

63/295

Herrn Dr. Zehsbofer z. H. 15.9.44

" Dr. Rumeck z. H.

" Dr. Petrovski z. H.

Dr. v. Czetsch

Studien über öllösliche Seifen.

gez. G. Wietzel

Studien über öllösliche Seifen.

Neben den Öl/wa-Emulgatoren besitzen die wa/Öl-Emulgatoren in der Technik und Industrie größere Bedeutung. Mit ihrer Hilfe werden Bitumina emulgiert, Salben hergestellt.

Bisher hat man nur eine Gruppe von guten wa/Öl-Emulgatoren, die der Pharmazie zwar zur Verfügung stehen, die aber infolge ihres Preises für die Technik nicht in Frage kommen. Es handelt sich um die Sterine und zwar nur um diejenigen, die mit Digitonin gefällt werden.

Die Technik benutzt die Ca-Seifen von Fett und Naphthenseifen um wa/Öl-Emulsionen herzustellen. Dies wird bisher nach rein empirischen Gesichtspunkten durchgeführt, systematische Untersuchungen liegen nicht vor, da bisher die Methoden zur Prüfung dieses Emulsionstyps fehlten. Da in der Wasserzahlkurve, über die ich unlängst berichtete, eine Testmöglichkeit gegeben ist, waren folgende Probleme zu klären:

1. Ist die Calciumseife der beste Emulgator oder sind die Seifen anderer Metalle, Li, Mg, Fe, Cu, Al, besser brauchbar?
2. Welchen Bau haben die am besten geeigneten Fettsäuren, sind kurz- oder langkettige, verzweigte, Harz- oder Naphthenseifen vorzuziehen?
3. Sind die Emulsionen echte oder Pseudoemulsionen?
4. Kann man die Emulsionen haltbarer machen?

Die Versuche zur Klärung des Punktes 1 wurden mit folgenden Fettsäuren angestellt: C<sub>6</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>11</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>13</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub>, C<sub>18</sub>, C<sub>20</sub>, Vorlauf C<sub>6</sub> - C<sub>9</sub>, Seifenfettsäure, Nachlauf II, Ölsäure, Ricinolsäure und Naphthensäure. Die verschiedenen, größtenteils festen oder salbigen Salze wurden einerseits 1 %ig und 10 %ig in Vaselin und andererseits 1 %ig in Motorenöl gelöst. Mit Ausnahme des ricinolsauren Calciums, das sich in Vaselin nicht löst, waren alle Salze in den obengenannten Kohlenwasserstoffen löslich. Die Calciumsalze erhöhten die Wasserzahl (die Wasserzahl gibt die Menge Wasser in Gramm an, die 100 g der Ölkomponente einer wa/Öl-Emulsion bei Zimmertemperatur dauernd festhalten kann) vom Vaselin, die ca. 10 ist, laut folgender Tabelle:

100000391

Calciumsalz gemischt mit Fettsäuren	Vaseline		und Motorenöl
	1 %	10 %	1 %
C <sub>6</sub>	11	18	80
C <sub>8</sub>	10	11	118
C <sub>11</sub>	4	10	-
C <sub>12</sub>	5	18	140
C <sub>13</sub>	19	24	118
C <sub>14</sub>	22	36	72
C <sub>16</sub>	10	20	150
C <sub>18</sub>	14	24	-
C <sub>20</sub>	20	64	164
Vorlauf C <sub>6</sub> - C <sub>9</sub>	12	20	84
Seifenfettsäure	38	48	139
Nachlauf II	70	96	190
Ölsäure	63	60	220
Ricinolsäure	unlösl.	unlösl.	96
Abietinsäure	36	48	141
Naphtensäure	46	96	170

Die gesättigten Emulsionen auf der Basis von Ca-Seifen machen frisch bereitet einen hervorragenden Eindruck, trennen sich aber innerhalb weniger Stunden. Die Magnesiumseifen bzw. die damit hergestellten Emulsionen verhalten sich den Calciumpräparaten ähnlich. Die Li-Seifen sind wasserlöslicher und bilden ein Bindeglied zwischen Na- und Ca-Seifen. Als Emulgatoren sind sie mehr Ca-Seifenähnlich und liefern Wa/Öl-Emulsionen.

Von allen Ca-, Mg- und Li-Seifen, also von insgesamt 144 Probeemulsionen waren nur einige wenige stabil und zerfielen erst bei erhöhter Temperatur. Es sind dies:

Zusammensetzung	zers. Temp.
10 % Vaseline Calcium C <sub>6</sub>	90°
10 % Vaseline Calcium C <sub>8</sub>	80°
10 % Vaseline Calcium C <sub>16</sub>	83°
10 % Vas. Calcium Nachlauf II	54°
10 % Mg Vas. Nachlauf II	80°
10 % Vas. Mg Naphtensäure	80°
10 % Vas. Li Seifenfettsäure	58°
1 % Motoröl Mg C <sub>16</sub>	70°
1 % Motoröl Mg Nachlauf II	70°

Das ganze Verhalten der geprüften Emulgatoren läßt darauf schließen, daß es sich um Emulgatoren handelt, denen jede stabilisierende Wirkung abgeht. Es ist gleichgültig, ob man die Ca-, Mg- oder sonstige Seifen verwendet. Die weiteren Versuche wurden daher mit den am leichtesten zugänglichen Calcium-Seifen angestellt. Ich versuchte durch Zusätze zur Öl- und Wasserphase die fehlende Stabilisierung herzustellen. Als Zusätze wurden verwendet:

Ölphase

- 5 % Bienenwachs
- 3 % Wollfett
- 3 % Cetylalkohol
- 3 % Walrat

Wasserphase

- 1 % Tylose in Wasser
- 2 % polyacrylsaures Natrium

Die Resultate waren:

1. Bienenwachs mit Ca-Salz der Nachlauffettsäure II. 20, 30, 40, 50, 60 % in Vaseline und Motoröl. Je größer der Ca-Seifenzusatz um so kleiner die Wasseraufnahme. Die Mischungen ab 40 bzw. 50 % waren stabil, die mit geringerem Zusatz instabil.
2. Wollfett mit denselben Seife-Vaseline-Motoröl-Mischungen. Halten ab 30 % Ca-Seifen fallend von 60 (bei Vaseline) bzw. 90 % (bei Öl) bis 28 bzw. 66 % die Temperatur aus, ein Resultat, das natürlich auch Wollfett allein erreicht.
3. Cetylalkohol. Resultate mit 20 %igen und höheren Mischungen nicht befriedigend. Zersetzung oder geringe Wasseraufnahme.
4. 3 % Walratzusatz. Keine Verbesserung der Emulgierwirkung durch den Zusatz bei 1, 10, 20, 30 %igen Vaseline- bzw. Öl-Emulgatorverarbeitungen.
5. Tylosezusatz zur Wasserphase verbessert die Temperaturbeständigkeit der Wa/Öl-Emulsionen, die durch Verschmelzen von 20 und mehr Prozent Ca-Seife (Nachlauf) und Einarbeiten der Tylozelösung entstehen. Diese Tatsache besitzt Interesse, da man auf diesem Wege die instabilen Wa/Öl-Emulsionen anscheinend zu einem gewissen Grad festigen kann.
6. Zusatz von 2 % Viscol SMA (polyacrylsaures Natrium) zur wäßrigen Phase. Die Resultate decken sich mit denen von Punkt 5, doch sind hier schon 10 %ige Seifen-Vaseline-Wasser-Emulsionen stabil. Bei der Öl-Emulgator Wasser-Emulsion war nur die Mischung mit 10 % Seife stabil.

Zusammenfassung: Anhand der Wasserzahlkurven von insgesamt 632 Mischungen Ca-Salz-Vaseline bzw. Einheitsmotoröl, denen z.T. noch Emulsionsverbesserer zugefügt waren, wurde die Emulgierwirkung der Ca-, Mg-, Al-, Ba-, Li-, Cu- und Fe-Seifen zahlreicher Fettsäuren geprüft. Allen dieser Emulsionen gemeinsam ist die Tatsache, daß die Gemei-

scho zwar große Mengen Wasser aufnehmen, den Großteil aber binnen kurzer Zeit wieder abgeben. Der Zusatz von Emulsionsverbesserern erhöht die Halbarkeit und Temperaturbeständigkeit nicht. Man ist nicht in der Lage festzustellen, daß die eine oder andere Fettsäure besonders gut emulgierende Ca- oder sonstige Salze liefert oder daß mit der Kettenlänge etwa die Emulgierkraft in irgend einer Weise parallel geht. Dies läßt darauf schließen, daß es bei den Wa/Öl-Emulsionen genau wie bei den Öl/Wa-Emulsionen auch Pseudoemulsionen gibt und daß die fettlöslichen Seifen solche Pseudoemulgatoren vom Wa/Öl-Typ darstellen.

Die zweite Folgerung aus den Versuchen ist die, daß man haltbare Wa/Öl-Emulsionen mit öllöslichen Seifen als Emulgatoren nur dann herstellen kann, wenn man das scheinbar sehr große Aufnahmevermögen nur zu Bruchteilen ausnutzt.

h. t. h.