

Pat.-Abt. Ham/Am
R 608

Emul Verfahren zur Herstellung gemischtartiger Emulsionen

An vielen Stellen der Technik werden Emulsionen verwendet, beispielsweise zur Herstellung von Bohnermassen und Schuhpflegemitteln, ferner in der pharmazeutischen Industrie und in der Kosmetik zur Herstellung von Hautpflegemitteln. Neben Wasser enthalten diese Emulsionen die verschiedenartigsten Bestandteile fester und flüssiger Art, wie z.B. Paraffine, Paraffinoxidationsprodukte, Wachse, Ozokerit, Mineralöle, Schwerbenzin, Glycerin, Medikamente usw.. Ausserdem ist in den Emulsionen stets noch ein Emulgator vorhanden, der die innige und stabile Verbindung des Wassers mit den übrigen Bestandteilen bewirkt.

Man unterscheidet zwei verschiedene Emulsionsformen, und zwar Wasser-in-Öl-Emulsionen und Öl-in-Wasser-Emulsionen. Bei den ersteren bildet das Wasser die äussere und das Öl die innere Phase, während bei den Wasser-in-Öl-Emulsionen das Öl die äussere und das Wasser die innere Phase darstellt. Der jeweils zu erhaltende Emulsionstyp ist von der Art des bei der Emulgierung verwendeten Emulgators abhängig. Im allgemeinen kann man mit einem bestimmten Emulgator nur immer eine bestimmte Emulsionsart erzeugen. Mit Wollfettalkoholen erhält man beispielsweise stets Wasser-in-Öl-Emulsionen, auch mit Seifen 2- oder 3-wertiger Kationen (z.B. Ca, Mg, Al, Fe) ergibt sich der gleiche Emulsionstyp. Mit Alkaliseifen werden hingegen Öl-in-Wasser-Emulsionen erhalten.

Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, dass man mit nur einem Emulgator erfindungsgemäss gemischtartige Emulsionen herstellen kann, die in wechselndem gegenseitigem Verhältnis beide Emulsionstypen umfassen. Es gelingt auf diese Weise die Herstellung von Emulsionen, die vorzugsweise Wasser-in-Öl- bzw. Öl-in-Wasser-Emulsionen sind, daneben aber auch einen mehr oder weniger grossen Anteil der jeweils anderen Emulsionsart enthalten. Der gemischtartige Charakter derartiger Emulsionen ist daran erkenntlich, dass sie sowohl mit wasserlöslichen, als auch mit öllöslichen Farbstoffen anfärbbar sind. Die gleichzeitige

Verwendbarkeit wasserlöslicher Farbstoffe führt in den meisten Fällen zu besonders guten Farbwirkungen.

Der erfindungsgemäss zu verwendende Emulgator besteht aus Oxydationsprodukten, die durch Paraffinoxydation, insbesondere durch Oxydation von Kohlenoxydhydrierungsparaffinen mit sauerstoffabgebenden Mitteln, insbesondere mit nitrosen Gasen in Anwesenheit von Schwefelsäure oder Nitrosylschwefelsäure oder mit Bichromaten und Schwefelsäure, gewonnen wurden und in geschmolzenem Zustande unterhalb von 130°C durch Einwirkung praktisch wasserfreier stark alkalisch wirkender Mittel soweit neutralisiert sind, dass nur 25 - 80 % der vorhandenen Fettsäure zur Neutralisation kamen. Derartige hochmolekulare Seifen enthaltende Emulgatoren haben die Eigenschaft, sowohl in Wasser als auch bis zu einem gewissen Grade in Öl löslich zu sein. Sie ergeben Emulsionen, die einen pH-Wert unterhalb von 7 meist in der Grössenordnung von 6 aufweisen.

Enthält die herzustellende Emulsion neben Wasser in grösserem Umfang eine bei normaler Temperatur flüssige Ölkomponente, so löst sich ein Teil des Emulgators in Wasser und der andere Teil im gleichzeitig vorhandenen Öl. Bei der Emulgierung erhält man sodann Mischemulsionen, welche beide Emulsionstypen nebeneinander aufweisen. Je nach dem zwischen der wässerigen und öligen Phase bestehenden Mengenverhältnis herrscht in der fertigen Emulsion der Wasser-in-Öl-Typ oder der Öl-in-Wasser-Typ vor. Als Grenzfall tritt eine fast reine Öl-in-Wasser-Emulsion auf, wenn in der Mischung keine bei Zimmertemperatur flüssigen Öle, sondern nur feste Wachskomponenten vorliegen.

Bei der Emulgierung kann man den auftretenden Emulsionstyp in zweifacher Weise verändern, und zwar entweder durch die Zusammensetzung der Wachskomponente (vgl. Ausführungsbeispiele) oder durch den Verseifungsgrad des Emulgators. Besteht der Emulgator aus vollverseiften Fettsäuren, so erhält man vorwiegend flüssige Emulsionen.

Die infrage kommenden vollverseiften Fettsäuren werden dadurch hergestellt, dass man anverseifte oder rohe Oxydationsprodukte mit hochkonzentrierter Alkalilauge im Überschuss be-

handelt, wobei die Verseifungstemperatur so hoch liegen muss, zweckmässig bei 110 - 120°C, dass die Hauptmenge des vorhandenen Wassers verdampft. In diesem Fall ist die Wirkung des vorhandenen Alkalis so stark, dass auch bei Gegenwart von unter normalen Bedingungen flüssigen Ölen fast keine Wasser-in-Öl-Emulsionen, sondern praktisch ausschliesslich nur solche vom Öl-in-Wasser-Typus entstehen.

Von den technisch bisher verwendeten Emulsionsarten, die steht nur den einen oder den anderen Typ enthielten, da die benutzten Emulgatoren entweder nur wasser- oder nur öl-löslich waren, unterscheiden sich die erfindungsgemäss hergestellten Emulsionen grundsätzlich, da sie infolge der gleichzeitig vorhandenen Wasser- und Öllöslichkeit des Emulgators einem Mischtyp entsprechen. So haben z.B. erfindungsgemäss gewonnene gemischt verseifte Emulsionen, die neben 30 Teilen Wachskomponente : beispielsweise 35 Teilen Wasser und 35 Teilen Testbenzin enthalten zwar äusserlich das Aussehen von Wasser-in-Öl-Emulsionen, doch lässt sich das gleichzeitige Vorhandensein von Öl-in-Wasser-Emulsion durch die Anfärbarkeit mit wasserlöslichen Farbstoffen leicht nachweisen.

Bei der Herstellung der erfindungsgemässen Emulsionen können beliebige Stoffe, sowohl natürlicher als auch synthetischer Herkunft, Verwendung finden. Man kann z.B. statt höherer Fettsäuren der Paraffinoxydation auch daraus gewonnene Ester verwenden.

Aus den nachstehenden Ausführungsbeispielen sind weitere Einzelheiten ersichtlich.

Ausführungsbeispiel 1:

Man erwärmt 150 kg eines Paraffin-Oxydations-Produktes, das aus einem bei 91°C erstarrenden Kohlenoxyd-Hydrierungsparaffin gewonnen war, auf 100°C und trug in die Schmelze langsam 6,5 kg wasserfreie Pottasche ein. Nach weiterer Durcharbeitung wurde die Mischung zur Abkühlung gebracht. Von der dabei erhaltenen Masse (Emulsionswachs) wurden 150 kg zusammen mit 30 kg eines plastischen Hartparaffins, 70 kg eines Paraffins der ka-

talytischen Kohlenoxydhydrierung (Stockpunkt 50°C) und 50 kg Hartparaffin (Stockpunkt 91°C) bei 95°C zusammengeschmolzen. In die Schmelze rührte man insgesamt 700 kg Wasser ein. Nach der Abkühlung erhielt man eine feste Emulsion von ausserordentlicher Beständigkeit, deren äussere Phase vorwiegend aus Wasser bestand. Sie liess sich mit wasserlöslichen Farbstoffen leicht und auffallend wirkungsvoll anfärben.

Ausführungsbeispiel 2:

Es wurden 100 kg des im ersten Ausführungsbeispiel verwendeten, teilweise verseiften Paraffinoxidationsproduktes (Emulsionswachs) mit 50 kg anoxydiertem Hartparaffin, 30 kg eines plastischen Hartparaffins, 50 kg eines hochschmelzenden Hartparaffins (Erstarrungspunkt am rot. Therm. 91°) und 100 kg eines Paraffins der katalytischen Kohlenoxydhydrierung (Stockpunkt 50°C) bei 95°C zusammengeschmolzen. Die erhaltene Schmelze versetzte man unter lebhaftem Rühren mit 340 kg Testbenzin (Siedegrenzen $150 - 200^{\circ}\text{C}$) und mit 330 kg Wasser. Hierbei konnten, soweit erwünscht, sowohl öllösliche, als auch wasserlösliche Farbstoffe eingearbeitet werden. Die erstarrte Masse, die vorwiegend den Wasser-in-Öl-Typ darstellte, zeigte eine gute Beständigkeit und Lagerfähigkeit und war in hervorragender Weise als Schuhcreme oder Fussbodenpflegemittel geeignet.

Ausführungsbeispiel 3:

Mit Hilfe des im ersten Ausführungsbeispiel verwendeten Emulsionswachses kann man unter Zufügung von Paraffin, organischen Lösungsmitteln und Wasser gemischtartige Emulsionen aufbauen, bei denen als äussere Phase je nach der Zusammensetzung sowohl Öl und/oder Wasser vorliegen können, wie nachfolgende Ansätze beweisen:

- a) Es wurden 100 kg Emulsionswachs (vgl. Beispiel 1), 5,0 kg anoxydiertes Hartparaffin (Neutralisationszahl 88), 5,0 kg synthetisches Paraffin (Stockpunkt 52°) und, 10,0 kg eines synthetischen Paraffines (Stockpunkt 91°C) bei $90 - 100^{\circ}\text{C}$ zusammengeschmolzen und mit 70,0 kg Wasser emulgiert. Bei der Erstarrung erhielt man eine Emulsion, welche als äussere Phase vor-

wiegend Wasser aufwies.

b) Es wurden 10,0 kg des bereits wiederholt erwähnten Emulsionswachses mit 5,0 kg anoxydiertem Hartparaffin und 15,0 kg synthetischem Paraffinöl bei $80 - 90^{\circ}\text{C}$ zusammengeschmolzen, worauf man in die WachsSchmelze 70,0 kg Wasser einrührte. Bei der Erstarrung ergab sich eine Mischemulsion, deren äussere Phase vorwiegend aus Öl bestand.

c) Es wurden 10,0 kg des erwähnten Emulsionswachses mit 5,0 kg anoxydiertem Hartparaffin und 15,0 kg einer bei der katalytischen Kohlenoxydhydrierung gewonnenen Heptanfraktion bei etwa 80°C zusammengeschmolzen und in die Mischung 70,0 kg Wasser eingerührt. Nach der Erstarrung erhielt man eine plastische Emulsion, deren äussere Phase sowohl aus Wasser als auch aus Öl bestand.

Ausführungsbeispiel 4:

Man erwärmte 10 kg eines Paraffinoxidationsproduktes, das aus einem bei 52° erstarrenden Paraffin der katalytischen Kohlenoxydhydrierung gewonnen war, auf $80 - 90^{\circ}$ und trug in die Schmelze unter guter Durchrührung langsam 0,42 kg pulverisiertes wasserfreies Kaliumcarbonat ein. Nach weiterer guter Durchmischung liess man die Masse erstarren, von dem hierbei entstandenen Emulsionswachs wurden 10 kg mit 4,0 kg eines Hartparaffin-Oxydationsproduktes (Stockpunkt 84°C), 10,0 kg Paraffinöl, 2,5 kg Vaseline und 2,5 kg eines synthetisch gewonnenen Wachsesters auf Glykolbasis bei $80 - 90^{\circ}\text{C}$ zusammengeschmolzen. In die erhaltene Schmelze rührte man 65,0 kg destilliertes Wasser und 5,0 kg Glycerin ein. Der fertigen Emulsion wurden ausserdem noch 1,0 kg Riechstoffe zugesetzt. Sie eignete sich in hervorragender Weise als Hautpflegemittel und stellte eine Mischemulsion dar, deren äussere Phase vorwiegend aus Öl bestand. Ihr Hauteindringungsvermögen und ihre Kühlwirkung waren besonders gut

Ausführungsbeispiel 5:

Man verseifte 30 kg eines Oxydationsproduktes von katalytischem Kohlenoxydhydrierungsparaffin (Paraffinstockpunkt 51°C , Neutralisationszahl 52), das durch Oxydation mit Nitrosylschwefelsäure und Nitrose gewonnen war, zu 90 % mit Triäthanolamin. Die erhaltene Wuchsmischung wurde auf 90°C erwärmt und darauf bei guter Durchrührung 970 kg Wasser zugesetzt, das vorher bis auf annähernd 100°C erhitzt war. Während der Durchmischung liess man die Emulsion abkühlen und erhielt dabei eine dünnflüssige ausserordentlich haltbare Mischung, die zu verschiedenen Zwecken brauchbar war.

Ausführungsbeispiel 6:

Man verseifte 300 kg eines Oxydationsproduktes (Neutralisationszahl 107), das in an sich bekannter Weise durch teilweise Oxydation eines Hartparaffins der katalytischen Kohlenoxydhydrierung (Stockpunkt 91°C) gewonnen war, unter Zusatz von 32 kg Kaliumhydroxyd in 15 Ltr. Wasser bei etwa 100°C . Darauf wurden 700 kg eines Schmieröls (Viskosität $2,5^{\circ}\text{E}/50^{\circ}\text{C}$) und 500 kg einer 5%igen Kaliumhydroxydlösung bei $80 - 90^{\circ}\text{C}$ zugesetzt und gut vermischt. Er ergab sich eine feste, glatte Paste, die in hervorragender Weise als Bohrpaste geeignet war und sich beispielsweise im Verhältnis 1:10 mit kaltem oder heissem Wasser vermischen liess, ohne dass auch nach längerer Zeit eine Entmischung eintrat.

Ausführungsbeispiel 7:

Man schmolz 2 kg eines anoxydierten Hartparaffins (Neutralisationszahl 107), das noch ca. 35 - 40 % Unverseifbares (Stockpunkt 91°) enthielt, und erwärmte die Schmelze auf 100°C . Sodann wurden unter guter Durchmischung 13,2 kg feinst gepulvertes wasserfreies Kaliumcarbonat langsam in die Schmelze eingetragen. Das so hergestellte Emulsionswachs wurde bei einer Temperatur von etwa 100° mit einer Lösung von 8,6 kg Kaliumhydroxyd in 20 kg Wasser behandelt, wobei der grösste Teil des angewandten Wassers verdampfte. Der Schmelze wurden unter guter Durchmischung 1800 kg enthärtetes Wasser allmählich hinzu-

gefügt und die entstandene Emulsion bis zu einer Temperatur von 20° heruntergerührt. Die entstandene flüssige Paraffin-emulsion, die einen pH-Wert von 7,5 aufwies, zeigte eine ausserordentlich gute Beständigkeit. Ihre äussere Phase bestand fast ausschliesslich aus Wasser.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Herstellung gemischtartiger Emulsionen von guter Haltbarkeit, deren äussere Phase aus Wasser und/oder Öl besteht, dadurch gekennzeichnet, dass ein Emulgator verwendet wird, der aus Paraffinen, vornehmlich solchen der Kohlenoxydhydrierung, durch Oxydation mit sauerstoff-abgebenden Mitteln, insbesondere mit nitrosen Gasen in Anwesenheit von Schwefelsäure oder Nitrosylschwefelsäure oder mit Bichromaten und Schwefelsäure, und anschliessende völlige oder teilweise Verseifung gewonnen wurde.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der verwendete Emulgator aus Paraffinoxydationsprodukten gewonnen wird, die man durch Behandlung mit praktisch wasserfreien, stark alkalisch wirkenden Mitteln, wie z.B. mit wasserfreien Alkalicarbonaten, trockenem Ammoniakgas oder organischen Aminen, vorzugsweise Triäthanolamin, bei erhöhter Temperatur, unterhalb von 130°, zweckmässig nicht über 100°, zu 25 - 80 % neutralisiert.

3.) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass der verwendete Emulgator oder die zu seiner Herstellung benutzten Paraffinoxydationsprodukte mit hochkonzentrierten Alkalilauge oder organischen Aminen in solcher Menge behandelt werden, dass der Verseifungsgrad bei 100 % und darüber liegt, wobei die Verseifungstemperatur so hoch gewählt wird, zweckmässigerweise bei 100 - 120°C, dass die Hauptmenge des vorhandenen Wassers während der Verseifung verdampft.

4.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur Erzielung einer in der inneren Phase vornehmlich Öl oder Paraffin enthaltenden Emulsion ausser

dem Emulgator vorzugsweise feste bis halbfeste Kohlenwasserstoffe oder Sauerstoffverbindungen benutzt werden, während zur Herstellung einer Emulsion, deren innere Phase vornehmlich Wasser ist, ausser dem Emulgator grössere Mengen an flüssigen Verbindungen, wie z.B. Mineralöle, Schwerbenzin und flüssige Fette Verwendung finden.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT