

Reel No 277-J

Start of Item

No

9

HENKEL & CIE. G.m.b.H.Patent-Abteilung
Dr. Rae/Bo.

302

Verteilung

- | | |
|-----------------------|---|
| 1. Exemplar | Firma HENKEL |
| Kuratorium | Herren: Dr. Jost Henkel
Dir. Funck
Dir. Pfaff |
| 2. Exemplar | Firma HENKEL |
| Wissenschaftl. Beirat | Herren: Dr. Hugo Henkel <i>ges.</i>
Dr. Manchot <i>in</i>
Dir. Dr. Bertsch <i>on</i>
Dir. Dr. Riehl
Dr. Blaser
Dr. Raecke |
| 3. Exemplar | Firma BÖHME: |
| Kuratorium | Herr Dir. Feldrappe |
| Wissenschaftl. Beirat | Herren Dr. Kling
Dr. Burgdorf |
| 4. Exemplar | Firma DEHYDAG |
| | Herren Dir. Dr. Hentrich
Dir. Dr. Jung
Dr. Lütgert |

27. NOV. 42
Dr. Blaser

Dr. Blaser - 1. DEZ. 1942

Wissenschaftlicher Beirat:Bericht Nr. 11

Sitzung am 28. Juli 1942 in Düsseldorf.

Anwesende Herren:

v. BÜLOW-SCHWANTE	DIR. DR. JUNG
DR. RICHTER	DIR. FELDRAPPE
DR. PETERSEN	DR. BLASER
DR. HUGO HENKEL	DR. RAECKE
DR. JOST HENKEL	DR. MANNES
DIR. DR. BERTSCH	DR. KLING
DIR. FUNCK	DR. BURGDORF
DIR. DR. WEBER	DR. ENDES
DIR. DR. RIEHL	DR. GÜNDEL
DIR. DR. HENTRICH	DR. LÜTGERT

Tagesordnung

- 1.) Die Anwendung des Oxo-Reaktion in der hydroaromatischen Reihe zum Aufbau von Waschmitteln.

Referent Dr. Hentrich

- 2.) Bericht über Arbeiten auf dem Gebiet der Paraffin-Oxydation
1. Kühlerwasser
 2. Kühleröl
 3. Oxydatwaschwasser

Referent Dr. Hannes

- 3.) Anwendungsmöglichkeiten für Ätherkarbonsäuren vom Typ des K 295.

Referent: Dr. Götte

- 4.) Über die Verwendbarkeit der Nebenprodukte der Paraffinoxydation in der Lackrohstoff- und Kunststoffindustrie als Resultat der in Rodleben durchgeführten Arbeiten.

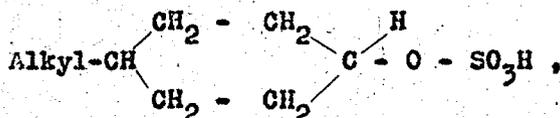
Referent Dr. Endres

- 5.) Abschließender Bericht über Lanedol

Referent Dr. Gündel

Die Anwendung der Oxo-Reaktion in der hydroaromatischen
Reihe zum Aufbau von Waschmitteln
Referent Dr. Hentrich - Eigenreferat

Vor längerer Zeit haben wir uns sehr eingehend mit der Schaffung von Waschmitteln aus kernalkylierten Cyclohexanolen durch Überführung in die sauren Schwefelsäureester beschäftigt. Es handelte sich bei diesen Arbeiten um die sogenannten Supta-Produkte von der allgemeinen Formel:



wobei der Alkylrest die durchschnittliche Molekulargröße von C_8 hatte.

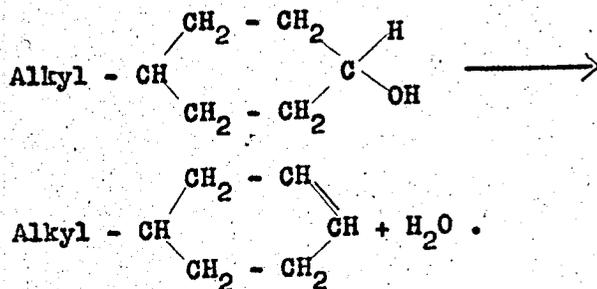
Die zugrundeliegenden alkylierten Cyclohexanole wurden seiner Zeit in Rodleben in einer Menge von etwa 100 to hergestellt.

Die praktische Erprobung der Supta-Produkte ergab, daß ihre Eigenschaften als Waschmittel, d.h. als synthetischer fettfreier Ersatz für Fettalkoholsulfonate nicht ausreichten. Zwar besaßen die Erzeugnisse ein ganz gutes Schaumvermögen, jedoch standen sie im Waschvermögen den Fettalkoholsulfonaten und Igeponen deutlich nach. Als besonders erschwerend kam hinzu, daß die Produkte nur schlecht in schüttige Pulver überführbar waren; sie neigten immer zum Kleben.

Da die alkoholische Hydroxylgruppe in den Saptaprodukten sekundär und noch dazu cyclisch gebunden ist, mußte für die Überführung in die Schwefelsäureester mit Chlorsulfonsäure in Gegenwart von Pyridin gearbeitet werden, was eine weitere Komplikation bedeutete, denn das Pyridin mußte ja zurückgewonnen werden und die so erhältlichen Sulfonate waren auch nach dem Zerstäuben nie ganz frei von Pyridingeruch. Alle diese Tatsachen veranlaßten uns damals, die Saptarbeitsrichtung zu verlassen. Das recht gute Netzvermögen der Produkte bot uns aber immerhin die Möglichkeit, sie im Arosin N über Böhme als Netzmittel zu verkaufen.

Mit Hilfe der Oxo-Reaktion ist es uns nun neuerdings gelungen, alle Mängel der Saptaprodukte mit einem Schlage zu beseitigen. Wir gingen dabei folgendermaßen vor:

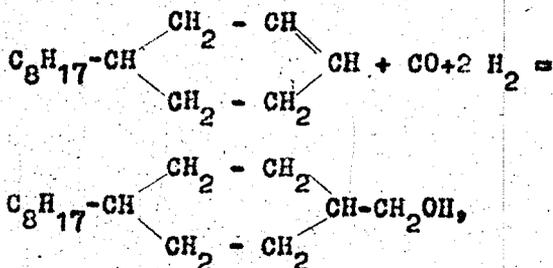
Aus den nach den früher geübten Verfahren erhältlichen Alkylcyclohexanolen spalteten wir Wasser ab. Dies gelingt mit sehr guter Ausbeute durch mehrstündiges Erhitzen mit Natrium oder Kaliumbisulfat. Die dabei sich vollziehende Reaktion ist die folgende:



Für die ersten Versuche wählten wir als Alkylrest den Octylrest C_8H_{17} und den Dodecylrest $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$. Zu erwähnen ist, daß bei den alkylierten Cyclohexenen bei der

Bestimmung der Jodzahl (nach Kauffmann) infolge von Substitutionsreaktionen immer Werte erhalten werden, die zum Teil sehr erheblich über dem für eine Doppelbindung berechneten Wert liegen.

Die Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff, also die Oxo-Reaktion geht bekanntlich bei Cyclohexen selbst besonders glatt und führt nahezu quantitativ zu dem Hexahydro-benzyl-alkohol. Es war also zu erwarten, daß sie auch bei kernalkylierten Cyclohexenen keine Schwierigkeiten machen würde. Dies hat sich bei unseren Versuchen vollauf bestätigt. Man gelangt z.B. beim Octyl-cyclohexen mühelos zu dem Octyl-hexa-hydro-benzylalkohol nach folgender Gleichung:



wobei die üblichen und allgemein bekannten Reaktionsbedingungen der Oxo-Synthese angewandt wurden.

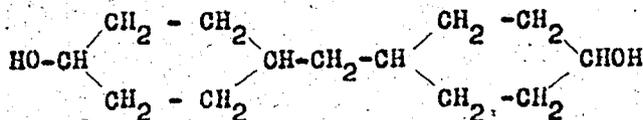
In der obigen Formel des Octyl-hexa-hydrobenzylalkohols ist die Stellung der primären Alkoholgruppe willkürlich angegeben; es ist wohl denkbar, daß bei der Oxo-Reaktion Isomere entstehen.

Während die Saptole, bzw. ihr typischer Vertreter, das Octylcyclohexanol,

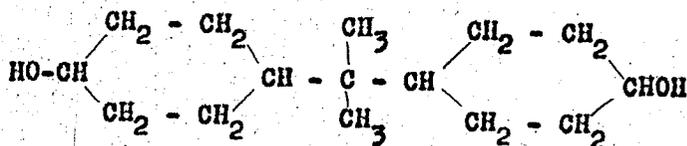
Ersetzt man in dem Sulfonat des Octyl-hexa-hydro-benzylalkohols den Octylrest durch den Dodecylrest, so erhält man ein Endprodukt, welches offenbar schon zu hochmolekular ist, denn es ist in bezug auf Wasch- und Schaumvermögen im Vergleich zu den Fettalkoholsulfonaten deutlich schlechter als das Fettalkoholsulfonat C₁₂. Die Alkalischmelze des Octyl-hexa-hydro-benzylalkohols, welche zur zugehörigen Carbonsäure führen sollte, ist in Arbeit. Das Na-salz der Säure sollte Seifencharakter besitzen.

Es müßte jetzt versucht werden, den Alkylrest in den Alkyl-hexa-hydrobenzyl-Alkoholsulfonaten weiter zu variieren und ihn, analog den früheren Sapta-Arbeiten aus technischen Olefingemischen der mittleren Molekulargröße C₈ aufzubauen. Solche Olefine fallen im Gemisch mit Paraffinen gleicher Molekülgröße bekanntlich bei der Fischer-Tropsch-Synthese direkt an. Sie sind ferner in Crackbenzinen enthalten.

Die leichte Durchführbarkeit der Oxo-Reaktion bei cyclischen Olefinen der hydroaromatischen Reihe hat uns veranlasst, sie noch etwas weiter zu studieren. Im Zusammenhang mit den Sapta-Arbeiten haben wir uns früher sehr eingehend mit hydroaromatischen zweiwertigen Alkoholen des Typs

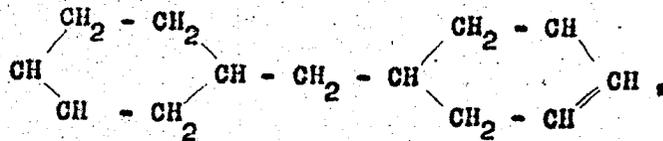


beschäftigt. Solche Stoffe sind leicht erhältlich, wenn man das aus Formaldehyd und Phenol herstellbare 4,4'-Dioxy-diphenylmethan hydriert. Anstelle von Formaldehyd kann man ebenso gut Acetaldehyd oder Aceton benutzen, wodurch im letzteren Falle nach der Hydrierung eine Verbindung der Formel

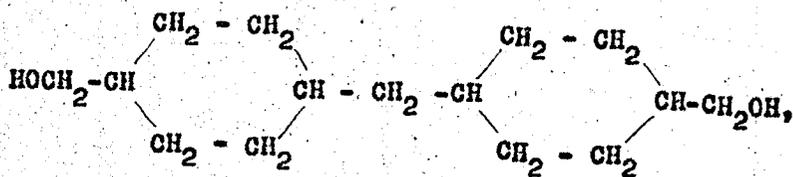


entsteht. Wie man sieht, handelt es sich um di-sekundäre, bicyclische 2-wertige Alkohole. Sie sollten durch Veresterung mit Dicarbonsäuren, wie Phthalsäure oder Adipinsäure interessante Lackharze nach Art der Glyptal-Harze ergeben. Bei unseren früheren Versuchen zeigte es sich, daß jedoch die Veresterung der Dicarbonsäuren mit diesen zweiwertigen Alkoholen außerordentlich schwer stattfindet und praktisch kaum durchführbar ist.

Wir haben daher jetzt aus diesen zweiwertigen Alkoholen Wasser abgespalten, was mit Hilfe von Natriumbisulfat hier ebenfalls glatt durchführbar ist. Man gelangt so zu bicyclischen Diolefinen etwa der Formel



die bei der Oxo-Synthese ohne Schwierigkeiten in neuartige diprimäre Alkohole der hydroaromatischen Reihe übergeführt werden konnten. Es handelt sich also bei den neuen Alkoholen um Stoffe etwa der Formel



wobei auch hier die Stellung der primären Alkohol-Gruppen willkürlich angegeben ist.

Diese Verbindungen stellen wasserklare, zähe Harze vor, die sich nun, entsprechend ihrem Charakter, als diprimäre Alkohole ohne Schwierigkeiten mit zweibasischen Säuren, wie Fthalsäure oder Adipinsäure verestern lassen. Dabei entstehen helle, harte Harze, die in trocknenden Ölen und aromatischen Kohlenwasserstoffen löslich sind. Wir sind dabei, diese Produkte bei einer Lackfabrik praktisch erproben zu lassen.

Diskussion

Auf eine Frage von Dir.Dr. Bertsch nach der Patentlage teilt Dir.Dr. Hentrich mit, daß das neue Verfahren wohl abhängig ist aber patentfähig erscheint. Dr. Burgdorf weist daraufhin, daß die Anwendung der Oxoreaktion auf hydroaromatische Körper zur Herstellung von Fineölersatz von Chemnitz vor langer Zeit angemeldet wurde. Dir.Dr. Bertsch gibt die Anregung, die vorliegenden Arbeiten bis zu einem gewissen Abschluß weiterzutreiben, damit gegebenenfalls bei einer späteren Diskussion auf genaue technische Unterlagen und Kalkulationen zurückgegriffen werden kann. Dir.Dr. Hentrich bittet Dr. Blaser, ihm geeignete Fischer-Tropsch-Kogasine mit reichem Olefingehalt zu besorgen. Dr. Blaser äußert hierzu, daß die Besorgung bei der Ruhrchemie als auch bei Rheinpreussen auf sehr große Schwierigkeiten stoßen wird.

Bericht über Arbeiten auf dem Gebiet der Paraffinoxy-
dation

Referent Dr. Mannes - Eigenreferat

Neben den laufenden Problemen des Betriebs, die in engster Verbindung mit den DFW dauernd zu bearbeiten sind, neben Versuchen zur Erhöhung der Ausbeuten, zur Verbesserung der Oxydationsprodukte bzw. Fettsäuren haben wir uns vor allem um die Gewinnung und Verwertung der Nebenprodukte der Paraffinoxydation bemüht.

Ich will Ihnen heute kurz über den Stand unserer Arbeiten zur Gewinnung und Verwertung

- 1.) der Säuren des Kühlerwassers
- 2.) des Kühleröls
- 3.) der Säuren des Oxydatwaschwassers

berichten.

1.) Kühlerwasser

Wenn in diesem Kreise bisher über Produkte der Paraffinoxydation gesprochen wurde, so waren dies vor allem wasserunlösliche Fettsäuren, insbesondere Fettsäuren mit Seifencharakter von der Kettenlänge C 10 - C 20, oder Nachlauf Fettsäuren oder aber es handelte sich um die sogenannten Vorlauf Fettsäuren, die den Kohlenstoffbereich von 4 - 10 umfassen. Die Paraffinoxydation schafft aber außer diesen wasserunlöslichen Fettsäuren auch in reichlichem Maße wasserlösliche Fettsäuren. Eine Fundgrube solcher wasserlöslicher Fettsäuren stellt neben anderen Abwässern des Betriebes das sogenannte Kühlerwasser dar.

Das Kühlerwasser wird, wie Sie wissen, neben dem Kühleröl aus der Abluft der Paraffinoxydation gewonnen und geht ebenso wie die weiteren Abwässer bis jetzt fast restlos verloren.

Tabelle I

Kühlerwasser-Anfall und Zusammensetzung

Einsatz: 40.000 Jatos Gatsch

Anfall: 10-12 000 Jatos Kühlerwasser.

Zusammensetzung

Wasser.....	ca. 72%
Ameisensäure.....	ca. 8%
Essigsäure.....	ca. 12%
Propionsäure	ca. 3,5%
Buttersäure.....	ca. 1,5%
Säuren über C ₄ und Neutralbestandteile.....	ca. 3%

Ich habe Ihnen in dieser Tabelle eine Aufstellung gemacht, über den Anfall und über die Zusammensetzung des Kühlerwassers. Die Werte liegen noch nicht absolut fest, sie stellen vielmehr Schätzwerte dar.

Wir haben uns zunächst damit beschäftigt, eine direkte Verwertung für das Kühlerwasser, so wie es anfällt, zu finden. Dieses ist uns leider nur in einem Falle gelungen und zwar kann die Lederabteilung der Fa. Böhme das Kühlerwasser zur Entkalkung von geäscherten Blößen einsetzen. Es hat sich gezeigt, daß das Kühlerwasser den besten auf dem Markt befindlichen Entkalkungsmitteln

-11-

gleichwertig, zum Teil sogar überlegen ist. Das Kühlerwasser erscheint auf dem Markt unter der Bezeichnung Cavit. Leider haben wir in den letzten Tagen auf diesem Gebiet eine Enttäuschung erlebt, als nämlich die Anmeldung der Firma Böhme bekanntgemacht war, erschien eine fast gleichlautende Anmeldung der Firma Stockhausen. Letztere Anmeldung ist leider etwa 1/2 Jahr früher als die Anmeldung der Fa. Böhme getätigt worden. Nach der Sachlage der Dinge wird es der Firma Böhme kaum gelingen, ihre Anmeldung in ihrem wichtigsten Patentanspruch zu retten. Es steht zu hoffen, daß es der Fa. Böhme gelingt, evtl. mit Hilfe der Reichsstellen sich mit der Fa. Stockhausen zu einigen, um das Cavitgeschäft, das die Anfangsschwierigkeiten überwunden hat, und z.Zt. in erfreulichem Umfang anläuft, für sich zu sichern.

Jede direkte Verwertungsmöglichkeit des Kühlerwassers, bei der ein Transport bei der ein Transport zum Verbraucher über eine größere Strecke in Frage kommt, erscheint es aber auch wegen des hohen Wassergehaltes nicht sehr verlockend und deshalb bemühten wir uns um die Verwertung des Kühlerwassers nach einer Entwässerung und nach einer Auftrennung der Säuren in die einzelnen Komponenten. Letzterer Weg erschien uns besonders leicht durchführbar, vor allem deshalb, weil technische Verfahren bekannt sind, um verdünnte Säurelösungen zu konzentrieren. Insbesondere wird bei der Degussa in größtem Ausmaße verdünnter, etwa 8%iger Rohholzsäure auf konzentrierte, bzw. wasserfreie Essigsäure verarbeitet. Wir sahen der Lösung des Kühlerwasserproblems sehr zuversichtlich entgegen und dachten, wir hätten es nur nötig, der Degussa unser Problem darzulegen und die Lösung wäre da. Es zeigte sich aber, daß das Kühlerwasserproblem wesentlich komplizierter ist als wir annahmen. Die im Kühlerwasser

vorhandene große Menge Ameisensäure bereitete uns bei der Aufkonzentrierung ganz erhebliche Schwierigkeiten.

Zusammensetzung der Rohholzeisigsäure und des Säuregemisches aus Kühlerwasser

	<u>Rohholzeisigsäure</u> (nach Ost-Rassow)	<u>Säuregemisch aus</u> <u>Kühlerwasser</u>
Ameisensäure	3%	ca. 35%
Essigsäure	93%	" 40%
Propionsäure, Buttersäure u. höhere Säuren etc.	4%	" 35%

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß der Anteil an Ameisensäure und an den über der Essigsäure liegenden höheren Säuren im Kühlerwasser bedeutend größer ist als in der Rohholzeisigsäure. Bevor ich nun auf die Aufkonzentrierungsversuche, die vor allem von der Degussa, aber auch in Abteilung 51 intensiv bearbeitet wurden, eingehen, möchte ich noch auf folgendes Problem hinweisen, das zum Verständnis der Schwierigkeiten, die beim Kühlerwasser im Gegensatz zum Rohholzeisig aufgetreten sind, dargelegt werden muß. Wenn man ein Konzentrat aus dem Rohholzeisig von etwa 85-90%, d.h. also mit 10-15% Wasser hergestellt hat, so kann dieses durch fraktionierte Destillation in einen wasserhaltigen Vorlauf und reinste Essigsäure aufgetrennt werden. Hat man dagegen aus dem Kühlerwasser ein solches Konzentrat hergestellt, so erreicht man, selbst wenn nur wenige Prozente Wasser vorhanden sind, durch eine noch so gut wirkende Kolonne keine befriedigende Auftrennung. Es bilden sich unter

dem Einfluß von Wasser Siedegemische aus, die eine ausreichende Zerlegung in die einzelnen Individuen nicht gestatten. Will man die Säuren des Kühlerwassers gewinnen, und in einzelne Säureindividuen auftrennen, so ist ein Verfahren erforderlich, das die Gewinnung eines wasserfreien Säurekonzentrates ermöglicht. Ich möchte nun ganz kurz von den verschiedenen Verfahren, die wir zur Lösung unseres Problems erprobt haben, nur auf zwei Verfahren eingehen, um zum Schluß auf das Verfahren zu sprechen zu kommen, das nach unserer heutigen Ansicht die technische Lösung des genannten Problems darstellt. Wir in Düsseldorf dachten zunächst an das Älteste und primitivste Verfahren, um niedere wasserlösliche Säuren aufzukonzentrieren, nämlich an das sogenannte Graukalverfahren, welches für die Gewinnung der Essigsäure aus dem Holzessig bis vor etwa einem Jahrzehnt das wichtigste Verfahren darstellte. Nach diesem Verfahren neutralisierten wir das Kühlerwasser mit Kalk, dampften das Wasser ab und erhielten einen trockenen Rückstand, der aus den Calciumsalzen der Säuren des Kühlerwassers bestand. Diese Kalksalze wurden mit konzentrierter Schwefelsäure zersetzt und die in Freiheit gesetzten Säuren im Vakuum abdestilliert. So einfach dieses Verfahren auch auf den ersten Blick aussieht, so bereitet es doch der technischen Durchführung so große Schwierigkeiten. Die Schwierigkeiten liegen einmal darin, daß man kein wasserfreies Säurekonzentrat, sondern ein etwa 70-80%iges Säuregemisch erhält. Wollte man das gewonnene Säuregemisch durch fraktionierte Destillation in die Komponenten zerlegen, so mußte man eine weitere Entwässerung, z.B. eine azeotrope Destillation, nachschalten. Ein weiteres Problem dieses Verfahrens ist, abgesehen

von der Beschaffung der erforderlichen Schwefelsäure, die Beseitigung der bei diesem Verfahren anfallenden großen Mengen Gips. Wir würden einen Anfall von jährlich 4-5000 t Gips haben, für den ein Absatz und Verwertung nur sehr schwer zu finden sein dürfte. Außerdem stellt sich dieses Verfahren auch kalkulatorisch viel ungünstiger als moderne Verfahren, die auf Extraktions- oder azeotrope Destillationsmethoden aufgebaut sind.

Die Degussa versuchte sofort, als wir ihr das Kühlerwasser-Problem darlegten, die Säuren nach dem heute in der Holzverkohlungsindustrie allgemein üblichen Extraktionsverfahren zu gewinnen. Das Verfahren beruht darauf, daß man die verdünnte Säurelösung mit Essigester extrahiert, den Extrakt vom Lösungsmittel durch Destillation befreit. Als Rückstand erhält man eine praktisch wasserfreie Säure. Dieses Verfahren, das bei der Holzessigsäure ausgezeichnet funktioniert, versagte bei der Aufbereitung der Kühlerwassersäuren. Der erste Versuch bei der Degussa klappte ausgezeichnet. Es wurde eine Unkostenberechnung gemacht, Erfahrungen und Zeichnungen für den Bau einer solchen Anlage lagen vor. Man brauchte sie nur auf unsere Größenverhältnisse zu übertragen und wir beantragten bei dem Reichsamt die Genehmigung für den Bau einer Extraktionsanlage. Die Genehmigung wurde auch erteilt. Inzwischen stellte sich heraus, daß während der Extraktion des Kühlerwassers mit Essigester eine Umesterung in Ameisensäure^{ester} eintritt. Die Umesterung geht verhältnismäßig langsam vonstatten und wurde erst im Laufe von Dauerversuchen beobachtet. Wie Modellversuche zeigten, ist damit zu rechnen, daß das Gleichgewicht zwischen Essigester und Ameisenester bei etwa $\frac{2}{3}$ Ameisensäure- und $\frac{1}{3}$ Essigester liegt. Mit einem solchen Lö-

sungsmittelgemisch kann man wohl noch gut extrahieren, da auch das Lösevermögen des Ameisensäureesters für die niederen Säuren günstig ist, aber kein wasserfreies Säurekonzentrat mehr herstellen. Um Ihnen die hier vorliegenden Verhältnisse klarzulegen, muß ich noch einmal auf die Essigesterextraktion des Holzessigs zurückgreifen. Bei der Extraktion der verdünnten Essigsäurelösung fällt ein Extrakt an, der aus dem Lösungsmittel Essigsäure und Wasser besteht, d.h. es wird also aus der verdünnten Essigsäurelösung nicht eine wasserfreie Essigsäure extrahiert, sondern ein Gemisch von Wasser und Essigsäure. Bei der Abdestillation des Essigesters aus dem Extrakt bildet sich ein azeotropes Siedegemisch zwischen Essigester und Wasser, sodaß nach der Abdestillation des Essigesters das gesamte Wasser des Extraktes entfernt ist. Zurück bleibt eine praktisch wasserfreie Essigsäure. Bei der Kühlerwasserextraktion liegen zunächst die Verhältnisse ganz ähnlich. Auch hier enthält der Extrakt neben den Säuren Wasser. Beim Abdestillieren des Essigesters wird dieses Wasser entfernt. Tritt nun im Laufe des fortlaufenden Extraktions- und Destillationsprozesses eine Umesterung in Ameisensäure^{ester} ein, so geht gleichlaufend mit der Umesterung das Schlepptvermögen des Lösungsmittels für Wasser zurück, sodaß bei Vorliegen des stabilen Gleichgewichtes zwischen Essigester und Ameisenester ein Säureextrakt von nur etwa 70-75%, d.h. ein Säuregemisch mit einem Wassergehalt von 25-30% zurückbleibt. Diese Erscheinung findet ihre Ursache darin, daß der Ameisensäureester im Gegensatz zum Essigester nicht in der Lage ist, mit Wasser Siedegemische zu bilden und daher praktisch keinerlei Schlepptwirkung für Wasser besitzt.

Die Degussa hat sich sehr darum bemüht, die Essigextraktion als Verfahren zur Gewinnung der Kühlerwassersäuren unter allen Umständen zu halten. Die Schwierigkeiten waren jedoch zu groß. Man versuchte dann Essigester durch ein anderes stabileres Lösungsmittel mit einem Siedepunkt, der unter dem der Säuren des Kühlerwassers liegt, zu finden. Zu einem befriedigenden Ergebnis führten jedoch alle diese Versuche und Anstrengungen nicht.

Wir wissen nun aus Verhandlungen mit der I.G., daß die I.G. sich z.Zt. noch darum bemüht, ein technisch brauchbares Extraktionsverfahren zu finden. Sie versucht einmal, das Essigesterverfahren zu retten, obwohl sie früher ebenso wie wir von diesem Verfahren bereits abgekommen war. Als weiteres Lösungsmittel zieht sie Isopropylformiat in den Kreis ihrer Betrachtung. Sie hat allerdings Bedenken wegen der leichten Verseifbarkeit dieses Esters. Wir sind z.Zt. von der Anwendung dieses Esters zur Extraktion des Kühlerwassers in Fitten abgekommen, weil nach der Darstellung der Degussa die Beschaffung dieses Esters beziehungsweise des Isopropylalkohols sehr schwer und ungeklärt ist. Für die Gewinnung der Säuren aus der Paraffinoxydationsanlage in Heidebreck hat die I.G. ein Extraktionsverfahren in zwei Stufen vorgesehen und zwar

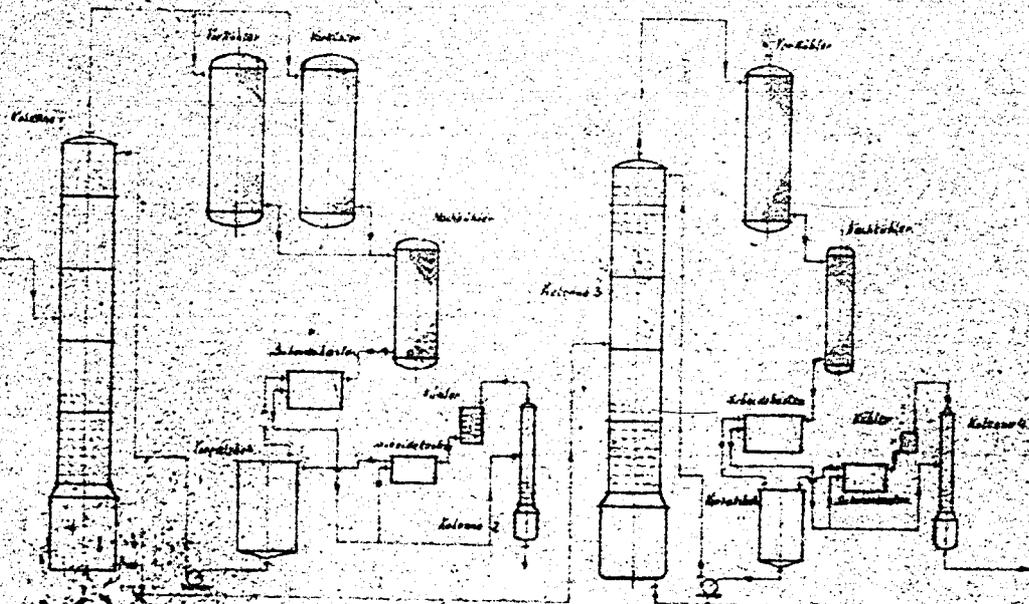
erste Stufe: Extraktion mit Benzol zur Gewinnung der Fettsäuren über C 4 sowie der Neutralbestandteile.

Zweite Stufe: Benzol-Butanongemisch unter Gewinnung eines etwa 95%igen Säurekonzentrates.

Da die Auftrennung dieses wasserhaltigen Säuregemisches durch einfache Destillation nicht möglich ist, ist beabsichtigt, eine azeotrope Destillation mit Tri nachzuschalten. Dieses Verfahren ist technisch nicht leicht durchzuführen, vor allem da die Abdestillation des Lösungsmittels aus dem Extrakt der zweiten Extraktionsstufe so erfolgen muß, daß im Sumpf immer Wasser vorhanden bleibt, damit sich keine Siedegemische zwischen Lösungsmittel und Säuren bilden können, die größere Säureverluste verursachen würden. Ein befriedigendes Verfahren besitzt aber die I.G. noch nicht.

Auf Grund einer Beobachtung der Degussa, daß niedrig siedende Fraktionen des Kühleröls ausgezeichnete Schleppeffekte für Wasser besitzen, haben wir nun ein Verfahren entwickelt, von dem wir glauben, daß es die technische Lösung des Kühlerwasserproblems darstellt. Wir haben dieses Verfahren vor einiger Zeit dem Reichsamt, zusammen mit einem anderen Vorschlag, nämlich dem der Ketonisierung des Kühlerwassers zur Diskussion gestellt, und sind bereit, nach diesem Verfahren eine technische Konzentrationsanlage in Witten zu erstellen. Das Verfahren besteht aus einer azeotropen Destillation in zwei Stufen und arbeitet etwa folgendermaßen:

(siehe umseitige Fotokopie)



Herstellung von Essigsäure etc. aus
 Formiansäure aus Kohlenwasserstoff

In einer Destillationskolonne wird das Wasser des Kühlerwassers durch die Schleppwirkung einer in dem Kühlerwasser gelösten Kühlerölfraction weitgehend azeotrop abdestilliert. Die Kühlerölfraction wird aus dem Destillat mechanisch und durch Entgeisten abgetrennt und immer wieder in die Kolonne zurückgeführt. Auf diese Weise sind etwa 90% des Wassers aus dem Kühlerwasser ohne einen größeren Säureverlust, der nach den Ergebnissen der Laboratoriumsuntersuchungen bei ca. 5% liegt, abzudestillieren. Im Sumpf bleibt ein Säurekonzentrat zurück, das aus Ameisensäure, Essigsäure und höheren Säuren, mit etwa 20% Wasser besteht. Dieses Säuregemisch wird einer zweiten azeotropen Destillation unterworfen, wobei Trichloräthylen als Schleppmittel Verwendung findet. Bei dieser zweiten azeotropen Destillation fällt als Destillat das gesamte Wasser und die gesamte Ameisensäure des zur Destillation eingesetzten Säuregemisches an. Die Konzentration der Ameisensäure liegt bei etwa 40-50%. Als Rückstand verbleibt ein wasserfreies Säuregemisch, bestehend aus Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure etc., das nun in einer gut wirksamen Kolonne in die einzelnen Komponenten auffraktioniert werden kann.

Wir erwarten aus der Wittener Kühlerwassermenge pro Jahr die folgenden aus der Tabelle zu entnehmenden Mengen an Säuren:

Tabelle 4Die Erzeugnisse der technischen Verarbeitung des
Kühlerwassers

Einsatz: 10-12 000 Jatos Kühlerwasser.

Anfall:	nach azeotr. Dest.-Verf.	nach Keto- nisierungs- Verfahr.	Kombination beider Verf.
	Jatos	Jatos	Jatos
Ameisensäure 40-50%	ca. 1 500		1 500
Säurekonzentrat (wasserfrei)	" 2 200		
daraus: Essigsäure	" 1 100		
Propionsäure	" 350		
Buttersäure	" 180		
Säuren C ₄ + Neutral-Oel)	" 570		
Roh Keton-Gemisch	"	1 000	1 000
daraus: Aceton	"	500	500
Methyläthyl- keton	"	220	220
Höhere Ketone	"	280	280

Ein weiteres Verfahren, das diesem Säuregewinnungsverfahren in Konkurrenz gegenübersteht, ist die Ketonisierung der Kühlerwassersäuren. Die Ketonisierung der Kühlerwassersäuren kann direkt ohne vorhergehende Aufkonzentrierung des Kühlerwassers durchgeführt werden. Das

Kühlerwasser wird zu diesem Zweck verdampft und bei Temperaturen von etwa 400° über Eisenkontakte geleitet. Es würden bei diesem Verfahren Aceton, Methylketon und höhere Ketone von dem Siedeverhalten, wie sie in etwa im Acetonöl vorliegen, anfallen. Die Mengen sind ebenfalls der Tabelle 4 zu entnehmen. Apparativ ist die Ketonisierung bedeutend einfacher durchzuführen als die Säuregewinnung nach dem vorgenannten azeotropen Verfahren. Kalkulatorisch liegt jedoch die Ketonisierung bedeutend ungünstiger als das Säureverfahren. Das ist vor allem darin begründet, daß einmal bei der Ketonisierung des Kühlerwassers die gesamte Ameisensäure zerstört wird, und zweitens, daß aus Essigsäure beispielsweise nur etwa 50 Gew.-% an Aceton zu gewinnen sind. Die Degussa und das Reichsamt neigen wohl mehr zur Ketonisierung. Die Degussa einmal, weil sie in dem Anfall an Ameisensäure und Essigsäure in Witten eine Konkurrenz für ihre aus der Holzverkohlungs stammende technische Essigsäure erblickt. Das Reichsamt würde gerne wegen der z.Zt. bestehenden großen Mangellage einen Acetonanfall haben. Wie wir hörten, wird z.Zt. Aceton aus Italien zu Phantasiepreisen, z.B. zu RM 2.50/kg eingeführt.

Wir haben uns aber zum Bau einer Säureanlage entschlossen, weil diese uns für wirtschaftlicher und vom Rohstoffstandpunkt aus für zweckmäßiger erscheint. Die Anlage würde universeller sein, da man sowohl das bei der azeotropen Destillation anfallende Rohsäuregemisch auf Aceton und höhere Ketone als auch durch Verestern auf gut brauchbare Lösungsmittel verarbeiten kann.

Es bleibt noch zu klären, ob man die 40%ige Ameisensäure absetzen können, und ob man für das wasserfreie Säurekonzentrat, bestehend aus Essigsäure, Propionsäure

etc, eine direkte Verwertung findet oder ob man in Witten eine Fraktionieranlage zur Auftrennung der Säuren wird erstellen müssen.

2.) Kühleröl

Bezüglich des Kühleröls kann ich mich kurz fassen, da ich im Anschluß an die letzte Sitzung des Wissenschaftlichen Beirates in interessiertem Kreise ausführlich über den Anfall und die Zusammensetzung dieses Nebenproduktes der Paraffinoxydation gesprochen habe.

Das Kühleröl wird bekanntlich zusammen mit dem Kühlerwasser aus der Abluft gewonnen. Der Anfall beträgt fast 300 t/Monat. Es wurde früher, zum großen Teil auch im Moment noch, mit dem Hauptoxydationsprodukt auf Fettsäuren verarbeitet. Die Rif hat uns und der M.S.I. im Jahre 1940 die Genehmigung erteilt, je die Hälfte des Anfalls zu verarbeiten. Inzwischen ist an diese Genehmigung die Bedingung geknüpft worden, daß das Kühleröl nur auf kriegswichtige Produkte verarbeitet wird.

Henkel kann also theoretisch im Monat etwa 150 t Kühleröl verarbeiten. Wir nehmen an, daß, sobald das gesamte Kühleröl dem Betrieb der Deutschen Fettsäure-Werke entzogen wird, der Anfall zurückgehen wird, und rechnen daher vorsichtshalber nur mit ca. 100 t/Monat, die uns zur Verfügung stehen werden. Da die M.S.I. den ihr zur Verarbeitung zustehenden Anteil bisher nur zu einem Teil abgenommen hat, können wir augenblicklich bedeutend mehr als 100 motos verarbeiten.

Das Kühleröl ist ähnlich dem Hauptoxydationsprodukt zusammengesetzt, es enthält allerdings die flüchtigsten Reaktionsprodukte. Auf Grund der Zusammensetzung des Kühleröls haben wir folgende Auftrennung vorgeschlagen und im Betrieb mit ca. 300 t durchgeführt.

Vergleiche hierzu die Tabelle

Bei uns in Düsseldorf und bei der Firma Thompson waren für einige dieser Produkte Verwertungsmöglichkeiten vorhanden, dieselben sind aber z.Zt. nicht durchführbar, da, wie schon betont, im Augenblick nur ein kriegswichtiger Einsatz in Frage kommt.

Ich möchte auf die verschiedenen, von uns gemachten Vorschläge zur Verwertung der einzelnen Produkte nicht näher eingehen, sondern nur betonen, daß unter den heutigen Umständen die Verwertung dieser Produkte ausschließlich im Bereich der Dehydag und Böhme liegt. Die Dehydag hat sich seit Anfang dieses Jahres entschlossen, gemäß unserem Vorschlag den Kühlerölvorlauf in der Hochdruckhydrierung einzusetzen und auf Alkohole zu verarbeiten.

Die Kühlerölfettsäuren finden in Richtung der Vorlauf-fettsäuren ebenfalls bei der Dehydag Verwendung.

Das UK-Neutral beabsichtigte die Dehydag auf Weichmacher zu verarbeiten. Sie hat auch seit Anfang 1941 mehrere Kesselwagen mit diesem Material und zu genanntem Zweck bezogen. Leider teilte uns die Dehydag vor etwa 14 Tagen mit, daß die vorgesehene Verwertung in Richtung auf Weichmacher wegen des Gehaltes an Kohlenwasserstoffen

nicht

Auftrennung des Kühleröls

100 ts. Kühleröl



I. ca. 20 ts. W.K. Vorlauf · II. ca. 76 ts. W.K. 170

II a W.K.S.



II b UV

- | | |
|--|---------------------------|
| 1) ca. 13 ts. C ₄₆ Säuren | 1) ca. 30 ts. UK. Neutral |
| 2) " 8 ts. C ₆₉ - " | (170-300°) |
| 3) " 4-5 ts. C ₉ -C ₁₂ - " | 2) ca. 12 ts. UK. Rück- |
| 4) " 2-3 ts. Pech. | stand. |

erfolgen kann.

Wie uns Dr. Schmitt von Böhme vor einigen Tagen mitteilte, besteht bei Böhme die Möglichkeit, ca. 10-15 t pro Monat UK-Neutral direkt und zwar in ihrem Handelsprodukt "Smenol V", das in der Lederindustrie Verwendung findet, zu verwerten. Ein weiterer Anteil von ca. 5 t UK-Neutral und der gesamte UK-Rückstand soll mit Kühleröl verestert werden zur Herstellung eines Lederfettes, das die Fa. Böhme bei der Leder erzeugenden Industrie einsetzen kann.

Verestert man nämlich den UK-Rückstand mit Kühleröl bzw. mit WK 170 und evtl. kleineren Anteilen UK-Neutral, so erhält man neben einem Lösungsmittelartigen Vorlauf ein ausgezeichnet wirkendes Lederfettungsmittel das z.B. dem Derminol der I.G. überlegen ist.

Die Auftrennungsprodukte des Kühleröls können also kriegswichtig eingesetzt werden. Da im Bereich der Fa. Böhme nur etwa 15-20 Motos UK-Neutral Verwertung finden können, bleibt allerdings noch ungeklärt, wo der Rest von etwa 10-15 Motos eingesetzt werden kann. Es ist zu überlegen, ob wir diesen Restanteil anderen Firmen, z.B. der Degussa, anbieten wollen.

Zur Verarbeitung des Kühleröls haben wir in Düsseldorf infolge des niedrigen Flammpunktes erhebliche betriebliche Umänderungen durchführen müssen. Wir waren gezwungen, der Forderung der Gewerbepolizei nach Durchführung entsprechender Sicherheitsmaßnahmen für die Verarbeitung von Stoffen der Gefahrendklasse II und III nachzukommen. Wir haben außerdem in Düsseldorf eine Anlage zur Veresterung des Kühleröls eingerichtet, mit

dem Zweck, für die Fa. Böhme oben genanntes Lederfett herzustellen. Wir wollen dieses kleine Produktionsprogramm in Düsseldorf mitübernehmen, da die Dehydag hierzu durch Überlastung Ihres Betriebes nicht in der Lage ist.

Wir haben uns um die Verwertung dieses Nebenproduktes der Paraffinoxydation sehr bemüht, doch können wir von Düsseldorf aus im wesentlichen nur Vorschläge machen und Zwischenprodukte herstellen. Wir bedauern dies sehr, glauben aber, daß das Kühleröl nach einer gewissen Zeit einen genau so begehrten Rohstoff darstellen wird, wie es heute die Vorlauffettsäure ist.

3.) Oxydatwaschwasser

Über die Zusammensetzung des Oxydatwaschwassers und der darin enthaltenen Säuren ist ebenfalls in diesem Kreise verschiedentlich gesprochen worden. Es wurde vor allem darauf hingewiesen, daß hier eine Quelle für Dicarbonsäuren vorliegt. Wir haben uns lange bemüht, die Dicarbonsäuren getrennt von den Oxysäuren und Monocarbonsäuren rein zu gewinnen und glaubten, durch Extraktion mit selektiven Lösungsmitteln zu diesem Ziele zu gelangen. Eine befriedigende Lösung wurde aber leider bisher nicht gefunden.

Wir möchten nun folgendes Verfahren zur technischen Durchführung vorschlagen. Das Oxydatwaschwasser wird mit soviel Schwefelsäure versetzt, daß die in ihm gelösten Seifen in Sulfate übergeführt werden und dann eingedampft werden. Dabei verbleibt ein Säurerückstand, aus dem Mangan- und Kaliumsulfat auskristallisieren und durch Zentrifugieren oder Filtrieren abgetrennt werden können.

Der Säurerückstand kann mit Alkoholen, wie Butanol, Cyclohexanol etc. verestert werden und hat in dieser Form weichmachende Eigenschaften.

Wenn man die Eindampfung in 2 Stufen vornehmen würde, so könnte man etwa 10% als Destillat gesondert gewinnen, und dieses infolge seines beträchtlichen Säuregehaltes auch einer Verwertung, evtl. zusammen mit Kühlwasser, zuführen. Die Hauptmenge des Oxydats enthält allerdings so wenig Säuren, daß an eine gesonderte Verwendung nicht zu denken ist. Bei einer Eindampfung sind zu gewinnen:

Oxydat waschwasser

Anfall: ca. 8000 Tons Oxydat waschwasser
 Durch Eindampfen werden daraus gewonnen:

Destillat: a) ca. 6000 ts. Wasser m. ca. 5% Säuren
 b) ca. 650 ts. Wasser m. ca. 17% Säuren

Rückstand: a) ca. 1000 ts. Säuregemisch
 (Dicarbonsäuren + Oxysäuren)
 b) ca. 300-350 ts. Mangan- + Kaliumsulfat

Mn: ca. 23%
 K: ca. 15%
 SO₄: ca. 56%

Das Säuregemisch ist ein dunkelrotes zähflüssiges Produkt, das durch Behandeln mit gleichen Teilen konz. HNO_3 aufgehellt werden kann.

Die Verwertung dieses Produktes liegt in der schon angedeuteten Richtung: Weichmacher oder Kondensationsprodukte. Wie schnell dieses Produkt einer Verwertung zugeführt werden wird und wann wir zum Bau einer Konzentrationsanlage werden schreiten können, wird von dem Ergebnis der Prüfung bei der Dehydtag abhängen, bei der die Voraussetzung für die Verwertung eines solchen Produktes liegt.

Diskussion1.) Kühlerwasser

Dir. Dr. Bertsch fragt, ob durch Zusatz von Essigsäure das Estergleichgewicht so zu verschieben ist, daß die unerwünschte Ameisensäureesterbildung hintangehalten wird. Dr. Mannes sagte, daß solche Versuche noch nicht durchgeführt wurden und macht darauf aufmerksam, daß sehr viel Ameisensäure notwendig sein würde. Dr. Blaser schlägt vor, diesen Gedanken mit der Degussa zu besprechen. Dr. Blaser weist daraufhin, daß die Nebenprodukte aus der Wittener Fabrikation der mit der I.G. Farbenindustrie geschlossenen Fettsäure-Vereinbarung unterliegen und daß dadurch nicht nur die technische sondern auch die kaufmännische und vertragliche Seite des Kühlerwassergebietes sehr kompliziert ist. Es wäre in jedem Falle anzustreben, daß die Henkel-Gruppe eigene Verwendungszwecke für die Kühlerwassersäuren ausarbeitet, wobei besonders an die Gebiete der Lösungsmittel, Weichmacher und Celluloseester zu denken ist.

2.) Kühleröl

Dir. Dr. Feldrappe teilt mit, daß er für das UK-Neutral aus Kühleröl keinerlei Absatzschwierigkeiten sieht, sondern daß bei Böhme kriegswichtige Verwendungszwecke vorliegen.

Anwendungsmöglichkeiten für Äthercarbonsäuren vom
Typ des K 295

Referent Dr. Gütte - Eigenreferat

Über Äthercarbonsäuren ist vor dem Wissenschaftlichen Beirat schon öfters berichtet worden. Die leichte Zugänglichkeit dieser Verbindungen und die Tatsache, daß die Kapazität von 10 motos für die Äthercarbonsäure K 295 aus Vorlaufalkohol und Chloressigsäure in Rodleben auch heute noch nicht voll ausgenutzt wird, hat uns immer wieder veranlaßt, nach neuen Anwendungsmöglichkeiten zu suchen. Das technische Herstellungsverfahren war bereits Ende 1939, kurz nach Kriegsbeginn, fabrikationsfertig ausgearbeitet.

Bei der Entwicklung des Verfahrens war der Gedanke maßgebend, für die damals in größter Menge verfügbare Vorlaufsäure eine Absatzmöglichkeit auf dem Waschmittelgebiet oder dem Textilsektor zu finden. Diese Hoffnung hat sich zwar nicht erfüllt, in letzter Zeit ergaben sich jedoch neue, kriegswichtige Verwendungsmöglichkeiten für einen vollwertigen Einsatz von K 295 auf anderen Gebieten, so daß es wohl gerechtfertigt ist, das Thema erneut und zusammenfassend zu behandeln.

Über die Herstellung der Äthercarbonsäuren im Betrieb ist kurz folgendes zu sagen: Das wichtigste Produkt K 295 wird aus Vorlaufalkoholen der Kettenlänge C_7 bis C_9 über das Alkoholat mit Monochloressigsäure hergestellt. Die Vorlaufalkohole werden in einem geeigneten organischen Lösungsmittel mit so viel Na-Metall versetzt, wie zur Alkoholatbildung und zur Neutralisation

und ohne Schwierigkeiten auch verzweigte Alkyloxyessigsäuren gewinnen. Außer auf diese Verbindungen dehnten sich die synthetischen Arbeiten auch insbesondere auf Naphthenoxyessigsäuren aus ¹⁾.

Es ist auch möglich, die Alkoholatbildung ohne Natriummetall, mit Atznatronpulver vorzunehmen. Für die Reaktion und die Entfernung des Reaktionswassers und des notwendigen Fettalkoholüberschusses muß jedoch sehr viel Zeit aufgewendet werden, wodurch die Vorteile wieder kompensiert werden, die durch die Eliminierung des Na-Metalls an sich gegeben sind ²⁾.

Von den normalen Seifen unterscheiden sich die Äthercarbonsäuren durch die Sauerstoffbrücke in der Fettkette. Wird zur Synthese Chloroessigsäure verwendet, so ist das Sauerstoffatom nur durch eine CH_2 -Gruppe vom Carboxylrest getrennt und bewirkt daher als negativierende Gruppe eine erheblich gesteigerte Azidität der Carbonsäure, so daß diese neutral reagierende Seifen bildet.

Um einen Überblick zu gewinnen, wurden die Alkyloxyessigsäuren mit insgesamt 6, 8, 10, 12 und 14 Atomen in reiner Form hergestellt und ihre Eigenschaften eingehend studiert.

Bild 2:

C-Anzahl insgesamt	Äthercarbonsäure vom Typ K 295	Normale Seife
6	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{COONa}$	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COONa}$
8	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OCH}_2\text{COONa}$	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa}$
10	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OCH}_2\text{COONa}$	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COONa}$
12	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OCH}_2\text{COONa}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COONa}$
14	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OCH}_2\text{COONa}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COONa}$

Es ergab sich, daß das Kristallisationsvermögen der Ätherseifen im Vergleich zu normalen Seifen mit derselben C-Anzahl deutlich erhöht ist. Während z.B. Natriumlaurat schwer zum Kristallisieren zu bringen ist, kristallisiert decyloxyessigsäures Na aus Wasser sehr leicht aus; die mit Sauerstoff unterbrochene C_{12} -Seife ist im Vergleich zur normalen C_{12} -Seife weniger kolloid, es überwiegt der rein elektrolyte Charakter. Durch den Einbau einer Sauerstoffbrücke wird daher eine geringe Löslichkeit nur vorgetäuscht, andere Beobachtungen weisen klar darauf hin, daß durch die Ätherbrücke die Löslichkeit von Fettderivaten steigt.

Bis zu 8 C-Atomen erwiesen sich die Ätherseifen als praktisch härtebeständig. Octyloxyessigsäures Calcium mit 10-C-Atomen ist in heißem Wasser klar löslich. Bei 12 und mehr Kohlenstoffatomen sind die Äthercarbonsäuren ebenso härteunbeständig wie die normalen Seifen derselben C-Anzahl, dagegen ist ihre Säurebeständigkeit bei 6-14 Gesamt-C-Atomen in der Kette in allen Fällen im Vergleich zu normalen Seifen höher.

Lösungen mit 10 g/Seife/l trüben sich bei 8 C-Atomen

Bild 3: Untere Grenzen des p_H für klare Löslichkeit der Ätherseifen bei 10 g/l

<u>C-Anzahl</u>	<u>Grenzwert</u>
8	p_H 1
10	p_H 3
12	p_H 5
14	p_H 6,5

1) Anmeldung D.81 078 IVd/120

2) Anmeldung D.80 845 IVd/120

unterhalb $p_H 1$, bei 10 C-Atomen unterhalb $p_H 3$, bei 12 C-Atomen unterhalb $p_H 5$, und bei 14 C-Atomen unterhalb $p_H 6,5$, sie nähern sich, wie zu erwarten, den normalen Seifen um so mehr, je länger ihre Kette wird.

Ihr Benetzungsvermögen und ihre Oberflächenaktivität durchlaufen innerhalb der homologen Reihe bei 20° in dest. Wasser bei einer Gesamtkohlenstoffzahl von 12 ein ausgeprägtes Optimum. Dieses Optimum fällt offenbar zusammen mit der Grenze der guten Löslichkeit in Wasser.

Bild 4:

Netzzeiten für Makogarn bei 25° :

C-Anzahl	0,75	1,50	3,00	10,00	E/l
8	600"	600"	600"	600"	
10	600"	600"	600"	3"	
12	48"	10"	7"	4"	
14	bei 25° nicht genügend löslich .				

Es ist anzunehmen, daß das Optimum der Netzwirkung bei einer anderen Gesamt-C-Anzahl liegen wird, sobald die Lage der Sauerstoffbrücke mehr nach der Mitte des Kettenmoleküls verschoben wird.

Die Schaumbeständigkeit von Decyloxyessigsäurem Natrium ist größer als die des Natriumlaurats. Bei schwach saurer Einstellung steigt die Schaumbeständigkeit weiter an. Es liegt dann eine sozusagen überfettete Seife vor. Die Natriumseife von K 295 besitzt durchaus die Eigenschaften, die ihr, entsprechend einem Durchschnitt von insgesamt 10 C-Atomen, zukommen. Sie ist in dest. Wasser erst bei sehr hohen Konzentrationen als Netzmittel aktiv, ihre Lösungen trüben sich erst unterhalb $p_H 4,2^3$.

K 295 wurde als Natriumsalz früher eingehend als Grob- und Feinwaschmittel und als Textilhilfsmittel geprüft. Sämtliche Prüfungen ergaben übereinstimmend, daß das Produkt bei üblichen und wirtschaftlich tragbaren Konzentrationen eine viel zu geringe Waschwirksamkeit entfaltet⁴⁾. Ersetzt man in Grob- und Feinwaschmittel Fett durch K 295-Säure, so fällt die Waschwirksamkeit in jedem Falle ab.

Geringe Zusätze von K 295 sind für die Waschwirkung ohne Bedeutung, unter Umständen wird jedoch das Schaumvermögen durch K 295 günstig beeinflusst^{5) 6)}.

Man erhält brauchbare Seifenpresstücke mit 30% K 295, Bentonit und Indegal H 2, einem Produkt aus Tylose und Harnstoff-Formaldehydharz⁷⁾.

Die Stücke verwaschen sich allerdings ziemlich schnell. Bei späteren Versuchen, die bei der Firma Stephan in Halle durchgeführt wurden, zeigte es sich, daß K 295 zu stark klebende Stücke liefert und daher Schwierigkeiten in der Ausformung auftreten. Zufriedenstellende Ergebnisse wurden bei einem Zusatz von 25% zu normalen Seifenspänen erzielt. Trocknung und Pflrierung verliefen normal⁸⁾. Stephan stellt laufend ein markenfreies Waschmittel Stephanol her, das 3% Fett auf Basis K 295 ent-

4) Götte, 36 I; Colonius, 25.10.39; Colonius 10.11.39; Markert 2523; Markert 2896.

5) Markert 2528.

6.) Markert 2536; Markert 2545.

7) Giloy AB.3, 22.11.39 und AB. 4, 22.2.40; Colonius 9.11.39.

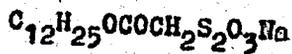
8) Stephan, 14.9.39

hält. K 295 als Stückseife liefert einen großblasigen Schaum und entfettet ziemlich kräftig ⁹⁾. Eine besondere Hautreizung wurde im allgemeinen nicht beobachtet. Herr Jäger vom Institut für Hautumweltforschung in Frankfurt a.M. ¹⁰⁾ ist der Ansicht, daß eine 25%ige Kaliseifenlösung von K 295, besonders in Mischung mit Tylose, ein Waschmittel für Hand- und Körperwäsche liefert, das bei ausgezeichneter Reinigungskraft, einem sehr guten Schaumvermögen und einer hervorragend guten Rußzahl die Haut wenig rauht und reizt ¹¹⁾ ¹²⁾.

Auch auf dem Gebiet der Haarwäsche ergeben sich Einsatzmöglichkeiten. Neben laboratoriumsmäßigen Prüfungen ¹³⁾ sind vor allem die Befunde der Firma Strüher und Schwarzkopf bemerkenswert ¹⁴⁾. Es wurden auch dort Hautreizungen nicht beobachtet. Die Wirkung wurde insbesondere verglichen gegen das Thiosulfat Ka 122 der Dehydag,

Bild 5:

Thiosulfat



und gegen Texapon. Es wurde festgestellt, daß das NH_4^- Salz von K 295 als Haarwaschmittel von Interesse ist. Das Schaumvermögen ist zwar nicht so groß wie beim Thiosulfat und der Schaum ist nicht so glatt und geschmeidig, die Waschwirkung aber als durchaus befriedigend bezeichnet. Schwarzkopf ist der Ansicht, daß das Produkt auch

9) D 80 847 IVa/23e

10) Jäger, Gutachten vom 27.12.39

11) Jäger, Nachtrag z. Gutachten vom 29.12.39

12) D 81 482 IVa/30h; D 81 469 IVa/30h

13) Markert, 2601 und 2607

14) Giloy, 3, 22.11.39

später als Spezialwaschmittel von Wert bleibt, da es appretierend wirkt und das Haar nicht so leicht fliegen läßt und sich infolge seiner guten Löslichkeit besser mit Wasser ausspülen läßt als Fettalkoholsulfonat.

Versuchsweise wurden auch auf Basis K 295 Zahncremes, Zahnseifen und Rasiercreme hergestellt¹⁵⁾. Diese Versuche werden jetzt wieder aufgenommen.

Unser Vorschlag, K 295 als Benetzung- und Schaummittel dem Ata zuzusetzen¹⁶⁾, wurde in Düsseldorf überprüft mit dem Ergebnis, daß bei 1,6% Gehalt die Wirkung von Ocenolsulfonat mindestens erreicht wird¹⁷⁾; die Schaumentwicklung beim Scheuerversuch war besser als mit Ocenolsulfonat.

Bei den bisher geschilderten Verwendungsgebieten wurde K 295 mehr oder weniger als Notbehelf eingesetzt, ohne daß man von einer spezifischen Wirksamkeit sprechen kann, die nicht auch mit Hilfe von anderen Präparaten ebenso oder vollkommener bei kleinerem Aufwand erzielt wird.

Die Salze von K 295 sind keine ausgesprochenen Emulgiermittel¹⁸⁾, besitzen aber die Eigenschaft, die Löslichkeit von nicht oder schwer in Wasser löslichen Substan-

15) Giloy, 3, 22.11.39

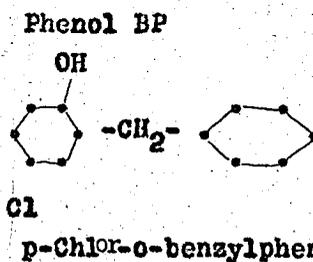
16) Gütte, 36 II-IV

17) Schütz, 30.10.39

18) Liets, 2815

zen hervorzurufen oder zu erhöhen¹⁹⁾. Es wurde beobachtet, daß eine 25%ige Lösung des NH_4 -Salzes mehr als 1% Cholesterin, größere Mengen Kampfer und beträchtliche Mengen Menthol löst²⁰⁾. K 295 löst auch Phenol BP (Ka 154)²¹⁾.

Bild 6:



und diese Eigenschaft ist von aktuellem Interesse beim Einsatz des Phenol BP, u.a. bei der Fleckfieberbekämpfung um so mehr, als festgestellt wurde, daß die Wirksamkeit des Phenols BP durch K 295-Seife gesteigert wird, während normale längerkettige Seifen diesen Effekt nicht aufweisen. Es ist wahrscheinlich, daß kurzkettige Seifen ohne Kettenunterbrechung durch Heteroatome ebenfalls in diesem Sinne wirken; sie sind jedoch der K 295-Seife ohne Zweifel unterlegen infolge ihrer Säure- und Kalkunbeständigkeit und vor allem wegen ihres unangenehmen Geruchs. K 295-Seife wurde vom Hyg.-Bakter. Institut der Militär-Akademie in Dahlem als Austausch für Seife empfohlen.

Es wird zweifellos gelingen, auch noch andere praktisch wertvolle Einsatzmöglichkeiten zu finden, bei denen K 295 mit Vorteil als Lösungsvermittler angewandt wer-

19) D 81 123 IVa/80; D 81 678 IVa/30h.

20) Giloy 4, 22.2.40

21) D 87 525 IVa/45 1.

den kann. Versuche sind auf dem Pflanzenschutzmittelgebiet im Gange.

Besonders überraschend war die Beobachtung, daß die neutralen Salze der Äthercarbonsäuren die Korrosion von Metallen weitgehend verhindern²²⁾. Dies ist unseres Wissens der erste Fall eines solchen Effektes bei einem unserer Handelspräparate. Die genaue Prüfung ergab, daß die günstigsten Ergebnisse bei genau neutral eingestellten Lösungen erhalten werden und daß die Schutzwirkung bei saurer Reaktion verlorengeht. Eine praktische Anwendung hat dieser Effekt beim Gebrauch der K 295-Seife in Bohrölemulsionen²³⁾ gefunden. Praktisch setzt man einer üblichen Mineralöl-Schmierseife-Wasser-Emulsion (64% Öl, 23% Seife), die mit Wasser 1:20 verdünnt ist, 0,25 - 0,5% K 295-Seife hinzu. Die Werkstücke rosten nicht, wenn diese Emulsion auf ihnen eintrocknet. Der Zusatz von K 295 erhöht auch die Stabilität der Öl-Emulsion.

In Reihenversuchen wurde von uns ermittelt²⁴⁾, daß 0,05 g/l der Natronseife von K 295 im Liter dest. Wassers genügen, um das Rosten von Eisen mit Sicherheit auf die Dauer zu verhüten.

Es ist auch möglich, die starke Korrosion chirurgischer Instrumente durch Desinfektionsmittel auf Kationseifen

22) D 81 401 IVb/85b; D 85 060 IVb/85b.

23) H.162 684 IVa/23c (D.588)

24) Gütte 134

basis mit Äthercarbonsauren Salzen herabzumindern. K 295 ist hierfür weniger geeignet, da es mit den Kationseifen Elektronentralfette bildet und dadurch deren Wirksamkeit abschwächt. Da aber butoxyessigsaureres Na ebenfalls korrosionsverhindernd wirkt und andererseits mit Kationseifen keine unerwünschten Fällungen mehr ergibt, kann butoxyessigsaureres Na an Stelle von K 295 gebraucht werden ²⁵⁾.

Es würde sich für K 295 ein großes Anwendungsgebiet eröffnen, wenn die Schutzwirkung nicht in Gegenwart anorganischer, neutral reagierender Salze abgeschwächt würde, und auch durch salzfreie Fettalkoholschwefelsäureester nicht weitgehend aufgehoben würde. Es lohnt sich aber immerhin, die Verhältnisse noch weiter zu klären. Bisher wurde festgestellt, daß außer den vorlaufalkyloxyessigsaureren Salzen und den butoxyessigsaureren Salzen auch noch naphthoxyessigsaurere Salze und kresoxyessigsaurere Salze rostverhütend wirken, während cyclohexyloxyessigsaureres Natrium versagte.

Als Rostschutzmittel in den Kühlern der Verbrennungskraftmaschinen ist nach den Düsseldorfer Befunden ²⁶⁾ K 295 brauchbar. Der Korrosionsschutz erstreckt sich nicht allein auf Eisen, sondern auch auf Aluminium und andere Metalle.

Einige orientierende Versuche ergeben, daß das Aluminiumsalz von K 295 als Netzmittel für Pigmente in Firnis ²⁷⁾, z.B. für hochdisperse Kieselsäure, dienen kann, wie sie von der Degussa erzeugt wird. Fügt man dem Firnis wenige Prozente des Aluminiumsalzes hinzu, so kann man eine erhebliche Menge Kieselsäure darin dispergieren, ohne daß die Viskosität der Dispersion wesentlich höher

25) D 81 396 IVa/301.

26) Alsfeld 15, 6.2.1940

27) Marke u. Clerk, USA-Pat. 413 728 (Jan. 32 angemeldet).

liegt als die des reinen Firnis. Setzt man die Aluminiumseife nicht zu, so bewirken schon kleine Mengen Kieselsäure eine beachtliche Erhöhung der Viskosität und dem Pigmentzusatz sind bald Grenzen gesteckt.

Als Netzmittel für Pigmente in nicht wässrigen Medien eignen sich aber auch die Salze organischer Basen mit K 295; wir stellten versuchsweise Salze her mit Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Diäthylcyclohexylamin, Dodecylamin und Didodecylamin. Von der Druckfarbenfabrik Gebr. Hartmann in Ammendorf wurde uns bestätigt, daß das Diäthylcyclohexylaminsalz, das mit 50% Tetrahydrofurfurelalkohol verschnitten war, als Netzmittel für schwer benetzbare Druckfarben, z.B. Heliongenblau 6B, ebenso gut geeignet ist wie Nekal R, das von der I.G. speziell für diesen Zweck angeboten wird. Andere Salze von K 295 werden z.Zt. bei anderen Firmen weitergeprüft.

Die z.Zt. wichtigste Einsatzmöglichkeit für K 295 liegt zweifellos auf dem Gebiet der Brandbekämpfung, da es sich als Netzmittel in Feuerschutzmitteln für Holz hervorragend eignet.

Im Verlauf des Krieges wurden von der Chemisch-Technischen Reichsanstalt Einheitsfeuerschutzsalzmischungen ausgearbeitet²⁸⁾, bei denen die Erfahrungen der Industrie und die gegenwärtige Rohstofflage berücksichtigt sind. Es wurden zwei Einheitsfeuerschutzsalzmischungen festgelegt, die die Bezeichnungen FM I und FM II tragen. FM II besteht aus Kaliwasserglas und Kieselkroide. Das wichtigere und wirksamere Produkt ist FM I auf Basis Diammoniumphosphat in Mischung mit Diammoniumsulfat. Das Produkt

28) L. Becker; Die Chem.Ind., Gemeinschaftsausgabe 1942, 25

enthält etwas mehr als 30% Diammoniumphosphat und etwas weniger als 70% Diammoniumsulfat. Weitere notwendige Zusätze sind 0,5% Dinitrophenol oder 1% Salicylsäure, um Pilzwachstum zu verhindern, da ja die phosphorsauren Salze gute Nährböden für Pilze darstellen. Damit das Feuerschutzsalz gut eindringt, war bis vor kurzem ein Zusatz von 5% Netzmittel einheitlich vorgeschrieben, der jetzt auf 2,5% ermäßigt wurde.

Durch das Netzmittel soll nicht nur die Eindringtiefe in frisches Holz erhöht werden; es wird an einem guten Netzmittel auch stets Interesse bestehen beim Schutz alter Bauten mit verstaubten und rissigen Holzteilen, die sich besonders schwer benetzen lassen.

An Netzmitteln sind z. Zt. noch zugelassen: Leonil S (d. i. benzyl-naphthalinsulfonsaures Na) der I. G.

Bild 7:

Leonil S benzyl-naphthalinsulfonsaures Na



Dieses Produkt wird auch als Aktivator bezeichnet, wenn es außer Leonil S noch Salicylsäure enthält, und ferner ist noch Saponin als Netzmittel erlaubt; dieses spielt jedoch nach Mitteilung der Herren der Chemisch-Technischen Reichsanstalt keine große Rolle, da nur noch eine

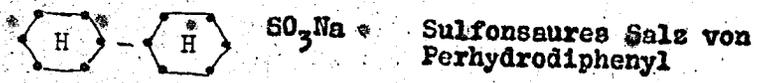
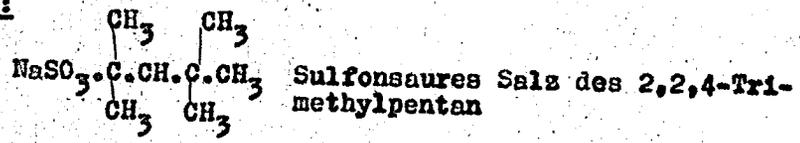
einzelne Firma mit Saponin arbeitet. Seit Mitte dieses Jahres ist der Zusatz von Texapon als Netzmittel zum FM I nicht mehr gestattet, da die heute noch verfügbaren Texaponmengen für Reinigungszwecke und als Textilhilfsmittel dringend gebraucht werden.

Für uns bestand die Aufgabe, für Texapon einen geeigneten Ersatz zu finden. Die üblichen, auf dem Textilgebiet angewandten Netzmittel versagen in FM I, das als 33¹/₃%ige Lösung verwendet wird; sie werden mehr oder weniger stark ausgesalzen oder werden fast wirkungslos.

Auch Texapon ist u.E. nur ein Nothelf gewesen, da es sich trübe in der praktisch gesättigten Salzlösung auflöst und langsam ausgesalzen wird. Es stört bei Texapon auch die Schaumentwicklung beim Verarbeiten der damit versetzten FM I-Lösung.

Wie schon gelegentlich der letzten Beiratssitzung ausgeführt werden konnte, sind die sulfonsauren Salze von 2,2,4-Trimethylpentan und von Perhydrodiphenyl

Bild 8:



als Netzmittel in Feuerschutzsalzlösungen brauchbar; sie kommen jedoch praktisch nicht in Betracht, da ihre großtechnische Darstellung erst ausgearbeitet werden müßte.

Die Laborversuche mit diesen Substanzen waren aber doch sehr wertvoll, da sie zeigten, daß solche Produkte als Netzmittel für gesättigte Salzlösungen geeignet sein können, die in Wasser zu kurzkettig sind, und bei denen eine geringe Verlängerung der Kette in Wasser Netzwirkung hervorruft.

Es wurde schon zu Beginn des Vortrags erwähnt, daß in destilliertem Wasser das Optimum der Netzwirkung bei den Äthercarbonsäuren bei insgesamt 12 C-Atomen durchschritten wird und bei dieser Kohlenstoffanzahl die Grenze der Löslichkeit in Wasser erreicht ist.

Es wurde daher vermutet, daß die Seife aus K 295 mit durchschnittlich 10 Gesamtkohlenstoffen im Molekül in gesättigten Salzlösungen als Netzmittel wirksam wird.

Der praktische Versuch brachte einen vollen Erfolg. Es ist ein sehr glücklicher Umstand, daß gerade das Octyloxyessigsäure Natrium technisch leicht als K 295 zugänglich ist, denn in der Reihe der Homologen ist diese Verbindung optimal.

Von der Firma Albert, Wiesbaden, liegt uns ein Gutachten vor, welches besagt, daß das K 295-Na-Salz gegenüber dem Aktivatorgemisch der I.G. eine beachtliche und gegenüber dem Texapon L noch eine deutlich verbesserte Netz Wirkung zeigt. Das nächste Lichtbild bringt Einzelheiten aus den Versuchen von Albert:

Bild 9

Einzelheiten aus dem Versuchsbericht der Firma Albert, Wiesbaden:

Kontrolle der Oberflächenaktivität mit dem Stalagmometer

Blindversuch mit Wasser Wertzahl 19

Einheitsfeuerschutzmittel FM I 1:2

Zusatz von 2,5% Leonil S	48
2,5% Texapon LM	56
2,5% K 295 unverschnitten	73

Flammschutz Albert "T" für Textilien 1:5

Zusatz von 4,3% Leonil S	48
4,3% Texapon LM	57
4,3% K 295 unverschnitten	69

Neu entwickeltes Mittel HAW 1:1

Zusatz von 3% Aktivator	72
3% K 295 unverschnitten	85

Neu entwickeltes Mittel FAOP

Zusatz von 1% Aktivator	55
1% Texapon LM	57
1% K 295 unverschnitten	94

Die Tabellen zeigen, daß K 295 als Netzmittel unabhängig von der Wahl der Salzgrundlage in Flammschutzmitteln Texapon LM und vor allem auch das I.G.-Produkt Leonil S bzw. Aktivator erheblich übertrifft.

In einem amtlichen Gutachten der Chemisch-Technischen Reichsanstalt vom 4. Juli wird festgestellt, daß bereits ein Zusatz von 0,25% K 295 Na genügt, um die geforderten Bedingungen in bezug auf Eindringvermögen und Wirksamkeit zu erfüllen.

Da der Netzmittelzusatz einheitlich 2,5% betragen soll, heißt dies praktisch, daß ein Produkt aus 10% K 295-Seife und 90% Verschnittmittel verkaufsfähig ist. Am besten wählt man zum Verschnitt Diammoniumsulfat. Dieses 10%ige Produkt kann also nunmehr die Stelle von Texapon Ld einnehmen, wodurch Fett gespart wird und gleichzeitig eine beachtliche Verbesserung des Effekts möglich ist, wenn man eine konzentrierte Einstellung wählt. Es verbleibt uns also eine Leistungsreserve, wenn die Anforderungen an das Netzvermögen steigen, was immerhin möglich ist, wenn man dazu übergeht, in größerem Umfange auch Altbauten mit flammensicheren Anstrichen zu versehen.

Zusammenfassend läßt sich für das Natriumsalz der Ätherkarbonsäure K 295 folgende Charakteristik geben. Man kann aus K 295 eine Spezialhaarseife herstellen und man könnte auch daran denken, K 295 als Komponente für ein hautschonendes Spezialwaschmittel einzusetzen. Im Übrigen besteht keine Aussicht für eine erfolgreiche Anwendung des Präparates auf dem Waschmittelgebiet.

Auf anderen Gebieten lassen sich mit K 295 Wirkungen erzielen, die mit anderen unserer Produkte nicht oder unzureichend erhalten werden.

Durchaus noch nicht voll ausgeschöpft ist die lösungsvermittelnde und dispergierende Kraft des Produkts, die bisher nur beim Einsatz des Phenols BP zur Läusekämpfung

angewendet wird.

Besonderes Interesse verdient auch die Korrosionsschutzwirkung, welche in den Henkel'schen Bohrölemulsionen mit K 295-Zusatz praktisch ausgenutzt wird. Es lohnt sicher, das Produkt in weiterem Umfang als rostschtützensden Zusatz in Handelsprodukten unserer Gruppe auszuprobieren, wenn auch der Anwendung in Sulfonatlösungen gewisse Grenzen gezogen sind.

Versuche, die Salze des K 295 mit organischen Basen und Erdmetallen als Pigmentnetzmittel auf dem Lackgebiet einzusetzen, stehen erst im Anfang und es unterliegt keinem Zweifel, daß sich auch hier mancherlei praktisch Wertvolles ergeben wird.

Am wichtigsten und aktuellsten ist der Einsatz von K 295 als Netzmittel im Einheitsfeuerschutzsalz FM 1. Auf diesem Spezialgebiet übertrifft K 295 die zur Zeit auf dem Markt befindlichen Handelsprodukte so erheblich, daß schon eine 10%ige Einstellung mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ den amtlichen Anforderungen voll genügt.

Diskussion

Auf eine Frage von Dr. Henkel gibt Dir. Dr. Hentrich Aufschluß über das neue Fleckflebermittel. Es besteht aus Phenol BP und Ka. 295 und wirkt gegen die das Fleckfleber übertragenden Läuse. Dir. Dr. Jung beziffert die Produktionsmöglichkeit für Ätherkarbonsäuren als höchstens 30 motos. Die Bewirtschaftung der Chloressigsäure und der Vorlauffettsäure sind weitere Engpässe. Dr. Blaser erwähnte kurz die Verwendung der Ätherkarbonsäuren in dem Düsseldorfer Produkt VRS 180. Der Absatz dieses Bohrölzusatzmittels ist lediglich durch die Mangellage an Ätherkarbonsäure begrenzt, so daß größere betriebliche Versuche durchgeführt wurden, um durch Zusatz von Pyrophosphaten zu Bohrölemulsionen auf praktische Werte zu treffen. Es hat sich gezeigt, daß der Pyrophosphatzusatz in solchen Fällen zu erheblichen Bohröleinsparungen führt, ohne das Rosterscheinungen auftreten. Von der rostverhütenden Wirkung der Ätherkarbonsäuren hat Dr. Gieser Anwendung gemacht in Versuchen um Blechdeckel von Dosen, die wässrige Emulsionen enthalten, gegen Rost zu schützen. Bisher sind die Resultate gut. Das endgültige Resultat soll auch Chemnitz mitgeteilt werden. Ferner haben wir Prof. Wagner, Stuttgart, gebeten, festzustellen, ob ein Zusatz von Ätherkarbonsäuren Salzen zu Farbemulsionen den Anstrich von rostenden Metallen ermöglicht. Als Ausweichstoff für Vorlaufsäuren bei der Herstellung von Ätherkarbonsäuren weist Dir. Dr. Bertsch auf Naphthensäure hin.

Über die Verwendbarkeit der Nebenprodukte der Paraffin-
oxydation in der Lackrohstoff- und Kunststoffindustrie
als Resultat der in Rodleben durchgeführten Arbeiten.
Referent Dr. Endres - Eigenreferat

Die Oxydation des Paraffins zu Fettsäuren bringt bekanntlich ausser den vor allem erwünschten seifenbildenden Carbonsäuren einen nicht unerheblichen Prozentsatz an Nebenprodukten, d.h. Produkten, für die im Gegensatz zu den seifenbildenden Carbonsäuren nicht unmittelbar eine Verwendungsmöglichkeit gegeben war. Bei der Menge der anfallenden Nebenprodukte ergab sich demnach die Notwendigkeit, auch sie inner nutzbringenden Verwertung zuzuführen und zwar aus zwei zwingenden Gründen:

- 1.) Kalkulationsmäßig mußte der Gestehpreis des Anteils an seifenbildenden Carbonsäuren entlastet werden.
- 2.) Die Vernichtung der Nebenprodukte durch Weglaufenlassen oder Verbrennen brachte technische Schwierigkeiten mit sich, die bei der Menge der anfallenden Nebenprodukte weitere Investitionen und Unkosten verursachen mußten. Das Problem, die Nebenprodukte der Paraffinoxydation, sei es in unveränderter, sei es in veredelter Form, einer lohnenden Verwertung zuzuführen, mußte also gelöst werden.

Die Arbeiten, die diesem Ziel dienen sollten, führten im Laufe der letzten zwei Jahre zu Resultaten, die die genannten Nebenprodukte zu wertvollen Rohstoffen werden ließen. Die Versuche erstreckten sich auf eine Reihe von Anwendungsgebieten und Anwendungsmöglichkeiten. Die Kunstharzindustrie, die Elektroindustrie, die Textilindustrie, die Gummiindustrie, die Lackrohstoffindustrie,

~~354~~
353

die Kunststoffindustrie, die Lederindustrie, alle diese Industrien verarbeiten heute eine Reihe von Halb- und Fertigprodukten, die Nebenprodukte der Paraffinoxydation sind oder auf diesen aufgebaut werden und zwar mit teilweise bisher unerreichtem Erfolg. Es besteht berechtigter Grund zu der Annahme, - das kann heute wohl schon ausgesprochen werden - daß auch in Zeiten einer weniger angespannten Rohstofflage die Nebenprodukte der Paraffinoxydation als Rohstoffe nicht mehr wegzudenken sein werden. Im Rahmen dieser Ausführungen sei nunmehr speziell auf die Verwendungsmöglichkeiten der Nebenprodukte der Paraffinoxydation auf dem Gebiete der Roh- und Hilfsstoffe für die Lackindustrie und die Kunststoff verarbeitende Industrie eingegangen. Zunächst fallen hier diejenigen Nebenprodukte der Paraffinoxydation ins Gewicht, die im verhältnismäßig größten Prozentsatz anfallen. Es sind dies die sogenannten Vorlaufsäuren der Kettenlänge von C_4-C_9 . Diese Vorlaufsäuren an sich bieten keine Möglichkeiten. Es gelang jedoch, sie in abgewandelter Form als Bausteine in Verbindungen einzubauen, die wertvolle industriell verwertbare Produkte darstellen. In erster Linie ist es eine Reihe von Estern, der Vorlaufsäuren, in zweiter Linie stehen einige Amide der Vorlauffettsäuren. Es ist von Interesse, aus die einzelnen Produkte und ihre Verwendung kurz einzugehen.

- 1.) Der Ester der Vorlaufsäuren C_7 mit Thiodiglykol (ED 236) stellt eine goldgelb gefärbte Flüssigkeit dar. Er zeigt vor allem gute Eignung als Weichmacher für Igelit PCU und zwar in Kabelmischungen. Die unter Mitverwendung des Esters hergestellten Kabelummantelungsmassen zeichnen sich insbesondere durch hohe Kältefestigkeit aus. Diese geht bis zu $-70^{\circ} C$. Diese Werte

354

werden z.B. für Außenbordleitungen an Flugzeugen gefordert. Außerdem hat sich der Ester als Plastifikator in Igelit PCU als Austausch für Kautschuk z.B. für Dichtungen, Unterlagen, Puffer u.dgl. als geeignet erwiesen. ED 236 wird z.Zt. in größeren Mengen hergestellt vor allem für die Kabelindustrie.

- 2.) Der Ester der Vorlaufsäuren C₄₆ mit Thiodiglykol (ED 38) zeigt ebenfalls gute Eignung als Plastifikator für Igelit PCU. Das Produkt befindet sich z.Zt. in praktischer Prüfung.
- 3.) Der Ester der Vorlaufsäuren C₇₉ mit Diglycerin roh (Henkel) stellt eine dunkelbraune viskose Flüssigkeit dar. Er hat sich als Weichmacher für Nitrocellulose und Kunstharze als geeignet erwiesen. Als Lederfettungsmittel wurde er weiterhin mit Erfolg geprüft. Auch dieser Ester ist schon in technischen Mengen in der Praxis in Verwendung.

In diesem Zusammenhang sei noch auf einige Ester hingewiesen, die zwar nicht von der Dehydag hergestellt werden. Die Deutschen Kunstlederwerke Wolfgang stellen die Ester der Vorlaufsäuren C₄₆ und C₇₉ mit Pentaerythrit her als Weichmacher für Kunstleder auf der Basis Nitrocellulose. Diese Ester haben sich in der Kunstlederherstellung gut bewährt und werden praktisch in technischem Maßstab eingesetzt.

Eine Reihe anderer Ester, die laboratoriumsmäßig hergestellt und geprüft wurden, können heute auf Grund der derzeitigen Rohstofflage trotz guter Eignung technisch nicht eingesetzt werden. Jedoch wird es einer

normalen Entwicklungsperiode vorbehalten bleiben, diese Produkte eines Tages ebenfalls miteinzusetzen.

In neuester Zeit gewinnen einige der oben schon erwähnten Amide der Vorlauffettsäuren an Bedeutung. Im einzelnen haben sich folgende Produkte schon in der Praxis als geeignet erwiesen.

1.) Das Anilid der Vorlauffsäure C₄₆ (ED 347) ist hellgelb wachsartig. Es besitzt ein besonders gutes Plastifiziervermögen für Kunstharze vor allem für Phenoplaste. Unter Mitverwendung von ED 347 lassen sich eingebrannte Phenolharzüberzüge herstellen, die auf 0,8 mm Kupferblech Tiefungen bis zu 12 mm ohne geringste Harzrisse vertragen. Dieses Resultat ist bis jetzt nicht erreicht worden, da 8 mm Zug bisher als Höchstbeanspruchung gelten kann.

2.) Das Anilid der Vorlauffsäuren C₇₉ (ED 344) ist eine goldgelbe viskose Flüssigkeit. Es zeigt ungefähr dasselbe Verhalten wie ED 347, dürfte jedoch vor allem für die Verarbeitung in Pressmassen geeignet sein.

3.) Das o-Toluidid der Vorlauffettsäuren C₄₆ (ED 388) ist weichwachsartig. Es besitzt eine sehr breite Anwendungsbasis als Plastifikator und zwar für Cellulosederivate außer Acetylcellulose, Kunstharze, Perbunan, Igo-lit usw. Es zeichnet sich dadurch aus, daß es den Filmen in hohem Prozentsatz einverleibt werden kann, ohne die Filmoberfläche klebrig zu machen. Hervorragend ist seine wasserabstoßende Wirkung. Filme mit normalen Weichmachern ergeben eine Wasserfestigkeit von ca. 8 Tagen,

mit ED 388 von 10 Wochen. ED 388 verbessert weiterhin die Haftfestigkeit der Filme. Es scheint, als ob dieses Produkt in Zukunft eine Rolle spielen wird in der Lackindustrie als Plastifikator für Nitrocellulosestreichläcke, in der Kautschuk- und Kunststoffindustrie und in der Elektroindustrie als Plastifikator für Kunstharze.

4.) Das o-Toluidid der Vorlaufsäuren C₄₉ (ED 389) entspricht in seinen Eigenschaften bis auf die noch geringere Flüchtigkeit dem o-Toluidid der Vorlaufsäuren C₄₆.

Die Ester der Vorlauffettsäuren mit niederen Alkoholen wie Äthyl-Propyl- oder Butylalkohol sind gute Lösungsmittel, vor allem für Cellulosederivate, jedoch sind die Ester dieser Art insofern nicht sehr günstig, als sie an sich sehr stark riechen und schon bei geringer Verseifung der unangenehme Geruch der Vorlauffettsäuren auftritt. Für diese Ester besteht demnach wenig Aussicht, in großem Maßstabe eingesetzt werden zu können.

Außer den unmittelbaren Derivaten der Vorlauffettsäuren wie Estern, Amiden bilden einige Produkte, die sich mittelbar auf die Vorlauffettsäuren gründen, wertvolle Roh- und Hilfsstoffe für die Lack- und Kunststoffindustrie. Es sind dies die Ester der Alkohole, die durch katalytische Reduktion der Vorlaufsäuren gewonnen werden. Folgende Ester haben praktische Bedeutung gewonnen und werden in großen Mengen industriell eingesetzt:

1.) Der Ester der Phthalsäure mit Vorlaufalkoholen C₇₉ (ED 242). Dieser ist eine schwach gelb gefärbte Flüssig-

keit und weist gutes Gelatinierungsvermögen für Igelit PCU auf. Er wird vor allem in der Kabelfabrikation, insbesondere für Kabel für die Flugzeugausrüstung eingesetzt.

2.) Der Ester der Phthalsäure mit Vorlaufalkoholen C_{46} (ED 356). Dieser Ester ist ebenfalls eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit und zeigt gute Eignung als Weichmacher für Igelit und Cellulosederivate.

3.) Von Interesse sind auch die Ester der Kohlensäure mit Vorlaufalkoholen.

Eine Reihe weiterer Ester technischer Dicarbonsäuren, z.B. der Ester der Methyladipinsäure (techn.) mit Vorlaufalkoholen C_{79} , haben sich gut bewährt und sind z.T. z.Zt. in der praktischen technischen Prüfung.

Die Ester der Vorlaufalkohole mit niederen Fettsäuren z.B. die Acetate sind brauchbare Lösungsmittel vor allem für die Lackindustrie. Ihre großtechnische Herstellung kommt jedoch z.Zt. aus wirtschaftlichen und Rohstoffgründen nicht in Betracht.

Weitere technisch interessante Abkömmlinge der Vorlauf-fettsäuren sind die entsprechenden Ketone C_7H_{11} und $C_{13}H_{17}$, evtl. im Gemisch mit Vorlaufalkoholen. Der Anwendungsbereich der letzteren ist auf Grund ihrer/niederen Flüchtigkeit beschränkt. Neben den Vorlauffettsäuren fällt bei der Paraffinoxydation u.a. auch ein Nebenprodukt an, das als Kühleröl bezeichnet wird. Dieses Kühleröl ist ein Gemisch von niederen und mittleren Fettsäuren, Alkoholen, Kohlenwasserstoffen, Ketonen und einer geringen Menge Aldehyden. Es wird technisch in die Kühlerölfettsäuren (WK-Vorlauf), die über $170^{\circ}C$

destillierenden Fettsäuren (WK 170), die neutralen unverseifbaren Anteile von 170-300° C, UK-neutral und das Unverseifbare über 300° C (UK-Rückstand) zerlegt.

Ein Teil dieser Nebenprodukte kann zur Herstellung von wertvollen Roh- und Hilfsstoffen für die Lack- und Kunststoffindustrie herangezogen werden. So hat sich z.B. der Phthalsäureester der Alkohole aus dem UK-neutral als Weichmacher in der Lack- und Kautschukindustrie als geeignet erwiesen. Auch der Ester der Vorlaufsäuren C₇₉ mit den Alkoholen aus dem UK-neutral ist als Weichmacher für die Lackindustrie geeignet. Es hat sich allerdings gezeigt, daß gerade bei dem UK-neutral starke Unterschiede in der Zusammensetzung der einzelnen Chargen vorliegen, sodaß die Endprodukte ebenfalls starken Schwankungen der Qualität unterliegen.

Die Kühlerölsäuren (WK 170) bieten ebenfalls Möglichkeiten zur Herstellung von Produkten, die in der Lack- und Kunststoffindustrie nutzbringend verwertet werden können. Die Ester und die Amide dieser Säuren können zum Teil an die Stelle der entsprechenden Derivate der Vorlauffettsäuren treten. Die niederen Ester des WK-Vorlaufs (Kühlerölsäuren bis 170° C) könnten - allerdings im beschränkten Maße - als Lösungsmittel eingesetzt werden.

Wie schon im Vorstehenden erwähnt, handelt es sich bei den genannten auf Vorlauffettsäurebasis aufgebauten Produkten um solche, die über das Stadium der Labor- und technischen Versuche hinausgewachsen sind. Sie stellen die Auswahl unter einer langen Reihe von Produkten dar, die laboratoriumsmäßig hergestellt und geprüft worden sind. Inwieweit die Produkte praktische Bedeutung gewonnen haben, sei durch folgende Zahlen illustriert:

Die Hälfte der derzeitigen Fabrikationskapazität, die 40 Motos beträgt, entfällt auf den Phthalsäureester der Vorlaufalkohole C₇₉ (ED 242). Dies sind demnach 20 Motos. Die übrigen 20 Motos entfallen auf vorher ausgearbeitete nicht auf Basis Vorlauffettsäure aufgebaute Produkte. Sobald die neue Anlage voll läuft, ist u.a. folgendes Fabrikationsprogramm vorgesehen (unter der Voraussetzung, daß die entsprechenden Mengen (90 Motos) Vorlauffettsäuren zur Verfügung stehen:

Phthalsäureester d. Vorlaufalkohole C ₇₉	= 27 motos	(ED 242)
Vorlaufsäure-C ₇₉ -ester d. Thiodiglykol	= 22 motos	(ED 236)
Vorlaufsäure (C ₄₆)-anilid bzw. toluidid	= 30 motos	(ED 347, ED 388)
Phthalsäureester der Vorlaufalkohole C ₄₆	= 33 motos	(ED 356)

112 motos

Diese Monatsproduktion soll baldmöglichst noch um ca. 50% gesteigert werden und zwar bis zur vollen Ausnutzung unserer Neuanlage mit ca. 180-200 motos Fabrikationskapazität.

Wie aus den vorstehenden Ausführungen hervorgeht, sind die Nebenprodukte der Paraffinoxydation insbesondere die Vorlauffettsäuren im Laufe der Entwicklung zu wichtigen Rohstoffen geworden. In Anbetracht dessen, daß die Lacke- und Kunststoffindustrie in ein Stadium getreten ist, das eine weitere Entwicklung auf breitester Basis voraussehen läßt, kann damit gerechnet werden, daß auch die Roh- und Hilfsstoffe für diese Industrien entsprechend mitentwickelt werden müssen und daß in Zukunft die Rolle, die die Nebenprodukte der Paraffin-

oxydation spielen werden, von großer Bedeutung sein wird. Die Dehydtag trägt dieser Wahrscheinlichkeit Rechnung dadurch, daß - auch auf Wunsch der Reichsstellen - eine neue Anlage zur Herstellung der beschriebenen Hilfs- und Rohstoffe erstellt wird, die gestattet, ca. 200 motos zu fabrizieren. Forschungsmäßig werden die Arbeiten auf den genannten Gebieten auf ständig verbreiteter Basis weitergeführt, so daß zu hoffen ist, daß der Vorsprung, den wir gegenüber den Konkurrenzfirmen besitzen, gehalten bzw. noch vergrößert wird.

Diskussion

Dr. Henkel weist darauf hin, daß die Vorlauffettsäuren möglicherweise einmal zum Haupterzeugnis der Paraffin-oxydation werden könnten. Man müßte daher jetzt bereits die Bedingung zur vorteilhaften Herstellung dieser Säuren studieren und die Ergebnisse dieser Arbeiten durch Patente sichern. Dr. Mannes führt hierzu aus, daß die allgemeinen Bedingungen für vermehrte Bildung der Vorlauffettsäuren bekannt sind. Es sind dies insbesondere Erhöhung der Temperatur und Erhöhung des Oxydationsgrades sowie Verwendung eines Gatsches mit niedriger Anfangsdestillationstemperatur.

Abschließender Bericht über Lanedol
Referent Dr. Gündel - Eigenreferat

Ich hatte bereits auf der letzten Beiratssitzung am 13. Februar d.J. Gelegenheit, über Arbeiten zu berichten, deren Zweck es war, eine neue Salbengrundlage ausarbeiten, und zwar eine solche, die beim Emulgieren mit Wasser Emulsionssalben ergibt, bei denen das Wasser die disperse Phase und das Fett die äußere zusammenhängende Phase bildet. Die Schaffung eines derartigen Erzeugnisses ist für die Deutschen Hydrierwerke, um das nochmals kurz anzudeuten, insofern von erheblicher Bedeutung, als sie bis jetzt, in den Lanettewachsmarken nur über Salbengrundlagen verfügen, die beim Emulgieren Emulsionen vom umgekehrten Typus ergeben, während sich gerade die erstgenannten Emulsionen vom Wasser in Öl-Typ im Laufe der letzten Jahre für viele Zwecke eine erhebliche Wertschätzung erworben haben und unsere Kaufleute immer wieder daraufhin angesprochen wurden, die wichtige Entwicklung zu vernachlässigen.

Bei der Lösung dieser Aufgabe, die dem Forschungslaboratorium Anfang vorigen Jahres übertragen wurde, waren die möglichen Wege insofern vorgezeichnet und eingeschränkt, als die kaufmännische Abteilung mit Recht die Forderung stellte, daß unser neu zu schaffendes Produkt in dermatologischer Hinsicht die inzwischen bekannt gewordenen Mängel der bereits im Handel befindlichen Erzeugnisse dieser Art nicht besitzen dürfe. Sowohl das Euzerin von Beiersdorf als auch das Protegin von Goldschmidt, die beiden marktbeherrschenden W/O-Grundlagen, bestehen in der Hauptsache aus Vaseline und enthalten als Emulgator Produkte, die durch Raffination von Wollwachs entstanden sind. Gegen die Verwendung von Wollwachs, das letzten Endes als ein tierisches Ausscheidungspro-

dukt zu gelten hat, sind in steigendem Maße Bedenken erhoben worden und ebenso gegen die Verwendung von Vaseline, das trotz aller Raffinationskunst als ein Erzeugnis der Petroleumindustrie nicht als hautfreundlich bezeichnet werden kann. Da die Deutschen Hydrierwerke in dem Cetiol, im Walrat, im Nilanit u.a.m. über Fettprodukte verfügen, deren ausgezeichnete Verträglichkeit mit der menschlichen Haut von zahlreichen Fachleuten oft bestätigt wurde, war die uns seinerzeit übertragene Aufgabe etwa dahingehend zusammenzufassen: schaffen Sie eine Salbengrundlage unter Verwendung werkseigener Fettstoffe, wenn irgend möglich unter Mitverwendung von Cetiol, und einen neuen, nach Möglichkeit patentfähigen Emulgator, gegen dessen Verwendung in dermatologischer Hinsicht keine Bedenken erhoben werden können. Unsere erste Aufgabe war es somit, einen derartigen Emulgator zu finden.

Wenn ich Sie nun nochmals an das erinnern darf, was ich bereits bei meinem letzten Vortrag an dieser Stelle ausführte, so fanden wir, daß Teilester des Dipentaerythrits mit ungesättigten Fettsäuren als dem Wollwachs gleichwertige Emulgatoren anzusehen sind. Diese Erkenntnis war insofern erfreulich, als der Dipentaerythrit als unvermeidbares Nebenprodukt der Pentaerythritfabrikation bei der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt in ausreichendem Maße anfällt und dank dem großen Interesse, das diese Firma unseren Wünschen entgegenbrachte, bereits jetzt in hinreichender Menge zum Preise von RM 5.-- per kg geliefert werden kann und geliefert wird.

Wir haben diese Erkenntnisse, die sich aus dieser Beobachtung ergaben, zum Anlass genommen, alle möglichen Verbindungstypen, die Estergruppen, Fettsäureester, freie Hydroxylgruppen und Doppelbindungen enthalten, hinsichtlich ihrer Eignung als W/O-Emulgatoren zu prüfen, worauf ich heute nicht nochmal näher eingehen möchte, und haben

da, wo ein Effekt nachzuweisen war, selbstverständlich Patentanmeldungen getätigt. Im Laufe der Arbeit zeigte sich bald, daß die vom Dipentaerythrit sich ableitenden Emulgatoren die weitaus wirkungsvollsten waren, so daß sich unser Interesse zuletzt nur noch diesen allein zuwandte.

Hier war nun die Entscheidung zu treffen: welcher von den vielen an sich brauchbaren Teilestern des Dipentaerythrits ist der beste, d.h. wieviel von den 6 im Dipentaerythrit enthaltenen Hydroxylgruppen werden zweckmäßigerweise verestert und welche Säuren benutzt man hierzu, um den optimalen Effekt zu erreichen. Maßgebend für diese Untersuchung war neben der Forderung des optimalen Effektes z.T. auch die Preisfrage insofern, als der Emulgator bei einem gegebenen Dipentaerythritpreis, der uns seinerzeit mit ca. RM 8.-- per kg genannt wurde, naturgemäß um so billiger wird, je mehr Fettsäure ich hineinbringe. Auch der äußere Habitus des Produktes ist nicht ohne Bedeutung, denn es zeigte sich, daß die Salben um so gleichmäßiger und um so zügiger werden, je mehr der Emulgator, der bis zum gewissen Grade ja selbst als Fettsubstanz anzusehen ist, dem Vaseline ähnelt, d.h. je weniger ausgeprägt beim Festwerden seine Kristallisationstendenz ist. Es ist hier nicht der Ort, im einzelnen nun all die Versuchsergebnisse darzulegen, die schließlich dazu führten, den Emulgator als den besten anzusprechend, der durch Verestern von 1 Mol Dipentaerythrit mit 2 Mol PC-Fettsäure $C_{14} - C_{18}$ und 2 Mol Ölfettsäure erhalten wird. Es ist dies unser Emulgator G 234a, ein hellgelbes, salbenartig erstarrendes Produkt, bei dem also - selbstverständlich im Durchschnitt - 4 von den 6 Hydroxylgruppen ver-

estert sind. Die Mitverwendung von 50% PG-Säure verringert die Kristallisationsneigung merklich und wirkt sich auch hinsichtlich des Emulgatoreffektes offensichtlich günstig aus, so daß wir entschlossen sind, vorerst bei diesem Emulgator zu bleiben, sofern nicht später Sonderwünsche weitere Abänderungen ratsam erscheinen lassen. Die Herstellung selbst, die z.Zt. in 50 kg Ansätzen im RW studiert und durchgeführt wird, bietet apparativ keinerlei Schwierigkeiten und wird bei entsprechenden Großansätzen in der neuen Veresterungsanlage in Rodleben vorgenommen werden können. Der Emulgator 234a, dessen Herstellungspreis bei etwa RM liegen wird, hat bei der heutigen Rohstofflage auch den Vorteil, daß ein Teil der Ölsäure eingespart wird.

Wie ich Ihnen nun schon das letzte Mal ausführte, gestatten die Emulgatoren, die sich vom Dipentaerythrit ableiten, ebenso wenig wie die Wollwachspräparate die Einarbeitung von Wasser in Cetiol. Unser Cetiol ist wohl infolge seines strukturellen Aufbaus als langes Kettenmolekül nicht befähigt, größere Mengen Wasser stabil in sich aufzunehmen und W/O-mäßig als ausgesprochen emulsionsfeindlich anzusehen. Wir fanden jedoch - und auch darüber habe ich schon kurz berichtet - daß das Problem lösbar ist, wenn man außer dem Emulgator und dem Cetiol einen Emulsionsvermittler mitverwendet, d.h. Stoffe, die an sich keine Emulgatoren sind, aber auf unsere Emulgatoren, speziell auf die Dipentaerythrit-Emulgatoren sehr leicht ansprechen. Man erhält dann W/O-Emulsionen, die einen relativ hohen Zusatz von Cetiol vertragen, ohne auch bei längerer Lagerung auseinanderzugehen. Das Cetiol ist in diesem Falle als Ballast aufzufassen und

seine Menge muß daher in einem vernünftigen Verhältnis zu dem Emulsionsvermittler und dem Emulgator stehen. Einen solchen Emulsionsvermittler fanden wir in gewissen Hexaestern des Dipentaerythrits, speziell im Dipentaerythrithexaölsäureester, der selbst, da ihm die freien Hydroxylgruppen fehlen, keinen Emulgator darstellt. Bei der näheren Durcharbeitung dieser Beobachtung zeigt sich, daß die Verwendung derartige Hexaester als Emulsionsvermittler keine ideale Lösung ist. Abgesehen von dem Nachteil, daß in die Salbengrundlagen erneut von dem relativ teuren Dipentaerythrit eingebracht wird, ergab sich bei zeitlich ausgedehnten Versuchen, die von Herrn Dr. Baumann in Chemnitz durchgeführt wurden, daß die Stabilität und die Wärmebeständigkeit der Salben nicht befriedigend waren, so daß wir uns mit der Frage nach einem brauchbaren Emulsionsvermittler, d.h. letzter Endes nach dem geeigneten Vaselineersatz, erneut beschäftigen mußten. Ich will auch hier von der Schilderung jeglicher Einzelheiten absehen und Ihnen gleich das Endergebnis mitteilen, daß sich gewisse Ester der Citronensäure mit hochmolekularen Alkoholen als brauchbar und den genannten Hexaestern als wesentlich überlegen erwiesen haben. Am wirkungsvollsten waren Citronensäureester, bei denen alle 3 Carboxylgruppen mit den PC-nachlaufalkoholen verestert sind, das sind jene z.Zt. noch nicht nutzbringend verwerteten hochsiedenden Alkohole, die als Nachlauf bei der Destillation der PC-Alkohole anfallen und deren Molekulargröße über C_{18} liegt.

Der Citronensäure-trinachlaufalkoholester, dessen Herstellung so einfach ist, daß sie keiner Erwähnung bedarf, führt die Bezeichnung G.284 und wird hinsichtlich seines Effektes nur noch übertroffen von dem Mischester

bei dem ein Teil (ungefähr die Hälfte) des PC-Nachlaufalkohols durch Ocenol ersetzt wurde. Diese Feststellung darf insofern als begrüßenswert gelten, als der Anfall an diesen PC-Nachlaufalkoholen in Rodleben auf ungefähr 5-6 Monatstonnen begrenzt ist und wir in Rohstoffschwierigkeiten kommen würden, wenn eine Streckung durch Alkohole anderer Art unmöglich wäre. Die Citronensäure ist im Übrigen einer von den wenigen Stoffen, die z.Zt. noch relativ leicht zu bekommen sind, und ihre Verwendung in Salben und Hautpflegemitteln ist nicht neu, so daß in den geschilderten Estern Produkte vorliegen, die auch z.Zt. schon hergestellt werden können und gegen deren Verwendung von dermatologischer Seite keine Einwendungen zu erwarten sind. Die dermatologischen Untersuchungen, die sich über 5 Monate erstrecken, sind eingeleitet, die Ergebnisse z.Zt. jedoch noch nicht in unserem Besitz. Sorgen haben wir in dieser Beziehung nicht da eine Reihe von Leuten im Forschungslaboratorium im Selbstversuch seit Monaten Salben dieser Art als Rasier- bzw. Hautcreme benutzen, ohne jemals nachteilige Wirkungen festzustellen.

Über die endgültige Zusammensetzung der Salbengrundlage, die nach einem Vorschlag der Verkaufsabteilung den Namen Lanedol erhalten soll, ist das letzte Wort noch nicht gesprochen.

Wenn wir mein heutiges Referat in der Vortragsfolge als einen Abschlußbericht bezeichnet haben, so soll das bedeuten, daß die Arbeiten für das Forschungslaboratorium Rodleben nunmehr als abgeschlossen gelten dürfen. Die weiteren Arbeiten, die sich auf die letzte Zurichtung beziehen, liegen im Gewerbehygienischen Laboratorium in Chemnitz, speziell in Händen von Herrn Dr. Baumann.

Soweit der Stand der dortigen Arbeiten jetzt schon ein Urteil zulässt, wird die Salbengrundlage aller Voraussicht nach aus einem Gemisch von etwa 2 Teilen des Dipentaerythrit-Emulgators und 3 Teilen des Citronensäureesters bestehen. Der Zusatz an Cetiöl, der zur Erzielung einer streichfähigen Salbe erforderlich ist, wird einem zweckmäßigen Vorschlag zufolge am besten dem Abnehmer überlassen, da die Konsistenz der Salben weitgehend von dem Cetiölzusatz abhängt und für die einzelnen Verwendungszwecke verschieden sein wird. Salben für medizinische Zwecke hat man gern etwas fester als solche, die lediglich kosmetischen Zwecken dienen sollen, und auch da sind bekanntlich erhebliche Unterschiede vorhanden, je nachdem, ob es sich um eine Sportcreme, Gesichtsscreme usw. handeln soll. Die mit Hilfe dieser Salbengrundlage herstellbaren Emulsionen, von denen ich Ihnen zwei Muster mitgebracht habe, haben gegenüber den im Handel befindlichen gewisse Vorzüge und auch gewisse Nachteile. Vermöge dem hohen Gehalt an Emulgator, der fast 100% beträgt, - denn auch der Citronensäureester ist, wie ich schon andeutete, als Emulgator aufzufassen ist unser Erzeugnis in weitem Maße verstretchbar, ohne daß die selbstemulgierende Eigenschaft gefährdet wird, so daß der Abnehmer hinsichtlich seiner Fabrikation einen weiten Spielraum für eigene Betätigung hat. Die Salben vertragen eine relativ hohe Belastung durch Zusätze verschiedenster Art, ohne daß die Lagerbeständigkeit und Wärmebeständigkeit darunter leidet. Sowohl in die wässrige als auch in die Ölphase sind Einverleibungen möglich, die - und das ist das Auffallende daran - in den meisten Fällen auf die Wärmebeständigkeit günstig einwirken. Produkte, wie Harnstoff, Traubenzucker, Glycerin, essigsäure Tonerde, Vitaminkonzentrate, Salicylsäure und viele andere pharmazeutisch wirksame Stoffe, aber auch Parfüms der ver-

schiedensten Art lassen sich sicher einarbeiten. Die Wärmebeständigkeit einer reinen Salbe, d.h. einer solchen, die lediglich eine gewisse Menge Cetiol enthält, liegt bei etwa 40° und damit etwa 5° unter der von Nivea-Creme. In dieser Beziehung ist also eine Verbesserungsbedürftigkeit vorhanden, doch sind dies Probleme, die als lösbar angesehen werden können und zweckmäßiger im kosmetischen Laboratorium in Chemnitz bearbeitet werden.

Kurz zu streifen wäre zum Schluß noch die Frage, ob diese neuen W/O-Emulgatoren, die sich von Dipentaerythrit ableiten und leicht und einfach herzustellen sind, nicht auch noch an anderer Stelle einsetzbar sind. Im Rahmen unserer Interessengebiete wird man da zunächst wohl an Fußbodenpflegemittel und Schuhcremes denken, bei denen Erzeugnisse, die ihrer Natur nach eine W/O-Emulsion darstellen, bereits vorgeschlagen und durchaus brauchbar sind. Leider liegt gerade hier ein für uns recht unglücklich gefasstes Patent von Leo Neustadt in Wien (DRP 409 032) vor, das ohne die allgemeine Kriegsverlängerung im Juli d.J. erloschen wäre, so daß uns eine Betätigungsmöglichkeit nach dieser Richtung einstweilen versperrt ist. Bezüglich der Einsatzmöglichkeit in der Lackindustrie sind Versuche im Gange, über die sich auch z.Zt. noch nichts endgültiges sagen läßt. Die Frage eines anderweitigen Einsatzes der neuen Emulgatoren möchte ich auch schließlich mehr der Anregung wegen angeschnitten haben, denn die Sachbearbeiter der einzelnen Verwendunggebiete haben hier eher mal einen brauchbaren Einfall als wir vom Forschungslaboratorium, deren Hauptaufgabe es schließlich ist, neue Produkte synthetisch herzustellen und diese dem Praktiker in die Hand zu drücken.

Im Laufe der Diskussion weist Dr. Henkel darauf hin, daß Opeka in früheren Zeiten einen guten Markt gehabt hätte und jetzt nicht mehr zu bekommen ist. Ein derartiges Produkt ist auch für die Henkel-Gruppe sehr interessant. Es sollte daher bearbeitet werden. Dir. Dr. Bertsch weist darauf hin, daß ähnliche Produkte bereits von der Henkelgruppe bearbeitet werden. Es sind dies die Natriumsalze der Celluloseglykolsäure und der Alginsäure. Wir haben uns seit langer Zeit mit der Alginsäure beschäftigt und insbesondere Fühlung mit französischen Herstellern genommen. Auch die Firma Goldschmidt ist an diesen Produkten in Frankreich interessiert, jedoch ist das Jodsyndikat dagegen eingenommen. In Deutschland könnten 12 000 t Kartoffelstärke durch Alginsäure eingespart werden. Auch könnten die Algen zur Pferdefütterung herangezogen werden. Zwei Probleme stehen zur Zeit zur Erörterung:

- 1.) Beteiligung an französischen Firmen
- 2.) nur Kaufkontrakte

Dir. Funck weist daraufhin, daß die Cellulosederivate schon in großen Mengen an die Nahrungsmittelindustrie gehen, selbst gegen unseren Willen. In der Nachmittags-sitzung wurden folgende Vorträge gehalten:

- 1.) Dr. KÖHLER Klebstoffe aus Algen
- 2.) Biochemische Fettsynthese
 - a. Dr. DAMM Durchführung der Synthese
 - b. Dr. Zimmermann Aufarbeitung der Syntheseprodukte

Die nächste Sitzung des Wissenschaftlichen Beirates soll am Freitag, den 20. November 1942 in Berlin, in den Räumen der Papier und Pappe A.G., Kantstraße, stattfinden.