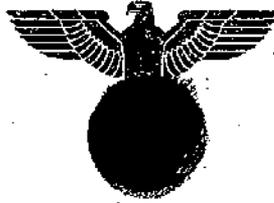


DEUTSCHES REICH



AUSGEBEN AM  
14. NOVEMBER 1940

REICHSPATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

№ 698 654

KLASSE 22h GRUPPE 2

W 101481 IVc/22h

2017



Dr. Hellmuth Lauth in Markkleeberg



ist als Erfinder genannt worden.

Dr. F. Wilhelmi Fabrik chemischer Produkte in Taucha, Bez. Leipzig

Herstellung von Trockenstoffen

Patentiert im Deutschen Reiche vom 9. Juli 1937 ab

Patenterteilung bekanntgemacht am 17. Oktober 1940

Gemäß § 2 Abs. 2 der Verordnung vom 28. April 1938 ist die Erklärung abgegeben worden,  
daß sich der Schutz auf das Land Österreich erstrecken soll

Es wurde gefunden, daß man zu sehr wert-  
vollen Trockenstoffen für Firnisse, Lacke, Öl-  
farben, Schiffsboden- und Rostschutzfarben ge-  
langen kann, wenn man die, bei dem Verfahren  
5 von Fischer-Tropsch (Kohlenoxydhydrie-  
rung) zur Herstellung von künstlichem Benzin  
anfallenden synthetischen Säuregemische oder  
Fraktionen derselben, vorzugsweise die mittleren,  
durch Behandeln mit Metalloxyden oder -salzen  
10 in Produkte überführt, die in Wasser nicht lös-  
lich sind.

Es ist bekannt, brauchbare Trockenstoffe aus  
Naphthensäure, trocknenden oder nichttrock-  
nenden Ölen herzustellen. Auch ein- oder mehr-  
15 basische Mono- oder Polyoxysäuren oder deren  
Glycerinester sind zur Herstellung von Trocken-  
stoffen mit hohem Metallgehalt erfolgreich ver-  
wendet worden. Alle diese die organische  
Komponente der Trockenstoffe bildenden Aus-  
gangsstoffe stehen im Inlande nicht oder nur in,  
20 ungenügender Menge zur Verfügung. Die auch  
im Inlande gewinnbaren Oxysäuren, wie Glykol-

säure oder Milchsäure, können zur Herstellung  
von Trockenstoffen aber nur gemeinsam mit  
natürlichen fetten Ölen verwendet werden, deren  
25 Menge ungefähr das 12- bis 18fache betragen  
muß, da die Schwermetallsalze der im Inlande  
gewinnbaren Oxysäuren in Leinöl oder den in Be-  
tracht kommenden Lösungsmitteln unlöslich  
sind.

Die erfindungsgemäß verwendeten Fettsäuren  
jedoch enthalten Oxysäuren nicht oder nur in  
Spuren, werden im Inlande hergestellt und  
können auch ohne zusätzliche Verwendung von  
natürlichen, aus dem Auslande einzuführenden  
30 Ölen zur Herstellung brauchbarer Trockenstoffe  
dienen.

Es ist ferner bekannt, die bei der Reinigung  
des Rohwollfettes anfallenden rohen Wollfett-  
fettsäuren als Ausgangsmaterial für die Her-  
40 stellung von Trockenstoffen zu verwenden. Diese  
rohen Säuren enthalten jedoch alle die unange-  
nehmen Geruchsstoffe, welche aus dem Rohwoll-  
fett entfernt werden müssen, um dieses verwen-

dungsfähig zu machen. Der den rohen Wollfett-  
 fettsäuren anhaftende Geruch teilt sich auch  
 den daraus hergestellten Trockenstoffen mit;  
 der unangenehme Geruch wird als nachteilig  
 empfunden. Außerdem ist die Löslichkeit dieser  
 Trockenstoffe zur Herstellung von Sikkativen  
 nur gering, geringer als diejenige der bekannten  
 leinölsauren Trockenstoffe und der Löslichkeit  
 der Trockenstoffe gemäß vorliegender Erfindung  
 weitaus unterlegen.

Ferner sind die aus Paraffin und Montanwachs  
 durch oxydativen Abbau entstehenden Säure-  
 gemische zur Herstellung von Trockenstoffen  
 vorgeschlagen worden, wobei salben- bis pech-  
 artige Trockenstoffe entstehen. Demgegenüber  
 sind die Säuregemische der vorliegenden Erfindung  
 auf synthetischem Wege direkt aus Kohlen-  
 oxyd und Wasserstoff hergestellt, bilden feste  
 Trockenstoffe und führen bisher nicht verwendete  
 Abfallprodukte einem technisch wertvollen  
 Zwecke zu.

Bereits die bei dem Fabrikationsverfahren zur  
 Herstellung von künstlichem Benzin anfallenden  
 rohen Säuregemische sind zur Herstellung der  
 Trockenstoffe geeignet, doch ist es vorteilhaft,  
 das Säuregemisch nach bekannten Verfahren zu  
 reinigen. Die Isolierung des Säuregemisches aus  
 dem bei der Herstellung von künstlichem Benzin  
 entstehenden Rohprodukt geschieht durch Ex-  
 traktion mit Alkalilauge. Das anfallende Ex-  
 traktionsprodukt ist unmittelbar zur Herstellung  
 der Trockenstoffe geeignet. Der mehr oder weni-  
 ger große Gehalt an freiem Alkali kann durch  
 Zusatz des aus deren Anfällen herkommenden  
 Säuregemisches oder auch durch Verwendung  
 anderer Säuren, die zur Herstellung von Trocken-  
 stoffen geeignet sind, neutralisiert werden, wie  
 beispielsweise Harz, Leinölfettsäure, Ölsäure,  
 Naphthensäure, Sojaölfettsäure und ähnliche.  
 Dabei ist diese Neutralisation nicht auf eine  
 einzige dieser Säuren beschränkt. Es kann zum  
 Neutralisieren also beispielsweise Sojaölfettsäure  
 und Naphthensäure gemeinsam verwendet werden.  
 Das freie Säuregemisch selbst kann man  
 mit Alkali oder alkalisch wirkenden Substanzen,  
 z. B. Ätznatron, Soda, Ammoniak usw., behan-  
 deln.

Die Untersuchung von Proben der aus der  
 Fabrikation stammenden synthetischen Säure-  
 gemische selbst ergab die Anwesenheit von  
 Säuren mit einem Äquivalentgewicht  $C_{14}H_{28}O_2$   
 und höher, während von den wasserlöslichen  
 Fettsäuren nur geringe Mengen gefunden wurden.

Die entstehenden Lösungen bzw. die erwähnte  
 neutralisierte Extraktionslange wird vorteilhaft  
 in der Wärme mit Lösungen von Erdalkali- oder  
 anderen Metallsalzen behandelt. Es entstehen  
 Niederschläge, welche bei höherer Temperatur  
 pastenförmig zusammenfließen und dabei ihr  
 Wasser verlieren. Das Wasser kann auch unter  
 Verwendung von Vakuum bzw. Zusatz von

wasserunlöslichen Lösungsmitteln abgetrieben  
 werden. Die auf diese Weise gewonnenen Metall-  
 verbindungen sind in Wasser schwer bzw. gar  
 nicht löslich.

Nach Wahl der benutzten Metallsalze  
 können Trockenstoffe von verschiedenen Eigen-  
 schaften erhalten werden. Als Metallsalze  
 kommen die wasserlöslichen Salze von beispiels-  
 weise Calcium, Aluminium, Zink, Kupfer,  
 Quecksilber, Mangan, Kobalt, Blei, Cer in  
 Frage. Es können auch Mischungen von Metall-  
 salzen verwendet werden, z. B. Bleiacetat und  
 Manganacetat oder Kobaltacetat, Zinksulfat  
 und Manganchlorid.

Ein anderer Weg zur Gewinnung der Trocken-  
 stoffe besteht darin, daß das Säuregemisch oder  
 Fraktionen desselben direkt mit Salzen aus  
 leicht flüchtigen organischen Säuren und Oxyden  
 oder Hydroxyden der genannten Metalle umge-  
 setzt wird. So kann man beispielsweise das  
 Säuregemisch direkt mit Bleiglätte erhitzen  
 und dadurch den Trockenstoff herstellen oder  
 auch Bleiglätte und Kobaltacetat gemeinsam  
 verwenden.

Abgesehen davon, daß auf diese Weise ein  
 heimischer Rohstoff an Stelle der üblicherweise  
 aus dem Auslande einzuführenden, sonst zur  
 Herstellung von Trockenstoffen dienenden Öle,  
 Harze oder Naphthensäuren erfolgreich verwen-  
 det werden kann, zeichnen sich die neuen  
 Trockenstoffe zum Teil auch durch besonders  
 günstige Eigenschaften aus. So können Trocken-  
 stoffe erhalten werden, welche gegenüber den  
 Linoleaten den Vorzug haben, daß sie keine  
 Haut bilden, da die als Ausgangsmaterial dienenden  
 organischen Säuren nicht sauerstoffempfindlich  
 sind. Ferner können Trockenstoffe erhalten  
 werden, welche trotz des hohen Metallgehaltes  
 leicht löslich sind und konzentrierte beständige  
 Lösungen bilden. Beispielsweise kann aus dem  
 synthetischen Säuregemisch und Bleiglätte ein  
 Bleisalz hergestellt werden, welches etwa 30%  
 Blei enthält und im Verhältnis 2:3 löslich in  
 Sangajol und in dieser Lösung beständig ist, was  
 bei leinölsaurem Blei vom gleichen Bleigehalt  
 nicht erzielt werden kann. In manchen Fällen  
 ist es vorteilhaft, den Trockenstoff in Leinöl-  
 fettsäure oder Ölsäure zu lösen. So bildet bei-  
 spielsweise ein auf dem Fällungswege aus dem  
 in Frage stehenden Säuregemisch hergestelltes  
 Mangansalz in Leinölfettsäurelösung im Ver-  
 hältnis 2:3 ein klares dünnflüssiges Produkt.  
 An Stelle der Leinölfettsäure kann auch ein Ge-  
 misch von einem Öl und einer Fettsäure, z. B.  
 1 Teil Bucheckernöl und 2 Teilen Sojaölfettsäure,  
 verwendet werden. Die bekannten gelatinie-  
 rungsverhindernden Mittel können zugesetzt  
 werden.

An Stelle des ursprünglich anfallenden Säure-  
 gemisches können auch Fraktionen desselben,  
 vorzugsweise die mittleren, angewendet werden.

Ferner kann zur Erzielung besonders gewünschter äußerer Eigenschaften an Stelle des künstlich gewonnenen Säuregemisches auch ein Teil desselben durch die Säure eines trocknenden oder halbtrocknenden oder sonstigen Fettes oder Öles oder auch durch Harz oder Naphthensäure ersetzt werden. Auch hier kann zur Herstellung des Trockenstoffes ein Gemisch von Metallsalzen oder Metallsalzen und Metalloxyden verwendet werden. Ferner können die auf oben beschriebene Weise hergestellten Trockenstoffe mit Resinaten, Linoleaten, Naphthenaten, Oleaten usw. des gleichen oder eines anderen Metalles verschmolzen werden, z. B. das erwähnte Bleisalz mit leinölsaurem Kobalt und/oder naphthensaurem Zink.

Es ist also möglich, die neuen Trockenstoffe mit allen denjenigen Eigenschaften versehen herzustellen, welche von einem Trockenstoff verlangt werden können. Ihre trocknungsbeschleunigende Wirkung ist abhängig von Art und Menge des vorhandenen Metalls und entspricht derjenigen der Linoleate oder Naphthenate vom gleichen Metallgehalt.

#### Beispiel 1

16 Teile Leinöl, 6,5 Teile Haitran, 8 Teile des aus der Extraktionslauge mit Säure abgeschiedenen rohen synthetischen Säuregemisches von dunkler Farbe und einer Säurezahl von etwa 260 werden mit 20 Teilen Bleiglätte in üblicher Weise verschmolzen. Man erhält 50 Teile Ausbeute eines festen Bleitrockenstoffes mit 35% Blei.

Die Lösung eines derartigen Bleitrockenstoffes in Sangajol ist klar und beständig.

#### Beispiel 2

33 Teile Leinöl, 14 Teile synthetische Mischfettsäure, roh, von dunkler Farbe und einer Säurezahl von etwa 310 werden mit 23 Teilen eines Manganoxyschlammes erhitzt, bis alles Wasser verdunstet und alles Mangan in Lösung gegangen ist. Man erhält 52 Teile Ausbeute eines festen Trockenstoffes mit etwa 8% Mangan.

Eine Lösung von 40 Teilen dieses Mangan-trockenstoffes in 60 Teilen Sangajol und 6 Teilen wasserfreien Alkohols ist dünnflüssig, klar und lagerbeständig.

#### Beispiel 3

50 Teile synthetische Mischfettsäure von Beispiel 2 werden mit 39 Teilen Natronlauge von 37° Bé neutralisiert und die Seife heiß mit 60 Teilen Manganchloridlösung von 35° Bé ausgefällt. Nach Waschen mit Wasser wird der ausgefallene Mangan-trockenstoff mit etwa 60 Teilen Leinölsäure entwässert und verschmolzen. Man

erhält etwa 110 Teile Ausbeute eines dickflüssigen Trockenstoffes mit 7,5% Mangan.

Seine Lösung in Sangajol ist klar und gut lagerbeständig.

#### Beispiel 4

18 Teile Leinölsäure, 5 Teile synthetische Mischfettsäure von Beispiel 2 und 3 Teile Leinöl werden mit 2,8 Teilen Kobaltoxydulhydrat erhitzt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Man erhält 27 Teile Ausbeute eines klaren dickflüssigen Trockenstoffes mit etwa 6% Kobalt.

Er bildet leicht herstellbare und beständige Lösungen in Sangajol.

#### Beispiel 5

30 Teile synthetische Mischfettsäure, aus dem rohen Material durch Destillation gereinigt, von heller Farbe und einer Säurezahl von etwa 320 und 70 Teile Naphthensäure (S. Z. 277) werden mit 75 Teilen Natronlauge von 36° Bé verseift und mit Bleiacetat quantitativ gefällt. Nach Auswaschen des Fällungsproduktes wird dasselbe mit 3 Teilen Sojaölfettsäure durch Schmelzen entwässert. Man erhält 150 Teile Ausbeute eines dickpastösen, blanken Trockenstoffes mit etwa 32% Blei.

Seine Lösung 40:60 in Sangajol ist sehr klar, hell und lagerbeständig.

#### Beispiel 6

83 Teile synthetische Mischfettsäure destilliert, hell, flüssig, Säurezahl 340, werden mit 60 Teilen technischer Lauge von 36° Bé verseift und in der Hitze mit einer wässrigen Lösung von 68 Teilen Kobaltsulfat ausgefällt. Nach Waschen mit Wasser wird vorsichtig verschmolzen. Man erhält etwa 80 Teile Ausbeute eines zähflüssigen klaren Kobalt-trockenstoffes mit etwa 14% Kobalt.

Eine Lösung von 20 Teilen dieses Kobalt-trockenstoffes in 40 Teilen Solventnaphtha und 5 Teilen wasserfreien Alkohols ist flüssig und unverändert beständig wie auch eine solche von beispielsweise 20 Teilen Kobalt-trockenstoff in 10 Teilen Leinölfettsäure, 20 Teilen Sangajol und 10 Teilen wasserfreien Alkohols.

#### PATENTANSPRUCH:

Verwendung der bei der Erzeugung von künstlichem Benzin nach dem Verfahren von Fischer-Tropsch (Kohlenoxydhydrierung) anfallenden synthetischen Säuregemische oder von deren Fraktionen, gegebenenfalls nach Zusatz von Harzen, Ölen, Fettsäuren oder Resinaten, Oleaten, Linoleaten, Naphthenaten, zur Herstellung von wasserunlöslichen Trockenstoffen.