierungsprodukte von Kohlenwasserstoffen oder halogenhaltigen Kohlenwasserstoffen dadurch zu erhalten, dass man diese bei Gegenwart von Schwefeldioxyd und Chlor unter Bestrahlung mit ultraviolettem Licht behandelt.

Es wurde nun gefunden, dass man auch ohne Anwendung von kurzwelligem Licht zu denselben oder ähnlichen Produkten gelangen kann, wenn man bei Gegenwart von Chlorierungskatalysatoren und Temperaturen unter 50° Schwefeldioxyd und Chlor zur Einwirkung bringt. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass man mit einer wesentlich vereinfachten Apparatur arbeiten kann. Bei der Lichtsulfochlorierung sind Apparaturen mit Quarzfenstern oder Tauchlampen erforderlich, die infolge ihrer Zerbrechlichkeit eine Brandgefahr bedingen und andererseits auch eine unerwünschte Wärme erzeugen, welche eine zusätzliche Kühlung erforderlich macht.

Die für das neue katalytische Sulfochlorierungsverfahren verwend-

- 2 -

Durchschlag

2975-204-179

baren Kohlenwasserstoffe können der verschiedensten Art sein z.B.

baren Kohlenwasserstoffe können der verschiedensten Art sein z.B. gesättigte paraffinische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Octan, Paraffin und besonders die bei der katalytischen Hydrierung der Oxyde des Kohlenstoffs bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck erhältlichen Stoffe oder ihre Dehydratisierungsprodukte, sowie die aus diesen hergestellten Polymerisationsprodukte nach Vornahme einer Hydrierung. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe liefern bei der Sulfochlorierung meist weniger gute Produkte als die gesättigten. Weiterhin können Anwendung finden, solche Produkte, bei denen ein paraffinischer Rest an einen aromatischen Kern gebunden ist oder solche Kohlenwasserstoffe, die noch Halogen enthalten. Bei festen Kohlenwasserstoffen ist die Anwendung von Lösungsmitteln wie z.B. Tetrachlorkohlenstoff, zweckmäßig.

Als geeignete Chlorierungskatalysatoren für das vorliegende Verfahren seien beispielsweise genannt: Eisenchlorür, Eisenchlorid, Kupferchlorür, Nickelchlorür, Cobaltchlorid, Zinn-tetrachlorid, Titantrichlorid, Zirkon-tetrachlorid, Wismuttrichlorid, Bortrichlorid, Antimontri- oder pentachlorid, Jodphosphor sowie Halogen-

- 3 -

Durchschlag

276-204-179

verbindungen des Schwefels. Manche Katalysatoren brauchen nicht

verbindungen des Schwefels. Manche Katalysatoren brauchen nicht in der Form der fertigen Halogenide dem Reaktionsgemisch zugesetzt zu werden. Man fügt in solchen Fällen die freien Elemente zu, welche sich dann mit dem eingeleiteten Chlor zu den entsprechenden katalytisch wirkenden Halogeniden umsetzen, wie dies beispielsweise bei Jod oder Schwefel der Fall ist.

Das zur Sulfochlorierung dienende Gemisch von Chlor und Schwefeldioxyd wird vorteilhaft in feiner Verteilung in die durch Rühren in Bewegung gehaltene Flüssigkeit, zweckmäßig bei Temperaturen unter 50° , am besten bei Temperaturen, die um 20° herum liegen, eingeleitet. Nach beendeter Umsetzung wird das Reaktionsprodukt im Vakuum oder unter Durchblasen von Stickstoff von gelöstem Halogenwasserstoff, sowie von geringen anhaftenden Mengen von Chlor und Schwefeldioxyd befreit. Meistens tritt neben der Sulfochlorierung noch eine gleichzeitige teilweise Chlorierung ein. Man kann hierbei Chlor und SO_2 in molekularen oder beliebigen Verhältnissen anwenden, wobei man zweckmäßig mit einem Überschuss von SO_2 arbeitet. Es können weiterhin indifferenten Gase, wie CO_2 , H_2 etc. anwesend sein. Die so gewonnenen Produkte können als Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Textilhilfsmitteln verwendet werden. Beispielsweise kann man sie durch Verseifung mit Alkalien in wasserlösliche Produkte überführen, welche hervorragende Eigenschaften

Durchschlag

- 14 -

als Wasch-, Netz- und Emulgiermittel besitzen. Durch Umsetzung

als Wasch-, Netz- und Emulgiermittel besitzen. Durch Umsetzung mit Hydroxyl- oder Aminogruppen enthaltenden organischen Verbindungen erhält man Lösungs- und Weichmachungsmittel oder andere Textilhilfsmittel.

Beispiel 1:

Zu 340 Gewichtsteilen Cetan fügt man 7 Gewichtsteile fein pulverisiertes Eisenchlorür und leitet hierauf unter gutem Rühren und Kühlen bei 20-25° gleichzeitig Chlor und Schwefeldioxyd ein bis eine Probe des Reaktionsgemisches nach Verseifung gut wasserlöslich ist. Häufig ist es zweckmässig die Sulfochlorierung nur soweit zu treiben, dass nur etwa 50-60% des angewandten Kohlenwasserstoffs in das Sulfochlorid umgewandelt sind. Nachdem man bei 25-30° im Vakuum oder unter Durchblasen von Stickstoff den gelbsten Chlorwasserstoff, sowie geringe Mengen Schwefeldioxyd und Chlor entfernt hat, gibt man zu dem Reaktionsgemisch 285 ccm Wasser und lässt hierauf unter Rühren bei 90-100° 285 ccm einer Natronlauge Zutropfen, die pro 100 ccm 1 Mol NaOH enthält. Eine evtl. Trennung des sulfochlorierten Produktes von nicht sulfochloriertem Produkt kann nach der Verseifung mit Natronlauge durch Ausschütteln mit

Durchschlag

- 5 -

276-208-179

Idgroin erfolgen. Man erhält so das Natriumsalz der Octansulfosäure, das sich durch hervorragende kapillaraktive Eigenschaften auszeichnet.

Beispiel 2:

In der in Beispiel 1 beschriebenen Weise setzt man 412 g eines durch Hydrierung von Kohlenoxyd erhaltenen Öles von mittlerem Molekulargewicht 206 nach Zusatz von 8 g Eisenchlorür mit Chlor und Schwefeldioxyd um. Das erhaltene Sulfochlorid liefert beim Verseifen mit Natronlauge das Natriumsalz einer echten Sulfosäure, welches ausgezeichnete Netz-, Emulgier- und Waschwirkung besitzt. Anstelle von Eisenchlorür kann man auch Kupferchlorür oder Schwefel als Katalysator zur Anwendung bringen.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Sulfochlorierungsprodukten aus Kohlenwasserstoffen oder halogenhaltigen Kohlenwasserstoffen, man diese bei Temperaturen unter 50°, vorzugsweise bei etwa 20° in Gegenwart von Chlorierungskatalysatoren mit einem Gemisch von Chlor und SO₂ behandelt.

J. J. J. J.

Durchschlag

2776-3254-171

Geil!

Manuf. zur Herstellung von Sulfochlorierungsprodukten aus Kohlenwasserstoffen

4218

Es ist bekannt, Sulfokohlenwasserstoffe herzustellen

Gill!

Wurf zu Gropes - 4218
produkt von Kohlenwasserstoffen

Es ist bekannt, Sulfoklorierungsprodukte von Kohlenwasserstoffen oder halogenhaltigen Kohlenwasserstoffen überführt zu stellen, dass man diese bei Gegenwart von Schwefelchlorid mit Chlor unter Verhaltung mit ultravioletten Licht behandelt.

Es würde mich interessieren, dass man sich diese Anwendung von langwelligem Licht zu derselben oder ähnlichen Produkten gelangen kann wenn man bei Gegenwart von Chlorierungs katalysatoren und Temperatur unter 50° belichtet. Dargestellt sind Chlor für Verwitterung, (müßig) Sulfoklorierung hat den Vorteil, dass man mit einer wesentlich vereinfachten Apparatur arbeiten kann, während bei der Sulfoklorierung Apparaturen mit Dampferheizer oder Trocknen erforderlich sind, die letztere Gefahr der Brandgefahr bergen und die außerdem mit einer unkontrollierten Wärme erzeugen, welche eine gefährliche Zersetzung erforderlich macht.

Die für das neue katalytische Sulfoklorierungsverfahren verwendeten Kohlenwasserstoffe können der verschiedensten Art sein z. B. gesättigte paraffinische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Ethan, Paraffin und besonders die bei der katalytischen Hydrierung der Oxyde des Kohlenstoffs bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck, katalytischen Stoffe oder alle Dehydrierungsprodukte, wie die aus diesen

4218
hergestellten Polymerisationsprodukten von Kohlenwasserstoffen
Hydrierung & Dehydrierung

bestehenden Polymerisationsweisen aus Kombination einer
 Hydrolyse- & Oxidation, ...
 der Hydrolyse ...
 gesättigte ...
 Produkte bei einem unparaffinisierten Kerosin in einem
 aromatischen Kern gebunden ...
 stoffe, die auch Kerosin enthalten ...
 Als geeignete Chlorierungskatalysatoren ...
 liegende Verfahren ...
 Eisenchlorid, Kupferchlorid, Nickelchlorid, Cobaltchlorid,
 Zinnchlorid, Bismutchlorid, Titanchlorid, Zirkon-
 chlorid, Wismutchlorid, Thorchlorid, Antimon-
 tri- & pentachlorid, Jodwasser sowie Halogen-
 oxydierungen des Schwefels. Manche Katalysatoren brauchen
 nicht in der Form der festen Halogenide dem Reaktions-
 gemisch zugesetzt zu werden. Man trägt in solchen Fällen
 die freien Elemente zu, welche mit dem mit dem
 eingesetzten Chlor zu dem entsprechenden Katalysator wie-
 kenden Halogeniden umsetzen, wie dies beispielsweise bei
 Jod oder Schwefel der Fall ist.

Das zur ^{Chlorierung} ~~Hydrolyse~~ dienende Gemisch von Chlor und
 Schwefeltrioxyd wird vorbestimmt in einer Verteilung in
 die durch Rühren in Bewegung gehaltene Flüssigkeit
 geschwemmt bei Temperaturen unter 50° , am besten bei
 Temperaturen, die um 20° liegen, eingeleitet.
 Nach beendeter Durchmischung wird das Reaktionsprodukt

im Vakuum oder unter Luftdruck von Feststoffen
 getrennt. Halogenwasserstoff, wenn er seinen anhaltenden
 Nutzen von Chlor und Schwefel ...

im Vakuum oder unter Druck diesen von Stickstoff oder
gelöstem Halogenwasserstoff, wenn man seinen anhaltenden
Nutzen von Chlor und Schwefelchlorid bezieht. Meistens
kann man im Vakuumchlorieren von einem gleichzeitigen Chlorieren
Chlorieren an

Die so gewonnenen Produkte können als Ausgangs-
materialien für die Herstellung von Tetrachloriden verwendet
werden. Besonders wenn man zu einer Verbindung
mit Halogenen in wasserlöslichen Lösungen solche
herausragende Eigenschaften in Wasser- und Luft- und Luftgas-
mittel bringen kann. Man kann auch Hydroxy- oder
Aminogruppen enthaltenen organischen Verbindungen er-
halten, wenn Lösung- und Wärmestellungsmittel von anderen
in der 2. Hälfte des 19. Jh.

Prozess

Zu 340 Gewichtsanteilen Chlor, man 7 Gewichtsanteile
fein pulverisiertes Bromchlorid und leicht erhitzt in der
guten Röhre und Röhre in 20-25° Grad Celsius
Chlor und Schwefelchlorid in 10, eine Probe des Reaktions-
gemisches, und Dampfung für wasserlöslich ist. Man
ist es gelungen, in Tetrachlorierung nur wenig zu
bringen, das nur etwa 50-60% des angewandten
Halogenwasserstoffes in das Tetrachlorid eingewandelt
sind. Eine vollständige Trennung des tetrachlorischen
Produktes von nicht tetrachlorischen Produkten kann
nicht durch eine Reinigung mit Natronlauge durch Ausschleifen
mit Äther erfolgen. Man erhält so das Natrium-
sulfid der Chlorsulfide, das mit Äther eine sehr

früher - europäische charakter Grundstoffe
gute Körper Wasser Wasser Wasser
2. Halben man bei 25-30 in einem von einem Gleichgewicht von Stick-
stoff und Wasserstoff

TITLE PAGE

11847
Oct. 1939 - Feb. 1943 Herstellung von Polyäthern.
Preparation of polyethers.

Frame Nos. 4222 - 4233

Berlin SW 61, den 16. November 1940
Gustav-Strasse 27-103.
Telefon: 17 42 81

16. November 1940

Reichspatentamt

Berlin SW 61, den 16. November 1940

Antragsteller: J. 65 867 IVa/ 12 d

Stammsitz:

Geschäfts-Ort: Berlin

Hauptlaboratorium
in Ludwigsfelde a/N

Dat. Zetgen: 11 847

An-Referent:
Herrn Dr. Krzikalla
z. K. d. a. Prüfung
U. d. d. Ref.

Auf die Eingabe vom 25. September 1940.

Die Anmeldung wird nunmehr in Klasse 12 o, Gruppe 25
behandelt.

Die Ausführungen der Anmelderin sind gegenüber dem
Stand der Technik unbegründet noch enthalten sie irgend-
welche patentbegründenden Merkmale. Die nach dem bekannten
Verfahren herstellbaren hydrocyclischen Oxypolyäther sind
ebenfalls aus inländischen Rohstoffen leicht zugänglich und
besitzen ebenfalls ganz besonders wertvolle Eigenschaften,
wie aus den angezogenen Patentschriften klar hervorgeht.
Die Angabe, daß es sich um neue Stoffe handelt, kann nach
ständigem Amtsbrauch für sich allein noch kein patentbegrün-
dendes Merkmal.

Wenn auch bei den bekannten Verfahren Oxidekaphydro-
naphthaline nicht eigens erwähnt sind, so besteht doch
für den Sachkundigen kein Zweifel, daß das vorliegende
Verfahren von den bekannten Verfahren ausumfaßt wird. Der
Sachmann konnte auf Grund des Standes der Technik jedenfalls
ohne Schwierigkeit die nach vorliegenden Verfahren erhält-
lichen Produkte herstellen. Andererseits wußte er, daß auch
die Oxypolyäther des Oxidekaphydronaphthalins besonders wert-
volle Eigenschaften besitzen werden. Es handelt sich also
bei vorliegendem Verfahren um eine ausgesprochene Äquivalenz
bzw. um einen Sonderfall der Verfahren nach den deutschen
Patentschriften 605 973 und 634 037. In dem Vorschläge,
anstelle der Ausgangsstoffe der bekannten Verfahren nun
einen ganz bestimmten herauszugreifen, könnte nur dann ein
patentfähiger Überschuss gesehen werden, wenn der Sonderfall
auf einer Spitzenwirkung beruht (vgl. auch die Entscheidung
der Beschwerdeabteilung I vom 8. Mai 1926, abgedruckt in

Eintrags-
K. d. Pat. 25
9-1940. 50000

Int. 21. Period.

... einen ganz bestimmten herauszugreifen, könnte nur dann ein
patentfähiger Überschuss gegeben werden, wenn der Sonderfall
auf einer Spitzenwirkung beruht (vgl. auch die Entscheidung
des Reichsgerichts der Beschwerdeabteilung I vom 8. Mai 1926, abgedruckt im
Pat. 21. Februar 1927)

Pat. 25
9.1920.50000

4224

- 2 -

Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1926, Seite 146/148). Es muß daher glaubhaft nachgewiesen werden, daß gegenüber den bekannten Verfahren tatsächlich ein erheblicher technischer Fortschritt erzielt wird. Zum Vergleich sind die bekannten hydrogelischen Oxypolyäther heranzuziehen. Es wird besonders darauf hingewiesen, daß die Bekanntmachung nur dann erfolgen kann, wenn es der Anmelderin gelingt durch Vorlage von Tatsachenmaterial den erheblichen neuen technischen Effekt (Spitzenwirkung) nachzuweisen, anderenfalls müßte die Zurückweisung der Anmeldung erfolgen.

Es muß im übrigen bewiesen werden, ob nile nach dem Anspruch herstellbaren Oxypolyäther der Oxydekahydro-naphthaline die behauptete Wirkung geben (vgl. z.B. die Angaben in der deutschen Patentschrift 605 973, Seite 1, Zeile 7/13).

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Prüfungsstelle für Klasse 12

Dr. Franz

Ze

4225

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

11 847

8. Sep 1940

4225

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

11 847

An das
Reichspatentamt,
Berlin

Patentabt. Lu/S. 25. Sept. 1940

I. 65 867 IVc/12 d.
Herstellung von Polyäthern.
Besch. v. 14. Juni 1940.

Es trifft zwar zu, dass in den entgegengehaltenen Patentschriften die Herstellung von Oxypolyäthern aus aromatischen Hydroxylverbindungen beschrieben wird, und dass als Ausgangsstoffe unter anderem dort auch hydroaromatische Hydroxylverbindungen erwähnt werden. Es wird jedoch nirgendavorgeschlagen, gerade Oxydekahydronaphthaline in Oxypolyäther überzuführen. Dieser bestimmte Gegenstand ist also zweifelsfrei neu. Das beanspruchte Verfahren ist als patentfähig anzusehen, denn bei den nach diesem erhältlichen Endstoffen handelt es sich um Erzeugnisse von besonders wichtigen technischen Eigenschaften und die als Ausgangsgut dienenden Oxydekahydronaphthaline werden zudem aus inländischen Rohstoffen gewonnen. Nach ständiger Rechtsprechung ist es ein patentbegründendes Merkmal, wenn ein Verfahren, das an sich ein Analogieverfahren sein kann, neue technische Stoffe zugänglich macht, die aus einheimischen Stoffen hergestellt werden und den Bezug entsprechender Erzeugnisse aus dem Ausland überflüssig machen. Dies ist wie gezeigt bei dem angemeldeten Verfahren der Fall. Wir bitten daher, die Bedenken fallen zu lassen und die Bekanntmachung der Anmeldung zu beschließen.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. ppa. Kleber ppa. Schöenberg

Durchschlag233-234-400
PATENT

4226

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
HauptlaboratoriumPatent-Abteilung

4226

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

Patent-Abteilung

Dr. Dr./b

7. Sept. 1940.

O. Z. 11847 - Deutschland, Ausland.

Verfügung des Reichspatentamts vom 14. Juni 1940 - Auslands-
patentierung.

Das vorliegende Verfahren ist in den Entgegenhaltungen nicht beschrieben. Darüber hinaus stellen die ausschliesslich aus inländischen Ausgangsstoffen hergestellten beanspruchten Stoffe, wie in der Beschreibung bereits erwähnt, z.B. wertvolle Emulgiermittel und Salben Grundlagen dar, sodass die Erteilung eines Patentes gerechtfertigt ist.

Da die unter die Anmeldung fallenden Oxalkylierungsprodukte in wesentlichen die bisher aus dem Ausland bezogenen Stoffe ersetzen sollen, halten wir es nicht für erforderlich, entsprechende Auslandsanmeldungen einzureichen.

*pp. Jorke
Ch/Kallas
Rapp*

1873-2034-443

Durchschlag

4227

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

Abschrift/Ko

O. Z. 11847

4227

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

Abschrift/Kp.

G.2.11847

Dr. Krzikalla

Gonulim

Reichspatentamt

Berlin, den 16. August 1940.

Die am 28. Oktober 1939 eingegangene Patentanmeldung
J 65 867 IVd/12o trägt infolge Klassenänderung nunmehr
das Aktenzeichen J 65 867 IVc/12o.Gr.25.
Es ist in Zukunft bei allen Eingaben ohne Kürzung genau
anzugeben.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o

gez. Unterschrift

Hauptlaboratorium

Hauptlaboratorium

Durchschlag

23. AUG 1940

Reichspatentamt

Berlin Z 1861/bcu 14. Juni 1940.

4228

4228

Reichspatentamt

Berlin Z 7861, Neu 14. Juni 1940.

Mittlerer Zirkel 107-103
Eingetragen: 17.4.21

Patentschrift: J 65 867 IVd/120

Namensgeber:

Zin

I.G. Farbenindustrie

Dreifache Marken für bei allen Klassen
und Zeichnungen eingetragen.

Akt.-Ges.

Patentamt Berlin.
Telefonamt: Nr. 2 7070.
Office: 20072 bei der Reichsbank für Patentsachen
und Marken, Berlin.

in Ludwigshafen a. Rhein.

Dr. Seiden: O.Z. 11847

Hauptlaboratorium

Dr. Kralick
Dr. Brühlmann

An Referent

Herrn Dr. Seiden
Kern- u. Prüfung
Unterschr. d. Ref.In Sachen der Patentanmeldung, betreffend
"Herstellung von Polyäthern", eingegangen am 28. Oktober
1939.Nachstehend wird das Ergebnis der Prüfung mit der
Aufforderung mitgeteilt, binnen z. w. e. 1 Monaten
sich zu äußern, sofern die Anmeldung aufrecht erhalten
wird.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Aus der Patentschrift 605 973 der Klasse 12 o,
Gruppe 5 (insbesondere Seite 1, Zeile 24 bis 53 und
Patentanspruch) sowie aus der Patentschrift 634 037 der
Klasse 12 q, Gruppe 14 (insbesondere Seite 1, Zeile 61
bis Seite 2, Zeile 5 sowie Zeilen 17 bis 25 und Patent-
anspruch) ist es bekannt, hydroaromatische Hydroxylver-
bindungen in der beanspruchten Weise in Oxypolyäther über-
zuführen.Demgegenüber scheint in der beanspruchten Anwendung
dieser bekannten Verfahren auf eine bestimmte Gruppe hydro-
aromatischer Hydroxylverbindungen, die vom Gegenstand der
genannten Patente mitumfaßt wird, eine patentfähige Er-
findung nicht vorzuliegen.Die Bekanntmachung der vorliegenden Anmeldung kann
daher nicht in Aussicht gestellt werden.

Prüfungsstelle für Klasse 120

G. D. S.

Eingetragen

M. Pat. 45
5.1940.60000

F. v. Buddenbrock

Sk

Zur Ausfertigung bis spätestens 20.7.40

Falls bei der Einsendung schriftliche Anmerkungen
zur Verfügung stehen, die der Vorprüfung
als eine rechtzeitige und gründliche Prüfung
des Besonderen

Patentabteilung

[illegible]

Ludwigshafen a.Rhein, den 27. Oktober 1939.
Lu/Va.

Überleiten

- 1. Nov. 1939

Überleiten von Stickstoff bei etwa 120° 5 Teile Natrium und presst bei dieser Temperatur nach und nach 792 Teile (18 Mol) Äthylenoxyd ein. Man erhält eine halbfeste Masse, die z.B. als Emulgiermittel verwendbar ist. Die Eigenschaften des Erzeugnisses können in gewissen Grenzen verändert werden, wenn man größere Mengen Äthylenoxyd, z.B. 6, 10, 20 oder 40 Mol Äthylenoxyd je Mol 2-Oxydekahydronaphthalin einwirken lässt. - Anstelle von Natrium kann z.B. auch Kaliumhydroxyd verwendet werden.

Die neuen Äther sind je nach der Art und Kettenlänge des eingeführten Oxypolyätherrestes flüssig, halbfest oder vaseline- oder wachsartig. Sie sind in Wasser löslich oder leicht verteilbar und eignen sich als Textilhilfsmittel, z.B. als Emulgier-, Egalisier-, Netz- und Waschmittel. Auch können sie bei der Herstellung von Arzneimitteln verwendet werden, z.B. als Salbengrundlage.

Patentansprüche

Herstellung von Oxypolyäthern, dadurch gekennzeichnet, dass man Oxydekahydronaphthaline in an sich bekannter Weise in Oxypolyäther überführt.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Patentabteilung.

18. Okt. 1939

Dr. ¹¹ ~~Dr.~~ Rl.

17. Oktober 1939

Neuanmeldung.

"Verfahren zur Herstellung von Polyäthern."

In der Anlage übergeben wir Ihnen einen Anmeldungsentwurf zur weiteren Bearbeitung.

Der zur Herstellung von Emulphor O benötigte Sperasälsäurealkohol ist z.Z. gesperrt. Auf der Suche nach geeigneten Ersatzstoffen fanden wir nun, dass Oxythylierungsprodukte von Dekahydroxynaphthalinen als Ersatz für Emulphor O durchaus geeignet sind. Wir bitten Sie daher zu prüfen, ob die Herstellung oder Verwendung derartiger Stoffe noch unter Schutz gestellt werden kann. In den von Ihrem Literaturbüro angegebenen Patentschriften:

D.R.P. 605 973,
F.P. 815 126 und
F.P. 823 454

haben wir nichts Entgegenstehendes festgestellt.

r. J. H. H. H.
W. H.

Anlage.

3. 55977
3. 53832
3. 56539
3. 53909
} *W. H. H.*
} *W. H. H.*
18. Okt. 1939

Durchschlag

Entwurf.

17.10.39 -

Benennung."Verfahren zur Herstellung von Polyäthern".

Es wurde gefunden, dass man wertvolle in Wasser lösliche oder leicht verteilbare Polyäther erhält, wenn man Dekahydroxynaphthaline mit Alkylenoxyden oder deren Polyäthern umsetzt.

Die als Ausgangsstoffe erforderlichen Dekahydroxynaphthaline sind leicht durch Hydrieren der entsprechenden Naphthole technisch zugänglich. An Alkylenoxyden kommen in Betracht vor allem Äthylenoxyd, weiter Propylenoxyd, Butylenoxyd.

Die Umsetzung kann in bekannter Weise, etwa gemäß der deutschen Patentschrift 605 973, durchgeführt werden.

Die Umsetzungsprodukte stellen je nach der angelagerten Alkylenoxydmenge flüssige, halbfeste vaselin- oder wachsartige Massen dar. Sie sind in Wasser löslich oder leicht verteilbar und eignen sich allein oder zusammen mit bekannten Stoffen als Emulgier-, Egalisier- und Waschmittel. Weiterhin können sie in der pharmazeutischen Industrie als Ersatz für Wachs und Vaseline

Durchschlag

- 2 -

4233

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

17.10.39 2

Dr.Dm/Ri.

Verwendung finden.

Selbstverständlich können die Umsetzungsprodukte, die noch eine oder mehrere Hydroxylgruppen aufweisen, mit weiteren reaktionsfähigen Verbindungen umgesetzt werden.

Beispiel:

In 924 Tl. Dekalol (6 Mol) werden unter Rühren im Stickstoffstrom bei etwa 120° 5 Tl. Natrium gelöst. In diese Lösung presst man im Rührautoklaven ebenfalls bei etwa 120° nach und nach 792 Tl. (18 Mol) Äthylenoxyd ein. Man erhält eine halb feste vaselineartige Masse, die als Emulgiermittel verwendbar ist. Umsetzungsprodukte mit ähnlichen Eigenschaften erhält man, wenn man anstelle von 3, 6, 10, 20 oder 40 Mol Äthylenoxyd verwendet.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Polyäthern, dadurch gekennzeichnet, dass man Dekahydroxynaphthaline mit Äthylenoxyden oder deren Polyäthern umsetzt.

46 7D 794 439
2D 446 498
H 141 073

Durchschlag

TITLE PAGE

11861
Nov. 1939 - May 1944 Verfahren zur Herstellung von
Monoazofarbstoffen.
Preparation of monoazo dyes.
Frame Nos. 4234 - 4281

3-1 11861-11.2
Reichspatentamt

Berlin 61, den
Gekauft am 11. 10. 1942
Bunddruck: 17 44 21

4234
September 1942

34

11861 H.L.

4284

Reichspatentamt

Berlin SE 61, den
Erlaube Erwerbs 6-100
Befristung 17. 11. 42

5 September 1942

Antragzeichen: J 65 956 IVd/22 a

Geschäftsnummer P.O.: 577 942

Technische Angaben sind bei dem Eingehen
des Zeichens anzugeben.

Erfinder: Dr. Heinrich J. H. J.
Hauptlaboratorium
Bismarckstr. 11, Berlin
Stamm: 2071 bei der Deutschen Reichspatentamt
und Bismarckstr. 11, Berlin.

die I.G. Farbenindustrie
Akt.-Ges., Pat.-Abt.

Ludwigshafen a. Rhein

Der Zeichen: O.Z. 11 861

Befehl

Auf die Anmeldung der I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
in Frankfurt a. Main

wird ein vom 15. November 1939 an laufendes Patent unter der
Bezeichnung: "Verfahren zur Herstellung von o-Oxyazofarbstoffen"

auf Grund der ausgelegten Unterlagen erteilt.

Das Patent führt die Nummer

727288

~~Das Patent ist durch die Reichspatentamt~~

~~ist~~

~~ist~~

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

Prüfungsfälle für Klasse 22 a

6. 9. 42

3. 9. 42

mit Zahlungsbefehrigung

Pat. 19 a

Pat. 19 a

pat. 16 a (2)

3. 1942. 10000

lg.

34

11861 H.L.

4285

Reichspatentamt

Berlin SE 61, den
Erlaube Erwerbs 6-100
Befristung 17. 11. 42

5 September 1942

Antragzeichen: J 65 956 IVd/22 a

34

4235

Reichspatentamt

Berlin 22 61, den
September 1942

September 1942

Antragzeichen: J 65 956 IVd/22 a

Geschäftsnummer D. Nr.: 577 942

Zuschuss des Patents hat bei dem Eingabe
und Zahlung der Gebühren.

Verfahren zur Herstellung von o-Oxyazofarbstoffen

Verfahren zur Herstellung von o-Oxyazofarbstoffen

Der Zeichen: O.Z. 11 861

An
die I.G. Farbenindustrie
Akt.-Ges., Pat.-Abt.

Ludwigshafen a. Rhein

Be s c h l u ß

Auf die Anmeldung der I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
in Frankfurt a. Main

Herrn Mayer
Herrn Rohling
Erl. Blum

wird ein vom 15. November 1933 an laufendes Patent unter der

Bezeichnung: "Verfahren zur Herstellung von o-Oxyazofarbstoffen"

auf Grund der ausgelegten Unterlagen erteilt.

Das Patent führt die Nummer

727288

~~Das Patent führt die Nummer~~

xxx

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

Prüfungsklasse für Klasse 22.a

O.D.S.

Zust.-Hrk.

mit Zahlungsbefehl

Dordr. Pat. 19 a

Pat.-Derm. 52

Pat. 16 a (H)
3.1942:10000

Lg.

Reichspatentamt

Berlin 22 61, den 1. Dezember 1941

4236

Antragzeichen J 65 956 IVd/22a

Reichspatentamt

Berlin TMB 61, den 1. Dezember 1941

65-956 IVA/22a

Abstract

Markierung: Wagen hat bei allen Eingängen
mit Balken versehen.

Continued from page 1432

Verlagsdruckerei: Nr. 2 Berlin.
Vertrieb: 200, 3 bei der Brandenburgischen Provinzial-
und Staatsbibliothek Berlin.

११

1. G. Farbenindustrie

Aktiengesellschaft

in Ludwigshafen/Rhein.

For Between: O.Z. 11.861

Hauptlaboratorium

20.12.91

Dr. Krzikalla

Beschlu ß

Die Patentanmeldung der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft in Frankfurt a/Main ist bekanntzumachen, und zwar in der Klasse 22a, Gruppe 2 mit der Bezeichnung:

• Verfahren zur Herstellung von o-Oxyazofarbstoffen.

Anmeldetag ist der 14. November 1939.

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

Die Bekanntmachung erfolgt nach Ablauf der beantragten, mit der Zustellung dieses Beschlusses beginnenden Aussetzungsfrist von d r e i Monaten. Wegen Zahlung der Bekanntmachungsgebühr siehe Anlage. Für die Aussetzung auf länger als 3 Monate bedarf es einer Begründung.

Zur Auslegung sind bestimmt unter Genehmigung der beantragten Änderung der Beschreibung und des Anspruchs: Erfindernennung, eingegangen am 14. August 1941, Schutzerstreckungserklärung Protektorat Böhmen und Mähren, eingegangen am 2. August 1940, Beschreibung und 1 Patentanspruch, eingegangen am 14. August 1941.

1. Fährtafel, eingegangen am 1. April 1941,

Erklärung hierzu in Sonderbeilage, eingegangen am

1 APR 11 1941

Prüfungsstelle für Klasse 22a.

Dipl.-Ing. Stargardt

9116

4237
I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

Frist: 5. September 1941

O.N. 11861

An das

Reichspatentamt,
Berlin.

Dr. Krzikalla

Hauptlaboratorium

3. Aug. 1941

Patentabt. 7x/Va. den 13. August 1941.

I. 63 956 IVa/22 a.

Verfahren zur Herstellung von o-Oxyazoferbstoffen.

Auf den Amtsbescheid vom 9. Juni 1941.

Mit der von der Prüfungsstelle vorgeschlagenen Fassung der ausliegenden Unterlagen sind wir einverstanden. In der Anlage übersenden wir Reinschriften einer entsprechend geänderten Beschreibung, in der in der Einleitung und im Patentanspruch die Bezeichnung "o-Diazoephenoie" durch "o-Amino-oxybenzole" ersetzt wurde, denn sonst würde der Diazocharakter doppelt angegeben.

Die Erfindererklärung ist beigelegt.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. ppa. Schöenberg ppa. Weber

Anlagen:

- 1 Neubeschreibung (doppelt)
- 1 Erfindererklärung.

Durchschlag

13. Aug. 1941

4238
I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

G.N. 11861

G. 3. 11861

I. 65 936 IVd/22 a.

13. November 1939.
13. August 1941.
Fr/Va.Verfahren zur Herstellung von o-Oxyazofarbstoffen.

Es wurde gefunden, dass man o-Oxyazofarbstoffe von sehr vorteilhaften färberischen Eigenschaften erhält, wenn man diazotierte nitrogruppenhaltige o-Aminooxybenzole ^{mit} einer 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure, deren Aminogruppe mit dem Rest einer aromatischen o-Oxycarbonsäure unmittelbar oder über eine SO_2 -Brücke verknüpft ist, in alkalischen Mittel kuppelt und anschließend die Nitrogruppe zur Aminogruppe reduziert, zweckmäßig werden die Ausgangsstoffe so ausgewählt, dass der Homozofarbstoff nur eine Sulfonsäuregruppe enthält.

Der Oxycarbonsäurerest kann unmittelbar an die 2-Aminogruppe der Azokomponente gebunden sein, wie in der 2-(4'-Oxy-3'-carboxyphenylamino)-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure oder in der 2-(4'-Oxy-3'-carboxy-5'-methoxyphenylamino)-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure oder deren 5-Alkylsubstitutionseraushängen, oder auch durch eine Brücke, z.B. eine Sulfogruppe, an die Aminogruppe gebunden sein, wie in der 2-(N-Methyl-N-4'-oxy-3'-carboxyphenyl-1'-sulfonylamino)-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure. Die Reduktion der Nitrogruppe kann durch Behandeln der Nitrozofarbstoffe mit Lösungen von Alkalisulfiden oder -polysulfiden bewirkt werden.

Die**Durchschlag**

Die Farbstoffe färben aus neutralen oder sauren

Die Farbstoffe färben aus neutralen oder sauren Bädern Wolle bzw. synthetische Fasern von tierischem Charakter, wie Supercelamide, oder Cellulosefasergut, besonders aber auch Mischungen von Cellulosefasern und Wolle, z.B. Zellwolle aus Viskose und Wolle, in meist schwachen Tönen. Hierbei erhält man auf beiden Faserarten oft gleich starke Färbungen von gleichem Farbton, während Fasern aus Acetatkunstseide weiß gelassen werden. Die Echtheiten der Färbungen werden wesentlich verbessert, wenn man sie mit Metallsalzen, insbesondere mit Salzen der Chromsäure und Salzen des dreiwertigen Chroms, des Kupfers oder des Kobalts oder mit mehreren von diesen, nachbehandelt.

Aus der amerikanischen Patentschrift 1 871 477 ist bereits ein Farbstoff bekannt geworden, der durch Vereinigen von diazotierten 5-Nitro-2-amino-1-oxybenzol mit 2-(4'-Oxy-3'-carboxyphenylamino)-5-oxy-naphthalin-7-sulfonsäure erhältlich ist. Dieser Farbstoff besitzt nur ein geringes Ziehvermögen für Viskosekunstseide, während der entsprechende nach dem vorliegenden Verfahren erhältliche Farbstoff, der sich von dem bekannten lediglich dadurch unterscheidet, dass die Nitrogruppe reduziert wurde, ausgezeichnet zum Färben von Viskosekunstseide dienen kann.

Beispiel 1.

46,2 Teile 2-Amino-1-oxy-5-nitrobenzol werden in üblicher Weise diazotiert. Die Diazolösung lässt man in eine Lösung von 112 Teilen 2-(4'-Oxy-3'-carboxyphenylamino)-5-oxy-naphthalin-7-sulfonsäure in überschüssiger Natriumcarbonatlösung einfließen. Nachdem die Kupplung beendet ist, wird der Farbstoff ausgesalzen und abgesaugt. Zur Reduktion des Farbstoffs schlänmt man die erhaltene Paste in viel Wasser auf, gibt Natronlauge

hin

Durchschlag

2071-1074-2336-01
Patent

bis zur schwach alkalischen Reaktion zu, erwärmt auf 50° und

Bis zur schwach alkalischen Reaktion zu, erwärmt auf 50° und versetzt dann mit einer Lösung von Natriumazid in Wasser. Man rührt drei Stunden lang bei etwa 55°, stopft durch Einleiten von Kohlendioxyd ab und salzt den Aminoazofarbstoff aus, saugt ihn ab und trocknet ihn. Er färbt gleichmäßig auf Mischungen von Zellwolle aus Viskose und Wolle. Bei der Nachbehandlung mit Natriumbichromat oder einer Mischung von Natriumbichromat- und Chromsäurelösung, gegebenenfalls noch unter Zugabe von Kupfersulfat, erhält man sehr waschechte, schwarze Färbungen. In Gewebe allenfalls vorhandene Acetatseide wird nicht angefärbt.

Verwendet man bei der Herstellung des Farbstoffs diazotiertes 2-Amino-1-oxy-4-nitrobenzol oder diazotiertes 2-Amino-1-oxy-5-nitro-4-chlorbenzol anstelle der genannten Diazokomponente, so erhält man Farbstoffe von ähnlichen Eigenschaften.

Beispiel 2.

46,2 Teile 2-Amino-1-oxy-5-nitrobenzol werden in üblicher Weise diazotiert. Die Diazolösung lässt man in eine Natriumcarbonat im Überschuss enthaltende Lösung von 50 Teilen 2-(N-Methyl-N-4'-oxy-3'-carboxybenzol-1'-sulfoylamino)-5-oxy-naphthalin-7-sulfonsäure einfließen. Nachdem die Kupplung beendet ist, salzt man aus, saugt ab und reduziert in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise. Der Farbstoff liefert, auf Wolle gefärbt und mit Natriumbichromat nachbehandelt, schwarze, sehr echte Färbungen. Allenfalls eingewobene Acetatwollseide wird nicht angefärbt.

Patentananspruch

Durchschlag

2172 1074-208-211
P. 11861

4241

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung 11861Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von o-Oxyazofarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man diazotierte Nitrogruppenhaltige o-Aminoxybenzole mit einer 2-Amino-5-oxyphthalin-7-sulfonsäure, deren Aminogruppe mit dem Rest einer aromatischen o-Oxycarbonsäure unmittelbar oder über eine SO_2 -Brücke verknüpft ist, in alkalischem Mittel kuppelt und anschließend die Nitrogruppe zur Aminogruppe reduziert.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. ppa. Schenck ppa. Kieber

Doppelt.2477-1974-25M-431
P. 11861**Durchschlag**

4242

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung

16. Juli 1941

Dr.Dm/fr. 15. Juli 1941.

O.8.11861 - I.65 956 IVa/22a.

Verfügung des Reichspatentamts vom 9. Juni 1941.

In der Beschreibung Seite 1, Zeile 3, und im Patentanspruch, Zeile 2, muss es statt "diazotierte Nitrogruppenhaltige o-Diazophenole" heissen:

"diazotierte Nitrogruppenhaltige o-Aminooxybenzole".

Im übrigen sind wir mit der von der Prüfungsstelle für die Bekanntmachung vorgeschlagenen Fassung der Anmeldung einverstanden.

gez. Dornheim

" R(eppe)

Durchschlag

4243

Reichspatentamt

Berlin 22.61, Tel.

9. Juni 1941

4243

Reichspatentamt

Berlin S.W. 61, 111
Gutshaus Straße 46-102
Telefon: 17 45 51

9. Juni 1941

- 5 JUL 1941

Anmelder: J 65 956 IVa, 22a

Erfinder:

I. G. Farbenindustrie A.G.

Beschreibung des Erfinders hat bei allen eingetragenen
und zu veröffentlichen.

Hauptlaboratorium

Ludwigshafen a. Rh.

Reichspatentamt
Telefon: 17 45 51
Gutshaus Straße 46-102
Berlin S.W. 61, 111

Ihr Zeichen: G.Z. 11661. Fr., Va

Dr. Krzikalla
Grußmann

Auf die Eingabe vom 31. März 1941.

Auf Grund der eingereichten Vergleichsfärbungen 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 wolle sich die Anmelderin binnen zwei Monaten einverstanden erklären und zwei Reinschriften der Anlagen einreichen. Wenn das Einverständnis nicht ausgesprochen werde, so ist der Widerspruch eingehend zu begründen.

Im Falle des Einverständnisses hat die Anmelderin die nach § 26 Absatz 6 des Patentgesetzes erforderlichen Erklärungen binnen obiger Frist abzugeben.

Aus der Erfindernennung müssen Art und Datum des Überleitungsvertrages hervorgehen.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Prüfungsstelle für Klasse 22a

Dr. - Ing. Stargard

Zur Messung bis 13.10.1941

Falls die Zeichnung nicht vorliegt, so ist eine Reinschrift der Zeichnung einzureichen.
G.D.G.

Patentabteilung 12.7.41

Einschreiben

Hst. pat. 45
6.1941.50000

12. Juli 1941

Hauptlaboratorien:

[illegible]

John Raymond, Richard Wilson, August v. Schuler, Carl Sauer, Fritz ter Meer, Christian Schindler, Harry v. Schuler, Mrs. Anderson, Max Seligmann, David Wright, Richard Winkler, Richard Zeitl, Paul Reuther, Mrs. Agnes, Charlotte v. Wilson, Mrs. Otto Schuler, Hermann Wolff, Hans Richter, Edward Weber-Anderson, Carl Wenz.

Verfasser des Aufschriebs: Carl M...

eingereicht am 14. Nov. 1939

Unser Zeichen: C.2.118.

Ludwigshafen a.Rhein. den, 13. November 1935
Fr/Va

Verfahren zur Herstellung von Monozofarbstoffen.

Es wurde gefunden, dass man Monoazofarbstoffe von sehr vorteilhaften färbereischen Eigenschaften erhält, wenn man diazotierte ~~Nitro-^{nitroxyphenyl}aminooxybenzole~~ auf die Nephtholseite einer 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure ~~kuppelt~~ ^{in alkalischer Lösung kuppelt}, deren Aminogruppe mit dem Rest einer aromatischen o-Oxycarbonsäure ~~verknüpft~~ ^{verknüpft} ist, ~~und die Nitrogruppe reduziert~~ ^{die Aminogruppe}. Zweckmäßig werden die Ausgangsstoffe so ausgewählt, dass der Monoazofarbstoff nur eine Sulfonsäuregruppe enthält.

Der Oxy-carbonsäurerest kann unmittelbar an die 2-Amino-^{Amino}gruppe der ~~Kupplungs~~komponente gebunden sein, wie z.B. in der 2-(N-4'-Oxy-3'-carboxyphenyl)-~~amino~~-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure oder in der 2-(N-4'-Oxy-3'-carboxy-5'-methylphenyl)-~~amino~~-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure oder deren N-Alkylsubstitutions-
erzeugnissen, oder auch durch eine Brücke, z.B. eine Sulfon-~~Carbonyl~~ oder Methylengruppe, an die Aminogruppe gebunden sein, wie in der 2-(N-Methyl-N-4'-oxy-3'-carboxyphenyl-1'-sulfonyl)-~~amino~~-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure. Die Reduktion der Nitro-
gruppe kann durch Behandeln der Nitroazofarbstoffe mit Lösungen

597

von

von Alkalisulfiden oder -polysulfiden bewirkt werden.

Die Farbstoffe färben aus neutraler oder saurer Bader: Wolle, bzw. synthetische Fasern von ~~animalischen~~ ^{mineralischen} Charakter: wie Superpolyamide, oder Cellulosefasergut, besonders aber auch Mischungen von Cellulosefaser und Wolle, z.B. Viskosezellwolle und Wolle, in meist schwarzen Tönen. Hierbei erhält man an beiden Faserarten gleich starke Färbungen von gleichen Farbtönen, während Acetatseideeffekte weiß gelassen werden. Die Echtheit der Färbungen werden wesentlich verbessert, wenn man sie mit Metallsalzen, insbesondere mit Salzen der Chromsäure und Salzen des dreiwertigen Chlors, des Kupfers oder des Kobalts oder mit mehreren von diesen, nachbehandelt.

Beispiel

46,2 Teile 2-Amino-2-oxy-4-nitrobenzol werden in üblicher Weise diazotiert, die Diazolösung lässt man in eine Lösung von 112 Teilen 2-(N-4'-Oxy-3'-carboxyphenyl)-amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure in überschüssiger Natriumcarbonatlösung einfließen. Nachdem die Kupplung beendet ist, wird der Farbstoff ausgesalzen und abgesaugt. Zur Reduktion des Farbstoffs schlämmt man die erhaltene Paste in viel Wasser auf, gibt Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion zu, erwärmt auf 50°C und versetzt dann mit einer Lösung von Natriumsulfid in Wasser. Man rührt drei Stunden lang bei etwa 55°C, stumpft durch Einleiten von Kohlendioxyd ab und salzt den Farbstoff aus, saugt ab und trocknet. Er zieht gleichmäßig auf Mischungen von Zellwolle mit ~~(Viskosekunstseide)~~

~~Viskosekunststoffe~~ und Wolle. Bei der Nachbehandlung mit Natriumbichromat oder einer Mischung von Natriumbichromat- und Chromfluoridlösung, gegebenenfalls noch unter Zugabe von Kupfersulfat, erhält man sehr waschechte, schwarze Färbungen. In Gewebe allenfalls vorhandene Acetatseide wird nicht angeschmutzt.

Verwendet man bei der Herstellung des Farbstoffs diazotiertes 2-Amino-2-oxy-5-nitrobenzol oder diazotiertes 2-Amino-2-oxy-4-nitro-5-chlorbenzol anstelle der genannten Diazokomponente, so erhält man Farbstoffe von ähnlichen Eigenschaften.

Beispiel 2

46,2 Teile 2-Amino-2-oxy-4-nitrobenzol werden in üblicher Weise diazotiert, die Diazolösung lässt man in eine Natriumcarbonat im Überschuss enthaltende Lösung von 50 Teilen 2-(N-Methyl-4'-oxy-3'-carboxybenzol-1'-sulfonyl)-amino-5-oxy-naphthalin-7-sulfonsäure einfließen. Nachdem die Kupplung beendet ist, salzt man aus, saugt ab und reduziert in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise. Der Farbstoff liefert, auf Wolle gefärbt und mit Natriumbichromat nachbehandelt, schwarze, sehr echte Färbungen. Allenfalls eingewobene Acetatseide wird nicht angefärbt.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man diazotierte Nitro-o-aminocyanbenzole mit der Naphtholseite einer 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure kuppelt, deren Aminogruppe mit dem Rest einer aromatischen o-Oxycarbonsäure verknüpft ist, und die Nitrogruppe reduziert.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

0.2.11a

1. 65 956 182

Auf Seite 2 bitten wir um Ende der Beschreibung von
den Beispielen einzusetzen:

~~aus der amerikanischen Patentschrift~~ 1. 671.47
ist bereits ein Farbstoff bekannt geworden, der durch Versetzen
~~eines~~ ^{mit} ~~disotierten~~ Nitro-2-aminodiphenyls mit 2-(4'-Oxy-3'-
carboxy)-phenyl-1-naphthol-7-sulfonsäure erhältlich
ist. Dieser Farbstoff hat nur geringesziehvermögen auf Viskosa-
kunstseide, während ein entsprechender Farbstoff nach der
Erfindung, der sich von dem bekannten lediglich dadurch unter-
scheidet, dass die Nitrogruppe reduziert wurde, ganz besonders
zum Färben von Viskosakunstseide geeignet kann.

Auf Seite 1 bitten wir, in der 4. Zeile von unten zu
streichen: "Carboxy" oder "ethyl"

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Doppelt.

4248

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

Frist: 2. April 1941

Ø Hauptlaboratorium

31. März 1941

O.Z. 11861

An das
Reichspatentamt,
Berlin.

Hb. Dr. Krzikalla
Dr. Bruggemann
K

Patentabt. Fr/Va. den 31. März 1941.

I. 65 956 IVa/22 a.

"Verfahren zur Herstellung von Monosozofarbstoffen".

Auf den Amtsbescheid vom 28. November 1940.

In der Anlage überreichen wir eine Tafel mit Vergleichsfärbungen zwischen dem aus der amerikanischen Patentschrift 1 871 477, Beispiel 7, bekannten Nitrogruppenhaltigen Azofarbstoff mit einem genau entsprechend aufgebauten Farbstoff nach der Erfindung, der statt der Nitrogruppe eine Aminogruppe enthält. Durch diese Änderung des bekannten Farbstoffs wird das Ziehvermögen auf Viskosekunstseide ausserordentlich verbessert. Statt leerer grauer Färbungen im bekannten Falle erhält man hier kräftige schwarze Färbungen.

Die Farbtafel wird durch eine Beilage erläutert. Der gleichzeitig übersandte Nachtrag schildert den oben dargelegten technischen Fortschritt. Durch die ebenfalls im Nachtrag vorgeschlagenen Streichungen erübrigt es sich, die im letzten Absatz des Bescheids geforderten Beispiele nachzureichen.

Mit gleicher Post übersenden wir die zur Anmeldung gehörenden Farbstoffproben.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Grz. Holtermann ppa. Kletter

Anlagen:

- 1 Farbtafel mit Beilage
- 1 Nachtrag (doppelt)
- Farbstoffproben (gesondert)
- 1 Farbstoffprobenverzeichnis.

424-1761-50M-4119
P. 2227

Durchschlag

4249

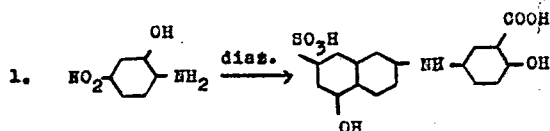
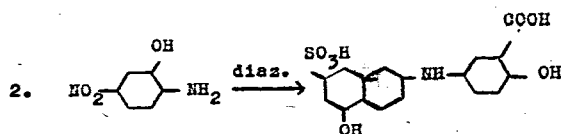
4249

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

O.Z. 11861

I.65 956 IVa/22 a.1941.
Fr/Va.Sonderbeilagezur Farbtafel, eingereicht am 7. März 1941.

Folgende Farbstoffe wurden verglichen:

SO₂-Gruppe reduziertBeispiel 1 von I.65 956 IVa/
22 aU.S. Patent 1 871 477
Seite 4 Zeile 70.

Die Färbungen wurden in folgender Weise hergestellt:
10 g Viskosokunstseidegewebe werden in einer Lösung
von 0,5 g Farbstoff in 300 cm³ Wasser unter Zusatz von 5 cm³
einer 10 %igen Ammoniumsulfatlösung und 30 cm³ einer 20 %igen
Natriumsulfatlösung eine Stunde lang bei 90 bis 100°, darauf
eine halbe Stunde lang bei 70° behandelt und ausgewaschen. Das
Gewebe wird dann in einer Mischung von 300 cm³ Wasser, 5 cm³

10 %iger**Durchschlag**4249-11861-1119
P. 22/23

4250
11861
I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESellschaft LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

10 %iger Essigsäure, 10 cm³ einer 5 %igen Lösung von Kalium-
chromat und Kobaltchlorür 1/2 Stunde lang gekocht.

4250

11861

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

10 %iger Essigsäure, 10 cm³ einer 5 %igen Lösung von Kalium-
chromat und Kobaltchlorür $\frac{1}{2}$ Stunde lang gekocht.

4250 (1923-1924-1925)
F. 11861

Durchschlag

4251

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

4251

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

3. Feb. 1941

11.2.41
 1871 477
 5.2.41
 2. Feb. 1941
 2. Lab. 1941

Dr. Dz/Ri. 31. Januar 1941

O. Z. 11 861 - J. 65 956 IVd/22 a.

Verfügung des Reichspatentamtes vom 28. Nov. 1940.

Durch die in der Sonderbeilage erläuterten, auf einer Farbtafel aufgezogenen Vergleichsfärbungen zeigen wir wünschgemäß, dass das beanspruchte Verfahren zu Farbstoffen führt, die dem aus der amerikanischen Patentschrift 1 871 477 Seite 4 Zeile 70 bekannten Farbstoff aus diazotiertem 5-Nitro-2-amino-1-oxylbenzol und 2-(4'-Oxy-3'-carboxyphenylamino)-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure an ihren färberischen Eigenschaften deutlich überlegen sind. Während nämlich der bekannte Azofarbstoff nicht auf Viskosekunstseide färbt, färbt der zum Vergleich herangezogene beanspruchte neue Farbstoff, der sich von dem bekannten lediglich durch den Ersatz der Nitrogruppe im Rest der Diazokomponente durch die Aminogruppe unterscheidet, Viskose schwarz an. Diese Eigenschaft der beanspruchten Farbstoffe auch Viskose anzufärben macht sie besonders geeignet Mischungen von Viskosezellwolle und Wolle anzufärben, was bereits auf Seite 2 der Anwendungsbeschreibung hervorgehoben wurde. Hierbei erhält man auf beiden Faserarten oft gleich starke Färbungen von gleichem meist schwarzem Farbton.

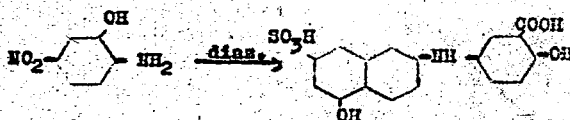
Die Hinweise auf die Verwendung von Azo-Komponenten, in denen der Salicylsäurerest unter Vermittlung einer CO- und einer OH₂-Gruppe mit der Aminogruppe in 2-Stellung des Naphthalinkerns verbunden ist, bitten wir aus der Beschreibung zu entfernen, da derartige Verbindungen nur schwierig, z.B. durch Umsetzung von Jodsäure mit Chlormethylkresotinsäure, rein, erhältlich sind.

Die nach den beiden Beispielen der Anmeldung erhältlichen Farbstoffproben übergeben wir Ihnen in doppelter Ausfertigung.

Anlagen.**Durchschlag**

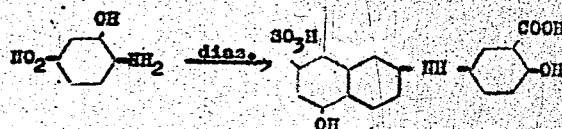
11.2.41
 1871 477
 5.2.41
 2. Feb. 1941
 2. Lab. 1941

1.) bekannter Farbstoff:



US-Patent 1 871 477
Seite 4 Zeile 70.

2.)



NO₂-Gruppe reduziert

Beispiel 1 von O.Z. 11 861

Durchschlag

2145-204-435

Farbevorschrift 1

10 g Viskose-Gewebe werden in 300 cm³ Wasser

5 " Ammonsulfat 10 %

30 " Glaubersalz 20 %

eine Stunde bei 90 bis 100° darauf 1/2 Std. bei 70°
behandelt und ausgewaschen. Zum Nachchromieren wird das
Gewebe dann in einer Mischung von

300 cm³ Wasser

5 " Essigsäure 10%

10 " "Chromiersalz" 5%

(enthält Kaliumchromat und
Kobaltchlorür)

und 1/2 St. gekocht.

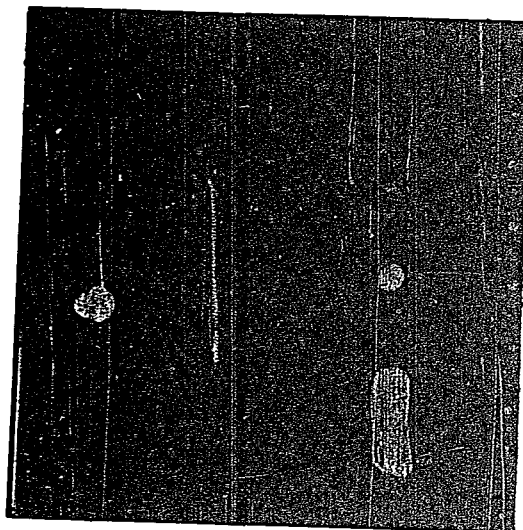
Durchschlag

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. R. Tar.

0.2. 11 861 - J. 65 956 1.-

Beanspruchter Farbstoff:

Bekannter Farbstoff:



1231-500-128

Reichspatentamt

Berlin SW 61, den
Grafen-Str. 10-103
Telefon: 17 48 31

4255

23. November 1940.

Unterzeichen: J. 65 956 IVa/22 a

WameDer:

In
die Firma

Reichspatentamt

4255

Berlin SW 61, den
Aufgaben-Straße 103
Telefon: 17 48 11

23. November 1940.

Antragsteller: J. 65 956 IVa / 22 a

Name des:

Vollständiger Name des Patentinhabers
und Inhabers des Patents

Anschrift: Chemisch-Industrielle Gesellschaft
Berlin, 100
Telefon: 17 48 11
Telegraphisch: 17 48 11

Hauptlaboratorium

Der Zeichen: G.Z. 11 851

Reichspatentamt
Berlin SW 61

die Firma
I.G.-Farbenindustrie Akt.-Ges.
in Ludwigshafen / Rh.

9.1.41

Dr. Krzalka

In Sachen der Patentanmeldung, betreffend "Verfahren zur Herstellung von Mononitrofarbstoffen", eingegangen am 14. November 1939.

Nachstehend wird das Ergebnis der in Klasse 22 a durchgeführten Prüfung mit der Aufforderung mitgeteilt, binnen drei Monaten

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Es ist durch in Sonderbeilage genau zu erläutern die Ver-
fahren zur Herstellung von Mononitrofarbstoffen, die dem beanspruchten
Verfahren zu Farbstoffen führt, die dem bekannten Farbstoff
aus diazotierten 5-Nitro-2-amino-1-oxyl-2-methyl-und 2-(4'-oxy-3'-
carboxyphenylamino)-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure, wie er bei-
spielsweise aus Beispiel 7 der amerikanischen Patentschrift
1.811.472 bekannt ist, in ihren physikalischen Eigenschaften,

in den Schmelzeigenschaften, deutlich überlegen sind.
Der dem bekannten gegenüber etwa erzielte technische Fort-
schritt ist in der Einleitung hervorzuheben.

Der zum Vergleich heranzuziehende neue Farbstoff darf sich
von dem bekannten Farbstoff lediglich durch den Ersatz der
Nitrogruppe im Fest der Diazokomponente durch die Aminogruppe
unterscheiden.

Ferner sind die zur Anmeldung gehörigen Farbstoffproben
anzureichen.

Schließlich ist noch je ein Beispiel nachzureichen, in
denen Azokomponenten zur Anwendung gelangen, worin der Salicyl-
säurerest unter Vermittlung einer CO- und einer CH₂-Gruppe mit

G.D.G.

Einschreiben

Pat. 45
12.1940.50000

Pat 2 11

der

10. Jan. 1941

Zur Abgrenzung bis spätestens
1941
Vollständiger Name des Patentinhabers
und Inhabers des Patents
Anschrift: Chemisch-Industrielle Gesellschaft
Berlin, 100
Telefon: 17 48 11
Telegraphisch: 17 48 11

4:60

-2-

der Aminogruppe in 2-Stellung des Naphthalinkerns verbunden ist. Gleichzeitig ist anzugeben, woher derartige Komponenten bekannt sind. Werden die Beispiele nicht nachgeprüft, so sind alle Hinweise auf die Verwendung derartiger Komponenten in der Einleitung zu streichen.

Prüfungsstelle für Klasse 22 a

Dipl.-Ing. *Stargard*

MO/y

Fernschrift

L.G. Ludwigshafen
Fernschreiber

Aufgenommen **4257**
durch Zeit

von

Nummer

Tag

Zeit

Empfänger in Ludwigshafen

12. 11. 1933

[illegible]

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

I. G. Höchst.
Color. Abtlg.

Durch Filbolen

Dr. Ers/Hl.

26. Sept. 1940

Auslandssendung von Vollstrachromschwarz 5739.

Wir stehen vor der Frage, ob wir unsere O. 2. 11861, die die Herstellung von Vollstrachromschwarz 5739 schützt, in Japan u. Handelskurve anmelden sollen. Da wir den Wert nicht genügend übersehen, bitten wir um Mitteilung, ob dies zweckmäßig erscheint. Wir wären Ihnen für eine ungehende Antwort dankbar.

I. G. LUDWIGSHAFEN A. RH.
HAUPTLABORATORIUM
gez. Reppe

1373-236-440

Durchschlag

4260
I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

Patentabteilung

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

Patentabteilung
Mittel

Dr. Krzikalla

Hauptlaboratorium

Fr./T.

6.6.1940.

Unsere Anmeldung O.S. 11261 - I 65 956 IVa/22a.
Verfahren zur Herstellung von Benzocyclopenten.

Wir übersenden Ihnen anliegend den Erfinderfragebogen für unsere obenbeschriebene Anmeldung, bei der abzusprechendes ein Herr Ihres Werkes als Erfinder mitgenommen werden soll. Der Mitarbeiter Ihres Werkes müßte auch in dem abgedruckten Teil die im Vfa einzureichende Anmeldung unterschreiben, und wir wären Ihnen daher für rasche Übersendung des Erfinderfragebogens dankbar für die Angabe der Anschrift und der Staatsangehörigkeit des Erfinders sehr verbunden.

Ein Abdruck der Anmeldung liegt für Ihre Akten bei.

PATENTABTEILUNG I.G.

gez. Holdermann

Mittel

Q. BUE. 1940

Durchschlag

4261

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung!

F.

30.7.40.

Dr.Krz/fr.

3. August 1940.

0.2.11861 - Erfindernennung.

Bei einer Aussprache in Frankfurt a.M. am 28.11.39 in Gegenwart von Herrn Dr. CLINGESTEIN (Le) war verabredet worden, ^{dass} ein Höchster Herr bei unserer obigen Anmeldung als Miterfinder genannt werden sollte. Wir bitten, die Patentabteilung Höchst anzusprechen und um Nennung des Erfinders zu bitten. Von unserer Seite werden die Herren Dr. ALT und Dr. KRZIKALLA genannt.

*Dr. Krzikalla
" Ruppel")*

3051-1084-388

Durchschlag

470

Hauptlaboratorium

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Keywords: *work, stress, coping, organizational commitment, turnover*

DATE RECEIVED: SEPTEMBER 1989. JOURNAL OF DOCUMENTATION, vol. 44, no. 5, pp. 405-412. Cambridge University Press.

Vorsitzender des Aufsichtsrats: Carl Bae

725 Belmont, Boston, Mass. August 1. Received of Mr. Ralph, 702 1/2 West, Chicago, Illinois, Henry A. Schenck.
 725 Belmont, Boston, Mass. August 1. Received of Mr. Ralph, 702 1/2 West, Chicago, Illinois, Henry A. Schenck.
 725 Belmont, Boston, Mass. August 1. Received of Mr. Ralph, 702 1/2 West, Chicago, Illinois, Henry A. Schenck.

Ludwigshafen a. Rhein. den 13. November 1934
Fr/Va

Der Oxy-carbonsäurerest kann unmittelbar an die 2-Amino-
gruppe der Kupplungskomponente gebunden sein, wie z.B. in der
2-(N-4'-Oxy-3'-carboxyphenyl)-amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure
oder in der 2-(N-4'-Oxy-3'-carboxy-5'-methylphenyl)-amino-5-
oxynaphthalin-7-sulfonsäure oder deren N-Alkylsubstitutions-
erzeugnissen, oder auch durch eine Brücke, z.B. eine Sulfon-,
Carbonyl- oder Methylengruppe, an die Aminogruppe gebunden sein,
wie in der 2-(N-Methyl-N-4'-oxy-3'-carboxyphenyl-1'-sulfonyl)-
amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure. Die Reduktion der Nitro-
gruppe kann durch Behandeln der Nitroazofarbstoffe mit Lösungen

von

von Alkalisulfiden oder -polysulfiden bewirkt werden.

Die Farbstoffe färben aus neutralen oder sauren Bädern Wolle, bezw. synthetische Fasern von animalischem Charakter wie Superpolyamide, oder Cellulosefasergut, besonders aber auch Mischungen von Cellulosefasern und Wolle, z.B. Viskosezellwolle und Wolle, in meist schwarzen Tönen. Hierbei erhält man an beiden Faserarten ⁰² gleich starke Färbungen von gleichen Farbtönen, während Acetatseideeffekte weiß gelassen werden. Die Echtheiten der Färbungen werden wesentlich verbessert, wenn man sie mit Metallsalzen, insbesondere mit Salzen der Chromsäure und Salzen des dreiwertigen Chlors, des Kupfers oder des Kobalts oder mit mehreren von diesen, nachbehandelt.

Beispiele.

46,2 Teile 1-Amino-2-oxy-4-nitrobenzol werden in üblicher Weise diazotiert, die Diazolösung lässt man in eine Lösung von 112 Teilen 2-(N-4'-Oxy-3'-carboxyphenyl)-amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure in überschüssiger Natriumcarbonatlösung einfließen. Nachdem die Kupplung beendet ist, wird der Farbstoff ausgesalzen und abgesaugt. Zur Reduktion des Farbstoffs schlämmt man die erhaltene Paste in viel Wasser auf, gibt Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion zu, erwärmt auf 50°C und versetzt dann mit einer Lösung von Natriumsulfid in Wasser. Man rührt drei Stunden lang bei etwa 55°C, stumpft durch Einleiten von Kohlendioxyd ab und salzt den Farbstoff aus, saugt ab und trocknet. Er zieht gleichmäßig auf Mischungen von Zellwolle

(Viskosekunstseide)

(Viskosekunstseide) und Wolle. Bei der Nachbehandlung mit Natriumbichromat oder einer Mischung von Natriumbichromat- und Chromifluoridlösung, gegebenenfalls noch unter Zugabe von Kupfersulfat, erhält man sehr waschechte, schwarze Färbungen. Im Gewebe allenfalls vorhandene Acetatseide wird nicht angeschmutzt.

Verwendet man bei der Herstellung des Farbstoffs diazotiertes 1-Amino-2-oxy-5-nitrobenzol oder diazotiertes 1-Amino-2-oxy-4-nitro-5-chlorbenzol anstelle der genannten Diazokomponente, so erhält man Farbstoffe von ähnlichen Eigenschaften.

Beispiel 4

46,2 Teile 1-Amino-2-oxy-4-nitrobenzol werden in üblicher Weise diazotiert, die Diazolösung lässt man in eine Natriumcarbonat im Überschuss enthaltende Lösung von 50 Teilen 2-(N-Methyl-4'-oxy-3'-carboxybenzol-1'-sulfonyl)-amino-5-oxy-naphthalin-7-sulfonsäure einfließen. Nachdem die Kupplung beendet ist, salzt man aus, saugt ab und reduziert in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise. Der Farbstoff liefert, auf Wolle gefärbt und mit Natriumbichromat nachbehandelt, schwarze, sehr echte Färbungen. Allenfalls eingewobene Acetatseide wird nicht angefärbt.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man diazotierte Nitro-o-aminooxybenzole auf die Naphtholseite einer 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure kuppelt, deren Aminogruppe mit dem Rest einer aromatischen o-Oxycarbonsäure verknüpft ist, und die Nitrogruppe reduziert.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

4265

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

Patent-Abteilung!

6. Nov. 39

Dr. Krs/b

4. November 1939.

Neuanmeldung.

Gemäss Absprache mit Ihrem Herrn Dr. F r e i e n s e h n e r
Übergeben wir Ihnen anliegend zur weiteren Bearbeitung einen
Entwurf einer neuen Patentanmeldung, betr.: "Verfahren zur
Herstellung von Azofarbstoffen".

Wir bemerken, dass wir den in dem Beispiel genannten Farbstoff
unter der Bezeichnung Vollstrachromschwarz 5739 bei der O.K.
angemeldet haben, <in Verbindung mit dem Höchster Chromiersalz
(Nichromat + Kobaltchlorür)> und wird inzwischen noch gefunden
haben, dass ein gleich guter Effekt bzw. noch besserer Effekt
mit Chromkupfersalzemischen ohne Kobalt erhalten wird.

Anlage.

J. J. W. K. K. K.
W.

Durchschlag

978-206-179

4266

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

4266

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Entwurf.

Hauptlaboratorium

Ludwigshafen a/Rh., den 4. November 1939.

Dr. Krs/b.

Neuanmeldung.Betreff: Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen.

Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man diazotierte Nitroaminophenole, die keine Sulfogruppen enthalten, mit solchen J-Säurederivaten kuppelt, in denen die Aminogruppe durch den Rest einer aromatischen Oxy-carbonsäuregruppe substituiert ist und in den erhaltenen Farbstoffen die Nitrogruppe reduziert. Als Nitroaminophenole kommen z.B. in Frage 5- bzw. 4-Nitroaminophenol, oder Chlornitroaminophenol. Als J-Säurederivate mit einer aromatischen Oxy-carbonsäure kommen in Frage z.B. Salicyl-J-Säure oder deren Alkyl-derivate, oder auch solche J-Säurederivate, bei denen der Salicylsäurerest extern über einen anderen Substituenten wie z.B. eine Sulfamidgruppe oder Methylengruppe getrennt ist. Die Reduktion der erhaltenen Farbstoffe erfolgt in üblicher Weise mit reduzierenden Mitteln wie z.B. Schwefelnatrium oder Natriumpolysulfidlösung. Die so erhaltenen Farbstoffe können auf Wolle oder Baumwolle bzw. Zellwolle neutral bzw. sauer angefärbt werden und geben bei der Nachbehandlung mit Metallsalzen, z.B. mit Bichromat, Salzen des dreiwertigen

Durchschlag

-/-

2776-2035-379

4267

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Chroms. wie z.B. Fluorchrom, Kupferanilinfarbstoffe, Zinnober...

Chroms, wie z.B. Fluorchrom, Kupfersulfat, Kobaltsalzen bzw. mit Gemischen dieser, echte Färbungen. Die Farbstoffe sind besonders wertvoll für das Färben von Zellwolle und Wollgemischen, da sie beim Färben evtl. mitverwendete Acetatseide nicht anschmutzen.

Beispiel.

46,2 Teile 5-Nitro-2-aminophenol werden wie üblich mit verdünnter Salzsäure und Natriumnitrit diazotiert und in eine überschüssige, Soda enthaltende Lösung von 112 g Salicyl-J-Säure einfließen gelassen. Nach beendeter Kupplung wird der Farbstoff ausgesalzen, abgesaugt und ~~damit~~ mit Schwefelnatrium bei etwa 55° reduziert. Darauf wird der Farbstoff wie üblich evtl. nach Zugabe von Natriumbicarbonat ausgesalzen, abgesaugt und getrocknet. Er zieht gleichmäßig auf ein Gemisch von Zellwolle und Wolle und liefert bei der Nachbehandlung mit einer Mischung von Bichromat und dreiwertigem Chrom evtl. noch unter Zugabe von Kupfersulfat eine waschechte, schwarze Färbung. Evtl. mitvorhandene Acetatseide wird nicht angeschmutzt. Die Nachbehandlung kann z.B. auch mit einer Mischung von Bichromat und Kupfersulfat vorgenommen werden.

Anstelle von diazotiertem ~~5-Nitroaminophenol~~ 5-Nitroaminophenol

-/-

2770-206-179
Durchschlag

4268

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Kann auch diazotiertes 4-Nitro⁻²⁻aminophenol oder ein diazotiertes Chlornitro-2-aminophenol verwendet werden.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man diazotierte Nitro-o-aminophenole, die keine Sulfonsäuregruppe enthalten, mit solchen J-Säuren kuppelt, in denen die Aminogruppe durch den Rest einer aromatischen o-Oxycarbonsäure substituiert ist, und in den erhaltenen Farbstoffen die Nitrogruppe reduziert.

Durchschlag

I. G. Ludwigshafen
Patentabteilung

4269

4269

I. G. Ludwigshafen

Patentabteilung

An

Hauptlaboratorium

Dr. Krzikalla

Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unsere Nachricht vom

Unser Haus Nr.

Unsere Zeichen

Ludwigshafen a. Rh.

Fr/Do.

2. Mai 1941

Betreff

O.Z. 11861 U.S.A. - (I. 65 956 IVd/22a.)

"Verfahren zur Herstellung von Monoazofarbstoffen".

In der Anlage übersenden wir Ihnen den ersten amtlichen Bescheid in Sachen der oben bezeichneten amerikanischen Anmeldung mit den darin entgegengehaltenen Patentschriften.

Da der Prüfer die Patentfähigkeit der Ansprüche 1 bis 5 aus dem Grunde beanstandet, dass keine Erfindung darin gesehen werden könne, in dem Farbstoff in Zeile 125 auf Seite 2 der amerikanischen Patentschrift 1 888 516 die Nitrogruppe zu reduzieren, wird es zur Behebung der Beanstandung des Prüfers genügen, nachzuweisen, dass durch die Reduktion der Nitrogruppe tatsächlich ein technischer Fortschritt erzielt wird. Zu diesem Nachweis brauchen wir lediglich 2 weitere Färbetafeln zu den in unserer Eingabe vom 31. März 1941 in Sachen der deutschen Anmeldung dem Reichspatentamt überreichten Vergleichsfärbungen. Der dort unter Nr. 2 benutzte Farbstoff ist identisch mit dem Farbstoff auf Seite 2, Zeile 125, der amerikanischen Patentschrift 1 888 516.

Zusammen mit der Färbetafel bitten wir Sie, uns noch die Herstellung der Azofarbstoffe genauer anzugeben, da die amerikanischen Prüfer bei aridavits großen Wert darauf legen. Ferner bitten wir Sie, die Färbevorschrift vom 31. März 1941 zu O.Z. 11861 Deutschland noch durch eine genauere Angabe der Zusammensetzung des höchsten Chromiersalzes zu ergänzen.

Schließlich bitten wir Sie, uns noch anzugeben, welcher der 3 Farbstoffe 4, 5 und 7 der wichtigste ist.

Die übrigen Beanstandungen des Bescheids können wir von uns aus erledigen.

Anlagen.

K2.V.

Kreuzer

P. 1/10

25-1700-434-1100
K267

4270

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESellschaft LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung!

Patent-Abteilung!

24. Mai 1941

Fr/Do. 2.5.41

Dr.Dm/fr. 23. Mai 1941.

O.2. 11861 - U.S.A.

"V.s.H.von Monoazofarbstoffen".

/ Wie gewünscht, überreichen wir Ihnen noch 2 weitere Farbetafeln zu den in unserer Eingabe vom 31. März 41 in Sachen der deutschen Anmeldung dem Reichspatentamt übergebenen Vergleichsfärbungen.

Herstellungsvorschrift

5-Nitro-2-aminophenol $\longrightarrow$ Salicyl-J-Säure.

0,3 Mol = 47,7 g 5-Nitro-2-aminophenol,
300 ccm Wasser und
75 ccm Salzsäure (M = 100) werden 30 Minuten kalt
verrührt, dazu
300 g Eis diazotiert mit
60 ccm Natriumnitrit (M = 200).
Nach 2 Stunden eingegossen in
0,3 Mol + 6 g
= 129,1 g Salicyl-J-Säure,
300 ccm Wasser,
60 ccm Natronlauge (M = 100) und
360 ccm Sodalösung (M = 800) über Nacht gerührt,
auf 50° erwärmt, mit
300 g Kochsalz ausgesalzen, abgesaugt.
638 g Ausbeute Paste = 220 g trocken.

Reduktion

0,15 Mol Paste verrührt mit

1,5 l Wasser bei 50°, dazu
57 g Natriumsulfid krist.
3 Stunden bei 50-55° gerührt, unter Einleiten von Kohlensäure
erkalten lassen. mit
300 g Kaliumchlorid ausgesalzen, abgesaugt mit

Durchschlag

-/-

4271

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patent-Abteilung

Hauptlaboratorium

Dr. Dm/fr.

23.5.41

2

O.Z. 11861 - U.S.A.

Natriumchloridlösung, gewaschen, bei 60° getrocknet.
Ausbeute 110 g.

Höchstes Chromiersalz

40 Teile Kaliumchromat

20 " Kobaltochlorür

40 " Netsmittel (Naphtalinsulfosäure-Formaldehyd-
Kondensationsprodukt)

Der unter den Anspruch 5 fallende Farbstoff mit 5-Nitro-2-amino-
phenol ist der wichtigste.

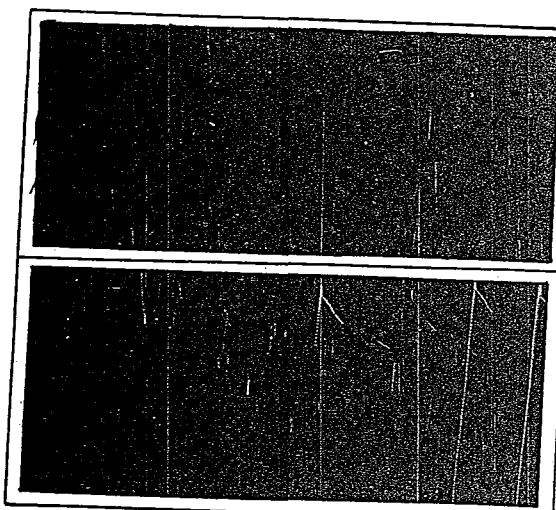
gez. Dornheim

" Kr(zikalla)

Anlage.**Durchschlag**

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen a. Rh.

4272
Tafe



2596-300-309

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

4278

4278

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

Messrs.

Rats and Joslin,

New York.

Hauptlaboratorium

No. 492

Patentsbt. Fr/Va. June 14, 1941.

Dear Sirs,

W. All et al - Ser. No. 361,578 - O.E. 11861 - G. 12,771 - H.

In reply to the Office action of January 29, 1941, we are enclosing herewith an affidavit prepared by Doctor Dornheim which should dispose of the rejection of the claims over the art cited. The affidavit is striking proof that the replacement of the nitro group by an amino group in the dyestuff of Straub et al, line 125 of page 2, cannot be held as without inventive merits in view of the improvement of the dyeing properties by this replacement.

The rejection of claims 1 through 5 over the Straub patent in view of Fischer and Kracker is also untenable. While it is true that the dyestuffs of Fischer and Kracker contain a free amino group in the diazo component, they are entirely different from those claimed here in other respects. In the first place, the dyestuffs of Fischer are free from a hydroxy group in ortho-position of the diazo component with reference to the azo group. Furthermore, the phenyl radicle attached to the amino group of the coupling component of Fischer does not contain a hydroxy group and a carboxylic group. It follows that the dyestuffs of Fischer have to be changed in two respects in order to construct an anticipation of applicants' dyestuffs.

In the Kracker patent, the diazo component may contain a hydroxy group or not. Kracker, therefore, does not teach the art that dyestuffs containing an amino group and a

Durchschlag

16. Juni 1941

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

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

Messrs.

Fr/Va. 14.6.

2

Pr/Va. 14.6. 2

Messrs.
Katz and Joslin,
New York.

hydroxy group in the diazo component will have particularly useful properties. Kracker fails to disclose applicants' coupling components, the coupling components which are combined with ortho-hydroxybenzene derivatives in the specific dyestuffs described being distinguished from that of applicants in that the amino group in 2-position is not connected with the radicle of a hydroxy carboxylic acid.

Bearing these facts in mind, the Examiner is hardly justified to define the Kracker and Fischer dyestuffs as being of "the same type as claimed herein."

The German patent No. 274 081, not applied against the claims, does not add anything to the disclosure of the Straub patent; it has even less bearing on the question of the patentability of applicants' dyestuffs. Neither have the diazo components described therein a free amino group nor do they have a hydroxy group in ortho-position to the azo group.

Similar considerations apply to the German patent No. 348 300, the dyestuffs of which never contain an ortho-hydroxy carboxylic acid radicle in the first coupling component. The free amino group contained in the diazo component is no longer present in the final dyestuff because it is always diazotized and coupled with various coupling components thus yielding metal-containing dyestuffs. Apparently, the German patent didn't teach the art that monazo dyestuffs containing free amino groups in the diazo component and salicylic acid radicles in the coupling components are most useful dyestuffs for dyeing regenerated cellulose.

The patents to Neelmeier et al and Kothe, the latter not being applied against the claims, merely show that applicants' coupling components are old. Beyond these bare facts these references don't teach anything whatsoever which might suggest to use the particular diazo components claimed in combination with such coupling components. The affidavit shows that due to the free amino group present in applicants' dyestuffs, these are markedly superior to very closely related dyestuffs. If the Straub patent does not anticipate, however, the anticipatory effect of Neelmeier in view of Baezel should

Durchschlag

Messrs.
Katz and Joslin,

Pr/Va. 3

4275
I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

Messrs.
Bain and Joslin,
New York.

Pr/Va.

3

be even less pertinent.

The amendments required in the first paragraph of the Office action may be made. Claim 4 should be elected as the preferred species.

A new oath is enclosed herewith, because that originally filed refers to a two years' period of public use.

Yours truly,

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

Enclosures.

4004-1282-60M-4110
F0287

Durchschlag

Div. 43 Room 4886B

Address only
The Commissioner of Patents
Washington, D. C. 20540
and only by mail to the Patent Office

DEPARTMENT OF COMMERCE
UNITED STATES PATENT OFFICE
WASHINGTON

3
Paper No. 2
All communications respecting this application should give the serial number, date of filing, and name of the applicant

Please Read Below a communication from the Patent Office

Div. 43 Room 4886B

DEPARTMENT OF COMMERCE
UNITED STATES PATENT OFFICE
WASHINGTON

Paper No. 2

All communications respecting this application should give the serial number, date of filing, and name of the applicant.

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

Hutz & Joslin
521 Fifth Ave.
New York, N. Y.

Applicant: W. Alt, et al

Ser. No. 361,578
Filed Oct. 17, 1940
For Monoazo dyestuffs

MAILED
JAN 29 1941

References made of record:

Straub	1,888,516	Nov. 22, 1932	260-151
Naefhauser	1,602,776	Oct. 12, 1926	260-198
Fischer	2,157,838	Apr. 18, 1939	260-198
Kracker	2,205,481	June 25, 1940	260-198
Kothe	1,126,489	Jan. 26, 1915	260-199
Payer (Ger.)	274,081	May 12, 1911	260-199
Basel (Ger.)	548,300	Apr. 12, 1932	260-151

The formulas of claims 3, 4 and 5 are in error, in that the 4 and COOH groups are in the 3' and 4' positions, respectively, whereas they should be in the 4' and 3' positions, respectively, of specification page 1.

Claims 1 thru 5 are rejected as unpatentable over Straub in view of Basel, Fischer or Kracker. Straub (table page 2, item 12, formula given at line 125) discloses a dye which in the nature of those covered by these claims, except that the nitro group is unreduced. No invention is seen in reducing said group to a lino, in view of the teachings of the Basel patent, example 1, which suggests this step with a dye of the same type as claimed herein. Nor would invention be involved in the use of diazo components of the type shown in Fischer and Kracker, in the dyes of Straub.

L. O. 3, 11, 551
G. 12-771-11

#2 - 361,578

The coupling components of claims 6 and 7 are shown to be old in Neelmeier. Claims 1, 2, 6 and 7 are accordingly rejected as unpatentable over Basel in view of Neelmeier, no invention being seen in substituting the coupling component of Neelmeier for components of the same type in the dye combinations of the Basel patent.

No generic claim having been found allowable, applicants should elect one of the species defined by claims 4, 5 and 7 for further prosecution, under Rule 41.

All the claims are rejected.

new:f

Examiner

DUE FOR REPLY: JUL 29 1941

4278

HUTZ & JOSLIN
521 Fifth Avenue
New York

903

re: W. Alt et al
Ser. No. 361,578
Ex. 11,361 - G. 12,771

Dr. Kzikalla
August 25, 1941.

I.G. Farbenindustrie A.G.,
Ludwigshafen.

Gentlemen:

This is to inform you that we have prepared and filed an amendment, responsive to the office action of Jan. 29, 1941, in the above entitled U.S. application. This amendment was filed under date of July 22, 1941. The error noted by the examiner in the first paragraph of the January 29th office action was corrected by this amendment. Your letter # 492 of June 14, 1941 was very helpful in arguing against the examiner's rejection of unpatentability over the prior art, and, for the most part, our amendment follows rather closely the points discussed in your said letter.

It was not possible to file the original of Dr. Dornheim's affidavit and its exhibits with our amendment, since we have today received only the airmail copy of your letter # 492, containing the informal copy of the affidavit without the exhibits. We did, however, file a copy of the affidavit with our amendment, and referred to its contents in our arguments. We promised in the amendment to file the original of the Dornheim affidavit and the

24 Dec 1941

4278

4273

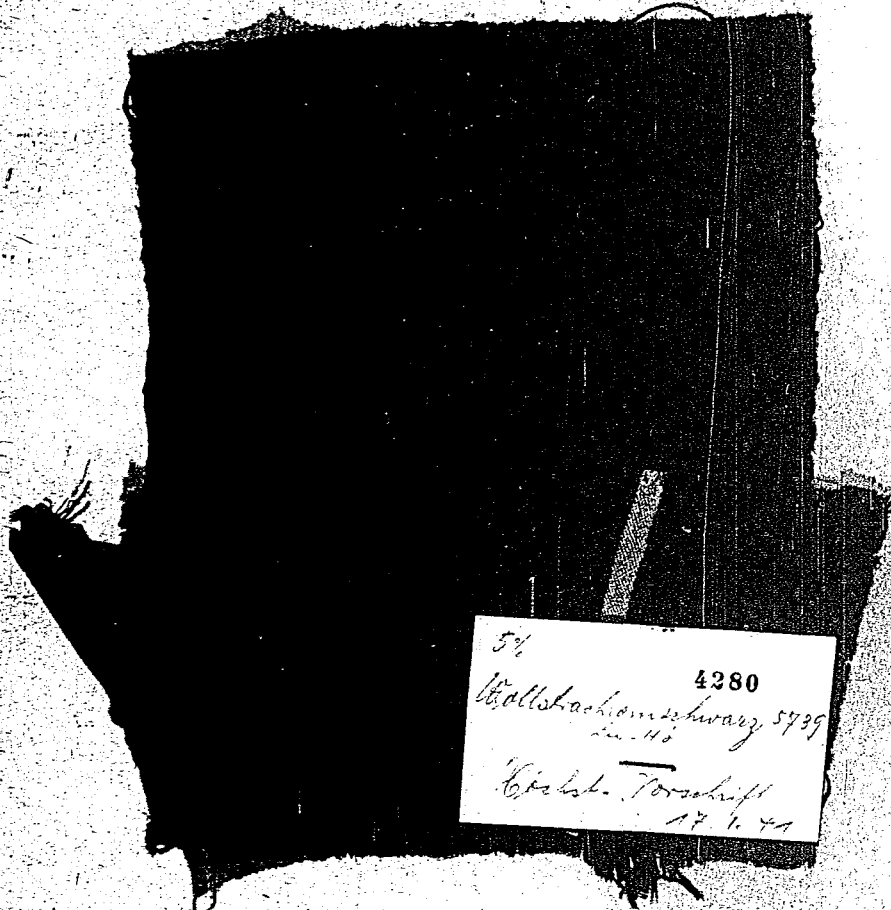
-2-

exhibits, as soon as they are received. If we do not receive the original within the next 30 days from this date, we shall cable you for a new set of papers.

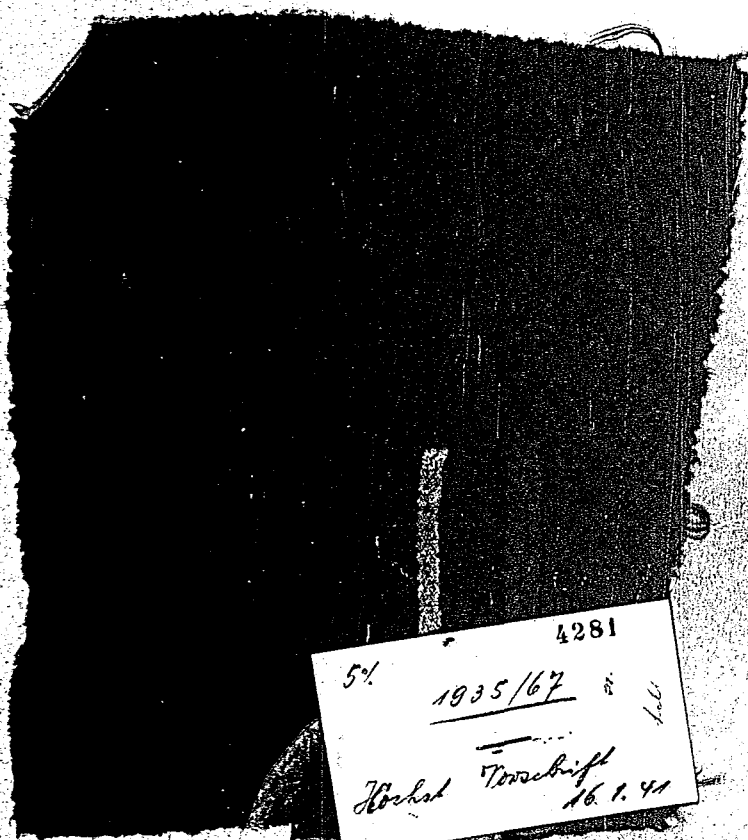
Since we are not in a position, at the present time, to send you copies of our July 22nd amendment in this application, we are holding same in our files and shall forward them at a later date.

Very truly yours,

LG/XX



54
4280
Wollschönenschwarz 5439
im. Hs
Köchst. Färbung
17. 1. 41



4281
51 1935/67
Hochsch. Trosschiff
16. 1. 41

TITLE PAGE

11874
Oct. 1939 - June 1944 Verfahren zur Herstellung von
Nickelcarbonyl.
Preparation of nickel carbonyl.
Frame Nos. 4282 - 4319

Abschrift Hi.
O.3.11 874,
Reichspatentamt
I 66 040 IVb/22

Dr Krüper ✓

Berlin SW 61, den 5. April 1944

4282,1

Abschrift H1.
O.3.11 874.
Reichspatentamt
I 66 040 IVb/12 n

Dr. Kröper

Berlin SW 61, den 5. April 1944

4282

An I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Pat. Abt. Ludwigshafen.

Auf die Eingabe vom 23. Februar 1942.

Auf Grund der weiteren Prüfung kann die Patenterteilung nach § 2, Absatz 4 der zweiten Verordnung über ausserordentliche Massnahmen im Patent- und Gebrauchsmusterrecht vom 12. Mai 1943 (RGBl. II, Seite 150 ff.) in Aussicht gestellt werden.

Für die der Patenterteilung zu Grunde zu legenden Unterlagen wird die aus der Anlage ersichtliche Fassung vorgeschlagen. Mit den Änderungen wolle sich die Anmelderin

binnen eines Monats einverstanden erklären und entweder die Anlage unverändert zurückgeben oder zwei Reinschriften der hier alsdann entbehrlichen Anlage einreichen.

Auch dann, wenn das Einverständnis mit den Änderungen nicht erklärt wird, kann die Prüfungsstelle nach § 3, Absatz 2 der genannten Verordnung bei der Patenterteilung von dem Antrag des Patentsuchers abweichen.

Innerhalb der gleichen Frist hat die Anmelderin die nach § 26, Absatz 6 des Patentgesetzes vorgeschriebenen Erklärungen abzugeben.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Prüfungsstelle für Klasse 12 n.

gez. Dr. Schreiner.

H.-L.

J. Schreiner

Dr. J. 44

~~2.2. Ausfertigung für die Patenterteilung~~

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

Patentabteilung.

13. 5. 44

15. Mai 1944

4283-1

- 3 -

und die angewandte Menge H_2SiF_6 wieder regeneriert wird. Hat die Menge der ausgeschleuderten Kieselsäure diejenige der in Kynolith bzw. Chiolith ursprünglich vorhanden erreicht, dann ist der Prozess beendet und kann abgebrochen werden. Durch Abkühlen und Ansäuern mit heissem Wasser wird der entkieselte Kynolith bzw. Chiolith von der anhaftenden H_2SiF_6 und von kleinen Mengen etwa entstandenen Na_2SiF_6 gereinigt.

13

—

4284

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Vorsitz: Hermann Schmidt, Gaukler.
Fritz Schmidt, Heinrich Hübner, Johann v. Böttcher, Carl Kersch, Julia von Haas, Christian Schindler, Hans v. Spreti.

Vorsitz des Aufsichtsrats: Carl Boen.

0 8 1 8 9 7 8 2 2 4 1 6
4284

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESellschaft

Vorstand: Hermann Schmitt, Vorsitz.
Paul Schmitt, Hermann Schmitt, August v. Schöner, Carl Kopp, Fritz v. Sauer, Christian Schneider, Georg v. Schütz
Verwalter des Aufsichtsrats: Carl Boen
Die Aktionäre, die Mitglieder, Emil Meyer, Hermann Schmitt, Richard von Paul, Paul Hüttner, Max Agner, Constantin Altmann, Friedrich Altmann, Hans Ehmke, Carl L. Lauenroth, Wilhelm L. Mann, Heinrich von
Wittke von, Emil Wolff, Hermann Wolff, Hans Wolff, Edgar Wolff-Schön, Carl Wolff

Unser Zeichen: G.2.11874.

Ludwigshafen/Rh... der 21. November 1935

Z/T.

Verfahren zur Herstellung von Nickelcarbonyl

Es ist bekannt, Nickelcarbonyl aus Nickelmetall oder Nickelverbindungen, insbesondere -sulfiden, durch Einwirkung von Kohlenoxyd herzustellen. Nickelsalze, wie Nickelsulfat oder Nickelchlorid, kann man zunächst in wässriger Lösung durch Behandlung mit Alkalien oder Erdalkalien und Schwefelwasserstoff oder mit Alkali- oder Erdalkalisulfiden bzw. Sulfhydraten in Nickelsulfid überführen und die Reaktionsfähigkeit dann der Behandlung mit Kohlenoxyd unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck unterwerfen, oder man lässt auf das Nickelsalz nach Zumischung von kaltem Kohlenoxyd bei hohen Temperaturen und Drucken einwirken.

Es wurde nun gefunden, dass man Nickelsalze in sehr einfacher Weise in Nickelcarbonyl überführen kann, wenn man die komplexen Nickelverbindungen, die aus Nickelsalzen durch Zugabe von Ammoniak oder Aminen, wie z.B. Äthyl- oder Propylen-diamin, Anilin oder Pyridin, entstehen, in wässriger Lösung

591

Handwritten: Nickel
der Behandlung mit Kohlenoxyd unterwirft. Bei Verwendung von Ammoniak als komplexbildendem Mittel ist die Ausbeute an Nickelcarbonyl praktisch quantitativ. Ähnlich verhalten sich komplexe Nickel-Cyan-Verbindungen, wie sie aus Nickelsalzlösungen beispielsweise mit überschüssigen Cyankali erhalten werden. Das Nickelcarbonyl scheidet sich bei dieser Arbeitsweise aus der wässrigen Lösung aus, es kann von der Lösung abgetrennt oder aus ihr abdestilliert werden. Statt in wässrigem Medium kann auch in Gegenwart von Flüssigkeiten oder Lösungsmitteln, wie Alkoholen, Ketonen, Estern, Kohlenwasserstoffen oder dergl., gearbeitet werden.

Die komplexen Nickelverbindungen können auch noch weitere Stoffe gebunden enthalten, wie z.B. Phenol, Benzol oder Thiophen. Für die Herstellung der komplexen Verbindungen kommen beispielsweise die Nickelsalze der Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Blausäure, Kohlensäure, des Schwefelwasserstoffs, sowie der Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure oder Buttersäure in Betracht.

Das Verfahren wird zweckmässig bei Temperaturen zwischen 80 und 120° durchgeführt. Es können aber auch niedrigere Temperaturen — bei 50° tritt bereits Reaktion ein — oder 120° wesentlich überschreitende Temperaturen zur Anwendung kommen.

Zweckmässig wird unter erhöhtem Druck gearbeitet; die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei einem Kohlenoxyddruck von

20 bis 30 Atm. bereits ziemlich gross. Doch können auch niedrigere oder höhere Drucke benutzt werden.

Ferner können der Reaktionsmischung schwach alkalisch reagierende Stoffe zugesetzt werden, die die komplexe Nickelverbindung nicht zerstören, wie z.B. die Carbonate der Alkali- und Erdalkalimetalle. Diese Zusätze führen in manchen Fällen zu einer Steigerung der Ausbeute.

Das Verfahren ist auch in kontinuierlicher Arbeitsweise durchführbar, indem man das Kohlenoxyd z.B. im Gegenstrom durch die Flüssigkeit leitet und das gebildete Carbonyl durch Kühlung aus dem Gas abscheidet.

Durch Zugabe von Netzmitteln lässt sich die Aufnahme des Kohlenoxyds beschleunigen.

Die komplexbildenden Mittel Ammoniak und Amine können aus der Lösung nach Zugabe einer starken Base, z.B. Kalk, durch Destillation wiedergewonnen werden.

← 710 130000
Beispiel 1.

Einer Lösung von 20,5 Teilen (Gewichtsteilen) Nickelchlorid ($\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{aq}$) in 40 Teilen Wasser werden 35 Teile eines etwa 18,6%igen Ammoniakwassers zugesetzt. Auf die Flüssigkeit lässt man dann im Druckautoklaven bei 90° unter einem Druck von 50 Atm. stehendes Kohlenoxyd einwirken, bis keine Druckabnahme mehr erfolgt, was nach etwa 24 Stunden der Fall ist. Durch Erhöhung der Temperatur auf etwa 120° lässt sich die Aufnahme des Kohlenoxyds wesentlich beschleunigen.

Nach dem Erkalten wird das Kohlenoxyd entspannt. Das gebildete Nickelcarbonyl wird durch Abtrennen von der Flüssigkeit oder durch Destillieren für sich gewonnen. Die Ausbeute an Nickelcarbonyl ist praktisch quantitativ. Statt der angegebenen Ammoniakmengen können beliebig grössere gewählt werden.

Beispiel 2.

24,5 Teile Nickelsulfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{ aq}$) werden in 60 Teilen Wasser gelöst und der Lösung 35 Teile eines etwa 18,6-%igen Ammoniakwassers zugegeben. Nach Zusatz von 9 Teilen Natriumcarbonat lässt man bei 90° unter einem Druck von 110 Atm. stehen, bis das Kohlenoxyd einwirken, bis keine Druckabnahme mehr erfolgt, was nach 24 Stunden der Fall ist. Die Ausbeute an Nickelcarbonyl ist praktisch quantitativ. Ähnliche Ergebnisse erzielt man bei Verwendung von Nickelnitrat an Stelle von Nickelsulfat.

Beispiel 3.

14,9 Teile Nickelformiat werden in 25 Teilen eines etwa 18,6-%igen Ammoniakwassers gelöst. Die Lösung wird mit Kohlenoxyd bei 80° unter einem Druck von 100 Atm. 20 Stunden lang behandelt. Die Ausbeute an Nickelcarbonyl beträgt etwa 50 % der Theorie.

Ähnliche Ergebnisse erhält man unter den gleichen Bedingungen mit Nickelacetat und Nickelpropionat.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von Nickelcarbonyl durch
Einwirkung ⁱⁿ von Kohlenoxyd auf Nickelverbindungen bei erhöhter
Temperatur und gegebenenfalls erhöhtem Druck, dadurch gekenn-
zeichnet, dass man ^Fkomplexe Nickel-Ammoniak-, Nickel-Amin-
oder Nickel-Cyan-Verbindungen verwendet.
F in Flüssigkeiten gelöst und/oder suspendiert

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

0.3.11 874

I 66 040 IVb/12 n

27. Februar 1941

Z/Bl

Nachtrag.

An den Schluss der Beschreibung vor den Beispielen ist folgendes anzufügen:

Es ist bekannt, zur Herstellung von Nickelcarbonyl und Kobaltcarbonyl als Ausgangsstoffe solche Metalle zu verwenden, die aus ihren komplexen Ammoniakverbindungen gewonnen sind. Beispielsweise lässt man auf einen Nickel, Kobalt, Kupfer, Eisen und Blei enthaltenden Rohstoff eine Ammonsulfatlösung einwirken, die freies Ammoniak enthält. Hierbei gehen die drei erstgenannten Metalle in Form komplexer Ammoniaksalze in Lösung. Aus der Lösung werden sie durch Zugabe von metallischem Zink ausgefällt und getrocknet und dann zwecks Beseitigung von Oxydbeimengungen mit Wasserstoff behandelt. Auf dieses Metallgemisch lässt man dann Kohlenoxyd zwecks Carbonylbildung einwirken. Im Gegensatz hierzu gelangt bei dem vorliegenden Verfahren das Kohlenoxyd nicht auf die carbonylbildenden Metalle selbst, sondern auf komplexe Nickelverbindungen zur Einwirkung, und man gewinnt unmittelbar aus diesen Verbindungen das Nickelcarbonyl. Eine das Reaktionsvermögen gegenüber Kohlenoxyd steigernde Vorbehandlung eines metallischen Niederschlags fällt hier fort. Es lassen sich so in einfacher Weise technische Nickelsalzlösungen aufarbeiten.

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

I. G. Ludwigshafen

4291

Patentabteilung

An
Hauptlaboratorium.

Dr. Kroppe.

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht von	Unsere Nachricht von	Unser Haupt	Unsere Zeichen	Ludwigshafen a. Rh.
				716 31	10.4.1941

Betreff O.S. 11874 - I.66 840 IVd/12
12573 - I.68 810 IVd/12
13130 - I.70 999 IVd/12
13500 - I.72 529 IVd/12

Ihre vorstehend genannten Anmeldungen werden bis auf weiteres nicht bekanntgemacht werden. Auf Wunsch des Reichsamtes für Wirtschaftsausbau wird jedoch der Wortlaut der Anmeldungen in einem der nächsten Hefte der (geheimen) "Chemischen Berichte des Reiches" die vom RWA herausgegeben werden, bekanntgegeben werden, damit die einschlägige Industrie vor dem Inhalt der Anmeldungen Kenntnis erhält. Unsere Ausschliesslichkeitsrechte werden durch diese Bekanntgabe in den geheimen Berichten naturgemäss nicht berührt, vielmehr geniessen die so bekanntgemachten Schutzrechte den gleichen Schutz wie rechtskräftig erteilte Patente.

17.2.11

OP 769

I. G. Ludwigshafen

4296

Patentabteilung

An
Hauptlaboratorium.

Dr. Kropf.

Unsere Zeichen	Unsere Nachricht von	Unsere Nachricht von	Unser Name	Unsere Zeichen	Ludwigshafen a. Rh.
Befehl C.C.	11874 - 1.66 840	178/1.		1.66 840	17.4.194.
	12573 - 1.66 810	178/1.		1.66 810	
	13130 - 1.70 999	178/1.		1.70 999	
	13500 - 1.72 529	178/1.		1.72 529	

Ihre vorstehend genannter Anmeldungen werden bis auf weiteres nicht bekanntgemacht werden. Auf Wunsch des Reichsamtes für Wirtschaftsaustausch wird jedoch der Wortlaut der Anmeldungen in einem der nächsten Hefte der (geheimen "Chemischen Berichte des Reiches" die vom RWA herausgegeben werden, bekanntgegeben werden, damit die einschlägige Industrie von dem Inhalt der Anmeldungen Kenntnis erhält. Unsere Ausschliesslichkeitsrechte werden durch diese Bekanntgabe in den geheimen Berichten naturgemäss nicht berührt, vielmehr geniessen die so bekanntgemachten Schutzrechte den gleichen Schutz wie rechtskräftig erteilte Patente.

972

Dr. Kropf

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

Dr. Kropf

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

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

Ø Hauptlaboratorium

O.Z.11 874

An das
Reichspatentamt
Berlin.

Patentabt. Z/Do. 23 Februar 1942

I 66 040 IVb/12n -
"Verfahren zur Herstellung von Nickelcarbonyl"
Bescheid vom 13. Oktober 1941.

Wir gestatten uns, anbei eine neue Fassung des
/ Anspruchs zu überreichen, die dem Vorschlag der Prüfungsstelle
entspricht.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Reichspatentamt Berlin

Neuer Patentanspruch
(doppelt).

Durchschlag

24. Feb. 1942

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

57

4292

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

O.2.11 374
I 65 049 IVb/12 a

Februar 1942
E/Do.

Ha o n t e n t

Neuer Patentanspruch:

"Verfahren zur Herstellung von Nickelcarbonyl durch
Einwirkung von Kohlenoxyd auf Nickelverbindungen bei erhöhter
Temperatur und gegebenenfalls erhöhtem Druck, dadurch gekenn-
zeichnet, dass man in Flüssigkeiten gelöste und/oder suspendierte
komplexe Nickel-Ammoniak-, Nickel-~~ammon~~- oder Nickel-~~cyan~~-Ver-
bindungen verwendet."

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT
Ludwigshafen a. Rh.

doppelt.

228-123-228-4118
F. 0287

Durchschlag

11884. 46

4293

Reichspatentamt

Berlin CB 61, den
Öffentliche Geschäftsstelle
Telefon: 17 48 21

13. Oktober 1941

Anmeldungsnummer: J 66 040 IVb/12n

Erfinder: /.

I.G. Farbenindustrie A.G.

in Ludwigshafen A/Rh

Bestandteile des Patents sind die Ansprüche
und die Beschreibung.

Reichspatentamt
Telefon: 17 48 21
Öffentliche Geschäftsstelle
in Ludwigshafen A/Rh

Der Zeichner: O.Z. 11 374

Patentlaboratorium

Dr. G. Jellinek

Auf die Eingabe vom 23. Februar 1941.

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

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Den Darlegungen der letzten Eingabe kann insoweit bei-
gestimmt werden, als es nach den Anmeldungsunterlagen nicht
erforderlich ist, den Anspruch auf ein Arbeiten „wasseriger
Lösung“ zu beschränken. Im Hinblick auf die Beschreibung,
Seite 1, letzte Zeile, Seite 2, Zeilen 5 und 9/10, und Seite
3, Zeilen 10 und 13, sowie sämtliche drei Beispiele, und die
Eingabe vom 23. Juli 1940, Zeile 5, ist es jedoch nötig, den
Anspruch auf das Arbeiten „in Lösung oder in Gegenwart von
Flüssigkeiten“ zu beschränken. Vgl. dazu auch die Unterlagen
der (ursprünglich Zusatz) Anmeldung J 66 238 IVb/12n, Be-
schreibung, Seite 1, Zeilen 9/10 und 13/14, Seite 2, Zeilen
2 und 20, Seite 3, Zeilen 9 und 23, Seite 4, Zeile 11/12.

Die Anmelderin wird daher aufgefordert einen entsprechend
eingeschränkten Anspruch einzureichen, etwa der Fassung:
daß man in Flüssigkeiten gelöste und/oder suspendierte Kom-
plexe.....“

Prüfungsstelle für Klasse 12 n

Dr. Schreiner

22. Nov. 1941

22. II. a
Patentamt
Falls die Anmeldung eine wesentliche Änderung
erfordert, können wir die Verantwortung
für die Fälligkeit und gründliche Erledigung
übernehmen.

Dr. Jellinek

Kgl. Pat.-A.
10.1941.50030

204

4294

INDUSTRIE AKTIENGESellschaft LUDWIGSHAFEN A. RH.

Ø Hauptlaboratorium.

O.Z. 11 974

An das
Reichspatentamt,
Berlin.

He. ge. Spilink GmH.
H

27. Feb. 1941

Patentabt. Z/B1 27. Februar 1941

I. 66 040 IVb/12 n.

"Verfahren zur Herstellung von Nickelcarbonyl".
Bescheid vom 19. September 1940.

Die Durchführbarkeit des beanspruchten Verfahrens ist nicht an das Arbeiten in wässriger Lösung gebunden. Diese Ausführungsform kommt zwar praktisch in erster Linie in Betracht, beispielsweise für die Aufarbeitung technischer Nickelsulfatlösungen. Indessen lassen sich komplexe Nickel-Ammoniak-, Nickel-Amin- oder Nickel-Cyan-Verbindungen auch in Abwesenheit von Wasser oder in Gegenwart anderer Flüssigkeiten als Wasser mit Erfolg zu Nickelcarbonyl umsetzen. Auch ist es nicht erforderlich, dass beim Arbeiten mit Wasser oder anderen lösenden Flüssigkeiten die komplexe Nickelverbindung in der Flüssigkeit völlig gelöst ist. Es sei in diesem Zusammenhang auch auf den letzten Satz des 2. Absatzes der Anmeldebeschreibung verwiesen. Das Wort hinter "Lösungsmitteln" und vor "gearbeitet" in diesem Satz bitten wir zu streichen. Bei dieser Sachlage ist die Beibehaltung der ursprünglichen Fassung des Anspruchs gerechtfertigt.

Entsprechend

25. Feb. 1941

Durchschlag

430-1762-2034-4110
P/0287

Ø Hauptlaboratorium.

O.Z. 11 874

An das
Reichapatentamt,
B e r l i n .

He. G. Splink G.H.
K

27. Feb. 1941

Patentabt. Z/B1 27. Februar 1941

I. 66 040 IVb/12 n.

"Verfahren zur Herstellung von Nickelcarbonyl".
Beschl. vom 19. September 1940.

Die Durchführbarkeit des beanspruchten Verfahrens ist nicht an das Arbeiten in wässriger Lösung gebunden. Diese Ausführungsform kommt zwar praktisch in erster Linie in Betracht, beispielsweise für die Aufarbeitung technischer Nickelsulzösungen. Indessen lassen sich komplexe Nickel-Ammoniak-, Nickel-Amin- oder Nickel-Cyan-Verbindungen auch in Abwesenheit von Wasser oder in Gegenwart anderer Flüssigkeiten als Wasser mit Erfolg zu Nickelcarbonyl umsetzen. Auch ist es nicht erforderlich, dass beim Arbeiten mit Wasser oder anderen lösenden Flüssigkeiten die komplexe Nickelverbindung in der Flüssigkeit völlig gelöst ist. Es sei in diesem Zusammenhang auch auf den letzten Satz des 2. Absatzes der Anmeldungsbeschreibung verwiesen. Das Komma hinter "Lösungsmitteln" und vor "gearbeitet" in diesem Satz bitten wir zu streichen. Bei dieser Sachlage ist die Beibehaltung der ursprünglichen Fassung des Anspruchs gerechtfertigt.

Entsprechend

27. Feb. 1941

Durchschlag

450-170-20M-4110
P. 10/37

4295

I.G. ~~W~~BENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

- 2 -

11 874

Entsprechend der Forderung der Prüfungsstelle über-
reichen wir anbei einen Nachtrag, durch den der Stand der Technik
nach der entgegengehaltenen französischen Patentschrift 690 839
berücksichtigt wird.

Die Erfindernennung erfolgt in einer besonderen Ein-
gabe.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. ppa. Kleber ppa. Braun

Anlage

- 1 Nachtrag (doppelt)
- 1 Erfindererklärung.

450 61763-50M-4110
P/0267

Durchschlag

4296

I.G. ~~W~~BENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

0.2. 11 874

O.2. 11 874

I. 66 040 IVb/12 n.

27. Februar 1941

2/Bl

Nachtrag.

An den Schluss der Beschreibung vor den Beispielen ist folgendes anzufügen:

"Es ist bekannt, zur Herstellung von Nickelcarbonyl und Kobaltcarbonyl als Ausgangsstoffe solche Metalle zu verwenden, die aus ihren komplexen Ammoniakverbindungen gewonnen sind. Beispielsweise lässt man auf einen Nickel, Kobalt, Kupfer, Eisen und Blei enthaltenen Rohstoff eine Ammonsulfatlösung einwirken, die freies Ammoniak enthält. Hierbei gehen die drei erstgenannten Metalle in Form komplexer Ammoniaksalze in Lösung. Aus der Lösung werden sie durch Zugabe von metallischem Zink ausgefällt und getrocknet und dann zwecks Beseitigung von Oxydbemengungen mit Wasserstoff behandelt. Auf dieses Metallgemisch lässt man dann Kohlenoxyd zwecks Carbonylbildung einwirken. Im Gegensatz hierzu gelangt bei dem vorliegenden Verfahren das Kohlenoxyd nicht auf die carbonylbildenden Metalle selbst, sondern auf komplexe Nickelverbindungen zur Einwirkung, und man gewinnt unmittelbar aus diesen Verbindungen das Nickelcarbonyl. Eine das Reaktionsvermögen gegenüber Kohlenoxyd steigende Vorbehandlung eines metalli-

sehen

Durchschlag

4296-204-4110
P. 2/1

4297

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

- 2 -

11 574

sehen Niederschlagos fällt hier fort. Es lassen sich so in ein-
facher Weise technische Nickelalcalilösungen aufarbeiten."

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

doppelt.

Durchschlag

2214-2214-440
P. 2217

4298

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patentabteilung

F. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung!

15. Nov. 1940

Dr. Schk/fr. 13. Nov. 1940.

O.2. 11874 - I.66 040 IVb/12 n.

Verfügung des Reichspatentamts vom 19. Sept. 1940.

Die Darstellung von Nickelcarbonyl aus Komplexsalzen des Nickels (Ammoniak-, Amin- oder Cyanidkomplexe) setzt nicht voraus, dass die Nickelkomplexe in wässriger Lösung vorliegen. Die Reaktion geht in Abwesenheit jeglichen Lösungsmittels vor sich, ebenso in Anwesenheit von Wasser oder anderen Lösungsmitteln, deren Menge für die vollkommene Auflösung der Komplexe nicht notwendig ausreichen muss. Dementsprechend möchten wir die ursprüngliche Formulierung des Patentanspruches beibehalten.

Den Fortschritt gegenüber dem Stand der Technik grenzen wir dahingehend ab, dass die Verwendung der genannten Nickelkomplexe die direkte Umsetzung mit Kohlenoxyd zu Nickelcarbonyl gestattet, wobei die Komplexe aus beliebigen Nickelsalzen im Lösungsmittel gebildet werden können, das den betreffenden Komplexpartner (Ammoniak usw.) enthält. Sie können jedoch auch als solche ohne Lösungsmittel umgesetzt werden.

Die bisherigen Verfahren brachten entweder das metallische Nickel zur Reaktion, oder es mussten das Oxyd oder Sulfid aus den technisch anfallenden Salzen erst hergestellt werden.

Wir glauben, dass in den beigelegten Beispielen die Grundlagen dieser Anmeldung ausreichend vervollständigt sind und hoffen, dass der Auslegung nichts mehr im Wege steht.

Beispiel 1.

35 Gew.-Teile Nickelhexaminchlorid ($\text{Ni}(\text{NH}_2)_6\text{Cl}_2$) und 10 Gew.-Teile Wasser werden in Druckgefäß 25 Stunden lang bei 140° mit Kohlenoxyd von 200 Atm. Druck behandelt. Nach dem Entspannen kann das gebildete Nickelcarbonyl durch Destillation gewonnen werden. Das nichtumgesetzte Nickelsalz liegt unverändert als Hexaminkomplex vor, z.T. kristallisiert, z.T. in Lösung.

-/-

Durchschlag

F. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

An Patent-Abteilung!

Dr. Schk/fr.

13. 11. 40

77

4299

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Dr. ^{Beispiel 2.} ~~Beispiel 1.~~An Patent-Abteilung!

13.11.40

II

Betr.: O.Z. 11874 - Deutschland.Beispiel 2.

50 Gew.-Teile Nickelhexaminchlorid werden im Druckautoklaven 26 Stunden lang bei 140° mit Kohlenoxyd umgesetzt, das unter einem Druck von 200 Atm. steht. Das entstandene Nickelcarbonyl wird abdestilliert oder kann nach Zugabe von Wasser ohne weiteres abgetrennt werden.

Beispiel 3.

13 Gew.-Teile wasserfreies Nickelchlorid wird mit 90 Gew.-Teilen etwa 5%igem alkoholischem Ammoniak (wasserfrei) im Druckautoklaven bei 120° 24 Stunden lang mit Kohlenoxyd beim Druck von 100 Atm. behandelt. Nach dem Entspannen wird das gebildete Nickelcarbonyl im Stickstoffstrom abdestilliert.

*ms. Schlenker
" (Rieppa)*

Durchschlag

1872-246-430

Reichspatentamt

Verf. 2. Aufl. bei

19. September 1940.

4300

Reichspatentamt

Wettin 2. Hof, den
Bücherei Druck 97-101
Grunderzeit 17412

19. September 1940.

J 66 040-IVb/12-n

4300

J. F. Farbonindustrie
Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. / Rh.

Handlaboratorium
Dr. H. H. H. H.

Pat. abtlg. Et/M

Auf die Eingabe vom 23. Juli 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.

Den Ausführungen der Anmelderin in der genannten Eingabe kann in wesentlichen beigegeben werden.

Als jedoch aus der genannten Eingabe und aus den Beispielen der ursprünglichen Unterlagen hervorgeht, werden als Ausgangsstoffe zur Herstellung von Nickelcarbonyl nicht feste komplexe Nickel-Ammoniak-, Nickel-amin- oder Nickel-Cyan-Verbindungen als solche verwendet, sondern wässrige Lösungen dieser komplexen Nickel-salze.

Der weiteren Prüfung wird daher ein Patentsanspruch folgender Fassung zu Grunde gelegt:

Verfahren zur Herstellung von Nickelcarbonyl durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Nickelverbindungen bei erhöhter Temperatur und gegebenenfalls erhöhtem Druck, dadurch gekennzeichnet, daß man wässrige Lösungen komplexer Nickel-Ammoniak-, Nickel-amin- oder Nickel-Cyan-Verbindungen als Ausgangsstoffe verwendet.

Die Anmelderin wird aufgefordert, im Falle des Einverständnisses mit obiger Fassung des Anspruchs neue Unterlagen einzureichen, in denen der Anmeldung gegenüber dem entgegengehaltenen Stande der Technik begründet, dargestellt und eingehend als Erfindung beschreibend ist.

Bischofszeit ist die Erfindernennung noch zu den

Akten

9. 11. 1940
20. 11. 1940

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

Hauptlaboratorium
23. Juli 1940

9.8.11 874

An das
Reichspatentamt
Berlin

Patentabt. IV/1 23. Juli 1940

I.66 040 IVb/12n
Verf. u. Herst. v. Nickelcarbonyl
Auf den Bescheid vom 23.4.1940

Das vorliegende Verfahren unterscheidet sich von dem des entgegengesetzten französischen Patentes 650 859 dadurch, daß bei dem bekannten Verfahren metallisches Nickel bzw. Kobalt mit Kohlenoxyd umgesetzt wird (vgl. Seite 2, Zeilen 61-64), während bei unserem Verfahren wässrige Lösungen komplexer Nickelsalze direkt zu Nickelcarbonyl verarbeitet werden. Zwar ist in dem französischen Patent ebenfalls von komplexen Nickelsalzen die Rede, aber nur insofern, als man aus ihnen durch Fällung mit Zink usw. ein zur Carbonylherstellung besonders geeignetes Metall herstellt. Diese Patentschrift hat also mehr ein Reinigungsverfahren für Nickel- und Kobaltmetall zum Gegenstand. Demgegenüber bringt unsere vorliegende Anmeldung die völlig neue Erkenntnis, daß man wässrige Lösungen gewisser komplexer Nickelsalze direkt mit Kohlenoxyd zu Nickelcarbonyl umsetzen kann. Es handelt sich also nicht um einen, für jeden Fachmann selbstverständlichen Ersatz einer komplexen Nickelverbindung durch eine andere, sondern um ein ganz anderes Verfahren und eine neue technische Lehre. Daher ist für vorliegende Anmeldung Patentschutz gerechtfertigt.

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

Durchschlag

24. Juli 1940

4300 A

- 2 -

Die Bekanntmachung der Anmeldung kann alsdann voraussichtlich in Aussicht gestellt werden.

gez. Dr. Karst

[illegible]

4302

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

4302

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

Patent-Abteilung

Dr. Schk/fr. 4. Juni 1940.

O.Z. 11874 - I.66 040 IVb/12 n - Deutschland.
Verfügung des Reichspatentamts vom 23. April 1940.

Das angeführte Verfahren P.P. 650 839 bezieht sich auf die Darstellung von Nickelcarbonyl und Kobaltcarbonyl aus den Metallen, die aus den Ammoniak-Komplexen durch Reduktion mit Wasserstoff oder Zink in geeignetem Verteilungszustande erhalten wurden (P.P. 650 839, Seite 1, Zeile 43-55). Dies geht auch aus den Beispielen 1 (Seite 2, Zeile 19-24) und 2 (Seite 2, Zeile 49-51) hervor, ebenso aus der Zusammenfassung (Seite 2, Zeile 61-66).

Im Gegensatz hierzu arbeitet das angemeldete Verfahren I.66 040 IVb/12 n in einem Arbeitsgang bzw. kontinuierlich, indem aus den Nickelkomplexen durch direkte Umsetzung mit Kohlenoxyd das Carbonyl gewonnen wird, ohne vorherige Darstellung des metallischen Nickels (Seite 1, Zeile 12 bis Seite 2, Zeile 1). Dies geht auch aus den drei angeführten Beispielen hervor und ist im Patentanspruch (Seite 5) wiederholt.

In Anbetracht dieser prinzipiellen Unterschiede wird die Anmeldung I.66 040 IVb/12 n aufrecht erhalten.

Die Bedenken des Prüfers dürften hiermit überwunden sein und der Auslegung der Anmeldung nichts mehr im Wege stehen.

Dr. Schk/fr.
Rapp

Durchschlag

275-204-17

4303

23. April 1940.

Reichspatentamt

J. 66.040 IVb/12 n.

Antragsteller:

Erfinder:

Gebrüder W. & H. B. & Co. Chemische Fabrik
in Solingen a. Rh.

Gebrüder W. & H. B. & Co. Chemische Fabrik
in Solingen a. Rh.

Patentamt: 207/1 bei der Chemischen Versuchsanstalt
in Charlottenburg, Berlin.

Berlin S. 1061, den
23. April 1940.
Sachverh. Nr. 103
Druckverh. 17 48 21

23. April 1940.

In
I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft

in Ludwigshafen a. Rh.

Herrn Direktor Dr. Ropp
in Ludwigshafen a. Rh.

Die Zeichen: O.Z. 11 874

An Notar:
Herrn Dr. Ropp
z. Kenntnis u. Führung
Unterschr. d. Ref.:

8.5.40

In Sachen der Patentanmeldung, betreffend:
"Verfahren zur Herstellung von Nickelcarbonyl",
eingegangen am 22. November 1939, wird nachstehend
das Ergebnis der in Klasse 12 n durchgeführten Prüfung
mit der Aufforderung mitgeteilt, binnen d r s i Mona-
ten sich zu äußern.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Die Herstellung von Nickelcarbonyl durch Ein-
wirkung von Kohlenoxyd bei Temperaturen von etwa 150°
und erhöhtem Druck von etwa 200 Atmosphären auf kom-
plexe Nickelammoniakverbindungen ist bereits aus dem
französischen Patentschrift 650 839 bekannt.

Daß man im Bedarfsfalle anstelle der dort verwen-
deten komplexen Nickel-Ammoniakverbindungen enthalten-
den Salzmische auch die reinen oder technisch-reinen
Komplexen Nickel-Ammoniak-, bzw. Nickel-Amin- oder
Nickel-cyan-Verbindungen verwenden kann, ist für jeden
Fachmann selbstverständlich.

Demgegenüber ist vorerst nicht ersichtlich, in
wiefern der Anmeldungsgegenstand noch patentbegrundende
Merkmale aufzuweisen hat. Die Bekanntmachung der An-
meldung kann daher zur Zeit nicht in Aussicht gestellt
werden.

Prüfungstermin für Klasse 12 n.

Dr. Kerst.

in Vertretung des Sachverständigen

Patentamt: 207/1 bei der Chemischen Versuchsanstalt
in Charlottenburg, Berlin.

Patentamt: 207/1 bei der Chemischen Versuchsanstalt
in Charlottenburg, Berlin.

Patentamt: 207/1 bei der Chemischen Versuchsanstalt
in Charlottenburg, Berlin.

Patentamt: 207/1 bei der Chemischen Versuchsanstalt
in Charlottenburg, Berlin.

Patentamt: 207/1 bei der Chemischen Versuchsanstalt
in Charlottenburg, Berlin.

[illegible]

Ludwigshafen/Rh., den 21. November 1935

2/5.

Es ist bekannt, Nickelcarbonyl aus Nickelmetall oder Nickelverbindungen, insbesondere -sulfiden durch Einwirkung von Kohlenoxyd herzustellen. Nickelsalze, wie Nickelsulfat oder Nickelchlorid, kann man zunächst in wässriger Lösung durch Behandlung mit Alkalien oder Erdalkalien und Schwefelwasserstoff oder mit Alkali- oder Erdalkalisulfiden bzw. Sulfhydraten in Nickelsulfid überführen und die Reaktionsflüssigkeit dann der Behandlung mit Kohlenoxyd unter gewöhnlichem oder erhöhten Druck unterwerfen, oder man lässt auf das Nickelsalz nach Zumischung von Kalk Kohlenoxyd bei hohen Temperaturen und Drucken einwirken.

Es wurde nun gefunden, dass man Nickelsalze in sehr einfacher Weise in Nickelcarbonyl überführen kann, wenn man die komplexen Nickelverbindungen, die aus Nickelsalzen durch Zugabe von Ammoniak oder Aninen, wie z.B. Äthyl- oder Propylen-dianin, Anilin oder Pyridin, entstehen, in wässriger Lösung

der Behandlung mit Kohlenoxyd unterwirft. Bei Verwendung von Ammoniak als komplexbildendem Mittel ist die Ausbeute an Nickelcarbonyl praktisch quantitativ. Ähnlich verhalten sich komplexe Nickel-Cyan-Verbindungen, wie sie aus Nickelsalzlösungen beispielsweise mit überschüssigem Cyankali erhalten werden. Das Nickelcarbonyl scheidet sich bei dieser Arbeitsweise aus der wässrigen Lösung aus; es kann von der Lösung abgetrennt oder aus ihr abdestilliert werden. Statt in wässrigem Medium kann auch in Gegenwart von Flüssigkeiten oder Lösungsmitteln, wie Alkoholen, Ketonen, Estern, Kohlenwasserstoffen oder dergl., gearbeitet werden.

Die komplexen Nickelverbindungen können auch noch weitere Stoffe gebunden enthalten, wie z.B. Phenol, Benzol oder Thiophen. Für die Herstellung der komplexen Verbindungen kommen beispielsweise die Nickelsalze der Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Blausäure, Kohlensäure, des Schwefelwasserstoffs, sowie der Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure oder Buttersäure in Betracht.

Das Verfahren wird zweckmässig bei Temperaturen zwischen 80 und 120° durchgeführt. Es können aber auch niedrigere Temperaturen - bei 50° tritt bereits Reaktion ein - oder 120° wesentlich überschreitende Temperaturen zur Anwendung kommen.

Zweckmässig wird unter erhöhtem Druck gearbeitet; die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei einem Kohlenoxyddruck von

20 bis 30 Atm. bereits ziemlich gross. Doch können auch niedrigere oder höhere Drucke benutzt werden.

Ferner können der Reaktionsmischung schwach alkalisch reagierende Stoffe zugesetzt werden, die die komplexe Nickelverbindung nicht zerstören, wie z.B. die Carbonate der Alkali- und Erdalkalimetalle. Diese Zusätze führen in manchen Fällen zu einer Steigerung der Ausbeute.

Das Verfahren ist auch in kontinuierlicher Arbeitsweise durchführbar, indem man das Kohlenoxyd z.B. im Gegenstrom durch die Flüssigkeit leitet und das gebildete Carbonyl durch Kühlung aus dem Gas abscheidet.

Durch Zugabe von Netzmitteln lässt sich die Aufnahme des Kohlenoxyds beschleunigen.

Die komplexbildenden Mittel Ammoniak und Amine können aus der Lösung nach Zugabe einer starken Base, z.B. Kalk, durch Destillation wiedergewonnen werden.

Beispiel

Einer Lösung von 20,5 Teilen (Gewichtsteilen) Nickelchlorid ($\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{aq}$) in 40 Teilen Wasser werden 35 Teile eines etwa 18,6%igen Ammoniakwassers zugesetzt. Auf die Flüssigkeit lässt man dann im Druckautoklaven bei 90° unter einem Druck von 50 Atm. stehendes Kohlenoxyd einwirken, bis keine Druckabnahme mehr erfolgt, was nach etwa 24 Stunden der Fall ist. Durch Erhöhung der Temperatur auf etwa 120° lässt sich die Aufnahme des Kohlenoxyds wesentlich beschleunigen.

Nach dem Erkalten wird das Kohlenoxyd entspannt. Das gebildete Nickelcarbonyl wird durch Abtrennen von der Flüssigkeit oder durch Destillieren für sich gewonnen. Die Ausbeute an Nickelcarbonyl ist praktisch quantitativ. Statt der angegebenen Ammoniakmengen können beliebig grössere gewählt werden.

Beispiel 2.

24,5 Teile Nickelsulfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{ aq}$) werden in 60 Teilen Wasser gelöst und der Lösung 35 Teile eines etwa 18,6-%igen Ammoniakwassers zugegeben. Nach Zusatz von 9 Teilen Natriumcarbonat lässt man bei 90° unter einem Druck von 110 Atm. stehen, bis keine Druckabnahme mehr erfolgt, was nach 24 Stunden der Fall ist. Die Ausbeute an Nickelcarbonyl ist praktisch quantitativ. Ähnliche Ergebnisse erzielt man bei Verwendung von Nickelnitrat an Stelle von Nickelsulfat.

Beispiel 3.

14,9 Teile Nickelformiat werden in 25 Teilen eines etwa 18,6-%igen Ammoniakwassers gelöst. Die Lösung wird mit Kohlenoxyd bei 80° unter einem Druck von 100 Atm. 20 Stunden lang behandelt. Die Ausbeute an Nickelcarbonyl beträgt etwa 50 % der Theorie.

Ähnliche Ergebnisse erhält man unter den gleichen Bedingungen mit Nickelacetat und Nickelpropionat.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von Nickelcarbonyl durch
Einwirkung von Kohlenoxyd auf Nickelverbindungen bei erhöhter
Temperatur und gegebenenfalls erhöhtem Druck, dadurch gekenn-
zeichnet, dass man komplexe Nickel-Ammoniak-, Nickel-Amin-
oder Nickel-Cyan-Verbindungen verwendet.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT X

Patent-Abteilung!

z/Ms. 3./6.11.39. Dr. Schk/b 17. November 1939.

Neuanmeldung No. 591.
Verfahren zur Herstellung von Nickelcarbonyl.

Wir reichen Ihnen anliegend den Entwurf der obigen Anmeldung zurück und bitten Sie, folgende Zusätze vorzunehmen:

Zusatz zu Seite 1, unten:

"Man kann auch in Anwesenheit von Lösungsmitteln arbeiten, wie Alkoholen, Ketonen, Estern, Kohlenwasserstoffen etc."

Zusatz zu Seite 2, 4. Absatz:

"Diese Zusätze bringen in den meisten Fällen eine Steigerung der Ausbeute, die wohl dadurch bedingt ist, dass sich z.B. Na-Chlorid oder Na-Sulfat indifferent verhält, als die entsprechenden Ammonsalze."

Das Verfahren ist auch in kontinuierlicher Arbeitsweise durchführbar: Das Kohlenoxyd wird durch das Reaktionsgemisch ^{z.B. im Gegenstrom} geleitet und das gebildete Nickelcarbonyl durch geeignete Kühlung abgeschieden.

Durch Zugesen von Reizmitteln kann die CO-Aufnahme beschleunigt werden."

gez: Schlenk
" R(eppe)

Durchschlag

Patent-Abteilung!

Patent-Abteilung

15. NOV. 1939

2/Ks.

6.11.39.

Dir.Re/b

14. November 1939.

Erfindungsanmeldung No. 591.

"Verfahren zur Herstellung von Nickelcarbonyl".

In Ihren Ausführungen vom 6.11. bemerken wir folgendes:

1.) Das Verfahren ist auch in Falle des Co-Karbonyls ausführbar. Doch sind die Versuche noch nicht so weit gediehen, dass hieb- und stichfeste Beispiele lieferbar sind.

Wir beabsichtigen, eine Zusatzanmeldung für Co-Karbonyl einzureichen. Auch wird geprüft, ob Molybdän- bzw. Wolfram-Komplexe eine ähnliche Reaktion ermöglichen.

2.) Praktisch wird ein wässriges Medium in Frage kommen. Doch kann zweifellos auch bei Anwesenheit von Lösungsmitteln, wie Alkoholen, Estern, Kohlenwasserstoffen etc. gearbeitet werden. Versuche mit reinen Alkoholen, also bei Ausschluss von Wasser, gaben schlechte Resultate. Die Umsetzung fester Komplexe hat keine technische Bedeutung und ist auch praktisch nicht ausführbar, da derartige Komplexe im allgemeinen nur aus Lösungen erhältlich sind und in fester Form bei wenig erhöhter Temperatur bereits zerfallen.

3.) In unserem Entwurf vom 30.10. wurde bereits darauf hingewiesen, dass das Verfahren sowohl im diskontinuierlichen wie auch im kontinuierlichen Arbeitsgang ausgeführt werden kann. Selbstverständlich kann auch nach der von Ihnen geschilderten kontinuierlichen Arbeitsweise verfahren werden.

4.) Der Zusatz von "alkalisch reagierenden Stoffen", z.B. Soda, bedingt in den meisten Fällen eine erhebliche Steigerung der Ausbeute, die wohl dadurch begründet ist, dass Ni-Chlorid oder Sulfat sich indifferent verhalten als die entsprechenden Ammonsalze verhalten.

Durchschlag

4311

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium
Dir. Es/b

14.11.39 II.

Patent-Abteilung

Betreff: Neuanmeldungsentsurf No. 591.

2.) Es ist ferner noch darauf hinzuweisen, dass bei Zusatz
von Setzmitteln die CO-Aufnahme beschleunigt werden kann.

Dr. H. H. H. H.
Dr.

Durchschlag

I. G. Ludwigshafen
Patentabteilung

4312

I. G. Ludwigshafen
Patentabteilung

4312

An

Hauptlaboratorium

Herrn ...

Klein

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Zeichen Z./Kz.	Tage 6. November 1939
--------------	--------------------	--------------------------	--------------------------

Betreff

Neuanmeldungsentwurf Nr. 591

"Verfahren zur Herstellung von Nickelcarbonyl."

Bei Bearbeitung dieses Anmeldungsentwurfs trat die Frage auf, ob der Anspruch nicht auf die Herstellung anderer Metallcarbonyle als Nickelcarbonyl erweitert werden kann. Sollte das Verfahren auch für andere Metallcarbonyle anwendbar erscheinen, so empfiehlt es sich, dies durch Ausführungsbeispiele zu erhärten und die Anmeldung entsprechend zu ergänzen.

Ferner sollte unseres Erachtens klargestellt werden, ob die Durchführbarkeit des Verfahrens an das Arbeiten in wässrigem Medium geknüpft ist. Ist dies nicht der Fall, so sollte die Anmeldung auch in diesem Punkt ergänzt werden. Möglicherweise lassen sich die in Rede stehenden komplexen Verbindungen auch in nicht wässrigem Medium oder in festem Zustand umsetzen.

Schliesslich ist uns aufgefallen, dass das Verfahren bisher nur an Hand des stationären Arbeitens erläutert ist; denkbar ist auch, das Kohlenoxyd durch das Reaktionsgefäss hindurchzuleiten und das gebildete Carbonyl von dem Kohlenoxydstrom mitnehmen zu lassen, worauf es in einem Abscheidegefäss gewonnen wird.

Wir bitten Sie noch, in der Anmeldung eine Begründung für den Zusatz "schwach alkalisch reagierender Stoffe" anzugeben.

Anlage

Handwritten signature
- 6. Nov. 1939
P. 957

3853-8058-AM-1109

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Entwurf.

Hauptlaboratorium
Ludwigshafen a/Rh., den 30. Okt. 1939.
Dir. Re/b

4313

Entwurf.

Handgezeichnet
Ludwigshafen a/Rh., den 30. Okt. 1939.
Dir. Rs/b

Bezeichnung.Betreff: Verfahren zur Herstellung von Nickelcarbonyl.

Es ist bekannt, Nickelcarbonyl aus Nickelmetall, Nickeloxiden oder Nickelsulfiden durch Einwirkung von Kohlenoxyd herzustellen. Auch aus wässrigen Lösungen von Nickelsalzen, wie Nickelsulfat, Nickelchlorid hat man bereits Nickelcarbonyl gewinnen können. Man hat in letzteren Falle entweder die angewandten Nickelverbindungen durch Behandlung mit Lauge oder Kalk und Schwefelwasserstoff oder Alkali- bzw. Erdalkalisulfiden bzw. Sulfhydraten zunächst in Nickelsulfid übergeführt, das dann der CO-Behandlung bei gewöhnlichen oder erhöhten Drucken und Temperaturen unterworfen wurde, oder man hat auf die Nickelsalze nach der Behandlung mit Kalk CO bei hohen Temperaturen und Drucken einwirken lassen.

Es wurde nun gefunden, dass man Nickelsalze in einfachster Weise in Nickelcarbonyl überführen kann, wenn man die Nickelsalze durch Zugabe von Ammoniak oder Aminen, wie z.B. Äthyl- oder Propylenamin, Anilin bzw. Pyridin, in die entsprechenden wasserlöslichen Komplexsalze überführt und sodann der CO-Behandlung unterwirft. Besonders vorteilhaft ist die neue Arbeitsweise bei Verwendung von Ammoniak als komplexbildendes Mittel, da hier die Ausbeuten an Nickelcarbonyl praktisch quantitativ sind.

Durchschlag

-/-

wirft. Besonders vorteilhaft ist die neue Arbeitsweise bei Verwendung von Ammoniak als komplexbildendes Mittel, da hier die Ausbeuten an Nickelkarbonyl praktisch quantitativ sind.

Durchschlag

-/-

4314

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Ähnlich verhält sich der Nickel-Cyan-Komplex, der aus Nickelsalz-Lösungen z.B. mit überschüssigem Cyankali erhalten wird.

Die Nickelkomplexe können auch noch weitere Stoffe im Komplex gebunden enthalten, wie z.B. Phenol, Benzol, Thiophen u.s.w. Als Nickelsalze sind beispielsweise geeignet, die Nickelsalze der Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Blausäure, Kohlensäure, des Schwefelwasserstoffs, sowie der Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure.

Das Verfahren wird zweckmässig bei Temperaturen zwischen 80° und 120° durchgeführt. Es können aber auch niedere Temperaturen -- bei 50° tritt bereits Reaktion ein -- oder 120° wesentlich überschreitende Temperaturen zur Anwendung kommen.

Zweckmässig wird bei erhöhtem Druck gearbeitet, die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei 20-30 Atm. CO-Druck bereits genügend hoch. Doch können auch beliebig niedere oder höhere Drucke zur Anwendung kommen.

Ferner können der Reaktionsmischung schwach alkalisch reagierende Stoffe hinzugesetzt werden, die den Nickelkomplex nicht zerstören, wie z.B. die Karbonate der Alkalien und Erdalkalien.

Das Nickelkarbonyl scheidet sich bei dieser Arbeitsweise direkt aus der wässrigen Lösung aus, und kann entweder abgetrennt oder abdestilliert werden.

Durchschlag

-/-

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

4315

Das für die Komplexbildung verwandte Ammoniak bzw. die Amine

Das für die Komplexbildung verwandte Ammoniak bzw. die Amine können aus der wässrigen Lösung nach Zugabe einer starken Base, z.B. von Kalk, durch einfache Abdestillation wieder regeneriert werden.

Beispiel 1.

Zu einer Lösung von 20,5 Gew. Teilen Nickelchlorid ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) in 40 Gew. Teilen Wasser werden 35 Gew. Teile Ammoniakwasser, 18,65 Vol.-%ig, hinzugegeben.

Die erhaltene Lösung wird im Druckautoklaven bei 90° mit Kohlenoxyd bei 50 Atm. behandelt, bis keine Druckabnahme mehr erfolgt, was nach ca. 24 Stunden der Fall ist. Durch Erhöhung der Temperatur auf ca. 120° lässt sich die CO-Aufnahme wesentlich beschleunigen.

Nach dem Erkalten wird das Kohlenoxyd entspannt und das Nickelkarbonyl aus der Lösung abgetrennt oder abdestilliert. Die Ausbeute an Nickelkarbonyl ist praktisch quantitativ. Die angegebenen Ammoniakmengen können im vorliegenden Beispiel beliebig erhöht werden.

Beispiel 2.

24,5 Gew. Teile Nickelsulfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) werden in 60 Gew. Teilen Wasser gelöst und 35 Gew. Teile Ammoniakwasser, 18,65 Vol.-%ig, hinzugegeben. Nach Zusatz von 9 Gew. Teilen Natriumkarbonat wird

Durchschlag

-/-

2070-2026-379

Kohlenoxyd bei 90° und 110 Atm. einwirken gelassen, bis keine

Kohlenoxyd bei 90° und 110 Atm. einwirken gelassen, bis keine Druckabnahme mehr erfolgt, was nach 24 Stunden der Fall ist.

Die Ausbeute an Nickelkarbonyl ist praktisch quantitativ.

Ähnliche Ergebnisse erzielt man bei Verwendung von Nickelnitrat anstelle von Sulfat.

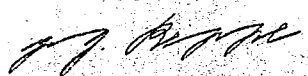
Beispiel 3.

14,9 Gew. Teile Nickelformiat werden in 25 Gew. Teilen Ammoniakwasser (18,65 Vol.-%ig) gelöst und bei 80° mit Kohlenoxyd bei ca. 100 Atm. 20 Stunden behandelt. Die Ausbeute an Nickelkarbonyl beträgt ca. 50 % d.Th.

Ähnliche Ergebnisse erhält man unter den gleichen Bedingungen mit Nickelacetat und Nickelpropionat.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von Nickelkarbonyl, dadurch gekennzeichnet, dass man auf Nickelkomplexe, die aus Nickelsalzen, Ammoniak oder Aminen erhältlich sind, oder auf Nickelcyan-Komplexe Kohlenoxyd bei erhöhter Temperatur und gewöhnlichem oder erhöhtem Druck einwirken lässt.



Durchschlag

278-2124-170

4317

I. G. Ludwigshafen

Patentabteilung

An

Herrn
Direktor Dr. Reppe.

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Zeichen	Tag
		H/F.	20.10.1939.

Betreff Bildung von Nickelcarbonyl aus Verbindungen.

Bezugnehmend auf Ihre kürzliche Mitteilung sende ich Ihnen anbei eine Übersicht über die bisherigen Kenntnisse der Bildung von Nickelcarbonyl aus Verbindungen.

Die ersten drei Auszüge handeln von Nickelsulfid, der letzte (unser D.R.P. 535 437) von Nickelchlorid, das mit Kalk oder Ätzkali alkalisch gemacht wird. Offenbar handelt es sich dabei aber um ein trockenes Gemisch, wie aus der hohen Temperatur hervorgeht. Die Bildung von flüssigem Nickelcarbonyl aus ammoniakalischer Nickelsalzlösung unterhalb 50° ist danach noch neu.

*Herrmann*Anlage.

1871-4713-3M-349

4318

Literaturauszug

"Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft" Band 1, 1929,
H. Manchot und R. Gall: "Über eine Bildungsweise des Nickel-
carbonyls. (Über einwertige Eisen, Kobalt und Nickel, V.Mitt-
lung.)" Seite 681, Absatz:

"Nickelsulfat wird mit je 1 Mol KSH und KOH vermischt
und mit Kohlenoxyd geschüttelt. Die weitere Verarbei-
tung entspricht der obigen Beschreibung. Man erhält
das rohe Nickelcarbonyl bereits rein und praktisch
frei von Schwefelverbindungen."

DRP. 577 144, Beispiel 1:

"Eine schwefelsaure Nickellauge, die aus kupferhaltigen
Rohsteinen gewonnen ist, wird mit Ätzkalk bis zur
alkalischen Reaktion versetzt. In die Suspension, die
sämtliche anderen Metalle enthalten darf, wird Schwefel-
wasserstoff ... eingeleitet. Ebenso ist es möglich,
die Nickellauge unmittelbar mit dem aus der Sodafabri-
kation anfallenden Calciumsulfid zu versetzen. Die
alkalische Suspension wird bei Zimmertemperatur mit
Kohlenoxyd zur Reaktion gebracht, wobei für intensive
innige Berührung mit dem Gas Sorge zu tragen ist.
Das nickelcarbonylhaltige Gas wird kontinuierlich in
die Zersetzungsapparatur geleitet und dort bei 180 bis
200° Nickel abgeschieden."

DRP. 577 144, Beispiel 2:

"Technisches Kobaltsulfat wird mit äquivalenten Mengen
Bariumhydroxyd umgesetzt und die Suspension mit Schwefel-
wasserstoff gesättigt. Der Überschuss des Schwefelwasser-
stoffs wird teilweise abgesaugt und der Rest durch einen
geringen Überschuss von Lauge gebunden. Sobald man mit
reinem Kohlenoxyd schüttelt, wird das als Verunreini-
gung vorliegende Nickel in Form von Nickelcarbonyl
gasförmig entfernt. Der Rückstand enthält dann nickel-
freies Kobalt."

DRP. 535 437, Beispiel

"Nickelchlorid in Gemisch mit Kalk wird bei 300°
mit Kohlenoxyd von 200 at Druck behandelt. In 3
Stunden werden gegen 30% des Nickels in Carbonyl
übergeführt

.....

Bei Zusatz von Ätzkali wurde dieselbe Ausbeute
schon bei einem Druck von 200 at erreicht.
Eisenchlorür reagiert unter diesen Bedingungen auch
schon sehr lebhaft.
Arbeitet man ohne Zusatz von Kalk oder Ätzkali,
so werden Carbonyle nur in Spuren erhalten."

TITLE PAGE

11893

Nov. 1939 - Nov. 1943

Herstellung von organischen
Schwefelsaeureabkoemmlingen.
Preparation of organic sulfuric
acid derivatives.

Frame Nos. 4320 - 4392

I. G. Ludwigshafen

4320

An

Hauptlaboratorium.

Dr. Krzikalla

Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unsere Nachricht vom

Unser Hinweis

Unsere Zeichen

Patentabt. LU/Ha.

Ludwigshafen a. Rh.
23. November 1943.

Betreff O.Z. 11 893 - I 66 084 Ivd/12 o

"Herstellung von organischen Schwefelsäureabkömmlingen".

Wir nehmen Bezug auf die Absprache zwischen Herrn Dr. Krzikalla und Herrn Dr. Luber, wonach die in Ihrem Aktenvermerk vom 27.8.1940 angegebenen sechs Herren als Erfinder beim Reichspatentamt genannt werden, aber auf ihre Nennung auf der Patentschrift usw. verzichten. Wir fügen eine entsprechende Erklärung bei und bitten Sie, diese von den genannten Herren unterschreiben und uns zusammen mit dem ausgefüllten Erfinderfragebogen (Vordruck anbei) umgehend zugehen zu lassen.

2 Anlagen.

K23/m.

Luber

24. Nov. 1943
Pate

704-7541-3014-423 00000008
P 0207

4321

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

4321

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

Frist: 8. Mai

O.S. 11 893

Hauptlabor

An das
Reichspatentamt
Berlin.

H. Krsikalla

Rm

7. Mai 1943

Patentabtl./T 7. Mai 1943

I 66 084 IVa/12 e - "Herstellung von organischen Schwefelsäureab-
schneis von 7. Juli 1942" "Kümmelungen"

Wir sind mit dem vorgeschlagenen Patentspruch im wesent-
lichen einverstanden. Lediglich hinter der Angabe des mittleren
Molekulargewichte von etwa 200⁰ wäre entsprechend der Offenbarung
in den ursprünglichen Unterlagen noch einzufügen "und darüber".

In der Anlage überreichen wir neue Unterlagen in doppelter
Ausfertigung. Dessen haben wir den vorgeschlagenen und in der
in vorstehenden abets angegebenen Weise ergänzten Patentspruch
zugrunde gelegt. Ferner haben wir den behandelten Stand der Tech-
nik berücksichtigt, den Anmeldegegenstand als Erfindung erläu-
tert und Angaben über die bereits vorgelegten Vergleichsversuche
aufgenommen. Weiterhin überreichen wir anbei einen Versuchsbe-
richt, der das Ergebnis von Vergleichsversuchen gegenüber dem Ver-
fahren der amerikanischen Patentschrift S 069 547 enthält. Auch
diese Vergleichsversuche haben wir in einem kurzen Auszug in der
neuen Beschreibung geschildert.

Die Muster zu der Anmeldung sowie die Erfindernennung
werden wir gesondert abschicken.

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

Beschreibung (dopp.)
Vergleichsbericht
Erfindernennung
Muster } gesondert

Durchschlag

7. Mai 1943

4322

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

C.I. 11 803
I. 48 024 IV/4/12.24. Dezember 1939
7. Mai 1945 Im/zHerstellung von organischen Schwefelsäureabkömmlingen.

Es wurde gefunden, dass man organische Schwefelsäureabkömmlinge mit technisch wichtigen Eigenschaften erhält, wenn man ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit einem mittleren Molekulargewicht von etwa 200 und darüber, die aus der katalytischen Hydrierung der Oxyde des Kohlenstoffs bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck stammen, mit sulfonierenden Mitteln behandelt.

Der Siedebereich der als Ausgangsstoffe dienenden Kohlenwasserstoffe liegt im wesentlichen oberhalb 250°, insbesondere oberhalb 300°. Man kann für die Sulfonierung konzentrierte, 50 fache oder 100 fache Schwefelsäure, oder besser stärkere, zur Bildung von Sulfonsäuren führende Säuren, z.B. rauchende Schwefelsäure, Asteneschwefelsäure, Schwefelsäureanhydrid oder Chlorsulfonsäure verwenden, je nach den dabei angewandten Arbeitsbedingungen, z.B. Temperatur, Art des Sulfonierungsmittels, Rührungsart, Anwendung von wasserentziehenden Mitteln oder Lösungsmitteln, werden Schwefelsäureester oder echte Sulfonsäuren oder Gemische beider gebildet. Unter Umständen ist es vorteilhaft, das Umsetzungsgemisch nach der Neutralisieren eine Sättigung unter Zusatz von Alkali unter Rückfluss zu kochen, um etwa entstandene wasserunlösliche Dialkylsulfate zu zerlegen. Dabei wird aus einem Molekül Dialkylsulfat ein weiteres Mol des erwünschten wasserlöslichen Schwefelsäureabkömmlings erhalten. Das beschriebene Verfahren gestattet vor allem, stets Erzeugnisse mit gleich guten Eigenschaften zu erhalten.

Die verwendeten ungesättigten Kohlenwasserstoffe brauchen nicht von paraffinischen Bestandteilen frei zu sein. Diese können nach der Umsetzung und dem Neutralisieren in üblicher Weise, z.B. mit wässrigem Alkohol und Petroläther, abgetrennt

Durchschlag

4323

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

werden. Die erhaltenen wasserlöslichen Stoffe können zur Herstellung von Emulsionen aller Art, beispielsweise für die Herstellung von Hilfsmitteln für die Faserbehandlung, vor allem aber als Wasch- und Netzmittel, beim Färben von beliebigen Spinnstoffen zur Erzielung gleichmässiger Färbungen sowie anstelle von Sulfonierungsersaunissen natürlicher Fette und Öle für das Faserverarbeitende Gewerbe gebraucht werden.

Man hat zwar schon Olefine, die durch Spaltung oder Dehydrierung aus höhermolekularen gesättigten Kohlenwasserstoffen oder durch Abspaltung von Wasser aus höhermolekularen aliphatischen Alkoholen erhalten wurden, durch Sulfonierung in Netzmittel u.dgl. übergeführt. Es war jedoch nicht ohne weiteres gegeben, für die Herstellung von Netzmitteln u.dgl. die durch katalytische Hydrierung von Oxyden des Kohlenstoffs erhältlichen ungesättigten Kohlenwasserstoffe vom mittleren Molekulargewicht von etwa 200 und darüber heranzunehmen, da diese Kohlenwasserstoffe bekanntlich grosse Mengen Kohlenwasserstoffe mit verzweigter Kette enthalten, die zu unerwünschten Umsetzungen mit Olefinsulfonaten (Bildung höhermolekularer gesättigter Kohlenwasserstoffe) neigen. Ausserdem besitzen die neuen Sulfonate im Vergleich zu den bekannten eine höhere Waschwirkung. So zeigte eine 2 %ige Lösung eines Sulfonats aus einem Olefingemisch des Siedebereichs 149 bis 190° eine ¹⁰mal stärkere Kohlenoxydhydrierung in sodaalkalischem Bad auf olivenölgeschmilter Vollstückware eine Entfettung von 91 % gegenüber ein er solchen von 81 % mit einem Sulfonat aus einem Crackolefin des gleichen Siedebereichs aus Weichparaffin.

Weiter hat man schon niedrig siedende Fraktionen (Siedebereich 120 bis 160°) von Kohlenoxydhydrierungsersaunissen, die im wesentlichen aus niedermolekularen, etwa 4 bis 7 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkoholen bestehen, sulfoniert und vorgeschlagen, diese Sulfonate als Mercerisiernetzmittel anzuwenden. Demgegenüber dienen als Ausgangsstoffe zur Herstellung der vorzugsweise als Waschmittel geeigneten Sulfonate des vorliegenden Verfahrens durch Kohlenoxydhydrierung erhältliche höhermolekulare, ungesättigte Kohlenwasserstoffe, deren Siedebereich oberhalb etwa 250° oder sogar 300° liegt. Schliesslich wurden auch schon die höher siedenden, vorzugsweise aus Alkoholen bestehenden Anteile der katalytischen Herstellung von Methanol aus Kohlenoxyd und

Durchschlag

Wasserstoff für die Erzeugung von Sulfonaten herangezogen. Im Vergleich mit diesen Sulfonaten besitzen die nach dem vorliegenden Verfahren erhaltenen

Vasserstoff für die Erzeugung von Sulfonaten herangezogen. Im Vergleich mit diesen Sulfonaten besitzen die nach dem vorliegenden Verfahren erhaltenen ebenfalls eine wesentlich bessere Waschwirkung. Mit 5 % Mineralöl geschmälte Wollstüchware zeigte beim Waschen in sodaalkalischem Bad mit einem Sulfonat nach dem vorliegenden Verfahren eine Entfettung von 52 %, während mit einem Sulfonat aus einem Gemisch sauerstoffhaltiger Verbindungen gleicher Molekulargröße aus der Methanolgewinnung nur eine Entfettung von 29 % erzielt wurde.

Beispiel 1.

Man lässt 100 Teile eines bei der Hydrierung von Kohlenoxyd bei etwa 30 Atmosphären Druck nach dem Patent ... (Anmeldung I 61 891 IVa/12 o) unter Verwendung eines Nischeninterkontakts bei einer oberhalb 300° liegenden Temperatur erhaltenen, ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthaltenden Gemischs von durchschnittlichen Molekulargewicht 200 und der Jodzahl 93 bei 0 bis 5° unter Rühren im Verlauf einiger Minuten in 50 Teile wasserfreie Schwefelsäure eintropfen. Das Gemisch wird noch kurze Zeit bei 10 bis 15° gerührt, dann auf Eis gegossen und mit Alkalilauge neutralisiert. Durch Zugabe von soviel Alkohol, dass eine etwa 50 %ige alkoholische Lösung entsteht, und Ausschütteln mit Petroläther kann man beigemengte paraffinische Bestandteile und Dialkylsulfate entfernen. Die Ausbeute wird verbessert, wenn man das Umsetzungsgemisch nach dem Neutralisieren mit etwas überschüssiger Lauge versetzt, es noch eine Zeitlang unter Rückfluss kocht und erst dann in der angegebenen Weise aufarbeitet.

Man erhält eine wenig hygroskopische Masse von sehr gutem Netz-, Schaum- und Wuschvermögen.

Beispiel 2.

In 50 Teile Essigsäureanhydrid werden zwischen 0 und 50° 50 Teile wasserfreie Schwefelsäure eintropft. Man lässt dann bei etwa 10° 100 Teile eines bei der Hydrierung von Kohlenoxyd erhaltenen Kohlenwasserstoff/^{Gemisch} von mittleren Molekulargewicht 800 und der Jodzahl 93 eintropfen und rührt die Mischung etwa 3 Stunden lang bei 15°. Dann wird die nach Zusatz von 500 Teilen Wasser eine Zeitlang zum Sieden erhitzt und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Das erhaltene Erzeugnis besitzt auch in saurer Lösung hervorragende Eigenschaften als Hilfsmittel für die Behandlung und bei der Bearbeitung von Fasergut.

Durchschlag

Beispiel 3.

100 Teile eines bei der Hydrierung von Kohlenoxyd unter Druck erhaltenen, zwischen etwa 114 und 240° (12 mm) siedenden

Beispiel 3.

100 Teile eines bei der Hydrierung von Kohlenoxyd unter Druck erhaltenen, zwischen etwa 114 und 240° (12 mm) siedenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe vom mittleren Molekulargewicht 200 und der Jodzahl 93 werden bei 0 bis 5° mit einem zwischen 0 und 5° bereiteten Gemisch aus 75 Teilen Chlorsulfonsäure und 480 Teilen Äther behandelt. Die Mischung wird eine Zeitlang bei 10 bis 15° gerührt, dann auf Eis gegossen und mit Alkalilauge neutralisiert. Geringe Mengen nicht sulfonierter Anteile können in der oben angegebenen Weise entfernt werden. Das erhaltene Erzeugnis hat ein sehr gutes Netz- und Waschvermögen.

Beispiel 4.

In 200 Teile eines durch katalytische Hydrierung von Kohlenoxyd bei 20 Atmosphären Druck unter Anwendung eines Eisen-einkatalysators bei 300° erhaltenen, zwischen etwa 275 und 300° siedenden Gemischs ungesättigter Kohlenwasserstoffe vom durchschnittlichen Molekulargewicht 217 und der Jodzahl 87 werden 75 Teile Monohydrat bei 0 bis 5° eingetropft. Das Gemisch wird noch kurze Zeit bei 10 bis 15° gerührt, dann auf Eis gegeben, neutralisiert, unter Rückfluss einige Zeit schwach alkalisch verkocht und aufgearbeitet. Das Erzeugnis ist ein gutes Textilhilfsmittel.

Beispiel 5.

In 200 Teile einer bei etwa 250 bis 275° siedenden Fraktion des auf die in Beispiel 4 beschriebene Weise hergestellten ungesättigten Kohlenwasserstoffe enthaltenden Gemischs von durchschnittlichen Molekulargewicht 187 und der Jodzahl 98 werden im Verlauf einiger Minuten 75 Teile Monohydrat bei 0 bis 5° eingetropft, dann wird das Gemisch kurze Zeit gerührt, auf Eis gegeben, neutralisiert und einige Zeit schwach alkalisch verkocht. Das aufgearbeitete Umsetzungsgut ergibt ein Erzeugnis von gutem Schaum- und Netzvermögen.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von organischen Schwefelsäureabkömmlingen durch Sulfonierung bei der Hydrierung der Oxyde des Kohlenstoffs erhaltenen höhermolekularer ungesättigter Kohlenwasserstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass man ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit einem mittleren Molekulargewicht von etwa 200 und darüber als Ausgangsgut verwendet.

doppelt.

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

Durchschlag

WZ-3967-XM-425
P. 123

O.Z. 11 893
I 66 084 IVa/12 o

7. Mai 1943 Lu/T

Versuchsbericht.

Vergleichsversuche zwischen dem Verfahren der amerikanischen Patentschrift 2 069 547 und dem der Anmeldung I 66 084 IVa/12 o.

Es wurden die folgenden Muster verglichen:

1. Muster A nach der Anmeldung I 66 084 IVa/12 o.

Ein olefinreiches, durch Hydrierung von Kohlenoxyd gewonnenes Kohlenwasserstofföl vom mittleren Molekulargewicht 199 und dem Siedebereich 100 bis 180° bei 15 mm Druck (entsprechend einem Gemisch von Olefinen mit 12 bis 16 Kohlenstoffatomen) wurde zwischen 0 und 5° innerhalb 12 Minuten mit einem Überschuß von 11 % Schwefeltrioxyd enthaltender Schwefelsäure sulfoniert. Das Sulfonierungsgemisch wurde auf Eis gegossen, neutralisiert, mit überschüssiger Natronlauge gekocht, nach der Abtrennung der paraffinischen Anteile zur Trockne gedampft und mit Natriumsulfat und etwas sekundärem Natriumphosphat auf 25 % Sulfonatgehalt eingestellt.

2. Muster B nach der amerikanischen Patentschrift 2 069 547.

Aus einem oberhalb 270° siedenden Rückstand der Methanolsynthese wurde der bei 15 mm Druck zwischen 140 und 195° siedende, den Alkoholen mit 12 bis 16 Kohlenstoffatomen entsprechende Anteil abgetrennt. Sein mittleres Molekulargewicht betrug 198. Er wurde in ätherischer Lösung wie üblich mit einem geringen Überschuß einer Lösung von Chlorsulfonsäure in Äther sulfoniert. Nach dem Aufarbeiten wie oben wird das Erzeugnis genau wie Muster A auf einen Sulfonatgehalt von 25 % eingestellt.

Prüfung der Waschwirkung:

Mit 5% Mineralöl geschmierte Wollstückware wurde bei einem Badverhältnis von 1:10 bei 40° mit den Mustern A und B in destilliertem Wasser unter Zusatz von 1 g wasserfreiem Soda je Liter gewaschen. Hierbei ergab Muster A eine Entfettung von 82 %, Muster B eine solche von nur 39 %.

Durchschlag

205-2547-10M-423
P 0283

4327

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

Patent-Abteilung

157 1943

Dr. Hau/He 10. 3. 1943

O.Z. 11 893 - I 66 084 IVd/12 o

Sir übergeben Ihnen nachstehend die Resultate unserer Vergleichsversuche.

Produkt A (H.2648 J.2061/150)

Ein olefinreiches Kohlenoxydhydrierungs-synthesöl vom $K_p 15 \text{ mm} = 100 - 120^\circ$ und einem mittleren Molekulargewicht von 191, entsprechend einem Gemisch von $C_{12} - C_{16}$ Olefinen, wurde mit einem Überschuss von Oleum mit 11% SO_3 -Behalt bei 6 bis 5° innerhalb von 12 Minuten sulfiert, auf Eis gegossen, neutralisiert, mit überschüssiger $NaOH$ verkocht und nach Abtrennung der paraffinischen Anteile in üblicher Weise zur Trockne eingeengt und mit Glauber Salz und etwas Natriumphosphat auf 25% Sulfonatgehalt eingestellt.

Produkt B (H.2649 J.2061/151)

Sir uns mit Schreiben von Kerseburg vom 19. November 1942 übersandtes oberhalb 270° siedendes Isobutyl-Rückstandsöl wurde bei 15 mm fraktioniert und die einem Alkoholgehalt von $C_{12} - C_{16}$ entsprechenden Fraktionen von $140 - 195^\circ$ abgetrennt. Ihr mittleres Molekulargewicht war 198.

Die Alkoholfraction wurde in üblicher Weise mit einem kleinen Überschuss von einer Lösung von Chlorsulfonsäure in Ather und in ätherischer Lösung sulfiert und wie bei dem vorherigen Produkt aufgearbeitet. Das Produkt wurde in gleicher Weise mit Glauber Salz und etwas Natriumphosphat auf einen Sulfonatgehalt von 25% eingestellt.

Vergleichsversuche (Memo der Color-Abteilung vom 4.3.1943)

Wollstückware, die mit 5% $NaOH$ geschmolzen war, wurde bei einem Plattenverhältnis 1:10 bei 40° nach Zusatz von 1 g Soda calc. pro Liter in destilliertem Wasser auf der Laborwaschmaschine gewaschen. Die Entfettung wurde durch Extraktion des Restfettgehaltes bestimmt. Hierbei ergab

Produkt A	52% Entfettung
Produkt B	59% Entfettung.

Auch unter den Bedingungen der Weisswäsche auf mit natürlichem Strassenschutz imprägnierten Baumwollstoff ($1/2$ Std. bei Kochtemp. Flotte 1:40 dest. Wasser) mit 2 g Produkt + 2 g Soda calc./l lieferte A eine merklich besser gewaschene Ware als B.

H. Hau/He
(Raff)

Durchschlag

4516 104-4112
F 237

4328

4328

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESellschaft LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung

Dr. Hau/Re

10. 3. 1943

O.Z. 11 895 - I 66 084 IVd/12 o

Sir übergeben Ihnen nachstehend die Resultate unserer Vergleichsversuche.

Produkt A (H.2648 J.2061/150)

Ein olefinreiches Kohlenoxydhydratungs-synthesöl vom $Kp_{15} \text{ mm} = 100 - 180^\circ$ und einem mittleren Molekulargewicht von 190, entsprechend einem Gemisch von C12 - C16 Olefinen, wurde mit einem Überschuss von Oleum mit 11% SO₃-Gehalt bei 0 bis 50° innerhalb von 12 Minuten sulfiert, auf Eis gegossen, neutralisiert, mit überschüssiger Lauge verköcht und nach Abtrennung der paraffinischen Anteile in üblicher Weise zur Trockne eingedunstet und mit Glaubersalz und etwas Natriumphosphat auf 25% Sulfonatgehalt eingestellt.

Produkt B (H.2649 J.2061/151)

Ein uns mit Schreiben von Herseburg vom 19. November 1942 übersandtes oberhalb 270° siedendes Isobutyl-Rückstandsöl wurde bei 15 mm fraktioniert und die einem Alkoholgegemisch von C12 - C16 entsprechenden Fraktionen von 140 - 195° abgetrennt. Ihr mittleres Molekulargewicht war 198.

Diese Alkoholfraction wurde in üblicher Weise mit einem kleinen Überschuss von einer Lösung von Chlorsulfonsäure in Äther und in ätherischer Lösung sulfiert und wie bei dem vorherigen Produkt aufgearbeitet. Das Produkt wurde in gleicher Weise mit Glaubersalz und etwas sek.-Natriumphosphat auf einen Sulfonatgehalt von 25% eingestellt.

Vergleichsversuche (Memo der Color-Abteilung vom 4.3.1943)

Wollstückware, die mit 5% Mineralöl geschmälzt war, wurde bei einem Flottenverhältnis 1:10 bei 40° nach Zusatz von 1 g Soda calc. pro Liter in destilliertem Wasser auf der Laborwaschmaschine gewaschen. Die Entfettung wurde durch Extraktion des Restfettgehaltes bestimmt. Hierbei ergab

Produkt A - 52% Entfettung und
Produkt B - 39% Entfettung.

Auch unter den Bedingungen der Feieswäsche auf mit natürlichem Strassenschutz imprägnierten Baumwollstoff (1/2 Std. bei Kochtemp. Flotte 1:40 dest. Wasser) mit 2 g Produkt + 2 g Soda calc./l lieferte A eine merklich

besser gewaschene Ware als B.

Durchschlag

*Hauptmann
(Richter)*

4418 1006-4112
P 4287

Aktenexemplar

Aktenexemplar

1329

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUTHERSTRASSE 10
Hauptlaboratorium

Ammoniakwerk Herxsburg G.m.b.H.
Herrn Dr. Dr. Herold
Herrn Dr. Dr. Herold

Leuna-Werke
Kr. Herxsburg

Dr. Hau/RS 25.3.4

Einschlag

In Sachen unserer Anmeldung 02 11893 wird uns das A.P.2 069 547 entgegengehalten, in dem ein erstoffhaltige Kohlenoxydhydrierungsprodukte aufgeführt werden. Da der Prüfer von uns Versuchsversuche mit Produkten der gleichen Kohlenoxydhydrate (wie die von uns verwendeten Olefine (C₁₂-¹⁸ oder einer Fraktion davon) verlangt, möchten wir Sie um Überlassung einer kleineren Menge derartiger Produkte aus der Iso-butanol Synthese bitten, da wir annehmen, dass wenigstens in geringer Menge derartige Produkte in den De-

-/-

Hau/RS

Berlin 2. XI 01, dem
Gemeinen Staatsrat 97-103
Zurücknahme 12. XI 01

Reichspatentamt

4330

7. Juli 1942

Berlin 2011, den
Gutachten Nr. 103
Bewilligung: 17.4.42

Patentzeichen: J 66 084 IVa/12 o

Erfinder:

I. G. Farbenindustrie A.-G.

Pat.-Abt.

Ludwigshafen a. Rh.

Hauptlaboratorium

Dr. Krzikalla
Dr. Hausmann

Pat. Zeichen: O.Z. 11 893

An Referent:
Herrn Dr.
z. Nachsch. u. Prüfung.
Untersuch. d. Ref.:

Auf die Eingabe vom 23. September 1941.

Nachstehend wird das Ergebnis der weiteren Prüfung mit der Aufforderung mitgeteilt, binnen zwei Monaten bei Rückgabe der unverändert zu lassenden Anlage sich zu äußern und die Mängel zu beseitigen.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Die im Bescheid vom 30. Juni 1941 angeführten Schriftumsstellen bedingen eine Klärstellung des Oberbegriffs etwa in der in der Anlage vorgesehenen Weise.

Es sind sodann neue zusammenhängende Unterlagen in doppelt einzureichen, die dem neuen Anspruch angepaßt sind und in denen ausführlich der als bekannt ermittelte Stand der Technik einschließlich der unten genannten Patentschrift berücksichtigt ist. Dem Stand der Technik gegenüber ist dabei auch der Anmeldegegenstand als Erfindung klarzustellen (etwa im Sinne der Eingabe vom 26. Oktober 1940). Auch die in dieser Eingabe enthaltenen Vergleichsversuche sind in die neue Beschreibung aufzunehmen, jedoch erweitert noch um Versuche, die einen technischen Fortschritt des Anmeldegegenstandes gegenüber dem Verfahren der amerikanischen Patentschrift 2 089 547 nachzuweisen vermögen, wobei jeweils die Sulfonate bzw. Schwefelsäureester von Fraktionen etwa des gleichen mittleren Molekulargewichtes anzugeben und zu vergleichen sind.

Sodann sind die zur Anmeldung gehörenden Muster/finderbenennung einzureichen.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o

G.D.G.

Einschreiben

Kzt. Pat. 45
7.1942.50000

Dr. Möllering

ausgegeben:

Freiholz
Kanzleiangelegenheiten

14. Sep. 1942

11.10.
Zur Änderung mit 11.10.
Falls bis dahin eine schriftliche Aufklärung nicht vorliegt, können die Verantwortlichen für eine rechtzeitige und gründliche Klärung nicht übersehen.

Patentabteilung 14.9.42



31
4340

31
4340

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

O.2. 11 893

D'schlag an:
Hauptlabor.

An das
Reichspatentamt
Berlin.

Dr. Krzikalla
Dr. Hausmann
Gunkel

23. Sep. 1941

Patentabt. Lu/T 23. September 1941

I 66 084 IVa/12.0
"Herstellung von organischen Schwefelsäureabkömmlingen."
Bescheid vom 30. Juni 1941.

Wir bitten, in den Patentanspruch in der 3. Zeile nach dem Wort "Kohlenwasserstoff" einzufügen "mit einem mittleren Molekulargewicht von mindestens etwa 200".

Durch diese Änderung sind wir der im letzten Absatz des vorliegenden Bescheids geforderten Abgrenzung von dem Verfahren der entgegengehaltenen indischen Patentschrift nachgekommen. Eine Änderung des Patentbegehrens derart, dass der Patentanspruch statt auf die Herstellung der Sulfonierungserzeugnisse auf ihre Verwendung gerichtet wird, halten wir nicht für notwendig. Die Prüfungsstelle stützt ihre Forderung auf einige Angaben in der Zeitschrift Brennstoff-Chemie, 1935, Seite 7. Dort ist jedoch lediglich die Gewinnung von Amylalkohol und Hexylalkohol durch Behandeln der entsprechenden, aus der Kohlenoxydhydrierung stammenden Olefine mit Schwefelsäure und Verseifung der erhaltenen Schwefelsäureester beschrieben. Es handelt sich also um ganz wesentlich niedriger molekulare Olefine als sie bei dem vorliegenden Verfahren zu verwenden sind. Da sonach die Herstellung von Sulfonierungserzeugnissen aus den bei der Hydrierung der Oxyde des Kohlenstoffs erhältlichen höhermolekularen ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit einem

434-1363-3036-4120
F. 23.9.41

Durchschlag

23. Sep. 1941

4332

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

4332

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

- 2 -

11 893

einem mittleren Molekulargewicht von mindestens etwa 200 weder aus der indischen Patentschrift 19088 noch aus der angeführten Stelle in der Zeitschrift Brennstoff-Chemie bekanntgeworden ist, kommt nach den üblichen Grundsätzen für die Aufstellung eines Patentanspruchs im vorliegenden Fall wohl nur ein Herstellungsanspruch in Betracht. Dementsprechend überreichen wir anbei den in der oben vorgeschlagenen Weise geänderten Herstellungsanspruch in doppelter Ausfertigung und bitten, diesen der weiteren Behandlung der Anmeldung zu Grunde zu legen.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. Holdermann ppa. Schönberg

Anlage:

Neuer Patentanspruch (doppelt)

200 132-200-112
F. 112**Durchschlag**

4333

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

4333

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

O. S. 11 893
I 66 084 IVa/12 o

23. September 1941
Lu/T

Neuer Patentanspruch.

Herstellung von organischen Schwefelsäureabkömmlingen,
dadurch gekennzeichnet, dass man die bei der Hydrierung
der Oxyde des Kohlenstoffs erhaltenen höhermolekularen
ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit einem mittleren Mole-
kulargewicht von mindestens etwa 200 mit sulfonierenden
Mitteln behandelt.

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

(doppelt)

Durchschlag

FORM 1202 1004-1120
Frankf.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung

4333
H. 11
H. 11
H. 11

4334
RRH
Frankella

Patent-Abteilung

Dr. Ph./fr. 5. August 1941.

O. Z. 11893 - I. 66 084 IVd/12 o.

Verfügung des Reichspatentamts vom 30. Juni 1941.

Im Hinblick auf die Verfügung des Prüfers vom 30.6.41 bitten wir Sie, unsere Anmeldung O. Z. 11893 als Verwendungsanmeldung weiterzuführen. Wir haben bereits in den ersten Unterlagen vom 4.12.1939 auf die Verwendung der Produkte verwiesen und inzwischen auch einen technischen Fortschritt unserer nach O. Z. 11893 erhaltenen Produkte erbracht (vgl. Schreiben vom 26.10.1940 an Reichspatentamt).

Der Anmeldungstext vom 4.12.1939 bräuhete nur in der Einleitung bzw. im Patentanspruch geändert werden. Wir schlagen vor, dies in folgender Weise zu tun:

Es wurde gefunden, dass Emulgier- und Faserveredlungsmittel mit technisch wichtigen Eigenschaften erhältlich sind, wenn man hochmolekulare ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die aus der katalytischen Hydrierung der Oxyde des Kohlenstoffs bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck stammen, mit sulfonierenden Mitteln behandelt. Man erhält hierbei Produkte, die zur Herstellung usw. (vgl. Seite 2, 2. Absatz, Zeile 5-6).

Patentanspruch.

Verwendung von organischen Schwefelsäureabbauungen, die aus den bei der Hydrierung der Oxyde des Kohlenstoffs erhältlichen, oberhalb 200° siedenden, höhermolekularen, paraffinische Bestandteile enthaltenden ungesättigten Kohlenwasserstoffen durch Sulfonierung erhalten werden, als Emulgier- und Faserveredlungsmittel.

gez. FürHauptser
" Haßmann ✓
" N(iemann)

Durchschlag

Reichspatentamt

Berlin 23.6.1941, den 30. Juni 1941.

Offizienzeichen: J 66 084 IV d/12 o

Name des:

I.G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft Pat.Abt.

Ständort: Gießen bei dem Haupt-
amt des Reichspatentamts.

Ständort: Gießen bei dem Haupt-
amt des Reichspatentamts.
Ständort: Gießen bei dem Haupt-
amt des Reichspatentamts.

Jahr Zahlung: O. Z. 11 893

Hauptabteilung

Herrn Direktor Dr. Repp
Dr. Hausmann

H. Dr. Hausmann
H. Dr. Hausmann

An Referent
Herrn Dr. Repp
z. H. d. u. Prüfung.
H. Dr. Hausmann

Auf die Eingabe vom 23. Juni 1941.

Nächstehend wird das Ergebnis der weiteren Prüfung
mit der Aufforderung mitgeteilt, binnen 2 w e i Monaten
sich zu äußern und die Mängel zu beseitigen.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Aus der noch ermittelten Stelle in Brennstoff-Chemie
Band 16 (1935) Seite 7, richte Spalte ist die als neu be-
anspruchte Maßnahme, die bei der Hydrierung der Oxyde des
Kohlenstoffs erhältlichen höhermolekularen ungesättigten
Kohlenwasserstoffe mit malonierenden Mitteln zu behandeln,
bekannt. Sollte demgegenüber in der Verwendung der so er-
haltenen Erzeugnisse noch eine patentfähige Erfindung ge-
sehen werden, so ist die Anmeldung hier auch zu beschrän-
ken und ein entsprechend gehandelter Patentsanspruch einzu-
reichen.

Zu den Ausführungen der oben genannten Eingabe wird
noch bemerkt, daß in der vorliegenden Anmeldung eine Be-
schränkung auf einen bestimmten Siedebereich der zu mal-
onierenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe bislang nicht
erfolgt und daher die auf Seite 2 der genannten Eingabe
gemachten Ausführungen gegenstandslos sind. Auch die ent-
gegengesetzte indische Patentschrift 19 088 nimmt somit
den zur Zeit beanspruchten Anwendungsgegenstand als bekannt
vorweg.

Prüfungsteile für Klasse 12 o.

Dr. Möllerding

29. Juli 1941

Sd./

2.9.6

Unterzeichnet

1941 45
1941 50000

O.S. 11 893

Ermylaboratorium

In das
Reichspatentamt
Berlin

Dr. Hausmann

23. Juni 1941

Patentabt. Lu/T 23. Juni 1941

I 66 084 IVa/12 o

"Herstellung von organischen Schwefelsäureabkömmlingen."
Bescheid vom 9. April 1941.

Der Ansicht der Prüfungsstelle, dass im Hinblick auf das indische Patent 19 088 in dem Gegenstand der vorliegenden Anmeldung eine patentfähige Erfindung nicht mehr vorliege, vermaßen wir nicht zuzustimmen.

Die Ausgangsstoffe bei dem Verfahren des indischen Patents bestehen im wesentlichen aus verschiedenen gerad- und verzweigt-kettigen aliphatischen Alkoholen, die im allgemeinen 4 bis 7 Kohlenstoffatome enthalten. Daneben sind dann noch geringe Mengen Ketone, Fettsäuren und Kohlenwasserstoffe vorhanden. Die nach dem indischen Patent anzuwendenden Fraktionen siedeten zwischen 120 und 160°. Wir verweisen auf Zeile 17 und ff. auf Seite 1 der indischen Patentschrift, von der wir ein Lichtbild beilegen, sowie den Patentanspruch 1.

Das vorliegende Verfahren unterscheidet sich von dem der indischen Patentschrift in mehr als einer Beziehung. Zunächst

dienen

Durchschlag

dienen als Ausgangsstoffe die durch Hydrierung des Kohlenstoffs erhaltlichen höhermolekularen, ungesättigten Kohlenwasserstoffe, deren Siedebereich im allgemeinen oberhalb etwa 250° oder sogar 500° liegt. Weiterhin sind die bei der Sulfonierung dieser Ausgangsstoffe erhaltenen Erzeugnisse in erster Linie Waschmittel. Obgleich sie natürlich daneben auch netzend wirken, sind sie von den als Mercerisiermitteln vorgeschlagenen Endstoffen des Verfahrens der indischen Patentschrift wesentlich verschieden. Der Vorschlag in der indischen Patentschrift kann also nicht als Anregung für die vorliegende Erfindung betrachtet werden und beeinträchtigt nach deren Patentfähigkeit nicht.

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

Anlage:
Lichtbild.

FORM 1783-4086-4110
PATENT

Durchschlag

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

4338

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung.

79. Mai 1941

Dr. Haß/E. 17. Mai 1941

J. 66 084 IVd/12 o - O. Z. 11 893.

Antsbescheid des Reichspatentamts vom 9.4.41.

Die Annahme der Prüfungsstelle, dass es sich bei den Produkten des Ind. Pat. 19 088 um Sulfonierungsprodukte olefinischer Kohlenwasserstoffe handelt, ist durch keinerlei nachprüfbare Angaben belegt. Als Anmelder dieses Patentes ist uns bekannt, dass es sich hier um die sog. Isobutyl^{isobutyl}isnackläufe handelt, die unter ganz anderen Bedingungen erhalten werden, wie die Kohlenwasserstoffe der FISCHER-Benzin-Synthese. Ausserdem werden nach dem Verfahren unserer Anmeldung Öle, deren Siedebereich ^{vermutlich} über 250° liegt, sulfuriert, wobei Waschmittel erhalten werden, während nach dem Ind. Patent eine Fraktion von 120 - 160° benutzt wird, die zu Merzerisiernetzmitteln führt.

Selbst wenn man annehmen wollte, dass es sich bei den Produkten des Ind. Pat. um Sulfonierungsprodukte von Olefinen handelt, war die Erkenntnis der besonderen Eigenschaft der Sulfonate aus den im wesentlichen oberhalb 250° siedenden Fraktionen in gar keiner Weise zu entnehmen.

Intern teilen wir Ihnen mit, dass dem Ind. Pat. 19 088 unser DRP. 553 907 entspricht.

gez. Haussmann ✓
" Kr(zikalla)

Durchschlag

Reichspatentamt

Berlin 34 61, den 9. April 1941
Guthrie's Patent 17-18
Ansprüche 17 48 21

4338

Berlin 321 61, den 9. April 1941
Gurschiner Straße 77-105
Telefon 11 43 81

I.G. Farbenindustrie

Aktiengesellschaft

in Ludwigshafen a/Rh

Dr. Haussmann

" Grühnpfer

Auf die Eingabe vom 26. Oktober 1940.

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

Die Frist beginnt mit der Zustellung

Es ist noch ermittelt worden, daß es (vgl. das Referat im Chemischen Zentralblatt 1934, II, Seite 337 unter Ind.P. 19 088) bekannt ist, Netzmittel durch Sulfonierung der bei der katalytischen Reduktion von Kohlenoxyden mit Wasserstoff gewonnenen Ölfraktionen zu erhalten. Es muß angenommen werden, daß derartige Ölfraktionen auch Olefine enthalten. Demgegenüber kann daher das Vorliegen einer patentfähigen Erfindung nicht mehr anerkannt werden.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o

Dr. Möllering

Zur Beurteilung als Spätschmerz

Falls his denials are confirmed by the FBI, the correct answer would be that he was not a communist and that he was not a member of the Communist Party.

Patentabstractions 12.5.41

U.S.S.

Einführen

Ref. Pat. 45
3.1941.50000

I. G. Ludwigshafen

Patentabteilung

Ad

Hauptlaboratorium. 3/

4340

I. G. Ludwigshafen

Patentabteilung

4340

An

Hauptlaboratorium

Dr. Krzikalla
Dr. H. ...

Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unsere Nachricht vom

Unser Hausruf

Unsere Zeichen

Ludwigshafen a. Rh.

24.9.1940. 2576

Lu / Ha. 20. Dezember 1940

Betreff

I. 66 C84 Ivd/12 o - C.2.11-93

"Herstellung von organischen Schmelzpolymerisierungen."

Wie bereits mit Herrn Dr. Krzikalla besprochen, ist es vorläufig nicht notwendig, dem Patentinhaber gegenüber die Erfinder zu nennen, da ja auf die Nennung einer spezifischen Anmeldung verzichtet worden ist. Da ausserdem vorläufig die Schutzfähigkeit des Anmeldegegenstandes noch recht fraglich ist, kann mit der endgültigen Klärung der erfinderischen Beteiligung der verschiedenen in Betracht kommenden Herren abgewartet werden, bis die Bekanntmachung vom Patentinhaber in Aussicht genommen ist und die Erfinderbenennung angefordert wird; selbstverständlich steht nichts im Wege, dass Sie jetzt schon durch eine Aussprache zwischen den Beteiligten versuchen aufzuklären, wer voraussichtlich in der Tat an dem Zustandekommen des in der Anmeldung niedergelegten Vorschlags erfinderisch beteiligt ist. Wir bitten Sie, uns von dem Ergebnis einer solchen Klärung zu unterrichten.

Leiter 19.12.

4123-1923-04-4100
P.2576

20. Dez 1940

Dr. ...

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

0.2.11893

Hauptlaboratorium

Dr. Krzikalla

4341

26. Okt 1940

4341

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

O.2.11893

Hauptlaboratorium

26. Okt. 1940

Dr. Krzikalla
Dr. Haussmann

Birkhäuser Verlag

in das
Reichspatentamt,
Berlin.

Patentabtl. Sch./W. 26. Oktober 1940.

I. 66 CB4 193/12 o - "Herstellung von organischen Schwefelsäure-
abkühlungen".
Auf den Bescheid vom 22. April 1940.

Die von der Prüfungsstelle angesprochenen Patente (F.P. 459 078 - Bataafsche, 459 079 - Bataafsche, 449 169 - Standard Oil, 358 583 - I.G., A.P. 1 993 128 - Standard Oil und F.P. 716 178 - I.G.) betreffen die Herstellung von Netz-, Reinigungs- und Dispergiermitteln durch Sulfonierung von Olefinen, die durch Kracken oder Dehydrierung aus höhermolekularen gesättigten Kohlenwasserstoffen oder durch Abspaltung von Wasser aus höhermolekularen aliphatischen Alkoholen erhalten wurden. Bei dem Verfahren der vorliegenden Anmeldung handelt es sich dagegen um die Sulfonierung ganz spezieller anderer ungesättigter Kohlenwasserstoffe, nämlich solcher, die durch katalytische Hydrierung der Oxyde des Kohlenstoffs erhalten sind. Hierdurch entstehen Sulfonate, die ganz hervorragende technische Eigenschaften aufweisen.

Es war für den Fachmann keineswegs ohne weiteres gegeben, für die Herstellung von Netz-, Dispergier- und Reinigungsmitteln gerade die durch katalytische Hydrierung von Oxyden des Kohlenstoffs erhältlichen höhermolekularen ungesättigten Kohlenwasserstoffe heranzuziehen, denn es ist aus dem Schrifttum bekannt, dass diese ungesättigten Kohlenwasserstoffe grosse Mengen Kohlenwasserstoffe mit verzweigter Kette enthalten und dass diese letzteren (Isoparaffine) mit den Olefinsulfonaten unter Bildung höhermolekularer gesättigter Kohlenwasserstoffe im Sinne einer Alkylierung

Durchschlag

26. Okt. 1940

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

4342

lierung reagieren können. So gelingt es bekanntlich beispielsweise, an Disubstituten in Gegenwart von konzentrierter Schwefel-

lierung reagieren können. So gelingt es bekanntlich beispielsweise, an Diisobutylen in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure Isobutan anzulagern. Es ist daher überraschend, dass die Sulfonierung der aus Kohlenoxyden und Wasserstoff erhältlichen ungesättigten Kohlenwasserstoffe, die stets Isoparaffine enthalten, nicht nur glatt verläuft, sondern sogar Sulfonate von hervorragenden technischen Eigenschaften liefert.

Die vorzüglichen Eigenschaften der nach dem Verfahren der vorliegenden Anmeldung erhältlichen Sulfonierungserzeugnisse lassen sich leicht durch Vergleich mit den bekannten Olefinsulfonaten zeigen. Wir haben zu diesem Zweck die folgenden Vergleichsversuche durchgeführt:

Ein Olefingemisch vom Siedebereich 149 bis 190°, das durch Hydrierung von Kohlenoxyd erhalten war, und ein Olefingemisch vom gleichen Siedebereich, das durch Kracken von Weichparaffin hergestellt war, haben wir jeweils mit Acetoschwefelsäure sulfoniert. Danach wurde jedes der entstandenen Sulfonate neutralisiert, von unsulfonierten Anteilen befreit und nach Stellung auf den gleichen Gehalt an wirksamer Substanz auf sein Waschvermögen in sodaalkalischer Lösung gegenüber olivenblimpigierter Wolltuchware geprüft.

Es wurden folgende Werte erhalten:

Die Waschlösung enthielt je Liter		0,5 g	1 g	2 g
I.	Erzeugnis aus dem durch katalytische Hydrierung von Kohlenoxyd gewonnenen Olefingemisch (gemäß vorliegender Anmeldung)	68	80	91 % Entfettung
II.	Kraskolefinsulfonat (bekanntes Erzeugnis)	58	66	81 % "

Aus den zahlenmäßigen Ergebnissen ist ohne weiteres ersichtlich, dass das gemäß der vorliegenden Anmeldung gewonnene Erzeugnis dem bekannten Erzeugnis gegenüber eine erheblich bessere Waschwirkung aufweist.

Wir

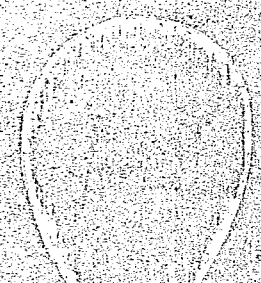
Durchschlag

Wir haben ferner die beiden vorerwähnten Oleefingemische jeweils durch direkte Sulfonierung mit konzentrierter Schwefelsäure in die entsprechenden Schwefelsäureester übergeführt. Auch die so erhaltenen Erzeugnisse unterscheiden sich in ihrer Waschwirkung in der Weise, dass das gemäss der vorliegenden Anmeldung aus dem Oleefingemisch der Kohlenoxydhydrierung gewonnene Erzeugnis dem in bekannter Weise hergestellten wesentlich überlegen ist.

Es ergibt sich also, dass das von uns beanspruchte Verfahren neu ist und zu Produkten von technisch besonders vorteilhafter Wirkung führt, wobei noch zu berücksichtigen ist, dass bei dem neuen Verfahren ausschliesslich von Stoffen ausgegangen wird (Kohlenoxyd, Wasserstoff und Schwefelsäure), die im Inland in reichlicher Menge zur Verfügung stehen, was bei den für die bekannten Verfahren benutzten Ausgangsstoffen nicht der Fall ist. Es liegt also eine patentfähige Erfindung vor, und wir bitten daher, die Bekanntmachung unserer Anmeldung nunmehr zu beschliessen.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. ppa. Braun ppa. Schönborg


Durchschlag

Patentabteilung.

16. Okt. 1940

im Patentamt

Dr. Fh/Ri.

15. Oktober 1940

O. L. 11 893 - J. 66 084 IV 4/12 o.

Verfügung des Reichpatentamtes vom 22. April 1940.

Die vom Patentamt aufgestellte Behauptung, es sei aus zahlreichen Patentschriften bekannt, dass man durch Sulfonierung von auf beliebigen Wege gewonnenen Olefinen zu organischen Schwefelsäureabkömmlingen mit technisch wichtigen Eigenschaften gelangen kann, trifft nicht zu; denn, sofern die Olefine nicht von vornherein als Naturprodukt vorliegen, erstreckt sich die auf beliebigen Wege vorzunehmende Herstellung der Olefine lediglich darauf Naturprodukte, die entweder keine oder nur sehr geringe Anteile an ungesättigten Verbindungen enthalten, in stärker ungesättigte Verbindungen übersuführen und dann zu sulfieren.

Aus keiner der entgegengehaltenen Patentschriften geht hervor, dass es möglich ist die durch die Hydrierung des Kohlenoxydes auf synthetischen Wege erhaltenen Olefine zu sulfieren und dabei Produkte mit wertvollen Eigenschaften als Textilhilfsmittel zu erhalten. Es war in keiner Weise naheliegend, in die bei dieser Umsetzung auftretenden Reaktionen noch nicht genügend geklärt sind und deshalb über die Konstitution der dabei anfallenden Kohlenwasserstoffe nur unzureichende Voraussetzungen gemacht werden können, dass die durch diese Synthese erhaltenen Produkte sich glatt sulfieren lassen und dabei Sulfonate mit überraschend guten Eigenschaften als Textilhilfsmittel ergeben.

Auf Grund der bereits bekannten Literatur musste im Gegenteil angenommen werden, dass die Sulfonierung derartiger Syntheseele überhaupt nicht möglich ist, nachdem SCHAAERSCHEIDT (Zeitschrift f. angew. Chemie 1933 S. 153) darauf verwiesen hat, dass derartige Wassergabensine grosse Mengen Kohlenwasserstoffe mit verzweigten Ketten enthalten sollen und diese Isoparaffine andererseits dem

Durchschlag

1573-206-440

Dr. Fh/Ri.

15. I. 40

2

in Patentabteilung.

B.P. 479 345 bzw. Chm. Engineering 1939 S. 472 zufolge mit diesen Olefinsulfonaten unter Bildung höhermolekularer gesättigter Kohlenwasserstoffen im Sinne einer Alkylierung reagieren können; es gelingt es beispielsweise gemäss dem Beispiel 2 dieser englischen Patentschrift an ein ~~alkoholisches~~ ^{alkoholisches} ~~alkoholisches~~ ^{alkoholisches} mit Hilfe von konz. Schwefelsäure Disobutan anzuslagern. Es ist auf Grund der Kenntnis einer derartigen Reaktion, sogar ausserst überraschend, dass sich höhermolekulare aus der Kohlenoxyd-Hydrirung stammende Olefine in Gegenwart von Isoparaffinen statt sulfieren lassen.

Zur Stützung unserer Behauptung, dass bei der Sulfierung von Synthesee-Ölen Sulfonate mit sehr guten Eigenschaften als Textilhilfsmittel erhalten werden, haben wir eingaus der Hydrirung des Kohlenoxydes stammenden olefinhaltigen bzw. einen durch Cracken von Weichparaffin erhaltenen olefinhaltigen Kohlenwasserstoff jeweils mit dem gleichen K_{10} 149-190°, durch Sulfierung mit Aceto-Schwefelsäure, anschliessende Neutralisation und Abtrennung unsulfierter Anteile, in die entsprechenden Sulfonate übergeführt (vgl. anliegenden Versuchsbericht) und nach Stellung auf den gleichen Gehalt an wirksamer Substanz des Waschvermögens alkalisch auf olivenölprägnierter Wollestückware geprüft, wobei sich folgende Werte ergaben:

	0,5 g	1 g	2 g/ltr.
Produkt gemäss Anmeldung:	68	80	91 % Entfettung
Crackolefinsulfonat:	58	66	81 "

Es zeigte sich dabei, dass das Produkt gemäss unserer Anmeldung gegenüber dem Stand der Technik eine deutliche Verbesserung bewirkt.

Nur haben weiterhin das bereits erwähnte Synthesee- bzw. das Crack-Olefin von K_{10} 149-190° durch direkte Sulfierung mit konz. Schwefelsäure und anschliessende Aufarbeitung (vgl. Versuchsbericht) in das zugehörige Schwefelsäureester-Natriumsalz übergeführt. Es zeigte sich bei praktisch gleichem Waschvermögen in alkalischer Lösung auf olivenölprägnierter Wollestückware

Durchschlag

4346

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Dr. Fh/Ri.

An Patentabteilung.

15. I. 40.

3

dass das Produkt gemäss vorliegender Anmeldung bei der Feinwäsche mit natürlichem Strassenschmutz auf Vollstoff bei 40° sowohl im destillierten als auch in Wasser von 10° DH dem aus Crocokolefinen erhaltlichen Sulfonat deutlich überlegen ist, wie aus beiliegenden Stoffmustern klar ersichtlich ist.

Hingegen dieses Schreibens haben wir bereits klargelegt, dass die Ansicht des Prüfers "die Sulfierung von aus der Hydrierung des Kohlenoxyds erhaltlichen Olefinen" sei naheliegend, nicht zutrifft. Wir haben gegenüber dem Stande der Technik einen einwandfreien technischen Fortschritt nachgewiesen. Es kommt weiterhin als wesentliches Moment hinzu, dass die Produkte gemäss unserer Anmeldung in einfacher Weise vollständig aus einheimischen Ausgangsmaterial hergestellt werden können, wodurch sich nicht allein während der augenblicklichen Krisenlage, sondern auch für späterhin eine deutliche Verbesserung unserer Rohstofflage auf dem Gebiet der Textilhilfsmittel ergibt.

gen. Fürhasser

" Hausmann

" Kr(sikalla)

" R(eppe)

Inkognito

Durchschlag

4347

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Dr. Fh/Ri.

Anlage zum Memo an Patent-Abteilung Lu., betr. O.Z. 11893.1.) Herstellung von Synthes-Olefin-sulfosaurem Natrium.

Produkt gemäss vorliegender Anmeldung.

In 130 Teile Essigsäureanhydrid werden bei ca. 80° 130 Teile Monohydrat und anschliessend bei 20° im Verlaufe von 45 Minuten 630 Teile eines bei der Hydrierung der Oxyde des Kohlenstoffes anfallenden Synthes-Oel, vom Kp. 10: 149-190°, eingetropft und ca. 4 Stunden bei 30° nachgerührt. Die Mengenverhältnisse sind dabei so berechnet, dass auf den aus der Jodzahl errechneten Molgewicht von 630 ein 30%iger Überschuss an Monohydrat (130 g) zur Anwendung kommt. Das Reaktionsgut wird unter Zusatz von etwas Wasser sofort dampfdestilliert, bis die überschüssige Essigsäure grösstenteils abgetrennt. Der Rückstand wird sauer mit soviel Alkohol versetzt, dass eine ca. 40-50% alkoholische Lösung entsteht und durch Ausschütteln mit Ligroin von unsulfierbaren Anteilen befreit. Die alkoholische Lösung des Sulfonates wird mit Natronlauge neutralisiert und zur Trockne eingedampft (J. 1898/38-39).

2.) Herstellung von Crackolefin-sulfosaurem Natrium.

Die angewandten Mengenverhältnisse, Reaktionsbedingungen und die anschliessende Verarbeitung sind genau die gleichen wie bei 1.). Das aus der Jodzahl errechnete Molgewicht beträgt jedoch 300, sodass bei einem 30%igen Überschuss an Monohydrat nur 300 Teile eines Crackolefins vom Kp. 10: 149-190° angewendet wurden. (J. 1898/37-38). Das Crackolefin wurde durch Cracken von Reichmann-Richter in der Gasphase bei ca. 500° nach der von Reichmann-Richter beschriebenen Methode hergestellt.

3.) Herstellung von Synthes-Olefin-schwefelsäuresäure-Natriumsalz.

Produkt gemäss vorliegender Anmeldung.

In 630 Teile eines bei der Hydrierung des Kohlenoxyds anfallenden Olefins vom Kp. 10: 149-190° werden im Verlaufe von ca. 8 Minuten 130 Teile konzentrierte Schwefelsäure eingetropft und kurze Zeit nachgerührt. Das Reaktionsgut wird auf Eis gegeben, mit Natronlauge neutralisiert und unter Zusatz von soviel Alkohol,

-/-

Durchschlag

4348

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium
Dr. 32/5

15.10.40.

II.

Anlage zum Memo an Patent-Abteilung Lu., betr. O.Z. 11893.

dass eine ca. 40 - 50 %ige Lösung entsteht, durch Umschütteln mit Ligroin von unsulfierbaren Anteilen abgetrennt. Aus der alkoholisch wässrigen Lösung wird das Sulfonat nach Zusatz einer geringen Menge von sec. Natriumphosphat durch Eindampfen in fester Form erhalten. (J.1898/31). H. 1906.

4.) Herstellung von Crackolefin-Schwefelsäureester-Natriumsalz.

Die angewandten Mengenverhältnisse, Reaktionsbedingungen und die anschließende Aufarbeitung sind die gleichen wie bei 3.). Es wurde, ~~bedeutend~~, wie unter 1.) bzw. 2.) bereits ausgeführt wurde, lediglich 300 Teile Crackolefin Kp. 10: 149-190°/10 mm sulfiert. H.1907. (J.1898/33).

Die Prüfung sämtlicher Produkte nahm die Coloristische Abteilung nach Stellung auf 40 % Sulfonatgehalt vor.

Die Untersuchungsergebnisse der Color.-Abteilung haben wir bereits in unserem Memo an Ihre Abteilung vorweggenommen. Wir bitten Sie gegebenenfalls in Ihrem Schreiben an das Patentamt diese Befunde dem Versuchsbericht anzugleichen.

Die Stoffmuster werden wir Ihrem Sachbearbeiter bei der Fertigstellung Ihres Schriftsatzes an das Patentamt persönlich überbringen.

ges. Nirkhäuser

Durchschlag

I. G. Ludwigshafen
Coloristische AbteilungKontremuster
eingetragen 12.11.40

4349

W. K. K. K. K.

I. G. Ludwigshafen
Coloristische Abteilung

Kontremuster 4349
eingetragen 12. Juli 1940

An

Hauptlaboratorium L u

Dr. Haussmann

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Zeichen	Tag
Dr. Fh/Ri.	24.6.1940	Thm-Bü/E.-	10. Juli 1940

Betreff H 1906 u. H 1907 - Anmeldung O.Z. 11 333.

H 1906 = Syntheseöl-Schwefelsäureester-Na-Salz, 149-190°/10 mm
100% WS (J 1898/31),

H 1907 = Crackolefin-Schwefelsäureester-Na-Salz, 149-190°/10 mm
100% WS (J 1898/33).

H 1906 und H 1907, welche als bröckelige, wachsartige Substanzen
von gelblicher bzw. fast weisser Farbe vorliegen, wurden auf 40%
wirksame Substanz und miteinander verglichen.

Löslichkeit, Reaktion:

Beide Produkte sind leicht löslich, die 5%igen Lösungen bleiben auch
bei Raumtemperatur klar und reagieren praktisch neutral.

Härtebeständigkeit:

Die Produkte verhalten sich ähnlich; sie sind in Wasser von 25° D.H.
noch beständig.

Kalkseifenschutzvermögen:

In Wasser von 40° D.H. werden von H 1906 53%, von H 1907 48% der
zu dispergierenden Kalkseifenmenge benötigt.

Säurekochbeständigkeit:

H 1906 und H 1907 werden beim Erhitzen in verdünnter saurer Lösung
(g/Ltr.) nach kurzer Zeit trübe und geben nach längerem Kochen Öl-
abscheidungen.

Netzvermögen:

Auf Baumwollstoff neu entsprechen einer mittleren Netzzeit von 120
Sekunden folgende Konzentrationen (g/Ltr.)

	neutral		Ritzalkalisch	
	kalt	heiß	kalt	heiß
H 1906	1,8	0,2	2,0	1,3
H 1907	1,0	0,1	1,3	1,8

-/-

13. Juli 1940

1905-1M-3001 Nr. 11

I. G. Ludwigshafen
Coloristische Abteilung

Thm-Bü/E.-

4350

Tag 10.7.1940 Blatt -2-

Waschvermögen:

a) auf olivenölgeschwätzter Wollstockware bewirken bei Zusatz von 1g Soda kalz./Ltr. in dest. Wasser:

	0.5g	1 g	2g/Ltr.	
H 1906	58	65	74	% Entfettung
H 1907	58	73	80	"

b) bei der Feinwäsche ist H 1906 dem Produkt H 1907 mit 2g/Ltr. angewendet in dest. Wasser und in Wasser von 10° D.H. etwas überlegen.

Schaumvermögen:

Bei der Prüfung im Standzylinder wurden mit 1g Produkt/Ltr. folgende Schaumzahlen (ccm) ermittelt:

	40°C				dest. Wasser				70°C				
nach	1/2	1	2	5	1/2	1	2	5	1/2	1	2	5	Minuten
H 1906	820	760	760	650	1010	960	810	650					
H 1907	1220	1120	1060	900	1190	1120	960	790					

Wasser von 10° D.H.

H 1906	410	370	340	290	400	360	320	290
H 1907	430	390	330	280	440	410	360	280

Emulgiervermögen:

Nach der Pastenmethode besitzt nur Produkt H 1907 bei Maschinenöl eine gewisse Emulgierwirkung.

Zusammenfassung:

Die Produkte H 1906 und H 1907 verhalten sich in der Löslichkeit, in der Härtebeständigkeit und im Kalkseifenschutzvermögen ähnlich. Im Netzvermögen ist H 1907 etwas, im Öl- Waschvermögen auf Wolle nur wenig überlegen. Unter den Bedingungen der Feinwäsche verhält sich H 1906 etwas günstiger. In dest. Wasser besitzt H 1907 ein merklich besseres Schaumvermögen als H 1906. Ein technischer Fortschritt der Michaelsulfonate gegenüber den Crackolefin-Sulfonaten ist anhand der vorliegenden Muster demnach nicht festzustellen.

Amende

R

W

I. G. Ludwigshafen

Coloristische Abteilung

Kontremuster 4380
abgegeben am 7. Aug. 1940

An
Hauptlabor-Lu.

Dr. Hausmann

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Zeichen	Tag
Dr. Fh/E.	6.7.40	Thm-Bü/Gl.	7. Aug. 40.

Betreff H 1929 - H 1932.

H 1929 = Synthese-Öl-sulfosaures Natrium ^{bech} Sp. 149-190°/10 mm
H 1930 = Crackolefinsäures Natrium ^{pho.}
H 1931 = Synthese-Öl-sulfosaures Natrium ^{elm.} Sp. 149-190°C/10 mm
H 1932 = Crackolefinsulfosaures Natrium ^{inf.} Sp. 134-194°C/12 mm.

Die Produkte H 1929-1932, bröckelige, gelbliche bzw. bräunliche Pulver, wurden auf einen Gehalt von 40% wirksamer Substanz gestellt und mit Waschmittel Lu 3/111 A (Produkt H 1934), Waschmittel Lu 3/112 (Nachstellung H 1897 N) sowie Mesapon N verglichen. Lu 3/111 A und Lu 3/112 kamen mit einem theoretischen Alkoholgehalt von 27% zur Anwendung, während Mesapon N in der vorliegenden Form (80%ig) geprüft wurde.

Löslichkeit: Gut. Die 5%igen Lösungen der 4 Produkte sind in der Wärme klar; bei Raumtemperatur werden die Lösungen von H 1929 und H 1930 stark trüb.

Reaktion: Die 5%igen Lösungen wurden schwach lackmusalkalisch eingestellt.

Härtebeständigkeit: H 1929 - 1932 verhalten sich ähnlich wie die Vergleichsprodukte.

Netzvermögen: Auf Baumwollstoff neu entsprechen einer mittleren Netzzeit von 120 Sekunden folgende Konzentrationen: (g/Ltr.)

	neutral		ätzalkalisch	
	kalt	heiss	kalt	heiss
H 1929	1,6	0,1	2,2	1,2
H 1930	1,8	0,1	2,2	1,1
H 1931	1,5	0,1	1,8	1,6
H 1932	0,9	0,1	1,6	3,0
Lu 3/111 A	1,5	0,1	1,2	1,4
Lu 3/112	1,6	0,1	2,0	1,4
Mesapon N	0,6	0,1	0,8	1,0

Waschvermögen: a.) Auf olivenölgeschmälzter Wollstückware bewirkten bei Zusatz von 1 g Soda kalz./Ltr. in dest. Wasser

	0,5 g	1 g	2 g/Ltr.	
H 1929	68	80	91	% Entfettung
H 1930	58	66	81	% "

An Hauptlabor. Lu.

Tag Blatt
7. Aug. 4 0 2.

	0.5 g	1 g	2 g/Ltr.	
H 1931	61	76	85	% Entfettung
H 1932	58	69	81	"
Lu 3/111 A	62	73	90	"
Lu 3/112	67	80	91	"
Mesapon N	65	79	89	"

b.) Bei der Feinwäsche mit 2 g Produkt/Ltr. in Wasser von 10°D.H. verhält sich H 1929 merklich günstiger als H 1930. Bei Anordnung der übrigen Produkte mit fallender Waschwirkung ergibt sich folgende Reihenfolge:

Mesapon N, H 1931, Lu 3/112, Lu 3/111 A - H 1932.

Die Unterschiede zwischen den 4 ersten Produkten sind nicht sehr ausgeprägt.

c.) Unter den Bedingungen der Weisswäsche mit 2 g Produkt und 2 g Soda kalz./Ltr. verhalten sich H 1929 und H 1930 ähnlich. Auch zwischen den übrigen Produkten sind nur geringe Unterschiede festzustellen.

Schaumvermögen: Bei der Prüfung im Standzylinder wurden mit 1 g Produkt i./Ltr. folgende Schaumzahlen (cm) ermittelt.

	40°C				70°C				Min.
	1/2	1	2	5	1/2	1	2	5	
H 1929	680	650	590	530	790	730	600	540	
H 1930	710	670	620	550	1090	940	830	690	
H 1931	760	730	680	610	800	740	630	570	
H 1932	810	760	700	620	720	650	540	490	
Lu 3/111 A	940	870	820	720	900	820	750	680	
Lu 3/112	800	730	680	630	840	770	710	670	
Mesapon N	1100	1040	960	770	1080	1010	910	720	
Mesapon N (0,5g/Ltr.)	730	670	640	570	720	660	600	480	

10° D.H. :									
H 1929	230	230	200	190	370	340	310	270	
H 1930	370	350	310	200	320	280	240	210	
H 1931	420	400	370	340	520	470	430	360	
H 1932	640	580	520	470	630	570	510	420	
Lu 3/111 A	470	430	400	360	510	460	420	360	
Lu 3/112	410	360	350	310	440	390	350	310	
Mesapon N	310	300	280	260	280	250	220	190	

An Hauptlabor. Lu.

Tag Blatt
7. Aug. 40 3.

Weichmachende Wirkung: Auf Viskosekunstseidenstrang besitzen sämtliche Produkte mit 0,5 g und 1 g/Ltr. nur geringe weichmachende Wirkung.

Zusammenfassung:

Die Produkte H 1929 und H 1930 verhalten sich in der Löslichkeit, Härtebeständigkeit, im Netzvermögen, der Weisswäsche und im Schaumvermögen ähnlich. Im Waschvermögen auf Olivenölgeschmälzter Wollstückware und unter den Bedingungen der Feinwäsche ist H 1929 dem H 1930 merklich überlegen.

H 1932 zeigt gegenüber H 1931 eine wenig bessere Netz Wirkung und ein etwas besseres Schaumvermögen, steht aber gegen dieses im Waschvermögen auf Wolle und bei der Feinwäsche deutlich zurück. Lu 3/111 A und Lu 3/112 verhalten sich im Netz- und Waschvermögen ähnlich wie H 1931, im Schaumvermögen nur wenig günstiger.

→ Auf die Ergebnisse der seifentechnischen Prüfung von H 1931 und H 1932 werden wir gegebenenfalls noch zurückkommen.

R

Amende
MKA

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN 4354 RH.
Hauptlaboratorium

Color. Abteilung.

Tha.

Dr. Ch./31. 24. Juni 1940

H 1906 u. H. 1907 - Anmeldung G.D. 11 893.

In unserer Anmeldung G.D. 11 893 versuchen wir die Sulfierung der aus der Kohlenoxydhydrierung Dr. Michaels stammenden Olefine unter Schutz zu stellen. Es wird uns dies nur möglich sein, wenn es gelingt gegenüber den aus Crackolefinen erhaltenen Sulfonaten einen technischen Fortschritt zu erzielen.

Mit der Bitte um vergleichende Prüfung übersenden wir Ihnen den-
halb folgende Olefinsulfonate:

H 1906 = Synthesen-11-Schwefelsäureester-Na Salz, 145-190°/10 mm
100 g 23 (J. 1899/31).

H 1907 = Crackolefin-Schwefelsäureester-Na Salz, 145-190°/10 mm
100 g 25 (J. 1899/33).

gez. Fürst

inlesen.

gez. Haussmann

gez. Roppo

Durchschlag

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. 4355
Hauptlaboratorium

Coloristische Abteilung

Tha.

Coloristische Abteilung
Thm.

Dr. Fh/R.

6. Juli 1940

Anmeldung O.Z. 11 893.

Mit Memo vom 24.6.1940, Anmeldung O.Z. 11 893 betreffend, übersandten wir Ihnen zum Nachweis eines technischen Fortschrittes die Natriumsalze eines Crackolefin- bzw. Synthese-Öl-Schwefelsäureester.

Zugleichem Zweck übersenden wir Ihnen anbei die Natriumsalze der echten Sulfosäuren unter der Bezeichnung

H. 1929 = Synthese-Öl sulfosaures Natrium 149 - 190°/10 mm 53%
wirksame Substanz (J. 1898/39)

H. 1930 = Crackolefinsulfosaures Natrium, 74% wirksame Substanz
(J. 1898/30).

Unabhängig von obigen Produkten übersenden wir Ihnen weiterhin zur Prüfung die Natriumsalze der Sulfosäuren aus Crackolefin und Syntheseöl, die durch Umsetzung dieser Öle mit Chlorsulfonsäure erhalten und durch nachfolgende Extraktion mit Ligroin von nicht umgesetzten Ölen befreit wurden.

H. 1931 = Synthese-Öl-sulfosaures Natrium
Sp. 149 - 190°/10 mm,
80% wirksame Substanz, (J. 1836/121)

H. 1932 = Crackolefinsulfosaures Natrium
Sp. 134 - 194°/12 mm
76% wirksame Substanz (J. 1836/125).

Anlagen:
Hr.-A. 1929-32.

gez. Fürhäuser,
" Schmidt,
" v. d. (aufgezeichnet)
" Riepp.

Durchschlag

I. G. Ludwigsharfer

4356

An

Ihre Zeiche

Ihre Nachricht von

Unsere Zeiche

Von

Betreff

Wir haben die Nachricht erhalten, dass Sie keine Absicht haben, die Vorstudie zur Herstellung von Zigaretten, welche Sie uns am 1. März 1934 überreichten, zu einer weiteren Bearbeitung zu bringen. Wir bedauern sehr, dass Sie die Vorstudie nicht weiterverfolgen lassen, da wir die Herstellung von Zigaretten aus Tabak für eine wichtige Aufgabe ansehen. Wir hoffen, dass Sie die Vorstudie weiterverfolgen lassen und uns die Ergebnisse mitteilen werden.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. 4357
Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung.

26. April 1940

Dr. Krs/E.

25. April 1940

O. Z. 11 893.

Wir bitten Sie, in unserer Anmeldung O. Z. 11 893 in der Beschreibung noch folgenden Satz aufzunehmen: "Es ist zweckmäßig die ungesättigten Kohlenwasserstoffe vor der Sulfurierung mit sulfierenden Lösungsmitteln, wie z.B. SO_2 , zu behandeln".

geg. (Krs-walla)
R/11/11

Durchschlag

4358

Reichspatentamt

Berlin C 2161, den 22. April 1940
Befehl Nr. 97-103
Verfahren: 17 43 21

Pat. 45, 115, 300
189, 50000

Verfasser des Aufsatzes: Carl Gustav

Ludwigshafen/Rhein, 4. Dez. 1939.

Es wurde gefunden, dass man organische Schwefelsäure-
abkömmlinge mit technisch wichtigen Eigenschaften erhält, wenn
man hochmolekulare ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die aus
der katalytischen Hydrierung der Oxyde des Kohlenstoffs bei
gewöhnlichem oder erhöhtem Druck stammen, mit sulfonierenden
Mitteln behandelt. *Neuer katalytischer Prozess*

Der Siedebereich der als Ausgangsstoffe dienenden Kohlenwasserstoffe soll im wesentlichen oberhalb 250°, zweckmässig oberhalb 300° liegen. Man kann für die Sulfonierung konzentrierte, 96-prozentige oder 100-prozentige Schwefelsäure, oder besser stärkere, zur Bildung von Sulfonsäuren führende Säuren, z.B. rauchende Schwefelsäure, Acetoschwefelsäure, Schwefelsäureanhydrid oder Chlorsulfonsäure verwenden. Je nach den dabei angewandten Arbeitsbedingungen, z.B. Temperatur, Art des Sulfonierungsmittels, Einwirkungsdauer, Anwendung von wasserentziehenden Mitteln oder Lösungsmitteln, werden Schwefelsäureester oder echte Sulfonsäuren oder Gemische beider gebildet. Unter Umständen ist es vorteilhaft, das Umsetzungsgemisch nach dem Neutralisieren eine Zeitlang unter Zusatz von Alkali unter Rückfluss zu kochen, um etwa entstandene wasserunlösliche Dialkylsulfate zu zerlegen.

622

7-992 1000

Dabei wird aus einem Molekül Dialkylsulfat ein weiteres Mol des erwünschten wasserlöslichen Schwefelsäureabkömmlings erhalten. Das beschriebene Verfahren gestattet vor allem, stets Erzeugnisse mit gleich guten Eigenschaften zu erhalten.

Die verwendeten ungesättigten Kohlenwasserstoffe brauchen nicht von paraffinischen Bestandteilen frei zu sein. Diese können nach der Umsetzung und dem Neutralisieren in üblicher Weise, z.B. mit wässrigen Alkohol und Petroläther, abgetrennt werden. Die erhaltenen wasserlöslichen Stoffe können zur Herstellung von Emulsionen aller Art, beispielsweise für die Herstellung von Hilfsmitteln für die Faserbehandlung, vor allem aber als Wasch- und Netzmittel, beim Färben von beliebigen Spinnstoffen zur Erzielung gleichmässiger Färbungen sowie anstelle von Sulfonierungserzeugnissen natürlicher Fette und Öle für das Faserverarbeitende Gewerbe gebraucht werden.

Beispiel 1

Man lässt 100 Teile eines bei der Hydrierung von Kohlenoxyd bei etwa 30 Atmosphären Druck nach dem Patent.....(Anmeldung I.61.591 IVd/120) unter Verwendung eines Eisensinterkontakts ^{einer} bei oberhalb 300° liegenden Temperatur erhaltenen, ungesättigten Kohlenwasserstoffe enthaltenden Gemischs vom durchschnittlichen Molekulargewicht 200 und der Jodzahl 93 bei 0 bis 5° unter Rühren im Verlaufe einiger Minuten in 50 Teile wasserfreie Schwefelsäure eintropfen. Das Gemisch wird noch kurze Zeit bei 10 bis 15° gerührt, dann auf Eis gegossen und mit Alkalilauge neutralisiert. Durch Zugabe von soviel Alkohol, dass eine etwa 50-prozentige alkoholische Lösung entsteht, und Ausschütteln mit Petroläther kann

man beigemengte paraffinische Bestandteile und Dialkylsulfate entfernen. Die Ausbeute wird verbessert, wenn man das Umsetzungsgemisch nach dem Neutralisieren mit etwas überschüssiger Lauge versetzt, es noch eine Zeitlang unter Rückfluss kocht und erst dann in der angegebenen Weise aufarbeitet.

Man erhält eine wenig hygroskopische Masse, die ein sehr gutes Netz-, Schaum- und Waschvermögen besitzt.

Beispiele.

In 50 Teile Essigsäureanhydrid werden zwischen 0 und 5° 50 Teile wasserfreie Schwefelsäure eingetropft. Man lässt dann bei etwa 10° 100 Teile eines bei der Hydrierung von Kohlenoxyd erhaltenen Kohlenwasserstoffs vom mittleren Molekulargewicht 200 und der Jodzahl 93 zutropfen und rührt die Mischung etwa 7 Stunden lang bei 15°. Dann wird sie nach Zusatz von 500 Teilen Wasser eine Zeitlang zum Sieden erhitzt und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Das erhaltene Erzeugnis besitzt auch in saurer Lösung hervorragende Eigenschaften als Hilfsmittel für die Behandlung und bei der Bearbeitung von Fasergut.

Beispiele.

100 Teile eines bei der Hydrierung von Kohlenoxyd unter Druck erhaltenen, zwischen etwa 114 und 240° (12 mm) siedenden ungesättigten Kohlenwasserstoffs vom mittleren Molekulargewicht 200 und der Jodzahl 93 werden bei 0 bis 5° mit einem zwischen 0 und 5° bereiteten Gemisch aus 75 Teilen Chlorsulfonsäure und 450 Teilen Äther behandelt. Die Mischung wird eine Zeitlang bei 10 bis 15° gerührt, dann auf Eis gegossen und mit Alkalilauge neutralisiert. Geringe Mengen nicht sulfonierter Anteile können in der oben angegebenen Weise entfernt werden. Das erhaltene Erzeug-

nis besitzt ein sehr gutes Netz- und Waschvermögen

Beispiel:

In 200 Teile eines durch katalytische Hydrierung von Kohlenoxyd bei 20 Atmosphären Druck unter Anwendung eines Eisensinterkatalysators bei 300° erhaltenen, zwischen etwa 27° und 300° siedenden Gemischs ungesättigter Kohlenwasserstoffe von durchschnittlichen Molekulargewicht 217 und der Jodzahl 87 werden 75 Teile Monohydrat bei 0 bis 5° eingetropft, worauf man anschließend für kurze Zeit bei 10-15° nachrührt. Es wird auf Eis gegeben, neutralisiert und dann unter Rückfluss einige Zeit schwach alkalisch verkocht. Die Aufarbeitung erfolgt in der bereits beschriebenen Weise. Das so gewonnene Erzeugnis besitzt wertvolle Eigenschaften als Textilhilfsmittel.

Beispiel:

In 200 Teile einer bei etwa 250-275° siedenden Fraktion des in der in Beispiel 4 beschriebenen Weise hergestellten, ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthaltenden Gemischs vom durchschnittlichen Molekulargewicht 187 und der Jodzahl 96 werden im Verlauf einiger Minuten 75 Teile Monohydrat bei 0 bis 5° eingetropft; anschließend wird für kurze Zeit nachgerührt. Es wird dann auf Eis gegeben, neutralisiert und einige Zeitlang schwach alkalisch verkocht. Das in der bereits beschriebenen Weise aufgearbeitete Reaktionsgut ergibt ein Erzeugnis, das sich durch sein gutes Schaum- und Netzvermögen auszeichnet.

Patentanspruch:

Herstellung von organischen Schwefelsäureabkömmlingen, dadurch gekennzeichnet, dass man die bei der Hydrierung der Oxyde des Kohlenstoffs erhältlichen höhermolekularen ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit sulfonierenden Mitteln behandelt.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Patent-Abteilung.

Lu/O.

29.11.39

Dr. Fh/E.

1. Dezember 1939

Neuanmeldung No. 622.

Sir bitten Sie, in diese Neuanmeldung noch folgende Beispiele einzufügen:

Beispiel 4.

In 200 Teile eines bei der Hydrierung von Kohlenoxyd erhaltenen, zwischen etwa 275 und 300° siedenden Kohlenwasserstoffs von durchschnittlichen Molekulargewicht 217 und der Jodzahl 87 werden bei 0 - 5° 75 g Monohydrat eingetropft und anschliessend für kurze Zeit bei 10 - 15° nachgerührt. Es wird auf Eis gegeben, neutralisiert und dann unter Rückfluss einige Zeit alkalisch ^{alkalisch} verköcht. Die Aufarbeitung erfolgt in der bereits beschriebenen Art und Weise. Das Produkt besitzt wertvolle Eigenschaften als Textilhilfsmittel.

Beispiel 5.

In 200 Teile eines bei der Hydrierung von Kohlenoxyd erhaltenen, zwischen etwa 250 und 275° siedenden Kohlenwasserstoffs von durchschnittlichen Molekulargewicht 187 und der Jodzahl 96 werden im Verlauf einiger Minuten bei 0 - 5° 75 g Monohydrat eingetropft und anschliessend für kurze Zeit nachgerührt. Es wird auf Eis gegeben, neutralisiert und dann einige Zeit ^{alkalisch} verköcht. Das in der bereits beschriebenen Art und Weise aufgearbeitete Reaktionsgut ergibt ein Produkt, dass sich durch sein gutes Schaum- und Netzvermögen auszeichnet.

-/-

Durchschlag