

Verfahren zur Herstellung wertvoller Emulgatoren

*E III d*

Zur Herstellung von Wasser oder Öl und Wasser enthaltenden Paraffinemulsionen, wie sie beispielsweise als Bohnermassen, Lederpflegemittel oder Polierpasten ausgedehnte Verwendung finden, sind Emulgatoren bekannt, die durch Verseifung von natürlichen Fettsäuren oder entsprechenden Oxydationsprodukten von Paraffin, Erdwachs und ähnlichen Stoffen hergestellt werden. Als Verseifungsmittel dienen bei ihrer Herstellung wässrige Alkalilösungen, z.B. Pottasche-Lösungen. Die zur Anwendung kommenden Oxydationsprodukte oder Fettsäuren werden hierbei voll ausneutralisiert, sodass man nur stark alkalihaltige oder seifenartige Emulgatoren gewinnt, deren pH-Wert in wässriger Emulsion oberhalb von 8 beispielsweise bei 10 liegt. Bei der Verwendung als Bohnermasse oder Lederpflegemittel ist eine auch nur schwach alkalische Reaktion höchst unerwünscht, weil sie auf Holz und weit mehr noch auf Linoleum oder ähnliche Fussboden-Belagstoffe, sowie auf Leder ausserordentlich schädlich einwirkt. Zur Vermeidung dieser Nachteile muss man den mit derartigen Emulgatoren hergestellten Paraffin-Emulsionen beispielsweise Säurewaxse zusetzen, was umständlich ist und die Fabrikation verteuert.

Es ist auch bereits vorgeschlagen worden, neutral bis schwach sauer reagierende Paraffinemulsionen dadurch herzustellen, dass man als Emulgier<sup>ungs-</sup>mittel Paraffin-oxydationsprodukte verwendet, die durch Oxydation von festen Paraffinen mit nitrogen Gasen in Gegenwart von Schwefelsäure oder Nitrosylschwefelsäure oder mit Dichromatschwefelsäure hergestellt sind, wobei diese Oxydationsprodukte in geschmolzenem Zustande mit einer wässrigen Lösung von alkalisch wirkenden Mitteln verseift werden. Die Verseifung gelingt zwar unter besonderen Bedingungen und führt dann zur Gewinnung brauchbarer Emulsionen, sie bildet aber stets eine Quelle von Mißständen, insbesondere bei der Herstellung gemischt verseifter Emulsionen. Diese Mißstände beruhen darauf, dass die Verseifung von besonders günstig wirkenden hochschmelzenden Oxydationsprodukten der katalytischen Kohlenoxydhydrierung technische Einrichtungen erfordert, die oft nicht

vorhanden sind, sodass die einzelnen Chargen ungleichmässig ausfallen. Die Fabrikation von Öl und Wasser enthaltenden Emulsionen, die als Lederpflegemittel Verwendung finden, verursacht besonders grosse Schwierigkeiten.

Es wurde nun gefunden, dass man einen neutral bis schwach sauer reagierenden Emulgator von vorzüglicher Brauchbarkeit erhält, mit dessen Hilfe in besonders einfacher Weise alle Arten von Öl- in -Wasseremulsionen herstellbar sind, wenn auf oxydierte Paraffine, die aus Produkten der katalytischen Kohlenoxydhydrierung gewonnen wurden, wasserfreie und stark alkalisch wirkende Mittel in einem derartigen Umfang zur Einwirkung kommen, dass nur 25 - 30 % des vorhandenen Säurerestes neutralisiert werden. Als alkalisch wirkende Mittel sind vornehmlich feste, möglichst feingepulverte wasserfreie Alkalicarbonate geeignet. An ihrer Stelle lassen sich auch trockenes Ammoniakgas oder organische Amine, wie z.B. Triäthanolamin, verwenden. Die oxydierten Paraffine werden durch Wärmezufuhr geschmolzen und bei unterhalb von 130°C, zweckmässig bei nicht oberhalb von 100°C liegenden Temperaturen mit den wasserfreien Neutralisationsmitteln zusammengearbeitet.

Besonders wertvolle Emulgatoren ergeben sich, wenn man Paraffinoxidationsprodukte verwendet, die mit Hilfe von nitrosen Gasen in Gegenwart von Nitrosylschwefelsäure oder Schwefelsäure hergestellt sind. Diese Produkte enthalten kleine Mengen von organischen Stickstoffverbindungen, deren Anwesenheit sich als besonders günstig für die Emulgierkraft erwiesen hat.

Aus den nachfolgenden Ausführungsbeispielen sind nähere Einzelheiten der neuen Emulgator-Herstellung ersichtlich.

#### Ausführungsbeispiel 1:

In 100 kg eines Paraffin-Oxydationsproduktes, das aus synthetischen Kohlenoxydhydrierungs-Paraffinen mit Hilfe von Stickoxyden in Gegenwart von Nitrosylschwefelsäure hergestellt war und eine Neutralisationszahl von 72,5 und einen Erstarrungspunkt von 80°C (rotierendes Thermometer) aufwies, wurden bei 90 - 100°C im Verlauf von 120 Minuten 4,90 kg fein-

gepulvertes, trockenes Kaliumcarbonat unter lebhafter Durchrührung langsam eingetragen. Danach wurde die flüssige Masse unter Beibehaltung der Temperatur solange gerührt, bis das Kaliumcarbonat vollständig gelöst war, was noch weitere 90 Minuten erforderte. Hierauf überliess man das Reaktionsgemisch der Abkühlung. Nach dem Erkalten ergaben sich 102,2 kg eines festen, gelblich gefärbten Produktes, das in wässriger Emulsion einen pH-Wert von 6,5 - 7,0 und eine Neutralisationszahl von 31,6 aufwies. Es war beispielsweise in hervorragender Weise zur Herstellung von Wasser oder Wasser und Öl enthaltender Paraffinemulsionen geeignet.

#### Ausführungsbeispiel 2:

Man erwärmte 100 kg eines Paraffin-Oxydationsproduktes, das aus einem bei 52°C erstarrenden Kohlenoxydhydrierungs-Paraffin durch Oxydation mit nitrosen Gasen und Schwefelsäure gewonnen war und eine Neutralisationszahl von 81 und einen Erstarrungspunkt von 49°C zeigte, auf 80°C und trug in die Schmelze im Verlauf von 120 Minuten 4,21 kg wasserfreies Natriumcarbonat langsam ein. Hierauf wurde die Masse noch weitere 90 Minuten bei 80°C durchgearbeitet und danach zur Erstarrung gebracht. Nach dem Erkalten erhielt man 101 kg eines festen, schwach gelb gefärbten Produktes, dessen Neutralisationszahl bei 35,9 lag. Es eignete sich in besonders guter Weise zur Emulgierung eines bei 91°C erstarrenden Hartparaffines der katalytischen Kohlenoxydhydrierung.

#### Ausführungsbeispiel 3:

Man erwärmte 70 kg des im Ausführungsbeispiel 1 verwendeten Paraffinoxidationsproduktes auf 90°C und setzte im Verlauf von 60 Minuten unter lebhaftem Rühren insgesamt 4,13 kg wasserfreies Natriumcarbonat zu. Bei guter Durchrührung war der grösste Teil des Natriumcarbonates bereits nach 30 Minuten gelöst. Hierauf wurden weitere 30 kg des gleichen Paraffin-Oxydationsproduktes in geschmolzenem Zustande eingetragen und die Reaktionsmasse unter guter Durchmischung nochmals 30 Minuten auf 90°C gehalten. Nach der Abkühlung erhielt man 100,8 kg eines schwach gelblich gefärbten Produktes, dessen Farbe erheblich heller war, als die des nach Beispiel 1 ge-

wonnenen Materials. Das Endprodukt hatte eine Neutralisationszahl von 37,3 und eignete sich in hervorragender Weise zur Emulgierung auch höchstsiedender Paraffine.

Bei einer unter Benutzung der neuen Emulgatoren durchgeführten Herstellung von Paraffinemulsionen verwendet man beispielsweise 60 - 75 kg Wasser und 40 - 25 kg Masse, die ihrerseits aus 25 - 50 % des vorstehend beschriebenen Emulgators und 75 - 50 % Paraffin besteht. Die erhaltenen Emulsionen sind von einer hervorragenden Gleichmässigkeit, wie sie bisher nur schwer zu erzielen war. Auch bei gleichzeitiger Anwesenheit von Öl lassen sich mit dem neuen Emulgator hervorragend gleichmässige, nicht zur Schichtenbildung neigende Emulsionen gewinnen.

#### Patentansprüche

1.) Verfahren zur Herstellung wertvoller Emulgatoren durch Neutralisation von Paraffin-Oxydationsprodukten, dadurch gekennzeichnet, dass man Oxydationsprodukte, die durch Oxydation von festen Paraffinen, vornehmlich solchen der katalytischen Kohlenoxydhydrierung mit sauerstoffabgebenden Mitteln, insbesondere mit nitrosen Gasen in Anwesenheit von Schwefelsäure oder Nitrosylschwefelsäure oder mit Bichromaten und Schwefelsäure gewonnen wurden, in geschmolzenem Zustande unterhalb von 130°C, zweckmässig nicht über 100°C, durch Einwirkung praktisch wasserfreier, stark alkalisch wirkender Mittel, wie z.B. durch wasserfreie Alkalicarbonate, trockenes Ammoniakgas oder organische Amine, vornehmlich Triäthanolamin, soweit neutralisiert, dass 25 - 80% der vorhandenen Fettsäure abgesättigt sind.

2.) Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man in einer ersten Stufe etwa 50 - 75 % der teilweise zu neutralisierenden Paraffin-Oxydationsprodukte mit dem insgesamt erforderlichen alkalischen Mittel zusammenbringt, worauf in einer anschliessenden zweiten Stufe die restlichen Paraffin-Oxydationsprodukte zugegeben werden.