

werden und die Wachsalkohole z.B. zu Wachsäuren oxydiert werden." In dem vom rüfer angegebenen Patent 553038 wird in Beispiel 1 angegeben: rohes Montanwachs Säurezahl 36, Verseifungszahl 101, Esterzahl 65. In dem mit Chromschwefelsäure gebleichten Material ist die Neutralisationszahl 132, die Verseifungszahl 165. Man sieht also, daß fast ausschließlich die ursprünglich vorhandenen Ester verseift und die Alkohole oxydiert worden sind. Zu einem ganz ähnlichen Ergebnis sind wir bei Chromschwefelsäurebehandlung von Montanwachs der Riebeck-Montan-Werke gelangt. Das Ausgangsmaterial hatte vor der Behandlung eine Säurezahl von 30 und eine Verseifungszahl von 67 und war durch Chromschwefelsäure auf eine Neutralisationszahl von 95 und eine Verseifungszahl von 115 gebracht worden. Auch hier ist fast ausschließlich eine Verseifung der vorhandenen Ester und eine Oxydation der Alkohole zu verzeichnen.

Daß sich Paraffin und auch Montanwachs mit Luft oxydieren lassen, wird keineswegs bestritten. Es ist aber aus der Tatsache, daß die Ester des Montanwachses verseift und die Alkohole oxydiert werden, keineswegs zu schließen, daß die rein paraffinischen Kohlenwasserstoffe unseres Hartwachses ebenfalls von Dichromat-Schwefelsäure und Bildung von Säuren oxydiert werden.

Diese Oxydation mit Dichromat-Schwefelsäure unserer fast ausschließlich Kohlenwasserstoffe enthaltenen Primärprodukte ist umso bemerkenswerter, als sie zu sehr hochmolekularen Säuren führt, da, wie aus den Versuchsergebnissen hervorgeht, das Kohlenwasserstoffmolekül nur sehr wenig angegriffen wird. Das ist zu erkennen an der außerordentlich großen Härte unserer Produkte; z.B. sind die Penetrometersahlen der oxydierten Produkte praktisch genau so hoch, wie die der Ausgangsmaterialien. Demgegenüber tritt bei der Oxydation mit Luft und anderen Oxydationsmitteln eine starke Spaltung des Moleküls ein; dazu kann auf Wittka "Gewinnung der höheren Fettsäuren durch Oxydation der Kohlenwasserstoffe" (1940) Seite 30 verwiesen werden. "Der zur Fettsäureherstellung benutzte Gatsch hat ein mittleres Molekulargewicht von 284 entsprechend etwa 20,5 C-Atomen; er ergibt bei der Oxydation (mit Luft) Fettsäuren mit einem mittleren Molekulargewicht von 214 entsprechend der Formel  $C_{13}H_{26}O_2$ ." Nach An-

gaben von W. Schrauth (Chemiker Zeitung 63 1939 Seite 274 und 303) erhält man aus dem oben genannten Gatsch ein Säuregemisch mit nur 5,8 % oberhalb  $C_{18}$ , 6,4 %  $C_{18}$ , 7,5 %  $C_{17}$  usw. bis zu Säuren im Molebereich  $C_8 - C_9$ .

Als weiterer Vorteil der Chromschwefelsäure gegenüber der Verwendung von Luft, Salpetersäure und anderen Oxydationsmitteln, wäre noch anzuführen, daß die mit Chromsäure erhaltenen Oxydationsprodukte ohne weitere Nachbehandlung insbesondere ohne Verseifung usw. direkt brauchbar sind, während bei den anderen Oxydationen durch die Bildung von Nebenprodukten, wie Aldehyden, Ketonen, Oxysäure usw. umfangreiche Nachbehandlungen erforderlich sind.

Ob es notwendig ist, den Patentanspruch 3 aus der Anmeldung herauszusiehen, kann ich nicht beurteilen. Es wäre jedenfalls zweckmäßig, wenn er vorläufig noch gehalten werden könnte.

#### R 514

Bei R 514 wird zunächst auf Unheillichkeit <sup>im</sup> verwiesen, durch Aufstellen des Patentanspruchs 3, der die Verwendung von Fettsäuren enthält, neben den Patentansprüchen 1 und 2. Dafür gilt das bereits unter R 513 gegenüber dem gleichen Einwand gesagte.

Gegenüber den Ansprüchen 1 und 2 wird eingewendet, daß

1. die Chlorierung von Paraffin-Kohlenwasserstoffen bekannt ist und infolgedessen auch als Vorstufe nicht geschützt werden kann, daß
2. die Oxydation chlorierter Kohlenwasserstoffe bekannt ist und demnach die Herstellung der Olefine und Oxydation der Olefine ein erheblicher Umweg ist, der patentbegründende Merkmale nicht erkennen läßt und daß
3. aus der Literatur (REF 566449) bekannt ist, daß die Oxydation von Kohlenwasserstoffgemischen durch ungesättigte Kohlenwasserstoffe verhindert wird. Dazu ist folgendes zu sagen:
  1. Es wird nicht bestritten, daß die Chlorierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe bekannt ist. Ob die Herstellung der Ole-

fine über die Chloride und deren Oxydation mit Chromschwefelsäure als kombiniertes Verfahren noch schützenswert ist, ist meines Erachtens eine mehr patentrechtliche Frage und hat mit dem Gegenstand der Anmeldung nicht direkt etwas zu tun.

2. Die Oxydation chlorierter Kohlenwasserstoffe ist nur scheinbar eine Erleichterung, da man
  - a) keine chlorfreien Produkte erhält und
  - b) durch die dabei zwangsläufig auftretende wässrige Salzsäure mit erheblichen Erschwerungen in der Werkstofffrage zu rechnen hat. Außerdem ist es aus der Literatur bekannt und durch eigene Versuche bestätigt, daß die Anwesenheit von Chlorverbindungen, insbesondere höheren Chlorkohlenwasserstoffen in Endprodukten, deren Verwendbarkeit stark beeinträchtigt. Vor allem leidet die Emulgierfähigkeit von Produkten, in denen Chlorkohlenwasserstoffe enthalten sind. In dem angezogenen Patent 346697 enthält das Reaktionsprodukt noch einige Procente Chlor, während die Reaktionsprodukte bei vorheriger Entfernung des Chlors nur noch wenige Zehntel % Chlor enthalten.

Darüber hinaus bietet die Oxydation der Olefine den Vorteil, daß man zu sehr hochprozentigen Fettsäuren in guter Ausbeute kommen kann, die man bei der Oxydation der unveränderten Paraffin-Kohlenwasserstoffe nicht in demselben Maße erhält. Z.B. erhält man aus dem gleichen Ausgangsmaterial auf dem Weg über die Olefine in 85 bis 90 %iger Ausbeute, ein Produkt mit einem Fettsäuregehalt von etwa 70 bis <sup>80</sup>80 %, während man bei der Oxydation der Paraffine nur mit 70 bis 75 % Ausbeute ein Fettsäuregemisch mit etwa 30 bis 35 % Fettsäure enthält.

3. Aus diesen Ergebnissen läßt sich schon erkennen, daß die ungesättigten Kohlenwasserstoffe nicht etwa, wie der Prüfer angibt, die Oxydation behindern, sondern darüber hinaus im Gegenteil die Oxydation sehr stark begünstigen, da durch die olefinische Doppelbindung ein Angriffspunkt für den Sauerstoff im Molekül vorhanden ist. In dem vom Prüfer angezogenen Patent wird angegeben, daß durch das Reinigungsverfahren gewisse die Oxydation der Kohlenwasserstoffe durch Luft hindernde ungesättigte Kohlenwasserstoffe entfernt werden sollen.

Wahrscheinlich sind hierbei irgend welche verharsende Substanzen oder asphaltartige Stoffe gemeint. Auch aus der Literatur geht zweifellos hervor, daß ungesättigte Kohlenwasserstoffe leichter oxydierbar sind als die normalen Paraffine. Z.B. ist in "Chemie und Technologie der Fette und Fettprodukte" von Heffer und Schönfeld im zweiten Band in dem Artikel von Grün "Fettsäure und Fettalkohole aus Kohlenwasserstoffen" auf Seite 653 unter 1. Oxydation ungesättigter Kohlenwasserstoffe angegeben:

"Vom Standpunkt des präparativen Chemikers sind die Olefine viel geeignetere Ausgangsprodukte zur Darstellung von Oxydationsprodukten der Paraffine, als diese selbst. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe sind ja konstitutionell Oxydationsprodukte der gesättigten." In dem Artikel "Rückschau auf den Entwicklungsgang der Oxydation von Kohlenwasserstoffen zu Fettsäuren, Fettalkoholen und Wachsestern" von Walter Meyer (Seifensiederzeitung 1938) ist auf Seite 238 unter "1. Oxydation ungesättigter Kohlenwasserstoffe" angegeben:

"Rein chemisch betrachtet erscheinen die Olefine viel geeigneter als Ausgangsprodukt zur Kohlenwasserstoffoxydation, als die Paraffine." Damit sollte auch dieser Einspruch des Prüfers erledigt sein.

Ich möchte hierbei auf ein englisches Patent hinweisen, das ich heute gefunden haben, in dem die Herstellung von Oxydationsprodukten von Paraffinen durch Oxydation ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Chrom-Schwefelsäure geschützt ist. Dabei werden die Olefine hergestellt durch Chlorierung und Abspaltung des Chlors mittels alkoholischer Kalilauge. Das entsprechende Patent EP 452660 ist von mir bestellt und wird nach Eingang im weiteren Verlauf der Arbeiten mitverwertet. Evt. wäre später eine Abgrenzung unseres Verfahrens gegen dieses Patent erforderlich, in dem die Oxydation mit einer Auflösung mit Natrium-Bichromat in konzentrierter Schwefelsäure bei 60° durchgeführt wird.

In den Ausführungsbeispielen müssen, wie heute schon telefonisch mit Herrn Dr. Hampel besprochen, einige analytische Fein-

ler korrigiert werden. Im Beispiel 1 hat das erhaltene Produkt eine NZ von 94,6 und eine VZ von <sup>100</sup>95 und nicht 163,5 wie wir ursprünglich angegeben haben. Im Beispiel 2 ist die NZ des Endproduktes 91,6 und die VZ <sup>95</sup>93 und nicht 110.

R 515

Der Prüfer wendet gegenüber R 515 ein, daß man bereits Mischungen von freien Fettsäuren zur Emulgierung von Wachs verwendet hat und daß es daher naheliegend wäre, Paraffin teilweise zu oxydieren und diese Fettsäure dann zur Erleichterung der Paraffine zu emulgieren. Dazu ist folgendes zu sagen:

Bei den bisher genannten Paraffinemulsionen ist zur Ersie- lung guter <sup>30</sup>Bohnermasseneigenschaften außer der Verwendung von Emulgatoren der Zusatz einer Wachskomponente erforderlich, die meist eine hochmolekulare Fettsäure oder einen entsprechend hochmolekularen Säureester darstellt. Der Typ derartiger Zusatzstoffe sind die I.G. Wachse L, EG und O, ganz allgemein Montanwachs; speziell für die Emulgierung hochschmelzender Syntheseparaffine (Schmelzpunkt 90° und darüber) ist ein erheblicher Zusatz wachsartiger Stoffe erforderlich. Gegenüber diesem bekannten Stand der Technik ist es eine wesentliche Erleichterung, bei der Herstellung von Paraffinemulsionen, wenn man nur unoxydierte Paraffine der Benzinsynthese als Emulgator und gleichzeitig als Wachskomponente bei der Emulsion verwenden kann.

Sollte der Prüfer die Anmeldung in dieser allgemeinen Form nicht durchgehen lassen, vor allem deshalb, weil das Oxydationsmittel nicht eindeutig festgelegt ist, so wäre zu erwägen, ob man sich nicht auf solche Oxydationsprodukte beschränken sollte, die mit Hilfe von Natriumbichromat-Schwefelsäure aus den Paraffinen, bzw. den Olefinen hergestellt sind, denn für diese Oxydationsprodukte läßt sich zweifelsfrei ein Vorteil gegenüber sonstigen Fettsäuren erkennen, da man bei Verwendung von Bichromat-Schwefelsäure, wie schon bei R 513 ausgeführt, sehr hochmolekulare Oxydationsprodukte erhält, deren Wachscharakter ohne weiteres feststeht.

Eine evl. neue Anmeldung könnte die Verwendung von durch Oxydation von Paraffin mittels Dichromat-Schwefelsäure hergestellten Fettsäuren als Emulgator und gleichzeitig Wachskomponente für wässrige Emulsionen von Paraffin speziell Hartwachs schützen.

In den Ausführungsbeispielen sind, wie in R 514 einige analytische Fehler zu korrigieren. Im Beispiel 3 hat das Fettsäuregemisch eine NZ von 95 und eine VZ von <sup>100</sup>96 und im Beispiel 4 haben die Fettsäuren eine NZ von 91,6 und eine VZ von <sup>96</sup>93.

22. Januar 1941

BL. II Go/Wk

An die Patentstelle!

Betr.: R 513

- 1) "gegebenenfalls" kann gestrichen werden, da mindestens zweimalige Oxydation immer erforderlich ist.
- 2) Da im Patentanspruch steht, daß die Paraffine in geschmolzenem Zustande oxydiert werden sollen, ist nicht recht ersichtlich, was der Prüfer noch will.
- 3) In die neuen Unterlagen müßten die in unserem Bescheid vom 13.11. angegebenen Argumente (vgl. S. 2 Abschnitt 3 und 4 und S. 3 Abschnitt 1) unter Umständen in erweiterter Form aufgenommen werden. Es könnten auch die Sachen teilweise im Patentanspruch erwähnt werden.

Vor allem muß Absatz 3 und 4 S. 1 geändert werden.

*Klein*