

Wachssäuren und Emulgatoren aus Produkten
der Fischer-Tropsch-Rohchemie-Synthese und ihre Verwendung

Die Primärprodukte des Syntheseverfahrens sind bekanntlich in ganz besonderer Weise geeignet als Ausgangsmaterial für weitere chemische Umwandlung. Erwähnt sei hier die Polymerisation der ungesättigten Gase zu hochwertigem Benzol oder ihre Umwandlung in Alkohole, ferner die Aromatisierung einzelner Benzolfraktionen, Polymerisation ungesättigter Benzole zu Schmieröl und die katalytische Reformierung und Spaltung, speziell von Gasöl, zur Herstellung von hochoktanigen Benzol. Alle diese Reaktionen werden durch die Einheitlichkeit der Primärprodukte und ihren außergewöhnlich geringen Gehalt an Harzstoffen und Schwefel begünstigt.

Zu diesen z.T. bereits im großtechnischen Maße durchgeführten Reaktionen gehört auch die katalytische Oxydation von Paraffingas mit Luft, wobei als Hauptprodukt hochmolekulare Fettsäuren im Seifenfettsäurenbereich entstehen. Als Paraffingas wird der oberhalb des Gasölbereichs siedende Anteil der Primärprodukte bezeichnet mit einem Siedepunkt von ca. 450° . Bei der Normaldrucksynthese fällt er als Rückstand bei der Fraktionierung des Kondensatöls an, während er bei der Mitteldrucksynthese durch eine besondere Vakuumdestillation von den Hartparaffin-Anteilen getrennt werden muß. Die bei der Oxydation anfallenden Fettsäuren haben ihre für die Verwendung vermutlich besonders günstige, langgestreckte, geradkettige Form ebenfalls der Einheitlichkeit des Paraffins zu verdanken. Einheitlichkeit ist hier gleich zu setzen mit völliger Abwesenheit ringförmiger Kohlenwasserstoffe, weitgehender Abwesenheit verzweigter Paraffine und sehr geringem Gehalt von die Oxydation störenden Olefinen.

Ruhrbenzin-Aktiengesellschaft
Oberhausen-Höllen

Die für Paraffingatsch kurz skizzierte Struktur gilt auch für die hochschmelzenden Paraffine, d.h. das Tafelparaffin mit einem Schmelzpunkt von 50° und Hartparaffin mit einem Erstarrungspunkt von ca. 90° . Beide Produkte stellen bereits für die paraffin- und wachsverarbeitende Industrie wertvolle Grundstoffe dar, da sie sich durch ganz charakteristische Eigenschaften von Naturparaffinen unterscheiden; z.B. ist das Tafelparaffin ganz besonders geruchlos, während sich das Hartparaffin neben seinem bisher unerreichten Schmelzpunkt durch eine für ein Paraffin außergewöhnliche Härte auszeichnet, wobei unter Härte sinngemäß nicht Schmelzpunkt, sondern die wahre Härte zu verstehen ist, also Ritzhärte oder Kerbhärte die bei uns allgemein im Penetrometer gemessen wird und auch in Penetrometersahlen angegeben wird. Es ist speziell diese Eigenschaft, die das Hartparaffin in nahe Beziehung zu einigen natürlichen Wachsen bringt. Man bezeichnet darum das Hartparaffin auch als Hartwachs, was zwar der landläufigen Definition der Wachs nicht entspricht, aber vermöge seiner Eigenschaften gerechtfertigt erscheint. Die Ursache für dieses wachsähnliche Verhalten ist wohl in der hohen Molekülgröße zu suchen, die bei einem Erstarrungspunkt von 90° bei ca. $600 - 650^{\circ}$ entsprechend $C_{40} - C_{45}$ liegt, obwohl die den Paraffinen eigene kristalline Struktur natürlich nicht ganz unterdrückt wird und dadurch einen gewissen Unterschied zu natürlichen Wachsen ergibt, die einen ~~nicht~~^{mit} kristallinen Aufbau haben.

In der Wachs- und Paraffinindustrie bezeichnet man heute noch vielfach Paraffine mit Schmelzpunkten von $50 - 70^{\circ}$ als Hartparaffin und muß dann zur Kennzeichnung der Syntheseparaffine Ausdrücke wie "extra hart" oder "Superhartparaffin" verwenden. Ich möchte statt dessen vorschlagen die Bezeichnung "Hartparaffin" den über 80° schmelzenden Syntheseparaffinen, die nach den Arbeiten von Fichler bis zu Schmelzpunkten von 132° gehen können, zu belassen und für

und für die von 50 - 80° schmelzenden Paraffine einen Ausdruck zu wählen wie beispielsweise "Mittelparaffin", sofern nicht Spezialausdrücke üblich sind, z.B. Tafelparaffin 50/52 u.a. Durch diese Unterteilung wird eine wesentlich klarere Trennung der Paraffinarten als bisher durchgeführt.

Die vorhin erwähnte physikalische Verwandtschaft mit den Wachsen veranlaßte uns nun zu prüfen, ob es nicht auf dem Wege chemischer Weiterverarbeitung möglich ist, die wachsähnlichen Eigenschaften des Syntheseparaffins dadurch zu steigern, daß denechten Wachsen chemisch verwandte Körper hergestellt wurden. Luftoxydation ergab eine solche Fülle von Oxydationsprodukten wie Säuren, Alkoholen, Ketonen usw., daß es nicht möglich war, zu eindeutig definierten Verbindungen zu gelangen. Es ist aber auf anderen Wegen und zwar über sauerstoffabgebende Mittel gelungen, zu fast reinen Wachsäuren zu kommen. Wir konnten damit auch Emulgatoren mit ganz besonderen Eigenschaften herstellen. Auch sind uns jetzt die Wachsalkohole zugänglich, sodaß wir in die eigentliche Wachschemie vordringen.

An dieser Stelle sei vielleicht zum besseren Verständnis ein kurzer Hinweis auf die natürlichen Wachse, ihre Eigenschaften und Zusammensetzung gestattet. Als Wachs bezeichnet man feste oder flüssige Naturprodukte, die in der Hauptsache Ester hochmolekularer Fettsäuren, der Wachsäuren mit hochmolekularen Alkoholen, den Wachsalkoholen sind. Man kann die Wachse nach verschiedenen Prinzipien einteilen, z.B. unterscheidet man feste oder flüssige Wachs, Tier- oder Pflanzenwachs, aber auch Hart- und Weichwachs. Die bekanntesten natürlichen Wachse sind

Bienenwachs
Karnaubawachs
Candelillawachs
Wollwachs
Walrat
Montanwachs

Die Verwendung der Wachse wird von ihren physikalischen Eigenschaften beeinflusst, die wieder größtenteils von der chemischen Zusammensetzung abhängig sind. Man kann drei Hauptverwendungsgebiete unterscheiden 1. den Oberflächenschutz, 2. die Emulsionsbildung bzw. Emulsionsverbesserung und 3. die Konsistenzregelung von Pasten und Salben. Die Eignung für den Oberflächenschutz kann man schon von der Herkunft einiger Wachse ableiten, z.B. bei dem Karnaubawachs, das in der Natur als Überzug von Blättern einer Palmenart vorliegt und in der Technik in gleicher Eigenschaft gebraucht wird. Besonders charakteristische Beispiele sind für Punkt 2 das Wollwachs, in gereinigter Form bekannt als Lanolin, und für den 3. Fall Bienenwachs.

Auch für die Eigenschaften der Wachse kann man einige gemeinsame Merkmale aufstellen; es sind der muschelige Bruch, die kleinkristalline fast amorphe Struktur und als besonders wichtige technologische Eigenschaft die noch weit unterhalb des Schmelzpunktes vorhandene Plastizität.

Über die chemische Zusammensetzung der Wachse ist noch folgendes zu sagen: Sie sind wie erwähnt vorwiegend Ester wie die Fette, unterscheiden sich jedoch grundsätzlich von ihnen dadurch, daß sie kein Glycerin enthalten, und daß sie nicht resorbierbar sind. Sie sind auch wesentlich komplexer im Aufbau, d.h. sie enthalten noch freie Säuren, Alkohole und Kohlenwasserstoffe, wodurch die Reindarstellung der Fettsäuren oder besser Wachssäuren, die nicht nur wissenschaftliches Interesse hat, sehr erschwert ist. Als Beispiel möchte ich die Zusammensetzung von Bienenwachs und Karnaubawachs erwähnen. Bienenwachs ist vorwiegend Palmitinsäuremelissylester und freie Cerylsäure im Verhältnis 86:14, daneben enthält es noch freie Melissylsäure, freien Melissylalkohol und Cerylalkohol und etwa 12 % Paraffinkohlenwasserstoffe, außerdem verschiedene andere Stoffe in klei-

neren Mengen; Karnaubawachs besteht vorwiegend aus Cerotinsäuremyrisylester und enthält außerdem noch freie Cerotinsäure, Karnaubasäure, Cerylalkohol, Myricylalkohol, Melissylalkohol und geringe Mengen eines Kohlenwasserstoffs.

Die erwähnten Säuren sind "chemisch gesprochen" gesättigte Fettsäuren und damit Homologe der Seifenfettsäuren. Unter "hochmolekularen Fettsäuren" versteht man heute allgemein in der Technik Seifenfettsäuren, d.h. Säuren die im Molbereich etwa $C_{11} - C_{19}$ liegen und zur Herstellung von Seifen geeignet sind. Bevor die Paraffin-oxidation technisch durchgeführt wurde, wurden sie nur durch Spaltung natürlicher Fette hergestellt, z.B. aus Hammeltalg, Rindertalg usw.

Das Gegenstück zu den Seifenfettsäuren im Molbereich oberhalb C_{20} sind die Wachssäuren. Die wichtigsten von ihnen, die in den Naturprodukten enthalten sind, sind die Lignocerinsäure, Karnaubasäure, Cerotinsäure, Carboterinsäure, Montansäure, Melissinsäure und die Myricinsäure, zu denen die entsprechenden Alkohole Carnaubylalkohol, Cerylalkohol, Montanylalkohol, Melissylalkohol und Myricylalkohol gehören. Die Zuordnung der C-Zahlen zu den einzelnen Säuren ist noch nicht überall ganz klar, z.B. wird für Montansäure C_{28} und C_{29} angegeben, für C_{24} Karnaubasäure und Lignocerinsäure usw.

Als Folge der hohen Molekulargewichte und der langen Kohlenwasserstoffkette lassen sich sämtliche Reaktionen nicht mehr so einfach durchführen wie beispielsweise bei den Seifenfettsäuren. z.B. wirkt sich bei den Verseifungen der Ester außerordentlich ungünstig aus, daß die COOH-Gruppe nur einen sehr geringen Einfluß auf das Gesamtmolekül hat. Die hohen Molekulargewichte ergeben dazu so hohe Siedepunkte, daß auch die Vakuumdestillation der Wachsester praktisch nicht mehr durchführbar wird und die der Methylester nur so im Hochvakuum. Eine weitere Folge der langen Kettenlänge ist z.B. auch,

speziell bei Paraffinen, eine erschwerte Löslichkeit. Alle diese Eigenschaften beeinflussen neben dem bereits erwähnten komplexen Aufbau der Wachse die Reindarstellung der freien Wachssäuren so sehr, daß sie in größerem Maße erst durch die mittels oxydierende Raffination mit Chromsäure aus dem Rohmontanwachs, also auch aus einem Naturprodukt gewonnenen Wachssäuren bekannt geworden sind.

Es ist bei uns nunmehr gelungen, vollsynthetische Wachssäuren aus Syntheseparaffinen herzustellen, die auch verestert werden können, wobei man zu echten Wachsen kommt. Die Veresterung kann dabei mit beliebigem Alkohol vorgenommen werden, sodaß Wachsester mit ganz verschiedenartiger Konsistenz entstehen. Je höher molekular aber der verwandte Alkohol ist, um so härter werden die zu erhaltenden Ester, d.h. um so mehr nähern sie sich in ihren Eigenschaften dem Karnaubawachs.

Wir haben bisher in einem technischen Versuchsbetrieb zwei verschiedene Produkte hergestellt, die wir vorläufig als Wachssäure OP 3 und OP 4 bezeichnet haben. Beide enthalten noch ca. 40-50 % Unverseifbares in Form von unverändertem Paraffin. Die Neutralisations- oder Säuresahlen können an sich je nach dem Verwendungszweck eingestellt werden, im allgemeinen liegen sie zwischen 70 und 100 und die Verseifungszahlen zwischen 80 und 110°; der Gehalt an Unverseifbarem schwankt daher auch etwa. Der Erstarrungspunkt ist für OP 3 60° und für OP 4 etwa 45 - 50°. In beiden Produkten liegen neben dem Paraffin vollkommen gesättigte Säuren vor, da die Jodzahlen etwa 2-3 betragen. Die Farbe ist fast weiß und die Härte, besonders bei OP 3, sehr hoch, die Penetrometersahlen liegen im Bereich des Hartparaffins bei 5-10. OP 4 ist wesentlich weicher, ozokeritähnlicher.

Die vorgenannten technischen Daten sollen noch ergänzt werden durch die Eigenschaften und die Zusammensetzung der reinen Wachssäuren aus OP 3, die wir ebenfalls hergestellt und genauer untersucht haben. Sie

werden als OP 32 bezeichnet und sind praktisch paraffinfrei. Der Erstarrungspunkt liegt bei 90° und die NZ beträgt c. 145.

Bei der genaueren Untersuchung, die wir vorgenommen haben, fanden wir, daß die Säuren Gemische gesättigter Carbonsäuren, im wesentlichen oberhalb C_{20} sind, wobei wir auf eine mittlere C-Zahl von etwa 30 gekommen sind. Die Auftrennung in Einzelindividuen ist außerordentlich schwierig; selbst mit Hilfe der Vakuumdestillation der Methylester bei z.B. 0,5 mm kann man nicht alles überdestillieren, abgesehen davon, daß natürlich die Siede- und Schmelzpunktdaten der Methylester der Wachssäuren nur unvollständig bekannt sind, sodaß wir bei der Destillation gezwungen waren, die Schnitte so zu legen, daß möglichst nur zwei Ester in den Fraktionen enthalten waren. Erwartungsgemäß lagen die Schmelzpunkte der durch Verseifungszahl identifizierten Methylester der Säuren oberhalb C_{20} in direkter Fortsetzung der für die Methylester der Seifenfettsäuren gefundenen Werte. Wir fanden z.B.

Aus den Estern haben wir dann in mühevoller Arbeit die Säuren hergestellt und auch deren Schmelzpunktdaten bestimmt. Für einige charakteristische Fraktionen fanden wir folgende Daten

Diese Zahlen stehen ebenfalls in guter Übereinstimmung mit Literaturangaben, da z.B. für die Karnaubssäure C_{24} ein Schmelzpunkt von

67 - 68° angegeben wird. Auch die Säuregemische ordnen sich gut in dieses Schema ein, da der Schmelzpunkt für OP 32, also eine Säure mit im Durchschnitt C_{30} bei ° liegt. Durch Variation der Reaktionsbedingungen kann man auch noch höhere Säuren herstellen, z.B. eine Mischung mit im Durchschnitt C_{35} , deren Erstarrungspunkt 105° und Schmelzpunkt ° beträgt. Ich möchte noch zum Vergleich mit den aus Rohmontanwachs durch oxydierende Raffination hergestellten Wachssäuren und im Vergleich mit raffiniertem Montanwachs die Fließ- und Troppunkte unserer Säuren angeben

	Flammpunkt	Tropfpunkt	Erstarr.pkt. Sap.
Wachssäure aus Rohmontanwachs			
raff. Montanwachs			
OP 32 β C_{30}			
Wachssäure β C_{35}			

Man sieht, daß hier Säuren vorliegen, wie sie mit diesen Molekulargewichten wohl bisher überhaupt noch nie hergestellt worden sind, weil es in der Natur derartige hochmolekulare Säuren nicht gibt. Wir sind zur Zeit damit beschäftigt, die Säuren, soweit sie über C_{30} liegen noch weiter aufzutrennen. Wenn es auch nur schwer möglich ist, zu ganz reinen Individuen zu kommen, so genügt doch schon zu einer ersten Charakterisierung die Herstellung von Zweiergemischen.

Nebenprodukte sind in den Wachssäuren nur in sehr geringen Umfange enthalten, was sich auch schon dadurch ausdrückt, daß die Verhältniszahl, d.h. das Verhältnis von Esterzahl zu Säurezahl außerordentlich klein ist; sie liegt bei 0,07 bis 0,1. Es ist wohl anzunehmen, daß es sich bei unseren Wachssäuren um gesättigte geradkettige Säuren handelt, mit sehr geringem Gehalt an Verzweigungen. Darauf läßt, abgesehen vom Schmelzpunkt, auch die große Härte schließen, in Verbindung mit der geringen Jodzahl von ca. 2-3.

Über die Wachssäuren sind auch die vorhin erwähnten Wachsalkohole zugänglich geworden. Die Reduktion kann auf verschiedenen Wegen durchgeführt werden und führt zu Produkten mit sehr geringen Säure- und Verseifungszahlen, dafür aber hohen OH-Zahlen, die mit Alkoholen, wie dem Myrisylalkohol oder Melissylalkohol ohne weiteres vergleichbar sind. Wir erhielten s.B. aus OP 32 folgenden Alkohol

NZ 15, VZ 20, OH-Zahl 140. Der Erstarrungspunkt liegt bei $^{\circ}\text{C}$, der Schmelzpunkt bei $^{\circ}\text{C}$. Für Wachsalkohole sind folgende Schmelzpunktsdaten bekannt: C_{24} -Alkohol 77° , C_{25} -Alkohol 79° , C_{26} -Alkohol 83° .

Man sieht auch hier, daß die von uns hergestellten Alkohole in ein Molegewicht hineinkommen, aus dem bisher noch sehr wenig Angaben vorliegen. Nähere Einzelheiten hierüber und über die Eigenschaften der Ester, die also den eigentlichen Wachsen entsprechen, müssen einer weiteren Arbeit vorbehalten bleiben. Bisher zeigt sich jedenfalls schon, daß ihre Eigenschaften wie Plastizität, Olaufnahme- und ~~Übinderfähigkeit~~ natürlichen Wachsen weitgehend entsprechen.

Ausgehend von den Wachssäuren haben wir auch Emulgatoren entwickelt, die ganz charakteristische Eigenschaften aufweisen. Es seien dazu vielleicht auch einige kurze allgemeine Erörterungen über Emulsionen gestattet. Unter einer Emulsion versteht man ein System aus zwei miteinander nicht oder nur wenig mischbarer Flüssigkeiten oder aus einer festen Substanz und einer Flüssigkeit, in dem eine der beiden Flüssigkeiten bzw. die feste Substanz in sehr feiner Aufteilung vorliegen. Das System fest/flüssig bezeichnet man auch als Suspension, doch sei im Folgenden in allen Fällen, auch sofern es sich um fest/flüssige Systeme handelt, der Ausdruck Emulsion gebraucht. Allgemein spricht man auch von Dispersionen, wobei je nach der Teilchengröße in grobe Dispersionen oder Emulsionen und Kolloide unterteilt wird. Emulsionen liegen vor, wenn die Teilchengröße etwa 10^{-4} cm beträgt, während

Kolloide eine Teilchengröße von etwa 10^{-5} bis 10^{-7} cm haben. Weitere Unterschiede zwischen Emulsionen und Kolloiden sind noch die, daß die Emulsionen im Mikroskop sichtbar sind, während man Kolloide nur noch im Ultramikroskop auflösen kann. Gewisse Erscheinungen, die man bei Emulsionen beobachten kann, z.B. Konsistenzveränderungen beim Lagern, beispielsweise Verdickungen deuten daraufhin, daß einige Eigenschaften kolloider Systeme auch bei Emulsionen auftreten.

Eine Emulsion besteht also darin, daß entweder ein fester Körper oder eine Flüssigkeit in einer anderen Flüssigkeit fein verteilt wird. Man nennt den feinverteilten Stoff die disperse Phase und die äußere Flüssigkeit die geschlossene Phase oder Dispersionsmittel.

Uns interessieren hier vor allem die Emulsionen, bei denen eine Phase Wasser ist. Hier unterscheidet man bekanntlich im wesentlichen 2 Typen, Emulsionen vom Typ Öl-in-Wasser, bei denen also Wasser die äußere Phase ist und Emulsionen vom Typ Wasser-in-Öl, bei denen Öl die äußere Phase ist.

Beide Emulsionstypen unterscheiden sich grundsätzlich voneinander, da stets die äußere Phase den Grundcharakter der Emulsion ergibt, d.h. eine Öl-in-Wasser-Emulsion trägt stets den Grundcharakter einer wässrigen Flüssigkeit, während eine Wasser-in-Öl-Emulsion ölverwandt ist. Dabei soll in diesem Fall Öl nicht nur etwa nur fettes Öl bedeuten, sondern ganz allgemein auch Mineralöl, also beispielsweise Schmieröl, Paraffinöl oder Terpentinöl, Testbenzin und ähnliches.

Vermischt man zwei nicht miteinander mischbare Flüssigkeiten durch kräftiges Schütteln, beispielsweise in einer Schüttelmaschine, miteinander, so werden die Flüssigkeiten sehr fein verteilt und es bildet sich vorübergehend eine Emulsion, die sich nach Aufhören der Bewegung sofort durch Koagulation der Teilchen wieder entmischt. Die Ausflockung ist eine Folge der Oberflächenspannung bzw. Grenzflächen-

spannung, die verursacht, daß beide Flüssigkeiten das Bestreben haben die kleinstmögliche Oberfläche zu bilden, sodaß die Tropfen zusammenlaufen. Setzt man dem System vor dem Schütteln eine dritte Substanz zu, die die Grenzflächenspannung zwischen den Flüssigkeiten hinreichend herabsetzt, so kann der Emulsionszustand durch Bildung von Adsorptionshäutchen der Grenzflächen unter geeigneten Umständen beliebig lange aufrechterhalten werden. Man nennt solche Stoffe Emulgatoren. Sie müssen, um die beabsichtigte Wirkung zu haben entweder in einer der beiden Phasen löslich sein, oder zum mindesten von beiderseits benetzbar sein. Im System Öl und Wasser muß also der Emulgator entweder hydrophile Gruppen enthalten oder sein "hydrophober" bzw. "lipophiler" Anteil muß so groß sein, daß er von Öl solvatisiert wird. Es ist daher verständlich, daß grundsätzlich der Emulgator den Emulsionstyp bestimmt. Im großen und ganzen gilt der Satz, daß ein wasserlöslicher Emulgator Emulsionen vom Typ Öl-in-Wasser begünstigt und ein öllöslicher Emulgator Emulsionen vom Typ Wasser-in-Öl ergibt. So erhält man beispielsweise mit Alkaliseifen Emulsionen vom Typ Öl-in-Wasser und mit öllöslichen Seifen zwä und dreiwertiger Kationen z.B. Aluminium-, Kalzium- und Magnesiumseifen den Typ Wasser-in-Öl. Als weiteres Beispiel sei noch angeführt, daß die öllöslichen Wachsalkohole und Wollfettalkohole Emulsionen vom Typ Wasser-in-Öl begünstigen, während die Fettalkohol-Sulfonate, die durch Einführung des SO_3H -Restes wasserlöslich geworden sind, wieder Öl-in-Wasser-Emulsionen ergeben.

Außer dem Emulsionstyp ist von Bedeutung, ob man flüssige oder pastenförmige Emulsionen erhält. Hier sind die Verhältnisse noch nicht so klar, daß man allgemein gültige Sätze aufstellen kann. Es ist überhaupt verwunderlich, wie wenig man in der Literatur gerade über dieses, die Technik doch ganz besonders interessierende Gebiet findet. Z.B. bedürfen folgende Fragen der Klärung: Warum ergeben Seifen mit Triäthanolamin im allgemeinen flüssige Emulsionen, während man mit Alkalisalzen pastenförmige erhält?, 2. Gibt es einzelne

Emulgatortypen, die flüssige Emulsionen bewirken oder ist die gesamte Emulsion, d.h. die Zusammensetzung beider Phasen von Bedeutung, 3. kann man durch mechanische Bearbeitung, die eine Erhöhung des Disperitätsg-rades bewirkt die Viskosität der Emulsion beeinflussen, daß aus flüssigen Emulsionen feste werden? Allgemein handelt es sich wohl um Fragen der Viskosität von Emulsionen, die zweifellos sehr eng mit ähnlichen Problemen der Kolloidchemie verwandt sind.

Diese allgemeinen Ausführungen über Emulsionen und Emulgatoren sollten der ausführlicheren Besprechung der von uns aus den Wachssäuren entwickelten Emulgatoren vorangestellt werden. Sie weisen gegenüber den bisher bekannten Emulgatoren verschiedene besondere Merkmale auf. Besonders betont sei, daß sie als Abkömmlinge der Wachssäuren absolut fettfrei sind und auch frei von solchen Stoffen sind, die für die Fettsäuresynthese eingesetzt werden können; sie stehen damit in einem gewissen Gegensatz zu den bisher üblichen Emulgatoren, die fast durchweg auf Fettgrundlage z.B. Rüßöl, Stearinsäure, Ölsäure, Ricinusölsäure und den entsprechenden Fettalkoholen und deren Abwandlungsprodukten basieren oder auf anderen Naturprodukten, wie z.B. Wollfett, Naphtensäuren aus der Mineralölraffination usw. Sie stellen demgemäß in gewissem Sinne etwas Neues dar und machen daher die noch näher zu-erläuternden Eigenschaften erklärlich.

Wir haben bisher drei Emulgatoren entwickelt, die den drei genannten Wachssäuren entsprechen. Sie sind vorläufig bezeichnet als PP 2025, PP 1025 und PP 1325. 2025 und 1025 sind aus OP 4 bzw. OP 3 entwickelt worden und enthalten wie diese noch ca. 40 - 50 % Unverseifbares in Form von unverändertem Paraffin. 2025 hat einen E.P. von ca. 50° und 1025 einen E.P. von ca. 90°. 1325 wird aus OP 32 hergestellt und ist wie dieses praktisch paraffinfrei, der E.P. liegt bei etwa 90 - 95°. 1025 und 1325 zeichnen sich durch eine ganz

außerordentliche Härte aus.

Die Eigenschaften und die Verwendungsmöglichkeiten der Emulgatoren werden bestimmend beeinflusst von der langen Kohlenstoffkette, die sie enthalten. Sie ist die Ursache, daß sie, obwohl im Grundcharakter hydrophil, doch öllöslich sind und dadurch Wasser-in-Öl-Emulsionen herzustellen gestatten. Der hydrophile Grundcharakter bedingt, daß sie Wasser in erheblichen Mengen unter Bildung stabiler Emulsionen vom Typ Öl-in-Wasser aufzunehmen vermögen, ohne selbst wasserlöslich zu sein. Die Emulsionen werden ohne weiteren Zusatz von Alkali hergestellt. Sie sind auch bei Anwesenheit erheblicher Mengen von Flüssigkeit in Form von Öl und Wasser stets pastenartig. Über die Herstellung von flüssigen Emulsionen, die aus den Wachssäuren direkt erfolgt, wird weiter unten noch zu sprechen sein.

Infolge der Öllöslichkeit bei hydrophilem Grundcharakter kann man also wie erwähnt mit unseren Emulgatoren sowohl Wasser-in-Öl- als auch Öl-in-Wasser-Emulsionen herstellen. Der Grundsatz, daß der Emulgator allein den Emulsionstyp bestimmt kann daher in seiner allgemeinen Form nicht mehr aufrechterhalten werden. Es muß ergänzt werden durch eine Festlegung der Zusammensetzung der gesamten Emulsion. Ich möchte zwei Beispiele für Emulsionen verschiedener Typen angeben

1) Eine typische Wasser-in-Öl-Emulsion erhält man durch folgende Mischung

8 % Emulgator PP 1325
17 % beliebiges Wachs, Paraffin oder Ozokerit
45 % Öl
30 % Wasser

2) eine typische Öl-in-Wasser-Emulsion ist die nachstehende Mischung

8 % Emulgator PP 1325
17 % beliebiges Wachs, Paraffin, Ozokerit
8 % Öl
67 % Wasser

Ruhrbenzin Aktiengesellschaft
Oberhausen-Höfen

7.00068

Beide sind pastenförmige und von ähnlicher Konsistenz.

Es ist einleuchtend, daß es auch möglich ist Mischemulsionen herzustellen, in denen also sowohl Öl wie Wasser als disperse bzw. geschlossene Phase vorliegen. Dies ist unter anderem dadurch nachzuweisen, daß man Emulsionen herstellen kann, die sowohl mit wasserlöslichen als auch mit öllöslichen Farbstoffen angefärbt werden können, also z.B. gleichzeitig mit wasserlöslichem Methyleneblau und einem öllöslichen Sudanfarbstoff. Mischemulsionen sind zwar schon von verschiedenen Autoren beschrieben worden u.a. auch von Clayton in seinem bekannten Buch über die Theorie der Emulsionen, doch mußten dann stets zwei Emulgatoren zugesetzt werden, von denen einer die Öl/Wasser-Emulsion, der andere die Wasser/Öl-Emulsion bewirkte.

Eine weitere Folge der Konstitution der Wachssäuren ist, daß die Emulgatoren bereits im sauren Gebiet sehr gute emulgierende Wirkungen haben. Sie konnten daher alle so eingestellt werden, daß der p_H -Werte der Emulsionen unter 7, im allgemeinen zwischen 6 und 7 liegt. Für die neuesten Verwendungszwecke pastenförmiger Emulsionen ist dieser p_H -Bereich besonders erwünscht. In dem Abschnitt über die Verwendung der Emulgatoren wird noch mehr darüber zu sagen sein.

Anschließend sei noch einiges über die Herstellung flüssiger Emulsionen mitgeteilt. Wie gesagt, eignen sich die Emulgatoren nur wenig dazu, man verwendet zweckmäßigerweise die Wachssäuren, vor allem die paraffinfreien. In ähnlicher Weise wie bei den Seifenfettsäuren erhält man mit Triäthanolamin flüssige Emulsionen im p_H -Bereich von etwa 7. Für gewisse Zwecke müssen die Emulsionen im alkalischen Gebiet liegen; auch das ist mit den Wachssäuren einzustellen; wenn man mit Alkali, vor allem Kaliumhydroxyd oder Kaliumcarbonat, verseift. Durch Zusatz von mehr als zur Neutralisation notwendigen Menge Alkali erhält man Emulsionen, die je nach der Menge Wasser halbfest bis

Ruhrbergische Alkalmengesellschaft

:00069

^{Überhaupt selten}
flüssig sind und mit weiterem Wasser ohne Aufrahmung verdünnbar sind. Auch hierfür wird später noch ein Beispiel gegeben.

Zur Aufklärung der Erscheinungen, die mit der Herstellung fester und flüssiger Emulsionen unter Verwendung der Emulgatoren und Wachssäuren verbunden sind, waren recht komplizierte Untersuchungen notwendig, die im übrigen noch nicht abgeschlossen sind. Die Eigenschaften der Emulsionen waren erst verständlich im Lichte der vorhin ausgeführten allgemeinen Erläuterungen. Z.B. gilt auch für die flüssigen Emulsionen, mit vollverseiften Wachssäuren, was schon für die pastenförmigen Emulsionen mit Emulgatoren ausgeführt wurde, daß nämlich die Alkalisalze der Wachssäuren nicht mehr in Wasser löslich sind, auch nicht mehr in kolloidaler Form wie beispielsweise die Alkalisalze der Seifenfettsäuren, sondern dass sie eine Art emulsoid- kolloidale Lösung eingehen, die durch überschüssiges Alkali stabilisiert wird. Die Verhältnisse sind recht kompliziert und werden noch weiter erschwert durch die Schwierigkeiten der experimentellen Untersuchungen; z.T. mußten erst bekannte Untersuchungsmethoden umgearbeitet werden, bis sie auf die hochmolekularen Stoffe anwendbar waren, z.T. mußten an sich leicht durchführbare Reaktionen unter ganz speziellen Bedingungen ausgeführt werden, um die erwünschten Ergebnisse zu erzielen. Eine besondere Schwierigkeit bereitete zunächst der hohe Schmelzpunkt der Wachssäuren und Emulgatoren, über den noch einiges zu sagen ist.

Der Erstarrungspunkt der Wachssäuren OP 3 und OP 32 ~~be~~ liegt bei 80 bzw. 90°. In jedem Falle ^{muß} ~~muß~~ also zunächst einmal so weit aufgeheizt werden, um vollständige Lösung in den anderen Bestandteilen der Emulsion zu erreichen. Es hat sich aber gezeigt, daß man auch die Verseifung bei der Herstellung flüssiger Emulsionen in diesem Temperaturbereich durchführen muß, da die Wachssäuren bei niedrigen Temperaturen nicht mit dem Alkali reagieren; es ist aus dem gleichen Grunde auch erforderlich mit ganz hoch konzentrierten Lösungen zu

Ruhrbenzin Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

verseifen, da erst dann vollständige Absättigung zu erreichen ist. Für die Emulgatoren aus OP 3 und OP 32 also FP 1025 und FP 1325 gilt für das Lösen das Gleiche und entsprechend der Verseifungstemperatur muß auch die Emulgiertemperatur sehr hoch gewählt werden. Es wird natürlich Fälle geben, wo diese hohen Temperaturen nicht anwendbar sind, dann kann aber in den meisten Fällen wohl OP 4 bzw. FP 2025 verwendet werden. Wo die hohen Temperaturen aber nicht grundsätzlich schädlich sind, bedeuten sie keinen Hinderungsgrund für die Anwendung der Wachssäuren und Wachseulgatoren, weil es ja nicht auf die Temperatur der Emulsionsbildung an sich ankommt, sondern nur darauf, wie sich die Emulsionen bei niedrigen Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes aller Komponenten verhalten, d.h. ob die festen Stoffe kristallin oder amorph sind, ob sie plastische Eigenschaften besitzen oder unterhalb des Schmelzpunktes sofort fest werden.

Bei den natürlichen Wachsen war als besonderes Charakteristikum festgestellt worden: kleinkristalline Struktur, muscheliger Bruch, große Plastizität im Gegensatz zu den gröber kristallinen Paraffinen. Wir haben nun durch mikroskopische Untersuchungen festgestellt, daß sich unsere Wachssäuren in der Kristallstruktur schon deutlich von den Paraffinen unterscheiden und auch einen merklich muscheligen Bruch zeigen. In besonders ausgeprägtem Maße zeigen aber die Emulgatoren, besonders FP 1325, diese Erscheinungen. Sie sind deshalb schon verschiedentlich als Bienenwachsersatz bezeichnet worden. Es ist daher verständlich, wenn sie auch in Emulsionen glättend und egalisierend wirken. Soweit wir bisher Wachsalkohole und Wachsester untersucht haben zeigen sie diese Erscheinungen in vermehrtem Maße. Ich möchte aber diese ganzen Fragen vorläufig zurückstellen und einer späteren Arbeit vorbehalten, in der dann auch über die Untersuchungen der Lösungsmittelbindefähigkeit oder Retention und Lösungsmittelaufnahmefähigkeit berichtet werden soll.

Ruhrbergwerk Aktiengesellschaft

Oberhausen, Holten
Wenn ich nun auf die Verwendungsmöglichkeiten der Wachssäuren und Emulgatoren zu sprechen komme, so kann ich selbstverständlich nur eine kleine Auswahl von dem bringen, wofür die Produkte einsetzbar sind. Die Wachssäuren können vor allem auf Grund ihres der Montansäure vergleichbaren Aufbaus zunächst einmal praktisch an all den Stellen eingesetzt werden, an denen man raff. Montanwachs verwendet und die aus Rohmontanwachs durch oxydierende Raffination hergestellten Säuren. Die Emulgatoren sind, wie aus ihren Eigenschaften hervorgeht, geeignet die verschiedensten auf Fettbasis aufgebauten Emulgatoren zu ersetzen.

In den Vordergrund möchte ich die Produkte stellen, die jetzt eine ganz besondere Rolle spielen und teilweise sogar in größeren Mengen und verbesserten Eigenschaften gebraucht werden. An erster Stelle sei die Herstellung von Schmierfetten und Bohrfetten behandelt. Bei den Schmierfetten wurden früher vorwiegend natürliche Fette und Fettsäuren neben rohem und raff. Montanwachs verwandt und die Verseifung im wesentlichen mit NaOH oder Kalk durchgeführt. Die Menge an Fettsäuren betrug im Mittel etwa 10-20 %. Es zeigte sich nun, daß unsere Wachssäuren, speziell OP 32, in besonders guter Weise geeignet sind, natürliche Fette und raff. Montanwachs bei der Herstellung von konsistenten Fetten zu ersetzen. Da die Wachssäuren selbstverständlich mit den natürlichen Fetten nicht im Preis konkurrieren können, wird man sich darauf beschränken, hochwertige Fette herzustellen und kann hierbei mit verhältnismäßig geringem Zusätzen auskommen, wobei man Fette erhält, die in ihrem Konsistenzverhalten auch bei niedrigen Temperaturen sehr gut sind, günstiges Alterungsverhalten aufweisen und hohe Fließ- und Tropfpunkte in der Größenordnung von 140-150° und darüber haben. Diese Fette haben außerdem infolge der geringen Wasserlöslichkeit der verseiften Wachssäure als Folge der langen Kohlenstoffkette ein außergewöhnlich gutes Wasserabweisungsvermögen. Sie übertreffen hi. rin bei weitem die aus natürlichen Fetten herge-

Rührbongin Aktiengesellschaft

700072

Oberhausen-Hollen
stellten konsistenten Fette. Speziell auf diesem Gebiet sind die
Wachssäuren nicht nur Ersatzprodukt, sondern bahnen eine ganz neue
Entwicklung zur Herstellung von Fetten, die bisher unbekannte Eigen-
schaften aufweisen.

Bei den Bohrfetten handelt es sich um die Herstellung sehr weit
verdünnter Emulsionen im neutralen bis alkalischen p_H -Bereich in
Form von Öl-in-Wasser-Emulsionen. Während man früher vorwiegend
Bohröle herstellte und als Emulgatoren dabei beispielsweise verseifte
Naphtensäure, Türkischrotöl, sulfonierte Rüböl, Waltranöl oder
ähnliche Produkte verwandte, ist man heute genötigt, in möglichst
weitem Umfange fettfreie Emulgatoren anzuwenden. Da die Naphtensäuren
auch nur in beschränktem Umfange anfallen und bei weitem nicht aus-
reichen den für Bohröle notwendigen Bedarf zu decken, verwendet man
hier schon so weit wie möglich fettfreie Emulgatoren, z.B. die Nach-
lauffettsäuren die bei der Luftoxydation des Syntheseparaffingases
anfallen.

Zur Erzielung eines bis zum Verhältnis 1:50 verdünnbaren Bohrfettes
vermischt man 17 Teile Wachssäure OP 32 mit 83 Teilen Spindelöl,
verseift mit mehr als der ^{Menge} stöchiometrischen Alkalihydroxyd und gibt
zu der verseiften Öl-Wachssäure-Mischung so viel Wasser, bis ein
Bohrfett mit ausreichender Konsistenz entstanden ist. Zur Emul-
gierung ist nur ein gut funktionierendes Rührwerk, aber keine Emul-
giermaschine notwendig. Die Bohrfette können mit normalem Leitung-
wasser glatt verdünnt werden und ergeben stabile, nicht aufräumende
Emulsionen vom p_H -Wert 8,5, was nach Kadner für die Eisen- und Stahl-
bearbeitung vollkommen ausreichend ist. Kadner gibt in seinem Buch
"Maschinenschmierung" an, daß die fertige Emulsion zur Vermeidung
von Korrosionen einen p_H -Wert von 7,4 bis 8,8 haben muß. Es ist
selbstverständlich möglich zur Erhöhung des Korrosionsschutzes einen
der bekannten Korrosionsschutzmittel dem Verdünnungswasser zuzuset-
zen. Hat das Wasser mehr als 6° D.H., so muß es enthärtet werden, da

00073

sonst die Kalkseifen der Wachssäuren auffallen und die Emulsion zerstört wird. Da zur Herstellung von Bohrölen die Fettsubstanz ebenfalls in einer Menge von etwa 17 - 20 % notwendig ist, wird durch die Verwendung der Wachssäuren die gleiche Menge an fetten Ölen freige-
macht.

Wir haben bisher zur Herstellung von Bohrfetten die verschiedensten Öle benutzt und dabei festgestellt, daß man in der Auswahl der Öle sehr freizügig ist. Im allgemeinen kann man wohl sagen, daß alle Öle, die sich auf Grund ihrer Eigenschaften grundsätzlich zur Herstellung von Bohrfetten eignen, auch stabile, nicht aufräumende Emulsionen ergeben.

Es besteht kaum ein Zweifel, daß die Wachssäuren auch zur Herstellung von Emulsionsschmierölen und vermutlich auch Emulsionsschmierfetten herangezogen werden können. Eigene Versuche ergeben z.B., daß man viskose Mineralölemulsionen mit 50 % Wasser herstellen kann, wobei die verschiedensten Mineralöle einzusetzen sind von niedrigen bis zu sehr hohen Viskositäten. Die erhaltenen Emulsionen sind sehr stabil und trennen sich auch nach mehrwöchigem Stehen nicht in Öl und Wasser. Es sind Versuche in Vorbereitung diese viskosen Mineralölemulsionen auf ihren Einsatz als Emulsionsschmieröl zu erproben.

Durch Veränderung des Alkaligehaltes kann man auch zu pastenförmigen Emulsionen mit 50 % Wasser kommen, die Fließ- und Tropfpunkte in der Größenordnung von $^{\circ}\text{C}$ haben.

Weitere Verwendungszwecke, die zur Zeit von großer Bedeutung sind, sind die Herstellung von Imprägniermitteln für wasserdichte Gewebe und Papier, ferner die Herstellung von Kohlepapier. Auch der Aufschluß von Farbbasen ist grundsätzlich möglich.

Ein weiterer recht wesentlicher Verwendungszweck ist der Ersatz von Stearinsäure, Talg und anderer Fettstoffe in der Lederindustrie. Auch hier werden entsprechend zubereitete Mischungen der verschiede-

00074

nen Wachsäuren voraussichtlich einsatzfähig sein.

Von den Verwendungsgebieten der Emulgatoren möchte ich nur zwei herausgreifen, von denen eine auch jetzt von großer Bedeutung sein könnte. Es handelt sich hier um die Herstellung von Schuhpflegemitteln in Emulsionsform und von pharm.-kosmetischen Präparaten. Bei den Schuhpflegemitteln unterscheidet man grundsätzlich 2 Haupttypen, 1. die reine Ölware und 2. die sogenannten Feinschuhpflegemittel. Die Ölware besteht im wesentlichen aus etwa 25 - 30 % Wachs-komponente und 70 - 75 % Terpentinöl-Testbenzin-Mischung. Die Wachs-komponente muß so zusammengesetzt sein, daß die Zumischung der Mineralölkomponeute eine befriedigende Konsistenz gibt. Es müssen aber auf der anderen Seite auch so viel harte, glanzgebende Bestandteile enthalten sein, daß auf dem Schuh ein genügender Oberflächen-glanz erzielt wird. Die Wachse dürfen aber andererseits keine öligen Bestandteile enthalten, die die Spiegelbildung in der Dose beein-flussen. Die sogenannten Feinschuhpflegemittel enthalten außer etwa 25 - 30 % Wachs-komponente in einem bestimmten Verhältnis wieder eine Mischung von Testbenzin und Terpentinöl und darüber hinaus Was-ser. Angewandt werden sie vor allem zur Pflege farbiger Schuhe. Außer den auch für die Ölware wichtigen Glanzwachsen und den die Lösungs-mittelbindefähigkeit beeinflussenden ozokeritähnlichen Bestandteile müssen aber die wasserhaltigen Schuhpflegemittel noch Emulgatoren enthalten, die die stabile Verbindung der wachsartigen und mineral-ölkartigen Bestandteile mit dem Wasser bewirken. Im Frieden standen hier genügend Emulgatoren auch zur Herstellung neutral wirkender Pasten zur Verfügung, ebenfalls bereitete die Herstellung von Wasser-in-Öl-Emulsionen bzw. Öl-in-Wasser-Emulsionen keine Schwierigkeit; aber alle derartigen Emulgatoren waren entweder direkt Abkömmlinge natürlicher Fette, wie beispielsweise das Magnesiumstearat oder sie waren aus natürlichen Fetten durch eine chemische Umwandlung, bei-spielsweise Umesterung in bestimmter Weise oder auf andere Art her-

00075

gestellt worden. Infolge der heutigen Notwendigkeiten entfielen sofort eine ganze Anzahl bisher frei erhältlicher Emulgatoren. Bei anderen Wachsen steigen die Beschaffungsschwierigkeiten noch dauernd an. Infolgedessen dürfte die Herstellung emulsionsartiger Schuhpasten heute ebenfalls stets wachsende Schwierigkeiten bereiten. Darüberhinaus kann aber die Herstellung emulgierter Schuhpflegemittel eine wesentliche Erleichterung auf dem Mineralölsektor bringen, wenn man bedenkt, daß bei einer Jahresproduktion von rund 15000 t Schuhpflegemitteln nur der Ersatz von etwa der Hälfte des erforderlichen Testbenzins etwa 5000 t Schwerbenzin jährlich freimachen würde. Hier könnte unser Emulgator mit ganz besonderem Erfolg eingesetzt werden, da es mit seiner Hilfe nicht nur möglich ist, die gewünschten schwach sauren Schuhpflegemittel herzustellen, sondern darüber hinaus auch den Typ Wasser-in-Öl einzustellen, der in seinem äußeren Verhalten der Ölware außerordentlich ähnlich ist und in vielerlei Hinsicht wie Ölware behandelt werden kann, beispielsweise in der Frage der Verpackung. Bezüglich der eigentlichen Schuhpflege brauchte man wohl keine Bedenken zu haben, da es ja schon früher eben derartige gemischte Emulsionen gab, die bereits mit gutem Erfolg angewandt worden sind. Die Herstellung von Emulsions-Schuhpasten im Großen wäre kaum schwieriger, als die einer Ölware, da man schon mit einem mäßig gut wirkenden Rührwerk auskommt, auf jeden Fall keine Emulgiermaschine benötigt.

Man könnte auch daran denken, bei der Herstellung von emulgierten Schuhpflegemitteln Terpehtinöl und Testbenzin ganz wegzulassen und rein wässrige Emulsionen herzustellen. Doch sind die Eigenschaften derartiger Emulsionen nicht derart, daß man sie als ein gutes Schuhpflegemittel betrachten kann, denn die Mineralölkomponente erfüllt Bedingungen, die nicht ohne weiteres von Wachs oder Wasser übernommen werden können. Bei der Herstellung gemischter Schuhpflegemittel in Emulsionsform erfüllt der Emulgator im Sinne der früheren Aus-

führungen einen doppelten Zweck, da er einerseits die notwendige Verbindung zwischen Wasser, Öl und Wachs schafft, auf der anderen Seite aber auch selbst gelauggebende Eigenschaften besitzt, sodaß durch die Anwendung unseres Emulgators weitere Zusätze an Glanzwachsen kaum notwendig werden.

In dem pharmazeutischen Sektor sind die geschilderten Emulgatoren infolge ihres schwach sauren Charakters ebenfalls zur Herstellung pastenförmigen Emulsionen gut zu verwenden. Hier kommt aber noch ein weiterer Punkt hinzu, der die Wertbarkeit eines Emulgators beeinträchtigen kann, das ist die Einwirkung des Emulgators auf die Haut. Die Untersuchungen hierüber sind wohl noch nicht restlos abgeschlossen, man kann aber nach den bisherigen Ergebnissen bereits sagen, daß eine Hautschädigung kaum zu befürchten ist.

Der gleiche Punkt ist auch bei der Verwendung der Emulgatoren oder der Wachsäuren in der kosmetischen Industrie von sehr großer Bedeutung. Ich erinnere z.^{B.} hier nur an Frostschutzsalben und Ähnliches.

Man kann zusammenfassend sagen, daß die von uns entwickelten Wachsäuren und die davon abgeleiteten Wachseulgatoren, Wachsalkohole, Wachsester und von erheblicher Bedeutung sind, da in ihnen zum ersten Mal die vollsynthetischen Wache, gewissermaßen aus Kohle synthetisch aufgebaut wurden. Sie stellen aber nicht nur ein Ersatzprodukt dar, sondern sind wohl auch in der Friedenswirtschaft nicht mehr wegzudenken, da sie mit anderen Syntheseprodukten eines vor den Naturprodukten voraus haben, daß sie mit einer stets gleichbleibenden Qualität angeliefert werden können, sodaß der Verbraucher nicht, wie das noch häufig bei Naturprodukten der Fall ist, für jede Charge, wenn auch geringe, so doch immerhin notwendige Änderungen in seiner Rezeptur vornehmen muß, um zu dem gleichen Endprodukt zu kommen. Weiter ist von Bedeutung, daß man Produkte herstellen kann mit

Eigenschaften, wie sie in Naturprodukten nicht vorkommen und verhältnismäßig leicht die Eigenschaften in wesentlich größerem Umfange ändern kann, wenn es der Verwendungszweck notwendig macht. Die Entwicklung des vollsynthetischen Wachses ist noch nicht abgeschlossen und es sind für die Zukunft noch weitere Ergebnisse, die für die wachsverarbeitende Industrie von Bedeutung sind, zu erwarten.

1. Februar 1943

**Wachssäuren und Emulgatoren aus Produkten
der Fischer-Tropsch-Ruhrchemie-Synthese und ihre Verwendung**

Die Primärprodukte des Syntheseverfahrens sind bekanntlich in ganz besonderer Weise geeignet als Ausgangsmaterial für weitere chemische Umwandlung. Ich verweise hier auf die Polymerisation der ungesättigten Gasole zu hochwertigem Bensen oder ihre Umwandlung in Alkohole, ferner auf die Aromatisierung einzelner Benzinfractionen, Polymerisation ungesättigter Benzine mit $AlCl_3$ zu Schmieröl und die katalytische Reformierung und Spaltung, speziell von Gasöl, zur Herstellung von hochoktanigen Bensen. Alle diese Reaktionen werden durch die Einheitlichkeit der Primärprodukte und ihren außergewöhnlich geringen Gehalt an Harzstoffen und Schwefel begünstigt.

Zu diesen s.F. bereits im großtechnischen Maße durchgeführten Reaktionen gehört auch die katalytische Oxydation von Paraffingatsch mit Luft, wobei als Hauptprodukt hochmolekulare Fettsäuren im Seifenfettsäuren-bereich entstehen. Als Paraffingatsch wird der oberhalb des Gasölbereichs siedende Anteil der Primärprodukte bezeichnet mit einem Siedende von ca. 450° . Bei der Normaldruck-synthese fällt er als Rückstand bei der Fraktionierung des Kondensatöls an. Die bei der Oxydation anfallenden Fettsäuren haben ihre für die Verwendung vermutlich besonders günstige, langgestreckte, geradkettige Form ebenfalls der Einheitlichkeit des Paraffins zu danken. Einheitlichkeit ist hier gleichzusetzen mit völliger Abwesenheit ringförmiger Kohlenwasserstoffe, weitgehender Abwesenheit verzweigter Paraffine und sehr geringem Gehalt von die Oxydation störenden Olefinen.

Die für Paraffingatsch kurz skizzierte Struktur gilt auch für die

hochschmelzenden Paraffine, d.h. das Tafelparaffin mit einem Schmelzpunkt von $\sim 50^{\circ}$ und Hartparaffin mit einem Erstarrungspunkt von ca. 90° . Beide Produkte stellen bereits für die paraffin- und wachsverarbeitende Industrie wertvolle Grundstoffe dar, die sie durch ganz charakteristische Eigenschaften von Naturparaffinen unterscheiden; z.^{B.} ist Tafelparaffin ganz besonders geruchlos, während sich Hartparaffin neben seinem bisher unerreichten Schmelzpunkt durch seinen für ein Paraffin außergewöhnliche Härte auszeichnet, wobei unter Härte sinngemäß nicht Schmelzpunkt, sondern die wahre Härte zu verstehen ist, also Ritzhärte oder Kerbhärte, eine Eigenschaft, die es in nahe Beziehung bringt zu den Wachsen. Man kann bezeichnen darum das Hartparaffin auch als Hartwachs, was zwar der landläufigen Definition der Wachse nicht entspricht, aber vermöge seiner Eigenschaften gerechtfertigt erscheint. Davon wird noch zu sprechen sein.

Die genannte Verwandtschaft mit den Wachsen veranlaßte uns nun zu prüfen, ob es nicht mit Hilfe chemischer Weiterverarbeitung möglich sei, die wachshähnlichen Eigenschaften zu steigern, daß man von echten Wachsen sprechen kann. Die naheliegende Luftoxydation schied dabei aus, da sie eine solche Fülle von Oxydationsprodukten, Säuren, Alkoholen, Ketonen usw. lieferte, daß es keine Möglichkeit gab, zu eindeutig definierten Verbindungen zu gelangen. Es ist dagegen auf anderen Wegen gelungen, zu fast reinen Wachssäuren zu kommen, so daß uns damit die gesamte Wachskemie offensteht; in Fortsetzung der Arbeiten konnten wir auch Emulgatoren herstellen mit ganz besonderen Eigenschaften.

An dieser Stelle ist vielleicht zum besseren Verständnis ein kurzer Hinweis auf die natürlichen Wachse, ihre Eigenschaften und Zusammensetzung notwendig. Als Wachse bezeichnet man feste oder flüssige Naturprodukte, die in der Hauptsache Ester hochmolekularer Fett-

säuren, der Wachssäuren mit hochmolekularen Alkoholen, den Wachsalkoholen sind. Ich möchte nicht näher darauf eingehen, sondern nur erwähnen, daß man die Wachse nach verschiedenen Prinzipien einteilen kann, z.B. unterscheidet man feste oder flüssige Wachse, Tier- oder Pflanzenwachse, aber auch Hart- und Weichwachse. Die bekanntesten natürlichen Wachse sind

Bienenwachs
Karnaubawachs
Candelillawachs
Wollwachs
Montanwachs

Die synthetische Herstellung von Wachsen mußte von ihren Eigenschaften ausgehen. Als gemeinsames Kriterium außer der chemischen Zusammensetzung, über die noch einiges zu sagen ist, könnte man die amorphe Struktur bezeichnen, die eine außerordentlich wichtige technologische Eigenschaft ist und zum größten Teil die Anwendung beeinflusst. Daneben besitzen sie noch einige spezielle Eigenschaften, doch dafür nur einige Beispiele:

Karnaubawachs hat eine außergewöhnliche Härte, die es als Glanzwachs geeignet machen, Wollwachs hat gute emulsionsverbessernde Eigenschaften, Bienenwachs dient zur Konsistenzregelung usw.

Über die Zusammensetzung der Wachse ist noch folgendes zu sagen: Sie sind vorwiegend Ester wie die Fette, unterscheiden sich jedoch grundsätzlich von ihnen dadurch, daß sie kein Glycerin enthalten; sie sind auch wesentlich komplexer im Aufbau, d.h. sie enthalten noch freie Säuren, Alkohole, und Kohlenwasserstoffe, wodurch die Reindarstellung der Fettsäuren oder besser Wachssäuren, die nicht nur wissenschaftliches Interesse hat, sehr erschwert ist. Die Wachssäuren sind höhere Homologe der Seifenfettsäuren.

Unter "hochmolekulare Fettsäuren" versteht man heute allgemein in der Technik Seifenfettsäuren, d.h. Säuren die im Molbereich etwa C_{13} bis C_{25} liegen und zur Herstellung von Seifen geeignet sind. Be-

vor die Paraffinoxydation technisch durchgeführt wurde, wurden sie nur durch Spaltung natürlicher Fette hergestellt, z.B. aus Hammeltalg, Rindertalg usw. Das Gegenstück zu den Seifenfettsäuren im Molbereich oberhalb C_{20} sind die Wachssäuren. Die wichtigsten Wachssäuren, die in den Naturprodukten enthalten sind, sie

Carnaubasäure
Cerotinsäure
Montansäure
Myrisinsäure
Melissinsäure

C
24
27
29
30
31

und die entsprechenden Alkohole

Carnaubylalkohol
Cerylalkohol
Montanylalkohol
Myrisylalkohol
Melissylalkohol

Als Folge ihrer hohen Molekulargewichte und der langen Kohlenwasserstoffkette lassen sich sämtliche Reaktionen nicht mehr so einfach durchführen wie beispielsweise bei den Seifenfettsäuren. z.B. wirkt sich bei den Verseifungen der Ester außerordentlich ungünstig aus, daß die COOH-Gruppe nur einen ^{sehr} geringen Einfluß auf das Gesamtmolekül hat. Die hohen Molekulargewichte ergeben dazu so hohe Siedepunkte, daß auch die Vakuumdestillation praktisch nicht mehr durchführbar wird. Eine weitere Folge der langen Kettenlänge ist, z.B. auch, speziell bei Paraffinen, eine erschwerte Löslichkeit. Alle diese Eigenschaften beeinflussen neben den bereits erwähnten Komplexen Aufbau der Wachse die Reindarstellung der freien Wachssäuren so sehr, daß sie in größerem Maße erst durch die mittels Raffination aus dem Rohmontanwachs, also auch aus einem Naturprodukt gewonnenen, synthetischen I.G.-Wachse bekannt geworden sind. Bei den als Wachssäuren vorliegenden I.G.-Wachsen handelt es sich vorwiegend um die beiden I.G.-Wachse S und L mit Erstarrungspunkten und Tropfpunkten 80 bis 83° und Säuresahlen von 130 bis 160 und Verseifungszahlen von 155 bis 175.

Es ist bei uns nunmehr gelungen, vollsynthetische Wachssäuren aus Syntheseparaffinen herzustellen, die auch verestert werden können, wobei man zu echten Wachsen kommt. Die Veresterung kann dabei mit beliebigem Alkohol vorgenommen werden, sodaß Wachsester mit ganz verschiedenartiger Konsistenz entstehen. Je höher molekular aber der verwandte Alkohol ist, um so härter werden die zu erhaltenden Ester, d.h. um so mehr nähern sie sich in ihren Eigenschaften dem Karnaubawachs.

Die Wachssäuren, die wir erhalten haben, stellen Gemische der verschiedensten Säuren oberhalb C_{20} dar, wobei wir bis zur mittleren C-Zahl von etwa 35 gekommen sind. Die Auftrennung in Einzelindividuen ist außerordentlich schwierig; selbst mit Hilfe der Vakuumdestillation der Methylester bei z.B. 0,5 mm kommt man nicht vollständig zum Ziel, abgesehen davon, daß natürlich die Siede- und Schmelzpunktdaten der Methylester der Wachssäuren uns unvollständig bekannt sind. Die Erstarrungspunkte liegen erwartungsgemäß sehr hoch, die Karnaubasäure C_{24} hat nach Literaturangaben $57-66^{\circ}$, eine bei uns erhaltene Säure, die im Mittel aus C_{30} bestand hat 90° und eine weitere, die im Mittel C_{35} hatte, hatte sogar 105° . Dabei können diese Werte durch Schmelzpunktsdepression, da es sich um Mischungen handelt, noch niedriger sein als bei reinen Säuren. Nebenprodukte sind in den Wachssäuren nur in sehr geringem Umfange enthalten, was sich auch schon dadurch ausdrückt, daß die Verhältnissahl, d.h. das Verhältnis von Estersahl zu Säuresahl außerordentlich klein ist; sie liegt bei 0,07 bis 0,1. Es ist wohl anzunehmen, daß es sich bei unseren Wachssäuren um gesättigte geradkettige Säuren handelt, mit sehr geringem Gehalt an Verzweigungen. Darauf läßt, allgemein abgesehen vom Schmelzpunkt, auch die große Härte schließen, in Verbindung mit der geringen Jodsahl von ca. 2-3. Direkt vergleichbar, vor allem in den Eigenschaften, sind unseren

aus Paraffin hergestellten Säuren dem raffinierten Montanwachs bzw. den durch oxydierende Raffination aus Rohmontanwachs gewinnbaren Säuren. Wir haben bisher in einem technischen Versuchsbetrieb drei verschiedene Produkte hergestellt, die wir als OP 3, OP 4 und OP 32 bezeichnet haben. Die Bezeichnungen sind noch nicht endgültig, da man häufig für verschiedene Verwendungszwecke auch Produkte mit verschieden hoher Säurezahl gebraucht. OP 3 und OP 4 enthalten 40-50 % Unverseifbares in Form von unverändertem Paraffin, während OP 32 praktisch paraffinfrei ist, d.h. es enthält noch ca. 2-3 %. Der Erstarrungspunkt liegt für OP 4 bei 45-50°, für OP 3 bei 80° und für OP 32 wechselnd über 90°. Die Säurezahlen für OP 3 und OP 4 können nach dem Verwendungszweck eingestellt werden, im allgemeinen liegen sie zwischen 70 und 100, der Gehalt an Unverseifbarem schwankt daher, wie oben angegeben, auch etwas. Auch die reine Wachssäure hat wechselnden Säurezahlen, z.B. 105 - 110 bei einem E.P. von 105° und 145 bei E.P. 90°.

Über die Wachssäuren sind auch die vorhin erwähnten Wachsalkohole zugänglich geworden. Die Reduktion kann auf verschiedenen Wegen durchgeführt werden und führt zu Produkten mit sehr geringen Säure- und Verseifungszahlen, dafür aber hohen OH-Zahlen, die mit Alkoholen, wie dem Mydrizylalkohol oder Melissylalkohol ohne weiteres vergleichbar sind. Nähere Einzelheiten hierüber und über die Eigenschaften der Ester, die also den eigentlichen Wachsen entsprechen, müssen einer weiteren Arbeit vorbehalten bleiben. Bisher zeigt sich jedenfalls schon, daß ihre Eigenschaften natürlichen Wachsen weitgehend entsprechen.

Ausgehend von den Wachssäuren haben wir auch Emulgatoren entwickelt, die ganz charakteristische Eigenschaften aufweisen. Es sind dazu vielleicht auch einige kurze allgemeine Erörterungen über Emulsionen am Platze. Unter einer Emulsion versteht man die Feinverteilung

Ruhrbergwerk Aktiengesellschaft

Oberhausen-Höllen

2er miteinander nicht oder nur wenig mischbarer Flüssigkeiten oder die Feinverteilung einer festen Substanz in einer Flüssigkeit. Das System fest/flüssig bezeichnet man auch als Suspension, doch möchte ich im Folgenden in allen Fällen, auch sofern es sich um fest/flüssige Systeme handelt, den Ausdruck Emulsion gebrauchen. Allgemein spricht man auch von Dispersionen, wobei je nach der Teilchengröße in grobe Dispersionen oder Emulsionen bzw. Kolloide unterteilt und zwar hat man Emulsionen vor sich, wenn die Teilchen aus wenigstens 10^9 Atome bestehen, während Kolloide dann vorliegen, wenn die Teilchengröße 10^3 bis 10^9 Atome beträgt. Weitere Unterschiede zwischen Emulsionen und Kolloiden sind noch die, daß die Emulsionen im Mikroskop sichtbar werden können, während man Kolloide mikroskopisch nicht mehr auflösen kann. gewisse Erscheinungen, die man bei Emulsionen beobachten kann, z.B. Konsistenzveränderungen beim Lagern, beispielsweise Verdickungen deuten daraufhin, daß einige Eigenschaften kolloider Systeme auch bei Emulsionen auftreten.

Eine Emulsion besteht also darin, daß entweder ein fester Körper oder eine Flüssigkeit in einer anderen Flüssigkeit fein verteilt wird. Man nennt den feinverteilten Stoff die disperse Phase und die äußere Flüssigkeit die geschlossene Phase.

Uns interessieren hier vor allem die Emulsionen, bei denen eine Phase Wasser ist. Hier unterscheidet man bekanntlich ^{im wesentlichen} 2 Typen, Emulsionen vom Typ Öl-in-Wasser, bei denen also Wasser die äußere Phase ist und Emulsionen vom Typ Wasser-in-Öl, bei denen Öl die äußere Phase ist.

Beide Emulsionstypen unterscheiden sich grundsätzlich voneinander, da stets die äußere Phase den Grundcharakter der Emulsion beeinflusst, d.h. eine Öl-in-Wasser-Emulsion trägt stets den Grundcharakter einer wässrigen Flüssigkeit, während eine Wasser-in-Öl-Emulsion

Ruhrbenzin-Aktiengesellschaft

00085

Öl verwandt ist. Dabei soll in diesem Fall Öl nicht nur etwa Schmieröl bedeuten, sondern ganz allgemein Mineralöl, also beispielsweise auch Paraffinöl oder auch Gasöl, Testbenzin und Ähnliches.

Jede Emulsion bedarf zur Stabilisierung eines Emulgators. Die Wirkung des Emulgators beruht darauf, daß er die Grenzflächenspannung zwischen den beiden nicht mischbaren Flüssigkeiten verringert. Es ist dazu erforderlich, daß er entweder in einer der beiden Phasen löslich ist oder zum mindesten von ihr benetzt wird. Der Emulgator bestimmt grundsätzlich den Emulsionstyp. Im großen und ganzen gilt der Satz, daß ein wasserlöslicher Emulgator Emulsionen vom Typ Öl-in-Wasser begünstigt und ein öllöslicher Emulgator Emulsionen vom Typ Wasser-in-Öl. So ergeben beispielsweise Alkaliseifen Emulsionen vom Typ Öl-in-Wasser und die löllöslichen Seifen zwei- und dreiwertiger Kationen z.B. Aluminium-, Kalzium- und Magnesiumseifen den Typ Wasser-in-Öl. Man kann noch weitere Beispiele dafür anführen, z.B. begünstigen die öllöslichen Wachsalkohole und Wollfettalkohole Emulsionen vom Typ Wasser-in-Öl, während die Fettalkohol-Sulfonate, die durch Einführung des SO_3H -Restes wasserlöslich geworden sind, wieder Öl-in-Wasser-Emulsionen ergeben.

Auch die Bildung pastenförmiger bzw. flüssiger Emulsionen wird vom Emulgator beeinflusst, z.B. erhält man mit normalen Alkaliseifen pastenförmige Emulsionen, während Tryäthanolaminseifen flüssige Emulsionen ergeben. Man kann die Emulsionsform aber auch durch den Säurerest bestimmen, da beispielsweise die Alkalische flüssiger Säuren, wie z.B. der Ölsäure, flüssige Emulsionen herzustellen gestatten. Alle derartigen auf Säurebasis aufgebauten Emulgatoren ergeben, wenn man den Emulsionen nicht noch besondere Zusätze verleiht, alkalisch wirkenden Emulsionen, d.h. Emulsionen im p_H -Bereich oberhalb 7.

Die von uns aus den Wachssäuren entwickelten Emulgatoren haben

gegenüber den bisher bekannten Emulgatoren verschiedene besondere Merkmale. Die üblichen Emulgatoren basieren fast alle auf Fettgrundlage, Stearinsäure, Ölsäure, Ricinolsäure und die entsprechenden Fettalkoholen und Abwandlungsprodukten davon oder auf Naturprodukten, z.B. Wollfett, Naphtensäuren ua. Dagegen sind unsere Emulgatoren absolut fettfrei und auch frei von Stoffen, die für die Fettsäuresynthese eingesetzt werden können. Ich möchte das ausdrücklich betonen, da sich hieraus verschiedene weitere Folgerungen ergeben. Sie stellen demgemäß in gewissem Sinne etwas Neues dar und machen daher die noch näher zu erläuternden Punkte erklärlich.

Wir haben bisher drei Emulgatoren entwickelt aus den drei genannten Wachssäuren, wobei aus OP 4 der Emulgator PP 2025, aus OP 3 der Emulgator PP 1025 und aus OP 32 der Emulgator PP 1325 resultierte. PP 1025 und 2025 enthalten also noch ca. 40-50 % Unverseifbares, während PP 1325 frei von unverseifbaren Bestandteilen ist. Sie sind vorwiegend geeignet zur Herstellung fester bis pastenförmiger Emulsionen im sauren pH-Bereich, d.h. etwa zwischen 6 und 7. Besondere Zusätze sind dazu nicht erforderlich. Außerdem kann man mit dem gleichen Emulgator Emulsionen vom Typ Öl-in-Wasser bzw. Wasser-in-Öl herstellen je nach der Zusammensetzung der eigentlichen Wachskomponente. E.B. ist eine Emulsion, die folgende Bestandteile enthält

8 % Emulgator 1325
17 % beliebiges Wachs, Paraffin, Ozokerit
45 % Öl
30 % Wasser

eine typische Wasser-in-Öl-Emulsionen
und eine Emulsion die

8 % PP 1325
17 % beliebiges Wachs, Paraffin, Ozokerit
8 % Öl
67 % Wasser

eine typische Öl-in-Wasser-Emulsion.

Beide sind pastenförmige und von ähnlicher Konsistenz. Der p_H -Wert liegt etwa bei 6,5, also im sauren Gebiet. Zur Herstellung flüssiger Emulsionen verwendet man zweckmäßigerweise nicht die Emulgatoren, sondern geht von den Wachssäuren aus und kann nun entweder durch Verseifung mit Triäthanolamin flüssige Emulsionen im p_H -Bereich von etwa 7 herstellen oder, wie dies für gewisse Zwecke notwendig ist, durch Verseifen mit mehr als der zum Neutralisieren notwendigen Menge Alkali flüssige Emulsionen erhalten, die im alkalischen Bereich sind. Derartige Emulsionen sind dann auch mit Wasser ohne Aufrahmung verdünnbar. Ein Beispiel hierfür wird noch später gegeben.

Die Eigenschaften der voll ^{verseiften} Wachssäuren und der Emulgatoren stehen in direkter Beziehung zu den vorher skizzierten Grundlagen der Emulgatoren und Emulsionen. Die Alkalisalze der Säuren sind nicht mehr in Wasser löslich, auch in heißem Wasser nicht mehr. Sie sind aber doch so wasseraffin, daß sie mit überschüssigem Alkali kolloidale Lösungen ergeben, aber nur mit überschüssigem Alkali. Die Emulgatoren enthalten zwar auch noch wasseraffine Gruppen, sodaß sie Wasser in begrenzter Menge aufnehmen vermögen, durch die lange Kohlenstoffkette sind sie aber auch schon öllöslich geworden, sodaß sie bei Ölüberschuß und geringer Wassermenge ihre Netzfähigkeit gegenüber Öl durch die Bildung von Wasser-in-Öl-Emulsionen erweisen. Als Besonderheit ist daher festzustellen, daß es mit Hilfe unserer Emulgatoren leicht möglich ist Mischemulsionen herzustellen, in denen also sowohl Öl wie Wasser als disperse bzw. geschlossene Phase vorliegen. Dies ist unter anderem dadurch nachzuweisen, daß man die Emulsionen sowohl mit wasserlöslichen als auch mit öllöslichen Farbstoffen anfärben kann, also z.B. gleichzeitig mit dem wasserlöslichen Methylengrün und einem öllöslichen Sudanfarbstoff. Derartige Emulsionen sind schon von verschiedenen Autoren beschrieben worden, u.a. auch von Clayton in seinem bekann-

Die Verhältnisse sind nicht ganz leicht zu durchschauen, weil, wie ich schon ausführte, einmal die analytischen Unterlagen bei den hochmolekularen Verbindungen der Fettreihe s.T. erst neu entwickelt werden mußten und weil andererseits bei den Emulgatoren eine Fülle von Spezialerfahrungen notwendig sind, um die Wirksamkeit eines Stoffes in der einen oder anderen Richtung zu erkennen. Ich glaube aber, daß es mit der von uns gegebenen Erklärung am ehesten möglich ist, den Problemen näher zu kommen und gewisse Voraussagen über die Wirksamkeit zu gestalten.

Einige kurze Erläuterungen sind vielleicht noch notwendig bezüglich des hohen Schmelzpunktes der Wachssäuren und der Emulgatoren, der für gewisse Zwecke vielleicht stört. Es ist natürlich so, daß man zum Lösen der Wachssäuren und Emulgatoren höhere Temperaturen in der Größenordnung von 90-100° benötigt. Sollten diese Temperaturen für die übrigen Komponenten zu hoch sein, so kann man diese hochschmelzenden Emulgatoren natürlich nicht anwenden und muß versuchen mit FP 2025 oder OP 4 mit Schmelzpunkten von ca. 50° auszukommen. In all den Fällen aber, in denen diese Temperatur grundsätzlich nicht schadet, ist sie m.E. kein Hinderungsgrund für die Anwendung, weil es ja weniger darauf ankommt, bei welchen Temperaturen die Emulsionsbildung eintritt, als darauf wie sich die Stoffe bei niedrigen Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes verhalten. Da haben wir nun festgestellt, daß die Wachssäuren an sich natürlich noch kristallinisch sind, aber doch schon eine Mittelstellung zwischen den grobkristallinen Paraffinen und den *klein* kristallinen Wachsen einnehmen. Die Emulgatoren aber, und besonders der paraffinfreie, sind wohl wieder infolge des molekularen Aufbaues anscheinend gar nicht mehr kristallin, sondern amorph und zeigen schon deutlich Wachseigenschaften, s.B. kenntlich an dem

Ruhrbenzin-Aktiengesellschaft

Oberhausen-Holten

wachshähnlichen muscheligen Bruch.

00089

Da die Emulgatoren nicht als Wachse im eigentlichen Sinne aufzufassen sind, haben wir uns auch noch nicht mit dem Fragenkomplex Lösungsmittelbindefähigkeit oder Retention oder Lösungsmittelaufnahmefähigkeit näher befaßt. Es ist dies vorgesehen, wenn Alkohole und Wachsester näher untersucht werden. Ich möchte daher auch auf die Eigenschaften der den Wachssäuren entsprechenden Wachsalkohole nicht näher eingehen, die sich auch als ausgezeichnete Emulgatoren für Wasser-in-Öl-Emulsionen erwiesen haben.

Wenn ich nun auf die Verwendungsmöglichkeiten der Wachssäuren und Emulgatoren zu sprechen komme, so kann ich hier selbstverständlich nur eine kleine Auswahl von dem bringen, wofür die Produkte einsetzbar sind. Die Wachssäuren können vor allem auf Grund ihres der Montansäure vergleichbaren Aufbaus zunächst einmal praktisch an all den Stellen eingesetzt werden, an denen man raff. Montanwachs verwendet. Die Emulgatoren sind, wie aus ihren Eigenschaften hervorgeht, ^{die} geeignet verschiedensten auf Fettbasis aufgebauten Emulgatoren zu ersetzen.

In den Vordergrund möchte ich diejenigen Verwendungszwecke stellen, die im Krieg eine ganz besondere Rolle spielen und teilweise sogar in größeren Mengen und verbesserten Eigenschaften gebraucht werden. An erster Stelle möchte ich die Herstellung von Schmierfetten und von Bohrfetten erwähnen. Bei den Schmierfetten wurden früher neben rohem und raff. Montanwachs vorwiegend natürliche Fette und Fettsäuren verwandt, die im wesentlichen mit NaOH oder Kalk verseift wurden. Die Menge an Fettsäuren betrug im Mittel etwa 10-20%. Es zeigte sich nun, daß unsere Wachssäure, speziell OP 32, ähnlich wie auch die auf Basis Rohmontanwachs hergestellten Wachssäuren in besonders guter Weise geeignet ist, natürliche Fette und raff. Montanwachs bei der Herstellung von konsistenten Fetten zu ersetzen.

Ruhrbenzin-Aktiengesellschaft

00090

^{Oberhausen-Höfen}
Da die Wachssäuren selbstverständlich mit den natürlichen Fetten nicht im Preis konkurrieren können, wird man sich darauf beschränken, hochwertige natronverseifte Fette herzustellen und kann hierbei mit verhältnismäßig geringen Zusätzen zu Abschmierfetten kommen, die in ihrem Konsistenzverhalten auch bei niedrigen Temperaturen sehr gut sind, günstiges Alterungsverhalten aufweisen und sehr hohe Fließ- und Tropfpunkte in der Größenordnung von $140 - 150^{\circ}$ und ev. darüber haben. Derartige Fette haben außerdem infolge der geringen Wasserlöslichkeit der verseiften Wachssäure als Folge der langen Kohlenstoffkette ein außergewöhnlich gutes Wasserabweisungsvermögen. Sie übertreffen hierin bei weitem die aus natürlichen Fetten hergestellten konsistenten Fette. Speziell auf diesem Gebiet sind die Wachssäuren nicht nur Ersatzprodukt, sondern ^{nehmen} ~~haben~~ eine ganz neue Entwicklung an mit Fetten, die bisher unbekannte Eigenschaften aufweisen. [Bei den Bohrfetten handelt es sich um die Herstellung sehr verdünnter Emulsionen im neutralen bis alkalischen pH-Bereich. Während man früher vorwiegend Bohróle herstellte und als Emulgator dabei beispielsweise verseifte Naphtensäure, Türkischrotöl, sulfonierte Rúbóle, Waltranóle oder ^{ähnliche} ~~Produkte~~ verwendete, ist man heute genötigt, in möglichst weitem Umfange fettfreie Emulgatoren anzuwenden. Da die Naphtensäuren auch nur in beschränktem Umfange anfallen und bei weitem nicht ausreichen den für Bohróle notwendigen Bedarf zu decken, verwendet man hier schon so weit wie möglich fettfreie Emulgatoren, z.B. Nachlaufettsäuren die bei der Luftoxydation des Syntheseparaffingatsches entstehen.

Zur Erzielung eines bis zum Verhältnis 1:10 verdünnten Bohrfettes vermischt man 17 Teile Wachssäure OP 32 mit 83 Teilen Spindelöl, verseift mit mehr als der stöchiometrischen Menge Alkalihydroxyd und gibt zu der verseiften Öl-Wachssäure-Mischung so viel Wasser, bis ein Bohrfett mit ausreichender Konsistenz entstanden ist. Zur Emulgierung ist nur ein gut funktionierendes Rührwerk, aber keine

Emulgiermaschine notwendig. Die Bohrfette können mit normalem Leitungswasser glatt verdünnt werden und ergeben stabile, nicht aufräumende Emulsionen etwa vom p_H -Wert 8,5, was nach Kadner für die Eisen- und Stahlbearbeitung vollkommen ausreichend ist. Kadner gibt in seinem Buch "Maschinenschmierung" an, daß die fertige Emulsion einen p_H -Wert von 7,4 bis 8,8 haben muß. Hat das Wasser mehr als 8° d.H., muß es enthärtet werden, da sonst die Kalkseifen der Wachssäuren ausfallen und die Emulsion zerstört wird. Da zur Herstellung von Bohrrölen ebenfalls etwa 17 - 20 % Fettsubstanz notwendig ist, wird durch die Verwendung der Wachssäuren die gleiche Menge an fetten Ölen freigemacht.

Es besteht kaum ein Zweifel, daß die Wachssäuren auch zur Herstellung von Emulsionsschmierölen und vermutlich auch Emulsionsschmierfetten herangezogen werden können. Einige eigene Versuche ergaben, daß man viskose Mineralölemulsionen mit 50 % Wasser herstellen kann. Durch Veränderung des Alkaligehaltes kann man auch zu pastenförmigen Emulsionen mit 50 % Wasser kommen.

Weitere Verwendungszwecke, die zur Zeit von großer Bedeutung sind, sind die Herstellung von Kohlepapier und die Herstellung von Imprägniermitteln für wasserdichte Gewebe. Auch in der Sprengstoffindustrie dürfte die Wachssäure anstelle von raffiniertem Montanwachs prinzipiell einsetzbar sein. Auch der Aufschluß von Farbbasen ist grundsätzlich möglich.

Ein weiterer recht wesentlicher Verwendungszweck ist der Ersatz von Stearinsäure in der Lederindustrie. Auch hier werden entsprechend zubereitete Mischungen der verschiedenen Wachssäuren voraussichtlich einsetzbar sein.

Von den Verwendungsgebieten der Emulgatoren möchte ich nur 2 herausgreifen, von denen eins auch im Krieg von großer Bedeutung sein könnte. Es handelt sich hier um die Herstellung von Schuhpflegemitt-

teln in Emulsionsform und von pharm.-kosmetischen Präparaten. Bei den Schuhpflegemitteln unterscheidet man grundsätzlich 2 Haupttypen, das ist die reine Ölware und 2. die sogenannten Feinschuhpflegemittel. Die Ölware, für den schwarzen oder braunen Straßenschuh bestimmt, besteht im wesentlichen aus etwa 25 - 30 % Wachskomponente und 70 - 75 % Terpentinöl-Kristallölmischung. Die Wachskomponente muß so zusammengesetzt sein, daß die Zumischung der Mineralölkompente eine befriedigende Konsistenz gibt. Es müssen aber auf der anderen Seite auch so viel harte, glanzgebende Bestandteile enthalten sein, daß auf dem Schuh ein genügender Oberflächen-glanz erzielt wird. Die Wachse dürfen aber andererseits keine Bestandteile enthalten, die die Spiegelbildung in der Dose beeinträchtigen. Die sogenannten Feinschuhpflegemittel enthalten außer etwa 25 - 30 % Wachskomponente in einem bestimmten Verhältnis wieder eine Mischung von Festbensin und Kristallöl und darüber hinaus Wasser. Angewandt werden sie vor allem zur Pflege farbiger Damenschuhe. Außer den auch für die Ölware wichtigen Glanzwachsen und den die Lösungsmittelbindfähigkeit beeinflussenden ozokerit-ähnlichen Bestandteile müssen aber die wasserhaltigen Schuhpflegemittel noch Emulgatoren enthalten, die die stabile Verbindung der wachsartigen und mineralölartigen Bestandteile mit dem Wasser bewirken. Im Frieden standen hier genügend Emulgatoren auch zur Herstellung neutral wirkender Pasten zur Verfügung. Ebenfalls bereitete die Herstellung von Wasser-in-Öl bzw. Öl-in-Wasser-Emulsionen keine Schwierigkeit, aber alle derartigen Emulgatoren waren entweder direkt Abkömmlinge natürlicher Fette, wie beispielsweise das Magnesiumstearat oder sie waren aus natürlichen Fetten durch eine chemische Umwandlung, beispielsweise Veresterung mit Glykol in bestimmter Weise oder auf andere Art hergestellt worden. Infolge der Kriegesnotwendigkeiten entfielen sofort eine ganze Anzahl bisher frei erhältlicher Emulgatoren. Bei anderen Wachsen steigen die Be-

Ruhrbenzin-Aktiengesellschaft
Überhausen-Holten

schaffungsschwierigkeiten heute noch dauernd an. Infolgedessen bereitet die Herstellung emulsionsartiger Schuhpasten heute ebenfalls stets wachsende Schwierigkeiten. Darüberhinaus kann aber die Herstellung von emulsionsartigen Schuhpflegemitteln eine wesentliche Erleichterung auf dem Mineralölsektor bringen, wenn man bedenkt, daß bei einer Jahresproduktion von rund 15000 t Schuhpflegemitteln nur der Ersatz von etwa der Hälfte des erforderlichen Testbensin etwa 5000 t Schwerbensin jährlich freimachen würde. Hier könnte unser Emulgator mit ganz besonderem Erfolg eingesetzt werden, da es mit seiner Hilfe nicht nur möglich ist, die gewünschten schwach sauren Schuhpflegemittel herzustellen, sondern darüber hinaus auch den Typ Wasser-in-Öl einzustellen, der in seinem äußeren Verhalten der Ölware außerordentlich ähnlich ist und in vielerlei Hinsicht wie Ölware behandelt werden kann, beispielsweise in der Frage der Verpackung, dann aber auch in der Frage der Verwendung, Kältebeständigkeit usw. Bezüglich der eigentlichen Schuhpflege braucht man wohl keine Bedenken zu haben, da es ja schon früher derartige gemischte Emulsionen gab, die auch mit gutem Erfolg angewandt worden sind. Die Herstellung derartiger Schuhpasten im Großen wäre kaum schwieriger, als die einer Ölware, da man auch schon mit einem mäßig gut wirkenden Rührwerk auskommt, auf jeden Fall keine Emulgiermaschine benötigt.

Man könnte auch daran denken, bei der Herstellung von emulgierten Schuhpflegemitteln Terpentinöl und Testbensin wegzulassen und rein wässrige Emulsionen herzustellen. Doch sind die Eigenschaften derartiger Emulsionen nicht derart, daß man sie als ein gutes Schuhpflegemittel betrachten kann, denn die Mineralölkomponente erfüllt Bedingungen, die nicht ohne weiteres von Wachs oder Wasser übernommen werden können. Bei der Herstellung derartiger gemischter Schuhpflegemittel in Emulsionsform erfüllt der Emulgator einen doppelten Zweck, da er einerseits die notwendige Verbindung zwi-

Ruhrbergwerk Aktiengesellschaft

.00094

Überhaupt
schen Wasser, Öl und Wachs schafft, auf der anderen Seite aber auch selbst glanzgebende Eigenschaften besitzt, sodaß durch die Anwendung unseres Emulgators weitere Zusätze an Glanzwachsen kaum notwendig werden.

In dem pharmazeutischen Sektor sind unsere Emulgatoren in Folge ihres schwach sauren Charakters ebenfalls zur Herstellung von Pastenartigen Emulsionen gut zu verwenden. Hier kommt aber noch ein weiterer Punkt hinzu, der die Verwertbarkeit eines Emulgators beeinträchtigen kann, das ist die Einwirkung des Emulgators auf die Haut. Die Untersuchungen hierüber sind wohl noch nicht reslos abgeschlossen, man kann aber nach den bisherigen Ergebnissen bereits sagen, daß ein Angriff auf die Haut kaum zu befürchten ist.

Der gleiche Punkt ist auch bei der Verwendung der Emulgatoren oder der Wachsäuren in der kosmetischen Industrie von sehr großer Bedeutung. Ich möchte hier auch nicht auf weitere Einzelheiten eingehen, da das Gebiet so umfangreich ist, daß auch Einzelheiten immer nur ganz kleine Teilausschnitte geben können. Wenn auch im großen und ganzen vielleicht der kosmetische und unter Umständen auch der pharmazeutische Sektor hinter der Bedeutung anderer Gebiete zurücksteht, so darf man doch nicht vergessen, daß auch im Krieg gewisse Dinge von außerordentlicher Bedeutung sein können. Ich erinnere z.^{B.} hier nur an Frostschutzsalben und ähnliches.

Man kann zusammenfassend sagen, daß die von uns entwickelten Wachsäuren und die davon abgeleiteten Emulgatoren und echten Wachs von erheblicher Bedeutung sind, da in ihnen zum ersten Mal die vollsynthetischen Wachs, als gewissermaßen aus Kohle synthetisch aufgebaut wurden. Sie stellen aber nicht nur ein reines Kriegsprodukt dar, sondern sind wohl auch in der Friedenswirtschaft nicht mehr wegzudenken, da sie mit anderen Syntheseprodukten eines vor den

Reifebongin Aktiengesellschaft

00095

Oberhausen-Hollen
Naturprodukten voraus haben, daß sie mit einer stets gleichbleibenden Qualität angeliefert werden können, sodaß der Verbraucher nicht, wie das noch häufig bei Naturprodukten der Fall ist, für jede Charge, wenn auch geringe, so doch immerhin notwendige Änderungen in seiner Rezeptur vornehmen muß, um zu dem gleichen Endprodukt zu kommen. Die Entwicklung unserer Wachse ist durchaus noch nicht abgeschlossen und es sind für die Zukunft noch weitere Ergebnisse, die für die wachsverbrauchende Industrie von Bedeutung sind, zu erwarten.