

Betr.: Anmeldung R 109 184 IVe/22 g

Verfahren zur Herstellung beständiger, als Bohnermasse  
geeigneter Hartparaffin-Wasser-Emulsionen

Wasserhaltige erhebliche Anteile an Paraffin enthaltende Wachsemlulsionen finden als Bohnermassen, Lederpflegemittel und Polierpasten Verwendung. Sie enthalten meist etwa 60 - 80 % Wasser und 40 - 20% Festsubstanzen. Der verhältnismässig hohe Wassergehalt muss besonders gut und innig mit der Paraffinkomponente emulgiert sein, damit die Paste bei der Lagerung ihre gleichmässige Beschaffenheit unverändert beibehält und keine unerwünschten Entmischungerscheinungen zeigt.

Zur Herstellung derartiger Massen sind mehr oder weniger grosse Mengen emulgierender und stabilisierender Zusätze erforderlich, da sich grössere Wassermengen nur bei ihrer Gegenwart befriedigend in das geschmolzene Paraffin einarbeiten lassen. Der "Emulgator" bewirkt hierbei die innige, meist völlig kolloiddisperse Vermischung zwischen Paraffin und Wasser, während der "Stabilisator" den Zerfall der entstehenden Emulsion verhindert.

Als Paraffinbestandteil in den Festsubstanzen der erwähnten Emulsion wurde bisher meist "Tafelparaffin" verwendet, das einen Schmelzpunkt von etwa 50°C aufweist. Es besteht aus einem Gemisch überwiegend gesättigter Kohlenwasserstoffe der Molekülgrösse von etwa C<sub>20</sub> bis etwa C<sub>40</sub> und kann sowohl bei der Erdöl-Destillation, als auch bei der Braunkohlen-Verarbeitung gewonnen werden. Paraffine mit ähnlichem Schmelzpunkt lassen sich auch auf dem Wege der katalytischen Kohlenoxydhydrierung synthetisch herstellen.

Die erwähnten Tafelparaffine sind unter Zusatz bestimmter Seifen oder Wachse mit Wasser emulgierbar. Als "Emulgatoren" finden bei ihnen vornehmlich Seifen oder Glykol- bzw. Glycerinester der Seifenfettsäuren oder auch Wachsalkohole Verwendung. Zur Stabilisierung benutzt man meist hochmolekulare freie Fettsäuren oder Ester. In besonderen Fällen kann bei Verwendung von Tafelparaffinen auch ohne Zusatz eines Stabilisat-

tors gearbeitet werden.

Die mit Hilfe von Tafelparaffin erzielbaren Bohnermassen und Polierpasten haben gewisse Nachteile, da der mit ihrer Hilfe erzeugte Überzug wegen des niedrigen Schmelzpunktes der Paraffinkomponente nur eine geringe Härte besitzt und dadurch leicht an Glanz einbüßt. Diese Nachteile treten nicht auf, wenn zur Herstellung der erwähnten Paraffin-Wasser-Emulsionen Hartparaffine verwendet werden, die auf dem Wege der katalytischen Kohlenoxydhydrierung entstehen und bei einem Schmelzpunkt von über 90°C vorwiegend geradkettige Paraffinkohlenwasserstoffe mit einer oberhalb von C<sub>40</sub> liegenden Molekülgröße enthalten.

Derartige "Hartparaffine" lassen sich jedoch nur sehr schwer emulgieren. Mit den bei Tafelparaffinen gut wirkenden Emulgatoren ist überhaupt keine ausreichend beständige Emulsion erzielbar. Auch mit den bisher leicht zugänglichen Carbonsäuren, welche etwa 30 und mehr Kohlenstoffatome im Molekül enthalten und durch Chromschwefelsäure-Oxydation des Montanwachses gewonnen werden (Montansäuren), sind nur unbefriedigende Ergebnisse zu erreichen. Das gleiche gilt von den aus diesen Säuren hergestellten Alkalisalzen, auch wenn man ihnen gegebenenfalls noch etwas Erdwachs (Osokerit) zusetzt.

Es wurde nun gefunden, dass man aus den erwähnten Hartparaffinen der katalytischen Kohlenoxydhydrierung hervorragend gute Paraffin-Wasser-Emulsionen herstellen kann, wenn als "Emulgator" ein carbonsaures Alkalisalz verwendet wird, dessen Säurekomponente durch Oxydation aus niedriger schmelzenden Kohlenoxydhydrierungs-Paraffinen, insbesondere aus Tafelparaffin mit einem Schmelzpunkt von etwa 50°C gewonnen wird. Zur Herstellung derartiger Carbonsäuren ist eine oxydative Behandlung mit Chromschwefelsäure, Nitrosylschwefelsäure oder nitrosen Gasen geeignet, die zu Carbonsäure führt, deren mittlere C-Zahlen zwischen 20 - 28 liegt. Als "Stabilisator" finden freie Carbonsäuren Verwendung, die mit Hilfe der gleichen Oxydationsmittel aus Hartparaffinen der Kohlenoxydhydrierung hergestellt sind und eine mittlere C-Zahl von 30 und mehr besitzen. Anstelle der freien Säuren können mit gleichem Erfolg teilweise

sich entsprechende Ester Verwendung finden.

Die Ausführung des Verfahrens kann in einzelnen den nachfolgenden Ausführungsbeispielen entnommen werden. Von diesen behandelt das erste Beispiel die Emulgierung von Hartparaffin mit Hilfe von Montansäure, welche zu schlechten Ergebnissen führt, während die Beispiele 2 und 3 die Herstellung von Paraffin-Wasser-Emulsionen vermittels des erfindungsgemäss neuen Verfahrens beschreiben.

#### Ausführungsbeispiel 1:

Aus Montanwachs vom Stockpunkt  $82^{\circ}\text{C}$  wurde durch Oxydation mit Chromschwefelsäure bei etwa  $105^{\circ}\text{C}$  in der üblichen Weise eine Carbonsäure hergestellt, deren Neutralisationszahl sich auf 93 und deren Verseifungszahl sich auf 114 belief. Von dieser Montansäure wurden 6 kg mit 19 kg eines bei der Kohlenoxydhydrierung gewonnenen Hartparaffines verschmolzen. Das erwähnte Hartparaffin besass einen Schmelzpunkt von  $92^{\circ}\text{C}$ . In die erhitzte Schmelze wurde bei  $100^{\circ}\text{C}$  eine Lösung eingebracht, die aus 10 kg Wasser und 0,2 kg Pottasche bestand. Die Mischung wurde solange auf einer Temperatur von  $100^{\circ}\text{C}$  gehalten, bis die zugegebene Pottasche zur Verseifung der Montansäure verbraucht war. Hierbei entstand eine dicke Paste, in welche zwischen  $90 - 100^{\circ}\text{C}$  weitere 65 kg Wasser eingebracht wurden. Nach dem Abkühlen erhielt man 100 kg einer halbfesten Masse, die noch grobkristallinische Anteile von Hartparaffin enthielt und nur unvollständig emulgiert war. Sie eignete sich infolgedessen weder als Bohnermasse noch für ähnliche andere Zwecke.

#### Ausführungsbeispiel 2:

Aus einem zwischen  $50 - 52^{\circ}\text{C}$  schmelzenden Tafelparaffin der katalytischen Kohlenoxydhydrierung wurde durch Oxydation mit Hilfe von nitrosen Gasen und Nitrosylschwefelsäure auf an sich bekannte Weise eine Carbonsäure hergestellt, deren Neutralisationszahl 98 und deren Verseifungszahl 100 betrug. Von dieser Säure wurden 6 kg mit 19 kg eines bei  $92^{\circ}\text{C}$  erstarrenden Hartparaffines verschmolzen, das durch katalytische Kohlenoxydhydrierung gewonnen war. Danach wurde eine Lösung von 0,2 kg Pottasche in 75 kg Wasser zugegeben und bei  $100^{\circ}\text{C}$  die Verseifung durchgeführt. Nach Beendigung der Verseifung liess man die Masse erkalten. Es ergaben sich 100 kg einer gleich-

mäßig festen Emulsion, die keine grobkristallinischen Ausscheidungen mehr erkennen liessen. Sie erwies sich sowohl beim Schütteln, als auch beim wochenlangen Stehen als vollständig beständig und eignete sich auch als Bohnermasse.

Ausführungsbeispiel 1:

Aus einem bei etwa 92° schmelzenden Kohlenoxydhydrierungs-Hartparaffin wurde in Anwesenheit von Nitrosylschwefelsäure durch Oxydation mit nitrosen Gasen eine Carbonsäure hergestellt, deren Neutralisationszahl zu 85 und deren Verseifungszahl zu 93 festgestellt wurde. Ausserdem oxydierte man in der gleichen Weise ein bei 50 - 52° schmelzendes Kohlenoxydhydrierungsparaffin, wobei eine Carbonsäure mit der Neutralisationszahl 98 und der Verseifungszahl 100 erhalten wurde. Von beiden Säuren wurden je 3 kg mit 19 kg des bereits in ersten und zweiten Beispiel erwähnten Hartparaffins verschmolzen und die gesamte Mischung ( 19 kg Hartparaffin u. 6 kg Carbonsäuren) mit einer Lösung von 0,2 kg Potasche in 75 kg Wasser verseift. Nach dem Abkühlen erhielt man 100 kg einer vollständig festen, homogenen und stabilen Paste, die in hervorragender Weise als Bohnermasse geeignet war. Sie besass eine gute Plastizität und ein ausserordentlich feines Korn, ausserdem zeigte sie keine Entmischung.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Herstellung beständiger, als Bohnermasse geeigneter Hartparaffin-Wasser-Emulsionen, dadurch gekennzeichnet, dass man Paraffin-gemische mit einem Schmelzpunkt von etwa über 85°, wie sie auf dem Wege der katalytischen Kohlenoxydhydrierung entstehen, unter Zusatz von carbon-sauren Alkalisalzen emulgiert, deren freie Säure aus den zwischen 40 - 65° schmelzenden Paraffinen der Kohlenoxydhydrierung durch Oxydation mit Chromschwefelsäure oder Nitrosylschwefelsäure oder nitrosen Gasen in Gegenwert von Nitrosylschwefelsäure gewonnen sind.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Emulsion freie Carbon-säuren oder Carbonsäureester zugesetzt werden, deren Säurekom-

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

- 5 -

ponente aus den über 85° schmelzenden Paraffinen der Kohlenoxydhydrierung durch Oxydation mit Chromschwefelsäure, Nitrosylschwefelsäure oder nitrosen Gasen in Gegenwart von Nitrosylschwefelsäure gewonnen sind.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT