

2.3 WACHSE UND WACHSHALTIGE PRODUKTE FÜR HAUSHALT UND INDUSTRIE

Montanwachs und Montanwachsderivate: Zusammensetzung, Anwendung und Analyse

Dr. Lutz Matthies, Völpker Montanwachs GmbH, Völpke

Pflanzliche Wachse sind i.d.R. chemisch relativ stabile, nicht toxische Substanzen, die sich die Menschheit seit Urzeiten für die verschiedensten Zwecke nutzbar gemacht hat. Wachse üben meist Schutzfunktionen gegen Umwelteinflüsse aus. Zahlreiche Pflanzen bilden – vor allem bei tropischem oder subtropischem Klima und längeren Trockenzeiten – dicke Wachs-schichten auf ihren Blättern und Früchten aus, um sich vor zu starken Wasserverlusten zu schützen. Wachse zeichnen sich darüberhinaus durch eine weitgehende Beständigkeit gegen biologischen Abbau aus. Sie werden nach oraler Aufnahme im menschlichen und tierischen Organismus praktisch nicht ver-

daut und daher auch nicht in den Stoffwechsel übergeführt.

Teilsynthetische Wachse auf Montanwachs-basis sind in ihrem Aufbau und anwendungstechnischen Verhalten nativen pflanzlichen Esterwachsen recht ähnlich. Sie gleichen ihnen im Umweltverhalten und sind toxi-kologisch ebenfalls unbedenklich (1). Das underivatisierte Montanwachs selbst gehört neben z.B. Candelilla- und Carnaubawachs zu den natürlichen Wachsen pflanzlicher Herkunft, ist aber im Gegensatz zu diesen – wie z.B. auch Erdölparaffin – fossilen Ursprungs. Montanwachs ist im Gegensatz zu den rezenten Pflanzenwachsen polygenetisch, was auf die wachsbil-

dende Flora einer großen Anzahl aufeinanderfolgender unterschiedlicher Vegetationsperioden zurückzuführen ist. Während sich die Erträge an rezenten Wachsen nicht beliebig steigern lassen, da z.B. die produzierenden Pflanzen nicht kultivierbar sind (2), ist Montanwachs in seiner Verfügbarkeit auf lange Sicht unproblematisch.

Unter besonderen geologischen Bedingungen haben sich im Laufe der Erdgeschichte Braunkohlelagerstätten ausgebildet, in denen sich die unzeretzten Wachse der Vegetation aus dem Erdaltertum über Millionen von Jahren angereichert haben. Aus den in mitteldeutschen Flözen gefundenen Resten von Pflanzenteilen schließt man, daß Sumpfyzpressen, Mammutbäume und andere Nadelbäume zum typischen Bewuchs der damaligen Wälder gehörten. Funde von Fächer- und Federpalmen sowie Lorbeer-, Campher- und Zimtbäumen weisen auf eine subtropische Flora hin. Als erster hat *E. Riebeck* (3) 1880 Pyropissit, eine Braunkohle mit sehr hohem Bitumengehalt, mit Lösemitteln extrahiert und daraus eine dunkle, harte wachsartige Substanz isoliert. Da die damalige Industrie auf Wachsimporte, z.B. für Putzmittel, angewiesen war, wurde alsbald versucht, die Importe durch preiswertere heimische Produkte zu ersetzen. Erstes Ergebnis dieser Bemühungen war ein grundlegendes Patent, das 1897 erteilt wurde (4). Bereits im Jahr 1900 nahm die erste Montan-

wachsfabrik in Völpke ihren Betrieb auf.

Zusammensetzung

Das Montanwachs ist ein Gemisch chemischer Verbindungen, die man in drei Stoffgruppen einteilen kann: Wachse, Harze und Dunkelstoffe.

Die reine Wachssubstanz des Montanwachses besteht – wie auch die heutigen Pflanzenwachse – hauptsächlich aus einem Gemisch von Estern langkettiger Säuren mit langkettigen Alkoholen sowie freien, langkettigen Säuren. Andere Bestandteile wie z.B. freie Wachsalkohole oder -ketone, Paraffine oder Terpene sind meist nur in geringen Mengen vorhanden.

Bei den langkettigen Wachssäuren/-alkoholen ist die Anzahl der C-Atome überwiegend geradzahlig, obwohl die jeweils dazwi-

Beispiel für eine typische Zusammensetzung von Rohmontanwachs

Bestandteil	ca. %
Wachsester	50-60
Wachssäuren	20-25
Wachsalkohole	1-1,5
Wachsketone	1-1,5
Hydroxywachssäuren	1,0
Paraffine	1,0
kurzkettige Fettsäuren	0,1
Harzsäuren	10-15
Harzalkohole	1,5
Polyterpene	3,5
flüchtige Terpene	0,1
Asche	0,5

schenliegenden ungeradzahli- gen C-Kettenlängen auch vor- kommen.

Anwendung

Nach Extraktion des Harzes wird aus dem Rohmontanwachs durch Verseifung und Oxidation ein hellgelbes Raffinat ge- wonnen, das überwiegend aus langkettigen Wachssäuren der Kettenlängen C_{22} - C_{34} besteht (**Abb. 1**). Hieraus werden z.B. durch Veresterung partialsynthe- tische Montanwachsderivate von extremer Härte, sehr heller Farbe und mit hervorragenden glanzgebenden Eigenschaften hergestellt.

Die Anwendungsgebiete für die verschiedenen Montanwachsde- rivate sind außerordentlich viel- seitig:

Aufgrund ihrer toxikologischen Unbedenklichkeit sind gebleich- te Montanwachsderivate von BGA, FDA sowie von den Ge- sundheitsbehörden der wichti- gen europäischen Industrielän- der für fast alle technischen Anwendungen zugelassen. Spezi- ell gereinigte Esterwachse (5) (»Cera montanglycoli«) genügen den Anforderungen des *Deut- schen Arzneimittel-Buches* (DAB) und können z.B. als Retardie- rungsmittel eingesetzt werden. Eine Reihe von Esterwachsen wird als *Gleitmittel in der Kunst- stoffindustrie* eingesetzt (6,7). E-Wachs in Pulverform eignet sich z.B. hervorragend für die Verarbeitung von Hart- und Weich-PVC-Mischungen auf Ka- landern-, Extrudern und Spritz- gießmaschinen. Schon geringe Zusätze verbessern sowohl das innere als auch das äußere

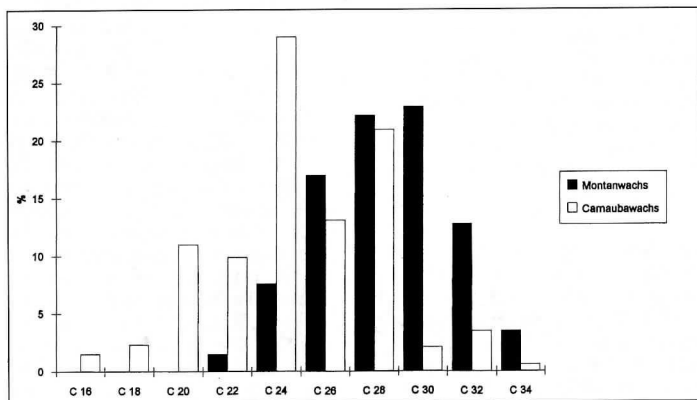


Abb. 1 Kettenlängenverteilung der häufigsten Carbonsäuren

Lösemittelhaltige Basis-Paste mit Montanwachs OP

OP Wachs (1)	3 g
Ozokerit (2)	1 g
Paraffin 52/54 (3)	9 g

Herstellung: Die einzelnen Bestandteile werden in der angegebenen Reihenfolge bei 110°C miteinander verschmolzen. Anschließend werden 46 ml Testbenzin vorsichtig eingerührt. Dabei läßt man auf ca. 60°C abkühlen. Dann gießt man diese Lösung bei ca. 48°C in Blechdosens aus und läßt durchhärten.

Lieferanten (Beispiele, Produkte anderer Hersteller sind ebenfalls einsetzbar)

- (1) Waradur OP = Völpker Montanwachs GmbH
- (2) Ozokerit TECE Z 130 = Tromm, Köln
- (3) Paraffin 5203 = Schümann, Hamburg

Gleitvermögen. OP-Wachs ist ebenfalls ein PVC-Gleitmittel mit innerer und äußerer Gleitwirkung, wobei die äußere Gleitwirkung überwiegt. Es eignet sich hervorragend für die Verarbeitung von Hart-PVC nach dem Kalander-, Extruder-, Spritzguß- und Blasformverfahren.

OP-Wachs zeichnet sich auch durch seine sehr hohe Härte, seine vorzügliche Glanzgebung und sein ausgezeichnetes Bindevermögen für Lösemittel wie z.B. Testbenzin und Terpentinöl aus. So bildet das Wachs mit der 20fachen Gewichtsmenge dieser Lösemittel noch einwand-

frei gebundene Pasten. Es wird daher für den *Aufbau klassischer Lösemittelpasten* (Bohnerwachs, Schuhpasten, Möbelpflegemittel etc.) bevorzugt eingesetzt.

Montanwachsester sind im typischen Fall leicht emulgierbar. Die Selbstglanzfilme haften sehr gut auf Fußböden oder sonstigen Oberflächen; sie sind schmutzabweisend und besonders widerstandsfähig gegenüber mechanischer Beanspruchung. Begehsuren lassen sich leicht auspolieren. Sie sind gut verträglich mit anderen Wachsen wie Mikrowachsen, Paraffinen oder emulgierbaren PE-Wachsen. Verschiedene Esterwachse wurden speziell zur Herstellung von Selbstglanz- und Wischwachseemulsionen sowohl für den Haushalts- als auch für den Industriebereich entwickelt.

Für *nichtionische Selbstglanzemulsionen* kommen insbesondere Emulgatoren in Frage, die speziell für Wachse und Wachscoumpounds entwickelt wurden, z.B.: Emulan OC, Emulan OSN (BASF); Mulsifan RT 388, Mulsifan RT 231 (Zschimmer & Schwarz); Wachsemluator 4106, 2106 (Hoechst); Sconatal (Buna Sow). Es ist ratsam, für jede Anwendung den optimal geeigneten Emulgator durch Versuche zu ermitteln, um die gewünschten Eigenschaften der Emulsion (Glanz, Netzvermögen, Härte/Wasserfestigkeit des trockenen Films etc.) optimal einzustellen. Die Emulsionen werden hergestellt, indem Wachs und Emulgator miteinander verschmolzen werden und sodann unter ständigem Rühren das sie-

dende Wasser zugesetzt wird. Nach kurzem Aufkochen kühlt man schnell auf 40°C ab.

Das Einstreuverfahren ist bei der Verarbeitung von emulgatorhaltigen Selbstglanzwachsen das gebräuchlichste Emulgierverfahren. Die Wachsschuppen werden dabei langsam in das siedende Wasser eingestreut. Während des Einstreuens soll die Temperatur nicht unter 92°C fallen. Schnelles Rühren ist nicht erforderlich. Es genügt bereits, die sich bildende Emulsion mit einem Rührholz oder ähnlichem zu bewegen. Die Emulsion wird 1 bis 2 Min. aufgekocht und sodann rasch auf Raumtemperatur abgekühlt. Von dem Einstreuen der Wachsschuppen in kaltes Wasser und anschließendem Aufheizen auf Siedetemperatur ist abzuraten. Das Einstreuverfahren eignet sich nicht, wenn andere Wachse wie Mikrowachse oder Paraffin mitemulgiert werden sollen. Hierzu müssen zunächst alle Wachse zusammen geschmolzen werden. Für diesen Fall bieten sich die beiden nachfolgend beschriebenen Verfahren an.

Bei dem Wasser-in-Wachs-Verfahren läßt man in die auf 100 bis 110°C erhitzte Wachsschmelze unter dauerndem Rühren das siedende Wasser anfangs langsam, dann schneller einlaufen und kocht sodann 1 bis 2 Min. auf. Längeres Kochen ist jedoch zu vermeiden, weil es den Selbstglanz verringern kann. Anschließend rasch auf Raumtemperatur kühlen. Dabei soll langsam gerührt werden.

In das zum Sieden erhitzte

Emulgierwasser läßt man beim Wachs-in-Wasser-Verfahren die Wachsschmelze mit einer Temperatur von 100 bis 110°C unter mäßig schnellem Rühren einlaufen. Nach kurzem Aufkochen wird die Emulsion rasch auf Raumtemperatur abgekühlt.

Nichtionische Emulsionen von Montanwachsestern können i.d.R. mit sauberem Wasser bis zu mittleren Härtegraden hergestellt werden, da nichtionische Emulgatoren gegen die Härtebildner des Wassers weitgehend unempfindlich sind. Es kann Leitungswasser mit einer Härte bis ca. 3,6 mmol/l Ca-Ionen (entspr. 20°d) verwendet werden. Extrem hartes Wasser sollte vorher enthärtert werden.

Im allgemeinen liegt die Endkonzentration der Wachsemulsionen bei 10 bis 15%, bezogen auf die Gesamtfestbestandteile. Für nachträgliche Abmischungen mit anderen Stoffen oder zur platzsparenden Lagerung kann man Konzentrate bis zu etwa 30% Wachsgehalt herstellen, die sich nach kurzem, kräftigem Aufkochen durch schnelle Zugabe von kaltem Leitungswasser auf die gewünschte Endkonzentration einstellen lassen (Konzentrat-Kühl-Verfahren). Mit ansteigendem Wachsgehalt werden Emulsionen mit festerer Konsistenz erhalten, die zwischen flüssig und festpastös eingestellt werden können.

Anionische Emulsionen können zustande kommen, wenn Wachs-säuren und ggf. zusätzlich eingeführte Fettsäuren (z.B. Ölsäure) mit Alkalien (z.B. Amine, Pottasche) zu den entsprechen-

Rahmenrezeptur für eine kalt herstellbare Autopolitur

	Gew.-T.
Wasser	45,4
Verdicker (Acrylat Polymer) (1)	0,2
Kieselgur (2)	5,0
40% Aminosiloxan- emulsion (3)	7,6
35% Silikonölemulsion (4)	8,6
ELE-Wachsemulsion (12%ig, APEO frei) (5)	33,2

Herstellung: Das Wasser vorlegen. Carbopol mit Kieselgur gut mischen und langsam ins Wasser einrühren. Wenn diese Mischung homogen ist, werden nacheinander die Silikonkomponenten langsam zugegeben und schließlich die Wachsemulsion. Erst durch das basische Aminosiloxan polymerisiert das Acrylat und verdickt. Die Wachsemulsion wird zuvor nach dem Einstreuverfahren hergestellt.

Lieferanten (Beispiele, Produkte anderer Hersteller sind ebenfalls einsetzbar):

- (1) Carbopol EZ = BFGoodrich, Brüssel
- (2) Kieselgur = Lehmann & Voss, Hamburg
- (3) Tego Polish Additiv E 3400/5 = Th. Goldschmidt AG, Essen
- (4) Tego Polish Additiv E 35 = Th. Goldschmidt AG, Essen
- (5) Waradur ELE-Emulsion (12%ig, APEO frei) = Völpker Montanwachs GmbH

den Seifen reagieren. Besonders geeignete Amine sind z.B. Diethylethanolamin, 3-Methoxypropylamin, Aminomethylpropanol

und Triethanolamin. Es können jedoch auch ganz oder teilweise fertige Seifen (z.B. Marseiller Seife bzw. Nadelseife) benutzt werden. Die Seifen und Verseifungskomponenten wie Amine oder Pottasche (K_2CO_3), löst man durch Erwärmen auf ca. 75°C in einem Teil des Gesamtwassers und läßt diese Lösung unter Rühren langsam in die ca. 90 bis 100°C heiße Schmelze aus Wachs und ggf. Fettsäuren einlaufen. Anschließend läßt man unter stetigem Rühren, zuerst langsam, dann allmählich rascher, siedendes destilliertes oder enthärtetes Wasser zulaufen (»Wasser-zu-Wachs«). Man kann jedoch auch nach dem *Wachs-zu-Wasser-Verfahren* arbeiten, wobei man die mit dem Hauptanteil an Aminen bzw. Alkalien versetzte Wachsschmelze unter dauerndem Rühren allmählich in siedendes Wasser einträgt. Dem siedenden Wasser wird vorher ein kleiner Teil der Amine bzw. Alkalien zugegeben. In beiden Fällen erhält man schließlich Emulsionen des Typs Öl-in-Wasser (O/W). Allerdings erhält man beim »Wasser-zu-Wachs«-Verfahren zuerst eine »Wasser-in-Öl«-Emulsion (W/O), die erst bei weiterer Wasserzugabe, am sogenannten Inversionsspunkt, in den anderen Typ übergeht. Die anionischen Selbstglanzemulsionen unterscheiden sich bereits äußerlich infolge ihrer größeren Transparenz von dem nichtionischen Typ. Sie sehen leicht bräunlich aus, weil infolge der geringen Teilchengröße (< 100 nm) die Lichtstreuung gegenüber der

Reflexion in den Vordergrund tritt.

Weil die Härtebestandteile des Wassers mit Fettsäuren unlösliche Niederschläge bilden und dadurch die Bildung der Aminseifen verhindern können, muß man bei der Herstellung anionischer Selbstganzemulsionen, zumindest bei der Emulgierung selbst, mit weichem Wasser arbeiten. Alternativ ist aber auch Leitungswasser verwendbar, das vorher enthärtet wurde (7).

Weitere Einsatzbereiche sind Leder- und Autopflegemittel sowie Anwendungen in der Kunststoff- und Papierindustrie, z.B.:

- Hilfsmittel für die Zurichtung von Leder zur Verbesserung von Griff, Flexibilität und Glanz. Finish-Produkte für die Schuhindustrie
- Antiblockmittel für PVDC- und andere Polymerbeschichtungen (aromadichte Lebensmittelverpackungen)
- Trennmittel bei Kunstharzbeschichtungen (Schichtstoffplatten für Möbel)
- Trennmittel beim Spritzguß und bei der Herstellung von Schäumen, wie z.B. PUR-Heißschaum
- Trennmittel für Heißprägefolien
- Korrosionsschutz.

Die ganze Fülle der Anwendungsfälle läßt sich auch den Wachstabellen der Herstellerfirmen entnehmen (8).

Filmbildungsvermögen und Klebekraft von wäßrigen *Rohmontanwachs-Dispersionen* nutzt man bei Verfahren zur tem-

porären Staubbildung auf Halben oder bei der Begrünung wachstumsfeindlicher, erosionsgefährdeter Böden aus. Nach Aufbringung der Wachsdispersion auf derartige Flächen verdunstet nach und nach das Wasser. Das Montanwachs verklebt sodann die oberste dünne Bodenschicht zu einer haltbaren Schicht, die Schutz gegen Wasser- und Bodenerosion sowie zu schneller Austrocknung bietet. Die hydrophobierende Wirkung von Montanwachsdispersionen wird neuerdings auch verwendet, um feuchte Keller kostensparend »trockenzulegen«. Um einen Keller zu isolieren, wird eine Art Lanze bis zur Unterkante des Fundaments in den Boden getrieben. Durch zwei seitliche Öffnungen wird mit bis zu 400 bar eine Montanwachsdispersion gepreßt. Sie schlitzt den Boden durch den hohen Druck entlang der Wände auf und bildet schließlich eine rund 10 cm dicke wasserundurchlässige Hülle. Ähnliche Verfahren werden auch zur Lateral- und Basisabdichtung von Deponien zum Einsatz gebracht (10).

Analyse

Die bekannten Standardverfahren zur Spezifizierung von Montanwachsen sind in **Tab. 1** zusammengefaßt. Für die Qualitätskontrolle sind jedoch zunehmend moderne, apparative Analysen von Belang. Insbesondere für sensible Anwendungsbereiche (food-contact-Produk-

Tab. 1 Standardverfahren zur Spezifizierung von Montanwachsen

Analyse	Einheit	Methoden		
		DGF	DIN	ASTM
Säurezahl	mg KOH/g	M-IV 2	53402	D-1386
Verseifungszahl	mg KOH/g	M-IV 2	53401	D-1387
Tropfpunkt nach <i>Ubbelohde</i>	°C	M-III 3	351801	D-566
Erstarrungspunkt am rotierenden Thermometer	°C	M-III 4a	ISO 2207	D-938
Schmelzviskosität bei 120°C	mPas; mm ² /s	M-III 8	51562	D-2126
Penetrometerzahl bei 23°C	dmm	M III 9b	51579	D-1321
<i>Höppler</i> -Härte bei 23°C	bar	M III 9a		
Dichte bei 23°C	g/cm ³	M-III 2a	53479	D-792

te) sind Elementscreenings und GC-Analysen von Interesse.

1. Elementbestimmung mit Röntgenfluoreszenz

Die energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDRFA) ist

eine zerstörungsfreie Analysenmethode zur Bestimmung chemischer Elemente in festen, pulverförmigen und flüssigen Proben. Diese Methode zeichnet sich durch eine einfache Probenvorbereitung, eine hohe Zuverlässigkeit und eine ausge-

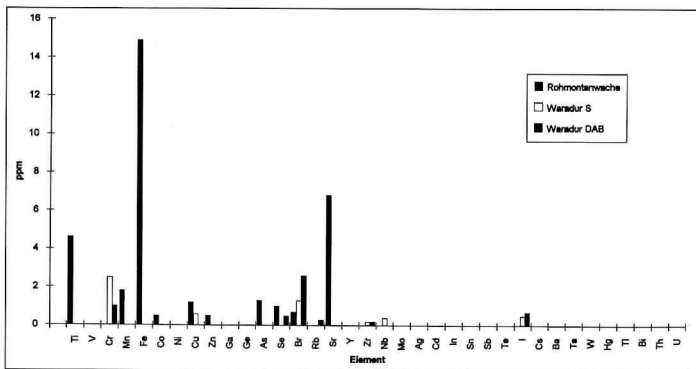


Abb. 2 RFA-Analysen an Rohmontanwachs und Raffinaten/Derivaten

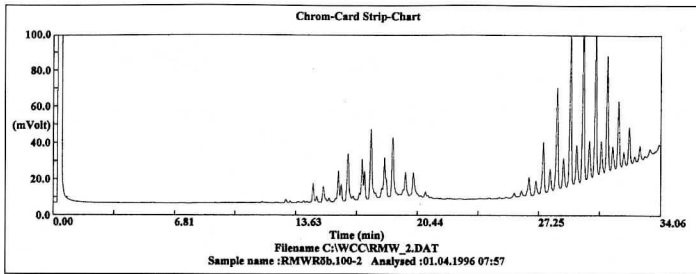


Abb. 3a Hochtemperatur GC von Rohmontanwachs

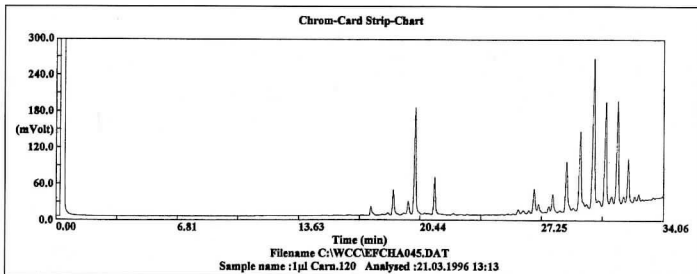


Abb. 3b Hochtemperatur GC von Carnaubawachs

zeichnete Reproduzierbarkeit der Analyseergebnisse aus. Die physikalische Grundlage besteht in der Emission charakteristischer Röntgenstrahlung nach Anregung der Elemente des zu untersuchenden Materials durch Röntgenstrahlung. Energie und Intensität der emittierten Strahlung erlauben den simultanen Nachweis einer breiten Palette der in der Probe enthaltenen Elemente im ppm-Bereich. Die RFA-Analyse ist somit von ho-

hem Informationsgehalt und eine sinnvolle Alternative zur Atomabsorptionsspektroskopie, insbesondere wenn zerstörungsfrei gemessen werden muß (z.B. bei begrenzten Probenmengen). An Rohmontanwachs, S-Wachs und DAB-Wachs wurden stichprobenartig Messungen ausgeführt (11). Die Ergebnisse (**Abb. 2**) zeigen, daß Raffination (S-Wachs) bzw. Derivatisierung und zusätzliche Reinigung (DAB-Wachs) erwartungsgemäß zu

GC-Bedingungen

Gerät:	Fisons Instruments GC 8160	
Säule:	Chrompack WCOT ULTI-METAL 10 M X 0,53 μm Coating HT SIMDIST CB DF = 0,17 μm	
Detector:	FID 440°C	
Injektor:	Cool on Column	
Carrier:	Stickstoff (10 kPa bzw. 1,45 Psi)	
Lösemittel :	Toluol	
Konzentration:	(0,3 g/100 ml)	
Injiz. Menge:	1 μl	
Temperaturprogramm:	Isotemp. #1:	90°C
	Isotime #1:	2 min.
	Rate:	10 (°C/min.)
	Isotemp. #2:	440°C
	Isotime #2:	60 min.

abnehmenden Konzentrationen bei fast allen untersuchten Elementen führen – also zu steigender Reinheit der Wachse. RFA-Untersuchungen an Candelilla-Wachs wurden bereits an anderer Stelle beschrieben (2).

2. Gaschromatographie

Die Reinheits- und Identitätsprüfung an Montanwachs und seinen Derivaten ist grundsätzlich von großem Interesse. Gaschromatographische Untersuchungen an Wachsen wurden daher in den letzten Jahren bereits mehrfach publiziert. Die Fingerprints mit der Identität der einzelnen Peaks der wichtigsten kommerziell erhältlichen Wachse sind daher im wesentlichen bekannt (12). Moderne temperatur-

resistente Kapillarsäulen für Hochtemperaturanalysen ermöglichen mittlerweile eine weitaus bessere Auflösung (13) (**Abb. 3a+b**). Die erhaltenen Fingerprints ermöglichen eine verbesserte Identifizierung von Montanwachsproben verschiedener Qualität oder Herkunft.

Literatur

- (1) J. Lange, J. Wildgruber; Fette, Seifen, Anstrichmittel 78, 62 (1976)
- (2) G. Löhnert; Cosmetics and Toiletries Manufacture Worldwide, 50 (1996)
- (3) E. Riebeck; Dissertation Freiburg (1880)
- (4) V. Boyen; DT 101373 (1897)
- (5) E Pharma, Hoechst AG, E DAB Völpker Montanwachs GmbH

- (6) *J. Stepek, H. Daoust: Additives for Plastics*; Springer-Verlag, New York, Heidelberg, Berlin
- (7) BASF Aktiengesellschaft, Technische Informationen zu Luwax-Typen
- (8) Jahrbuch für den Praktiker 1996, Verlag für die chemische Industrie H. Ziolkowsky, Augsburg
- (9) Romonta GmbH Amsdorf: »Eine mittelständische Unternehmung der braunkohlegewinnenden und -verarbeitenden Industrie in Fakten, Zahlen, Aspekten, Perspektiven«; Firmenprospekt (1995)
- (10) Romonta GmbH Amsdorf: »Montanwachs, Montanwachsprodukte«
- (11) Für die Ausführung der Messungen danken wir der Firma SPECTRO Analytical Instruments, Kleve; experimentelle Details können dort nachgefragt werden
- (12) *J.F. Lawrence, J.R. Iyengar et al.*; *J. Chrom.* 236, 403 und zitierte Literatur (1982)
- (13) *L. Matthies, F. Preußer*; Chrompack Applikation (1996), im Druck