

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. 4555  
Patentabteilung

Frist: 24. Dezember 1941

Ø Hauptlaboratorium 2. Dez. 1941

O.S. 11916

An das  
Reichapatentamt,  
Berlin.

Dr. Nocht

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

I. 66 167 IVc/12 o.

"Verfahren zur Herstellung stickstoffhaltiger Abkömmlinge  
der Acrylsäure und ihrer Substitutionserzeugnisse".

Auf den Amtsbescheid vom 21. Oktober 1941.

Mit der von der Prüfungsstelle vorgeschlagenen  
Fassung der aussulegenden Unterlagen erklären wir uns einver-  
standen. In der Anlage senden wir die uns zugegangene geänderte  
Beschreibung zurück zusammen mit einer Reinschrift der Seite 8.  
Wir bitten, die Seiten 1 bis 7 der Anlage zusammen mit der  
neuen Seite 8 für die Auslegung zu verwenden.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT  
gez. Max Reischdorfer  
gez. I. V. Krzikalla

Anlagen:

P.A. 632 564  
1 neue Seite 8 (doppelt).

Durchschlag

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. 4556  
Patentabteilung 11916

Beispiel 7:

In der in Beispiel 1 beschriebenen Weise setzt man

Beispiel 7:

In der in Beispiel 1 beschriebenen Weise setzt man 92 Teile Dicyclohexylamin, 30 Teile Eisessig und 20 Teile Wasser in Gegenwart von 400 Teilen p-Tyrol mit 30 Teilen Nickelcarbonyl und Acetylen um, bis etwa 15 Teile Acetylen aufgenommen worden sind. Nach dem Filtrieren und Destillieren des Umsetzungsgemischs erhält man als Hauptfraktion eine Flüssigkeit, die unter 18 mm Druck bei 196 - 206° siedet. Es handelt sich um N-Acroyl-dicyclohexylamin. Die Ausbeute beträgt etwa 43 Teile, entsprechend 36 %.

Beispiel 8:

Man setzt 59 Teile Acetamid, 20 Teile Eisessig und 250 Teile Wasser in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise mit 43 Teilen Nickelcarbonyl und Acetylen um, bis etwa 30 Teile Acetylen aufgenommen worden sind. Die Umsetzungslösung wird mit Dibutyläther mehrmals extrahiert, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert, wobei man das N-Acroylacetamid als Hauptfraktion (Kp.<sub>1</sub> = 200 - 220°) erhält. Die Ausbeute beträgt 36 Teile, entsprechend 32 %.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von stickstoffhaltigen Abkömmlingen der Acrylsäure und ihrer Substitutionserzeugnisse, dadurch gekennzeichnet, dass man Ammoniak und seine Abkömmlinge mit mindestens einem freien, an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatom mit Metallocarbonylen und Acetylenen, zweckmäßig in Anwesenheit von anorganischen oder organischen Säuren und eines Verdünnungs- oder Lösungsmittels, vorteilhaft in der Wärme und notfalls unter Druck, behandelt.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Doppelt.

*gez. Max Bauerwelder*

*gez. I. V. Krzikalla*

**Durchschlag**

Reichspatentamt:

4557  
Berlin, 21. Oktober 1941.

Antragsteller J 66 167 IVc/1c

Erfinder:

die I. G. Farbenindustrie  
Aktiengesellschaft, PatAbtlg.

Ludwigshafen a. Rhn.

Technische Zeichnung ist beizugeben.

Widerruf ist gestattet.  
Widerruf ist bis zum 1. April 1942  
möglich. Danach ist die Anmeldung  
unwiderruflich.

Die Gebühren: 0.2. 11 916.

Auf die Eingabe vom 6. September 1941.

Auf Grund der weiteren Prüfung kann die Bekanntma-  
chung der Anmeldung nach § 30 des Patentgesetzes in Aus-  
sicht gestellt werden.

Für die auszulesenden Unterlagen wird die aus der  
Anlage ersichtliche Fassung vorgeschlagen. Mit den ande-  
run gen wolle sich die Anmelderin binnen einem Monat  
einverstanden erklären und die Anlage unverändert zurück-  
geben oder zwei Reinschriften (erforderlich für Seite 8)  
einreichen.

Wenn das Einverständnis nicht ausgesprochen werden,  
so ist der Widerspruch einreichend zu begründen.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Prüfungstermin für Klasse 12 o.

Erteilt.

Kos./

O. D. E.

Einzeichnen

Kgl. Pat. 15  
10.1941.50000

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

Frist: 17. Oktober 1941

37

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. R. H. <sup>Dr. 58</sup>  
Patentabteilung

Frist: 17. Oktober 1941

Hauptlaboratorium

O. Z. 11916

An das

Reichspatentamt,  
Berlin.

10. Okt. 1941

*Dr. Heck*  
*Dr. Gm*  
*Dr. Gm*

Patentabt. Va. den 16. Oktober 1941.

I. 66 167 IVc/12 o.

"Verfahren zur Herstellung stickstoffhaltiger Abkömmlinge der Acrylsäure und ihrer Substitutionsverzeuguise".

Auf den Amtsbescheid vom 30. September 1941.

Im Nachgang zu unserer Eingabe vom 6. September d. J. s. übersenden wir mit gleicher Post die zu der oben genannten Anmeldung gehörigen Substanzproben.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. Holdermann ppa. Schönberg

8 Substanzproben  
(gesondert)

1 Substanzprobenverzeichnis.

10. Okt. 1941

3840-2251-40M-401  
FACIT

Durchschlag

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN <sup>458.9</sup>  
Patent-Abteilung

*17. Okt. 1941*  
*Dr. Gm*

Va. 13.9.41.

Dr. Gm/b 17. Okt. 1941.

O. Z. 11916 - I. 66 167 IVc/12 o.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN 4559  
Patent-Abteilung

Va. 13.9.41.

Dr. Gm/b 17. Okt. 1941.

O.Z. 11916 - I. 66 167 IVc/12 o.  
Verfügung des Reichspatentamts vom 30.9.41.

Anbei übersenden wir Ihnen die noch ausstehende Substanzprobe für Beispiel 6.

Die mit unserem Schreiben vom 8.8.41 an Sie übersandten Substanzproben für Beispiel 6 und 7 (mit Dicyklohexylamin und Acetamid) sind nach der Anordnung, die Sie in der Neubeschreibung vorge-nommen haben, als Substanzproben für Beispiel 7 und 8 zu be-zeichnen.

gez. Gassenmeier

Anlagen.

" nt(echt)  
" h(eppe)

Durchschlag

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

4560

4560

Frist: 8. September 1941

8 Hauptlaboratorium

6. Sep. 1941

O. Z. 11916

An das

Reichspatentamt,

Berlin.

*Dr. Hocht*  
*H. H. H. H.*  
*H. H. H. H.*

Patentabt. Fr/Vo. don 6. Sept. 1941.

1.66 167 IVo/12 o.

"Verfahren zur Herstellung stickstoffhaltiger Abkömmlinge der Acrylsäure und ihrer Substitutionserzeugnisse".

Auf den Amtsbescheid vom 5. Februar 1941.

In der Anlage übersenden wir neue zusammenhängende Unterlagen, die dem Gang des Prüfungsverfahrens Rechnung tragen. Das Beispiel 7 beschreibt die Umsetzung des Dicyclohexylamins, das Beispiel 8 die eines Säureamids, wodurch die Forderungen der Prüfungsstelle befriedigt werden.

Das Beispiel 5 lässt sich nicht dahingehend berichtigen, dass das monomere Diacrylamid aus Hexamethyldiamin entsteht. Offenbar neigt die primär entstehende monomere Verbindung so stark zur Polymerisation, dass man sie nicht isolieren kann. Übrigens haben wir in der Beschreibung nicht angegeben, es entstünden nur die monomeren Verbindungen, sondern auf Seite 4 der ursprünglichen Unterlagen wurde am Ende des zweiten Absatzes besonders darauf hingewiesen, dass man in manchen Fällen, wozu das Beispiel 5 gehört, die Polymerisation nicht verhindern könne. Da das Endergebnis des Beispiels 5 durch eine an sich bekannte Umwandlung eines eindeutig vom Patentspruch umfassten Körpers entstanden ist, ohne dass hierzu besondere Maßnahmen angewandt worden, ist dieses Beispiel auch durchaus als Erläuterung der Erfindung zu betrachten.

Die Substanzproben werden gesondert übersandt. Die  
1. Neubeschreibung (doppelt)  
1. Erfindungserklärung  
1. Substanzproben (gesondert)  
1. Substanzprobenverzeichnis

Durchschlag

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

4561

0.2.11916

1.66 167 IVc/12 o.

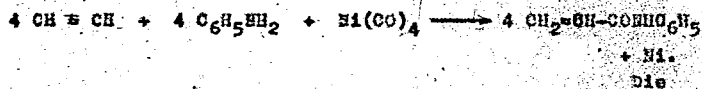
16. Dezember 1939.  
1941.  
6. Sept. Pz/Va.

Verfahren zur Herstellung stickstoffhaltiger Abkömmlinge  
der Acrylsäure und ihrer Substitutionserzeugnisse.

Es ist bekannt, dass man durch Umsetzen von Kohlenmonoxyd mit Olefinen und Wasser oder mit Alkoholen gesättigte Carbonsäuren oder deren Ester erhält. Solche Umsetzungen sind beispielsweise beschrieben in Journal of the Chemical Society, 1936, Band 1, Seiten 358 - 365 und in den amerikanischen Patentschriften 1 924 762 bis 1 924 769.

Es wurde nun gefunden, dass man stickstoffhaltige Abkömmlinge der Acrylsäure und ihrer Substitutionserzeugnisse in sehr einfacher Weise erhält, wenn man auf Ammoniak oder Abkömmlinge des Ammoniaks mit mindestens einem freien, an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatom Metallocarbonyl und Acetylen oder substituierte Acetylene einwirken lässt. Als Metallocarbonyl sind beispielsweise die Carbonyl des Nickels, Cobalts, Eisens, Wolframs und Molybdäns geeignet; besonders vorteilhaft ist es, Nickelcarbonyl zu verwenden.

Die Umsetzung sei nachstehend am Beispiel des Acetylens, Anilins und Nickelcarbonyl durch eine Gleichung erläutert:



3172-2974-23M-431  
P. 235

Durchschlag

Die Umsetzung wird am zweckmäßigsten in der Weise

Die Umsetzung wird am zweckmäßigsten in der Weise bewirkt, dass man in flüssiger Phase die Stickstoffverbindung mit Acetylen, erforderlichenfalls unter Überdruck, zusammenbringt und gleichzeitig das Metallecarbonyl, z.B. Nickelcarbonyl, am besten entsprechend der Acetylenaufnahme, Zutropfen lässt. Es ist zweckmäßig, die Umsetzung in einem inerten Lösungs- oder Verdünnungsmittel zu bewirken; als solche kommen beispielsweise aromatische Kohlenwasserstoffe, in manchen Fällen auch Wasser in Betracht. Die Umsetzung liefert Wärme, sodass man häufig anfangs kühlen muss, um die günstigste Temperatur innehalten zu können. Die günstigsten <sup>Umsetzungs</sup> Temperaturen liegen im allgemeinen zwischen etwa 20 und 50°. Bei tieferer Temperatur sinkt die Umsetzungsgeschwindigkeit, bei höherer besteht die Gefahr, dass unerwünschte Nebenansetzungen die Ausbeute beeinträchtigen. Temperaturen über 100° kommen daher in der Regel nicht in Betracht. Wie bereits erwähnt, kann unter erhöhtem Druck gearbeitet werden. Hier genügt oft schon ein Überdruck von weniger als 1 Atmosphäre; wenn sich eine Stickstoffverbindung schwierig umsetzen lässt, kann man auch das Acetylen unter höherem Druck, z.B. von 20 Atmosphären, einwirken lassen. Hierbei kann auch in Anwesenheit eines Verdünnungsgases gearbeitet werden.

Um das bei der Umsetzung freiwerdende Metall zu binden, sorgt man zweckmäßig dafür, dass eine Säure anwesend ist. Man kann hierfür beispielsweise Salzsäure oder Schwefelsäure, zweckmäßiger organische Säuren, z.B. niedermolekulare Fettsäuren, wie Ameisensäure und Essigsäure, verwenden. Die Säuremenge ist am besten so groß, dass sie zur Bindung des Metalls ausreicht; ein Säureüberschuss schadet meist nichts, ja in manchen Fällen begünstigt er sogar die Umsetzung.

Geeignete

**Durchschlag**

117.1174-204-21  
 11916

Geeignete Ausgangsstoffe sind ausser Ammoniak einmal

Geeignete Ausgangsstoffe sind ausser Ammoniak einmal primäre oder sekundäre Mono- oder Polyamin, z.B. aliphatische Amine, wie Methylamin, Propylamin, Diäthylamin, Äthyl- oder Hexamethylen-diamin, cycloaliphatische Amine, z.B. Mono- oder Dicyclohexylamin, aromatische Amine, wie Anilin und dessen N-Alkylabkömmlinge oder Homologen und durch andere Gruppen substituierte Abkömmlinge. Heterocyclische Stickstoffverbindungen mit freier -NH-Gruppe, z.B. Piperidin, sind ebenfalls geeignet. Mit diesen Verbindungen setzen sich Acetylene und Metallocarbonyl zu Amiden der Acrylsäure und ihrer Substitutionsprodukte um, wobei man aus Monosaminen Verbindungen mit einer, aus Polyaminen Verbindungen mit mehreren Amidgruppen erhält. Da die Umsetzung zwischen Aminen, Acetylen und Metallocarbonyl in Gegenwart von Säure besonders gut verläuft, ist es offenbar ohne Bedeutung, ob das Amin frei oder in Form eines Salzes umgesetzt wird.

Auch mit Säureamiden mit mindestens einem freien Wasserstoffatom am Amidstickstoff lässt sich die Erfindung ausführen. Man erhält dann gemischte Amide der Acrylsäure oder ihrer Substitutionserzeugnisse und anderer Carbonsäuren. Auch hier können, falls man von Amiden mehrbasischer Säuren ausgeht, mehrere Acrylamidgruppen eintreten.

Wenn die Ausgangsstoffe ausser der stickstoffhaltigen Gruppe noch Substituenten enthalten, die, wie die OH-Gruppe, mit Acetylenen und Metallocarbonylen zu reagieren vermögen, so kann neben der Amidgruppe noch eine Estergruppe gebildet werden.

Anstelle von Acetylen kann man auch substituierte Acetylene, z.B. Methylacetylen, anwenden.

Zwischen

Durchschlag

2177-1974-1234-451  
 11916

Zwischen der Umsetzungsfähigkeit der verschiedenen Stickstoffverbindungen bestehen Unterschiede. Bei aliphatischen Aminen nimmt in der Regel die Umsetzungsfähigkeit mit steigender Kohlenstoffzahl ab. Aromatische primäre Amine reagieren leicht, sekundäre gemischt aromatisch-aliphatische Amine lassen sich weniger leicht umsetzen, während sekundäre rein aromatische Amine, z.B. N-Phenyl-8-naphthylamin, sehr langsam reagieren.

Viele der stickstoffhaltigen Acrylsäureabkömmlinge nach der Erfindung neigen zur Polymerisation. Es empfiehlt sich dann, die Umsetzung in Anwesenheit geringer Mengen polymerisationsverhindernder Stoffe auszuführen. Als solche eignen sich z.B. tertiäre Amine, z.B. N-Naphthylpyrrolidin, oder organische Sulfide. Auch sekundäre, rein aromatische Amine, z.B. Phenyl-8-naphthylamin, können zur Polymerisationsverhinderung zugesetzt werden, wenn man ein Amin zur Umsetzung benutzt, das leichter mit Acetylenen und Metallcarbonylen reagiert. In manchen Fällen gelingt es selbst durch Zusatz solcher Mittel, nicht, die Polymerisation während der Umsetzung zu verhindern. (Nach dem vorliegenden Verfahren ist es möglich, stickstoffhaltige Abkömmlinge ungesättigter Carbonsäuren in einem Arbeitsgang herzustellen, während man bei den bisher angewandten Verfahren stets mehrere Umsetzungen ausführen musste. Dabei ist es überraschend, dass überhaupt eine Umsetzung zwischen den Verbindungen der Acetylenreihe und dem in den Metallcarbonylen gebundenen Kohlenoxyd stattfindet, da bei der Umsetzung von Olefinen und Wasser mit Kohlenoxyd Metallcarbonyle schädlich sein sollen und ihre Anwesenheit vermieden werden soll.

Die

2177-1974-23M-431  
PATENT

Durchschlag

Die in den nachstehenden Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile.

Die in den nachstehenden Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel 1.

In einem geschlossenen Gefäß leitet man unter Rühren in eine Mischung aus 260 Teilen Toluol, 95 Teilen Anilin, 80 Teilen Eisessig und 16 Teilen Wasser bei 38 - 45° Acetylen unter einem Überdruck von etwa 0,1 Atmosphären ein. Man lässt gleichzeitig 43 Teile Nickelcarbonyl in dem Maße autropfen, wie Acetylen aufgenommen wird. Das Gemisch erwärmt sich zunächst, sodass man kühlen muss. Im weiteren Verlauf der Umsetzung wird schwach erwärmt, um eine gleichmäßige Temperatur von 38 - 45° aufrecht zu erhalten. Nachdem 24 Teile Acetylen aufgenommen sind, lässt man erkalten, filtriert von dem abgeschiedenen Nickelacetat ab und engt das Filtrat im Vakuum ein. Aus der zurückbleibenden viskosen Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten das so erhaltene Acrylsäureanilid in Form von Kristallen ab, die von den flüssigen Anteilen abgessaugt und mit wenig Alkohol und Äther gewaschen werden. Nach dem Trocknen schmelzen sie bei 100°. Die Ausbeute an monomeren Anilid beträgt 40 %, bezogen auf die Menge des eingesetzten Anilins. Daneben entsteht noch polymeres Acrylsäureanilid.

Beispiel 2:

In eine Mischung von 72 Teilen n-Butylamin, 80 Teilen Eisessig, 16 Teilen Wasser, 260 Teilen Toluol und 1 Teil Phenyl-β-naphthylamin leitet man unter Rühren bei 40° Acetylen unter geringem Überdruck ein und lässt 43 Teile Nickelcarbonyl langsam autropfen. Zunächst erwärmt sich die Mischung stark, sodass man kühlen muss, während man gegen Schluss der Umsetzung schwach

heißt.

Durchschlag

1777-1074-2336-451  
P. 1007

heißt, um das Gemisch auf etwa 40° zu halten. Es werden ins-

heißt, um das Gemisch auf etwa 40° zu halten. Es werden insgesamt etwa 25 Teile Acetylen aufgenommen. Die Mischung wird von dem abgeschiedenen Nickelacetat abgesaugt und im Vakuum destilliert. Nach einem Vorlauf von Toluol und Eisessig erhält man bei 15 mm Hg-Druck Acrylsäurebutylamid als bei 130° siedende Flüssigkeit in einer Ausbeute von 30 %, bezogen auf die Menge des eingesetzten Butylamins.

Beispiel 3:

Zu einer Mischung von 140 Teilen Harnstoff, 600 Teilen Toluol, 120 Teilen Eisessig, 35 Teilen Wasser und 2 Teilen Phenyl-8-naphthylamin, läßt man langsam 172 Teile Nickelcarbonyl tropfen, während man gleichzeitig Acetylen unter 0,1 atü einpresst. Das Gemisch wird während der Umsetzung auf 40 bis 45° gehalten. Nachdem etwa 100 Teile Acetylen aufgenommen sind, läßt man erkalten, filtriert und destilliert im Vakuum das Toluol und den Eisessig ab. Zurück bleibt eine hochviskose Masse, die in der Hauptsache aus polymerem Diacrylharnstoff besteht. Nach dem Auswaschen mit Methanol beträgt die Ausbeute 20 %, bezogen auf die Menge des eingesetzten Harnstoffs.

Beispiel 4:

In eine Mischung von 170 Teilen Pyrrolidin, 180 Teilen Eisessig, 30 Teilen Wasser und 500 Teilen Toluol läßt man in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise 86 Teile Nickelcarbonyl langsam tropfen, während man gleichzeitig Acetylen einleitet. Während der Umsetzung wird das Gemisch zwischen 40 und 45° gehalten. Nachdem etwa 55 Teile Acetylen aufgenommen sind, läßt man erkalten, filtriert und destilliert im Vakuum das

Toluol

Durchschlag

2175-1076-236-431  
P. 4566

Toluol und den Eisessig ab. Als Hauptfraktion erhält man dann N-Acroylpyrrolidin als Flüssigkeit, die bei  $106^{\circ}$  bis  $108^{\circ}$  bei 10 mm siedet, in einer Ausbeute von etwa 30 %, bezogen auf eingesetztes Pyrrolidin.

Beispiel 5:

In der in Beispiel 1 beschriebenen Weise setzt man 60 Teile Hexamethyldiamin, 90 Teile Eisessig und 20 Teile Wasser in 300 Teilen Toluol mit 43 Teilen Nickelcarbonyl und Acetylen um, bis etwa 25 Teile Acetylen aufgenommen sind. Nach dem Filtrieren und dem Abdestillieren von Toluol und Eisessig erhält man als Rückstand eine hochviskose Masse, die aus polymerem N,5'-Diacroylhexamethyldiamin besteht. Die Ausbeute beträgt etwa 45 %, berechnet auf die eingesetzte Menge Hexamethyldiamin.

Beispiel 6:

Zu einer Lösung von 46 Teilen Anilin, 15 Teilen Eisessig und 51,5 Teilen Phenylacetylen in 300 Teilen Toluol läßt man 25 Teile Nickelcarbonyl tropfen, während man auf  $40 - 45^{\circ}$  erwärmt. Nach etwa 6 Stunden verdünnt man mit Wasser und gibt etwa 50 Teile 30 figer Natronlauge zu, wobei sich zwei Schichten bilden. Das gebildete Nickel Salz ist in der unteren wässrigen Schicht enthalten. Die obere Schicht wird so eingengt, dass beim Erkalten das  $\alpha$ -Phenyl-acrylsäureanilid auskristallisiert. Die Ausbeute beträgt etwa 40 %, berechnet auf eingesetztes Anilin. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Benzol erhält man weiße Blättchen vom Schmelzpunkt  $115^{\circ}$ .

Beispiel 7:

Durchschlag

Beispiel 7:

In der in Beispiel 1 beschriebenen Weise setzt man 92 Teile Dicyclohexylamin, 30 Teile Eisessig und 20 Teile Wasser

Beispiel 7:

In der in Beispiel 1 beschriebenen Weise setzt man 92 Teile Dicyclohexylamin, 30 Teile Eisessig und 20 Teile Wasser in Gegenwart von 400 Teilen p-Tolyl mit 30 Teilen Nickelcarbonyl und Acetylen um, bis etwa 15 Teile Acetylen aufgenommen worden sind. Nach dem Filtrieren und Destillieren des Umsetzungsgemisches erhält man als Hauptfraktion eine Flüssigkeit, die unter 18 mm Druck bei 196 - 206° siedet. Es handelt sich um N-Acroyl-dicyclohexylamin. Die Ausbeute beträgt etwa 43 Teile, entsprechend 36 %.

Beispiel 8:

Man setzt 59 Teile Acetamid, 20 Teile Eisessig und 250 Teile Wasser in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise mit 43 Teilen Nickelcarbonyl und Acetylen um, bis etwa 30 Teile Acetylen aufgenommen worden sind. Die Umsetzungslösung wird mit Dibutyläther mehrmals extrahiert, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert, wobei man das N-Acroylacetamid als Hauptfraktion (Kp. = 200 - 220) erhält. Die Ausbeute beträgt 36 Teile, entsprechend 32 %.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von stickstoffhaltigen Abkömmlingen der Acrylsäure und ihrer Substitutionsverzeugnisse, dadurch gekennzeichnet, dass man ammoniak oder seine Abkömmlinge mit mindestens einem freien, an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatom mit Metallcarbonylen und Acetylenen, zweckmäßig in Anwesenheit von Säuren, behandelt.

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

Doppelt.

**Durchschlag**

2477-1974-2334-451  
P. 2021

Patent-Abteilung

Dr. Gm/fr. 8. August 1941.

O. 2. 11916 - I. 66 167 IVa/12 o.

Verfügung des Reichspatentamts vom 5. Februar 1941.

Auf den Amtsbescheid des Prüfers haben wir folgendes zu erwidern:  
Was die Behauptung im Absatz 1 des Bescheids anbetrifft, dass nach den Angaben der Beschreibung nur monomere Acrylsäurederivate hergestellt werden, ist diese nicht zutreffend. Wir verweisen auf die diesbezügliche Stelle der Beschreibung Seite 4, Absatz 2, Zeile 9 ff.

Die vom Prüfer verlangten Beispiele erhalten Sie nachstehend.

Beispiel 6.

In der in Beispiel 1 beschriebenen Weise setzt man 92 g Dicyklohexylamin, 30 g Eisessig und 20 g Wasser in 400 g p-Xylol mit 30 g Nickelcarbonyl und Acetylen um, bis ca. 13 Teile Acetylen aufgenommen sind. Nach dem Filtrieren und Destillieren erhält man als Hauptfraktion eine Flüssigkeit vom Sdp. = 196-206° / 18, die sich als N-Acroyl-dicyklohexylamin herausstellte.

Ansbeute = 43 g = 36 %.

Beispiel 7.

Wie in Beispiel 1 beschrieben, setzt man 59 g Acetamid und 20 g Eisessig in 250 g Wasser mit 43 g Nickelcarbonyl und Acetylen um, bis ca. 25 Raumteile Acetylen aufgenommen sind. Danach wird die wässrige Lösung mit Dibutyläther mehrmals extrahiert, mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert, wobei man das N-Acroyl-acetamid als Hauptfraktion vom Sdp. = 200-220° / 1 mm Hg erhält.

Ansbeute = 36 g = 32 %.

Anlagen:

Proben zu Beispiel 1-7.

gez. Gassenmeier

Krz.

Hh/ell)

18. Aug. 1941

Durchschlag

Reichspatentamt

O. 2. 11916 - I. 66 167 IVa/12 o.

Berlin 27061, den 5. Februar 1941  
Ausgegeben 17432

18. Aug. 1941

— 8 Feb 1941

Berlin SW 61; den  
Müschauer Straße 97-103.  
Durchmesser: 17 1/2 21

5. Februar 194

Unterzeichner: J. 66 167 IVa/ 12 0

## INDEX

**Verfälschte Angaben** finden sich bei allen Angaben mit Ausnahme griechischer.

Verkaufsst. Ginfaste,  
Dachstuhl: Pl. 1 Terte,  
Stellung: 200 73 bei der Dachstuhlplatten-Produktion  
und Giebelstiele Dach.

५३

I.G. Farbenindustrie

# Aktiengesellschaft

Ludwigshafen a/Rh

Hauptlaboratorium

Jhr. Zeiden: O.Z. 11916

Dr. Hoch

## **An Remark**

## Health Dr.

Auf die Eingabe vom 22. November 1940.

**Training and Development**

Nach dem Beispiel 5 werden Polymere der Acrylsäure-  
abkömmlinge erhalten. Nach den Angaben in der Beschreibung  
sollen jedoch nur monomere Verbindungen hergestellt wer-  
den. Das Beispiel 5 ist also entsprechend zu berücksich-  
tigen.

Ferner ist noch je ein Beispiel einzureichen, in welchem ein Säureamid und Dicyclohexylamin verwendet werden. Es empfiehlt sich sodann neue zusammenfassende Unterlagen einzureichen, in denen sämtliche Forderungen berücksichtigt sind. Gleichzeitig sind die vorschrittsmäßigen Proben und die Prüfenderkennung einzureichen.

**Frist: drei Monate.**

Die Frist beginnt mit der Zustellung

Prüfungsstelle für Klasse 12 c

Dr. K. K. K.

Veränderung des Spasmen

Falsch! Bei einem Unfall muss der schuldige Fahrer eine  
Strafzahlung leisten. Außerdem hat der Verursacher  
den Schaden zu ersetzen. Das ist die Grundlage der  
Haftung. Sie ist ein zentraler Bestandteil des  
Rechts.

**Patrol Officer** 17 9 4

01178

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

4571

Frist: 23. November 1940

Ø Hauptlaboratorium

O.Z. 11916

An das

Reichspatentamt,

Berlin.

Dr. Hecht

22. Nov. 1940

Patentabt. Fr/Va. den 22. Nov. 1940.

I. 66 167 IVc/12 o.

"Verfahren zur Herstellung stickstoffhaltiger Abkömmlinge der Acrylsäure und ihrer Substitutionserzeugnisse".

Auf den Amtsbescheid vom 20. Mai 1940.

Die von der Prüfungsstelle entgegengehaltenen Patentschriften erläutern Ausführungsformen der bekannten Umsetzung von Olefinen bzw. Alkoholen mit Wasser und Kohlenmonoxyd. Dabei entstehen gesättigte Carbonsäuren oder deren Ester. Aus den Patentschriften geht nicht hervor, dass sich auch Verbindungen der Acetylenreihe mit Kohlenoxyd, das hier in übrigen in Form von Metallcarbonyl angewandt wird, zu Säureabkömmlingen umsetzen lassen würden. Diese Tatsache, die erstmals in der vorliegenden Anmeldung ihren Niederschlag gefunden hat, ist besonders überraschend, weil man bei der Umsetzung von Olefinen mit Kohlenoxyd und Wasser die Gegenwart von Metallcarbonylen als schädlich angesehen hat.

Durch den Anmeldegegenstand wird auch ein technischer Fortschritt erzielt, denn nach der Erfindung gelingt die Herstellung stickstoffhaltiger Abkömmlinge ungesättigter Carbonsäuren in einem Arbeitsgang aus technisch leicht zugänglichen Ausgangsstoffen. Die bisher bekannten Verfahren zur Herstellung derartiger ungesättigter Verbindungen sind wesentlich unständlicher; sie erfordern stets eine Reihe von Verfahrensschritten.

Um den Stand der Technik und den durch den Anmeldegegenstand

**Durchschlag**

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

4572

Anmeldegegenstand erzielt den technischen Fortschritt in der

Anmeldungsgegenstand erzielten technischen Fortschritt in der Beschreibung zum Ausdruck zu bringen, bitten wir, die aus der Anlage ersichtlichen Nachträge aufzunehmen. Die Anlage enthält ferner die Angabe der Ausbeuten der bereits in der Anmeldung vorhandenen Beispiele, sowie ein Beispiel 6, das die Umsetzung eines substituierten Acetylens mit einem Amin und einem Metall-carbonyl erläutert. Ein Beispiel für die Verwendung eines disubstituierten Acetylens ist in Arbeit; es konnte jedoch innerhalb der laufenden Frist nicht fertiggestellt werden. Wir hoffen, es in Kürze nachreichen zu können. Auf Seite 1 der Beschreibung soll der ebenfalls aus der Anlage ersichtliche Reaktionsmechanismus aufgenommen werden.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. Holdermann ppa. Schönberg

Anlage:

1 Nachtrag (doppelt).

25-4234-10034-3129

**Durchschlag**

4573

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

Patentabteilung

G. Z. 11916

I. 66 167 IVc/12 a.22. November 1940.  
Fr/Va.Entwurf

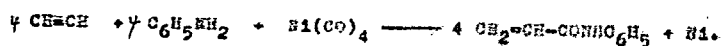
Vor dem ersten Absatz der Beschreibung bitten wir folgendes einzufügen:

"Es ist bekannt, dass man durch Umsetzen von Kohlenmonoxyd mit Olefinen und Wasser oder mit Alkoholen gesättigte Carbonsäuren oder deren Ester erhält. Solche Umsetzungen sind beispielsweise beschrieben im Journal of the Chemical Society, 1936, Band 1, Seiten 358 - 365 und in den amerikanischen Patentschriften 1 924 762 bis 1 924 769."

In der ersten Zeile des bisherigen Absatzes 1 auf Seite 1 bitten wir, vor "gefunden" einzusetzen "nun".

Am Ende des bisherigen Absatzes 1 bitten wir, folgenden neuen Absatz einzufügen:

"Die Umsetzung sei nachstehend an Beispielen des Acetylen, Anilins und Nickelcarbonyls durch eine Gleichung erläutert:



Vor dem letzten Absatz vor den Beispielen bitten wir einzufügen:

"Nach dem vorliegenden Verfahren ist es möglich, stickstoffhaltige Abkömmlinge ungesättigter Carbonsäuren in einem Arbeitsgang herzustellen, während man bei den bisher

angewandten

22-4236-1024-3129

**Durchschlag**

4574

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

Patentabteilung

angewandten Verfahren ist es mehrere Beispiele auszuführen

angewandten Verfahren stets mehrere Ausrichtungen ausführen musste. Dabei ist es überraschend, dass überhaupt eine Umsetzung zwischen den Verbindungen der Acetylreihe und dem in den Metallecarbonylen gebundenen Kohlenoxyd stattfindet, da bei der Umsetzung von Olefinen und Wasser mit Kohlenoxyd Metallecarbonyle schädlich sein sollten und ihre Anwesenheit vermieden werden soll.

Auf Seite 5 bitten wir, am Ende des ersten Beispiels einzufügen: "Die Ausbeute an monomeres Anilid beträgt etwa 40 %, bezogen auf die Menge des eingesetzten Anilins. Daneben entsteht auch noch polymeres Acrylsäureanilid".

In der letzten Zeile des Beispiels 2 bitten wir, hinter "Flüssigkeit" einzufügen "in einer Ausbeute von etwa 30 %, bezogen auf die Menge des eingesetzten Butylamins".

Am Ende des Beispiels 3 ist einzusetzen: "Nach dem Auswaschen mit Methanol beträgt die Ausbeute etwa 20 %, bezogen auf die Menge des eingesetzten Morbutoffs".

In der letzten Zeile des Beispiels 4 bitten wir, hinter "siedet" einzufügen: "in einer Ausbeute von etwa 30 %, bezogen auf eingesetztes Pyrrolidin".

Am Ende des Beispiels 5 bitten wir, folgenden Satz einzufügen: "Die Ausbeute beträgt etwa 45 %, berechnet auf die eingesetzte Menge Hexamethylen-diamin".

Wir bitten, das folgende Beispiel 6 in die Anmeldung aufzunehmen:

Beispiel 6:

In einer Lösung von 46 Teilen Anilin, 15 Teilen

Eisessig

**Durchschlag**

4575

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

Patentabteilung

Eisessig und 51,5 Teilen Phenylacetylen in 300 Teilen Toluol lässt man 25 Teile Nickelcarbonyl tropfen, während man auf 40 - 45° erwärmt. Nach etwa 6 Stunden verdünnt man mit Wasser und gibt etwa 50 Teile 30 %iger Natronlauge zu, wobei sich zwei Schichten bilden. Das gebildete Nickelsalz ist in der unteren wässrigen Schicht enthalten. Die obere Schicht wird so eingeengt, dass beim Erkalten das  $\alpha$ -Phenyl-horphenylarsenilid auskristallisiert. Die Ausbeute beträgt etwa 40 %, berechnet auf eingesetztes Anilin. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Benzol erhält man weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 115°.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. Holdermann ppa. Schönberg

Doppelt.

Durchschlag

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung.

Dr. Gm/E.      16. Oktober 1940

Deutsche Patentanmeldung J. 66 167 IVc/12 o - O.Z. 11 916.

In weiterer Erledigung unseres Schreibens vom 31. 7. 1940 und des Amtsbescheides des Reichspatentamts vom 20.5.1940 erhalten Sie nachstehend zwei Beispiele, die die Umsetzung von Phenylacetylen mit Anilin und Nickelcarbonyl beschreiben.

Beispiel 6.

46 Gew. Teile Anilin, 15 Gew. Teile Eisessig und 51,5 Gew. Teile Phenylacetylen werden in 300 Gew. Teilen Toluol gelöst und 25 Gew. Teile Nickelcarbonyl zugetropft und durch Erwärmen auf 40 - 45° zur Reaktion gebracht. Nach etwa 6 Stunden wird mit Wasser verdünnt und etwa 40 ccm NaOH (30%ig) zugegeben, wobei das gebildete Nickelzellsalz die wässrige Schicht aufgenommen wird. Nach Abtrennen der oberen Schicht wird diese auf etwa 100 ccm eingedunstet, woraus beim Erkalten das Phenyl-acrylanilid kristallisiert. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Benzol erhält man weiße Blättchen vom Smp. = 115°, deren Analysenwerte mit den für Phenylacrylanilid berechneten übereinstimmen.

Da das  $\beta$ -Phenyl-acrylsäureanilid (Zimtsäureanilid) nach W. AUTHENRIETH (Ber. 34, 186 (1901)) den Smp. = 153° hat, muss es sich hier um das  $\alpha$ -Phenylacrylsäureanilid handeln.

Die Ausbeute beträgt etwa 40%.

Beispiel 6a.

Leitet man bei derselben Reaktion den Zerfall des Nickelcarbonyls anstatt mit Eisessig mit Brom ein, indem man in eine Lö-

-/-

**Durchschlag**

1873-2334-448

Patent-Abteilung

Deutsche Patentanmeldung J. 66 167 IVc/12 o - O.Z. 11 916.

16.10.40

11

Dr. Ht/E.

4577

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung

16.10.40

11

D. Patentamt. J. 66 167 IVc/12 o - O. Z. 11 916. Dr. Ht/S.

sung von 46 Gew. Teilen Anilin, 15 Gew. Teile Eisessig und 51,5 Gew. Teile Phenylacetylen in 300 <sup>g</sup> Toluol 25 Gew. Teile Nickelcarbonyl und 10 Gew. Teile einer 5%igen Lösung von Brom in Chloroform Zutropft und etwa 24 Stunden auf 50° erwärmt, so erhält man nach Waschen der Lösung mit Wasser und Einengen auf 100 ccm Kristalle, die nach Umkristallisieren aus Benzol den Smp. = 138 - 140° zeigen.

Die Analysenwerte entsprechen auch hier genau den für Phenylacrylanilid berechneten.

*gute Kristalle  
H. (1. Okt.)*

Durchschlag

1273-2114-40

4578

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

4578

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

Patent-Abteilung.

Dr. Mt./E. 31. Juli 1940

J. 65 167 IVc/12 o - O.Z. 11 916 - Deutschland.  
Amtsbescheid des Reichspatentamts vom 20.5.1940.

Bezüglich der vom Prüfer erhobenen Einwände verweisen wir auf unsere ausführlichen Darlegungen in Sachen der Anmeldungen J 65 361, J 65 757 und J 65 758. Die in dem Amtsbescheid angezogenen amerikanischen Patente entsprechen nämlich genau der Literaturstelle der Arbeiten von HARDY (Journ. of the chem. Soc. London 26, I, 358-365), in denen auf die amerikanischen Patentschriften 1 924 762 bis 1 924 768 bereits verwiesen ist.

Zur gründlichen Durchführung unserer Versuche mit weiteren substituierten Acetylenen bitten wir jedoch um Fristverlängerung beim Reichspatentamt nachzusuchen.

*108. Hecht  
" Rippert*

**Durchschlag**

1173-204-46

Reichspatentamt

Erreichte: J 66 167-IVc/12 o

Berlin 37861, den  
auf dem 20. Mai 1940  
Genehmigt: 17 4321

20. Mai 1940

4579

# Reichspatentamt

Berlin, 20. Mai 1940  
 Ausdrucks- und  
 Zeichnungs-Nummer: 17 43 21

20. Mai 1940

Antragsteller: J 66 167 IVc/12 o

Erfinder:

Georg Meißner, Berlin, als Erfinder

Erfindungsgegenstand:

Verfahren zur Herstellung stickstoffhaltiger Abkömmlinge der Acrylsäure und ihrer Substitutionserzeugnisse

An:

I. G. Farbenindustrie

Aktiengesellschaft

Ludwigshafen a/Rh.

Der Zeichen: O. Z. 11916

In Sachen der Patentanmeldung, betreffend "Verfahren zur Herstellung stickstoffhaltiger Abkömmlinge der Acrylsäure und ihrer Substitutionserzeugnisse", eingegangen am 18. Dezember 1939.

Nachstehend wird das Ergebnis der in Klasse 12 o durchgeführten Prüfung mit der Aufforderung mitgeteilt, binnen 1 Monat sich zu äußern.

Die Frist beginnt mit der Zustellung. und Wasser/

Es ist bekannt aus Clofimen und Kohlenmonoxyd in Gegenwart von Katalysatoren Carbonsäuren herzustellen, vgl. die amerikanischen Patentschriften 924 762 bis 1 924 769. Demgegenüber war es zumindest naheliegend, die bekannte Reaktion auf Acetylen zu übertragen. Daß man durch Zusatz von Alkohol oder Ammoniak die entsprechenden Derivate erhalten kann, ergibt sich auf Grund sachkundiger Überlegungen. Die Anmelderin wird daher aufgefordert, das vorliegende Verfahren gegenüber diesen bekannten Verfahren in der Beschreibung als Erfindung klarherauszustellen.

Das Verfahren ist noch durch eine größere Anzahl zahlenmäßig bestimmt gehaltener Beispiele zu erläutern, in welchen vor allem substituierte Acetylene als Ausgangsstoffe verwendet werden sollen. Auch die Ausbeuten sind zahlenmäßig anzugeben. Der Reaktionsverlauf ist in der Beschreibung durch eine Formelgleichung zu veranschaulichen.

Zur Aeußerung bis spätestens 12.7. für Klasse 12 o.

erschr. d. Ref.:

nach G. D. S.

Mit einer rechtzeitigen und gründlichen Erledigung

an der

Kgl. Pat. 45  
 2. 1940. 50000

Patentabteilung

Dr. Krauß

27. Juni 1940

2e







aromatische Kohlenwasserstoffe. Man verfährt auch wasserfrei. Die Umsetzung erfolgt wasserfrei, sodass man häufig, anfangs kühler, dann bei der günstigsten Temperatur innehalten kann. Die günstigsten Umsetzungstemperaturen liegen in der Regel zwischen etwa 20 und 30 °C. Bei niedrigerer Temperatur sinkt die Umsetzungsgeschwindigkeit, bei höherer besteht die Gefahr der unerwünschten Nebenumsetzungen. Die Halbstoffe beeinträchtigen Temperaturen über 100 °C kommen daher in der Regel nicht in Betracht. Wie bereits erwähnt, kann unter erhöhtem Druck gearbeitet werden. Hier genügt oft schon ein Überdruck von weniger als 1 Atmosphäre, wenn sich eine Stickstoffverbindung schwer umsetzen lässt, kann man auch bei Atmosphärendruck unter höherem Druck, z.B. von 20 Atmosphären, einwirken lassen. Hierbei kann auch in Anwesenheit eines Verdünnungsmittels gearbeitet werden.

Um das bei der Umsetzung freizwerdende Metall zu binden, sorgt man zweckmäßig dafür, dass eine Säure anwesend ist. Man kann hierfür beispielsweise Salzsäure oder Schwefelsäure, zweckmäßiger organische Säuren, z.B. niedermolekulare Fettsäuren, wie Ameisensäure und Essigsäure, verwenden. Die Säuremenge ist am besten so groß, dass sie zur Bindung des Metalls ausreicht. Ein Säureüberschuss schadet meist nicht. In manchen Fällen begünstigt er sogar die Umsetzung.

Geeignete Ausgangsstoffe sind ausser Ammoniak einmal primäre oder sekundäre Mono- oder Polyamine, z.B. aliphatische Amine, wie Methylamin, Propylamin, Diäthylamin, Äthyl- oder Hexamethyldiamin, cycloaliphatische Amine, z.B. Mono- oder Dicyclohexylamin.

Dicyclohexylamin, aromatisches Amin, ein Amin und eine N-Alkylabkommlinge oder homologe Amine durch andere Gruppensubstituierte Abkömmlinge heterocyclische Stickstoffverbindungen mit freier -NH-Gruppe z.B. Piperidin sind ebenfalls geeignet. Mit diesen Verbindungen setzt sich Acetylen und Metallcarbor zu Amiden der Acrylsäure und ihrer Substitutionsprodukte, wobei man aus Monoaminen Verbindungen mit einer, aus Polyaminen Verbindungen mit mehreren Amidgruppen erhält. Die Umsetzung zwischen Aminen, Acetylen und Metallcarbor, in Gegenwart von Säure besonders mit verdünnter, ist offenbar ohne Bedeutung, ob das Amin frei oder in Form eines Salzes umgesetzt wird.

Auch mit Säureamiden mit mindestens einem freiem Wasserstoffatom an Amidstickstoff lässt sich die Erfindung ausführen. Man erhält dann Gemische Amide der Acrylsäure oder ihrer Substitutionserzeugnisse und anderer Carbonsäure. Auch hier können, falls man von Amiden basischer Säuren ausgeht, mehrere Acrylamidgruppen eintreten.

Wenn die Ausgangsstoffe ausser der stickstoffhaltigen Gruppe noch Substituenten enthalten, die wie die OH-Gruppe mit Acetylenen und Metallcarborieren zu reagieren vermögen, so kann neben der Amidgruppe noch eine Estergruppe gebildet werden.

Anstelle von Acetylen kann man auch substituierte Acetylene, z.B. Methylacetylen, anwenden.

Zwischen der Umsetzungsfähigkeit der verschiedenen Stickstoffverbindungen bestehen Unterschiede. Bei aliphatischen Aminen nimmt in der Regel die Umsetzungsfähigkeit mit steigender

Kohlenstoffzahl

Kohlenstoffzahl. a. Aromatische primäre Amine reagieren leicht sekundäre gemischt aromatisch-aliphatische Amine lassen sich weniger leicht einsetzen, während sekundäre rein aromatische Amine, z.B. N-Phenyl-β-naphthylamin, sehr langsam reagieren.

Viele der stickstoffhaltigen Acrylsäureatkomplexe nach der Erfindung, neigen zur Polymerisation. Es empfiehlt sich, dann, die Umsetzung in Anwesenheit geringer Mengen Polymerisationsverhindernder Stoffe auszuführen. Als solche eignen sich z.B. tertiäre Amine, z.B. β-Naphthylpyrrolidin, oder organische Sulfide. Auch sekundäre, rein aromatische Amine, z.B. Phenyl-β-naphthylamin, können zur Polymerisationsverhinderung, zugesetzt werden, wenn man ein Amin zur Umsetzung, benutzt, das leicht mit Acetylenen und Metallcarbonylen reagiert. In manchen Fällen gelingt es selbst durch Zusatz solcher Mittel, nicht, die Polymerisation während der Umsetzung zu verhindern.

Die in den nachstehenden Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel

In einem geschlossenen Gefäß leitet man unter Rühre in eine Mischung aus 260 Teilen Toluol, 93 Teilen Anilin, 80 Teilen Eisessig und 16 Teilen Wasser bei 36 - 45° Acetylen unter einem Überdruck von etwa 0,1 Atmosphären ein. Man lässt gleichzeitig 43 Teile Nickelcarbonyl in dem Maße zutropfen, wie Acetylen aufgenommen wird. Das Gemisch erwärmt sich zunächst, sodass man kühlen muss. Im weiteren Verlauf der Umsetzung wird

schwach

schwach erwärmt, um eine gleichmäßige Temperatur von 50° C. aufrecht zu erhalten. Nachdem 20 Teile Acetylen aufgenommen sind, lässt man erkalten, filtriert von dem abgeschiedenen Nickelacetat ab und engt das Filtrat im Vakuum ein. Aus der zurückbleibenden viskosen Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten die so erhaltene Acrylsäureanhydride in Form von Kristallen ab, die von dem flüssigen Anteil abgesaugt und mit wenig Alkohol und Äther gewaschen werden. Nach dem Trocknen schmelzen sie bei 100°.

#### Beispiel

In eine Mischung von 75 Teilen n-Butylamin, 80 Teilen Eisessig, 16 Teilen Wasser, 160 Teilen Toluol und 1 Teil Phenyl-β-naphthylamin lässt man unter Rühren bei 40° Acetylen unter geringem Überdruck ein und lässt 45 Teile Nickelcarbonyl langsam zutropfen. Zunächst erwärmt sich die Mischung stark, sodass man kühlen muss, während man gegen Schluss der Umsetzung schwach heizt, um das Gemisch auf etwa 40° zu halten. Es werden insgesamt etwa 26 Teile Acetylen aufgenommen. Die Mischung wird von dem abgeschiedenen Nickelacetat abgesaugt und im Vakuum destilliert. Nach einem Vorlauf von Toluol und Eisessig erhält man bei 10 mm Hg-Druck Acrylsäurebutylamid als bei 130° siedende Flüssigkeit.

#### Beispiel

Zu einer Mischung von 140 Teilen Harnstoff, 600 Teilen Toluol, 120 Teilen Eisessig, 35 Teilen Wasser und 2 Teilen Phenyl-β-naphthylamin lässt man langsam 172 Teile Nickelcarbonyl tropfen, während man gleichzeitig Acetylen unter 0,1 atü einpresst.

Das

Das Gemisch wird während der Umsetzung auf 40 bis 45° gehalten. Nachdem etwa 100 Teile Acetylen aufgenommen sind, lässt man erkalten, filtriert und destilliert im Vakuum das Toluol und den Eisessig ab. Zurück bleibt eine hochviskose Masse, die in der Hauptsache aus polymerem Diacrylharnstoff besteht.

Beispiel 4

In eine Mischung von 170 Teilen Pyrrolidin, 180 Teilen Eisessig, 30 Teilen Wasser und 500 Teilen Toluol lässt man in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise 86 Teile Nickelcarbonyl langsam tropfen, während man gleichzeitig Acetylen einleitet. Während der Umsetzung wird das Gemisch zwischen 40 und 45° gehalten. Nachdem etwa 55 Teile Acetylen aufgenommen sind, lässt man erkalten, filtriert und destilliert im Vakuum das Toluol und den Eisessig ab. Als Hauptfraktion erhält man dann N-Acrolylpyrrolidin als Flüssigkeit, die bei 106° bis 108° bei 10 mm siedet.

Beispiel 5:

In der in Beispiel 1 beschriebenen Weise setzt man 60 Teile Hexamethylendiamin, 90 Teile Eisessig und 20 Teile Wasser in 300 Teilen Toluol mit 43 Teilen Nickelcarbonyl und Acetylen um, bis etwa 25 Teile Acetylen aufgenommen sind. Nach dem Filtrieren und dem Abdestillieren von Toluol und Eisessig erhält man als Rückstand eine hochviskose Masse, die aus polymerem N,N'-Diacrylhexamethylendiamin besteht.

Patentanspruch:

4538

- 7 -

11916

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von stickstoffhaltigen Abkömmlingen der Acrylsäure und ihrer Substitutionserzeugnisse, dadurch gekennzeichnet, dass man Ammoniak oder seine Abkömmlinge mit mindestens einem freien, an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatom mit Metalloxyden und Acetylenen, zweckmäßig in Anwesenheit von Säuren, behandelt.

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

4589

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Dr. Krzikalla

4589

Patentabteilung.

15. Dez.

Dr. Krzikalla

Fr./Va.

8.12.1939

Dr. Ht/Ri.

14. Dezember 1939

Neuanmeldung Nr. 638.

(02.11916)

V.a.H. stickstoffhaltiger Abkömmlinge der Acrylsäure  
und ihrer Substitutionsersetzungen.

Beiliegend übersenden wir Ihnen noch die Beispiele 4 u. 5, die  
die Umsetzung von Pyrrolidin u. Hexamethyldiamin betreffen.

Bei Beispiel 1 ist in der zweitletzten Zeile einzusetzen:

"Das Acrylamid wird zweckmässig aus p-Xylol oder Toluol um-  
kristalliniert, wonach es einen Schmelzpunkt von 105 bis 106°  
hat".

Ein weiteres Beispiel, das die Umsetzung von Anilin und Nickel-  
carbonyl mit Methylacetylen beschreibt, folgt nach.

*H. Krzikalla  
gezeichnet  
Dr.*

Anlage.

Durchschlag

377-3043109

4590

Anlage zu Memo an Patentabteilung.

14.12.39 -  
Dr.Gm/Dr.Ht/Ri.

Beispiel 4:

In eine Mischung von 170 Tl. Pyrrolidin, 180 Tl. Eisessig, 30 Tl. Wasser und 500 Tl. Toluol werden wie in den vorangehenden Beispielen 86 Tl. Nickelcarbonyl unter Einpressen von Acetylen langsam zugetroffen. Während der Umsetzung wird das Gemisch zwischen 40 u. 45° gehalten. Nachdem ca. 55 Tl. Acetylen aufgenommen sind, lässt man erkalten, filtriert und destilliert im Vakuum das Toluol und den Eisessig ab.

Als Hauptfraktion erhält man eine Flüssigkeit, die bei 106° bis 108° bei 10 mm siedet und als N-Pyrrolidino-Acrylamid identifiziert werden konnte.

Beispiel 5:

In der gleichen Weise setzt man 60 Tl. Hexamethyldiamin, 90 Tl. Eisessig, 20 Tl. Wasser in 300 Tl. Toluol mit 43 Tl. Nickelcarbonyl und Acetylen um bis ca. 25 Tl. Acetylen aufgenommen sind. Nach Filtrieren und Abdestillieren von Toluol und Eisessig erhält man eine hochviskose Masse, die aus polymerem Hexamethylen-diamin-1.6-diacrylat besteht.

Durchschlag

45909  
I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.  
Hauptlaboratorium

Patent - Abteilung!

29. Nov. 1939

02.11.41

Dr. Ht./E.

Dr. Kreikalle

29. November 1939

Neuanmeldung.

Verfahren zur Herstellung von Acrylsäureamiden.

Anbei erhalten Sie den Entwurf einer Neuanmeldung, mit der Bitte um Prüfung und weitere Bearbeitung. Beispiele für Hexamethylen-diamin, Pyrrolidin folgen in den nächsten Tagen. Die Möglichkeit der Umsetzung mit Ammoniak selbst wird gleichfalls noch untersucht. Wir haben das Ammoniak vorläufig in den Reaktions-mechanismus und den Anspruch einbezogen. Wir bitten um Prüfung und baldige Erledigung der Angelegenheit.

Anlage!

Durchschlag

573-1088-128

4591  
I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.  
Hauptlaboratorium

29. November 1939 Dr. Ht./E.

Dr. Krekalla

Verfahren zur Herstellung von Acrylsäureamiden.

Neuanmeldung 638  
02. 11 916

Die Herstellung von Acrylsäureamiden aus Aminen durch Umsetzung mit Chlorpropionylchlorid und anschließende Halogenwasserstoffabspaltung mit alkalischen Reagenzien aus dem gebildeten  $\beta$ -Chlorpropionylamid ist bekannt. Dieser Methode haftet jedoch der grosse Nachteil der Umsetzung in zwei Stufen an. Ferner ist die grösste technische Herstellung von Chlorpropionylchlorid nicht ganz einfach zu bewerkstelligen.

Es zeigte sich nun, dass man in glatter Reaktion aus Acetylen, Aminen und Metallcarbonylen, z.B. Nickelcarbonyl, in geeigneten Lösungsmitteln, wie z.B. Wasser oder organischen Agenzien Acrylamide erhalten kann. Zweckmässig wird hierbei so verfahren, dass in eine Lösung des betreffenden umzusetzenden Amins Acetylen unter einem geringen Überdruck eingepresst wird, während das Metallcarbonyl, z.B. Nickelcarbonyl, nach Massgabe des Acetylenverbrauchs zugetropft wird, wobei infolge der exothermen Reaktion eine starke Erwärmung auftreten kann. Es wird deshalb bei Beginn der Reaktion mit Wasser gekühlt, um die optimale Temperatur von 35 - 45° im ganzen Verlauf der Reaktion einhalten zu können. Zur Bindung des bei der Reaktion freiwerdenden Metalles, wie z.B. bei Verwendung von Nickelcarbonyl das Nickel, wird die stöchiometrische Menge einer anorganischen oder organischen Säure zugesetzt. Als anorganische Säuren eignen sich besonders Salzsäure und Schwefelsäure, unter den organischen Säuren erwiesen sich besonders Ameisensäure und Essigsäure als wirksam. In einzelnen Fällen erwies sich ein Überschuss von etwa 25% als zweckmässig.

Ferner wurde festgestellt, dass die Reaktion unter Atmosphärendruck oder Überdruck bis 20 atü durchgeführt werden kann. Ausser Nickelcarbonyl kommt als geeignetes Metallcarbonyl das Kobalt-

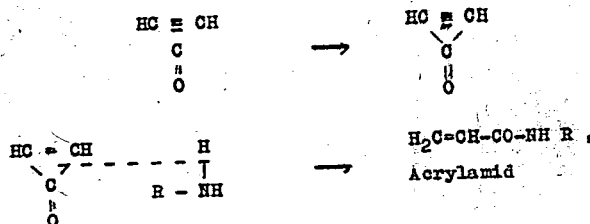
-/-

Durchschlag

377-3083109

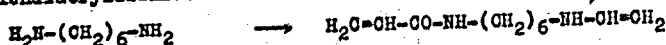
karbonyl in Betracht.

Als Amine können sämtliche primären oder sekundären, aliphatischen und cycloaliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Amine verwendet werden. Auch die Diamine oder Polyamine kommen in Betracht, wie z.B. Harnstoff oder Hexamethyldiamin. Die Reaktion geht wahrscheinlich in der Weise vor sich, dass aus dem Metallecarbonyl und Acetylen unter Zerfall des Carbonyls sich zunächst das instabile Cyclopropenon bildet, das indessen nicht isoliert werden kann, sondern sofort unter Aufspaltung mit dem Amin unter Bildung des betreffenden Acrylamids reagiert:



wobei R Wasserstoff, einen aliphatischen, cycloaliphatischen, aliphatisch-aromatischen, aromatischen oder heterocyclischen Rest bedeuten kann.

Im Falle der Verwendung von Diaminen werden entsprechend die Diacrylamide erhalten, z.B. aus Hexamethyldiamin das Hexamethyldiacryldiamid:



Um die Acrylamide in monomerer Form zu erhalten, ist der Zusatz geeigneter Stabilisatoren teils zweckmässig, teils erforderlich. Als solche eignen sich besonders sekundäre oder tertiäre, aroma-

-/-

Durchschlag

377-2043109

tische oder heterocyclische Amine, wie z.B. Phenyl-β-naphthylamin oder β-Naphthylpyrrolidin. (Sekundäre aromatische Amine)

### Beispiel 1.

In einer nach oben vollkommen geschlossenen Apparatur werden in 300<sup>0</sup> Raumteilen Toluol 93 Gewichtsteile Anilin und 80 Gewichtsteile Eisessig unter Zusatz von 16 Gewichtsteilen Wasser gelöst und Acetylen unter einem Überdruck von ca. 0,1 atm. eingepresst. Es wurden nun allmählich 43 Gewichtsteile Nickelcarbonyl nach Massgabe des Acetylenverbrauchs zugetropft, wobei sich das Reaktionsgemisch zunächst erwärmte, sodass gekühlt werden musste. Im weiteren Verlauf der Reaktion musste schwach geheizt werden, um eine konstante Temperatur von 38 - 45° zu erhalten, die sich als optimal herausgestellt hat. Nachdem 20 000 Raumteile Acetylen aufgenommen waren, wurde erkalten lassen, von dem ausfallenden Nickelacetat abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingeeengt. Die zurückbleibende dicke Flüssigkeit kristallisierte beim Erkalten. Die Kristalle werden von den flüssigen Anteilen abgesaugt und mit wenig Alkohol und Äther gewaschen. Nach dem Trocknen zeigen sie einen Schmelzpunkt von 100° und konnten auf Grund-

-/-

3877-30M3109

## Durchschlag

der Analyse als Acrylamid ( $H_2C=CH-CO-NH-C_6H_5$ ) identifiziert werden.

Beispiel 2.

In einer wie oben beschriebenen, gasdichten Apparatur werden 72 g Butylamin, 80 g Eisessig und 16 g Wasser in 300 Raumteilen Toluol gelöst und 1 g Phenyl- $\beta$ -naphthylamin zugegeben. Das Acetylen wird auch hier unter geringem Überdruck eingepresst und 43 g Nickelcarbonyl langsam zugetropft, wobei zunächst eine starke Reaktionswärme zu bemerken war, während gegen Schluss der Reaktion schwach gehesst werden muss, um das Reaktionsgemisch bei einer Temperatur von ca.  $40^\circ$  zu erhalten. Man erreicht hier eine Aufnahme von 22 Ltr. Acetylen (berechnet 25 Ltr.), wonach man das Reaktionsgemisch erkalten lässt. Nach Absaugen des ausgefallenen Nickelacetats wird im Vakuum destilliert. Neben einem Vorlauf von Toluol und Eisessig erhält man eine Flüssigkeit vom Siedepunkt  $130^\circ$  bei 15 mm, die sich als  $n$ -Butyl-acrylamid erwies.

Beispiel 3.

In einer wie in Beispiel 1 und 2 beschriebenen Apparatur werden in 700 ccm Toluol 140 g Harnstoff, 120 g Eisessig und 35 g Wasser unter Zusatz von 2 g Phenyl- $\beta$ -naphthylamin als Polymerisationsverhinderer gelöst und 172 Gewichtsteile Nickelcarbonyl bei dauerndem Einpressen von Acetylen langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird während des ganzen Versuches bei einer Temperatur von  $40^\circ$  bis  $45^\circ$  gehalten. Es wird eine Aufnahme von 81 Ltr. Acetylen erreicht (berechnet 100 Ltr.) und danach der Versuch erkalten lassen und nach dem Filtrieren destilliert.

-/-

**Durchschlag**

3077-3043109

Neben einem Vorlauf von Toluol und Eisessig erhält man eine Fraktion vom Siedepunkt  $80^{\circ}$  bei 10 mm und einen Rückstand von hochviskosen polymerem Diacrylharnstoff.

Patentanspruch.

- 1.) Verfahren zur Herstellung von Acrylsäureamiden, dadurch gekennzeichnet, dass man Ammoniak oder Amine in Gegenwart von Metallocarbonen, insbesondere Nickel- und Kobaltcarbonyl, mit Acetylen unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck umsetzt,
- 2.) Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass inerte Lösungs- oder Verdünnungsmittel zugesetzt werden.
- 3.) Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zwecks Lösung des bei dem Zerfall des Carbonyls entstandenen Metalles mindestens die entsprechende Menge einer anorganischen oder organischen Säure zugesetzt wird.
- 4.) Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dem Reaktionsgemisch geeignete Stabilisatoren zugesetzt werden.

*J. J. J. J. J.*  
*Beckh.*

**Durchschlag**

TITLE PAGE

11944  
Nov. 1939 - Aug. 1943 Verfahren zur Verbesserung der Hitzebe-  
staendigkeit von hochpolymeren halogen-  
enthaltigen Stoffen.  
Process for improving heat  
stability of high-polymeric halogen-  
containing substances.

Frame Nos. 4596 - 4667

4593

O. 3. 11 944.

Hauptlaboratorium 27.2.

An das  
Reichspatentamt,  
Berlin.

Patentamt. RU/Ht. 27. Februar 1943.

1.66 224 IVa/39 b

"Verfahren zur Verbesserung der Hitzebeständigkeit von hochpoly-  
meren halogenhaltigen Stoffen".

Beschheid vom 24. September 1942.

Auf den uns mit Beschheid vom 24. September 1942 überwandten  
Einspruchsschriftsatz der Deutschen Hydrierwerke A.G. vom 30. Nov.  
1942 erwidern wir folgendes:

In dem Buch von Ellis, "The Chemistry of synthetic resins",  
Band 1935, Seite 1045, letzter Absatz, ist über die Verwendung  
von Stabilisierungsmitteln für Polyvinylchlorid überhaupt nichts  
gesagt. Möglicherweise meint die Einsprechende den letzten Absatz  
auf Seite 1046. Die dort angegebene Behandlung von Polyvinylchlorid  
mit verdünnten Lösungen alkalisch wirkender Stoffe dient zur  
Stabilisierung des Polyvinylchlorids. Sie reicht aber noch nicht  
völlig aus, da durch Hitzeverformung von Polyvinylchlorid farb-  
lose Formkörper zu erhalten. Das Gleiche trifft zu für die in  
der französischen Patentschrift 740 962 angeführten alkalischen  
Stabilisierungsmittel. In der Anmeldungsbeschreibung Absatz 3  
ist hierauf bereits hingewiesen. Die in der französischen Patent-  
schrift ebenfalls genannten Amine haben keine gegen die Vorrübung  
in der Hitze stabilisierende Wirkung auf Vinylchloridpolymerisate  
und allgemein auf halogenhaltige hochpolymere Stoffe. Im Gegenteil,  
diese Stoffe verfärben sich in Gegenwart von Aminen leichter  
beim Weiterverarbeiten als ohne Zusatz von Aminen. Dies betrifft  
insbesondere auch die Athanolamine, die u. a. in der französischen

-2-

Durchschlag

2070 2251-2034-1102  
P. 2251

1. März 1943

4597

-2-

11 944.

Patentschrift als Beispiele von Basen als Stabilisierungsmitteln  
genannt sind. An die Athanolamine ist in unserer Vorlesung

Patentschrift als Beispiele von basischen Stabilisierungsmitteln genannt sind. An die Athanolamine ist in unserer vorliegenden Anmeldung auch nicht gedacht, die als der in aufgeführten Alkohole zeigen. Ähnliche in der Anmeldung genannten Alkohole sind frei von basischen Gruppen.

Gemische von alkalisch reagierenden Verbindungen der Alkali- oder Erdalkalimetalle und Athanolamin geben auch keine ausreichende Hitzestabilisierende Wirkung. Wir schlagen deshalb vor, in Patentanspruch, Seite 4, und in der ausgelegten Beschreibung, Seite 2, Absatz 2, vorletzte Zeile, jeweils vor "Alkohole" bzw. "Alkohole" einzufügen: "von basischen Gruppen freie(n)". Damit ist die Anmeldung eindeutig gegen die französische Patentschrift 740 962 abgegrenzt. Daß ihr Gegenstand durch jene Patentschrift nicht nahegelegt sein kann, geht eindeutig daraus hervor, daß die Athanolamine dort als Beispiel für basische Stoffe genannt sind und von Alkoholen dort überhaupt nicht die Rede ist.

Die stabilisierende Wirkung der alkalisch reagierenden Verbindungen der Alkali- oder Erdalkalimetalle wird durch die Mitverwendung eines Alkohole außerordentlich gesteigert. Dieses Erkenntnis ist neu, und die Wirkung des Alkoholsatzes hier ist durchaus eigenartig. Die Erfindung kann nicht nahegelegt sein durch die Angaben in Ellis (l.c.) Seite 1030. Dort wird die Verwendung von Tetrahydrofurfurylalkohol als hochsiedendes Lösungsmittel für Polyvinylchloridlacke angegeben. Das "β-Polymer" ist darin teilweise löslich. Außerdem wird der Dibenzyläther des Glycerins als Leichmacher für das α-Polymer des Vinylchlorids dort genannt. Von der Mitverwendung alkalischer Stabilisierungsmittel ist an jener Stelle nichts gesagt. Außerdem ist von dem Zusatz geringer Mengen der Alkohole nichts gesagt, im Gegenteil sollen, da es sich um Lacklösungsmittel bzw. um Leichmacher handelt, wesentlich größere Mengen als üblicherweise als Stabilisierungsmittel in Frage kommen, verwendet werden. Ferner ist zu bemerken, daß der Zusatz zu niederpolymeren Produkten empfohlen wird. Die Hitzestabilisierung hat aber praktisch ausschließlich Interesse für γ-Polyvinylchlorid, weil nur dieses bei der Hitzeverformung

Durchschlag

2000 1251-1034-4102  
P. 1037

Formkörper mit brauchbaren mechanischen Eigenschaften liefert. Erwähnen möchten wir noch, daß Alkohole als Lösungsmittel für hochpolymeres Vinylchlorid praktisch über-

Formkörper mit brauchbaren mechanischen Eigenschaften liefert.

Ermögen möchten wir noch, daß Alkohole als Lösungsmittel für hochpolymeres Vinylchlorid praktisch überhaupt nicht in Frage kommen, da sie kein Lösungsvermögen dafür besitzen. Dies trifft auch für Tetrahydrofurfurylalkohol und Glycerinäthyläther zu. Diese Alkohole vermögen bei gewöhnlicher Temperatur hochpolymeres Vinylchlorid nicht zu lösen. Unsere Erfindung kann somit auch durch diese Entgegenhaltung nicht nahegelegt sein.

Auch die gemeinsame Verwendung von Calciumstearat und Carnaubawachs gemäß Beispiel 10 der französischen Patentschrift 740 962 in Massen aus einem Polymerisat aus 80 Teilen Vinylchlorid und 20 Teilen Vinylacetat kann keinen Hinweis auf den Gegenstand unserer Anmeldung geben, da Carnaubawachs kein Alkohol ist und infolgedessen auch nicht die Stabilität steigernde Wirkung <sup>in Gegenwart</sup> von alkalisch reagierenden Verbindungen der Alkali- oder Erdalkalimetalle auf halogenhaltige hochpolymere Stoffe ausübt wie Alkohole.

Wir bitten, aus den angeführten Gründen den Einspruch der Deutschen Hydrierwerke zurückzuweisen und das nachgesuchte Patent nunmehr zu erteilen.

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

Dreifach.

309-321-304-4102  
P 0287

Durchschlag

1. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patentabteilung.

20 Jan. 1943

Dr. F1/3oh 16. Januar 1943.

O.Z. 11 944 / J.66 224 IVg/39 b.

Einspruch der Firma Dehydag vom 30. Nov. 1942.

- 1.) Da die Aethanolamine die Igell bei der Heißeverarbeitung gelb färben, scheiden sie als Stabilisatoren im Sinne unserer Anmeldung aus, wir können sie ohne Einschränkung des Gegenstandes unserer Anmeldung aus dem Anspruch herausnehmen.
- 2.) Die Erwähnung des Tetrahydrofurfurylalkohols als Lösungsmittel in dem Buche von C Ellis gibt keinen Hinweis darauf, dass diese Alkohole in Verbindung mit Alkali eine stabilisierende Wirkung für die Polyvinylchloride besitzen.
- 3.) Auch durch die bekannten Zusätze von Calciumstearat und Carnaubawachs wird die stabilisierende Wirkung z.B. von Wachsalcoholen in Verbindung mit Alkali nicht erreicht und in keiner Weise vorgeschrieben.

gez. Fikentscher

R(eppe)

**Durchschlag**

6418-10-36-4112

Reichspatentamt

4600

Dezember 1942

# Reichspatentamt

4600

Berlin, den 11. Dezember 1942  
Division Einsprüche 97-103  
Anzahl: 17.944

Antragsteller: J. 66 224 IV/39 b

Erfinder: I. G.

I. G. Farbenindustrie

AG

Ludwigshafen a. Rh.

Geistiges Eigentum und in dem Erfinder  
das Patentrecht geschützt.  
Gemäß Art. 11 Abs. 1 Nr. 1  
des Grundgesetzes vom 11. August 1949  
ist das Patentrecht dem Reich zugeordnet.  
Das Reichspatentamt ist das zuständige Organ.

Hauptlaboratorium

17.944

Dr. Fikentscher

Gegen die Erteilung des Patents ist ausweislich der Anlage

Einpruch erhoben worden.

Über diesen Einpruch ist innerhalb zweier Monate eine

Entscheidung in zwei gleichlautenden Ausfertigungen einzureichen.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Der Einpruch ist zu legen.

Es kann gegen Vorleistung dieses Betrages  
in der Geschäftsstelle des Reichspatentamts während der Dienststunden  
eingesehen werden.

Anlagen:

1. x. p. n. 822 987/42

p. n.

Prüfungsausschuss

Am 3.1.43

3.2  
Der Prüfungsausschuss hat die Sache an den  
Präsidenten des Reichspatentamts zur  
Entscheidung übergeben.

Einreichung

Regierungsinstruktion

Pat. n.  
(Einpruchsbefreiung)  
11.12.42.5000

9. Jan. 1943

4600

Deutsche Hydrierwerke A.G.

Winnkreiden!

An das  
Reichspatentamt

Berlin 31.61

Herrn. Patente-  
Dr. Sche/B/F

30. November 1942

Betr.: Pat. Ann. I 68 2.4 IVc/39 b22

I. G. Farbenindustrie A.-G. Frankfurt a.M.

"Verfahren zur Verbesserung der Hitzebeständigkeit  
von hochpolymeren halogenhaltigen Stoffen"

Gegen die obige Patentanmeldung erheben wir hiermit

Widerspruch  
und begründen ihn wie folgt.

Das beanspruchte Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man den hochpolymeren Halogenhaltigen Stoffen als Stabilisierungsmittel geringe Mengen einer alkalisch reagierenden Verbindung der Alkali- oder Erdalkalimetalle und eines Alkohols zusetzt. Diese Arbeitsweise ist auf Grund von Vorveröffentlichungen nicht mehr als neu und erfinderisch anzusprechen.

In dem Buch von C. Ellis, The Chemistry of synthetic Resins, Band 2(1935), Seite 4045, letzter Absatz ist angegeben, daß bei der Verarbeitung von Vinylchlorid zusammen mit Vinylacetat zu harzartigen Produkten als Stabilisierungsmittel Erdalkalimetallseifen, Oxyde, Carbonate und andere Stoffe mitverwendet werden können. In der zu dieser Schriftumsstelle gehörigen französischen Patentschrift 740 962 ist weiterhin gesagt(S.2, Z 41/42), daß eine oder mehrere der dort genannten Stabilisierungsmittel zur Anwendung kommen können. Da ebendort (S.2, Z.58) auch die Aethanolamine für den gleichen Zweck empfohlen worden sind, ist somit aus der französischen Patentschrift bekannt gewesen, eine alkalisch reagierende Verbindung der Erdalkalimetalle, nämlich Kalk, zusammen mit einem Alkohol, nämlich Aethynolamin, als Stabilisierungsmittel für hochpolymere halogenhaltige Stoffe zu verwenden. Das angemeldete Verfahren entbehrt daher im beanspruchten Umfange der Neuheit.

Was sodann die besonders als Zusatz vorgeschlagenen höherisierenden Alkohole anbelangt, so ist hierzu zu sagen, daß diese Alkohole bekannte Lösungs- und Weichmachungsmittel für filmbildende Stoffe darstellen und auch bereits für die Verarbeitung von halogenhaltigen hochpolymeren Stoffen empfohlen worden sind. Wir verweisen nur nochmals auf C. ELLIS (l.c., S 1038/9), wo Tetrahydrofurfurylalkohol als Lösungsmittel und Glycerindibenzyläther als Weichmachungsmittel für Polyvinylchlorid empfohlen ist. Demgegenüber weisen die von der Anmelderin xxxxx namentlich aufgeführten Alkohole, wie Oxydodekahydrodiphenyl, Oxyäthylkresol und Octadecylalkohol keine grundsätzliche Verschiedenheit auf. Berücksichtigt man noch, daß in der zuvor genannten französischen

4602

Patentschrift 740 942 (Beispielx) für die Verarbeitung von Polyvinylchlorid enthaltenden Kunstharze neben ähnlichen Weichmachungsmitteln noch die Mitverwendung von Kalziumstearat (XL3) und

4602

Patentschrift 740.942 (BeispielX) für die Verarbeitung von Polyvinylchlorid enthaltenden Kunstharze neben üblichen Weichmachungs-  
mitteln noch die Mitverwendung von Kalziumstearat (1%) und  
Carnaubawachs (2,5%) empfohlen ist, so kann in dem Ersatz des  
letzten genannten Wachs körpers durch einen Wachsalkohol keine  
Erfindung gesehen werden, zumal auch die angegebenen Mengen  
mit denjenigen der vorliegenden Anmeldung übereinstimmen.

Das Verfahren der Anmeldung I 66 224 IVc/396 27  
offenbart somit keine neue Lehre für technisches Handeln. Es  
rechtfertigt sich daher hiermit gestellte Antrag auf Versagung  
des nachgesuchten Patentes.

Patent-Abteilung  
Königliche Patentämter  
Berlin, 10. Oktober 1942

Patentabteilung  
Ludwigshafen

5 NOV 1942

4603

Herzlichen Dank

K. K. K. K.



# Reichspatentamt

Berlin, den 6. Dezember 1941

Patentzeichen: J 66 224 IVc/39 b

I. G. Farbenindustrie

Erfinder:

Erfindungsgegenstand:

Verfahren zur Herstellung von Halbleitern aus Halbleitern

Hauptlaboratorium

Akt.-Ges.

Ludwigshafen a. Rh.

Dr. Fikentscher

Patentzeichen: zu O.Z. 11.944

## Beschluss

Die Patentanmeldung der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft in Frankfurt a. M. ist bekanntzumachen, und zwar in der Klasse 39 b, Gruppe 22/06 mit der Bezeichnung:

"Verfahren zur Verbesserung der Hitzebeständigkeit von hochpolymeren halogenhaltigen Stoffen."

Anmeldetag ist der 2. Januar 1940.

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 unter Genehmigung der am 16. Oktober 1941 beantragten Änderung der Beschreibung: Erfinderbenennung, eingegangen am 17. Juni 1941, Schutzerstreckungserklärung auf das Protektorat Böhmen und Mähren, eingegangen am 3. August 1940, Beschreibung und Patentanspruch, eingegangen am 29. Mai 1941, Nachtrag zur Beschreibung (Beispiel 2), eingegangen am 17. Oktober 1941.

Prüfungsstelle für Klasse 39 b.

G. D. G.

Einschreiben

Kgl. Pat. 45  
10.1941.50000

Dr. Brunnert.

chh/

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

O. Z. 11.944.

Hauptlaboratorium  
Dynamit A.-G., Troisdorf

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

4635

O. Z. 11 944.

2 Hauptlaboratorium

Dynamit A.-G., Troisdorf

Dr. Fickens F

An das  
Reichspatentamt,  
B e r l i n .

Patentabt. KU/Ht. 16. Oktober 1941.

I. 66 224 IVa/39 b, 4

"Verfahren zur Verbesserung der Hitzebeständigkeit von  
hochpolymeren halogenhaltigen Stoffen".

Wir bitten, in unsere Anmeldung das aus der Anlage  
ersichtliche Beispiel 2 aufzunehmen und das bisherige Beispiel  
(siehe Fassung der Anmeldung vom 28. Mai 1941) als Beispiel 1  
zu bezeichnen. Das Beispiel betrifft die auf Seite 4 der Beschrei-  
bung vom 28.5.41, Absatz 1, angeführte Verwendung leicht verdampf-  
barer Alkohole und alkalisch reagierender Verbindungen als  
Stabilisierungsmittel.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

77, Haldemern bpa. Schöenberg

Anlage: Nachtrag (doppelt).

2251-2251-004-01  
Fickens

Durchschlag

16. Okt. 1941

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

4635

4600

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

0.7.11 944.

I. 66 224 IVO/39 b. 1.

16. Oktober 1941. K.H.Ht.

Nachtrag.

Beispiel 2.

Ein Mischpolymerisat aus 80 Teilen Vinylchlorid und 20 Teilen Acrylnitrilmethylester, das 0,4 % Natriumcarbonat enthält, wird mit 2 % Methanol gleichmäßig vermischt und jeweils in Mengen von etwa 5 kg 10 Minuten lang auf einer Walze bei 100 - 140° behandelt, bis ein gleichmäßiges Walzfell erhalten wird. Dieses wird zu Körnern zerkleinert. Die körnige Masse lässt sich zu völlig farblosen Spritzgusskörpern verarbeiten, obwohl dabei Temperaturen von etwa 160 - 180° an der Mase herrschen. Das gleiche Mischpolymerisat ergibt ohne den Zusatz von Methanol nur verärrhte Spritzgussformkörper."

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

987 · Holdermann · opa. Schönberg

Doppel.

2840-2251-40M-421  
F. 10287

**Durchschlag**

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

0.7.11 944.

Ø Hauptlaboratorium

28. Mai 1941

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. 4633  
Patentabteilung.

9.2.11 94-

Ø Hauptlaboratorium

28. Mai 1941

Dr. Eikantocher

An die  
Reichspatentamt  
Berlin

Patentabt. KM/Ht. 28. Mai 1941.

I. 65 224 IVc/39 b.

"Verfahren zur Verbesserung der Hitzebeständigkeit von hochpoly-  
meren halogenhaltigen Stoffen."

Bescheid vom 2. April 1941.

Anliegend senden wir eine Neubeschreibung, die die bisher im Prüfungsverfahren beantragten Änderungen enthält. Wir haben den Patentanspruch auf den Zusatz alkalisch reagierender Verbindungen der Alkali- oder Erdalkalimetalle abgestellt, weil wir diese Fassung für eindeutiger hielten, als jene Stoffe als anorganische, alkalisch wirkende Stoffe zu bezeichnen. Es könnten nämlich bei der letztgenannten Definition Zweifel entstehen, ob auch Salze schwacher organischer Säuren, die ausdrücklich auf Seite 2, Absatz 2, der Anmeldebeschreibung angegeben sind, mitumfasst werden. Im Zusammenhang mit der Änderung des Wortlauts des Patentanspruchs haben wir auch den Absatz 2 auf Seite 2 entsprechend geändert.

Die Erfindernennung liegt gleichfalls bei.

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

Anlagen:  
2 Reinschriften  
Erfindernennung

4904-1322 50M-1110  
Friedr.

Durchschlag

28. Mai 1941

D. Z. 11 94.

1.66 224 IVa/39. B.

Patentabt. KU/Ht. 30. Dezember 1939  
28. Mai 1941.

Verfahren zur Verbesserung der Hitzebeständigkeit  
von hochpolymeren halogenhaltigen Stoffen.

Bekanntlich neigen hochpolymere halogenhaltige Stoffe in der Hitze leicht zur Halogenwasserstoffabspaltung. Dabei tritt Verfärbung der Stoffe ein und der Halogenwasserstoff greift Metalle, die bei der Verarbeitung der Stoffe verwendet werden, z.B. Walzen oder Pressen, und auch Metallteile in fertigen Formkörpern an.

Zur Verhütung dieser Halogenwasserstoffabspaltung in der Hitze hat man schon vorgeschlagen, Bleiverbindungen als Hitzestabilisator zu verwenden. Unbefriedigend ist aber allerdings die Giftigkeit der Bleiverbindungen und ihre Neigung, sich insbesondere schon in Gegenwart geringer Mengen Schwefelwasserstoff zu verfärben.

auch ist es bekannt, alkalisch wirkende Stoffe, z.B. Alkalisalze schwacher organischer Säuren, Carbonate oder Hydroxyd- der Alkali- oder Erdalkalimetalle oder schwach

**Durchschlag**

4504-1382 50M-4110  
P. 2237

alkalisch wirkende stickstoffhaltige organische Verbindungen, als Stabilisierungsmittel zu verwenden. Diese Stoffe nehmen zwar bei der Hitze sich abspaltenden Halogenwasserstoff sofort auf und neutralisieren ihn. Gleichzeitig aber bewirken die bei der Verarbeitung vieler hochpolymerer, halogenhaltiger Stoffe in der Hitze infolge ihrer alkalischen Reaktion eine Beschleunigung der Halogenwasserstoffabspaltung, so daß es in diesen Fällen nicht gelingt, völlig farblose Formkörper herzustellen. Ferner wurden Harnstoffe und Thioharnstoffe als Stabilisatoren vorgeschlagen. Auch diese Verbindungen verhüten für sich allein noch nicht eine Braunfärbung bei der Verarbeitung der hochpolymeren, halogenhaltigen Stoffe in der Hitze.

Es wurde nun gefunden, daß man die Hitzebeständigkeit von hochpolymeren halogenhaltigen Stoffen wesentlich verbessern kann, wenn man alkalisch reagierende Verbindungen der Alkali- oder Erdalkalimetalle, z.B. Hydroxyde, Carbonate und Salze schwacher Säuren, insbesondere organischer Säuren oder der Borsäure, ferner basische Salze der Phosphorsäure, und außerdem Alkohole als Stabilisierungsmittel zusetzt.

Geeignete Alkohole sind insbesondere die höhersiedenden Alkohole, z.B. Dodecylalkohol, Oktadecylalkohol, Phenyläthylalkohol, Oxäthylkresol und -naphthol, Dekahydronaphthol und Oxydodekahydrodiphenyl.

Hochpolymere halogenhaltige Stoffe, die nach der Erfindung stabilisiert werden können, sind beispielsweise Chlorkautschuk, Polyvinylchlorid, chloriertes Polyvinylchlorid, Polydichloräthylen, Polychloracrylverbindungen und Mischpolymerisate aus den diesen Polymerisaten zugrunde liegenden monomeren Verbin-

Durchschlag

4504-1782-5034-4110  
P. 2387

dungen untereinander oder mit anderen polymerisierbaren Stoffen. Auch können diese hochpolymeren halogenhaltigen Stoffe Bleich-  
machungsmittel enthalten.

Die nach der Erfindung stabilisierten hochpoly-  
meren halogenhaltigen Stoffe sind auch bei langer Hitzeeinwirkung  
recht beständig und neigen dabei weit weniger zu Verfärbungen als  
bei Verwendung der bisher mit bekannten Stabilisierungsmitteln  
stabilisierten Stoffe. Die alkalisch wirkenden Mittel nehmen zwar  
den in der Hitze sich abspaltenden Halogenwasserstoff ebenfalls  
auf und neutralisieren ihn, gleichzeitig aber wird offenbar durch  
den Zusatz des Alkohols die alkalische Wirkung dieser Mittel  
herabgemindert.

Die Menge der alkalisch wirkenden Mittel und  
der Alkohole kann in weiten Grenzen schwanken. Im allgemeinen  
empfehlen sich Zusätze von 0,1 - 1 % des alkalisch wirkenden  
Mittels und solche von 0,5 - 4 % des Alkohols. Es gibt für jeden  
hochpolymeren halogenhaltigen Stoff ein bestimmtes Verhältnis  
der Stabilisierungsmittel, in dem diese die nachhaltigste Wirkung  
ausüben. Dieses Verhältnis ist leicht durch Versuche festzustellen.

Die Stabilisierungsmittel können in Lösung oder  
Suspension oder auch als Pulver den hochpolymeren halogenhaltigen  
Stoffen zugesetzt werden. Diese Stoffe können dabei in dispergier-  
ter oder fester Form vorliegen. Meist ist es zweckmäßig, für eine  
möglichst gleichmäßige Verteilung schon vor der Verarbeitung der  
hochpolymeren halogenhaltigen Stoffe in thermoplastischem Zustand  
Sorge zu tragen, doch können die Stabilisierungsmittel auch erst  
während oder Verarbeitung, beispielsweise beim Verwalzen oder  
Verpressen oder sonstiger Verarbeitung in der Wärme zugegeben  
werden. Auch kann man häufig die Stabilisatoren schon bei der  
Herstellung der halogenhaltigen hochpolymeren Stoffe, beispielsweise bei  
der

**Durchschlag**

4504-1782-3034-4110  
F/0287

Polymerisation, zugesetzt. Leicht verdampfende Alkohole werden den halogenhaltigen hochpolymeren Stoffen zweckmäßig erst kurz vor der Verarbeitung in der Wärme zugesetzt, damit sie auch mit Sicherheit noch in ihnen vorhanden sind und sich nicht vorher verflüchtigen.

Durch die nach der Erfindung erzielte Verbesserung der Beständigkeit der hochpolymeren halogenhaltigen Stoffe gegen die Einwirkung von Wärme ist es möglich, jetzt aus diesen Stoffen völlig farblose Gegenstände durch Hitzeverformung herzustellen, während man bisher nur mehr oder weniger verfärbte Formkörper aus ihnen erhielt.

Beispiel.

100 Teile eines Mischpolymerisats aus 95 Teilen Vinylchlorid und 5 Teilen Acrylsäurebutylester, das durch Emulsionspolymerisation hergestellt und nach dem Ausfällen mit Soda-Lösung gewaschen wurde und in trockenem Zustand noch 0,3 % Soda enthält, werden in einer Kugelmühle mit 3 Teilen Octodecylalkohol versetzt und das Ganze wird gut durchgemischt. Das Polymerisat wird dann auf einer 165° heißen Walze 15 Minuten lang gewalzt und in Form einer 0,1 mm starken Folie abgezogen. Die Folien sind völlig farblos und zeigen selbst nach 2-stündiger Lagerung bei 195° nur eine geringe Braunfärbung, während in sonst gleicher Weise hergestellte Folien ohne den Zusatz von Octodecylalkohol schon nach dem Walzen deutlich braun gefärbt sind.

Patentanspruch:

Verfahren zur Verbesserung der Hitzebeständigkeit von hochpolymeren halogenhaltigen Stoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man ihnen geringe Mengen einer alkalisch reagierenden Verbindung der Alkali- oder Erdalkalimetalle und eines Alkohols als Stabilisierungsmittel zusetzt.

**Durchschlag**

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

4304-1323-5224-410  
P10207

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. <sup>4612</sup>  
Patentabteilung

O. 3.11 944.

An das  
Reichspatentamt  
Berlin

Patentabt. ZU/Seht. 28. Mai 1941

I 66 224 IVc/39 b, 4 -  
Nennung der Erfinder.

Für die in unserer Anmeldung I 66 224 IVc/39 b, 4 be-  
treffend "Verfahren zur Verbesserung der Hitzebeständigkeit von hoch-  
polymeren halogenhaltigen Stoffen" niedergelegte Erfindung geben wir  
als Erfinder an:

Dr. Richard Rühm, Chemiker, Troisdorf/Oberlar (Bez. Köln),  
Mühlheimerstrasse,  
Dr. Hans Fikentscher, Chemiker, Ludwigshafen/Rhein, von  
Stephanstr. 27.

Weitere Personen sind unseres Wissens an der Erfindung nicht beteiligt.

Das Recht auf das Patent ist auf Grund der Anstellungsverträge der genannten Erfinder und des einen Bestandteil des Anstellungsvertrages bildenden, als Tarifordnung weiter geltenden Reichstarifvertrages für die akademisch gebildeten Angestellten der chemischen Industrie vom 27. April 1920 an uns gelangt. Wir beziehen uns auf unsere Eingabe an den Herrn Präsidenten des Reichspatentamtes vom 19. April 1939 (zu II 221/39).

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

Durchschlag

425-125-626-1110  
P. 4267

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. <sup>4613</sup>  
Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung.

19. Mai 1941

4613

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung.

19. Mai 1941

Dr. F. E.

17. Mai 1941

J. 66 224 IVa/39 b.4 - O.Z. 11 944.

Amtsbescheid des Reichspatentamts vom 2.4.1941.

Die Einschränkung auf "anorganische alkalisch wirkende Stoffe" ist unerwünscht, da auch Salze von organischen Karbonsäuren, z.B. Natriumacetat oder Phenylbuttersäures Natrium, mit Erfolg angewandt werden können.

Wir bitten daher, im Anspruch noch einzusetzen "bzw. eines Salzes einer organischen Säure".

gez. Fikentscher

" H(iemann)

1873-236-460

**Durchschlag**

11944 RL  
Reichspatentamt

Patentnummer: J. 66-224 IVa/39b.4.

Berlin SM 61, den 2. April 1941.  
Gezeichnet: Carl H. H.  
Druck: 17 48 11

4613  
H(iemann)

# Reichspatentamt

Berlin SM 61, den 2. April 1941.  
 Städt. Straße 67-100  
 Tel. (Stadt) 17 48 21

Anmelder: I. 66-224. IVa/39b. A.

Erfinder:

Verfahren: 1. 66-224. IVa/39b. A.

Verfahren: 1. 66-224. IVa/39b. A.

Verfahren: 1. 66-224. IVa/39b. A.

0.3. 11944

Der Zeitschrift: Pat. Abt. 1. 66-224. IVa/39b. A.

Hauptlaboratorium

I. G. Farbenindustrie

Akt. Ges.

in Ludwigshafen/Rh.

Dr. Fikentscher F

Auf die Eingabe vom 25. November 1940.

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

Für die auszulegenden Unterlagen wird die aus der Anlage ersichtliche Fassung vorgeschlagen. Mit den Änderungen wolle sich die Anmelderin binnen eines Monats einverstanden erklären und zwei Reinschriften der hier alsdann entbehrlichen Anlage einreichen. Kann das Einverständnis nicht ausgesprochen werden, 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.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Auf Seite 4 der Beschreibung ist an das Ende des I. Absatzes der in der Eingabe vom 25. November 1940 mitgeteilte Nachtrag anzufügen.

Prüfungsstelle für Klasse 39 b.

Dr. Brunnert.

An Patentamt  
 Herrn Dr. Kuhn  
 1. 66-224. IVa/39b. A.  
 Patentamt, D. Pat.

S. D. C.

Stempel

K. Pat. 45  
 13. 1940. 50000

Letzter Auslieferung des Patentgesetzes

Patentamt, D. Pat.

Patentamt, D. Pat.

10. 5. 41

10. Mai 1941

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

AG. Farben, D. Pat. 45, 13. 1940. 50000

**VEREINIGTE ARTISTENGESELLSCHAFT**

Lucas/Starzel & K... , der 20. Dezember 1935  
Kl./E:

Bekanntlich: heisse Monopolymere Halogenhalbleit-  
stoffe in der Hitze leicht zur Halogenwasserstoffabspaltung.  
Dabei tritt Verflüchtigung der Stoffe ein und der Halogenwasser-  
stoff greift Metalle an. So. bei der Verarbeitung der Stoffe ver-  
wendet werden. z.B. Gabel oder Presse. und auch Metallteile  
in fertigen Formkörper.

Zur Verwertung dieser halogenwasserstoffabspaltung  
in der Hitze hat man schon vorgeschlagen, Bieilverbindungen als  
Hitze stabilisator zu verwenden. Unbefriedigend ist aber aller-  
dings die Giftigkeit der Bieilverbindungen und ihre Neigung,  
sich insbesondere schon in Gegenwart geringer Mengen Schwefel-  
wasserstoff zu veran.

Auch ist es bekannt, alkalisch wirkende Stoffe  
z.B. Alkalisalze schwacher organischer Säuren, Carbonate oder  
Hydroxyde der Alkali- oder Erdalkalimetalle oder schwach  
alkalisch wirkende stickstoffhaltige organische Verbindungen  
als Stabilisierungsmittel zu verwenden. Diese Stoffe nennen

zwar der in der Hitze sich abspaltende Halogenwasserstoff sofort auf und neutralisiert ihn. Gleichzeitig aber bewirkt sie bei der Verarbeitung vieler hochpolymerer, halogenhaltiger Stoffe in der Hitze infolge ihrer alkalischen Reaktion eine Beschleunigung der Halogenwasserstoffabspaltung, so daß es in diesen Fällen nicht möglich ist, farblose Formkörper herzustellen. Ferner wirken Harzstoffe und Harzstoffe als Stabilisatoren vorgeschlagen. Alle diese Verbindungen verhindern in sich allein noch nicht eine Braunfärbung bei der Verarbeitung der hochpolymeren, halogenhaltigen Stoffe in der Hitze.

Es wurde nun gefunden, daß man die Hitzebeständigkeit von hochpolymeren halogenhaltigen Stoffen wesentlich verbessern kann, wenn man in diesen wirkende Mittel und außerdem Alkohole als Stabilisierungsmittel zusetzt. Als alkalisch wirkende Mittel, seien die Alkohole und Braunkohlhydroxyde und -carbonate und -salze schwacher Säuren, insbesondere organischer Säuren oder der Borsäure, ferner basische Salze der Phosphorsäure genannt.

Geeignete Alkohole sind insbesondere die höherstehenden Alkohole, z.B. Dodecylalkohol, Octadecylalkohol, Phenyläthylalkohol, Oxyäthylkresol und -naphthol, Dekahydronaphthol und Oxydodekahydrodiphenyl.

Hochpolymere halogenhaltige Stoffe, die nach der Erfindung stabilisiert werden können, sind beispielsweise Chlorkautschuk, Polyvinylchlorid, chloriertes Polyvinylchlorid, Polydichloräthylen, Polychloracrylverbindungen und Mischpolymerisate aus den diesen Polymerisaten zugrunde liegenden Monomeren.

Verbindungen untereinander oder mit anderen polymerisierbare Stoffen. Auch können diese hochpolymeren halogenhaltigen Stoffe Weichmachungsmittel sein.

Die nach der Erfindung stabilisierten hochpolymeren halogenhaltigen Stoffe sind auch bei länger Hitzeeinwirkung recht beständig und zeigen dabei weit weniger zu Verfärbungen als bei Verwendung der bisher mit bekannten Stabilisierungsmitteln stabilisierten Stoffe. Die ~~schwierig~~ alkalisch wirkenden Mittel nehmen zwar bei der Hitze sich spaltender Halogenwasserstoff ebenfalls auf und neutralisieren ihn. Gleichzeitig aber wird offenbar durch den Zusatz des Alkohols die alkalische Wirkung dieser Mittel herabgemindert.

Die Menge der alkalisch wirkenden Mittel und der Alkohole kann in weiten Grenzen schwanken. Im allgemeinen empfehlen sich Zusätze von 0,1 - 1 % des alkalisch wirkenden Mittels und solche von 0,1 - 1 % des Alkohols. Es gibt für jeden hochpolymeren halogenhaltigen Stoff ein bestimmtes Verhältnis der Stabilisierungsmittel, in dem diese die nachhaltigste Wirkung ausüben. Dieses Verhältnis ist leicht durch Versuche festzustellen.

Die Stabilisierungsmittel können in Lösung oder Suspension oder auch als Pulver den hochpolymeren halogenhaltigen Stoffen zugesetzt werden. Diese Stoffe können dabei in dispergierter oder fester Form vorliegen. Meist ist es zweckmäßig, für eine möglichst gleichmäßige Verteilung schon vor der Verarbeitung der hochpolymeren halogenhaltigen Stoffe in thermoplastischen Zustand Sorge zu tragen, doch können die Stabilisierungsmittel auch erst während dieser Verarbeitung, beispielsweise beim Verwalzen oder

Verpressen oder sonstiger Verarbeitung in der Wärme zugegeben werden. Auch kann man häufig die Stabilisatoren schon bei der Herstellung der halogenhaltigen hochpolymeren Stoffe, beispielsweise bei der Polymerisation, zusetzen.

Durch die nach der Erfindung erzielte Verbesserung der Beständigkeit der hochpolymeren halogenhaltigen Stoffe gegen die Einwirkung von Wärme ist es möglich, jetzt aus diesen Stoffen völlig farblose Gegenstände durch Hitzeverformung herzustellen während man bisher nur mehr oder weniger verfärbte Formkörper aus ihnen erhielt.

Beispiel

100 Teile eines Mischpolymerisats aus 90 Teilen Vinylchlorid und 10 Teilen Acrylsäurebutylester, das durch Emulsionspolymerisation hergestellt und nach dem Ausfällen mit Sodaauslösung gewaschen wurde und in trockenem Zustand noch 0,1 % Soda enthält, werden in einer Kugelmühle mit 5 Teilen Octodecylalkohol versetzt und das Ganze wird gut durchgemischt. Das Polymerisat wird dann auf einer 165° heißen Walze 15 Minuten lang gewalzt und in Form einer 0,1 mm starken Folie abgezogen. Die Folie ist völlig farblos und zeigt selbst nach 2-stündiger Lagerung bei 155° nur eine geringe Braunfärbung, während in sonst gleicher Weise hergestellte Folien ohne den Zusatz von Octodecylalkohol schon nach dem Walzen deutlich braun gefärbt sind.

Patentanspruch

Verfahren zur Verbesserung der Hitzebeständigkeit von hochpolymeren halogenhaltigen Stoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man ihnen geringe Mengen eines alkalisch wirkenden Stoffs und

eines Alkohols als Stabilisierungsmittel. Zusatz

1. I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Doppel.

Hauptlaboratorium  
erl. 25.11.40

O. Z. 11 94

In der  
Reichspatent-  
Anzei-

Patentabtl. KH/Ht. 25. November 1940

1.66 224 IVc/2

"Verf. z. Verbesserung der Hitzebeständigkeit von hochpolymeren  
halogenhaltigen Stoffen".  
Auf den Bescheid vom 17. September 1940.

Der aus der Patentschrift 621 702 bekannte Vorschlag, Chlorkautschuk aus wässrigen Dispersionen mit einem wasserlöslichen Alkohol, welcher gleichzeitig noch Alkalkalien gelöst enthält, die den Chlorkautschuk stabilisieren sollen, auszufällen, trifft unsere Anmeldung nicht. Wie aus dem letzten Absatz der Beschreibung und sämtlichen Beispielen der Patentschrift hervorgeht, wird der gefällte Chlorkautschuk ausgewaschen und bei 60 - 80° getrocknet. Dadurch wird aber das Methanol restlos entfernt. Wenn der Chlorkautschuk nun höheren Temperaturen ausgesetzt wird, könnte höchstens noch das Alkali stabilisierend wirken, sofern dieses nicht ebenfalls restlos ausgewaschen worden war. Wie aber in der Einleitung der Anmeldebeschreibung ausgeführt ist, ist die Stabilisierungswirkung von Alkali nicht befriedigend. Das Alkali bewirkt sogar in vielen Fällen bei längerer Wärmeeinwirkung eine beschleunigte Chlorwasserstoffabspaltung. Nach unserer Erfindung sollen aber noch bei der Wärmebehandlung bzw. -verarbeitung der halogenhaltigen hochpolymeren Stoffe ein alkalisch wirkender Stoff und ein Alkohol zugegen sein, was aus den Worten "Verbesserung der Hitzebeständigkeit" schon hervorgeht. Um aber in der Anmeldung noch klarer zum Ausdruck zu bringen, daß die Hitzebestimmungsmittel auch bei der Hitzebehandlung nun wirklich in den halogenhaltigen Stoffen vorhanden sein müssen, bitten wir, an das Ende des Absatzes 1 auf Seite 4 noch folgenden

**Durchschlag**

28. Nov. 1940

Satz anzufügen: "Leichtverflüchtbare Alkohole werden den halogenhaltigen hochpolymeren Stoffen zweckmäßig erst kurz vor der Verarbeitung in der Form zugesetzt, damit sie auch mit Sicherheit noch in ihnen vorhanden sind und sich nicht vorher verflüchtigen. Man kann bei dem Verfahren der Anmahlung auch grundsätzlich niedersiedende Alkohole, sogar Methanol, verwenden. Ein niedersiedender Alkohol verflüchtigt natürlich bei der Hitzebehandlung zum Teil, tut vor dem Verflüchtigen aber bereits seine Schuldigkeit als Stabilisierungsmittel und da man in diesem Falle natürlich eine größere Menge Alkohol verwendet als bei hochsiedenden schwerflüchtigen Alkoholen, ist während der Hitzebehandlung des Materials noch immer genügend Alkohol vorhanden, der stabilisierend gegen die Schädigungen der Wärmebehandlung wirkt. Für lange Wärmebehandlung, beispielsweise längere Wälzbehandlungen, wird man in der Praxis natürlich hochsiedende Alkohole bevorzugen. Dagegen beim Verpressen in geschlossenen Formen, aus denen der Alkohol nicht entweichen kann, kann man auch niedersiedende Alkohole ebenso gut wie hochsiedende anwenden."

Wir bitten, auf Seite 3, Absatz 2, Zeile 5 das Wort "schwach" zu streichen, da die auf Seite 2, Absatz 2, genannten Alkali- und Erkalikalihydroxyde nicht als schwache Alkalien bezeichnet werden können.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. Holdermann ppa. Kleber

gez. Seifberg

654-8514-2008-329

Durchschlag

4622  
I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung.

Hauptlaboratorium

20. NOV 1940  
my 2. Rehm

Dr.F1/R1. 19.November 1940

O.2. 11 944 - J. 66 224 IVa/39 b.4.

Verfügung des Reichspatentamtes vom 17.Sept.1940.

In dem D.R.P. 621 702 von Leverkusen ist die Verbesserung der Hitzebeständigkeit von hochpolymeren halogenhaltigen Stoffen durch gemeinsame Verwendung eines alkalisch wirkenden Stoffes und eines Alkohols als Stabilisierungsmittel nicht beschrieben, da die mit Methanol gefällten Produkte getrocknet bzw. mit Wasser ausgewaschen und getrocknet werden, wodurch der Methylalkohol wieder aus dem Produkt entfernt wird.

ms. Rühl  
(R/Myr)

1873-284-400

**Durchschlag**

Reichspatentamt

J. 66 224 IVa/39b. 4

Berlin SW61, den  
17. September 1940.  
Stillesse: 17. 1940  
Gedruckt: 17. 1940

Patent 4622  
27 SEP 1940

# Reichspatentamt

Berlin 31061, den 17. September 1940.

Anmeldungs-Nr.: J 66 224 IVa/39b. 4

Anmelder:

Chemisches Erfindungs-Büro für alle Chemiker  
mit Leistungen schriftlich.

Telefon: 24711  
Telegraph: 24711  
Telefax: 24711  
Telegraph: 24711  
Telefax: 24711

an

I.G. Farbenindustrie  
Aktiengesellschaft  
Patent-Abteilung

in Ludwigshafen a. / Rh.

Der Zeichen: O. Z. 11 944 KH/Ht.

In Sachen der Patentanmeldung, betreffend:  
"Verfahren zur Verbesserung der Hitzebeständigkeit von  
hochpolymeren halogenhaltigen Stoffen", eingegangen am  
2. Januar 1940.

Nachstehend wird das Ergebnis der in Klasse 39b  
durchgeführten Prüfung mit der Aufforderung mitgeteilt,  
binnen d r e 1 Monaten sich zu äußern.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Es ist bekannt, zur Herstellung stabiler Chlorkaut-  
schuka Lösungen von Chlorkautschuk in organischen Lösung-  
smitteln in einem Füllbad aus einem wasserlöslichen Alko-  
hol und Atsalkali zur Ausfällung zu bringen (vergl.  
deutsche Patentschrift 621 702 der Klasse 39b, 3, beson-  
ders Anspruch 2 ).

Demgegenüber ist der Anmeldegegenstand als patent-  
fähige Erfindung klarzustellen.

Prüfungsstelle für Klasse 39b

13. 11. 1940. Brunnert

Der Anmeldeur bis spätestens

hatte bis dahin eine schriftliche Neußerung  
zu veröffentlichen, die die Verantwortung  
für eine rechtzeitige und richtige Erteilung  
übernimmt.

Patentabteilung

1. 10. 40

Dr. E. S.

Dr. E. S.

Dr. E. S.

Dr. E. S.

Jan 27. 1940

I. G. Ludwigshafen  
 Patentabteilung

4625  
 1940

An  
 Hauptlaboratorium

Dr. F. R. 1940

| Ihre Zeichen   | Ihre Nachricht vom | Unsere Zeichen | Ts              |
|----------------|--------------------|----------------|-----------------|
| Dr. F. R. 1940 | 20.1.40            | 1940           | 26. Januar 1940 |

Betreff: G. F. R. 1940

Sehr geehrte Damen und Herren! Ich beehre mich, Ihnen mit dem Schreiben vom 20.1.40 teilzu-  
 mir Ihnen mitzuteilen, dass es sich um die Anmeldung von Dr. G. F. R. 1940  
 den Herren von Troisdorf und Eilenburg, mit denen Sie ja schon  
 häufiger bei Besprechungen in den Labors, persönlich Kenntnis  
 von der Anmeldung G. F. R. 1940 und gegebenenfalls auch G. F. R. 1940  
 setzen wurden. Außerdem scheint mir noch noch eine Klärung der  
 Erfinderfrage zu der Anmeldung G. F. R. 1940 erforderlich. Wenn  
 Ihnen nämlich bekannt war, daß Troisdorf und Eilenburg Alkohole  
 unseren mit Alkohol stabilisierten Isoliten zugesetzt haben,  
 dann ist die Erfindung, wie solche tatsächlich dort gemacht worden,  
 auch wenn es natürlich von einem anderen Standpunkt aus, daß hierdurch  
 die Isolite stabilisiert werden.

Ich bitte Sie, mir mitzuteilen, ob die Beachtung der  
 Anmeldung G. F. R. 1940 nach Krieger'sche in Betracht gezogen werden soll.

Eventuell bitten Sie, Rücksprache in der Patent-  
 Abteilung.

gez. K. A. H.  
 " K(leber)  
 " K(oldermann).

26. Jan 1940

3813-4258-4M-1100

4625

Patentabteilung

23. Jan. 1940

Dr. Fi/Ri.

20. Januar 1940

O.Z. 11 944.

Da die Alkohole, insbesondere Methylalkohol und Oktodecylalkohol, zu unseren Igeliten in Troisdorf und auch in Eilenburg seit längerer Zeit praktisch zugesetzt werden und Herr Dr. RÜHM, Troisdorf, in dieser Richtung eingehende Versuchsreihen durchgeführt hat, halten wir es für notwendig, Herrn Dr. RÜHM von unserer Anmeldung O.Z. 11 944 in Kenntnis zu setzen.

Wir bitten, ihn dabei davon zu unterrichten, dass wir auf die kombinierte Wirkung der Alkohole mit Alkalien bei der Stabilisierung der Igelite durch unsere Versuche mit einer anderen Körperklasse gekommen sind, welcher der von uns neu ausgegebene Stabilisator CW angehört und für welche ähnliche Gesetzmässigkeiten gelten.

Wie wir von Herrn Dr. SCHOLZ hören, hat Herr Dr. RÜHM die Absicht gehabt, den Zusatz von Methylalkohol bei der Verarbeitung der Igelite geheimzuhalten.

Die zahlreichen Stabilisierungspatente der C.O.C.C., die bisher unsere Entwicklung auf dem Gebiete der Stabilisierung stark behinderten, haben uns zur Einreichung der O.Z. 11 944 u. 11 945 veranlasst.

Vielleicht ist es jetzt während des Krieges am zweckmässigsten beide Anmeldungen als Geheimanmeldungen zu führen.

*J. Scholz*  
**Durchschlag**

3077-20243108

4623

Patent-Abteilung:

**SCHELLS**  
Hauptlaboratorium

Dr. Arzikaalla

Dr. P1/b

4.10./28.11.1939.

Neuanmeldung.

Wir übersenden Ihnen anliegend den Entwurf einer Neuanmeldung betr.: "Verbesserung der Hitzebeständigkeit von hochpolymeren halogenhaltigen Stoffen" mit der Bitte um weitere Bearbeitung. Dem Verfahren kommt schon jetzt bei der Stabilisierung der Igelite und insbesondere von Astralon technische Bedeutung zu.

Anlage.

Anlage.

J. J. Fisher

**Durchschlag**

523-4024, 22nd

4021  
F. I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESellschaft LUDWIGSHAFEN A. RH.  
Entwurf.      <sup>Hauptlaboratorium</sup>  
Ludwigshafen a/Rh., den 4.10./ 28.11.39.  
Dr. Fi/b.

492

Entwurf.

### Hauptlaboratorium

Hauptlaboratorium  
Ludwigshafen a/Rh., den 4.10./ 28.11.39.  
Dr. Pi/b.

Dr. P1/b.

Neuanmeldung.

Betreff: Verbesserung der Hitzebeständigkeit von hochpolymeren halogenhaltigen Stoffen.

Bekanntlich spalten hochpolymere, halogenhaltige Stoffe in der Hitze leicht Halogenwasserstoff ab. Dadurch tritt Verfärbung des Produktes und Angriff der metallischen Apparateile bei der Herstellung ein.

Zur Verhütung dieser Halogenwasserstoffabspaltung in der Hitze setzt man bisher entweder alkalisch wirkende Stoffe zu, wie z.B. die carbon-sauren Salze, Carbonate und Hydroxyde der Alkali- und Erdalkalimetalle und schwach alkalisch wirkende, stickstoffhaltige, organische Verbindungen, wie Harnstoff, Thioharnstoff, Bensedin u.dgl., oder man fängt den in der Hitze sich abspaltenden freien Halogenwasserstoff durch Verbindungen ab, welche leicht Halogenwasserstoff anlagern, z.B. durch Derivate des Äthylenoxyds oder des Äthylenimins.

Vor allem wirkt auch ein Zusatz von Bleiverbindungen, insbesondere Bleisalzen schwacher organischer Säuren, sehr gut stabilisierend. Die Nachteile dieser Stabilisierung liegen in der Giftigkeit des Bleis und der Verfärbung der mit Bleiverbindungen stabilisierten Produkte in Schwefelwasserstoff-Atmosphäre. Ausserdem trüben alle anorganischen Verbindungen je nach der Menge des Zusatzes mehr oder weniger die Produkte.

Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, dass man die Hitzebeständigkeit von hochpolymeren, halogenhaltigen Stoffen durch Zugabe von alkalisch wirkenden Mitteln dadurch wesentlich steigern kann, dass man gleichzeitig noch Puffersubstanzen zusetzt, welche die alkalische Wirkung herabmindern.

Die schwach alkalisch wirkenden Mittel nehmen zwar die in der Hitze sich abspaltenden Salzsäure durch Neutralisation auf, gleichzeitig aber bewirken sie in der Hitze offenbar infolge ihrer

-/-  
**Durchschlag**

276-304-179

alkalischen Reaktion ihrerseits eine Beschleunigung der Halogenwasserstoffabspaltung, sodass bei langer Hitzeeinwirkung unter

alkalischen Reaktion ihrerseits eine Beschleunigung der Halogenwasserstoffabspaltung, sodass bei langer Hitzeeinwirkung unter Umständen noch früher eine Verfärbung eintritt als ohne den Zusatz der alkalisch wirkenden Mittel.

Durch die Zugabe von Puffersubstanzen, welche die Alkalität der alkalisch wirkenden Mitteln in der Hitze herabsetzen, wird nun einerseits die Neutralisation des in der Hitze frei werdenden Halogenwasserstoffs durch die alkalisch wirkenden Mittel nicht behindert, andererseits aber die Halogenwasserstoff abspaltende Wirkung der alkalischen Zusätze wesentlich herabgesetzt bzw. ganz verhütet. Unter hochpolymeren, halogenhaltigen Stoffen verstehen wir sowohl die durch nachträgliches Halogenieren aus Natur- oder Kunststoffen hergestellten Halogenderivate, wie z.B. Chlorkautschuk oder nachträglich chloriertes Polyvinylchlorid, als auch die durch Polymerisation von chlorhaltigen, polymerisierbaren Monomeren erhaltenen Polymerisationsprodukten, wie z.B. Polyvinylchlorid, Vinylchloridmischpolymerisate, Polydichloräthyliden und seine Mischpolymerisate, Poly-chloracrylsäureverbindungen und analoge und homologe Verbindungen.

Als schwach alkalisch wirkende Mittel kommen wie bisher die Alkali- und Erdalkalihydroxyde, sowie ihre Carbonate und Salze schwacher Säuren, z.B. der Carbonsäuren oder der Phosphorsäure oder Borsäure, ferner schwach basisch wirkende Amine in Betracht.

Die Puffersubstanzen müssen offenbar ein durch Alkali ersetzbares Wasserstoffatom besitzen, das aber seinerseits bei gewöhnlicher Temperatur keine saure Reaktion gibt. Als Puffersubstanzen eignen sich hochsiedende Alkohole, wie z.B. Dodecylalkohol, Oktodecylalkohol, Phenyläthylalkohol, Dekahydronaphthol, Oxydodekahydrodiphenyl, ferner Harnstoff und Thioharnstoff und ihre Substitutionsprodukte, wie z.B. Tetraäthylharnstoff bzw. -thioharnstoff, Phenyl-, Diphenyl-, Dichlordiphenyl-, Ditolyl- und Dinaphthylthioharnstoff, sowie Harnstoffumsetzungsprodukte, z.B. Urethane. Insbesondere die aromatisch substituierten Thioharnstoffe ergeben als Puffersubstanz eine hervorragende Verbesserung der Hitzebeständigkeit der hochpolymeren halogenhaltigen Stoffe, bei gleichzeitig schöner Klarheit der mit ihnen stabilisierten Produkte.

-/-

Durchschlag

2078-2084-179

Der Charakter der Puffersubstanzen tritt dadurch deutlich zu Tage, dass diese für sich alleine...

Der Charakter der Puffersubstanzen tritt dadurch deutlich zu Tage, dass diese für sich allein ohne den Zusatz von alkalisch wirkenden Mitteln praktisch keine oder nur sehr geringe stabilisierende Wirkung haben und dass sie dann eine optimale stabilisierende Wirkung ergeben, wenn ihre zugesetzte Menge zu der Menge des zugegebenen alkalisch wirkenden Mittels in einem bestimmten Verhältnis steht. Dieses Verhältnis richtet sich nach den Molekulargewichten der Puffersubstanzen und der alkalisch wirkenden Mittel und nach der Zahl der aktiven Gruppen in ihnen.

Die Menge der Zusätze kann daher je nach der beabsichtigten Wirkung in weiten Grenzen variieren. Im allgemeinen werden Zusätze von 0,1 - 1 % schwach alkalisch wirkender Mittel und von 0,01 - 4 % der Puffersubstanzen verwendet.

Die Zusätze können in verschiedener Weise zugegeben werden, z.B. in Lösung oder in Suspension oder auch als Pulver zu den hochpolymeren, halogenhaltigen Stoffen, die ihrerseits bei der Zugabe als Emulsion oder als Aufschlemmung oder als trockenes Pulver vorliegen können. Es ist zweckmäßig, für eine möglichst homogene Verteilung der Zusätze schon vor der Verarbeitung der Stoffe Sorge zu tragen, doch können in vielen Fällen die Puffersubstanzen auch erst beim Verwalzen oder Verspritzen der Produkte bei der Verarbeitung zugegeben werden.

Die technische Bedeutung der Zugabe dieser Puffersubstanzen liegt vor allem darin, dass die bei der Verarbeitung der meist thermoplastischen, hochpolymeren, halogenhaltigen Stoffe in der Hitze leicht auftretenden Verfärbungen erst nach sehr viel längerer Walz- bzw. Pressdauer auftreten, als ohne ihre Zugabe, und dass es daher jetzt gelingt, mit Hilfe dieser Puffersubstanzen praktisch farblose Gegenstände aus Produkten herzustellen, welche sich bisher nicht ohne Verfärbung haben verarbeiten lassen.

#### Beispiel 1.

100 Teile eines Polymerisates, das in einer wässrigen Emulsion aus 95 Teilen Vinylchlorid und 5 Teilen Acrylsäurebutylester hergestellt wurde, werden nach dem Ausfällen mit einer Sodalösung gewaschen, deren Konzentration so gewählt wird, dass das getrocknete Polymerisat 0,3 % der Sodamenge enthält. Dem so

**Durchschlag**

-/-

2978-2286-379

behandelten Polymerisat werden in der Kugelmühle 3 % Oktodecylalkohol beigemischt. Das bei 165° 15 Minuten lang auf der Walze behandelte und zu einer 0,1 mm starken Folie ausgewalzte Produkt ist völlig farblos und zeigt selbst nach 2-stündiger Lagerung bei 155° nur eine geringe Braunfärbung, während eine gleichbehandelte Folie ohne Alkoholzusatz schon nach dem Walzen eine beträchtliche Braunfärbung zeigt.

Mit gleichem Erfolg können anstelle des Oktodecylalkohols auch andere hochsiedende Alkohole Verwendung finden, beispielsweise Phenyläthylalkohol, Dekahydronaphthol und Oxydodekahydrodiphenyl.

#### Beispiel 2.

100 Teile eines besonders hochpolymeren Polyvinylchlorids, hergestellt nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren, werden nach dem Ausfällen mit Sodalösungen verschiedener Konzentrationen gewaschen, sodass das Polymerisat jeweils die gewünschte Sodamenge enthält. Dem getrockneten Polymerisat werden hierauf als Gleitmittel etwa 1 % Wachs und als Puffersubstanz verschiedene Mengen Diphenylthioharnstoff in der Kugelmühle beigemischt. Die einzelnen Proben werden ¼ Stunde bei 165° gewalzt und zuletzt zu einer 0,1 mm starken Folie ausgezogen. Diese wird hierauf 2 und 4 Stunden im Wärmeschrank bei 155° erwärmt, wobei die auftretende Verfärbung als Mass der Hitzebeständigkeit der Folie dient.

Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Prüfungsergebnisse zeigen die Wirkung verschiedener Zusatzmengen. Die Zahlen in den Spalten 4 - 6 entsprechen der Farbe der 8-fach zusammengelegten Folien und bedeuten:

- 1 = völlig farblos
- 2 = Verfärbung gerade sichtbar
- 3 = leicht hellbraun bzw. hellgelb
- 4 = hellbraun
- 5 = stärker braun
- 6 = stark braun
- 7 = fast dunkelbraun
- 8 = dunkelbraun
- 9 = schwarzbraun.

Die Bezeichnung "klar" in der Tabelle bedeutet, dass die Folien

**Durchschlag**

-/-

2775-2234-177

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

eine besonders schöne Klarheit besitzen, und die Klarheit der übrigen Folien einschliesslich der ohne Diphenylthioharnstoffzusatz wesentlich übertrifft.

| Vers.<br>No. | Zusätze in % von     |                                 | Verfärbung der Folien nach    |                                    |              |
|--------------|----------------------|---------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|--------------|
|              | Soda                 | Diphenyl-<br>thioharn-<br>stoff | Walzel<br>bei 165°<br>15 Min. | und Lagerung bei 155°<br>2 Stunden | 4 Stunden    |
| 1            | weniger<br>als 0,03% |                                 | 3 - -                         | 7                                  | 7 - 8        |
| 2            | 0,03 %               | 0,0                             | 3 - -                         | 7 - 8                              | 8            |
| 3            | "                    | 1.                              |                               | 7 - 8                              | 9            |
| 4            |                      |                                 |                               |                                    |              |
| 5            | 0,08 %               | 0,00                            |                               | 6 - 7                              | 7            |
| 6            | "                    | 0,01                            |                               | 6 - 7                              | 7            |
| 7            | "                    | 0,03                            | 1 (klar)                      | 6                                  | 7 - 8        |
| 8            | "                    | 0,15                            | 1 (klar)                      | 7                                  | 8            |
| 9            | "                    | 1,0                             |                               | 8                                  | 9            |
| 10           | 0,2 %                | 0                               |                               | 6                                  | 6 - 7        |
| 11           | "                    | 0,03                            | 1 - <del>5</del> 2            | 4                                  | 5            |
| 12           | "                    | 0,15                            | 1 (klar)                      | 2                                  | 5            |
| 13           | "                    | 1,0                             |                               | 2                                  | 5            |
| 14           | 0,4 %                | 0                               | 3 - 4                         | 5                                  | 5 - 6        |
| 15           | "                    | 0,03                            | 1 - <del>5</del> 2            | 5 - 6                              | 6            |
| 16           | "                    | 0,15                            | 1 (klar)                      | 3 - 4                              | 6            |
| 17           | "                    | 1,0                             |                               | 1-2 gelb-<br>lich                  | 5            |
| 18           | "                    | 3,0                             | 1 - 2                         | 2 "                                | 3-4 gelblich |
| 19           | "                    | 5,0                             | 1 - 3                         | 2-3 "                              | 3-4 "        |

Die Tabelle zeigt den Einfluss der Zusätze allein und gemeinsam. Die Wirkung der beiden Zusätze ist nicht rein additiv, sondern die günstige Wirkung des Sodazusatzes wird durch den Zusatz der Puffersubstanz ausserordentlich gesteigert. So wird beispielsweise bei Versuch 6 mit 0,08 % Soda schon durch 0,01 % Diphenylthioharnstoffzusatz eine weit günstigere Wirkung erzielt als bei Versuch 3 durch die etwa 100-fach grössere Menge Diphenylthioharnstoff, weil dieser weniger als 0,03 % Soda enthält. Die Tabelle zeigt weiter, dass für jede Sodamenge die beste Wirkung und grösste

**Durchschlag**

2975-2034-379

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

Klarheit mit einer bestimmten Menge Diphenylthioharnstoff erzielt wird und dass eine weitere Erhöhung wieder eine deutliche Verschlechterung der Stabilität mit sich bringt. So zeigt beispiels-

Klarheit mit einer bestimmten Menge Diphenylthioharnstoff erzielt wird und dass eine weitere Erhöhung wieder eine deutliche Verschlechterung der Stabilität mit sich bringt. So zeigt beispielsweise der Versuch 7 mit 0,08 % Sodagehalt bei 0,03 % Diphenylthioharnstoff die beste Wirkung, die bei 1 % Diphenylthioharnstoffzusatz sich wieder verschlechtert (Versuch 9).

In der Reihe mit 0,4 % Sodagehalt dagegen ist Probe 17 mit 1 % Diphenylthioharnstoffzusatz die beste. Proben entsprechend Versuch 17, die selbst nach 2 Stunden bei 155° <sup>maximal</sup> keine Verfärbung zeigen, eignen sich besonders zur Herstellung von farblosen Formkörpern, die während oder nach ihrer Herstellung einer besonders starken Wärmeeinwirkung unterworfen werden müssen.

Die Zugabe des Diphenylthioharnstoffs kann statt in Pulverform auch in Lösungen, z.B. in Methanol oder als wässrige Suspension, erfolgen. So kann z.B. das gefällte Polyvinylchlorid mit einer Sodalösung gewaschen werden, die mit Diphenylthioharnstoff gesättigt ist, wobei die hierbei im Produkt verbleibende Zusatzmenge genügt, um selbst nach mehr als 15 Minuten Walzdauer bei 165° eine farblose Folie zu ergeben. Ein besonderer Vorteil dieser Arbeitsweise ist die erzielte völlig einheitliche Beimischung, die schon nach 1 - 2 Walzgängen das Abnehmen einer schönen, einheitlichen Folie ermöglicht. Ähnlich wie der Diphenylthioharnstoff wirken auch eine Reihe weiterer arylierter Thioharnstoffe, so z.B. Dinaphthyl-, Mitolyl-, Dichlordiphenyl- sowie Phenylthioharnstoff, wobei der Phenylthioharnstoff infolge seiner leichten Wasserlöslichkeit zur Zugabe in wässriger Lösung besonders geeignet ist.

Eine ähnlich günstige Wirkung wird ferner bei den Vinylchloridmischpolymerisaten mit Maleinsäureestern oder Acrylsäureestern oder mit Mischungen dieser Mischpolymerisaten mit dem Polymerisat des reinen Vinylchlorids mit 0,2 - 0,4 % Soda und 0,15 - 1,0 % Diphenylthioharnstoff erzielt.

#### Beispiel 3.

100 Teile Polyvinylchlorid, gemäss Beispiel 1, werden mit einer wässrigen Lösung von Soda und Thioharnstoff bei solchen Konzentrationen ausgewaschen, dass nach dem Trocknen das Polyvinyl-

-/-

### Durchschlag

270-2136-179

chlorid die gewünschten Zusatzmengen enthält. Das Polyvinylchlorid wird gemäss Beispiel 1 zu einer Folie verwalzt und auf seine Hitzebeständigkeit geprüft. Die Versuchsergebnisse sind in folgender Tabelle zusammenge stellt.

4633

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

Hauptlaboratorium

chlorid die gewünschten Zusatzmengen enthält. Das Polyvinylchlorid wird gemäss Beispiel 1 zu einer Folie verwalzt und auf seine Hitzebeständigkeit geprüft. Die Versuchsergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

| Vers. No. | Zusätze in % von   |               | Verfärbung der Folien nach: |                                 |           |
|-----------|--------------------|---------------|-----------------------------|---------------------------------|-----------|
|           | Soda               | Thioharnstoff | Walzer bei 165° 15 Min.     | und Lagerung bei 155° 2 Stunden | 4 Stunden |
| 1         | weniger als 0,03 % |               | 4 - 5                       | 7                               | 7 - 8     |
| 2         | "                  | 0,006         | 4 - 5                       | 7 - 8                           | 7 - 8     |
| 3         | "                  | 0,01          | "                           | 7 - 8                           | 7 - 8     |
| 4         | "                  | 0,03          | 2 - 3                       | 6 - 7                           | 7         |
| 5         | "                  | 0,15          | 3                           | 7                               | 8         |
| 6         | "                  | 1,0           | 3 - 4                       | 8                               | 9         |
| 7         | 0,08 %             | "             | "                           | 6                               | 7         |
| 8         | "                  | 0,006         | 1 - 1                       | 6                               | 7         |
| 9         | "                  | 0,01          | "                           | 5                               | -         |
| 10        | "                  | 0,03          | 1 (klar)                    | 4                               | 7         |
| 11        | "                  | 0,15          | 1 (klar)                    | 7                               | 8         |
| 12        | "                  | 1,0           | 1                           | 8                               | 9         |
| 13        | 0,2 %              | 0,006         | 1 - 2                       | 6                               | 6         |
| 14        | "                  | 0,01          | 1                           | 6                               | 6 - 7     |
| 15        | "                  | 0,03          | 1 (klar)                    | 3                               | 7         |
| 16        | "                  | 0,15          | 1 (klar)                    | 6 - 7                           | 8         |
| 17        | "                  | 1,0           | "                           | 6 - 7                           | 8 - 9     |
| 18        | 0,4 %              | 0,006         | 1                           | 6                               | 6 - 7     |
| 19        | "                  | 0,01          | 1                           | 6                               | 7         |
| 20        | "                  | 0,03          | 1                           | 2                               | 3 - 4     |
| 21        | "                  | 0,15          | 1 (klar)                    | 2                               | 4         |
| 22        | "                  | 1,0           | 1 - 2                       | 3                               | 8         |

Die Tabelle zeigt, dass der Thioharnstoff in der Anfangs stabilität eine ähnliche Wirkung wie etwa die 4-fache Menge Diphenylthioharnstoff besitzt, während die mit Thioharnstoff erzielbare Dauerbeständigkeit etwas geringer ist als die des Diphenylthioharnstoffs.

Durchschlag

-/-

2576-2048-179

4634

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

Hauptlaboratorium

- 6 -

Beispiel 1.

100 Teile Polyvinylchlorid, gemäss Beispiel 1, mit 0,2 % Soda, werden mit einer Lösung von 0,5 Teilen Tetraäthylharnstoff in 180 Teilen Methanol angefeuchtet, getrocknet und gemäss Beispiel 1

Beispiel 1.

100 Teile Polyvinylchlorid, gemäss Beispiel 1, mit 0,2 % Soda, werden mit einer Lösung von 0,5 Teilen Tetraäthylharnstoff in 180 Teilen Methanol angeteigt, getrocknet und gemäss Beispiel 1 in 15 Minuten bei 165° zu einer Folie ausgewalzt. Die erhaltene Folie ist praktisch farblos, während eine gleich behandelte Folie ohne Tetraäthylharnstoffzusatz eine starke Braunfärbung zeigt.

Beispiel 2.

100 Teile Polyvinylchlorid, gemäss Beispiel 2, werden mit 300 Teilen H<sub>2</sub>O, die 2,6 Teile Natriumphosphat gelöst enthalten, zu einer Paste angeteigt, deren pH = 11 beträgt. Nach dem Absaugen wird das Polyvinylchlorid getrocknet, mit 1 Teil Wachs und mit 0,15 Teilen Thioharnstoff in der Kugelmühle gemischt und hierauf gemäss Beispiel 2 bei 165° zu einer Folie verwalzt. Die Folie ist nach mehr als 15 Minuten Walzen noch völlig farblos, während eine Folie ohne Thioharnstoff eine rotbraune Färbung ergibt. Ein Zusatz von 0,5 Teilen Diphenylthioharnstoff anstelle von Thioharnstoff ergibt eine ähnlich günstige Wirkung.

Beispiel 3.

100 Teile Polyvinylchlorid, gemäss Beispiel 2, werden 1 Teil Natriumstearat und 1 Teil Diphenylthioharnstoff beigemischt und bei 165° gemäss Beispiel 2 zu einer Folie verwalzt. Die so erhaltene Folie ist praktisch farblos und ergibt, selbst nach weiterem Erwärmen auf 155°, eine geringere Braunfärbung, wie eine in gleicher Weise hergestellte Folie ohne Diphenylthioharnstoffzusatz schon nach ¼ Stunde Walzdauer zeigt.

Patentanspruch.

Verbesserung der Hitzebeständigkeit von hochpolymeren, halogenhaltigen Stoffen durch Zugabe von alkalisch wirkenden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, dass man gleichzeitig noch Puffersubstanzen zusetzt.

**Durchschlag**

2076-208-179

Herrn Direktor Dr. AMEROL

Dir.Re/Dr.FI/RI. 19.Oktober 1940

O. 2. 11 944 und 11 945.  
Schreiben der Patentabteilung vom 5. Oktober 1940.

Sie empfehlen die obigen Anmeldungen in Deutschland geheimzuhalt-  
 en u. demgemäß im Ausland nicht anzumelden. Wir möchten hierzu  
 jedoch folgendes bemerken:

Auf dem Gebiete der Stabilisierung von Polyvinylchlorid existieren  
 schon eine sehr grosse Anzahl von Patenten, besonders von Seiten  
 der C.O.C.O.. Wir glauben daran, dass von a. S. die C.O.C.O. mit  
 dem Schutz der carbonisierenden Salze, insbesondere des Bleis, über-  
 schritten ist. Da das PVC-Gebiet weiterhin von der C.O.C.O. und  
 anderen sehr intensiv weiterbearbeitet wird, ist damit zu rechnen,  
 dass in Kürze auch von anderer Seite der Gegenstand unserer obigen  
 Anmeldungen gefunden und angemeldet wird, selbst wenn auch die  
 darin beschriebene Stabilisierung <sup>versucht</sup> würde. Unserer Ansicht nach  
 würde eine Geheimhaltung unserer Anmeldungen unsere Arbeiten auf  
 dem Polyvinylchlorid-Gebiet nur behindern und erschweren.

Wir bitten Sie daher um Ihr Einverständnis, die Anmeldung in  
 Deutschland in normaler Weise weiterzuführen und in O. S. S. anzu-  
 melden.

Anlage: Durchschlag des obigen  
 Schreibens mit Vermerk  
 des Herrn Dir. Dr. AMEROL.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Coloristische Abteilung.

Gm.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Coloristische Abteilung.

Herr,

r. l. H.

6. November 1944

Phenylpropionalsäure.

Sie erhalten unter der Bezeichnung

N 2074 (J. 1797/27)

ein Phenylpropionat, das durch hydrolytische hergestellt wurde. Wir bitten Sie, das Produkt, das mit Natriumacetat auf 40% wirksame Substanz eingeteilt worden ist, beschleunigt mit Lu 3115 und Mucron N zu vergleichen, da wir für die Klärung von Fabrikationsfragen möglichst bald Bescheid wissen möchten. Für eine telefonische Durchgabe Ihres Beschlusses wären wir Ihnen dankbar.

Wir bemerken noch, dass das obige Phenylpropionat nicht gebleicht wurde.

Das Muster wurde Ihnen bereits durch Boten zugesandt.

**Durchschlag**

1175-2004-400



I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Patentabteilung Ludwigshafen.

Dr. Fikentscher

Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unsere Nachricht vom

Unsere Zeichen

WOLFEN (Kr. Bitterfeld)

14. Oktober 42.

Ihre Patentanmeldung I. 66 224 IVc/39 b (IG.-Nr. 2480) vom 2.1.40, "Verfahren zur Verbesserung der Hitzebeständigkeit von hochpolymeren halogenhaltigen Stoffen". O. Z. 11 344.

Ihre obengenannte, zur Zeit ausliegende Anmeldung verlangt Schutz auf ein Verfahren zur Verbesserung der Hitzebeständigkeit hochpolymerer halogenhaltiger Stoffe unter Verwendung alkalisch reagierender Verbindungen der Alkali- und Erdaalkalimetalle und eines Alkohols als Stabilisatoren.

Die Deutsche Celluloid-Fabrik, Eilenburg, weist uns darauf hin, dass beispielsweise Na-methylat eine solche Verbindung sein kann, dass aber nirgends in der Beschreibung von einer Verbindung eines Alkalimetalls und eines Alkohols die Rede ist. In Übereinstimmung mit dem 4. Absatz und eigentlich im Widerspruch zum Patentanspruch ist dann in Beispiel 2 gesagt, dass man Mischpolymerisat, welches bereits 0,4 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  enthält, noch mit 2 % Methanol vermischt soll.

Eilenburg weist darauf hin, dass das in Beispiel 2 beschriebene Verfahren dort seit Jahren vor Ihrem Anmeldungstag in ständiger Benutzung gewesen ist und dass hierüber sowohl mit Ihnen wie auch mit Troisdorf ein ausgedehnter Briefwechsel vorliegt.

Eilenburg bittet, dass Herr Dr. Löfflein auf dem Patent als Miterfinder genannt wird.

Kopie vorliegenden Schreibens geben wir zur Stellungnahme an Troisdorf und bitten auch Sie zu dem Antrag Eilenburgs Stellung zu nehmen.

Patentabteilung Photo und Kunstseide

Hauptlaboratorium

~~Die vorst. Angelegenheit~~  
~~an Patentabteilung Lu~~

17. 10. 42

1. Dr. N. Löfflein, u. d. Zeit Kaufmann
2. Dr. H. Löfflein, 1937, Bitterfeld
3. Dr. H. Löfflein, Bitterfeld
4. Dr. H. Löfflein, Bitterfeld
5. Dr. H. Löfflein, Bitterfeld
6. Dr. H. Löfflein, Bitterfeld

an Dynamit-Aktien-Gesellschaft, Troisdorf.

1167 PAV. 13. 6. 42. 4203

19. Okt. 1942  
Dr. Löfflein

4640

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

Hauptlaboratorium

Patentabteilung.

30. Okt. 1942

Dr. H. Sch 24. Oktober 1942.

I. 66 224 IVb/39 b (Q. 8. 11. 944).

Schreiben der Patentabt. Wolfen vom 14.10.1942.

Anlässlich des ersten technischen Grossversuchs auf einer Betriebswalze in Troisdorf im Jahre 1932 zur Herstellung von gefärbten Kammern und Zahnbürstenstielen wurde von unserem Herrn Dr. Fikentscher neben anderen Lösungsmitteln auch Alkohol in kleinen Mengen als Zusatz verwendet; damals allerdings im Hinblick auf die Erhaltung des Farbtons und die Erzielung einer möglichst raschen Verteilung des Farbstoffs beim Einwalzen und einer möglichst hohen Klarheit des Materials. Seitdem wurde ständig bei den Versuchen der Zusatz von Lösungsmitteln bzw. Alkohol mitgeprüft. In dieser Zeit hat sich Eilenburg mit der Verarbeitung von Igelit MP, das damals die Bezeichnung Troluloid führte, nicht beschäftigt.

Die Aufnahme des Zusatzes von Methanol in die Fabrikationsvorschrift von Astyllon erfolgte erst einige Jahre später, wobei, wie wir wissen, auch Eilenburg mitgewirkt hat.

Den Anlass zu dieser Anmeldung gab die Beobachtung von Troisdorf, dass Oktodecylalkohol eine stabilisierende Wirkung bei Igelit FGU ausübt. Die Verwendung von Oktodecylalkohol wurde von Herrn Dr. Fikentscher im Jahre 1936 in Zusammenarbeit mit Troisdorf und Neckarau bei den Kammversuchen in Neckarau neben anderen Gleitmitteln geprüft.

Die Annahme, dass die stabilisierende Wirkung der aliphatischen Hydroxylgruppen nur bei gleicher Verwendung von Alkali in Erscheinung tritt, geht auf unsere mehr eingehenden Stabilisierungsversuche zurück, die wir mit den sauren Aminen durchgeführt haben. Bei der Wichtigkeit der Stabilisierung für die Verwendung der Igelite hielten wir die Anmeldung für zweckmässig. Auf Grund der geschilderten Entwicklung haben wir Troisdorf von der Anmeldung verständigt und als Mitfinder Herrn Dir. Ehlmann genannt.

Eilenburg pflegte auf diesem Gebiet mit uns keine engere Zusammenarbeit.

gez. Fikentscher

R(eppe)

**Durchschlag**FPA 1000-075  
P 1007

I. G. Wolfen

Patent-Abteilung Photo und Kunstseide

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft

Patentabteilung Ludwigshafen

4641

14.9.1943

17. Oktober 1942

I. G. Wölfen  
Patent-Abteilung Photo und Kunstseide

464  
19. November

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Patentabteilung Ludwigshafen

Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unsere Nachricht vom

Unsere Zeichen

WOLFEN (H. Effenfeld)

Patentabteilung

19. November 42.

Ihre Patentanmeldung I. 66. 224. IVc/39 b (I. G. - Nr. 2450) vom 2.1. 40. "Verfahren zur Verbesserung der Hitzebeständigkeit von hochpolymeren halogenhaltigen Stoffen". O. Z. 11 944.

Wir bitten Sie um gefl. Stellungnahme zu unserem Schreiben vom 14. Oktober, insbesondere zu dem Antrag Eilenburgs, dass Herr Dr. Lieblein, Eilenburg, auf dem Patent als Erfinder mitgenannt wird. Inzwischen hat sich Troisdorf, Patentabteilung, unterm 30. 10. 42 dahin geäußert, dass Troisdorf der Deutschen Celluloid-Fabrik nicht in Frage stehen möchte, dass aber die Entscheidung dieser Frage Ihnen überlassen bleiben soll.

Patentabteilung Photo und Kunstseide

*Ben. m. m. m. m. m.*

Ihre Zeichen

20. 11. 1942

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

Patentabteilung

Hauptabteilung

4642

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

Patentabteilung

Patentabteilung  
Photo und Kunststoffe  
F o l i e n

Hauptstadt

Dr. Fikentscher

H/ 18.11.

RU/Ht.

.Dez.1942.

Ans. Anz. 1.6. 224 v. 1. 10. Br. 24. 1. v. 2. 1. 40.  
2. 2. 11. 3. 4. 5.

Zu Ihrer Kenntnis war 14. Oktober und 18. November  
teilen ist Ihnen mitgeteilt worden, dass Herr Dr. Böhmlein,  
Silebsch, in unserer Erfinderkartei als Mitfinder zu der  
angegebenen Anmeldung eingetragen ist. Die Anmeldung war vor ihrem  
ersten Schreiben, nämlich am 3.9.42, bekanntgemacht und auf dem  
bekanntgemachten Exemplar sind nur die Herren Dr. Richard Böhm,  
Freidorf, und Dr. Fikentscher, Ludwigshafen, als Erfinder genannt.  
Jetzt nachträglich noch eine Änderung zu beantragen, erscheint  
uns nicht angebracht. Da aber die Anmeldung unter den Erfindern  
Dr. Böhm und Dr. Fikentscher bereits in Amerika eingereicht ist,  
muss eine nachträgliche Nennung Ihres Herrn Dr. Böhmlein überhaupt  
unterbleiben, weil sonst die amerikanische Anmeldung bzw. das  
Patent ungültig sein würde, wenn auf dem entsprechenden deutschen  
Schutzrecht andere Erfinder als in Amerika vermerkt sind.

Wir nehmen an, dass Sie unter diesen Umständen mit der  
Regelung, Herr Dr. Böhmlein lediglich in unserer Erfinderkartei  
zu vermerken, einverstanden sind.

PATENTABTEILUNG LU.

Gez. F. Hermann

3010-3231-30M-4110  
F 6387

Durchschlag

15. Dez. 1942

4643

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

Patentabteilung

Patentabteilung  
Photo und Kunststoffe  
F o l i e n

**I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESSELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.**

## Patentabteilung

Patent att.  
Photo un. un.  
102

-/dv. 4. Dec. 194.

Revised 10/1/84

Am 14. Oktober um 17.00 Uhr hat  
Herr Dr. Loeblein, Herr Dr. Schöberl,  
Herrn Dr. Fikentcher und Herrn Dr. Bräuer  
an der Universität München die Anmeldung zur Ver-  
wertung ihres Patentes am 1. März 1948, Patentnummer 6 auf den  
beim Entschachter des Erfinders als Herrn Dr. Richard Böhm,  
Erfinder, und Präsident der, unterworfen, als Erfinder genannt.  
Jetzt nachträglich eine neue Anmeldung zu beantragen, erscheint  
nicht angebracht. Aber die Anmeldung unter den Erfindern  
Dr. Böhm und Dr. Fikentcher bereits in Amerika eingereicht ist,  
welche nachträgliche Anmeldung ihres Herrn Dr. Loeblein überhaupt  
unternehmen, weil diese die amerikanische Anmeldung bzw. das  
Patent ungültig sein wird wenn auf dem entsprechenden deutschen  
Schutzrecht unterworfen wird in Amerika vermarktet sind.

Der Herr Abgeordnete ist unter diesen Umständen mit der  
Regelung, Herr Dr. Schönbach bezüglich in unserer Briefmarken  
zu verfahren, nicht einverstanden.

gez. Heldermann

305 8-1551-3026-4102  
P 1207

## Durchschlag

15. Dec. 1942

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

## Patentabteilung

S 2042 u. F. 162.

Hauptlaboratorium

Dr. Fikentschs

I.G. Wolre

4644

...henden Aufklärung

4644

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

S 2042 u. P. 162

Patentabteilung

Hauptlaboratorium

Dr. Fikentschs

I.G. Wolke

Patent-Abteilung Photo und Kunstseide

Zur gef. ungehenden Aufzeichnung  
an Patentabteilung I.G.  
14.1.43

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Patentabt. Ludwigshafen.

Wolfen (Kr. Bitterfeld)

Ihre Zeichen: Ihre Nachricht v. Unsere Zeichen: Filmfabrik  
KU/Ht. 15.12.42 S 2042 u. P. 1626 11. Jan. 43.Betreff: Ihre Anmeldung I 66 224 IVc/ 39b (I.G.-Nr. 2480) v. 2.1.40,  
Ordnungszahl 11 944 und Eilenburger Anmeldung (Dr. Haufler,  
Dr. Löhlein) D. 75 240 IVc/75 d vom 4. Mai 37,  
Kennwort "Vinylkunstleder/Standfeste Gaurfrierung".

Ihr Schreiben vom 15. Dezember 42, mit welchem Sie vor-  
schlagen, Herrn Dr. Löhlein lediglich in Ihrer Erfinder-  
kartei für Ihre obengenannte Anmeldung zu führen, haben wir  
der deutschen Celluloid-Fabrik, Eilenburg, zur Kenntnis  
gegeben. Diese beansprucht nach wie vor, entweder Herrn  
Dr. Löhlein als Miterfinder auf der Patentschrift zu nennen  
oder die Anmeldung zurückzuziehen. Eilenburg begründet diese  
Stellungnahme mit dem in Kopie anliegenden Schreiben vom 6. d. M.

Aus dem dritten Absatz dieses Schreibens geht hervor,  
dass Eilenburg sowohl Ihnen wie Troisdorf im Dezember 39 von  
der Eilenburger Arbeitsweise Kenntnis gegeben hat und dass  
erst im Januar 40 Ihre Anmeldung im Zusammenarbeiten mit  
Troisdorf angemeldet worden ist. Wir schliessen uns vorerst  
der Stellungnahme Eilenburgs an, insbesondere in dem Punkt

3700-1231-1034-4102  
P. 426

Durchschlag

14. Jan. 1943  
R. M. H.

4645

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

nicht zu nehmen braucht, zumal die Erteilung eines USA-Paten-

tes sehr fraglich ist, nachdem für die obengenannte Eilenburg

4646

**I. G. FARBEINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.**

nicht zu nehmen braucht, zum <sup>Patentabteilung</sup> Erteilung eines USA-Paten-  
tes sehr fraglich ist, nachdem für die obengenannte Eilenbur-  
ger Anmeldung (P.162t bereits seit dem 4.9.38 eine US-  
Anmeldung unter der Nummer 205 971 122

Jedenfalls bitten wir Sie, die Drucklegung Ihrer Patents-  
schrift aufzuschieben, bis in Sachen der Erfindernennung eine  
Verständigung erzielt.

Patentabteilung Photo und Kunstseide

I. Eilenbur.

an DCP, Eilenbur.

4646

**I. G. FARBEINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.**

Patentabteilung

4646

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

Br. 0/0304/000

I.G. Farbenindustrie Akt.-Ges.  
Patentabtl. Photo u. Kunstseide  
F o l i e n Kr. Bitterfel.

3.2042

17.12.42 Hauptl. Dr. Thi

6.1.43

In.-Anmeldung J.66 224 IV c/39 b ( IG.Br 2480).

"Verfahren zur Verbesserung der Hitzebeständigkeit von hochpolymeren halogenhaltigen Stoffen."

Auf Ihre Mitteilung vom 17.12.42 und die beigelegten Schreiben der Patentabtl. Troisdorf vom 30.10.42 und Pat. Abtl. Lu vom 15.12.42 müssen wir noch einmal zurückkommen. Wir stellen zunächst fest, dass die Angabe Troisdorf, es sei dortseits nicht bekannt, dass die DCP in gleicher Richtung vor der DAG gearbeitet hat, widerlegt wird durch unser Schreiben vom 12.8.38 an die DAG. Unter dem Stichwort "Gegenseitige Prüfung von KP-Chargen" legen wir unter Hinweis auf eine mit Dr. Röhmer-Troisdorf am 29.7.38 bei uns geführte Besprechung ausführlich dar, dass einige KP-Chargen sich ohne Alkoholzusatz nicht verarbeiten lassen und machen genaue Angaben über die Verarbeitung, insbesondere den Zusatz von Methanol. Die Verwendung von Methanol bei der Verarbeitung halogenhaltiger Hochpolymerer, vornehmlich PCU und KP, ist bei uns schon 1936, wie sich aus den Kalkulationsunterlagen der Astralon-Fabrikation ergibt, ein notwendiges Hilfsmittel gewesen, ausschliesslich um die oft nicht ausreichende Stabilität der KP-Chargen auszugleichen. Sie ist in dieser Form des Öfteren von Troisdorf beim Erfahrungsaustausch als entbehrlich abgelehnt worden (mündliches, voneinander unabhängiges Zeugnis unserer Herren Dr. Hauffe und Dr. Löblein), andererseits aber dort selbst bei Astralon-Weiss-Wachungen angewandt, wie sich aus dem Bericht unseres Herrn Dr. Löblein über seinen Besuch in Troisdorf ca. am 20.6.38 ergibt.

3709-1251-KAM-4102  
P. 42

Durchschlag

Für diese Verwendung des Kethenols kommt nur weiterhin beispielsweise auf unsere Patentanmeldung 1 75 240 IV 6/75 I vom 4.5.37 (P 1226) zurück, in der ebenfalls mit Kethanol und Alkal. versetztes PVO zur Kathodenvorstellung verwendet wird.

Vor stellen ausdrücklich fest, dass nur die Verwendung von Kethanol als ein in Betracht fallend ständiges Hilfsmittel der Elektrolyse anzusehen, wie zum beispielsweise aus unseren Schreiben vom 15.3.38, 12.4.38, und 13.12.38 an In., Besondere-  
gruppengruppe II-III. und aus unserer Betriebsanweisung vom 21.7.38., betreffend Verarbeitung von K-Charakter, ergibt. Daraus ist von diesen Schreiben an In. jeweils Durchschlag erhalten.

Von den Verfassern Broisford über die Verwendbarkeit von Kethanol oder anderen organischen Flüssigkeiten bei der Kathodenvorstellung erhalten wir zuletzt durch den obigen Bescheidbericht Dr. Holsens vom Juni 38 auch Kenntnis durch die Durchschläge der Briefe 216 an In., II-III., vom 17.4.38, 24.4.38 und 4.5.38, also zu einer Zeit, als bei uns diese Information längst in Benutzung war.

Es ist also damit erwiesen, dass es Broisford lange vor dem Anmeldungsdatum, am 2. Januar 40, bekannt gewesen sein muss, dass es in Elektrolyse als Betriebsanführung gilt, die Stabilität der K-Charakter durch Kethanolzusätze zu verbessern. Aber auch In. ist mindestens seit dem 15.2.38. von uns über die so erzielbaren Erfolge unterrichtet gewesen.

Es ergibt sich dann die Frage, ob die von den den KPI bisher als Erfinder genannten Herren geleistete Tätigkeit überhaupt eine Erfindungsleistung im Vergleich zu diesen II-III-Verfahren Stand der Technik darstellt.

Gerade weil dieser in vorliegenden Falle über den allgemeinen Stand der Technik hinausgeht, muss geprüft werden, ob nicht nur Patentfähigkeit in Sinne des Gesetzes, sondern

Durchschlag

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

Patentabteilung

vor allem im Vergleich mit diesen internen Erfahrungen noch besteht. (Siehe hierzu Redies GRUR 1937, 410 und auch 464. Es kann nicht zweifelhaft sein, dass die erfinderische Leistung in Eilenburg 1936 durch Dr. Löblein vollbracht ist, und seit dieser Zeit in Besprechungen wie auch, wie oben nachgewiesen, im Schriftwechsel zum IG-internen Stand der Technik gehört. Wir können uns deshalb mit dem Vorschlag von Lu., Dr. Löblein als Miterfinder in der I.G.-Erfinderkartei, nicht einverstanden erklären. Die im Patengesetz vom 5.5.36 zum Ausdruck kommende Wertung einer Erfindung als ideelle Leistung findet darin ihren Niederschlag, dass der Erfinder der Öffentlichkeit oder zumindest dem RPA als deren Vertreter genannt werden muss. Es ist mit dem Sinn der Vorschriften des § 3 und § 26 PG nicht vereinbar, wenn lediglich eine Aufnahme des Erfinders in einer der Öffentlichkeit nicht zugänglichen Firmen Erfinderkartei erfolgt. Der § 36 Abs. 2, sieht ausserdem ausdrücklich vor, dass auch nach der Bekanntmachung der Anmeldung Unrichtigkeiten hinsichtlich der Erfindernennung berichtigt werden können und selbstverständlich auch müssen. Unter Berücksichtigung der weiteren Vorschriften des § 36 bitten wir Sie deshalb, Lu. umgehend zu ersuchen, Antrag auf Aussetzung der Drucklegung und Ausgabe der Patentschrift zu stellen bis zur Klärung des anstehenden Falles.

Der Hinweis auf die amerikanische Anmeldung auf den Namen der beiden Herren kann nicht durchschlagen. Es ist ja keineswegs sicher, ob diese Anmeldung überhaupt zum Patent führt, dessen Wert für die nähere Zukunft ja sowieso illusorisch ist.

Wir wiederholen also unseren Anspruch, unseren Herrn Dr. Löblein als Miterfinder und zwar an erster Stelle zu nennen oder aber die Anmeldung ganz zurückzuziehen.

Deutsche Celluloid-Fabrik  
Aktiengesellschaft

773-2251-1034-4102  
P 420

Durchschlag

I. G. Ludwigshafen

4649

An  
Hauptlaboratorium

Dr. F. L. ...

I. G. Ludwigsnare

4649

An  
Hauptlaboratorien

Dr. F. H. H. H.

Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unsere Nachricht vom

Unser Platz

Unsere Zeichen

Ludwigshafen a. R.

Betreff O.Z. 11 9

Patentatt. 11.11.43 27. Febr. 1943.

Zu dem Schreiben der Patentatt. 11.11.43 betreffend Photo und  
Kunstseide vom 11.11.43 bezüglich der Erfindungsansprüche Eilenburg,  
steht noch Ihre Äußerung.

Wir bitten Sie um baldige Stellungnahme.

W.

1037-726-1536-400  
W080008

1. März 1943

P. 11.11.43

I. G. Ludwigsnare

4649

An  
Hauptlaboratorien

Dr. F. H. H. H.

I. G. Ludwigshafen

4649

An  
Hauptlaboratorium

Dr. Eilenburg

Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unsere Nachricht vom

Unser Platz

Unsere Zeichen

Ludwigshafen a. R.

Betreff O.Z. 11

Patentabt. Kd./Hd. 27. Febr. 1943.

Vu den Schreiber der Patentabt. Kd./Hd. Photo un.  
Kunstseide vom 12.1.43 bezu. hier der Erfindungsansprüche Eilenburg.  
steht noch Ihre Äußerung.

Wir bitten Sie um schnelle Stellungnahme.

Vu

107-728-1536-00  
00000000

1. März 1943  
D. 2265

4650

Hauptlaboratorium

Patentabt. Kd./Hd. 27. Febr. 1943.

4650

Hauptlaboratorien

Patentabt. AG/H. 27. Febr. 1943.

O. Z. 11

Zu dem Schreiben der Patentabt. wollen Photo un.  
Kunstseide vom 11.1.43 bezüglich der Erfindungsansprüche Eilenburg  
steht noch Ihre Äußerung zu  
Wir bitten Sie um baldige Stellungnahme.

2020-1231-XIM-110  
P. 1231

**Durchschlag**

4651

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

Patentabteilung

an Patentabteilung  
Kunstseide

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

Hauptlaborator

## Patentabteilung

Kf/Hf. 27.2.43

Dr. Fl/Sch 11. März 1943

O.Z. 11.9.43

Die vorliegende Anmeldung schützt nicht den Zusatz von Methanol bei der Verarbeitung des technisch mit Alkali von uns stabilisierten Igelits. Ein solcher Zusatz wäre voraussichtlich auch im Jahre 1936 nicht mehr schutzfähig gewesen, der Erfindung liegt vielmehr die Erkenntnis zu Grunde, dass nur die gleichzeitige Verwendung von Alkohol mit Alkali eine gesteigerte Stabilität der Igelite ergibt. Diese Erkenntnis ist das Resultat jahrelanger, sehr umfangreicher Stabilisierungsarbeiten an der Igeliten, die zu der heute technisch angewandten Stabilisierung mittels Aminen und Alkali geführt haben. Die Erkenntnis wurde ausgedrückt durch eine von Herrn Dr. Röhme von Tröisdorf uns zugesandte Versuchsserie von Proben, in welchen verschiedene Gleitmittel verwendet worden waren und in welchen der Octadecylalkohol neben der Gleitwirkung offensichtlich auch eine stabilisierende Wirkung zeigte. Die Anmeldung wurde daher gemeinsam mit Herrn Dr. Röhme eingereicht.

Der Zusatz von Methanol, der bei der technischen Verarbeitung des Astralons von Herrn Dr. Lübbert, Eilenburg, eingeführt worden ist, war uns 1936 schon bekannt, doch fehlte uns damals die oben erwähnte Erkenntnis, dass die stabilisierende Wirkung der Alkohole eine generelle ist und nur in Gegenwart von Alkali in Erscheinung tritt.

Als Eilenburg von uns das neu entwickelte Astralon (frühere Bezeichnungen: Viskol, MP-Material, Proluloid) übernahm, das wegen seiner Herstellung der Emulsion, seiner Zusammensetzung und seiner Lösungsmittelfreien Verarbeitung etwas absolut Neues darstellte, schickte er gleichzeitig von uns die Erkenntnis über die Alkali- und Stabilisierung. Eilenburg richtete sich nach unserem Vorbild einer Fall- und Kurstiefenanlage für seine Sprechanlage ein. In diesem Zusammenhang muss an die ersten PC-Ver-

Durchschlag

4618-1084-1112  
P. 1021

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

Hauptlaborator

Dr. Fl/Sch

11.3.43

4653

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. R.

Hauptlaborator

Dr. Fl/S-

11.3.41

dem er heute arbeitet, unseren Entwicklungsarbeiten verdankt und bei der Verwendung von Methanol in der Astralonrezeptur die oben erwähnte allgemeine Erkenntnis, die Stabilisierung der Alkohole nur in Gegenwart von Alkali nicht besass, hat uns die Forderung, der Firma in Eilenburg Herrn Dr. Löblein "an erster Stelle zu nennen oder aber die Anmeldung ganz zurückzuziehen" überrascht.

Herrn Dr. Löblein  
Herrn Dr. Löblein

Durchschlag

4653-104-4113  
P 1087

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. R.

Wahrscheinlich  
Besserungen von Bitterfelder Material erinnert werden, (etwa  
August 1932), als unter Grün- und Schwarzfärbung der Produkte

bestehenden von Bitterfelder Material erinnert werden, (etwa August 1932), als unter Grün- und Schwarzfärbung der Produkte und der Walze ganze Wolken von Salzsäure entwichen und wir auf die Stabilisierung mit Alkali hinwiesen. Auch die Verarbeitungsvorschriften auf der Walze und Presse mit allen Kenntnissen über die Zusammenhänge der Stabilität, Verfärbung, Temperatur, Zeit und Zusätze übernahm seinerzeit Eilenburg bzw. Troisdorf von uns. Wir erinnern ferner an die vom Hauptlaboratorium hergestellten ersten ca. 30 t Astralon, unter welchen sich schon Produkte befanden (Partie Trol 4), welche später betriebsmäßig nicht mehr in Klarheit und Farblosigkeit erreicht wurden. An die Verwendung von Lösungsmittelzusatz wurde vor uns bei der Verarbeitung von Astralon von allem Anfang an ins Auge gefasst, und ausprobiert, wobei wir auf die ersten Grosssalzversuche in Troisdorf mit Herrn Dr. Baalf hinweisen. Bei diesen Versuchen wurde zum Zwecke der Anfärbung des Materials für Zahnbürstenstiele und Kämme Farbstoffe in Alkohol bzw. Aceton gelöst bzw. suspendiert zugesetzt.

Obwohl die Versuche mit dem Igelit PCU in Eilenburg bei Eilenburg mehr mit Bitterfeld als mit Ludwigshafen zusammengefasst wurden, aber auch hier ging die Erfahrung von Ludwigshafen aus. Herr Dr. Baalf von Bitterfeld erzielte die Igelit-Polymerisation in unseren Apparaten in Bau Lu 26 am November 1931 und die erste Versuchsanlage zur Polymerisation des reinen Polyvinylchlorids wurde nach Besichtigung unserer Anlage in Lu 26 durch die Herren Dr. Baalf, Schönburg und einen Ingenieur in Herbst 1932 unter unserer Beratung errichtet. Die ersten grösseren Versuchspartien Igelit PCU und über 100 kg Ansätze wurden ebenfalls in Lu 26 hergestellt. (Versuche Trol 16 und Trol 21). Bei all diesen Besprechungen und Besichtigungen hat Bitterfeld von uns sämtliche Erfahrungen bezüglich Emulgiermittel, Temperatur, Flottenverhältnis, Katalysator, Aufarbeitungsvorschrift und Stabilisierungsmittel von uns übernommen.

Die vorliegende Anmeldung erfolgte in einer Zeit, in der eine Reihe von Stabilisierungsanmeldungen von Patente, vor allem der Firma C.C.C.C., von Siemens-Schuckert und anderen Firmen erschienen und die Gefahr bestand, dass wir bezüglich der Stabilisierung in fremde Abhängigkeit gerieten, da Herr Dr. Löhlein das Arbeitsgeheimnis, auf

Durchschickung

5111-1001-1100  
T. 1000 4

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

4653

Hauptlaboratoriu

Dr. Fi/Sc

11.3.43 3

dem er heute Arbeit an unseren Entwicklungsarbeiten verdankt und bei der Verwendung von Methanol in der Astralonrezeptur die oben erwähnte allgemeine Erkenntnis, die Stabilisierung der Alkohole nur in Gegenwart von Alkalien besage, hat uns die Forderung der Firma in Eilenburg Herr Dr. Löblein "an erster Stelle zu nennen oder aber die Anmeldung ganz zurückzuziehen" überrascht.

gez. Fikentscher  
" R(eppe)

4616-1006-4112  
P 0287

**Durchschlag**

I. G. Bitterfeld

4654 R

I. G. Ludwigshafen

Fikentscher

Dr. Patentabteilung

4654 R

I. G. Bitterfeld

I. G. Ludwigshafen

Dr. Fikentscher

Da. Patentabteilung

Hauptlaboratorium

Da. BfG Allenburg

Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unsere Nachricht vom

Unser Haupt

Unser Zeichen

Bitterfeld

11.3.45

2269

Sekretariat

25.3.1945

Betreff

Ar. 0031/ke

Igelit

In der Auseinandersetzung über die Patentsamkeit v. 1. 1. 94. (In Schreiben vom 11.3.1945 an Ihre Patentabteilung, macht Herr Dr. Fikentscher Ausführungen über die Entwicklungsgeschichte der Igelit PCU in Bitterfeld, die uns veranlassen, hierzu Stellung zu nehmen, weil diese Ausführungen geeignet sein könnten, ein solches Bild über die Arbeit von Bitterfeld an der Entwicklung des Igelit PCU zu geben. Herr Dr. Fikentscher nimmt für sich in Anspruch, das Bitterfeld sämtliche Erfahrungen bezüglich Emulsionsmittel, Temperatur, Flottenverhältnis, Katalysator, Aufarbeitungsvorschrift und Stabilisierungsmittel von Ludwigshafen übernommen habe.

*(Handwritten notes in left margin):*  
 1. Igelit  
 2. Igelit  
 3. Igelit  
 4. Igelit  
 5. Igelit  
 6. Igelit  
 7. Igelit  
 8. Igelit  
 9. Igelit  
 10. Igelit  
 11. Igelit  
 12. Igelit  
 13. Igelit  
 14. Igelit  
 15. Igelit  
 16. Igelit  
 17. Igelit  
 18. Igelit  
 19. Igelit  
 20. Igelit  
 21. Igelit  
 22. Igelit  
 23. Igelit  
 24. Igelit  
 25. Igelit  
 26. Igelit  
 27. Igelit  
 28. Igelit  
 29. Igelit  
 30. Igelit  
 31. Igelit  
 32. Igelit  
 33. Igelit  
 34. Igelit  
 35. Igelit  
 36. Igelit  
 37. Igelit  
 38. Igelit  
 39. Igelit  
 40. Igelit  
 41. Igelit  
 42. Igelit  
 43. Igelit  
 44. Igelit  
 45. Igelit  
 46. Igelit  
 47. Igelit  
 48. Igelit  
 49. Igelit  
 50. Igelit  
 51. Igelit  
 52. Igelit  
 53. Igelit  
 54. Igelit  
 55. Igelit  
 56. Igelit  
 57. Igelit  
 58. Igelit  
 59. Igelit  
 60. Igelit  
 61. Igelit  
 62. Igelit  
 63. Igelit  
 64. Igelit  
 65. Igelit  
 66. Igelit  
 67. Igelit  
 68. Igelit  
 69. Igelit  
 70. Igelit  
 71. Igelit  
 72. Igelit  
 73. Igelit  
 74. Igelit  
 75. Igelit  
 76. Igelit  
 77. Igelit  
 78. Igelit  
 79. Igelit  
 80. Igelit  
 81. Igelit  
 82. Igelit  
 83. Igelit  
 84. Igelit  
 85. Igelit  
 86. Igelit  
 87. Igelit  
 88. Igelit  
 89. Igelit  
 90. Igelit  
 91. Igelit  
 92. Igelit  
 93. Igelit  
 94. Igelit  
 95. Igelit  
 96. Igelit  
 97. Igelit  
 98. Igelit  
 99. Igelit  
 100. Igelit

Es ist richtig, das Bitterfeld das Prinzip der Emulsionspolymerisation, die auch schon von anderer Seite angeregt war, in Ludwigshafen kennen- gelernt hat. Auf diesem Gerüst hat Bitterfeld dann aber seine eignen Erfahrungen aufgetaut. Die heutige technische Großfabrikation und somit die jetzige Bedeutung des Igelit basiert aber auf eigenen Ausarbeitungen von uns. Bitterfeld benutzt lediglich die Erkenntnis, das man in wässrigen Emulsionen besser polymerisieren kann, als in organischen Lösungsmitteln; alle anderen Vorschläge von Ludwigshafen sind indessen von Bitterfeld grundlegend abgeändert worden. Es ist wohl nicht abzu- leugnen, das die jetzige Großfabrikation nicht erreicht worden wäre, wenn weiterhin die Vorschritten von Ludwigshafen befolgt worden wären. Ludwigshafen polymerisiert im sauren Bereich, Bitterfeld beginnt da- gegen die Polymerisation beim Neutralpunkt. Ludwigshafen verwendet als Katalysator Persulfat, Bitterfeld Wasserstoffsuperoxyd, wodurch ver- schiedene Vorteile erreicht werden. Das Flottenverhältnis hat Bitter- feld geändert. Bei der Aufarbeitung hat Ludwigshafen die Ausfällung der Emulsion und Filtration mit anschließender Trocknung des Koagulates vorgeschlagen. Bitterfeld verwendet die Filtration und erreicht dadurch neben einem stabileren Produkt erhebliche Einsparungen an Apparaturen und Bedienung. Fast alle von Bitterfeld eingeführten Abänderungen erfahren eine heftige Kritik seitens Ludwigshafen, und wir wurden mehrmals aufgefordert, unsere Arbeitsweise zugunsten der von Ludwigs- hafen umzustellen mit dem Hinweis, das unser Produkt schlechter sei als das nach dem Verfahren von Ludwigshafen. Besonders unser Aufarbei- tungsverfahren (Verdüsung) wurde heftig angegriffen, weil in unserem Produkt alle Salze, die aus der Polymerisation stammen, verblieben. Heute ist die Lage so, das schkoppt sich nach dem Bitterfelder Auf- arbeitungsverfahren einrichtet und auch Ludwigshafen bei seiner Fabri- kation nicht mehr ausfällt und wascht, sondern die Emulsion in einem Sprühtrockner eindampft, wobei ebenfalls alle in der Emulsion enthal- tenen Salze in dem Produkt verbleiben. Es ist noch darauf hinzuweisen,

in die Anwendung treten. Eingeführt am 11.3.45

29. März 1945  
 P. 1933

1. Igelit

4653

Bitterfeld

das Bitterfeld im letzten Jahr schon den Charakter gewandelt hat. (Versolett statt Ammonseife) wodurch ein schneller ganz erhebliche Vorteile, besonders in Bezug auf den Verbrauch der Ammonseife, erreicht wurde.

3117

das Bitterfeld im letzten Jahr schon von 300.000 auf 400.000 t gewandelt hat.  
(Kerosin) statt Ammoniak. Dadurch ein weiterer ganz erheblicher  
Vorteil, besonders in Bezug auf den Gewinn der Anlage, erreicht  
wurde.

Sie sehen daraus, daß bei der Herstellung technischer Isolier-  
stellung von zentralen Vorrichtungen von Isoliermaterial nur noch  
das Prinzip, in Isolierung zu arbeiten, wichtig geblieben ist,  
Verfahrenstechnik der Kommunikation still aber, und vor allem  
die Aufarbeitung und Stabilisierung der Isolierung, ausschlaggebend  
nach Vorschriften von Bitterfeld. 150

[illegible]

SECRET

S 2042.

I. G. Wolfer

Patent-Abteilung Photo und Kunstseide

4656

An

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Patentabteilung Ludwigshafen.

Ihre Zeichen  
Patentabt. KM/Ht.Ihre Nachricht vom  
17.3.43.

Unsere Nachricht vom

Unsere Zeichen  
S 2042. H/M.WOLFFEN (K. Bitterfeld)  
Filmsabrik

20. April 43.

Betreff

Ihre Anmeldung I. 66 224 IVc/39 b - O. Z. 11 944.  
V. s. Verbesserung der Hitzebeständigkeit von hochpolymeren  
halogenhaltigen Stoffen.

Wir erhielten mit Ihrem Schreiben vom 17. März Kopie des Schreibens Ihres Hauptlaboratoriums vom 11. März, welches gleichzeitig im Durchschlag DCF, Eilenburg, zugegangen war.

Sachlich nimmt Eilenburg folgende Stellung ein:

"Die in Eilenburg zur Verarbeitung kommenden MP-Partien waren stets von vornherein alkalisch eingestellt. Auf Grund von Vorversuchen mit diesem Material haben wir dann bewusst 2 % Methanol ab 1936 bei der Fabrikation zugesetzt, allein zu dem Zweck, um die für die Stabilität des MP als Kriterium dienende Transparent-Einfärbung in ihrem Farbton zu erhalten. Damit ist nicht nur in Eilenburg die Arbeitsweise der obigen Anmeldung 1936 in Anwendung gewesen, sondern vornehmlich auch die Erkenntnis des kausalen Ursachenzusammenhanges zwischen Mittel und Erfolg vorhanden gewesen. Eine entsprechende Erklärung des Betriebsleiters und Meisters unseres Decolith-Betriebes fügen wir als Anlage bei."

Einem Abdruck der erwähnten Erklärung des Betriebsleiters Herrn Dr. Löblein und des zuständigen Meisters fügen wir doppelt für Sie und Ihr Hauptlabor bei.

Unter Hinweis auf den vorletzten Absatz des Eilenburger Schreibens vom 6.1.43, welches wir Ihnen mit unserem Schreiben vom 11.1.43 zur Kenntnis gegeben haben, will sich Eilenburg mit Ihrem Vorschlag, den Erfinder Dr. Löblein lediglich intern zu benennen, nicht einverstanden erklären. Eilenburg ist aber damit einverstanden, dass die drei Erfinder, nämlich die Herren Dr. Fikentscher, Ludwigshafen, Dr. Löblein, Eilenburg und Dr. Rühm in Troisdorf nach dem Alphabet genannt werden.

Wie wir bereits mit Schreiben vom 11. Januar 43 zum Ausdruck gebracht haben, kann die Erfindernennung auf Ihrer USA-Anmeldung nicht den Ausschlag geben; umgekehrt könnte ja auch Ihr USA-Patent von Herrn Dr. Löblein wegen unvollkommener Erfindernennung beanstandet werden.

Jedenfalls bitten wir Sie erneut, die Drucklegung aufzuhalten, bis die Erfindernennung endgültig ins Reine gekommen ist.

Patentabteilung Photo und Kunstseide

1 Anlage, doppelt.

I 1107 P. A. V 12 x 4 T. 431

I. G. Ludwigshafen

Hauptlaboratorium

Patentabteilung

4657

Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unsere Nachricht vom

Unsere Zeichen

Ludwigshafen a. R.

O. Z. 11 944 - I. 66 224 IVc/39 b

Schr. der Patentabteilung Wolfer vom 20.4.43.

I. G. Ludwigshafen  
Hauptlaboratorien  
Patentabteilung.

4657

Der Zeichner Der Konstrukteur von Unsere Nachbater von Unserer Zeichner von Ludwigshafen a. R.  
Datum 0.2.11 944 - 1.66 224 IVc/39 b Dr. Fikentscher 11. Juni 1943  
Schr. der Patentabteilung Wölfen vom 20.4.43.

Wir sind mit dem Vorschlag Ihres Herrn Dr. Fikentscher, dass alle für die obige Anmeldung in Frage kommenden Erfinder auf Nennung ihres Namens in der deutschen Patentschrift verzichten, einverstanden.

gez. Fikentscher  
Keppe

1170-114-41

4658

Patentabteilung  
Photo und Kunstseide.  
W o l f e n .

D.s. DCF, Eilenburg

18. Juni 1943

2042 H/M. 20.4.43

Patentabt. KU/Rt. 18. Juni 1943

Uns. Ann. I.66 224 IVc/39 b - 0.2.11 944.

Nach Rücksprache mit der Dynamit A.G. und unserem Hauptlaboratorium schlagen wir vor, daß Ihr Herr Dr. Lüblein jetzt hauptsächlich noch dem deutschen Patentamt als Erfinder zu der Anmeldung genannt wird und daß alle drei Herren, d.h. Herr Dr. Röhm, Troisdorf, Herr Dr. Lüblein, Eilenburg und Herr Dr. Fikentscher, auf die Nennung ihres Namens auf der Patentschrift verzichten.

Herr Dr. Röhm und Herr Dr. Fikentscher halten ebenso wie wir dies für die vorteilhafteste Lösung. Wir nehmen an, daß auch Herr Dr. Lüblein mit dieser Regelung einverstanden ist. Damit wird gleichzeitig auch eine eventuelle Gefährdung der entsprechenden amerikanischen Anmeldung bzw. des Patents vermieden.

Wir bitten Sie um möglichst baldige Äußerung, ob Sie mit dem Vorschlag einverstanden sind.

PATENTABTEILUNG LU.

gez. Kleber

D. Fikentscher

1170-114-41

Herr Dr. Fikentscher hat die Nennung seines Namens auf der Patentschrift verzichtet.

S 2042

Dr. Fikentscher

I. G. Wolfen

4659

An Patent-Abteilung Photo und Kunstseide

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Patentabteilung Ludwigshafen.

WOLFEN. (Kr. Rittorf)

S 2042

Dr. Pikentscher

I. G. Wolfen

4659

Patent-Abteilung Photo und Kunstseide

An

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Patentabteilung Ludwigshafen.

|                                                                        |                    |                      |                |                          |
|------------------------------------------------------------------------|--------------------|----------------------|----------------|--------------------------|
| Ihre Zeichen                                                           | Ihre Nachricht vom | Unsere Nachricht vom | Unsere Zeichen | WOLFEN, (Kr. Bitterfeld) |
| Patentabt. KM/Ht.                                                      | 18.6.43.           | S 2042.              | H/M.           | Filmfabrik               |
| Betreff                                                                |                    |                      |                | 25. Juni 43.             |
| <u>Ihre Anmeldung I.66 224 IVc/39 b - O.Z.11 944/ Erfindernennung.</u> |                    |                      |                |                          |

Auf Ihr Schreiben vom 18. Juni 43 hat sich die Deutsche Celluloid-Fabrik, Eilenburg, damit einverstanden erklärt, dass für vorliegende Anmeldung die Nennung von Erfindern gänzlich unterbleibt. Herr Dr. Löblein, Eilenburg, ist aber als gleichberechtigter Erfinder in den I.G.-Akten zu nennen.

In der Anlage übergeben wir Ihnen die Erklärung des Herrn Dr. Löblein vom 21.6.43 und bitten Sie, entsprechende Erklärung für die Herren Dr. Pikentscher, Ludwigshafen und Dr. Böhm, Troisdorf, dem Ante einzureichen.

Patentabteilung Photo und Kunstseide

1 Anlage.  
an DOP, Eilenburg.

I 202/4 PMV 13 27 263

30. Juni 1943  
P. 1943

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

4661

15. Nov. 1940

Firma

Dynamit-Actien-Gesellschaft  
vorm. Alfred Nobel & Co.,

Patentabteilung,

Troisdorf (Bez. Köln).

Dr. Fikentscher

Patentabt. XU/Ht. 15. Nov. 1940.

Patentanmeldung I. 66 224 IVb/39 b, 4 - O. Z. 11 944  
"Verfahren zur Verbesserung der Hitzebeständigkeit  
von hochpolymeren halogenhaltigen Stoffen".

Anliegend senden wir Ihnen ein Exemplar unserer obengenannten Anmeldung zur Kenntnis. Die Anmeldung wurde von unserem Hauptlaboratorium eingereicht. Dieses machte uns darauf aufmerksam, daß seines Wissens <sup>Ihren</sup> schon Alkohol beim Verwalzen von Massen auf der Grundlage des Vinylchlorids als Stabilisierungsmittel verwendet wurde und schlug vor, Ihren Herrn Dr. Röhm mit als Erfinder zu benennen. Wir hielten die Einreichung der Anmeldung für zweckmäßig, weil die Carbide and Carbon Chemicals Corp. sich mit dem Problem der Hitzebestabilisierungsmittel für Polyvinylchlorid auch intensiv beschäftigt und zahlreiche Patente besitzt. Wir wollen deshalb die Anmeldung auch in Amerika einreichen, um sie gegebenenfalls der Carbide and Carbon Chemicals Co. zu lizensieren oder als Austauschobjekt für ihre eventuell in Deutschland noch zu erteilenden Patente zu verwerten.

Wir werden Ihnen in den nächsten Tagen die amerikanische Anmeldung schicken und bitten Sie, zu veranlassen, daß Ihr Herr Dr. Röhm sie beim amerikanischen Konsulat in Köln unterschreibt. Wir bitten Sie ferner, die Anmeldung uns alsdann sofort zurückzusenden. Da die Prioritätsfrist am 2.1.41 abläuft und unter den heutigen Postverhältnissen nach Amerika häufig starke Verzögerungen eintreten, bitten wir Sie, dafür Sorge zu tragen, daß keine Zeit verloren geht.

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

Anlage.

Durchschlag

24. 9. 41. V. I.

0757

Dr. No. 4662

24.9.41.V.1

0757

Dr. No. 4662

I.G. Farbenindustrie  
Aktiengesellschaft  
Patentabteilung,  
Ludwigshafen / Rhein.

Dr. Fikentscher F

KH:Et.

15.11.40.

Od.B.Nr. 3653  
Dr. HS/Schl.

23.9.41.

Betrifft: Patentanmeldung I 66 224 IVa/39 b, 4 - O.Z. 11.944  
"Verfahren zur Verbesserung der Hitzebeständigkeit  
von hochpolymeren halogenhaltigen Stoffen."

Wir beziehen uns auf Ihr obiges Schreiben und bitten Sie um Ihre  
gefl. Stellungnahme zu folgendem:

Wir haben inzwischen unsere Versuche zum Stabilisieren von Igeliten  
insbesondere gegenüber den bei der Heißverformung auftretenden starken  
Beanspruchungen fortgeführt. Es hat sich dabei ergeben, daß in erster  
Linie die Mischpolymerisate in ihrem Verhalten eine ganz wesentliche  
Besserung durch einen Zusatz von 2 % Methanol erfahren. So stellen  
wir z.B. eine Spritzgußmasse her, indem wir dem pulverförmigen Misch-  
polymerisat Igelit MP 2 % Methanol zumischen, das Material walzen  
und anschließend kühlen. Die stabilisierende Eigenschaft von Methanol  
ist so gut, daß sich dabei über das Spritzgußverfahren glashelle  
transparente Spritzlinge erhalten lassen.

Wir haben die Absicht auch dieses Verfahren zum Patent anzumelden  
und bitten um gefl. Mitteilung, wie weit die oben genannte Anmeldung  
als neuheitschädlich entgegensteht. Weiterhin ist uns nicht bekannt,  
ob eine dieser amerikanischen Anmeldung entsprechende deutsche Anmel-  
dung besteht, sodas gegebenenfalls eine Zusatzanmeldung in Frage käme.  
Für Ihre Beratung danken wir Ihnen im voraus bestens.

Mit Deutschem Gruss  
Dynamit-Aktien-Gesellschaft  
vormals Alfred Nobel & Co.

Hauptlabor Ia. ✓

24. Sep. 1941  
25845

# DYNAMIT-AKTIE-GESELLSCHAFT

vormals ALFRED NOBEL &amp; Co.

Abteilung Cellulosefabrik

Leipzig  
Chemische Werke  
Leipzig  
Leipzig

Leipzig  
Chemische Werke  
Leipzig  
Leipzig

Leipzig  
Chemische Werke  
Leipzig  
Leipzig

Leipzig  
Chemische Werke  
Leipzig  
Leipzig

Leipzig  
Chemische Werke  
Leipzig  
Leipzig

87

# DYNAMIT-ACTIEN-GESELLSCHAFT

vormals ALFRED NOBEL & Co.

Abteilung Cellulosefabrik

Präsident: Alfred Nobel

Präsident: Alfred Nobel

Präsident: Alfred Nobel

Präsident: Alfred Nobel

Präsident: Alfred Nobel

Präsident: Alfred Nobel

Präsident: Alfred Nobel

Präsident: Alfred Nobel

Präsident: Alfred Nobel

Präsident: Alfred Nobel

Präsident: Alfred Nobel

Präsident: Alfred Nobel

Festungsdirektion: Dynamit-Actien-Gesellschaft, Troisdorf

1. C. P. Kienindustrie  
Aktiengesellschaft

Patentabteilung,

Edwigshafen / Rhein.

Ihre Zeichen:

Kil./Ht.

Ihre Nachricht vom:

29.9.41.

Unsere Zeichen:

Ed. R. Nr. 3837

Dr. H. B. / Schl.

TROISDORF (BEZ. KOENIG)

den 8.10.41.

Betrifft: Patentanmeldung I. 66.224 IVS/39 b. 4 - O. 2.11.944  
"Verfahren zur Verbesserung der Hitzebeständigkeit von  
hochpolymeren halogenhaltigen Stoffen".

Wir danken Ihnen für Ihre freundliche ausführliche Stellungnahme  
zu unserer Schreiben vom 21.9. Nach unserer Auffassung dürfte es  
nicht von Wert sein, wenn wir ein Beispiel für das Verspritzen eines  
mit Methanol stabilisierten Polymerisats bringen. Wir standen darüber  
auch schon in Gedanken Austausch mit Herrn Dr. Fickentscher, den wir  
Sie auch noch zu hören bitten. Für das Beispiel schlagen wir folgende  
Fassung vor.

100 Teile Isollit F werden mit 2 Teilen Methanol gleichmäßig ver-  
mischt. In Mengen von etwa 5 kg. wird das Pulver ca. 10 Minuten lang  
auf einer Walze bei Temperaturen von 100-140° durchgearbeitet, bis  
ein homogen unerschplastifiziertes Fell erhalten ist, das auf die ge-  
wünschte Korngröße verkleinert wird. Das körnige Pulver wird auf der  
Spritzmaschine bei Temperaturen von 160-180°, gemessen an der Düse,  
verarbeitet.

Mit deutschem Gruss

Dynamit-Actien-Gesellschaft  
vormals Alfred Nobel & Co.

Hauptlaboratorium

Zur Zeit ungenutzter Akzeptanz  
an Patentamt

13.10.41

300.101  
9.10.41

# DYNAMIT-ACTIEN-GESELLSCHAFT

vormals ALFRED NOBEL & Co.

Abteilung Celluloidfabrik

Präsident

Dr. Alfred Nobel

Stockholm 1895

Präsident der Gesellschaft

Präsident der Gesellschaft

Fabrikdirektor

Dr. Alfred Nobel

Stockholm 1895

Fabrikdirektor der Gesellschaft

Direktor

Dr. Alfred Nobel

Stockholm 1895

Direktor der Gesellschaft

Kassier

Dr. Alfred Nobel

Stockholm 1895

Kassier der Gesellschaft

1. c. Carbonindustrie  
Aktiengesellschaft

Patentabteilung

Erdwigshafen, Rhein.

Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unsere Zeichen

TROISDORF (BEZ. KÖLN)

Kb/At.

29.9.41.

Ca. H. Nr. 2837

8.10.41.

Betrifft: Patentanmeldung I. 66.224 IV. 39. b. 4. 10. 11. 1944.  
"Verfahren zur Verbesserung der Hitzebeständigkeit von  
hochpolymeren halogenhaltigen Stoffen".

Wir danken Ihnen für Ihre freundliche ausführliche Stellungnahme  
zu unserer Schreiben vom 23.9. Nach unserer Auffassung dürfte es  
auch von Wert sein, wenn wir ein Beispiel für das Verspritzen eines  
mit Methanol stabilisierten Polymerisats bringen. Wir standen darüber  
auch schon in Gremienaustausch mit Herrn Dr. Fickentscher, den wir  
Sie auch noch zu hören bitten. Für das Beispiel schlagen wir folgende  
Fassung vor.

100 Teile Igelit NF werden mit 5 Teilen Methanol gleichmäßig ver-  
mischt. In Mengen von etwa 5 g wird das Polymer 10 Minuten lang  
auf einer Walze bei Temperaturen von 100-120° durchgearbeitet, bis  
ein homogen durchplastifiziertes Fell erhalten ist, das auf die ge-  
wünschte Korngröße verkleinert wird. Das körnige Pulver wird auf der  
Spritzmaschine bei Temperaturen von 160-180°, gemessen an der Düse,  
verarbeitet.

Mit bestem Gruß

Dynamit-Aktien-Gesellschaft  
vormals Alfred Nobel & Co.

Hauptlaboranten

Zur Zeit unter der Aufsicht  
des Patentabteilung

18.10.41.

18.10.41.  
9.10.45



I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. 4664  
Patentabteilung

Firma  
Dynamit-Aktion-Gesellschaft  
vormals Alfred Nobel u. Co.,  
Abteilung Celluloidfabrik,  
Irrelsdorf (Berg. Kbn.).

Ø Hauptlaboratorium  
29. Sep. 1941

Dr. Fikentscher F

Od.B.Nr. 3633 23.9.41  
Dr. RS/Bchl.

Patentabt. KU/Rt. 29. September 1941.

Patentanmeldung I. 66 224 IVc/39 b, 4 - O.Z. 11 944  
"Verfahren zur Verbesserung der Hitzebeständigkeit von  
hochpolymeren halogenhaltigen Stoffen".

Anliegend senden wir Ihnen ein Exemplar unserer oben-  
genannten deutschen Anmeldung in der jetzt gültigen Fassung vom  
28. Mai 1941.

Mit Verfügung vom 2. April 1941 hat das Amt die Bekannt-  
machung der Anmeldung bereits in Aussicht gestellt. Die Anmeldung  
bezieht sich auf den Zusatz von Alkoholen allgemein, d.h. niedrig-  
molekularen, leicht verdampfbaren wie auch hochmolekularen kaum  
mehr verdampfbaren Alkoholen als Stabilisierungsmittel für hoch-  
polymere halogenhaltige Stoffe.

Auf Seite 2, Absatz 3, ist zwar gesagt, dass die höher-  
siedenden Alkohole insbesondere geeignet sind, aber auf Seite 4,  
Zeile 1 ff., heisst es auch, dass leicht verdampfbare Alkohole  
den halogenhaltigen hochpolymeren zweckmässig erst kurz vor der  
Verarbeitung in der Wärme zugesetzt werden sollen, damit sie auch  
mit Sicherheit noch in ihnen vorhanden sind und sich nicht vorher  
verflüchtigen. Der Satz auf Seite 4, Zeile 1 bezüglich der leicht  
verdampfbaren Alkohole wurde erst im Laufe des Prüfungsverfahrens  
mit einer Eingabe vom 25. November 1940 in die Beschreibung  
gebracht. Aus der deutschen Patentschrift 621 702 war es bekannt,  
Chlorkautschuk aus wässrigen Dispersionen mit einem wasserlöslichen  
Alkohol, welcher gleichzeitig noch Alkalkalien enthält, die den

Durchschlag

20. Sep. 1941

siedenden Alkohole insbesondere geeignet sind, aber auf Seite 4, Zeile 1 ff., heisst es auch, dass leicht verdampfbare Alkohole den halogenhaltigen hochpolymeren zweckmässig erst kurz vor der Verarbeitung in der Wärme zugesetzt werden sollen, damit sie auch mit Sicherheit noch in ihnen vorhanden sind und sich nicht vorher verflüchtigen. Der Satz auf Seite 4, Zeile 1 bezüglich der leicht verdampfbaren Alkohole wurde erst im Laufe des Prüfungsverfahrens mit einer Eingabe vom 25. November 1940 in die Beschreibung gebracht. Aus der deutschen Patentschrift 621 702 war es bekannt, Chlorkautschuk aus wässrigen Dispersionen mit einem wasserlöslichen Alkohol, welcher gleichzeitig noch Alkalkalien enthält, die den

204-221-424-421  
P. 2022

Durchschlag

20. Sep. 1941

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESellschaft LUDWIGSHAFEN A. RH. 4665  
Patentabteilung

Firma Dynamit-Aktien-Gesellschaft  
vorm. Alfred Nobel u. Co.,  
Troisdorf.

KU/Ht.

2

Chlorkautschuk stabilisieren sollen, auszufallen. Danach soll der Chlorkautschuk dann bei etwa 60 - 80° getrocknet werden. Dabei soll aber das Methanol restlos entfernt werden. Jene Patentschrift kann deshalb keinen Hinweis darauf geben, dass Methanol mit Alkali zusammen ein ausgezeichnetes Stabilisierungsmittel für hochpolymeren halogenhaltigen Stoffen gegen schädigende Einwirkungen der Wärme darstellt. Es wurde aus diesem Grunde von uns auch der Zusatz niedermolekularer, d.h. leicht verdampfbarer Alkohole ausdrücklich in der Beschreibung erwähnt.

Es kann somit kein Zweifel bestehen, dass der Zusatz von Methanol zu Igelit MP unter die Anmeldung fällt.

Im Absatz 2 auf Seite 4 der Beschreibung ist auch angegeben, dass gemäss der Erfindung stabilisierte, hochpolymere halogenhaltige Stoffe sich durch Hitzeverformung zu völlig formlosen Gegenständen verarbeiten lassen, während man bisher nur mehr oder weniger verformte Formkörper aus ihnen erhielt.

Es besteht somit eigentlich keine zwingende Notwendigkeit, die von Ihnen gefundene Arbeitsweise als Beispiel zu unserer Anmeldung nachzureichen, da sie eindeutig geschützt ist. Falls Sie jedoch in der Möglichkeit, aus dem durch Methanolzusatz stabilisierten Igelit MP glasförmige Spritzgusskörper herzustellen, eine besonders wichtige Beobachtung erblicken, so könnte vielleicht dies die Nachreichung eines diesbezüglichen Beispiels in unserer Anmeldung rechtfertigen, da die Verarbeitung der stabilisierten Stoffe nach dem Spritzgussverfahren nicht ausdrücklich in der Anmeldung erwähnt ist.

Wir bitten Sie um Stellungnahme, ob Sie die Nachreichung eines Beispiels für Ihre Arbeitsweise zu unserer Anmeldung wünschen und uns zutreffendenfalls ein solches Beispiel zu senden, in dem nähere Angaben über Walztemperatur, Walzdauer und möglichst auch noch speziellere Angaben enthalten sind.

204-221-424-421  
P. 2022

Durchschlag

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESellschaft LUDWIGSHAFEN A. RH. 4666  
Patentabteilung

Firma Dynamit-Aktien-Gesellschaft  
vorm. Alfred Nobel u. Co.  
Troisdorf.

KU/Ht.

3

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

4666

Firma Dynamit-Actien-Gesellschaft  
vorm. Alfred Nobel u. Co.  
Troisdorf.

Ku/Ht.

3

Die Einreichung einer gesonderten Anmeldung,  
sei es auch nur eine Zusatzanmeldung zu der vorliegenden, kommt  
u.E. nicht in Frage.

Erwähnen möchten wir noch, dass ebenso wie in der  
amerikanischen Anmeldung auch in der deutschen Anmeldung Ihr  
Herr Dr. Röhm neben unserem Herrn Dr. Fikentscher als Erfinder  
genannt ist.

Heil Hitler !

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. Holdermann

gez. *Krieger Rues*

2040-2251-4034-481  
P. 12877

**Durchschlag**

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patentabteilung.

15. Okt. 1941

Dr. Pi/Ri. 15. Okt. 1941

4637 ✓  
IG. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.  
Hauptlaboratorium

Patentabteilung.  
15. Okt. 1941

Dr. Fi/Ri. 15. Okt. 1941

Patentmeldung I.66 224 IVb/39 b - O.Z. 11 944.

Schreiben Dynamit-A.-G., Troisdorf, vom 8.10.41 (Cd.B.Nr.3837).

Auch wir halten es für zweckmässig, da s von Troisdorf gelieferte Beispiel für unsere obige Anmeldung nachzureichen. Wie mit Herrn Dr. KUHN besprochen, empfiehlt es sich, vor Igelit MP die Worte einzufügen:

".... mit 0,4 % Soda stabilisiertes ....".

gez. Fikentscher

" R(eppe)

371-234-41

**Durchschlag**

TITLE PAGE

11945

Dec. 1939 - Dec. 1943 Verfahren zur Verbesserung der  
Hitzebeständigkeit von hochpoly-  
meren halogenhaltigen Stoffen.  
Process for improving heat  
stability of high-polymeric  
halogen-containing substances.

Frame Nos. 4668 - 4686

I.G. FARBEINDUSTRIE  
AKTIENGESELLSCHAFT,  
Patentabteilung.

Ludwigshafen/Rhein, den 30. Dez. 1943

4668

Betr. O.Z. 11945

Hauptlaboratorium

Dr. Flentzsch F

Wir übersenden anbei den Entlassungsbeschluss.

I.G. FARBEINDUSTRIE  
AKTIENGESELLSCHAFT,  
Patentabteilung.

Ludwigshafen/Rhein, den

30. Dez 1943

4568

Betr. O.Z. 11945

Hauptlaboratorium

Dr. Patentsch. F

Wir übersenden anbei den Erteilungsbeschluss bezw.  
die Mitteilung, dass der Erteilungsbeschluss endgültig geworden  
ist, woraus hervorgeht, dass auf die Anmeldung das Patent  
erteilt ist. Damit werden die 3. bis 5. Jahresgebühr  
mit RM .115... fällig. Wenn wir diese Gebühren nicht rechtzei-  
tig zahlen, verfällt das Patent sofort, die Patentschrift wird  
aber trotzdem gedruckt.

Wir bitten um sofortige Mitteilung -- längstens bin-  
nen 14 Tagen vom Datum dieses Memos an -- ob wir die rückstän-  
digen Gebühren zahlen sollen oder ob Ihnen damit gedient ist,  
dass die Patentschrift erscheint, das Patent aber sofort ver-  
fällt. *siehe mit Zurechnung d. 12.7.44*  
1 Anlage.

30. Dez 1943

P. 2008

Reichspatentamt

13.12.43

4569

Patentamt

13.12.43

Patentamt

4659  
 Reichspatentamt  
 13.12.43  
 22.12.43  
 Dr. Seiden  
 746081  
 I. G. Ludwigshafen

# I. G. Ludwigshafen

Patentabteilung

4671 *Dr. Wolf*

An

Hauptlaboratorium.

*He* *F*

Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unsere Nachricht vom

Unser Hausruf

Unsere Zeichen

Ludwigshafen a. Rh.

KU/Ht.

12. Jan. 1942.

Betreff

O.Z. 11 945 - Patentanm. I.66 223 IVc/39 b  
"Verf.z. Verbesserung der Hitzebeständigkeit  
von hochpolymeren halogenhaltigen Stoffen".

Anliegend senden wir Durchschlag eines Schreibens der Patentabteilung Wolfen/Farben vom 30. Dezember 1941 und Abschrift des darin erwähnten Briefes von Bitterfeld vom 15.6.39 an die Mitglieder der Euteko.

Wir bitten um Mitteilung, ob Sie mit der Nennung des Herrn Dr. Rudolf Lotz, Bitterfeld, als Miterfinder in dem Erfinderfragebogen einverstanden sind. Auf der Anmeldung selbst bzw. der Patentschrift können wir Herrn Dr. Lotz nicht mehr mit nennen, da die Anmeldung bereits in Amerika eingereicht wurde, ohne dass im Erfindereid Herr Dr. Lotz angegeben ist.

*W.* *11*

*Witten*

*Patentabtg.*

*Proprietär*

2 Anlagen.

22. J. 42.

12 Jan 1942

*Dr. 55*

6075-5M-4101  
P.0257

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESellschaft LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

4671

Hauptlaboratorium.

4671

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

Hauptlaboratorium.

KU/Ht. 11. Jan. 1942.

O.2. 11 945 - Patentanm. I.66 223 IVc/39 b  
"Verf.z. Verbesserung der Hitzebeständigkeit  
von hochpolymeren halogenhaltigen Stoffen".

Anliegend senden wir Durchschlag eines Schreibens  
der Patentabteilung "elfen/Farben vom 30. Dezember 1941 und  
Abschrift des darin erwähnten Briefes von Bitterfeld vom  
15.6.39 an die Mitglieder der Kuteko.

Wir bitten um Mitteilung, ob Sie mit der Nennung  
des Herrn Dr. Rudolf Lotz, Bitterfeld, als Miterfinder in dem  
Erfinderfragebogen einverstanden sind. Auf der Anmeldung  
selbst bzw. der Patentschrift können wir Herrn Dr. Lotz nicht  
mehr mit nennen, da die Anmeldung bereits in Amerika eingereicht  
wurde, ohne dass im Erfindereid Herr Dr. Lotz angegeben ist.

gez. K u h n  
" K(leber).

4 K.

2 Anlagen.

**Durchschlag**

12 Jan 1942

I.G.  
Patent-Abteilung  
Bitterfeld-Wolfen/Farben  
Wolfen (Gr. Bitterfeld)

An  
Patentabteilung  
Ludwigshafen.

4672

57

I.G.  
Patent-Abteilung  
Bitterfeld-Wolfen/Farben  
Wolfen (Kgr. Bitterfeld)

An

Patentabteilung

Ludwigshafen.

4672

| Ihre Zeichen | Ihre Nachricht vom | Unsere Zeichen | Tag         |
|--------------|--------------------|----------------|-------------|
|              |                    | No. 2589       | 30.12.1941. |

Betreff: Ihre Pat. Ann. I. 66 223 IVa/39b v. 2.1.40. (O. Z. 11 945 - Wo. No. D. 34)  
Verf. s. Verbesserung der Hitzebeständigkeit von hochpolymeren  
halogenhaltigen Stoffen.

Ihre vorbeschriebene surseit in der Auslage befindliche Anmeldung kam erst jetzt zur Kenntnis unserer Sachbearbeiter. Dabei wurde festgestellt, dass das gleiche Thema auch bereits in Bitterfeld vor ihrem Anmeldetag, d. h. dem 2.1.1940, bearbeitet worden ist. Wir verweisen auf den Brief Bitterfelds vom 15.6.1939 an die Mitglieder der Enteko. Wie Sie aus diesem ersehen wollen, wurde bereits damals Triocharnstoff als Zusatz zu Polyvinylchlorid von uns vorgeschlagen. Das dabei verwendete Igelit PCU enthält ausserdem noch die für die übliche Stabilisierung notwendige Menge Soda.

Wir bitten Sie, unseren Sachbearbeiter, Herrn <sup>Rudolf</sup> Dr. <sup>Lots</sup> in Bitterfeld, Hermann-Göring-Str. 27, als Mit-  
erfinder dem Patentant zu benennen. Sollte das nicht möglich sein, wenn von Ihnen bereits Auslandsanmeldungen unter Nennung des Erfinders eingereicht wurden, so bitten wir Sie, Ihre Erfindergeschichte entsprechend zu ergänzen.

PATENT-ABTEILUNG  
BITTERFELD-WOLFEN/FARBEN.

*K. Bitterfeld-Wolfen*  
*Bitte um neuen Brief*  
*H. Bitterfeld*  
Dr. Br./Ga.

1 2589 10 223 1. 40.

12. Jan. 1942

Abschrift

4573

Abschrift

4573

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft

Bitterfeld, den 17. Juni 1941  
Kunststoffe Nr. 1.

An die Herren Mitglieder der Kute.

An den Vorsitzenden der Kommissio.  
Herrn Dir. Dr. Ambros, Ludwigshafen.

An den Vorsitzenden der A. u.  
Herrn Dir. Dr. Kränzlein, Hohenheim.

Betr. Prüfung neuer Produkte für das Kunststoff-Gebiet  
Igelit B.

Als weitere Ergänzung zu unseren Rundschreiben Nr. 1010, 1064 und 1352 vom 18. u. 19. 4. 39 sowie 22. 6. d. J. betr. Eignung von Igelit BHS für Kabelmassen und für die Rohrherstellung geben wir Ihnen bekannt, dass es uns jetzt gelungen ist, aus Igelit PCU unter Verwendung von 0,5 % Thioharnstoff u. 0,5 % Octodecylalkohol Folien herzustellen, die praktisch farblos sind. Wir fügen Musterstücke einer weiss angefärbten Walzfolie aus Igelit PCU rein bei, sowie eine transparente Igelit PCU-Folie.

An das Werk Leverkusen haben wir heute ca. 25 kg des weiss angefärbten Materials abgesandt, damit dort Versuche zur Herstellung von Verpackungen angestellt werden können.

12 Jan 1942

Reichspatentamt

Berlin SW 61, den 20. Januar 1941.  
Verfahren Nr. 17-103  
Erfinder: Dr. 17-103

4574

Dr. 17-103

# Reichspatentamt

Berlin Z 22 61, den 20. Januar 1941.  
 (Anteil der Gebühr 10,- RM)  
 Gebühren: 11 RM 21

4574  
 Dr. Niehaus

Patentnummer: J 66 223 IV a/ 39 b, 4

Erfinder:

Georg-Friedrich Gieseler hat bei dem Erfinder  
 und Zeichner erteilt.

Reichspatentamt  
 Berlin, den 2. Januar 1941.

Erfinder: Georg-Friedrich Gieseler, Ingenieur  
 und Chemiker, Berlin.

Dr. Fikantsover

I.G. Farbenindustrie  
 Akt.-Ges.,  
 Ludwigshafen a. Rh.

Jahr Zeichen: O.Z. 11945

Hauptlaboratorium F

-4.241

## Beschluss

Die Patentanmeldung der I.G. Farbenindustrie Akt.-Ges.,  
 in Frankfurt a.M. ist bekanntzumachen, und zwar in der  
 Klasse 39 b Gruppe 22/06 mit der Bezeichnung:

"Verfahren zur Verbesserung der Hitzebeständigkeit  
 von hochpolymeren halogenhaltigen Stoffen".  
 Anmeldetag ist der 2. Januar 1940.

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 Aus-  
 setzungsfrist von 3 Monaten; wegen Zahlung der Bekannt-  
 machungsgebühr, 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:  
 Erfinderbenennung, eingegangen am 25. November 1940,  
 Schutzerstreckungserklärung auf das Protektorat Böhmen  
 und Mähren, eingegangen am 3. August 1940,  
 Beschreibung und 1 Patentanspruch, eingegangen am 2. Ja-  
 nuar 1940.

Prüfungsstelle für Klasse 39 b

Dr. Brunnert

1. Feb. 1941

Patentamt

Patentamt

Patentamt  
 1940 20000

Patentamt  
 1940 20000

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

Ø Hauptlaboratorium

O.Z. 11 945.

Dr. F. Krenschmer

An das  
Reichspatentamt,  
Berlin.

Patentabt. KU/Ht. 23. Nov. 1940.

I. 66 223 IVc/39 b. 4

"Verfahren zur Verbesserung der Hitzebeständigkeit von  
hochpolymeren halogenhaltigen Stoffen".

Auf den Bescheid vom 17. September 1940.

Wir bitten, in der zweitletzten Zeile auf Seite 1  
nach dem Wort "Verbindungen" einzufügen: "wie Guanidin, Diphenyl-  
guanidin, Triäthanolamin und Mono- und Dibenzylamin".

Außerdem bitten wir, auf Seite 3, Absatz 2, Zeile 3,  
und Absatz 3, Zeile 3, jeweils das Wort "schwach" zu streichen.  
Die zusammensetzenden alkalisch wirkenden Mittel sind keineswegs  
immer schwach alkalisch wirkende Mittel, wie aus der Nennung der  
Alkali- und Erdalkalihydroxyde auf Seite 2, Absatz 3, ersichtlich  
ist. Die Mittel werden allerdings in verhältnismäßig geringer  
Konzentration angewandt. Der Ausdruck "schwach" ist aber dafür  
ungeeignet und unterbleibt deshalb zweckmäßigerweise.

Die Erfinderbenennung senden wir anliegend.

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

Anlage:  
Erfinderbenennung.

Durchschlag

25. Nov. 1940

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

Patentabteilung

NOV 1940

4676

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

Patentabteilung

12. Nov. 1940

Dr. Fi/Ri.

7. November 1940

O. Z. 11945 - J. 66 223 IVa/39 b.

Verfügung des Reichspatentamtes vom 17. September 1940.

Als Beispiele für schwach alkalische, N-haltige organ. Verbindungen bitten wir zu nennen:

"Benzidin, Cyclohexylamin und ähnliche Amine oder ihre Substitutionsprodukte".

*per. Fikentscher  
(Ruff)*

1475-284-400

**Durchschlag**

Reichspatentamt

Berlin 3061, den

17. September 1940.

# Reichspatentamt

J 66 223 IVa/39b, 4

Berlin 32061, den  
17. September 1940.

4677

Erfindungsgegenstand:

Erfinder:

Erfindungsgegenstand: Verfahren zur Verbesserung der Hitzebeständigkeit von hochpolymeren halogenhaltigen Stoffen.

Erfinder: Dr. E. Brunner, Chemiker, 2012 Berlin, Neuenhoferweg 10, Berlin.

in

I. G. Farbenindustrie  
Aktiengesellschaft  
Patent-Abteilung

Ludwigshafen a. / Rh.

Der Zeichner: O.Z. 11 945 KU/Sp.

In Sachen der Patentanmeldung, betreffend:

„Verfahren zur Verbesserung der Hitzebeständigkeit von hochpolymeren halogenhaltigen Stoffen“, eingegangen am 2. Januar 1940.

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

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Entgegenstehendes Material wurde nicht ermittelt. Die Bekanntmachung der Anmeldung nach § 30 des Patentgesetzes kann in Aussicht gestellt werden. Es wäre jedoch zweckmäßig, in der zweitletzten Zeile auf Seite 1 der Beschreibung einige der schwach alkalischen, N-haltigen organischen Verbindungen beispielsweise zu nennen. Nach vorgenommener Ergänzung der Beschreibung und nach Eingang der Erfindernennung wird der Bekanntmachungsbeschluss ergehen.

Prüfungsstelle für Klasse 39b

13.11

Dr. Brunnert

Die Änderung bis spätestens 14.11.40  
wird die dem Erfindungsgegenstand entsprechende  
Veränderung  
der Beschreibung und Zeichnung  
zur Einsichtnahme und freundschaftlichen Erörterung  
zur Verfügung gestellt.

Patentabteilung

1.10.40

6.9.6

Patentamt

Pat. 45  
9.1940.50000

10.12.1940

## I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

**Keywords:** *diversity, identity, leadership*

Felix Engelwald, Heinrich Schwan, August v. Schönbach, Carl Kramm, Fritz von Meyer, Christian Schmiedler, Georg v. Schönbach, Otto Juchacz, Otto Brüggemann, Ernst Hagen, Heinrich Hirschbach, Gustav Pohl, Paul Rastliger, Max Agner, Constantin v. Wittenberg, Otto Schulz, Hermann Stiller, Kurt Wolfen, Adolf Hansen, Johann Andersen, Karl Meyer.

Verfasser des Aufsichtsrats: Carl Bopp

**THE AMER., THE STAGGERS, DAN WARD, EDWARD MURPHY, BENJAMIN DILL, PAUL BRIDGES, RAY AUSTY, EUGENE JONES, FREDRICK ALLEN, MAX GILLES, CARL L. LEONOWITZ, WILLIAM S. HARRIS, ROBERT COTTE**

Unser Zeichen C. Z. 1194.

Ludwigsstr. 8, Köln, den 30. Dezember 1939  
Kd/St

Verfahren zur Verbesserung der Hitzebeständigkeit von  
hochpolymeren halogenhaltigen Stoffen.

Bekanntlich neigen hochpolymere halogenhaltige Stoffe in der Hitze leicht zur Halogenwasserstoffabspaltung. Dabei tritt Verfärbung der Stoffe ein und der Halogenwasserstoff greift Metalle, die bei der Verarbeitung der Stoffe verwendet werden, z.B. Walzen oder Pressen, und auch Metallteile in fertiger Formkörpern an.

Zur Verhütung dieser Halogenwasserstoffabsplaltung i. d. Hitze hat man schon vorgeschlagen, Bleiverbindungen als Hitze-stabilisator zu verwenden. Unbefriedigend ist aber allerdings die Giftigkeit der Bleiverbindungen und ihre Neigung, sich insbeson-dere schon in Gegenwart geringer Mengen Schwefelwasserstoff zu verfärben.

Auch ist es bekannt, alkalisch wirkende Stoffe, z.B. Alkalisalze schwacher organischer Säuren, Carbonate oder Hydroxyde der Alkali- oder Erdalkalimetalle oder schwach alkalisch wirkende stickstoffhaltige organische Verbindungen, als Stabilisierungsmittel zu verwenden. Diese Stoffe nehmen zwar den in der Hitze sich

645b.

4574

- 2 -

C.2. 1194.

abspaltenden Halogenwasserstoff sofort auf und neutralisieren ihn. Gleichzeitig aber bewirken sie bei der Verarbeitung vieler hochpolymerer, halogenhaltiger Stoffe in der Hitze infolge ihrer alkalischen Reaktion eine Beschleunigung der Halogenwasserstoffabspaltung, so dass es in diesen Fällen nicht gelingt, völlig farblose Formkörper herzustellen. Ferner wurden Harnstoffe und Thioharnstoffe als Stabilisatoren vorgeschlagen. Auch diese Verbindungen verhüten für sich allein noch nicht eine Braunfärbung bei der Verarbeitung der hochpolymeren, halogenhaltiger Stoffe in der Hitze.

Es wurde nun gefunden, dass man eine wesentliche Verbesserung der Hitzebeständigkeit von hochpolymeren halogenhaltigen Stoffen erzielt, wenn man alkalisch wirkende Mittel und ausserdem Amine oder Carbamide, die ein bewegliches, durch Alkali ersetzbares Wasserstoffatom besitzen, als Stabilisierungsmittel zusetzt.

Als alkalisch wirkende Mittel seien die Alkali- und Erdalkalihydroxyde und -carbonate und -salze schwacher Säuren, insbesondere organischer Säuren oder der Borsäure, ferner basische Salze der Phosphorsäure genannt.

Geeignete Amine oder Carbamide mit mindestens einem durch Alkalimetall ersetzbarem Wasserstoffatom sind beispielsweise Diarylamine, wie Diphenylamin, ferner Thioharnstoff und insbesondere Arylthioharnstoffe, z.B. Phenyl-, Diphenyl-, Dichlordiphenyl-, Ditolyl- und Dinaphthylthioharnstoffe und auch Arylharnstoffe und Ureide.

Hochpolymere halogenhaltige Stoffe, die nach der Erfindung stabilisiert werden können, sind beispielsweise Chlorkautschuk Polyvinylchlorid, chloriertes Polyvinylchlorid, Polydichloräthylen, Polychloracrylverbindungen und Mischpolymerisate aus den diesen

C. 2. 11940

Polymerisaten zu Grunde liegender monomere Verbindungen untereinander oder mit anderen polymerisierbaren Stoffen. Auch bei mit Weichmachern versetzten Polymerisaten äussert sich die günstige stabilisierende Wirkung des Gemisches von alkalisch wirkenden Stoffen mit den genannten Aminen oder Carbamiden.

Die nach der Erfindung stabilisierten hochpolymere halogenhaltigen Stoffe sind auch bei langer Hitzeeinwirkung recht beständig. Die schwach alkalisch wirkenden Mittel nehmen zwar bei in der Hitze sich abspaltenden Halogenwasserstoff ebenfalls auf und neutralisieren ihn, gleichzeitig aber wird offenbar durch den Zusatz eines Amins oder Carbamids der genannten Art die alkalische Wirkung dieser Mittel herabgemindert.

Die Menge der alkalisch wirkenden Mittel und der Amine oder Carbamide kann in weiten Grenzen schwanken. Im allgemeinen empfehlen sich Zusätze von 0,1 - 1% an schwach alkalisch wirkendem Mittel und solche von 0,01 - 4% an Aminen oder Carbamiden. Es gibt für jeden hochpolymeren halogenhaltigen Stoff ein bestimmtes Verhältnis der Stabilisierungsmittel, in dem diese die nachhaltigste Wirkung ausüben. Dieses Verhältnis lässt sich leicht durch Versuche feststellen.

Die Stabilisierungsmittel können in Lösung oder Suspension oder auch als Pulver den hochpolymeren halogenhaltigen Stoffen zugesetzt werden. Diese können dabei in dispergierter oder fester Form vorliegen. Meist ist es zweckmässig, für eine möglichst gleichmässige Verteilung schon vor der Verarbeitung der hochpolymeren halogenhaltigen Stoffe Sorge zu tragen, doch können die Stabilisierungsmittel auch erst während dieser Verarbeitung, beispielsweise beim Verwalzen oder Verpressen oder sonstiger Verarbei-

C. 2. 11940

C. 1194

tung in der Wärme zugegeben werden. Auch kann man die Stabilisierungsmittel schon bei der Herstellung der halogenhaltigen hochpolymeren Stoffe, z. B. bei der Polymerisation zusetzen.

Durch die nach der Bräunung erzielte Verbesserung der Beständigkeit der hochpolymeren halogenhaltigen Stoffe gegen die Einwirkung von Wärme ist es möglich, jetzt aus diesen Stoffen völlig farblose Gegenstände durch Hitzeverformung herzustellen, während man bisher nur mehr oder weniger verfarbte Formkörper aus ihnen erhielt.

#### Beispiel

Je 100 Teile eines Polyvinylchlorids von hohem Polymerisationsgrad, das durch Emulsionspolymerisation erhalten wurde, werden nach dem Ausfällen mit Sodaausungen verschiedener Konzentrationen gewaschen, sodass das Polymerisat jeweils die gewünschte, in der nachstehenden Tabelle angegebene Sodamenge enthält. Den getrockneten Polymerisat werden hierauf etwa 1% Wachs als Gleitmittel und verschiedene Mengen Diphenylthionharnstoff in der Kugelmühle beigemischt. Die einzelnen Proben werden 4 Stunden lang bei 165° gewalzt und zuletzt zu einer 0,1 mm starken Folie ausgezogen. Diese wird hierauf 2 bzw. 4 Stunden lang im Wärmeschrank auf 165° erwärmt, die dabei auftretende Verfärbung gibt ein Mass der Hitzebeständigkeit der Folie.

Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Prüfungsergebnisse zeigen die Wirkung verschiedener Zusatzmengen. Die Zahlen in den Spalten d - f entsprechen der Farbe der 8-fach zusammengelegten Folien und bedeuten:

C. 1194

- = völlig klar
- = Verfarbung gerade sichtbar
- = leicht gelbbraun bzw. gelblich
- = gelblich
- = starker br.
- = stark br.
- = fast dunkelbr.
- = dunkelbr.
- = schwarzbr.

Die Bezeichnung "klar" in der Tabelle bedeutet, dass die Folien eine besonders schöne Klarheit besitzen und die Klarheit der übrigen Folien einschliesslich der ohne Diphenylthionarinstoffzusatz wesentlich übertreffe.

| Ansatz | Zusätze in % von |                        | Verfarbung der Folien nach |                       |           |
|--------|------------------|------------------------|----------------------------|-----------------------|-----------|
|        | Soda             | Diphenylthionarinstoff | Walzen bei 15°             | und Lagerung bei 155° |           |
|        |                  |                        | 15 min.                    | 1 Stunde              | 4 Stunden |
| 1      | weniger als 0,03 |                        |                            |                       |           |
| 2      | 0,03 %           | 0,0                    |                            |                       |           |
| 3      | 0,03 %           | 0,0                    |                            |                       |           |
| 4      | 0,08 %           | 0,00                   |                            |                       |           |
| 5      | 0,08 %           | 0,0                    |                            |                       |           |
| 6      | 0,08 %           | 0,0                    | 1 (klar)                   |                       |           |
| 7      | 0,08 %           | 0,1                    | 1 (klar)                   |                       |           |
| 8      | 0,08 %           | 1,0                    |                            |                       |           |
| 9      | 0,2 %            |                        |                            |                       |           |
| 10     | 0,2 %            | 0,0                    |                            |                       |           |
| 11     | 0,2 %            | 0,1                    | 1 (klar)                   |                       |           |
| 12     | 0,2 %            | 1,0                    |                            |                       |           |
| 13     | 0,4 %            | 0                      | 3 -                        |                       | b -       |
| 14     | 0,4 %            | 0,03                   | 1 -                        | b - f                 | f         |
| 15     | 0,4 %            | 0,1                    | 1 (klar)                   | 3 - 4                 | f         |
| 16     | 0,4 %            | 1,0                    |                            | 1-2 gelblich          |           |

O.2. 11948

| Ansatz | Zusätze in % vc. |                       | Verfärbung der Polier. nac. |               |
|--------|------------------|-----------------------|-----------------------------|---------------|
|        | Soda             | Diphenylthionarnstoff | und Lagerung bei 155°       |               |
|        |                  |                       | 1 Stunde:                   | 4 Stunden:    |
| 17     | 0,4 %            | 3.                    | 2 gelblich:                 | 3-4 gelblich: |
| 18     | 0,4 %            | 5.                    | 2                           | 3...          |

Die Tabelle zeigt den Einfluss der Zusätze allein und gemeinsam. Die Wirkung der beiden Zusätze ist nicht rein additiv, sondern die Wirkung des Sodazusatzes wird durch den Zusatz des Diphenylthionarnstoffs ausserordentlich gesteigert. So wird beispielsweise bei Ansatz 5 mit 0,08 % Soda schon durch 0,01 % Diphenylthionarnstoffzusatz eine weit günstigere Wirkung erzielt als bei Ansatz 3 durch die 100-fach grössere Menge Diphenylthionarnstoff, weil dort weniger, nämlich nur 0,03 % Soda zugesetzt sind. Die Tabelle zeigt weiter, dass für jede Sodamenge die beste Wirkung und grösste Klarheit mit einer bestimmter Menge Diphenylthionarnstoff erzielt wird und dass eine weitere Erhöhung wieder eine deutliche Verschlechterung der Stabilität mit sich bringt. So zeigt beispielsweise der Ansatz 6 mit 0,08 % Sodagehalt bei 0,03 % Diphenylthionarnstoff die beste Wirkung, die bei 1 % Diphenylthionarnstoffzusatz sich wieder verschlechtert (Versuch 6).

In der Reihe mit 0,4 % Sodagehalt dagegen sind die Proben 16 und 17 mit 1 - 3 % Diphenylthionarnstoffzusatz die besten. Proben entsprechend Ansatz 16. die selbst nach 2 Stunden Lagern bei 155° praktisch keine Verfärbung zeigen, eignen sich besonders zur Herstellung von farblosen Formkörpern, die während oder nach ihrer Herstellung einer besonders starken Wärmeeinwirkung unter-

O.2. 11948.

worfen werdt.

Die Zugabe des Diphenylthionarnstoffs...

O.Z. 11948

worfen werden.

Die Zugabe des Diphenylthioharnstoffs kann statt in Pulverform auch in Form von Lösungen, z.B. in Methanol, oder in wässriger Suspension erfolgen. So kann z.B. das gefällte Polyvinylchlorid mit einer Sodaauslösung gewaschen werden, die mit Diphenylthioharnstoff gesättigt ist. Man erhält auch in diesem Falle nach mehr als 15 Minuten Walzdauer bei 165° eine farblose Folie. Hierbei ist die Verteilung des Stabilisierungsmittels besonders gleichmäßig, was sich dahin auswirkt, dass man schon nach 2 Walzgängen eine schöne, einheitliche Folie erhält. Ähnlich wie der Diphenylthioharnstoff wirken auch eine Reihe weiterer arylierter Thioharnstoffe, so z.B. Dinaphthyl-, Ditolyl-, Dichlordiphenyl- sowie Phenylthioharnstoff. Der Phenylthioharnstoff ist infolge seiner leichten Wasserlöslichkeit zur Zugabe in wässriger Lösung besonders geeignet.

Eine ähnlich günstige Wirkung wird ferner bei Mischpolymerisaten aus Vinylchlorid und Maleinsäureestern oder Acrylsäureestern oder bei Mischungen dieser Mischpolymerisate mit Polyvinylchlorid bei Zusatz von 0,2 - 0,4 % Soda und 0,15 - 1,0 % Diphenylthioharnstoff erzielt.

#### Beispiel 2:

100 Teile des nach Beispiel 1 verwendeten Polyvinylchlorids werden mit so konzentrierten wässrigen Lösungen von Soda und Thioharnstoff ausgewaschen, dass nach dem Trocknen das Polyvinylchlorid die nachstehend angegebenen Mengen an diesen Stoffen enthält. Das Polyvinylchlorid wird dann gemäß Beispiel 1 zu einer Folie verwalzt und auf seine Hitzebeständigkeit geprüft. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

465

- 8 -

C.Z.1194t

| Ansatz | Zusätze in % von  |               | Verfärbung der Folien nach |                       |           |
|--------|-------------------|---------------|----------------------------|-----------------------|-----------|
|        | Soda              | Thioharnstoff | Walzer bei 165° 15 Min.    | und Lagerung bei 155° |           |
|        |                   |               |                            | 2 Stunden             | 4 Stunden |
| 1      | weniger als 0,03% | <             | 4 - 5                      | -                     | 7 - 8     |
| 2      | "                 | 0,006         | 4 - 5                      | 7 - 8                 | 7 - 8     |
| 3      | "                 | 0,01          | -                          | 7 - 8                 | 7 - 8     |
| 4      | "                 | 0,03          | 2 - 3                      | 6 - 7                 | -         |
| 5      | "                 | 0,15          | -                          | -                     | -         |
| 6      | "                 | 1,0           | 3 - 4                      | -                     | -         |
| 7      | 0,08 %            | <             | -                          | -                     | -         |
| 8      | "                 | 0,006         | 1 - 2                      | -                     | -         |
| 9      | "                 | 0,01          | -                          | -                     | -         |
| 10     | "                 | 0,03          | 1 (klar)                   | 4                     | -         |
| 11     | "                 | 0,15          | 1 (klar)                   | -                     | 8         |
| 12     | "                 | 1,0           | -                          | 8                     | 9         |
| 13     | 0,2 %             | 0,006         | 1 - 2                      | 6                     | 6         |
| 14     | "                 | 0,01          | -                          | 6                     | 6 - 7     |
| 15     | "                 | 0,03          | 1 (klar)                   | 3                     | -         |
| 16     | "                 | 0,15          | 1 (klar)                   | 6 - 7                 | 8         |
| 17     | "                 | 1,0           | -                          | 6 - 7                 | 8 - 9     |
| 18     | 0,4 %             | 0,006         | -                          | 6                     | 6 - 7     |
| 19     | "                 | 0,01          | -                          | 6                     | -         |
| 20     | "                 | 0,03          | -                          | 2                     | 3 - 4     |
| 21     | "                 | 0,15          | 1 (klar)                   | 2                     | 4         |
| 22     | "                 | 1,0           | 1 - 2                      | 2                     | 8         |

Die Tabelle zeigt, dass der Thioharnstoff in der Anfangs stabilität eine ähnliche Wirkung wie etwa die 4-fache Menge Diphenylthioharnstoff besitzt, während die mit Thioharnstoff erzielbare Dauerbeständigkeit etwas geringer ist als die mit Diphenylthioharnstoff.

466

O.L. 11948.

Beispiel 3

100 Teile des nach Beispiel 1 verwendeten Polyvinylchlorids werden mit einer Lösung von 2,6 Teilen eines Gemisches von sekundärem und tertiärem Natriumphosphat in 300 Teilen Wasser zu einer Paste angeteigt, deren  $\eta_{sp}$  11 beträgt. Nach dem Absaugen wird das Polyvinylchlorid getrocknet, mit 1 Teil Wachs und 0,2 Teilen Thionarnstoff in der Kugelmühle gemischt und hierauf bei 165° zu einer Folie verwalzt. Die Folie ist nach mehr als 15 Minuten Walzen noch völlig farblos, während eine Folie ohne Thionarnstoff eine rotbraune Färbung zeigt. Ein Zusatz von 0,5 Teilen Diphenylthionarnstoff anstelle von Thionarnstoff ergibt eine ähnlich günstige Wirkung.

Beispiel 4

100 Teile des nach Beispiel 1 verwendeten Polyvinylchlorids werden mit 1 Teil Natriumstearat und 1 Teil Diphenylthionarnstoff vermischt und bei 165° zu einer Folie verwalzt. Die so erhaltene Folie ist praktisch farblos und ergibt selbst nach weiterem Erwärmen auf 155° eine geringere Braunfärbung als eine in gleicher Weise hergestellte Folie ohne Diphenylthionarnstoffzusatz schon nach  $\frac{1}{4}$  Stunde Walzdauer zeigt.

Patentanspruch

Verfahren zur Verbesserung der Hitzebeständigkeit von hochpolymeren halogenhaltigen Stoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man ihnen geringe Mengen eines alkalisch wirkenden Stoffes und eines Amins oder Carbamids mit einem beweglichen, durch Alkali ersetzbaren Wasserstoffatom als Stabilisierungsmittel zusetzt.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

TITLE PAGE

11951  
Dec. 1939 - Nov. 1944 Verfahren zur Herstellung von  
Kobalt- oder Eisenkarbonyl.  
Preparation of cobalt or iron  
carbonyl.

Frame Nos. 4687 - 4725

L.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

Abschrift Zi.

11 951

Berlin, 26. Juli 1944

4687

4687

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

Abschrift Z1.

11 951

Berlin, 26. Juli 1944

Reichspatentamt

Aktenzeichen I.66 238 IVb/12n

An

IG Farbenindustrie AG

Ludwigshafen a. Rh.

B e s c h l u ß

Auf die Anmeldung der IG Farbenindustrie AG in Frankfurt a.M. wird in der Klasse 12n, Gruppe 1 ein vom 6. Januar 1940 an laufendes Patent unter der Bezeichnung:

Herstellung von Carbonylverbindungen des Kobalts oder

Eisens

aufgrund der im Bekanntmachungsbeschluß vom 29. Januar 1942 angeführten Unterlagen erteilt.

Das Patent führt die Nummer 7 5 3 6 1 8

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.

Die Drucklegung der Patentschrift wird entsprechend dem Antrag auf Aussetzung der Bekanntmachung nach Ablauf von drei Monaten erfolgen. Bis zu diesem Zeitpunkt wird auch die Bekanntmachung der Erteilung im Patentblatt ausgesetzt.

Prüfungsstelle für Klasse 12n

gez. Dr. Schreiner

δ Hauptlabor.

1819-443-1004-454

Durchschlag

4688

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patentabteilung.

D. a:

Büro Sparte I ✓

Z/Do.

19.2.43

Dr. Ht./E.

20. Febr. 1943

J. 66 238 IVb/12 n - OZ. 11 951

4668

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

Hauptlaboratorium

Patentabteilung.

D.a:

Büro Sparte I ✓

Z/Do. 19.2.43

Dr.Ht/E. 20.Febr.1943

J. 66 238 IVb/12 n - OZ. 11 951.

In Erledigung Ihres Schreibens vom 19. d. M. teilen wir Ihnen mit, dass obige Patentanmeldung in sämtlichen Ländern, in denen das Butindiol-Verfahren (OZ. 10 403, OZ. 10 305 usw.) angemeldet worden ist, eingereicht werden soll.

Da sich nach der jetzigen Auffassung des Reichspatentamts leider die Bekanntmachung der Anmeldung nicht mehr verzögern lässt, müssen wir der Bekanntmachung zustimmen, obwohl wir dies während der Kriegsdauer nicht für günstig halten.

gez. Hecht  
R(eppe)

1873-216-450

**Durchschlag**

I. G. Ludwigshafen

4669

An Hauptlaboratorium,  
Büro Sparte I.

Herrn Direktor Dr. Reppe W-M

Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unsere Nachricht vom

Unser Hauptort

Unsere Zeichen

Ludwigshafen a. Rh.  
Patentabt. Z/Do. 19. Februar 43

Betreff I 66 238 IVb/12 n - OZ. 11 951.

Die im ~~Jahr~~ 1942 beschlossene Bekanntmachung dieser Anmeldung haben wir bisher aussetzen lassen mit der Begründung, dass wir zur Zeit keine entsprechenden Auslandsanmeldungen einreichen wollen, dass uns aber die Bekanntmachung der deutschen Anmeldung die Möglichkeit nehmen würde, später im Ausland anzumelden. Neuerdings ist indessen lediglich aus diesem Grund eine weitere Aussetzung der Bekanntmachung beim Patentamt nicht mehr zu erreichen. Wir bitten Sie daher, die Frage der Auslandspatentierung jetzt endgültig zu klären und sich zu der Frage zu äussern, ob die deutsche Anmeldung bekanntgemacht werden kann.

311A-3125-2034-471-90900098  
P 0267

19. Feb. 1943  
2. 12/43

**Reichspatentamt**

Umschlag: J. 66 238 IVb/12 n

Sametberg

Nachricht gegeben nach bei allen Einsätzen  
und Befehlen anzuwenden.

Berlin 238 61, den 29. Januar 1942

Grafen von 10-100  
Bismarckstr. 17 10 21

I. G. Farbenindustrie

Akt.-Ges.

Ludwigshafen a. Rh.

4690

Dr. Hecht  
19. Feb. 1943  
2. 12/43

Berlin 22 61, am 29. Januar  
 Gustavstraße 97-103  
 Telefon: 17 42 31

91  
I.G. Farbenindustrie

## შენიშვნები

Wiederholende Angaben sind bei einer Eintragung  
nicht notwendig.

Kaiserhof-Telefon 1154.  
Telegraphische Anstalt Nr. 2 Berlin.  
Verkauf: Im 73. der Brandenburgischen Provinzialbank  
und Eisenstraße, Berlin.

385 3e16en:

Herrn Dr. J. ...  
Ist Geheimlich:  
...  
...  
Zurück an Herrn Dr. J. ...

## B e s c h l u ß

Die Patentanmeldung der I.G. Farbenindustrie Aktien-  
gesellschaft in Frankfurt a. Main ist bekanntzumachen,  
und zwar in der Klasse 12 n, Gruppe 1 mit der Bezeich-  
nung:

Herstellung von Carbonylverbindungen des Kobalts  
oder Eisens."

Am Montag ist der 5. Januar 1940.

Nach § 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. Gegen Zahlung der Bekanntmachungsgebühr, siehe Anlage.

Zur Auslegung sind bestimmt:

Erfinderbenennung, eingegangen am 4. Dezember 1941,  
 Protektoratserklärung, eingegangen am 3. August 1940,  
 Beschreibung, zuletzt eingegangen am 4. Dezember 1941.  
 Nachtrag zur Beschreibung, zuletzt eingegangen am 4. De-  
 zember 1941,

1 Patentanspruch, zuletzt eingegangen am 4. Dezember 1941.  
Prüfungsstelle für Klasse 12 n.

Dr. Schreiner.

**கு.உ.அ**

## Einschreiben

X31. Pat. 45.  
2, 1942. 50000

27. Feb. 1944

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

Ø Hauptlaboratorium

4691

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

Ø Hauptlaboratorium

O.Z.11 951  
An das  
Reichspatentamt  
Berlin.

Herr Direktor Dr. Grosse

Falkner HNK

Patentabt. 2/Do. 3. Dezember 1941

I.66 238 IVb/12 n  
"Herstellung von Carbonylverbindungen des Kobalts oder  
Eisens"Bescheid vom 13. Oktober 1941.

Mit der von der Prüfungsstelle für die auszuliegenden  
Unterlagen vorgeschlagenen Fassung erklären wir uns einverstanden.  
/ Die uns überlassenen Unterlagen werden anbei unverändert  
zurückgereicht.

Die nach § 26, Absatz 6 des Patentgesetzes erforderlichen  
/ Erklärungen werden in einer besonderen Eingabe gleichzeitig  
abgegeben.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. Haldemann ppa. Kleber

Anlagen:  
P.A. 9714/40  
P.A. 19 161/41  
1 Erfindererklärung.

Durchschlag

4692

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

Ø Hauptlaboratorium

4692

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

Hauptlaboratorium

O.2.11 951

An das

Reichspatentamt

Berlin.

Patentabt.2/Do. 3. Dezember 1941

I.66 238 IVb/12 z

"Herstellung von Carbonylverbindungen des Kobalts oder Eisens"

Bescheid vom 13. Oktober 1941.

Mit der von der Prüfungsstelle für die auszuliegenden Unterlagen vorgeschlagenen Fassung erklären wir uns einverstanden. Die uns überlassenen Unterlagen werden anbei unverändert zurückgereicht.

Die nach § 26, Absatz 6 des Patentgesetzes erforderlichen Erklärungen werden in einer besonderen Eingabe gleichzeitig abgegeben.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. Holdermann ppa. Klaber

Anlagen:

P.A. 9714/40

P.A. 19/161/41

1 Erfindererklärung.

556-128-828-4118  
P.237**Durchschlag**

4693

Reichspatentamt

Datum 13. Oktober 1941

Firma

I 66 238 IV b/12

Firma

Serie 226, den 13. October 1941

Quittzeichen: I 66 233 IV b/12

Firms

J. J. Farbenindustrie A.G.

ឈ្មោះ:

॥ श्रीगणेशाय नमः ॥  
 ॥ श्रीगणेशाय नमः ॥

Verfahren: Vorgehensplan, -schritt

Verilgung. Im ... ..

364 365: C. 1. 11 95.

**Hauptlaboratorium**

Ludwigshafen Rh.

Baron Dr. Dr. Reppe

Dr. Rep. *Schlentz*

Auf die Eingabe vom 8. Januar 1941.

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

Der II. aus liegenden Unterlagen wird die aus den  
Anlagen resultierende Fassung vorgeschlagen. Mit den Ände-  
rungen sollte sich die Anmelderin binnen eines Monats ein-  
verstanden erklären, die Anlagen unverändert zurückgeben  
und zwei Reinschriften einreichen. Falls Reinschriften  
nicht eingereicht werden, wird zur öffentlichen Auslegung  
das die Änderungen als solche enthaltende Stück benutzt  
werden, wodurch auch die geänderten Stellen für jedermann  
erkennbar werden.

Kann das Einw. erst dann nicht ausgesprochen werden, so ist der Widerspruch einwendig zu begründen.

Im Falle des obigen ständnisses hat die Anmelderin  
14. nach § 20 Absatz 6 des Patentrechtses erforderlichen  
Erklärungen binnen einer Frist abgeben.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

...r fung: stalle für Klasse 12 n.

Zur Neubearbeitung des Reflexions

Dr. ~~con~~ rainer

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

**6.3**

## Einschreiben

**Patentabteilung**

1.12.4

X31.Pat.45  
10.1941.50000

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

[illegible]

**Verfasser:** Petermann, Heinrich, Hermann.      **Verfasser des Aufsatzes:** Carl von

206

4264 Allen. American. 1904

~~Das Patent ... Anmeldung ... 66040 IVb/12n ... betrifft:~~

Es wurde nur gefunden, dass man in entsprechender Weise auch Carbonylverbindungen des Kobalts und Eisens erhält. Wenn man die Salze der zweiwertigen Metalle in ammoniakalischer Lösung mit Kohlenoxyd behandelt. Die Umsetzung findet bereits bei mässig erhöhten Temperaturen statt; im Falle des Kobalts arbeitet man praktisch bei 70 - 180° und im Falle des Eisens bei 60 - 140°. Das Kohlenoxyd soll zweckmässig unter einem Druck von mindestens 30 Atmosphären zur Einwirkung gelangen.

Durch Zusatz von Ammonsalzen wie Ammonchlorid oder

Ammonsulfat

Ammonsulfat lässt sich die Ausbeute steigern. Die Konzentration der Lösungen kann innerhalb weiter Grenzen gewählt werden. Bei der Bemessung der Ammoniakmenge richtet man sich nach der auf den Salzen frei werdender Säuremenge, da diese durch das Ammoniak gebunden werden muss; die Ammoniakmenge kann darüber hinaus beliebig gesteigert werden.

Benutzt man Kobaltnitrat als Ausgangssalz, erhält man Kobaltnitrosocarbonyl. Dies ist der Fall, wenn man gleichzeitig mit dem Kohlenoxyd noch Stickoxyd einwirken lässt. Im allgemeinen bildet sich bei der Umsetzung der Kobaltsalze zunächst Kobaltcarbonylwasserstoff, der leicht in das eigentliche Kobaltcarbonyl übergeht. Bei Eisensalzen dagegen bildet sich unmittelbar überwiegend das Carbonyl, während nur ein kleiner Teil der angewendeten Eisenmenge als Eisencarbonylwasserstoff auftritt.

#### Beispiel

Zu einer Lösung von 14 Teilen (Gewichtsteile) Kobaltsulfat ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ) in 20 Teilen Wasser werden 35 Teile eines etwa 18,6%igen Ammoniakwassers gegeben. Man lässt dann auf die Flüssigkeit 16 Stunden lang bei  $14^\circ\text{C}$  Kohlenoxyd unter einem Druck von 110 Atmosphären einwirken. Nach dem Erkalten wird entspannt und der Inhalt des Druckgefäßes mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure stark angesäuert. Das gebildete Kobaltcarbonyl wird abfiltriert, es kann z.B. durch Umkristallisieren aus Petroläther gereinigt werden. Man erhält eine Ausbeute von 66%, bezogen auf das angewandte Kobalt. An das Druckgefäß ist eine

eine gekühlte Vorlage angeschlossen. In der sich während des Ansäuerns unter reinem inerten Gas wie Stickstoff oder Kohlenoxyd Kobaltcarbonylwasserstoff in einer Menge von 5,5% des angewandten Kobalts kondensiert. Diese Verbindung zersetzt sich beim Erwärmen auf 0° zu Kobalttetracarbonyl und Wasserstoff.

#### Beispiel 1

Eine Lösung von 15 Teilen Kobaltchlorid ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) und 5 Teilen Ammonchlorid in 30 Teilen Wasser wird mit 35 Teilen etwa 18,6%iger Ammoniakwassers versetzt. Die Flüssigkeit wird bei 120° mit Kohlenoxyd unter einem Druck von 95 Atmosphären behandelt, bis keine Druckabnahme mehr erfolgt. Dies ist nach 16 Stunden der Fall. Nach dem Abkühlen wird entspannt und der Inhalt des Druckgefäßes mit konzentrierter Phosphorsaure angesäuert. Man erhält eine Gesamtausbeute an Kobaltcarbonylverbindungen von 66%, bezogen auf das eingesetzte Kobalt. Hiervon liegen 56,3% als Kobaltcarbonyl und 9,7% als Kobaltcarbonylwasserstoff vor. Ohne Zusatz von Ammonchlorid erhält man unter sonst gleichen Bedingungen 45% Kobaltcarbonyl und 8,5% Kobaltcarbonylwasserstoff.

#### Beispiel 2

Eine Mischung von 20 Teilen Mohr'schen Salzes  $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 \cdot (\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ , 5,3 Teilen Ammonchlorid und 20 Teilen Wasser wird mit 35 Teilen etwa 18,6%igen Ammoniakwassers versetzt. Man behandelt die Flüssigkeit 16 Stunden lang bei 80° mit Kohlenoxyd unter einem Druck von 115 Atmosphären. Nach dem Abkühlen wird entspannt und das gebildete Eisenpentacarbonyl abgetrennt.

Die

4697

11 95

Die Ausbeute beträgt 70%, bezogen auf das eingesetzte Eisen.  
 In einem Ansatz von 14 Teilen Ferrosulfat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ )  
 in 30 Teilen Wasser, mit 35 Teilen etwa 16,6%iger Ammoniakwassers  
 versetzt, erhält man unter sonst gleichen Bedingungen eine Aus-  
 beute von 46% Eisenpentacarbonyl, bezogen auf das eingesetzte  
 Eisen. *N. G. 191611-*

«-» *N. G. 191611/4* Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von Carbonylverbindungen  
 des Kobalts oder Eisens, weitere Ausbildung des Verfahrens gemäss  
 Patent ... (Anmeldung I 66040 IVb/12n), dadurch gekennzeichnet,  
 dass man die Salze zweiwertigen Kobalts oder Eisens in ammonia-  
 kalischer Lösung der Behandlung mit Kohlenoxyd unterwirft.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT &amp;

*N. G. 191611 x 21.41* 4698

P. G. 19161 x 21.41 4698

O.2. 11 951

I. 66 253 IVb/12 n.

8. Januar 1941.

Nachtrag.

Im Titel der Anmeldung sind die Worte "Zusatz zu Patent ... (I 66040 IVb/12 n)" zu streichen.

Der 1. Satz der Beschreibung erhält folgende Fassung:

"Nach einem früheren Vorschlag zur Herstellung von Nickelcarbonyl durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Nickelverbindungen bei erhöhter Temperatur und gegebenenfalls erhöhtem Druck verwendet man komplexe Nickel-Ammoniak-, Nickel-Amin- oder Nickel-Cyan-Verbindungen als Ausgangsstoffe."

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

"Nach einem bekannten Verfahren zur Herstellung von Nickelcarbonyl und Kobaltcarbonyl soll man als Ausgangsstoffe solche Metalle 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 Ammoniumsalze in Lösung. Aus der Lösung werden sie durch Zugabe von metallischem Zink ausgefällt und getrocknet und dann zwecks Seitigung

4699

4699

- 2 -

O.2. 11 1951

seitigung von Oxydbeimengungen mit Sauerstoff behandelt. Auf dieses Metallgemisch läßt man dann Kohlenoxyd zwecks Carbonylbildung einwirken. In Gegensatz hierzu gelangt bei dem vorliegenden Verfahren das Kohlenoxyd nicht auf die carbonylbildenden Metalle selbst zur Einwirkung, sondern man unterwirft die Salze zweiwertigen Kobalts oder Eisens in ammoniakalischer Lösung der Behandlung mit Kohlenoxyd. Eine vorherige Abscheidung der Metalle aus Lösungen ihrer Verbindungen um eine das Reaktionsvermögen gegenüber Kohlenoxyd steigende Verflüchtung eines metallischen Niederschlags fällt hier fort, und man gewinnt unmittelbar aus den komplexen Metallverbindungen, die aus den einfachen Metallsalzen leicht durch Zugabe von Ammoniak entstehen, die gewünschten Carbonylverbindungen. >

I.G. FARBEINDUSTRIEN AKTIENGESellschaft

doppelt.

4700

19/61 x 9.1.51

O.2. 11 1951

4700

19161 x 9.1.41

O.S. 11.951

I. 66 238 IVb/12 n.

8. Januar 1941.

Nachtrag.

Neuer Patentanspruch.

«Verfahren zur Herstellung von Carbonylverbindungen des Kobalts oder Eisens durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Kobalt- oder Eisenverbindungen bei erhöhter Temperatur und gegebenenfalls erhöhtem Druck, dadurch gekennzeichnet, dass man die Salze zweiwertigen Kobalts oder Eisens in ammoniakalischer Lösung der Behandlung mit Kohlenoxyd unterwirft.»

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

doppelt.

4701

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

4701  
I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

Ø Hauptlaboratorium.

O.Z. 11 951

An das  
Reichspatentamt  
B e r l i n .

Herrn D.

Dr. Repp

8. Jan. 1941

Patentabt. 2/B1

8. Januar 1941.

I. 66 238 IVb/12 n -  
"Verfahren zur Herstellung von Kobalt-  
oder Eisencarbonyl."  
Bescheid vom 23. September 1940.

2/  
Im Hinblick auf die Ausführungen der Prüfungsstelle  
bitten wir, unter Zugrundelegung der gemäß anliegenden Nachträge  
geänderten Unterlagen auf die Anmeldung ein selbständiges Patent  
zu erteilen.

Der eine Nachtrag enthält die von der Prüfungsstelle  
vorgeschlagene Anspruchsfassung und der andere Nachtrag die durch  
den Antrag auf Erteilung eines selbständigen Patents erforderlich  
gewordenen formalen Änderungen der Beschreibung und eine Einfügung  
für den Schluss der Beschreibung, durch die der entgegengehaltene  
Stand der Technik berücksichtigt wird.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. ppa. Schönberg ppa. Braun

Anlage

2 Nachträge  
(doppelt).

8. Jan. 1941

**Durchschlag**

200-100-000-010  
P. 200

4702  
I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

O.Z. 11 951

4702

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

O.Z. 11 951

I. 66 238 IVb/12 n.

8. Januar 1941.

Nachtrag.

In Titel der Anmeldung sind die Worte "Zusatz zu Patent ... (I 66040 IVb/12 n)" zu streichen.

Der 1. Satz der Beschreibung erhält folgende Fassung:

"Nach einem früheren Vorschlag zur Herstellung von Nickelcarbonyl durch Einsirkung von Kohlenoxyd auf Nickelverbindungen bei erhöhter Temperatur und gegebenenfalls erhöhtem Druck verwendet man komplexe Nickel-Ammoniak-, Nickel-Amin- oder Nickel-Cyan-Verbindungen als Ausgangsstoffe."

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

"Nach einem bekannten Verfahren zur Herstellung von Nickelcarbonyl und Kobaltcarbonyl soll man als Ausgangsstoffe solche Metalle 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 Reinigung

**Durchschlag**4504-1522-3034-4110  
PAGE 2

4703

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

- 2 -

O.Z. 11 951

4703

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

- 2 -

O. Z. 11 951

seitigung 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 zur Einwirkung, sondern man unterwirft die Salze zweiwertigen Kobalts oder Eisens in ammoniakalischer Lösung der Behandlung mit Kohlenoxyd. Eine vorherige Abscheidung der Metalle aus Lösungen ihrer Verbindungen und eine das Reaktionsvermögen gegenüber Kohlenoxyd steigende Vorbehandlung eines metallischen Niederschlags fällt hier fort, und man gewinnt unmittelbar aus den komplexen Metallverbindungen, die aus den einfachen Metallosalen leicht durch Zugabe von Ammoniak entstehen, die gewünschten Carbonylverbindungen.\*

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. ppa. Schönberg ppa. Braun

doppelt.4234-1262-3034-4110  
P. 10327**Durchschlag**

4704

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

O. Z. 11 951

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

4704

O.2. 11 951

I. 66 238 IVb/12 n.

8. Januar 1941.

Nachtrag.

Neuer Patentanspruch.

"Verfahren zur Herstellung von Carbonylverbindungen des Kobalts oder Eisens durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Kobalt- oder Eisenverbindungen bei erhöhter Temperatur und gegebenenfalls erhöhtem Druck, dadurch gekennzeichnet, dass man die taler zweiwertigen Kobalts oder Eisens in ammoniakalischer Lösung der Behandlung mit Kohlenoxyd unterwirft."

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. ppa. Ludwigshafen ppa. Braun

doppelt.

520-703-506-1118  
F. 287

**Durchschlag**

Reichspatentamt

Unterzeichnet: I. 66 238 IVb/12n

Berlin 21061, N. 4  
Einsender des Pat. 143  
Gezeichnet: 17. 2. 41

23. September 1940

Ein

I. G. Farbenindustrie

# Reichspatentamt

Berlin Z 1961, 1. 4  
 Eingetragen am 17. 10. 1940  
 Gekennzeichnet: 17 43, 21

23. September 1940

Antragsteller: J 66 238 IVb/12n

Erfinder:

Verfahren: Verfahren zur Herstellung von Kohlen- und Selenen

Verfahren: Verfahren zur Herstellung von Kohlen- und Selenen  
 Gekennzeichnet: 17 43, 21

I.G. Farbenindustrie  
 Aktiengesellschaft

Ludwigshafen a. / Rh.

Hauptlaboratorium

Der Zeichenr. Ent.-Abt. 2/W. O.Z. 11 951

An Reichen  
 Herrn Dr.  
 z. Konzeption u. Prüfung.  
 Unterschr. d. Reichen

Auf die Eingabe vom 22. August 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 bezüglich der entgegengesetzten französischen  
 Patentschrift 650 839 kann beigegeben werden.

Zunächst ist jedoch nicht ersichtlich, daß es sich  
 bei den Anmeldegegenstand um eine weitere Ausbildung  
 bzw. Verbesserung des Verfahrens (der älteren Anmeldung  
 J 66 040 IVb/12n handelt, da bei dem Verfahren der vor-  
 liegenden Anmeldung sowohl völlig verschiedene Ausgangs-  
 produkte (Kobalt- und Eisensalze) als auch völlig  
 verschiedene Endprodukte (Kobalt- und Eisenacetyl-  
 gewonnen werden.

Es liegen daher zwei verschiedene Verfahren vor, die  
 nicht in einem zwingenden patentrechtlichen Zusammenhang  
 zu einander stehen.

Die Anmelderin wird aufgefordert, den Antrag auf Er-  
 teilung eines selbständigen Patentes zu stellen und  
 neue, von der früheren Hauptanmeldung unabhängige, Un-  
 terlagen einzureichen.

Der weiteren Prüfung wird ein Anspruch etwa folgen-  
 der Fassung zu Grunde gelegt:

Verfahren zur Herstellung von Carbonylverbindungen  
 aus Kobalt- oder Eisensalzen durch Einwirkung von Kohlen-  
 oxyd

Patentabteilung 16. 10. 40  
 Falls die darin angegebenen Bedingungen nicht erfüllt sind, so ist die Anmeldung zurückzunehmen.

Verfasser:

Pat. 1745  
 1940-50000

Dr. H. J. J. J.

15. 10. 40

U.S.S.

Pat. 241745

Pat. 241745  
Pat. 241745

Pat. 11. Januar

oxyd

15.01.1940

oxyd auf Kobalt- oder Eisenverbindungen bei erhöhter Temperatur und gegebenenfalls erhöhtem Druck. Dadurch gekennzeichnet, daß man die Salze zweiwertigen Kobalts oder Eisens in ammoniakalischer Lösung der Behandlung mit Kohlenoxyd unterwirft.

In sachlicher Beziehung wird noch bemerkt, daß dem Anmeldungsgegenstand entgegenstehendes Material vorerst nicht ermittelt worden ist.

Die Bekanntmachung der Anmeldung kann im Falle der Einreichung neuer, diesem Anspruch angepaßter Unterlagen, in welchen der Anmeldungsgegenstand eingehend als Erfindung klargestellt ist, alsdann voraussichtlich in Aussicht gestellt werden.

Prüfungsstelle für Klasse 12a

H. H. H.

Dr. Karst

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

0.2.11951

Hauptlaboratorium

4707  
22. AUG. 1940

An das  
Reichspatentamt,  
Berlin.

*Herzogl. v. G. v. G.*

Patentabt. 2/W. 22. August 1940.  
I. 66 238 IVb/12 n - "Verfahren zur Herstellung von Kobalt- oder  
Eisencarbonyl; Zusatz zu Patent ...  
(Anmeldung I. 66 040 IVb/12 n)".  
Bescheid vom 17. Mai 1940.

Die französische Patentschrift 650 839 betrifft ein Ver-  
fahren zur Herstellung von Nickelcarbonyl und Kobaltcarbonyl durch  
Einwirkung von Kohlenoxyd auf die entsprechenden Metalle. Kenn-  
zeichnend für das Verfahren ist die Verwendung von Metallen als  
Ausgangsstoff, die aus komplexen Ammoniakverbindungen dieser Me-  
talle gewonnen sind. Nach den Angaben des im Prüfungsbescheid her-  
vorgehobenen Beispiels 1 der Patentschrift 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 Ammoniak-  
salze in Lösung, während der Rückstand neben anderen unlöslichen  
Bestandteilen das Blei und das Eisen enthält. Die in Lösung gegen-  
genen Metalle werden dann in schwammiger Form durch Zugabe von me-  
tallischem Zink ausgefällt, getrocknet und dann zwecks Beseitigung  
von Oxydbeimengungen mit Wasserstoff behandelt. Auf "dieses Ge-  
misch der Metalle" (vgl. S. 2, Z. 25) lässt man nun bei 140° und unter  
einem Druck von 200 at Kohlenoxyd einwirken und führt so das  
Nickel und das Kobalt praktisch vollständig in die Carbonylverbind-  
ungen über.

Dieses

Durchschlag

23. AUG. 1940

231-2014-400  
P. 2387

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

4708  
11951

Dieses Verfahren beruht also auf der altbekannten Car-  
bonylbildung durch Einwirkung des Kohlenoxyds auf die carbonylbil-  
denden Metalle selbst; das besondere Kennzeichen des Verfahrens  
besteht lediglich in der Anwendung von Metallen, die aus

Dieses Verfahren beruht also auf der altbekannten Carbonylbildung durch Einwirkung des Kohlenoxyds auf die carbonylbildenden Metalle selbst; das besondere Kennzeichen des Verfahrens besteht lediglich in der Anwendung von Metallen mit einer besonderen Vorgeschichte. Demgegenüber gelangt bei dem in der vorliegenden Anmeldung beanspruchten Verfahren das Kohlenoxyd nicht auf die carbonylbildenden Metalle selbst zur Einwirkung, sondern man unterwirft die Salze zweiwertigen Kobalts oder Eisens in ammoniakalischer Lösung der Behandlung mit Kohlenoxyd. Dass auf diese Weise die Carbonyle des Kobalts bzw. Eisens entstehen, ist eine völlig neue Erkenntnis, die zweifellos aus der französischen Patentschrift 650 839 nicht abzuleiten war. Bei dem neuen Verfahren fällt die vorherige Abscheidung der carbonylbildenden Metalle aus Lösungen ihrer Verbindungen in metallischen Zustand und eine das Reaktionsvermögen gegenüber Kohlenoxyd steigernde Vorbehandlung dieses metallischen Niederschlags fort, und man gewinnt unmittelbar aus den komplexen Metallverbindungen, die aus den einfachen Metallsalzen leicht durch Zugabe von Ammoniak entstehen, bei der Einwirkung von Kohlenoxyd die gewünschten Carbonylverbindungen.

Da sich aus Vorstehendem sowohl die Neuheit als auch die patentbegründende Fortschrittlichkeit des Anmeldegegenstandes gegenüber dem nachgewiesenen Stand der Technik eindeutig ergeben dürfte, bitten wir, die Bekanntmachung der Anmeldung zu beschliessen.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez.: Holdermann ppa. Braun

gez. ppa. Kleber

Durchschlag

WIA-2554-200  
F2227

Patent-Abteilung!

Dr. Schk/b 10. Juni 1940.

O.Z. 11951 - I. 66238 IVb/12 n.  
Verfügung des Reichspatentamts vom 17.5.40.

Das Verfahren P.P. 650 839 beruht auf der Umsetzung von elementarem Kobalt mit Kohlenoxyd, wobei das Metall aus der Ammoniakkomplexverbindung durch Reduktion mit Wasserstoff oder Zink in geeigneter reaktionsfähiger Form erhalten wird (Seite 1, Zeile 43-55, s.a. Beispiel 1, Seite 2, Zeile 19-24, Beispiel 2, Seite 2, Zeile 49-51 und Zusammenfassung, Punkt 1).

Es ist hierdurch von dem in Frage stehenden Verfahren I. 66238 IVb/12n unterschieden, das aus der ammoniakalischen Lösung von Kobalt- und Eisensalzen durch direkte Einwirkung von Kohlenoxyd die entsprechenden Karbonyle in einem Arbeitsgang, bzw. kontinuierlich, darstellt (Seite 1, Zeile 5-9). Dies geht auch aus den drei Beispielen hervor.

Hiermit dürften die Bedenken des Prüfers überwunden sein und der Bekanntmachung nichts mehr in Wege stehen.

*geg. Schleuter  
 R/ppr)*

**Durchschlag**

376-314-379

11951 72

Reichspatentamt

Berlin SW 61, den 17. Mai 1940

Stiller Code 97-103  
 Zeichen: 17 48 21

Patentabteilung  
 13. MAI 1940 4710

Elektronen: J-66 238 IVb/12n

Patentamt Eingang:

13. Mai 1940

Reichspatentamt

Berlin SW 61, den

17. Mai 1940

Städter Straße 17-103  
Telefon: 17 48 21

Anmeldungsnummer: J 66 238 IVb/12n

Name des:

die I.G. Farbenindustrie  
Aktiengesellschaft

Wohnort des Anmelders: Berlin, den 17. Mai 1940

Herrn Direktor Dr. Rappes

in Ludwigshafen a. Rh.

Verfahren zur Herstellung von Kobalt- oder Eisen-  
carbonyl. Zusatz zu Patent... (J 66 040 IVb/12n),  
eingegangen am 5. Januar 1940.

Ihre Zeichen: Pat. Abt. O. Z. 11 951

In Sachen der Patentanmeldung, betreffend  
"Verfahren zur Herstellung von Kobalt- oder Eisen-  
carbonyl" Zusatz zu Patent... (J 66 040 IVb/12n),  
eingegangen am 5. Januar 1940.

Nachstehend wird das Ergebnis der in Klasse  
12n durchgeführten Prüfung mit der Aufforderung mit-  
geteilt, binnen

drei Monaten

sich zu äußern.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Die Herstellung von Kobaltcarbonyl durch Ein-  
wirkung von Kohlenoxyd bei Temperaturen von etwa  
140° und unter erhöhtem Druck von 200 Atm. auf Kobalt-  
ammoniakverbindungen ist bereits bekannt (vergleiche  
die französische Patentschrift 650 832, insbesondere  
Beispiel I).

Die Übertragung dieser bekannten Arbeitsweise  
auf die Herstellung von Carbonylverbindungen des  
Eisens ist jedem Fachmann ohne weiteres gegeben.

Demgegenüber hat der Anmeldegegenstand  
patentbegründende Merkmale nicht mehr aufzuweisen.

Die Bekanntmachung der Anmeldung kann daher  
nicht in Aussicht gestellt werden.

Prüfungsergebnis für Klasse 12n

(Dr. Karst)

Zur Klärung des Patents  
12.7.40  
Patentamt  
19.7.40  
Patentamt

6.9.6

Einschreiben

M. I. Pat. 45.  
6.1939.50000

Frist 23. August

17. Juni 1940 Hu

U.S.G.  
Einzeichnen  
Kst.-Pat.-45  
6.1939.50000  
Frist 23. August

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. 4711  
Hauptlaboratorium

Patentabteilung.

Dr. Schk/Ri. 6. Dezember 1939

Zusatzanmeldung zu Neuanmeldungsentwurf Nr. 591.

/ Beifolgend empfangen Sie den Entwurf einer Zusatzanmeldung zu  
Neuanmeldungsentwurf Nr. 591 betr.:

Verfahren zur Herstellung von Kobaltkarbonyl und Eisenkarbonyl  
zur weiteren Bearbeitung.

Anlage.

zu Heppel

**Durchschlag**

123-1000-123

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. 4712  
Hauptlaboratorium

6.12.39  
Dr. Schk/Ri.

6.12.39  
Dr. Schk/Ri.

Entwurf.

Zusatzanmeldung zu Neuanmeldungsentwurf Nr. 591.

Verfahren zur Herstellung von Kobaltkarbonyl und Eisenkarbonyl.

In der Hauptanmeldung wurde ein Verfahren beschrieben, Nickelkarbonyl aus den wasserlöslichen Salzen in Gegenwart von Stickstoff enthaltenden Basen darzustellen.

Es wurde nun gefunden, dass die Carbonyle des Kobalts und Eisens in gleicher Weise erhalten werden, wenn man die Salze der zweiwertigen Metalle in ammoniakalischer Lösung bei mässig erhöhter Temperatur (70-180° Kobalt; 60-140° Eisen) mit Kohlenoxyd bei Drucken von über 30 Atm. behandelt.

Die bisherigen Verfahren gingen von den Metallen, Oxyden oder Sulfiden oder anderen Verbindungen im festen Zustand aus, die evtl. in Gegenwart anderer Stoffe bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck mit Kohlenoxyd oder dieses enthaltenden Gasen behandelt wurden.

Bei dem hier beschriebenen Verfahren wird in manchen Fällen die

- 2 -

**Durchschlag**

3077-2043106

6.12.39  
Dr. Schk/Fi.

2

Ausbeute durch Zusatz von Ammonsalzen gesteigert, wohl infolge der dadurch bedingten grösseren Löslichkeit der Metallsalze. Die Konzentration der Lösungen kann in weiten Grenzen schwanken. Im Falle des Kobalts <sup>erhält man</sup> in praktisch quantitativer Ausbeute eine Lösung des Kobaltkarbonylwasserstoffes, die in bekannter Weise zu einem Kobaltkarbonylwasserstoff bzw.  $\text{Co}(\text{CO})_4$  verarbeitet werden kann. Bei Eisensalzen können die Bedingungen von vornherein so gewählt werden, dass in hoher Ausbeute Eisenpentakarbonyl erhalten wird, das ohne weiteres abzutrennen ist. Der Rest des Eisens liegt grösstenteils als Eisenkarbonylwasserstoffverbindung ( $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ ) vor, die, wie ebenfalls bekannt, zu  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  und  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  verarbeitet werden kann. Die Ammoniakmenge muss ausreichend sein zur Bindung der freiwerdenden Säure.

Beispiel 1:

Zu einer Lösung von 14 Tl.  $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{ aq}$  in 20 Tl. Wasser werden 35 Gewichtsteile 18,65 Vol %iges Ammoniakwasser hinzugesetzt. Man lässt 16 Std. lang bei  $140^\circ \text{C}$  unter einem Drucke von 110

- 3 -

**Durchschlag**6.12.39  
Schk/Fi

3

6.12.39 3  
Dr. Schk/Ri.

Atm. einwirken. Nach Erkalten wird entspannt und der Bombeninhalt mit konzentrierter Chlornasserstoffsäure stark angesäuert. Das gebildete  $\text{Co}(\text{CO})_4$  wird abfiltriert und gereinigt, man erhält eine Ausbeute von 66 % d. Th.. In einer Vorlage werden 9,5% d.Th. an  $\text{H Co}(\text{CO})_4$  kondensiert, der praktisch quantitativ zu Kobaltkarbonyl verarbeitet werden kann.

Beispiel 2:

Eine Lösung von 12 Tl.  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{aq}$  und 5 Tl. Ammoniumchlorid in 30 Tl. Wasser wird mit 35 Gewichtsteilen 18,65 Vol %igen Ammoniakwasser versetzt. Es wird bei  $120^\circ$  mit CO unter einem Drucke von 95 Atm. behandelt, bis keine Druckabnahme mehr erfolgt. Dies tritt nach 18 Stunden ein. Nach Abkühlen wird entspannt und mit konzentrierter Phosphorsäure angesäuert. Gesamtausbeute an isolierter Karbonylverbindung 66 %, hiervon 56,3 % als  $\text{Co}(\text{CO})_4$ , 9,7 % als  $\text{H Co}(\text{CO})_4$ .

Wird dem Kohlenoxyd ein Gas beigemischt, das mit in Reaktion treten kann, z.B.  $\text{HO}$ , so erhält man wie bei der Verwendung von Kobaltnitrat als Ausgangsmaterial Kobaltnitrosokarbonyl ( $\text{CoNO}(\text{CO})_2$ ) in hoher Ausbeute.

- 4 -

**Durchschlag**

3077-20063109

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. 4715  
Hauptlaboratorium

6.12.39 4  
Dr. Schk/Ri.

Beispiel 3:

Eine Mischung von 20 Tl.  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{ aqu}$  (Mohr'sches Salz) und 5,3 Tl. Ammoniumchlorid *z.* 20 *cc* Wasser wird mit 35 Tl. 18,65 Vol %igen Ammoniakwasser versetzt. Man behandelt 16 Std. bei  $80^\circ$  mit Kohlenoxyd unter einem Drucke von 115 Atm.. Die Druckabnahme ist dann beendet. Nach Abkühlen wird entspannt und das gebildete Eisenpentakarbonyl abgetrennt. Ausbeute 70 % d.Th.

*zur Schlenk*

977-2043100  
**Durchschlag**

I. G. Ludwigshafen

4716 \*

Aa  
Hauptlaboratorium.

Dr. Hecht *HA*

Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unsere Nachricht vom

Unser Name

Unsere Zeichen

Ludwigshafen a. Rh.

Patentabt. Z/Hi.

78 Juni 1943

I. G. Ludwigshafen

4716

An Hauptlaboratorium.

Dr. Hecht

toil

Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unsere Nachricht vom

Unser Hinweis

Unsere Zeichen

Ludwigshafen a. Rh.

Patentabt. Z/Hi.

28 Juni 1943

Betreff: O.Z. 11 951 / Auslandspatentierung.

Wir haben dem OKW die Frage vorgelegt, ob die Anmeldung geheimzuhalter ist oder offen behandelt werden kann, wobei wir darauf hinweisen, dass die ebenfalls auf dem Gebiet der Kobaltgewinnung liegende Anmeldung I 65 300 VIa/40 a (O.Z. 11 682) vom OKW als für die Kriegsdauer geheimhaltungsbedürftig erklärt wurde und dass die Möglichkeit einer Anwendung des Verfahrens in Feindländern, z.B. auch bei der Aufbereitung kobalthaltiger Erze, nicht ausgeschlossen sei. Das OKW hat uns jedoch mitgeteilt, dass gegen die offene Behandlung seitens der Wehrmacht keine Bedenken bestehen.

Danach ist die Frage der Auslandspatentierung jetzt zu entscheiden. In Ihrem Schreiben vom 20. Februar d.J. wird davon gesprochen, die Anmeldung in allen Ländern einzureichen, in denen das Batindiol-Verfahren (O.Z. 10 403, lt 305 usw.) angemeldet worden ist. Nun ist O.Z. 10 403 in nicht weniger als 14 Ländern, und zwar in England, Amerika, Canada, Frankreich, Belgien, Holland, Italien, Norwegen, Schweden, Japan, Polen, Schweiz, Ungarn eingereicht worden, und es fragt sich, ob die Entnahme von Auslandschutzrechten auch für O.Z. 11 951 in diesem grossen Umfang gerechtfertigt ist.

Land-schuko

746-743-2034-21/9090098  
P 0207

29. Juni 1943  
11564

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patentabteilung

Z/Hi. 28.6.43

Dr. Ht/Hr. 21.7.43

DKR J.66 238 IVb/12n - O.Z. 11 951  
Auslandspatentierung

In Erledigung Ihres Schreibens teilen wir Ihnen mit, dass wir die Einreichung der Anmeldung in den in unserem Schreiben vom 20.2. genannten Ländern für erforderlich halten. Wir begründen dies damit, dass durch unsere neuen, Ihnen bekannten Arbeiten eine völlig neuartige Chemie des Kohlenoxyds erschlossen worden ist. Da bei diesen Reaktionen Metallcarbonyle als Zwischenprodukte auftreten bzw. bei einigen Verfahren die als Kohlenoxydüberträger wirksamen Metallcarbonyle wieder regeneriert werden müssen, ist es erforderlich, diese Verfahren, zu denen auch die in der obigen Anmeldung beanspruchte Arbeitsweise gehört, in allen Ländern, die mit der Kohlenoxydchemie irgendwie zu tun haben, zu schützen. In England, Amerika und Canada kann natürlich die Einreichung der Anmeldung erst nach Beendigung des Krieges erfolgen.

Dr. Hecht  
R. Hecht

Durchschlag

121-104-443  
P 0207

BÉLA WEISSMAHR

PATENTANWALT

Budapest: Pester Erster Vaterländischer  
Sparkassen-Verein

Postfachnummer No. 58045

Telegraphen-Adresse: PATOS BUDAPEST

Patent-Code (1934)

Ihr Zeichen: 21/7/43

BUDAPEST, 21. Juli 1943

V. Széki István-utca 11

Telefon: 115-233

Telegraphen-Adresse: KÖLMEZŐ

Patent-Code (1934)

Ihr Zeichen: 21/7/43

4718

DIP. ING.  
**BÉLA WEISSMAHR**

PATENTANWALT

Gedruckte: Pater Erster Vaterlandischer  
Sourkess-Verein

Postfachnummer No. 58645

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST  
Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

BUDAPEST, 19. April 1944

4718

V. Staatliche Anstalt

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Postfach (1034)

ochachtungsvoll

Patentabteilung

19. 4. 44.

19. April 1944

I. G. Ludwigshafen  
Hauptlaboratorium

Patentabteilung.

4719

27. April 1944

Dr. H. Sch. 28.4.44

Ungarische Patentanm. V. 10 630 = O. Z. 11 951.

Schr. des Patentanwalts Weissmahr vom 6.4.44.

Das im Beispiel 1, Zeile 7 genannte Kobalt-  
karbonyl ist Kobalttetracarbonyl  $\text{Co}(\text{CO})_4$ .

Wir bitten um eine entsprechende Erläute-  
rung zwecks Weitergabe an den ungarischen  
Patentanwalt.

*Dr. Beckh  
R. H. H.*

3170-SM-4112

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

4720

*Ludwigshafen*

4720  
I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.  
Patentabteilung

Herrn  
Dipl. Ing. Béla Weissmahr  
Budapest.

Dr. Hecht

Patentabteilung

4 Mai 1944.

Z/Hl.

Ungarische Patentanmeldung P 10 630 - O.Z. 11 951  
Ihr Schreiben vom 6. April 1944 / 207/96.

Die Annahme der Prüfungsstelle, dass es sich hier um  
Kobalttetracarbonyl handelt, trifft zu. Gegen eine etwa für erforder-  
lich gehaltene entsprechende Ergänzung des Beispiels 1 haben wir  
keinen Einwand.

Hochachtungsvoll

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

S H.-L.

6. Mai 1944

4721  
I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.  
Patentabteilung

Hauptlaboratorium

4721

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

Hauptlaboratorium

Nederlandsch Octrooibureau

H a a g (Holland).

Dr. Hecht

Jn/X 26.5.44.

Patentabt. Z/X.

Holländische Patentanm. Nr. 113 030 - O.Z. 11 951.

Zur Erledigung des uns mit Ihrem Schreiben vom 26. Mai d.J. übersandten Prüfungsbescheids bitten wir in die Anmelungsbeschreibung die folgenden Ausführungen als ersten Absatz aufzunehmen:

"Zur Herstellung von Metallocarbonen pflegt man die zu verarbeitenden Ausgangsstoffe, wenn sie das carbonylbildende Metall in Form von Verbindungen enthalten, zunächst einer Reduktion zu unterwerfen und führt dann das dadurch in elementarer Form gewonnene Metall durch Einwirkung von Kohlenoxyd in das Carbonyl über. Es sind jedoch auch Verfahren bekannt geworden (vgl. die holländische Patentschrift 36 115 und die deutschen Patentschriften 535 437, 577 144 und 634 283), nach denen man unmittelbar aus Metallverbindungen, vorzugsweise Sulfiden, durch Einwirkung von Kohlenoxyd Metallocarbonate gewinnen kann. Insbesondere hat das Verfahren der holländischen und der letztgenannten deutschen Patentschrift, gemäß denen man Schwefel und Bismut bzw. Eisen enthaltende Schmelzprodukte mit Kohlenoxyd zu Carbonen umsetzt, praktische Bedeutung erlangt. In allen diesen Fällen werden die Metallverbindungen in festen Zustand der Behandlung mit Kohlenoxyd unterworfen."

Der erste Satz der ursprünglichen Beschreibung erhält folgende Fassung: "Es wurde nun gefunden, dass man Carbonylverbindungen des Kobalts oder Eisens aus Verbindungen dieser Metalle auch dann erhalten kann, wenn diese Verbindungen in Lösung vorliegen, und zwar behandelt man gemäß der Erfindung ammoniakalische Lösungen von Salsen des zweiwertigen Kobalts oder Eisens mit Kohlenoxyd."

Durch diese Einfügung und Änderung dürfte der Forderung der Prüfungsstelle entsprochen sein, und wir nehmen an, dass einer günstigen Beurteilung der Anmeldung nichts mehr in Wege steht.

Hochachtungsvoll

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

502. Holländisch

1. v. R. L. R.

1279-4432-1054-054

Durchschlag

PATENTAMT - NIEDERLAND

Verfügung vom 1-

Holländische Patentanmeldung Nr. ....

Anmelder: I.G. Farbenindustrie

Fristablauf:

PATENTAMT - NIEDERLAND

Verfügung vom 1-  
Holländische Patentanmeldung No.  
Anmelder: I.O. Farbering...

Fristablauf

EINWA.

Die Anmeldung ist...  
des I.O., dass durch...  
es vorschreibt, das die...  
in Form in der...  
auf diesem Gebiet...

DESIGNER K.

16. 3.  
1911

6198

Dr. Hoc

Wm. I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft.

Patentabteilung

6198/1

"Herstellung von Carbonylverbindungen des Kobalts oder Eisens"

*Ant. Dr. Hoc, Patentabteilung, I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, Juni 1944.*

Durch das französische Patent 631.498 ist es bekannt, ammoniakalische Lösungen von schweren Metallen, z.B. Kobalt, bei erhöhter Temperatur und unter erhöhtem Druck (vgl. Seite 1, Zeile 29-31 und Zeile 52) mit Kohlenoxyd zu behandeln. Demgegenüber enthält der Patentanspruch offenbar nichts wesentlich Neues.  
Stockholm, den 4. Februar 1944

4. März 1944  
P. J. J.

4724  
I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.  
Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung

7. Mai 1944

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

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung

15. Mai 1944

Dr.-Ht./He 12. Mai 1944

Schwed.-Pat.-Anmeldg. 6198/43 - O.Z. 11 951  
Antsbescheid des Schwed.-Pat.-Amts vom 4.2.44

Zu obigem Antsbescheides des Schwed.-Patentamtes haben wir folgendes zu bemerken:

Die franz. Patentschrift 631 498 trifft nicht den Gegenstand der Anmeldung, da in dieser älteren Literaturstelle ein Verfahren zur Ausfällung von Schwermetallen, insbesondere Kupfer beschrieben ist, das in der von uns beanspruchten Arbeitsweise überhaupt nicht genannt wird. Die Arbeitsweise der angegebenen franz. Patentschrift besteht darin, dass man ammoniakalische Lösungen insbesondere von Kupfer und Silber unter Druck und in der Wärme mit Kohlenoxyd oder Wasserstoff oder Gemischen dieser Gase in der Weise behandelt, dass die vollständige oder nahezu vollständige Ausfällung der Schwermetalle stattfindet. In einem Unteranspruch wird noch erwähnt, dass die ammoniakalischen Lösungen mehrerer Metalle nacheinander bei verschiedenen Drucken und Temperaturen behandelt werden, um so quantitative Trennung der Bestandteile zu erreichen. In dem einzigen Ausführungsbeispiel wird die Umsetzung einer ammoniakalischen Kupfer- und Silber-Salzlösung mit Wassergas unter 150 Atm.-Druck aufgeführt. Hierbei scheidet sich zuerst das Silber (bereits bei 50°) in Form eines schwammigen Niederschlags aus, von dem abfiltriert wird, dann wird bei höherer Temperatur (200°) auch das Kupfer reduziert. Wie aus dem angeführten Inhalt des franz. Patents ersichtlich, betrifft die vorveröffentlichte Arbeitsweise etwas ganz anderes, nämlich die Ausfällung von Schwermetallen, während das von uns beanspruchte Verfahren die Herstellung von Metallkarbonylen beschreibt. Es spielt in diesem Zusammenhang überhaupt keine Rolle, dass auf Seite 1, Zeile 52 auch noch Nickel, Cobalt, Zink, als nach der Arbeitsweise herzustellende Metalle genannt sind. Hier von bildet Zink überhaupt kein Karbonyl, während Nickel und Cobalt als Karbonylbildner natürlich mit Kohlenoxyd nicht aus ihrer Lösungen ausgefällt werden können. Diese Angabe bezieht sich daher offenbar auf die Reduktion von Nickel und Cobalt mit Wasserstoff unter Druck (vergl. insbesondere Seite 1, Zeile 36 der Patentschrift, sowie den Hauptanspruch).

Damit dürften die Einwände des Prüfers widerlegt sind und der Bekanntmachung der Patentanmeldung nichts mehr im Wege stehen.

x wie Wassergas,

ges. Hacht  
& Ruppert

1571-10M-443  
P 207

Durchschlag

4725

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

Patentabteilung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Carbonylverbindungen des Kobalts oder Eisens.  
 Gemäß der vorliegenden Erfindung erhält man Carbonylverbindungen des Kobalts oder Eisens in der Weise, dass man auf ammoniakalische Lösungen von Salzen des zweiwertigen Kobalts oder Eisens Kohlenoxyd bei erhöhter Temperatur oder gegebenenfalls erhöhtem Druck einwirken lässt. Diese Erfindung ist der entgegengehaltenen französischen Patentschrift 631 498 nicht zu entnehmen.  
 Dort handelt es sich um die Ausfüllung von Schwermetallen, insbesondere des Kupfers, aus ammoniakalischen Lösungen der Metallverbindungen, und zwar behandelt man diese Lösungen unter Druck und in der Wärme mit Kohlenoxyd oder Wasserstoff oder Gemischen dieser Gase. Nach dem Ausführungsbeispiel in der Patentschrift behandelt man eine ammoniakalische Lösung von Silber und Kupfer zunächst 3 Stunden lang bei 50° und unter 150 at Druck mit Wassergas. Dabei scheidet sich das Silber ab, das abgetrennt werden kann. Die Flüssigkeit wird dann noch einmal während 3 Stunden bei 200° und 150 at Druck mit Wassergas behandelt, und hierbei scheidet sich der größte Teil des in der Lösung enthaltenen Kupfers ab. Insoweit hat die Patentschrift mit dem Anmeldegegenstand nichts zu tun. Eine Berührung zwischen hier und dem Anmeldegegenstand liegt lediglich in der Angabe auf Seite 1, Zeilen 48 ff. nach der das Verfahren auch auf andere Metalle als Silber und Kupfer anwendbar sein soll; genannt ist dort u.a. auch Kobalt. Durch diese Andeutung ist indessen das in der vorliegenden Anmeldung beanspruchte Verfahren keineswegs vorhergenommen. Wesentlich für die Erfindung ist nämlich, dass die Lösung das Kobalt in zweiwertiger Form enthält; dies ist im Anspruch und im entsprechenden Teil der Beschreibung und auch in den Beispielen 1 und 2 klar zum Ausdruck gebracht. Diese Bedingung liegt nun aber im Fall der Entgegenhaltung nicht vor. Gewöhnlich ist das Kobalt in derartigen ammoniakalischen Lösungen in dreiwertiger Form vorhanden; vergl. z. B. K. A. Hofmann, "Anorganische Chemie", 1939, Achte Auflage, Seite 629, vorletzter Absatz: "Auch die Kobaltwälder nehmen Ammoniak auf und bilden Kobaltamminsalze, wie z. B.  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$  oder  $\text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ , aber diese Verbindungen sind unbeständig, verlieren in trockenem Zustand leicht einen Teil des Ammoniaks und oxydieren sich in wässriger Lösung schon an der Luft zu den sehr beständigen Kobaltamminen".  
 L. A. Groth & Co. Dr. Hecht  
 Stockholm.

Erfindung des  
 L. A. Groth & Co. Dr. Hecht  
 Stockholm.

IH 19. Februar 1944

Patentabz./Hl.

Mai 1944

Schwedische Patentanmeldung Nr. 6198/1943 - O. Z. 11 951.

"Herstellung von Carbonylverbindungen des Kobalts oder Eisens".

Zu den uns mit Ihrem Schreiben vom 19. Februar 1944 überreichten Prüfungsbescheid sei folgendes bemerkt:

Gemäß der vorliegenden Erfindung erhält man Carbonylverbindungen des Kobalts oder Eisens in der Weise, dass man auf ammoniakalische Lösungen von Salzen des zweiwertigen Kobalts oder Eisens Kohlenoxyd bei erhöhter Temperatur oder gegebenenfalls erhöhtem Druck einwirken lässt. Diese Erfindung ist der entgegengehaltenen französischen Patentschrift 631 498 nicht zu entnehmen. Dort handelt es sich um die Ausfüllung von Schwermetallen, insbesondere des Kupfers, aus ammoniakalischen Lösungen der Metallverbindungen, und zwar behandelt man diese Lösungen unter Druck und in der Wärme mit Kohlenoxyd oder Wasserstoff oder Gemischen dieser Gase. Nach dem Ausführungsbeispiel in der Patentschrift behandelt man eine ammoniakalische Lösung von Silber und Kupfer zunächst 3 Stunden lang bei 50° und unter 150 at Druck mit Wassergas. Dabei scheidet sich das Silber ab, das abgetrennt werden kann. Die Flüssigkeit wird dann noch einmal während 3 Stunden bei 200° und 150 at Druck mit Wassergas behandelt, und hierbei scheidet sich der größte Teil des in der Lösung enthaltenen Kupfers ab. Insoweit hat die Patentschrift mit dem Anmeldegegenstand nichts zu tun. Eine Berührung zwischen hier und dem Anmeldegegenstand liegt lediglich in der Angabe auf Seite 1, Zeilen 48 ff. nach der das Verfahren auch auf andere Metalle als Silber und Kupfer anwendbar sein soll; genannt ist dort u.a. auch Kobalt. Durch diese Andeutung ist indessen das in der vorliegenden Anmeldung beanspruchte Verfahren keineswegs vorhergenommen. Wesentlich für die Erfindung ist nämlich, dass die Lösung das Kobalt in zweiwertiger Form enthält; dies ist im Anspruch und im entsprechenden Teil der Beschreibung und auch in den Beispielen 1 und 2 klar zum Ausdruck gebracht. Diese Bedingung liegt nun aber im Fall der Entgegenhaltung nicht vor. Gewöhnlich ist das Kobalt in derartigen ammoniakalischen Lösungen in dreiwertiger Form vorhanden; vergl. z. B. K. A. Hofmann, "Anorganische Chemie", 1939, Achte Auflage, Seite 629, vorletzter Absatz: "Auch die Kobaltwälder nehmen Ammoniak auf und bilden Kobaltamminsalze, wie z. B.  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$  oder  $\text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ , aber diese Verbindungen sind unbeständig, verlieren in trockenem Zustand leicht einen Teil des Ammoniaks und oxydieren sich in wässriger Lösung schon an der Luft zu den sehr beständigen Kobaltamminen".

Durchschlag

19. Mai 1944



AT-108-10M-117

Frame Nos. 4726 - 4758

die I.G. Farbenindustrie  
Aktiengesellschaft

# Reichspatentamt

Berlin ZBR 61, den 5. Januar 1943

4726

Stichtag: J. 66 282 IVc/12o

Name/Ders:

Reichspatentamt für den Handel  
mit Waren und Warenzeichen

Reichspatentamt für den Handel  
mit Waren und Warenzeichen

Reichspatentamt für den Handel  
mit Waren und Warenzeichen

Hauptlaboratorium  
21.1.43

die I.G. Farbenindustrie  
Aktiengesellschaft  
Pat. Abt.

in Ludwigshafen a. Rh.

Jahr Zeichen: OZ 11 958

## Beschluss

Die Patentanmeldung der I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft in Frankfurt a. M. ist bekanntzumachen, und zwar in der Klasse 12 o Gruppe 21 mit der Bezeichnung:  
"Verfahren zur Herstellung von Acrylnitril und ihren Substitutionserzeugnissen".

Zusatz zur Patentanmeldung J 65 757 IVc/12o.

Anmeldetag ist der 12. Januar 1940.

Gemäß § 2 Absatz 1 der Verordnung vom 20. Juli 1940 ist die Erklärung abgegeben worden, daß sich der Schutz auf das Protoktorat 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 15. März 1941.  
Schutzverbreitererklärung Protoktorat Böhmen und Mähren, eingegangen am 3. August 1940.  
Beschreibung und 1 Patentanspruch, zuletzt eingegangen am 9. September 1941.

Beispiel 6, eingegangen am 12. Mai 1942.

Das am 12. Mai 1942 eingereichte Ausführungsbeispiel wurde als Beispiel 6 in die Unterlagen aufgenommen.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o.

Dr. Gante.

G.D.S.

Einschreiben

Kgl. Pat. 45  
11.1942.50000

21. Jan. 1943

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

4726

Dr. Nömann

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

4728 Dr. Womann

Frist: 29. September 1941

Ø Hauptlaboratorium

O.Z. 11958

Dr. Hecht

in das

Reichspatentamt,

Berlin.

8. Sep. 1941

Patentabt. Va. den 8. Sept. 1941.

I. 66 282 IVa/12 o.

"Verfahren zur Herstellung von Acrylsäureestern  
und ihren Substitutionsersatznissen".

Zusatz zum Patent ... (Anmeldung I. 65 757 IVa/12 o).

Auf den Amtsbescheid vom 23. Juli 1941.

Mit den von der Prüfungsstelle vorgenommenen  
Änderungen der ausliegenden Unterlagen erklären wir uns ein-  
verstanden. In der Anlage geben wir das uns übersandte Stück  
der Beschreibung unverändert zurück.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. Holdermann oppa. Kuch

Anlage:

P.A. 202 565

8. Sep. 1941

4728-123-202-1110  
P. 1027

**Durchschlag**

Reichspatentamt

Berlin SW 61, den 23. Juli 1941  
Eingef. Ende 17-104  
Zust. Ende 17 48 21

4728

# Reichspatentamt

Berlin O.D. 61, den 23. Juli 1941  
 Wilhelmstraße 91-103  
 Telefon 17 48 21

Anmeldungs-Nr.: J 66 222 IVc/12.0

Erfinder: /.

In I.G. Farbenindustrie

Die Erfindung ist bei allen Eingaben  
 aus dem Ausland zu melden.

Akt.-Ges.

Trick- und Kunststoffe 1.134

Technische Details: Nr. 2 Berlin

Quoten: 200/23 bei der Deutschen Reichspatentverwaltung  
 und -Anwaltschaft, Berlin

*Dr. Dr. Hoelt*

In Ludwigshafen a. Rh.

Nr. Zeichen: O. 2. 11 956 Pz/Va

An Referent  
 Herrn Dr. *[Signature]*  
 z. Kenntnis u. Prüfung.  
 Unterschr. d. Ref.:

*[Signature]*  
 30.1.

Auf die Eingabe vom 14. März 1941.

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

Für die auszulegenden Unterlagen wird die aus der Anlage ersichtliche Fassung vorgeschlagen. Mit den Änderungen wolle sich die Anmelderin binnen e i n e s Monats einverstanden erklären und entweder die Anlage unverändert zurückgeben oder zwei Reinschriften der hier alsdann entbehrlichen Anlage einreichen.

Falls Reinschriften nicht eingereicht werden, wird zur öffentlichen Auslegung das die Änderungen als solche enthaltende Stück benutzt werden, wodurch auch die geänderten Stellen für jedermann erkennbar werden.

Kann das Einverständnis nicht ausgesprochen werden, so ist der Widerspruch eingehend zu begründen.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o.

*Dr. Krauß*  
 Krauß.

O.D.G.

Einschreiben

Kst. Pat. 45  
 6.1941.50000

*Just 29. d. J.*

Sehn

P.A. 206565

4729

P.A. 204565 1534  
4729

O.2.11958

I. 65 282 IVa/12 o.

11. Januar 1940.  
Mars 1941. Fr/Va.

Verfahren zur Herstellung von Estern der  
Acrylsäure und ihren Substitutionsprodukten  
Zusatz zum Patent ... (Anmeldung I. 65 757 IVa/12 o).

Gegenstand des Patents ... (Anmeldung I. 65 757 IVa/12 o) ist ein Verfahren zur Herstellung von Estern der Acrylsäure und ihrer Substitutionsprodukte, bei dem man Acetylen oder einseitig substituierte Acetylene in flüssiger oder gasförmiger Phase auf Metallecarbonyle bei Anwesenheit von Alkoholen oder Phenolen und von organischen Säuren, gegebenenfalls in Mischung mit anorganischen Säuren, unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck und bei niedriger oder erhöhter Temperatur einwirken lässt.

Bei diesem Verfahren haben die organischen Säuren, die gegebenenfalls in Mischung mit anorganischen Säuren angewandt werden können, die Aufgabe, das beim Zerfall des Metallecarbonyls in Freiheit gesetzte Metall schnell und quantitativ in das entsprechende Metallsalz überzuführen.

Es wurde nun gefunden, dass sich die Ester der Acrylsäure und ihrer Substitutionsprodukte ebenfalls nach dem Verfahren des Hauptpatents gewinnen lassen, wenn man nur

anorganische

anorganische Säuren verwendet, also auf den Zusatz von organischen Säuren verzichtet. Geeignete Säuren sind Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Arsensäure oder Phosphorsäure.

anorganische Säuren verwendet, also auf den Zusatz von organischen Säuren verzichtet. Geeignete Säuren sind Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Arsensäure oder Phosphorsäure. Die sonstigen Umsetzungsbedingungen sind grundsätzlich die gleichen wie bei dem Verfahren des Hauptpatents. Das in angewandten Carbonyl enthaltene Metall fällt hierbei beispielsweise als Chlorid, Sulfat oder Phosphat an.

Es ist bereits bekannt, dass man durch Umsetzen von Kohlenoxyd mit Olefinen und Wasser oder mit Alkoholen gesättigte Carbonsäuren oder Carbonsäureester erhält. Derartige Umsetzungen sind beispielsweise beschrieben im Journal of the Chemical Society, 1936, Bd. I, Seiten 358 - 365 und in den amerikanischen Patentschriften 1 924 762 bis 1 924 769.

Nach dem vorliegenden Erfindung ist es möglich, Ester ungesättigter Carbonsäuren in einem Arbeitsgang herzustellen, während man bei den bisher angewandten Verfahren stets mehrere Umsetzungen ausführen musste. Dabei ist es überraschend, dass überhaupt eine Umsetzung zwischen den Acetylenen und dem in den Metallecarbonylen gebundenen Kohlenoxyd eintritt, da bei der Ersetzung von Olefinen mit Kohlenoxyd und Wasser Metallecarbonyle schädlich sein sollen und ihre Anwesenheit vermieden werden soll.

Die in den nachstehenden Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile.

#### Beispiel 1.

In ein mit Rückflusskühler und Rührer versehenes Gefäß gibt man 940 Teile Äthylalkohol, 50 Teile Acrylsäureäthylester und 200 Teile 36%ige Salzsäure. Nachdem man die Luft verdrängt hat, erwärmt man die Mischung unter Rühren und Einleiten von

Acetylen

4731

11958

Acetylen langsam auf  $40^{\circ}$ , wobei man 170 Teile Nickelcarbonsäure  
 allmählich Zutropfen lässt. Nach kurzer Zeit beginnt unter  
<sup>Aufnahme</sup>  
 Absorption des Acetylens eine sehr stürmische Reaktion, während  
 der die Temperatur durch gute Kühlung auf  $40^{\circ}$  gehalten wird.  
 Man leitet in das Gefäß das Acetylen entsprechend dem Verbrauch  
 ein, so dass kein Unterdruck entsteht. Am Ende der Umsetzung  
 enthält die Mischung 415 Teile Acrylsäureäthylester, entsprechen  
 einer Ausbeute von 92,5 %, berechnet auf den CO-Gehalt des  
 Nickelcarbonsäure. Der Acrylsäureäthylester wird in üblicher  
 Weise <sup>abgetrennt</sup> und gereinigt. Anstelle von Salzsäure kann auch  
 die äquivalente Menge von verdünnter Schwefelsäure angesetzt  
 werden; die Umsetzung verläuft dann etwas langsamer.

#### Beispiel 2.

In ein mit Rückflusskühler und Rührer versehenes  
 Gefäß gibt man 500 Teile n-Butylalkohol, 200 Teile 36 %ige  
 Salzsäure und 20 Teile Acrylsäurebutylester. Man verdrängt dann  
 die Luft durch Stickstoff, ersetzt den Stickstoff durch  
 Acetylen und erwärmt auf  $40^{\circ}$ . Unter gutem Rühren lässt man nun  
 langsam 170 Teile Nickelcarbonsäure Zutropfen. Nach kurzer Zeit  
 setzt eine starke Acetylenaufnahme ein, während der man die  
 Temperatur durch gute Kühlung auf  $40^{\circ}$  hält. Das Acetylen wird  
 entsprechend dem Verbrauch eingeleitet. Nach Beendigung der  
 Acetylenaufnahme saugt man von dem ausgefallenen Nickelchlorid  
 ab. Das Filtrat enthält 435 Teile Acrylsäurebutylester, was  
 einen Ertrag von 85 % bezogen auf den CO-Gehalt des Nickel-  
 carbonsäure entspricht.

#### Beispiel 3.

4732

11958

- 4 -

#### Beispiel 3.

In ein mit Rückflusskühler und Rührer versehenes  
 Gefäß gibt man 650 Teile Äthylalkohol, 338 Teile 48 %ige

Beispiel 3.

In ein mit Rückflusskühler und Rührer versehenes Gefäß gibt man 650 Teile Äthylalkohol, 338 Teile 48 %ige wässrige Bromwasserstoffsäure und 50 Teile Acrylsäureäthylester. Man verdrängt dann die Luft durch Stickstoff, ersetzt diesen durch Acetylen und erwärmt auf 55 - 65°. Unter gutem Rühren lässt man nun langsam 170 Teile Nickelcarbonyl im Laufe von 4 Stunden antropfen. Es setzt eine mehr stürmische Acetylenaufnahme ein. Das Acetylen wird entsprechend dem Verbrauch eingeleitet. Am Ende der Umsetzung enthält die Mischung 398 Teile Acrylsäureäthylester, entsprechend einer Ausbeute von 87,7 %, berechnet auf das angewandte Nickelcarbonyl.

Beispiel 4.

In der im Beispiel 3 beschriebenen Weise lässt man an einer Mischung <sup>aus</sup> von 650 Teilen Äthylalkohol, 50 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 50 Teilen Acrylsäureäthylester bei 60-70° 85 Teile Nickelcarbonyl im Laufe von 8 Stunden antropfen, während man gleichzeitig Acetylen nach Maßgabe des Verbrauchs einleitet. Nach beendeter Umsetzung filtriert man vom ausgefallenen Nickelsulfat ab. Das Filtrat enthält 202 Teile Acrylsäureäthylester, entsprechend einer Ausbeute von 81,5 %, berechnet auf das angewandte Nickelcarbonyl.

Ersetzt man unter sonst gleichen Bedingungen die Schwefelsäure durch ein Gemisch <sup>aus</sup> von 73 Teilen 85 %iger Phosphorsäure und 73 Teilen Wasser, so erhält man Acrylsäureäthylester in einer Ausbeute von 82 %, berechnet auf angewandtes Nickelcarbonyl.

Beispiel 5.

In einer Lösung von 73 Teilen Chlorwasserstoff in 427 Teilen Äthylalkohol lässt man in der im Beispiel 3 beschriebenen

beschriebenen Weise bei 4° im Laufe von 170 Teilen Nickelcarbonyl

antropfen, während man gleichzeitig Acetylen einleitet. Nach

Beendigung der Umsetzung wird von dem ausgefallenen Nickelsulfat ab-

4733  
1953

bezeichneten eine bei 4 °C. bei 175 Teile Nickelcarboxylat  
tropfen, während der plötzlichen Abkühlung, wobei  
Stenzigung, bei Abkühlung wird von der gefällten Nickelchlorid ab-  
filtriert. Das Filtrat enthält 19. Teile Acrylnitriläthylester,  
entsprechend einer Ausbeute von 17,5 %, bezogen auf das  
angewandte Nickelcarboxylat.

#### Latenzversuche

Versuche zur Herstellung von ~~Acrylnitril~~ Acrylnitril  
und deren Substitutionsprodukten unter Bildung des Ver-  
fahrens nach Patent ... .. Anmeldung I. 65757 (19/11/40), dadurch  
gekennzeichnet, dass man ~~mit~~ Acetylen oder einseitig substitu-  
ierte Acetylene in flüssiger oder gasförmiger Phase auf  
Nickelcarboxylat <sup>in</sup> Anwesenheit von Alkoholen oder Aminen  
und von organischen Säuren, jedoch in Abwesenheit von  
organischen Säuren, einwirken lässt.

I. G. F. A. R. I. N. D. U. S. T. R. I. E. A. K. T. I. E. N. G. E. S. E. L. L. S. C. H. A. F. E. N. A. R. H.

Doppel.

1941

4734

I. G. F. A. R. B. E. N. I. N. D. U. S. T. R. I. E. A. K. T. I. E. N. G. E. S. E. L. L. S. C. H. A. F. E. N. A. R. H.

Hauptlaboratorium

Herr Dr. HECHT

Dr. Ke/E.

28.4.41 1

Beispiel für Acrylnitril aus Ni(CO)<sub>4</sub>, Acetylen, Wasser mit Brom-  
wasserstoff.

Heerr Dr. HECHT

Dr. Ke/E.

28.4.41 1

Beispiel für Acrylsäure aus Ni(CO)<sub>4</sub>, Acetylen, Wasser mit Bromwasserstoff.

In einem 1 l Rührkolben mit Rückflusskühler gibt man 83,5 g Bromwasserstoff 48%ig, 200 g Wasser, 43 g Nickelcarbonyl und 200 cm<sup>3</sup> Tetrahydrofuran. Man verdrängt die Luft durch Stickstoff, ersetzt diesen dann durch Acetylen und erwärmt auf 42°. Es setzt Reaktion ein, und das Acetylen wird laufend ersetzt. Es werden 23 l Acetylen aufgenommen. Durch das Tetrahydrofuran erzielt man eine einheitliche flüssige Phase und gleichzeitig wird das Acetylen gut gelöst.

Der Austrag wird, wie üblich, auf Acrylsäure aufgearbeitet.

In gleicher Weise kann man auch substituierte Acetylene umsetzen.

gez. Keller

" C. Schuster

" R(eppe)

Durchschlag

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

4735  
14. März 1941  
Frist: 28. März 1941

Ø Hauptlaboratorium

O.Z. 11958

An das  
Reichspatentamt,  
Berlin.

Dr. Hecht HA  
K

Patentabt. Fr/Va. den 14. März 1941.

I. 66 282 IVc/12 o.

"Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure und ihren  
Substitutionsprodukten oder deren Estern;"  
2. Zusatz zum Patent ... (Anmeldung I. 65 361 IVc/12 o.)

Auf den Amtsbescheid vom 22. Oktober 1940.

Besugnehmend auf die mündliche Verhandlung vom  
18. Oktober 1940 und den Bescheid vom 22. Oktober 1940 lassen wir  
hiermit unseren Antrag auf Erteilung eines Zusatzpatentes zu  
dem auf unsere Anmeldung I. 65 361 IVc/12 o zu erteilenden  
Patent fallen. Gleichzeitig beantragen wir, auf die vorliegende  
Anmeldung ein Zusatzpatent zu dem auf unsere Anmeldung  
I. 65 757 IVc/12 o zu erteilenden Patent zu erteilen.

In der Anlage übersenden wir neue zusammenhängende  
Unterlagen, die dem geänderten Zusatzverhältnis entsprechend  
auf die Herstellung von Estern gerichtet sind. Die in der münd-  
lichen Verhandlung von der Prüfungsstelle vorgeschlagenen  
Änderungen wurden berücksichtigt. Die neuen Unterlagen enthalten  
ferner einige weitere Beispiele, die die Verwendung verschiedener  
anderer anorganischer Säuren erläutern. Das Wort "Mineralsäuren"  
wurde durchgehend durch "anorganische Säuren" ersetzt, um die  
Beschreibung in Übereinstimmung mit der Hauptanmeldung zu  
bringen.

Wir beabsichtigen, den aus der Anmeldung ausgeschiedenen  
auf die Herstellung der freien Säuren gerichteten Teil zum  
Gegenstand

Durchschlag

14. März 1941

O

D

A

K

87

- 2 -

4736

11958

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.  
als Anmeldetag den Eingangstag der vorliegenden Anmeldung, d.i.  
der 12. Januar 1940, beanspruchen.

Gleichzeitig übersenden wir die zur Anmeldung ge-  
hörende Erfindererklärung.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. ppa. Braun ppa. Kieber

Anlagen:

- 1 Neubeschreibung (doppelt)
- 1 Erfindererklärung.

FORM 1/193-200-1110  
Preis

Durchschlag

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

Patent-Abteilung.

4737

1231

4737

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

Patent-Abteilung.

31. Jan. 1941

6488 Dr.-Ht./B. 29. Januar 1941

J 66 282 IVc/12 o - O.Z. 11 958:  
Antbescheid des Reichspatentamts vom 22.10.1940.

Wir bitten, gemäß den Ergebnissen der mündlichen Verhandlung vom 18.10.1940, die Anmeldung auf die Umsetzung von Alkoholen und Phenolen zu beschränken und den Antrag zu stellen, die Anmeldung als Zusatz zu der Anmeldung J65 757 IVc/12 o (O.Z. 11 813) zu führen. (Ein Beispiel für die Herstellung von Acrylsäure unter Zusatz von Mineralsäuren liefern wir in den nächsten Tagen nach, da dieses Beispiel für die abgetrennte aus der ursprünglichen O.Z. 11 958 abgetrennte Anmeldung, die die Umsetzung von Acetylen oder einseitig substituierten Acetylenen mit Metallcarbonylen bei Anwesenheit von Wasser beschreibt, erforderlich ist).

Dementsprechend muss an der 1. Absatz der O.Z. 11 958 in geschilderten Sinne abgeändert werden. Der

Der 2. Absatz wird nach unseren Aufzeichnungen über die mündliche Verhandlung zweckmäßig folgendermassen formuliert:

"Bei diesem Verfahren lässt sich die Umsetzungsgeschwindigkeit steigern, wenn man - wie im Hauptpatent - organische Säuren oder diese in Mischung mit Mineralsäuren einsetzt. Die Säuren haben die Aufgabe, das beim Zerfall des betreffenden Carbonyls in Freiheit gesetzte Metall schnell und quantitativ in das entsprechende Metallsalz überzuführen".

Auf Seite 2 muss in Zeile 1 "beispielsweise" gestrichen werden.

Wir bitten ferner, gemäß dem Antbescheid vom 31.5.1940 von Herrn Dr. KELLER unter ausgeführten Vergleichsversuche (vgl. Schreiben vom 17.10.1940) in die Anmeldung aufzunehmen und zwar die Beispiele 3, 4, 5 und 6, die die Umsetzung von Äthylalkohol mit Acetylen und Nickelcarbonyl in Gegenwart von Bromwasserstoff, Schwefelsäure, Phosphorsäure und alkoholischer Salzsäure beschreiben.

Durchschlag

*Dr. H. K. Keller*  
*(R. H. K.)*

36

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. <sup>4738</sup> <sup>mann</sup>

O.Z. 11958

Patentabteilung

26.10.1940. Fr/Va.

Dr. Hecht *HA*

Hauptlaboratorium

B e r i c h t

Über die mündliche Verhandlung am 18. Oktober 1940.

Anwesend seitens der Prüfungsstelle:

Regierungsrat Dr. Kraus,

seitens der I.G.:

Dr. Hecht und Dr. Freischnner.

Der Prüfer beanstandete das Zusatzverhältnis mit der Begründung, es handle sich um die Ausbildung einer Erfindung nach mehreren Richtungen. Einmal würden gegenüber der Hauptanmeldung statt Wasser Alkohole und Phenole für die Umsetzung verwendet, und weiterhin werde statt mit organischen Säuren hier mit anorganischen Säuren gearbeitet. Unser Hinweis, dass es sich ja hier um die Ausbildung der Hauptanmeldung in Verbindung mit dem Verfahren der Zusatzanmeldung O.Z. 11813 handle und in solchen Fällen das Zusatzverhältnis stets gewährt worden sei, hatte beim Prüfer keinen Erfolg. Er äusserte, er könne unter keinen Umständen das Zusatzverhältnis gewähren, wenn wir nicht die Anmeldung teilten und eine abgeweihte Anmeldung als Zusatz zur Hauptanmeldung O.Z. 11813 einreichten. Wir einigten uns schließlich dahin, dass die vorliegende Anmeldung auf die Umsetzung von Alkoholen und Phenolen beschränkt wird und lediglich der Antrag gestellt wird, das Zusatzverhältnis zu ändern. Für die Umsetzung mit Wasser soll eine neue Anmeldung eingereicht werden.

**Durchschlag**

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH. <sup>4740</sup>

Patentabteilung

werden, deren Hauptpatent dann die erste Anmeldung O.Z. 11698

4740  
I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.  
Patentabteilung

werden, deren Hauptpatent dann die erste Anmeldung O.Z. 11698 wird.

Im Patentanspruch muss noch zum Ausdruck gebracht werden, dass in Abwesenheit von <sup>begonnenen Laufe</sup> gearbeitet wird. Im übrigen ist die Fassung der Anmeldung der der Hauptanmeldung anzupassen.

gez. Friensehner

gez. K(leber)

gez. H(oldermann)

Durchschlag

4741  
I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.  
Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung!

Dr. Hecht

Dr. Ke/fr.

17. Oktober 1940.

O.Z. 11958 - I. 66 282 IVc/12 e - Deutschland.

In Erledigung des Schreibens des Reichspatentamtes vom 31.V.40 geben wir Ihnen nachfolgend noch einige Beispiele zu O.Z. 11958 und bitten um weitere Bearbeitung. Die Beispiele sind durchgeführt mit:

- Beispiel
- 1) Salzsäure und Äthylalkohol,
  - 2) Salzsäure und Butylalkohol,  
in der Patentschrift
  - 3) Bromwasserstoff und Äthylalkohol
  - 4) Schwefelsäure und Äthylalkohol
  - 5) Phosphorsäure und Äthylalkohol
  - 6) Chlorwasserstoff, gelöst in Äthylalkohol.

Mit Bromwasserstoff verläuft die Reaktion sehr stürmisch, mit Schwefelsäure wesentlich langsamer, mit Phosphorsäure sehr träge. Auch mit Arsensäure ist eine langsame Reaktion festzustellen, doch verläuft diese ausserordentlich träge. Wir sind noch damit beschäftigt, ein Beispiel mit Arsensäure auszuarbeiten. Bei den letzten drei Säuren, also  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$  und  $H_3AsO_4$ , muss die Temperatur auf 60-70° gebracht werden, um eine einigermaßen brauchbare Reaktionsgeschwindigkeit zu erreichen. Alle Teile sind Gewichtsteile.

3.) In einem mit Rückflusskühler, Rührer, Tropfbrütte und Gas-einleitungsrohr versehenen, geschlossenen Rundkolben gibt man 650 Teile Äthylalkohol, 538 Teile 48%igen Bromwasserstoff und 50 Teile Acrylsäureäthylester. Nach dem Verdrängen der Luft durch Stickstoff, ersetzt man diesen durch Acetylen und erwärmt auf 55-65°. Bei dieser Temperatur verläuft die Reaktion am schnellsten, doch setzt sie schon bei wesentlich tieferen Temperaturen ein. Unter gutem Rühren lässt man nun langsam 170 Teile

-/-

**Durchschlag**

Hauptlaboratorium  
Dr. Ke/fr.

In Patent-Abteilung!

Betr.: O.Z. 11958 - Deutschland.

17.10.40

II

Nickelcarbonyl während 4 Stunden zutropfen. Es setzt eine sehr stürmische Acetylenaufnahme ein. Das Acetylen wird aus einem angeschlossenen Gasometer, entsprechend dem Verbrauch, nachgeliefert. Am Ende der Umsetzung enthält die Mischung 395 Teile Acrylsäureäthylester, was einer Ausbeute von 87,7% entspricht, berechnet auf das angewandte Nickelcarbonyl. Der erhaltene Acrylsäureäthylester wird in der üblichen Weise isoliert und gereinigt.

4.) In der unter 3.) beschriebenen Apparatur wird ganz entsprechend der Ansatz mit Schwefelsäure durchgeführt. Dieser besteht aus 650 Teilen Äthylalkohol, 50 Teilen Schwefelsäure konz. und 50 Teilen Acrylsäureäthylester. Der Ansatz wird auf 60-70° erwärmt und 85 Teile Nickelcarbonyl langsam in 6 Stunden zuge-  
tropft. Nachdem die Acetylenaufnahme zum Stillstand gekommen ist, wird vom ausgefallenen Nickelsulfat abfiltriert. Das Filtrat enthält 202 Teile Acrylsäureäthylester, was einer Ausbeute von 81,5% berechnet auf das angewandte Nickelcarbonyl entspricht.

5.) In der beschriebenen Apparatur wird ein Gemisch von 650 Teilen Alkohol, 50 Teilen Acrylsäureäthylester, 75 Teilen Phosphorsäure 89%ig und 75 Teilen Wasser auf 60-70° erwärmt, und unter den bekannten Bedingungen Nickelcarbonyl langsam zuge-  
tropft. Es wird langsam Acetylen aufgenommen. Nachdem 52 Teile Nickelcarbonyl zuge-  
tropft sind und kein Acetylen mehr aufgenommen wird, wird der Austrag filtriert. Das Filtrat enthält 142 Teile Acrylsäureäthylester, was einer Ausbeute von 82% entspricht berechnet auf das Nickelcarbonyl.

6.) 75 g Chlornätrichlorid gelöst in 427 g Äthylalkohol werden in der in Beispiel 3) beschriebenen Apparatur auf 40° erwärmt und langsam 170 g Nickelcarbonyl zuge-  
tropft. Das Acetylen wird sehr schnell aufgenommen. Nach Beendigung der Reaktion wird vom ausgefallenen Nickelchlorid abgesaugt. Das Filtrat enthält 390 Teile Acrylsäureäthylester, was einer Ausbeute von 97,5% entspricht, berechnet auf das angewandte Nickelcarbonyl. Der Acrylsäureäthylester wird nach der bekannten Weise gereinigt.

Durchschlag

*Prof. Keller  
H. G. Farben  
Rhein*

*schliffen*

4743

Patent-Abteilung.

2. März 1940  
ing. Dr. H. Schmitt

Dr.-Ht./S. 31. Juli 1940

J. 66 282 IVc/12 o - O.Z. 11 958 - Deutschland.  
Antsbescheid des Reichspatentamts vom 31. Mai 1940.

Zu dem Antsbescheid des Reichspatentamts vom 31. Mai 1940 haben wir folgendes zu bemerken:

Die von Prüfer entgegengehaltene Literatur ist genau die gleiche wie sie uns bereits in Sachen der Hauptanmeldung J 65 361 sowie in Sachen der Anmeldung J 65 757 und schliesslich J 65 758 entgegengehalten wurde. Wir verweisen insbesondere auf unsere ausführlichen Darlegungen vom 7. 3. 1940 in Sachen unserer Anmeldung J 65 361. Die von Prüfer noch gewünschten Beispiele, werden bei denen Arsensäure und Phosphorsäure zur Anwendung gelangen, werden Ihnen fristgemäss überreicht. Von der Umsetzung mit Salpetersäure und Überchlorsäure sehen wir aus erklärlchen Gründen ab. Wir wollen stattdessen noch je ein Beispiel mit Bromwasserstoff und Jodwasserstoff bringen.

Die Behauptung des Prüfers, dass das Verfahren der vorliegenden Anmeldung von der eigenen älteren Anmeldung mitumfasst wird, ist nicht stichhaltig, denn dort ist ausdrücklich nicht von der Verwendung anorganischer Säuren die Rede, sondern es ist in den ursprünglichen Unterlagen lediglich angegeben, dass durch Zusatz organischer Säuren die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich gesteigert wird. Weiter heisst es dort: "auch können neben organischen Säuren noch Mineralsäuren, z.B. Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure zugesetzt werden". Es ist also ausdrücklich gesagt, dass Mineralsäuren nicht allein benutzt werden, sondern dieselben höchstens gemeinsam mit organischen Säuren zur Anwendung gelangen sollen.

Sir bitten um entsprechende Klarstellung.

Durchschlag

108. 2. 1940  
Rappin

4744

# Reichspatentamt

Berlin ~~27061~~, den 31. Mai 1940.  
 Akten-Nr.: 97-103  
 Eingetragen: 17.48.71

Antrag-Nr.: J 66 282 IVa/ 12 o

Erfinder:

Herrn Dr. Hecht

Wohnort: Berlin  
 Beruf: Chemiker  
 Geburtsort: Berlin  
 Geburtsdatum: 20.7.1871 bei der Waisenhauskinderkammer  
 und Städtische, Berlin.

In

I. G. Farbenindustrie

Aktiengesellschaft

in Ludwigshafen a/Rh.

Der Zeichen: o.2. 11 958

Referat  
 des Dr. Hecht  
 Chemiker u. Prüfung  
 des Reichspatentamts

In Sachen der Patentanmeldung, betreffend "Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure und ihren Substitutionsprodukten oder deren Estern", eingegangen am 12. Januar 1940.

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

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Es ist die Lehre bekannt, daß man aus Alkoholen, Zetern, Aldehyden und Olefinen durch Kondensation mit Kohlenmonoxyd mit oder ohne Zusatz von Wasser in Gegenwart der verschiedenen Katalysatoren sauerstoffreichere Verbindungen, insbesondere aber Carbonsäuren erhalten kann, vgl. die britische Patentschrift 323 475, insbesondere Seite 1, Zeile 11/36, Seite 2, Zeile 1/13 und Beispiel in Verbindung mit Journal of the chemical society, London 1936, I, Seite 358/365, insbesondere Beispiele und Formelgleichungen und amerikanische Patentschriften 1 924 762 bis 1 924 769. Daß man durch Zusatz von Alkoholen die entsprechenden Carbonsäureester erhalten kann, ergibt sich auf Grund fachkundiger Überlegungen.

Die Anmelderin wird daher aufgefordert, das vorliegende Verfahren gegenüber diesem bekannten Verfahren in der Beschreibung als Erfindung klar herauszustellen.

Das Verfahren ist noch durch je ein Beispiel zu erläutern, in welchen Arsensäure, Phosphorsäure, Salpetersäure und Perchlorsäure zur Umsetzung verwendet werden.

Es wird darauf hingewiesen, daß das Verfahren der vorliegenden Anmeldung von der eigenen älteren Anmeldung J 65 361 IVa/ 12 o mitteilt wird. Die Anmelderin wird aufgefordert, eine einwandfreie Abgrenzung vorzunehmen. Im übrigen

Der Herr Dr. Hecht ist als sachverständiger Fachmann zu bezeichnen, der die Verantwortung für die Richtigkeit und Gültigkeit der Angaben übernimmt.

Unterschriften

Dr. Hecht  
 1940. 5. 30

14. 11. 1940

dürfte es zweckmäßig sein, die vorliegende Anmeldung mit den eigenen Anmeldungen J 65 364, J 65 751, J 65 758, J 66 167 und J 66 373 sämtlich IVc/ 12 o in einer mündlichen Verhandlung durchzusprechen. Es wird der Anmelderin anheimgestellt, einen entsprechenden Termin zur Anhörung vorzuschlagen.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o.

*H. Kraus*  
Dr. Kraus

20

4713

Patent-Abteilung.

Darenschlag an:  
Herrn Dir. Dr. H. B. 1938

Fr/R.

1.6.40

Dr. Fr/R.

24. Juni 1940

Neue Acrylsäuresynthese v. H. Dir. Dr. H. B. 1938

Sie nehmen Bezug auf Ihr Schreiben vom 18.6.1940 Fr/R. an Herrn Dir. Dr. H. B. und teilen Ihnen mit, dass wir der Ansicht sind, dass während der Dauer des Krieges Auslandsmeldungen bei diesem so wichtigen neuen Arbeitsgebiet nicht eingereicht werden sollten, da es sich hier um ein Monopolverfahren handelt, das auf keinen Fall während der Kriegsdauer zur Kenntnis des feindlichen Auslandes gelangen darf.

Die Überlegung gilt für alle zur Zeit von uns auf dem Acrylsäuregebiet eingereichten Anmeldungen:

- J. 65 581 IVc/12 o (O.Z. 11 693) Herstellung von Acrylsäuren aus Acetylen, Metallkarbonylen und Wasser.
- J. 65 757 IVc/12 o (O.Z. 11 813) Herstellung von Acrylethern aus Acetylen, Alkoholen und Metallkarbonylen.
- J. 65 758 IVc/12 o (O.Z. 11 814) Herstellung von Acrylsäuren und/oder ihren Estern durch katalytische Umsetzung von Kohlenoxyd, Acetylen und Wasser bzw. Alkoholen.
- J. 65 157 IVd/12 o (O.Z. 11 916) Herstellung von Acrylsäureamiden aus Acetylen, Aminen und Metallkarbonylen.
- J. 66 282 IVc/12 o (O.Z. 11 958) Herstellung von Acrylsäureestern gemäß Anmeldung J. 65 757 unter Verwendung von Mineralsäuren.
- J. 66 373 IVc/12 o (O.Z. 11 976) Herstellung von Acrylsäuren und Acrylsäureestern aus doppelt substituierten Acetylenen, Metallkarbonylen und Wasser bzw. Alkoholen.

o/

4717

Patent-Abteilung

Neue Acrylsäuresynthese v. H. Dir. Dr. H. B. 1938

24.6.40  
Dr. Ht/B

II

4717

Patent-Abteilung

24.6.41

II

Voss Acrylsäuresynthese v.H. Dir. Dr. H. H. H. Dr. Ht/B

J. 66 487 IVa/12 o (O. Z. 11 992) Herstellung von Thioacrylester und Thioacrylsäure aus Acetylen, Metallkarben, len und Perkapten, bzw. Schwefelwasserstoff.

Wir bitten, nach Kriegsende sämtliche Anmeldungen in allen Ländern einreichen, in denen auch die Herstellung des Butindiole zum Patent angemeldet wurde.

*Änderungen in 4713  
mündliche Verhandlung*

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Änderungen in 4713  
mündliche Verhandlung

**I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESellschaft**

1941: George Stettin, Caroline,  
 Felix Guggen, Richard Shultz, August A. Schwartz, Carl Rosen, Polly for Mrs. Elizabeth Schindler, Harry A. Schindler  
 Otto Johnson, Ben Edgemoen, George Hough, George Shulz, Richard Wolf, Paul Baugher, Ben Agner, Elizabeth David, Josephine Allen, Ben Elton, Carl L. Lentschberger, William G. Mann, Gustave Hansen  
 Mrs. John, Mrs. Agnes, Herman, David, Ben Elton

am 18. 8. 44.

Teilung der  
Anmeldung  
in

Unser Zeichen: O.Z.11 958.

Ludwigshafen/Rhein, 11. Januar 1940.

Fr/Scht.

Beispiel für die Abgabe mit Mineralwasser  
zum Herstellen von Limonade und Mineralwasser

Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure und ihren Substitutionspro-  
dukten oder deren Estern.

Zusatz zum Patent ... (Anmeldung I. 65 361 IVc/12 o).

Gegenstand des Patents ... (Anmeldung I. 65 361 IVc/12 o) ist ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure und ihren Substitutionsprodukten, wobei man Acetylen oder einseitig substituierte Acetylene auf Metallcarbonyle bei Anwesenheit von Wasser einwirken lässt. Das Patent ... (Anmeldung I. 65 757 IVc/12 o) betrifft eine weitere Ausbildung dieser Erfindung, bei der man Acetylen oder einseitig substituierte Acetylene auf Metallcarbonyle bei Anwesenheit von Alkoholen oder Phenolen einwirken lässt. Hierbei entstehen Ester der Acrylsäure und ihrer Substitutionsprodukte.

Bei beiden Verfahren lässt sich die Umsetzungsgeschwindigkeit steigern, wenn man organische Säuren oder deren noch Mineral-säuren zusetzt. <sup>Die Säuren haben die Aufgabe</sup> ~~die die Aufgabe haben~~ <sup>über - Mischung mit</sup> ~~das die Aufgabe haben~~ <sup>das beim Zerfall des betreffenden</sup> Carbonyls in Freiheit gesetzte Metall schnell und quantitativ in das entsprechende Metallsalz überzuführen.

Es wurde nun gefunden, dass sich Acrylsäure und ihre Substitutionsprodukte oder deren Ester ebenfalls vorteilhaft gewinnen lassen, wenn man als Säuren nur Mineralsäuren verwendet, also auf den

9.3.11 1958.

Essenz von organischen Säuren und Säuren, bezogene Säuren sind ~~Salzsäure~~ Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Essigsäure oder Phosphorsäure. Die vorstehenden Ausdrucksbezeichnungen sind grundsätzlich die gleichen wie bei der Verfahren der erwähnten Patente. Das im angegebenen Verfahren enthaltene Metall fällt hierbei beispielsweise als Chlorid, Sulfid oder Phosphat an.

Die in den nachstehenden Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile.

#### Beispiel 1.

In ein mit Rückfluschkühler und Rührer versehenes Gefäß gibt man 92 Teile Nickelcarbonyl, 10 Teile Acrylsäureethylester und 200 Teile 36 fgrige Salzsäure. Nachdem man die Luft verdrängt hat, erhitzt man die Mischung unter Rühren langsam auf 40°, wobei man 170 Teile Nickelcarbonyl allmählich Zutropfen lässt. Nach kurzer Zeit beginnt unter Absorption des Acetylen eine sehr stürmische Reaktion, während der die Temperatur durch gute Kühlung auf 40° gehalten wird. Man leitet in das Gefäß das Acetylen entsprechend dem Verbrauch ein, so dass kein Unterdruck entsteht. Am Ende der Umsetzung enthält die Mischung 416 Teile Acrylsäureethylester, entsprechend einer Ausbeute von 92,3 %, berechnet auf den CO-Gehalt des Nickelcarbonyls. Der Acrylsäureethylester wird in üblicher Weise isoliert und gereinigt. Anstelle von Salzsäure kann auch die äquivalente Menge von verdünnter Schwefelsäure zugesetzt werden. Die Umsetzung verläuft dann etwas langsamer.

#### Beispiel 2.

In ein mit Rückfluschkühler und Rührer versehenes Gefäß gibt man 500 Teile n-Butylalkohol, 200 Teile 36 fgrige Salzsäure und 20 Teile Butylacrylat. Man verdrängt dann die Luft durch Stickstoff,

4750

O.2.11 95a

ersetzt den Stickstoff durch Acetylen und erwärmt auf 40°. Unter gutem Rühren lässt man nun langsam 170 Teile Nickelcarbonyl zutropfen. Nach kurzer Zeit setzt eine starke Acetylenaufnahme ein, während der man die Temperatur durch gute Kühlung auf 40° hält. Das Acetylen wird entsprechend dem Verbrauch eingeleitet. Nach Beendigung der Acetylenaufnahme saugt man von dem ausgefallenen Nickelchlorid ab. Das Filtrat enthält 435 Teile Acrylsäurebutylester, was einem Umsatz von 85 % bezogen auf den CO-Gehalt des Nickelcarbonyls entspricht.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure und ihren Substitutionsprodukten oder deren Estern in Weiterbildung des Verfahrens nach Patenten ... (Anmeldungen I 65 361 IVc/12 o und I 65 757 IVc/12 o), dadurch gekennzeichnet, dass man hier die Umsetzung in Gegenwart von Mineralsäure bewirkt.

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung.

4751

12.5.  
11.2.58

Patent-Abteilung.

Dr.Ht/E.

9. Januar 1940

Q.Z. 11 813 - J 65 757 IVa/12 o - Deutschland.

Wir übersenden Ihnen nachstehend die zur Abrundung der obigen Anmeldung noch erforderlichen Beispiele mit höheren einwertigen Alkoholen sowie mit mehrwertigen Alkoholen. Beispiel 3 betrifft die Umsetzung des n-Butylalkohols mit Nickelkarbonyl und Acetylen, Beispiel 4 die entsprechende Umsetzung mit Äthylenglykol, Beispiel 5 die Reaktion zwischen Nickelkarbonyl, Acetylen und Butandiol-1.4 sowie noch ein Beispiel 6 mit Glycerin als mehrwertiger Alkohol.

Beispiel 4.

372 g Äthylenglykol (6 Mol) werden mit 300 g Eisessig und 500 g Cyclohexan in ein vorher mit Stickstoff gespültes Druckgefäß aus Edelstahl eingefüllt. Nach Zugabe von 260 g Nickelkarbonyl werden dann nacheinander 4 Atm. Stickstoff und 4 Atm. Acetylen aufgebracht. Nach langsamer Temperaturerhöhung auf 70° bis 75° werden in Laufe von 2 Stunden 218 Gewichtsteile (8,4 Mol) Acetylen aufgenommen. Nach beendeter Acetylenaufnahme wird das Druckgefäß entleert und vom angefallenen Nickelsalz, das im wesentlichen aus Nickelacetat besteht, abgesaugt. Das Filtrat wird destilliert. Hierbei werden nach einem Vorlauf von 123 Teilen von  $K_p = 4 \text{ mm} = 40^\circ$  bis  $75^\circ$ , der im wesentlichen aus Eisessig und ein wenig Glycerinester besteht, 107 Teile eines bei  $4 \text{ mm}$  zwischen  $75$  und  $76^\circ$  übergehenden Produktes, noch 468 Teile eines bei  $4 \text{ mm}$  zwischen  $76$  und  $85^\circ$  siedenden Fraktion erhalten. Diese Fraktion wird nochmals destilliert und liefert eine Hauptfraktion von  $K_p = 1-2 \text{ mm} = 66^\circ$  bis  $68^\circ$ . Die Verseifungszahl beträgt 45, die Esterzahl 513 und somit die Verseifungszahl 558. Für reines Äthandiol-1.2-diäcrylat berechnet sich die Verseifungszahl zu 658, sodass das schließlich erhaltene konstant

-/-

**Durchschlag**

2077-3042108