

K o n s i s t e n t e F e t t e .

IV. Mitteilung

Herstellung konsistenter Fette aus niedrigstmolekularen Fettsäuren.

Nachdem die Verarbeitung von Vorläufsäuren mit einer Kohlenstoffzahl von C<sub>4</sub> bis C<sub>9</sub> bei der Herstellung konsistenter Fette keine Schwierigkeiten machte, war es von Interesse, ob sich noch niedriger molekulare Fettsäuren zum gleichen Zwecke verwenden lassen. Wir untersuchten daher die Eignung der Essigsäure und Ameisensäure.

I. Kalkverseifte Fette unter Mitverwendung von Essigsäure.

Calciumacetat ist weder in Mineralöl löslich, noch unter Mitverwendung von Wasser emulgierbar. Dieses ist weiter nicht erstaunlich, da auch die Calciumsalze der Vorläufsäuren nicht allein, sondern nur in Kombination mit Nachläufsäuren bzw. Montanwachs die Herstellung von Wasser-in-Öl-Emulsionen gestatten. Orientierende Versuche zeigten, daß sich Calciumacetat ebenfalls nur unter Mitverwendung von Nachläufsäuren in Mineralöl emulgieren läßt. Um die Eigenschaften solcher Emulsionen zu untersuchen, wurde folgende Versuchsreihe durchgeführt:

	U 276	U 275	U 270	U 274	U 273
% NS	15	15	15	15	11,3
% ES	-	-	10	20	7,5
% CaO	1,42	6,8	6,8	13,6	10,2
% Öl	84	78	69	62	71
Tropfp. °C	-	85	111	üb. 118	82
% H <sub>2</sub> O	2	1,6	0,8	1,8	3

Die obige Versuchsreihe geht von einem Grundfett U 276 aus, dessen Seifenkomponente nur aus Nachlaufsäure gebildet wird, wobei die angewandte Kalkmenge nur um einige Prozente größer ist als sie stöchiometrisch dem Säuregehalt entspricht. U 275 zeigt dasselbe Fett mit stark erhöhtem Kalkgehalt. U 270 enthält - verglichen mit dem Grundfett U 276 - einen Zusatz von 10 % Essigsäure und die zugehörige Kalkmenge, um ein neutrales Fett zu erhalten. U 274 enthält einen doppelten Kalküberschuß. Ein Vergleich der genannten vier Fette ergibt folgendes: Das Grundfett U 276 ist von derart geringer Konsistenz, daß es nicht mit einem konsistenten Fett, sondern eher mit einem trüben biskosen Öl verglichen werden kann.

Der Zusatz von 10 % Essigsäure und der zugehörigen Menge Kalk (5,38 % CaO), mit anderen Worten, der Zusatz von 15,38 % Calciumacetat, führt zu einem Fett hoher Konsistenz, U 270, das in geringem Maße körnige Ausscheidungen zeigt. Der Calciumacetatzusatz bedingt somit eine sehr erhebliche Konsistenzsteigerung. Es wäre denkbar, daß das Calciumacetat lediglich als Füllmaterial wirksam ist und sich dadurch seine konsistenzsteigernde Wirkung erklärt. Daß dies nicht der Fall ist, zeigt ein Vergleich mit dem Fett U 275, das den

2894

gleichen Kalkgehalt wie U 270 enthält. Das Fett U 275 ist zwar von höherer Konsistenz als das Grundfett U 276, aber unvergleichlich weicher als das Calciumacetat enthaltende Fett U 270. Ueberdies ist das Fett U 275 nicht haltbar, nach einer Lagerdauer von einigen Wochen findet Trennung in einen fließend weichen Anteil und einen Bodensatz statt.

Es kann somit gefolgert werden, daß dem Calciumacetat eine stärkere konsistenzsteigernde Wirkung als dem Kalziumhydroxyd zukommt. Oder mit anderen Worten, auch die Essigsäure ist bei der Herstellung der obigen Fette als konsistenzgebender Faktor wirksam.

In zwei Parallelansätzen wurde das gleiche Fett mit einem Wassergehalt von ca. 2 bzw. 4 % hergestellt. Der höhere Wassergehalt läßt die Konsistenz nur wenig weicher werden, dafür verschwinden die körnigen Ausscheidungen. Da die Konsistenz nach unseren früheren Versuchen durch einen größeren Kalküberschuß überraschend stark gesteigert werden kann, wurde dieser Effekt auch beim Fett U 270 untersucht. Das Fett U 274 enthält genau die doppelte Kalkmenge. Der Versuch bestätigte die Erwartungen nicht. Die Konsistenz dieses Fettes ist wenig anders als die des Fettes U 270. Abschließend wurde aus dem Fett U 274 ein solches von normaler Konsistenz entwickelt. Hierzu wurde der Gesamtfettsäuregehalt gesenkt, das Verhältnis der einzelnen Seifenbildner aber wie beim Ansatz U 270 unverändert beibehalten. Das Fett U 273 enthält ca. 75 % der Seifenmenge des Ansatzes U 274. Nach diesem Ansätze wurde ein einwandfreies Fett normaler Konsistenz erhalten.

Zusammenfassend ergibt somit die durchgeführte Versuchsreihe, daß auch Essigsäure zur Herstellung konsistenter Fette auf Kalkseifenbasis als Fettsäurekomponente mit konsistenz erhöhender Wirkung angewandt werden kann.

II. Natronverseifte Fette unter Mitverwendung von Essigsäure.

In Übereinstimmung mit den vorstehenden Versuchen konnte zunächst festgestellt werden, daß aus Natriumacetat, Wasser und Öl allein sich auch keine Emulsion aufbauen läßt, dies wird erst möglich unter Mitverwendung anderer Fettsäuren. Zum Ansatz U 191 (vergl. Bericht V b<sub>1</sub> Nr. 4, S. 5) wurden während des Siedens einmal 5 %, einandermal 10 % Natriumacetat hinzugefügt. Die beiden Versuchsansätze hatten demnach folgende Zusammensetzung:

	U 277 II	U 277 III
NS	13,22 %	13,22 %
NaOH	1,72 %	1,72 %
Na.-acetat	10,00 %	5,00 %
Ma 35	<u>75,00 %</u>	<u>80,00 %</u>
	99,94	99,94
Wassergehalt:	0,3 %	ca. 1,0 %
Tropfpunkt:	über 210°C	über 210°C

Aus unseren früheren Versuchen war es uns bekannt, daß eine Erhöhung des Gehaltes an niedrigmolekularen Fettsäuren die Konsistenz der Fette weicher werden läßt, gleichzeitig aber eine tropfpunkterhöhende Wirkung hat. Diese Erfahrung wurde durch die obigen Versuche vollkommen bestätigt. Der Zusatz von Natriumacetat bewirkt vor allen Dingen eine enorme Stei-

gerung des Tropfpunktes. Vergleichsweise besitzt ein Fett der gleichen Zusammensetzung wie U 277 II und III, aber ohne Zusatz von Natriumacetat (U 191) einen Tropfpunkt von nur 119°C. Der Zusatz von 5 bzw. 10 % Natriumacetat hat somit eine Steigerung des Tropfpunktes von 119°C auf über 210°C bewirkt. Die Konsistenz der Fette wird durch den Azetatzusatz nicht nur weicher, sondern auch petrolatumähnlich, d.h. die Fette werden sehr zügig.

Bei der Tropfpunktsbestimmung konnte beobachtet werden, daß sich die mit Luft in Berührung stehende Fettoberfläche deutlich braun verfärbte. Die Braunfärbung deutet auf eine oxydative Angreifbarkeit der Fette hin. Ein Verkrusten konnte aber nicht beobachtet werden. Die Konsistenz der im Nippel des Tropfpunktapparates befindlichen Fette war nach der Erhitzung auf 210°C sowohl im Innern als auch an der Oberfläche unverändert geschmeidig und durchaus einwandfrei.

Obwohl der Natriumacetatgehalt in den Fetten U 277 II und III sich wie 2 : 1 verhält, sind die Eigenschaften beider Fette sehr ähnlich. Wesentliche Unterschiede konnten weder in der Konsistenz noch im Tropfpunkt beobachtet werden. Daher liegt die Frage sehr nahe, ob nicht auch mit wesentlich kleineren Zusätzen von Natriumacetat ähnliche Wirkungen erzielt werden können.

Die Versuche wurden nicht weiter fortgesetzt, es ist aber anzunehmen, daß die tropfpunktsteigernde Wirkung des Natriumacetatzusatzes technisch ausgenutzt werden kann.

III. Kalkverseifte Fette unter Mitverwendung von Ameisensäure.

Nach den erfolgreichen Versuchen mit Essigsäure wurde auch die Verwendung von Ameisensäure zur Herstellung konsistenter Fette untersucht. Die Klärung patentrechtlicher Fragen ließ diese Versuche von besonderem Interesse werden. Als Ameisensäure diente Ameisensäure Merck 25 %. Um mit den Essigsäureversuchen Vergleiche anstellen zu können, wurde im Ansatz U 270 die Essigsäure durch die äquivalente Menge Ameisensäure ersetzt. Ein solches Fett besitzt den gleichen prozentualen Gehalt an Kalk bzw. Nachlaufsäuren und kann auch mit dem Fett U 275 verglichen werden.

U 280	
Na	15,0 %
Ameisens.	7,7 %
CaO	6,8 %
Öl Ma 35	<u>70,5 %</u>
	100,0
Wassergehalt:	ca. 2 - 3 %
Tropfpunkt:	79°C

Das Fett bleibt beim Kaltrühren sehr lange zülig und dünn. Es tritt erst eine sehr langsame Verfestigung ein, die aber dann zu einem blanken Fett von völlig normalen Eigenschaften führt. Auch nach etwa vier Monaten Lagerung bleibt das Fett in seinen Eigenschaften völlig unverändert. Im Vergleich zu U 270 ist die Konsistenz viel weicher. Ameisensäure ist also als konsistenzgebender Faktor weniger wirksam als Essigsäure. Daß aber das im Fett enthaltene Calciumformiat nicht nur als Füllstoff, sondern tatsächlich als konsistenzgebender Faktor

fungiert, geht aus einem Vergleich mit dem Fett U 275 hervor, das - wie bereits erwähnt - unmittelbar nach der Herstellung von normaler, weicher Konsistenz war, nach kurzer Lagerung aber sich in einen fließenden Anteil und in einen Bodensatz trennte, also instabil war.

IV. Natronverseifte Fette unter Mitverwendung von Ameisensäure.

Um die Ameisensäure zweckmäßig dosieren zu können, wurde zunächst reines Natriumformiat hergestellt, das dann in entsprechender Einwaage als Zusatz bei der Herstellung des Fettes zugegeben wurde. Wie bei den Versuchen mit Natriumacetat, vergl. U 277, diente auch im vorliegenden Falle ein Fett gleicher Grundzusammensetzung (U 191).

Ein Zusatz von 10 % Natriumformiat erwies sich als zu groß.

	U 290 I	U 290 II
NS	13,22 %	13,22 %
NaOH	1,72 %	1,72 %
Natriumform.	10,00 %	5,00 %
Ol Ma 35	<u>75,00 %</u>	<u>80,00 %</u>
	99,94	99,94

Das Fett war nach dem Sieden völlig dünnflüssig.

Wassergeh.: 0,5 %

Tropfpunkt: üb. 210 °C

Das Fett U 290 II ist nach der Herstellung bedeutend fester als U 290 I, etwa von Vaselinekonsistenz und zeigt einen enorm hohen Tropfpunkt von über 210°C, ohne dabei zu verkrusten. Nach einigen Wochen Lagerung nahm aber die Konsi-

stanz merklich ab. Anscheinend findet eine Ausscheidung wächskristalliner Anteile statt. Als Folgerung ergibt sich somit, daß ein Zusatz von Ameisensäure durch eine tropfpunktsteigernde Wirkung auszuüben vermag. Die Versuche wurden nicht weiter fortgesetzt, zur technischen Herstellung weicher und abnorm hochtropfender Fette dürfte der Zusatz von Natriumacetat vorzuziehen sein.

V. Kalkverseifte Fette mittels Montanwachs und Essigsäure bzw. Ameisensäure.

Die Klärung patentrechtlicher Fragen machte es notwendig, auch die obigen Systeme zu untersuchen. Fette, deren Seifenkörper nur aus Montanwachs und Essigsäure bzw. Ameisensäure gebildet werden, lassen sich nicht herstellen. Sowohl Calciumacetat als auch Calciumformiat bilden anscheinend in derartigen Fetten keine Emulsionen. Man kann höchstens durch einen sehr großen Salzgehalt, bzw. durch Anwendung eines großen Überschusses an Calciumhydroxyd zu halbfesten Mischungen gelangen, die aber richtiger als ein Brei und nicht als konsistentes Fett anzusprechen sind. Es ist lediglich möglich, Essigsäure und Ameisensäure unter Mitverwendung anderer Fettsäuren, z.B. Vorlaufsäure, in ein Montanwachsfett einzuarbeiten. Es wurde folgende Versuchsreihe durchgeführt:

	U 294 II	U 294 III	U 294 I	U 294 IV
% VS	-	3,5	3,5	3,5
% Essigsäure	-	-	4,0	-
% Ameisensäure	-	-	-	4,0
% Montanwachs	7,5	7,5	7,5	7,5
% Calciumoxyd	4,5	4,5	4,5	4,5
% Öl	88,0	84,0	80,0	80,0



Die Versuchsreihe zeigte völlig einwandfrei:

1. Ohne Fettsäuren, nur mit Montanwachs allein, kann ein Fett der angegebenen Zusammensetzung nicht hergestellt werden. Das Fett U 294 II ist dünnflüssig, ohne Konsistenz.
2. Ein Zusatz von nur 3,5 % Vorlaufsäure genügt, um ein Fett normaler Konsistenz zu erhalten. U 294 III, Tropfpunkt  $95^{\circ}\text{C}$  unter Ölausscheidung.
3. Ein Zusatz von 4 % Essigsäure, U 294 I, ist von nicht feststellbarem Einfluß auf die Konsistenz. Tropfpunkt nicht meßbar, da Ölausscheidung und Verkrustung.
4. Ameisensäurezusatz läßt das Fett deutlich weicher werden, es wird aber gleichzeitig auch blanker. U 294 IV, Tropfpunkt  $98^{\circ}\text{C}$ .

Aus den vorstehenden Beobachtungen muß gefolgert werden, daß Essigsäure und Ameisensäure bei kalkverseiften Fetten auf Montanwachs/Vorlaufsäure-Basis keine konsistenzgebende Wirkung haben. Für Ameisensäure trifft sogar das Gegenteil zu. Ein Ameisensäurezusatz bewirkt eine Verringerung der Konsistenz.

#### VI. Messungen an der Almenmaschine.

Die im vorstehenden Bericht beschriebenen Fette wurden an der Almenmaschine auf ihre Schmierfähigkeitseigenschaften geprüft. Die Meßergebnisse sind in der untenstehenden Tabelle zusammengefaßt. Mit jedem Fett wurden drei Meßreihen aufgenommen. In der Tabelle sind die Reibungswerte bei 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25 x  $60\text{ kg/cm}^2$  Lagerdruck wiedergegeben.

Ganz rechts ist außerdem der kritische Lagerdruck angegeben, bei dem ein Fressen des Lagers stattfand.

Zur Auswertung der Meßergebnisse ist folgendes zu sagen: Vergleicht man zunächst die beiden Fette U 275 und U 270, wobei nochmals betont werden muß, daß das Fett U 275 nicht lagerbeständig ist, so ergibt sich, daß die Schmierfähigkeit des Fettes U 270 bis zu einem Lagerdruck von  $10 \times 60 \text{ kg/cm}^2$  besser ist. Die Messungen zeigen innerhalb dieses Druckbereiches kleinere Reibungswerte. In der in beiden Fällen hohen Druckbeständigkeit ist aber das Fett U 275 deutlich überlegen. Beide Fette besitzen denselben Kalkgehalt von 6,8 %. Während aber im Fett U 275 ca. 5,6 % des Kalks in freier Form als Kalkhydrat vorliegen, ist im Fett U 270 die Hauptmenge des Kalks, ca. 5,9 %, gebunden, vorzugsweise als Acetat. Es kann mit aller Vorsicht gefolgert werden, daß ein hoher Kalkgehalt die Druckbeständigkeit erhöht. Die Wirksamkeit von freiem Kalkhydrat ist hierbei größer als die in Form von Acetat gebundenem. Andererseits vergrößert freies Kalkhydrat die Reibung, während als Acetat gebundenes Kalkhydrat die Reibung herabsetzt. Das Fett U 274 besitzt nun eine ganz extreme Zusammensetzung, es enthält einen hohen Anteil als Acetat gebundenes Kalkhydrat, überdies aber auch noch ca. 7,7 % freies Kalkhydrat. In Übereinstimmung mit der gezogenen obigen Schlußfolgerung zeigt dieses Fett sowohl eine sehr hohe Druckbeständigkeit, als auch geringe, also günstige Reibungswerte. Nicht ganz in den Rahmen des bisher Betrachteten fügt sich die Prüfung des Fettes U 273. Dieses Fett wurde aus dem Ansatz U 274 durch Reduktion aller Seifenbestandteile bei sonst gleicher Zusammensetzung, auf 75 % entwickelt. Das

Fett U 273 besitzt entgegen den Erwartungen weder eine bemerkenswerte Druckbeständigkeit, noch ein günstiges Reibungsverhalten.

Die Mitverwendung von Essigsäure bei der Herstellung natronverseiften Fette bewirkt keine nennenswerten Änderungen der Schmiereigenschaften. (U 277 II und U 277 III). Es ist von Interesse, daß sich diese beiden Fette trotz des Unterschiedes im Essigsäuregehalt in ihren Schmiereigenschaften ebenso wenig unterscheiden, wie in ihren sonstigen Eigenschaften; auf letzteres wurde bereits einmal hingewiesen.

Ameisensäurezusatz bietet ebenfalls weder bei kalkverseiften noch natronverseiften Fetten schmiertechnische Vorzüge; vergl. die Messungen mittels der Fette U 280 und U 290 II.

Die unter Mitverwendung von Ameisensäure und Essigsäuren hergestellten Montanwachsfette wurden nicht an der Almenmaschine geprüft, daher Herstellung technisch nicht von Interesse ist. Diese Fette wurden, wie bereits betont, vornehmlich zur Klarstellung patentrechtlicher Fragen versuchsweise hergestellt.

Prüfungsergebnisse an der Almen-Maschine.

x 60 = Lagerdruck in kg/cm<sup>2</sup>

	1	2	3	4	5	10	15	20	25	Krit. Lagerdruck
U 275	0,7	1,5	3,0	4,1	5,2	10,6	11,8	28,3	30	25x60 kg
6,8 % Ca C	0,3	1,8	3,1	4,3	5,5	11,2	14,9	18,7	18,2	-
	0,8	2,3	3,7	4,9	6,7	9,7	11,4	14,1	-	24x60 kg
U 276	0,4	0,7	2,8	4,2	5,0	8,5	20,5	-	-	18x60 kg
6,8 % Ca C	0,8	1,8	2,5	2,5	2,7	7,8	22,5	-	-	17x60 kg
10 % E S	0,8	2,1	2,8	3,3	5,5	8,0	16,0	19,0	12,0	-
U 274	0,2	1,0	2,0	3,1	4,7	6,0	8,5	12,0	13,5	-
13,6 % Ca V	0,4	1,3	3,3	4,5	5,6	10,4	13,4	14,5	19,0	-
10 % E S	0,4	1,6	2,6	2,9	4,6	8,5	7,1	15,5	17,0	-
U 273	0,5	1,8	3,0	4,4	6,0	9,0	20,4	15,0	-	21x60 kg
10,2 % Ca C	0,8	1,5	2,7	4,5	5,8	10,2	-	-	-	13x60 kg
7,5 % E S	0,3	1,5	2,5	3,6	5,3	13,6	-	-	-	11x60 kg
U 277 II	0,6	1,3	2,2	3,3	4,2	-	-	-	-	8x60 kg
	0,3	1,4	2,4	3,5	5,4	15,1	-	-	-	11x60 kg
10 % E S	0,3	1,8	3,2	4,4	5,5	10,7	-	-	-	12x60 kg
U 277 III	0,5	1,2	2,5	3,8	5,0	8,9	-	-	-	13x60 kg
	0,5	1,9	3,0	4,1	5,2	13,9	-	-	-	14x60 kg
5 % E S	0,6	1,7	2,6	4,2	6,3	13,6	-	-	-	14x60 kg
U 280	1,1	2,0	3,2	4,5	5,4	9,5	13,7	16,3	-	21x60 kg
	0,4	1,7	2,9	4,0	4,9	8,6	-	-	-	15x60 kg
	1,1	2,2	3,5	4,5	5,3	12,3	12,6	20,6	-	24x60 kg
U 290 I	0,7	1,6	2,4	2,5	3,2	-	-	-	-	10x60 kg
	0,7	1,6	3,1	4,6	-	-	-	-	-	5 x60kg
	0,2	1,5	2,6	4,6	4,0	12,4	-	-	-	11x60 kg

Z u s a m m e n f a s s u n g .

Es wurde die Verwendbarkeit von Essigsäure und Ameisensäure zur Herstellung kalk- und natronverseifter Fette untersucht.

Die Untersuchung ergab:

Essigsäuren und Ameisensäuren können nicht allein, sondern nur in Kombination mit höhermolekularen Fettsäuren zu konsistenten Fetten verarbeitet werden. Bei kalkverseiften Fetten besitzen Essig- und Ameisensäuren eine konsistenzsteigernde Wirkung. Die Wirkung der Essigsäure ist hierbei größer als die der Ameisensäure. Schmiertechnisch bewirkt der Acetatzusatz in einem kalkverseiften Fett eine Erhöhung der Druckbeständigkeit, ohne Erhöhung der Reibung bei geringen Lagerdrücken. Die drucksteigernde Wirkung eines überschüssigen Kalkhydratzusatzes ist größer als die Wirkung eines entsprechenden Acetatzusatzes, führt aber zu Fetten, die bei geringer bzw. mittlerer Lagerbelastung hohe Reibung zeigen. Acetatzusatz und Kalkhydratüberschuß führt zu Fetten mit beachtlicher Hochdruckbeständigkeit.

Kalkverseifte Fette aus Essigsäure oder Ameisensäure und Montanwachs lassen sich ebenfalls nur unter Mitverwendung höhermolekularer Fettsäuren herstellen. Essigsäure und Ameisensäure besitzen in solchen Fetten keine konsistenzsteigernde Wirkung. Ameisensäure bewirkt im Gegenteil eine Konsistenzerniedrigung.

Die Mitverwendung von Ameisen- und Essigsäure zur Herstellung natronverseifter Fette ist möglich, durch einen derartigen Zusatz wird die Konsistenz verringert, die Fette werden

zügiger. Ferner bewirkt der Zusatz von Ameisen- oder Essigsäure eine sehr beachtliche Steigerung des Tropfpunktes. Es können weiche Fette mit einem Tropfpunkt über 200°C hergestellt werden. Schmiertechnisch besitzt der Zusatz von Ameisensäure oder Essigsäure zu natronverseiften Fetten keine Vorzüge.