



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 67229

C (45) Patentti myönnetty 11 02 1985
Patent meddelat

(51) Kv.Kl.³/Int.Cl.³ C 11 C 1/08

(86) Kv. hakemus — Int. ansökan

(21) Patentihakemus — Patentansökn. 822853

(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 17.08.82

(23) Alkuperä — Giltighetsdag 17.08.82

(41) Tulut julkisiksi — Blivit offentlig 18.02.84

(44) Nähtävöityminen ja kuuljulkaisu pvm. —
Ansökan utlagd och utskriften publicerad 31.10.84

(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet

(71) Oulu Oy, Torikatu 15, 90100 Oulu 10, Suomi-Finland(FI)

(72) Matti Elias Ravaska, Oulu, Suomi-Finland(FI)

(74) Berggren Oy Ab

(54) Menetelmä karboksyylihapon tai sen seoksen värin ja värin stabiilisuuden parantamiseksi - Förfarande för att förbättra färgen och färgstabiliteten hos en karboxylsyra eller dess blandning

(57) Tiivistelmä

Keksintö koskee menetelmää karboksyylihapon tai sen seoksen värin ja värin stabiilisuuden parantamiseksi käsittelemällä karboksyylihappoa tai sen seosta hydridin luovuttajalla korotetussa lämpötilassa ja tislamalla näin saatu seos. Näin saadun tisleen väri ja värin stabiilisuus ovat paremmat kuin käsittelemättömän karboksyylihapon tai sen seoksen tisleen vastaavat suureet. Edullisia hydridin luovuttajia ovat natriumborohydridi ja litiumaluminiumhydridi. Keksinnön mukaista menetelmää voidaan soveltaa kaikkiin karboksyylihappoihin, edullisesti rasva- ja hartsihappoihin.

(57) Sammandrag

Uppfinningen avser ett förfarande för att förbättra färgen och färgstabiliteten hos en karboxylsyra eller dess blandning genom att behandla en karboxylsyra eller dess blandning med en hydrid-donator vid förhöjd temperatur och destillera den sålunda erhållna blandningen. Färgen och färgstabiliteten hos ett på detta sätt erhållet destillat är bättre än motsvarande storheter hos ett destillat av en obehandlad karboxylsyra eller dess blandning. Föredragna hydrid-donatorer är natriumborhydriden och litiumaluminiumhydriden. Förfarandet enligt uppfinningen kan tillämpas på alla karboxylsyror, företrädesvis fett- och hartssyror.

Menetelmä karboksyylihapon tai sen seoksen värin ja värin stabiilisuuden parantamiseksi

Tämä keksintö koskee menetelmää karboksyylihappojen tai karboksyylihapposeosten, kuten rasva- tai hartsihappojen värin ja värin stabiilisuuden parantamiseksi.

Karboksyylihappojen, lähinnä rasvahappojen, värin ja värin stabiilisuuden parantamiseksi on käytetty yleensä valkaisu-
maakäsittelyä, jossa valkaisumaata lisätään rasvahapon joukkoon 1-20 % ja sekoituksen jälkeen suodatetaan pois. Tällainen käsittely tehdasmittakaavassa on hankalaa, koska se vaatii sekoitusastian ja suodattimen. Edelleen aineen, jota käsitellään, tulee olla juoksevaa suhteellisen alhaisissa lämpötiloissa, siis alle 100°C:ssa, jotta käsittely ei hajottaisi karboksyylihappoja. Lisäksi suodatuksessa vaikaishumaan mukaan jää tuotetta, joka merkitsee ainetappioita.

Edellä mainitun menetelmän heikkouksien takia onkin pyritty löytämään muita menetelmiä. US-patentti 3 551 404 kuvaa menetelmää, jossa mäntyhartsia kuumennetaan 200-300°C:ssa 1-20 tuntia ja sen jälkeen tislataan. Tällöin saadaan väri ja haju paremmaksi.

US-patentti 3 377 333 kuvaa menetelmää, jossa fenolisulfideja lisätään raa'an mäntyöljyn joukkoon vakuumitislauksen yhteyteen. Rikkiyhdisteillä on kuitenkin hartsihappoja disproportioiva ja rasvahappoja isomeroiva vaikutus, joka saattaa olla epäedullista tislauksessa ja lopputuotteiden käyttötarkoituksissa.

US-patentit 4 126 604 ja 4 222 933 kuvaavat menetelmiä, joissa lisätään rasva- ja hartsihappoihin sinkkiä ja jodia sekä sinkkiä ja boorihappoa vastaavasti. Näissä on haittapuolena se, että joudutaan lisäämään kahta eri ainetta

prosessiin sekä se, että jodilla ja yleensä hapoilla on hartsi- tai rasvahappoja dekarboksyloiva vaikutus.

Tämän keksinnön tarkoituksena on saada aikaan menetelmä, jolla nämä vaikeudet voidaan voittaa ja keksinnön kohteena on näin ollen menetelmä karboksyylihapon tai karboksyylihapposeoksen, kuten rasvahapon tai hartsihapon tai niiden seoksen, värin ja värin stabiilisuuden parantamiseksi käsittelemällä karboksyylihappoa tai karboksyylihapposeosta hydridin luovuttajalla ja tislaamalla saatu seos, jolle menetelmälle on tunnusomaista, että karboksyylihapon tai karboksyylihapposeoksen ja hydridin luovuttajan seosta ennen tislausta esilämmitetään lämpötilassa n. 100°C :n ja karboksyylihapon tai karboksyylihapposeoksen tislauslämpötilan välillä, tai että hydridin luovuttaja syötetään suoraan karboksyylihapon tai karboksyylihapposeoksen tislaukseen.

Erään edullisen suoritusmuodon mukaan hydridin luovuttaja syötetään tislausprosessiin, esimerkiksi mäntyöljyntislausprosessiin, ennen tislauskolonnia, josta tuote otetaan ulos, putkistoon, säiliöön, tuotekolonnein tai sen pohjakiertoon. Tällöin tuotteen, orgaanisen hapon, väri ja värin stabiilisuus paranevat.

Alkaliboro- ja alkalialuminiumhydridejä käytetään yleisesti pelkistämään peroksiedeja, aldehydejä ja ketoneja alkoholeiksi ja näiden voidaan olettaa olevan myös erilaisten karboksyylihappojen väriä aiheuttavina ryhminä. Näitä ryhmiä sisältäviä yhdisteitä oletetaan olevan hyvin vähän tuotteessa, mutta silti niiden uskotaan aiheuttavan tuotteen selvää tummenemista.

Käytettäessä hydridejä karboksyylihappojen kanssa asiantuntija kuitenkin odottaisi, että boro- tai aluminiumhydrit ensimmäiseksi reagoisivat karboksyyli-ryhmän vedyn kanssa muodostaen kaasumaista vetyä eikä täten pystyisi tai riittäisi pelkistämään väriä vaiheuttavia ryhmiä.

Nyt on kuitenkin yllättäen havaittu, että kun karboksyylihappoa sekoitetaan korkeassa lämpötilassa hydridin luovuttajan kanssa ja tislataan, näin käsitellyn karboksyylihapon tisleen väri ja värin stabiilisuus ovat paremmat

kuin käsittelemättömän karboksyylihapon tisleen vastaavat suureet.

Hydridin värin ja värin stabiilisuuden parantavan vaikutuksen voidaan katsoa ulottuvan yleensä karboksyylihappoihin. Voidaan käyttää alifaattisia, alisyklisiä ja aromaattisia karboksyylihappoja. Hapot voivat olla tyydytettyjä tai tyydyttämättömiä tai ne voivat olla mono-, di- tai polykarboksyylihappoja. Keksinnön mukainen menetelmä soveltuu myös karboksyylihapposeosten ja pääasiassa karboksyylihappoja sisältävien seosten värin ja värin stabiilisuuden parantamiseksi. Edullisia karboksyylihappoja ja karboksyylihapojen seoksia ovat rasvahapot, kuten talirasvahappo ja mäntyrasvahappo, hartsihapot, bentsoehappo, adipiinihappo, mäntyöljy, mäntyhartsi ja pihkahartsi.

Hydridien luovuttajina voidaan käyttää boro- tai aluminiumhydridejä. Natriumborohydridi on suositeltavampi, koska se on halvempi kuin esimerkiksi litiumaluminiumhydridi ja koska se on kemiallisesti pysyvämpi yhdiste. Se hajoaa vasta 400°C :n yläpuolella eikä se syty vielä 300°C :ssakaan kuumalla levyllä. Karboksyylihapojen värin ja värin stabiilisuuden parantamiseen käytettävä määrä riippuu karboksyylihaposta. Sopivin määrä on 1-10000 ppm. Mäntyöljyn tislauksessa sopivin määrä on syöttökohdasta ja raaka-aineen laadusta riippuen 200-500 ppm.

Borohydridikäsittely voidaan suorittaa siten, että karboksyylihappoon lisätään borohydridi siinä lämpötilassa missä tislauksin suoritetaan. On edullista antaa riittävä reaktioaika borohydridille. Laboratoriokokeissa on yleensä käytetty 2 tunnin reaktioaikaa mutta tämä ns. esireaktio ei ole välttämätön. Syötettäessä borohydridiä tislaukskolonistoon on edullista valita sellainen syöttökohta, jossa viipymäaika saadaan riittävän pitkäksi ennen tislausta. Litiumaluminiumhydridiä sen sijaan rajoittaa se, että se hajoaa 125°C :ssa, joten se on ehkä syytä lisätä karbok-

syylihappoon tämän lämpötilan alapuolella.

Tislaus voidaan suorittaa joko alennetussa tai normaalissa paineessa riippuen käytettävästä haposta. Hydridien reagoidessa karboksyylihappojen kanssa muodostuu tumma väri. Nämä tummaa väriä aiheuttavat yhdisteet jäävät tislausjäännökseen ja tisleen väri ja värin stabiilisuus paranevat.

Väri voidaan määrittää usealla eri tavalla. Tässä keksinnössä on käytetty ns. Gardner-väriasteikkoa, jossa värin voimakkuus on jaettu 18 yksikköön, jossa väri 1 on vaalein ja väri 18 tummin. Tätä käytetään yleisesti rasvahappoja määritettäessä, koska ne ovat yleensä huoneenlämmössä juoksevia aineita. Kiinteiden, läpinäkyvien aineiden, kuten hartsihappojen värin määrittämiseen käytetään U.S. Rosin Standard-menetelmää, jossa väriskaala on X, WW, WG, N, M, K, I, H, G, F, E, D. Tässä asteikossa X on vaalein ja D on tummin väri.

Värin stabiilisuuden määrittämiseksi ei ole olemassa mitään standardimenetelmää. Tässä keksinnössä on rasvahappojen värin stabiilisuus määritetty siten, että karboksyylihapo on pidetty avoimessa koeputkessa ilmatilassa lämpökaapissa 200°C :ssa 1 tunnin ajan ja tämän jälkeen määritetty väri. Hartsihapon tai kiinteän karboksyylihapon värin stabiilisuus on taas määritetty joko pitämällä näyte avoimessa koeputkessa 180°C :ssa 16 tuntia tai 200°C :ssa 6 1/2 tuntia ja tämän jälkeen on määritetty väri.

Keksinnön mukaista menetelmää kuvataan seuraavassa lähemmin esimerkkien avulla.

Esimerkki 1

Karboksyylihappona käytettiin talirasvahappoa, joka sisältää seuraavanlaisia rasvahappoja.

C14:0 myristiinihappo	3 %	tyydytetty	rasvahappo
C16:0 palmitiinihappo	29 "	"	"
C18:0 steariinihappo	18,5 "	"	"
C18:1 öljyhappo	46,5 "	tyydyttämätön	rasvahappo
C18:2 linolihappo	3 "	"	"

100 g talirasvahappoa lämmitetään 250°C:een, jonka jälkeen lisätään 0,05 g natriumboorihydridiä varovasti pienin erin samalla sekoittaen.

Natriumborohydridin lisäys aiheuttaa kuohahtamista. Tämän jälkeen sekoitetaan 2 tuntia 250°C:ssa. Seostislattiin tämän jälkeen yli vakuuissa. Tisleestä määritettiin väri ja värin stabiilisuus. Lisäksi tehtiin vertailukoe, jossa talirasvahappo tislattiin vakuuissa yli. Tulokset olivat seuraavat:

	Väri	Värin stabiilisuus 1 h 200°C:ssa
Pelkkä ylitislaus	1+	6-
NaBH ₄ -käsitelty tislattu tuote	2-	4-

Esimerkki 2

Karboksyylilihappona käytettiin mäntyrasvahappoa, joka sisältää pääosin tyydyttämättömiä rasvahappoja. Sen analyysi on seuraava:

C16:0 palmitiinihappo	0,5 %	tyydytetty	rasvahappo
C18:0 steariinihappo	1,4 %	"	"
C20:0 arakiinihappo	0,6 %	"	"
C18:1 öljyhappo	27 %	tyydyttämätön	rasvahappo
C18:2 linolihappo	41 %	"	"
C18:3 pinoleenihappo	10 %	"	"

Lisäksi mäntyrasvahappo sisältää tuntemattomia tyydyttämättömiä rasvahappoja.

Tämä koe tehtiin samalla tavalla kuin esimerkki 1.

Tulokset olivat seuraavat:

	Väri	Värin stabiilisuus 1 h 200°C:ssa
Pelkkä ylitislaus	3 1/2	6 1/2
NaBH ₄ -käsitelty tislattu tuote	3-	4-

Esimerkki 3

Mäntyöljytislaamon rasvahappokolonnin syöttö sisältää hartsihappoja n. 15 %, neutraaliainetta n. 6 % ja loput rasvahappoja. Tämä lähtöaineena tehtiin koe samalla tavalla kuin esimerkissä 1. Tulokset ovat seuraavat:

	Väri	Värin stabiilisuus 1 h 200°C:ssa
Pelkkä ylitislaus	4 1/2	6 1/2
NaBH ₄ -käsitelty tislattu tuote	3 1/2	4 1/2

Esimerkki 4

100 g raakaa mäntyöljyä lämmitettiin 200°C:een, jossa lisättiin 0,05 g NaBH₄ ja sekoitettiin 2 tuntia 200°C:ssa. Seos tislattiin tämän jälkeen yli vakuumissa ja tisleestä määritettiin väri ja värin stabiilisuus. Lisäksi tehtiin vertailukoe, jossa raakaa mäntyöljyä tislattiin yli vakuumissa ja tisleestä määritettiin niinikään väri ja värin stabiilisuus. Tulokset olivat seuraavat:

	Väri	Värin stabiilisuus 1 h 200°C:ssa
Pelkkä ylitislaus	10-	11-
NaBH ₄ -käsitelty tislattu tuote	8+	9-

Esimerkki 5

100 g mäntyhartsia, joka on syklisten, tyydyttämättömien karboksyylihappojen seos, lämmitettiin 250°C:een, jossa lisättiin 0,05 g natriumborohydridiä ja sekoitettiin mainituksa lämpötilassa 2 tuntia. Tämän jälkeen tuote tislattiin

yli vakuuissa. Tisleestä määritettiin väri ja värin stabiilisuus. Vertailuna tislattiin mäntyhartsia yli ilman kemikaalikäsittelyä ja tisleestä määritettiin niinikään väri ja värin stabiilisuus.

Tulokset olivat seuraavat:

	Väri	Värin stabiilisuus 16 h 180°C:ssa
Tavallinen ylitislaus	X-WW	I-H
NaBH ₄ -käsitelty tislattu tuote	vaaleampi kuin X	M-K

Esimerkki 6

100 g pihkahartsia lämmitettiin 250°C:een, jossa lisättiin 0,05 g natriumborohydridiä ja sekoitettiin 250°C:ssa 2 tuntia. Tämän jälkeen tuote tislattiin yli vakuuissa ja tisleestä määritettiin väri ja värin stabiilisuus. Samoin tislattiin lähtöaineena käytettyä pihkahartsia vakuuissa yli ja määritettiin tisleestä väri ja värin stabiilisuus.

	Väri	Värin stabiilisuus 16 h 180°C:ssa
Ylitislattu pihkahartsi	WG-N	G-F
NaBH ₄ -käsitelty tislattu tuote	X-WW	H-G

Esimerkki 7

Karboksyylimahappona käytettiin bentsoehappoa. 100 g bentsoehappoa lämmitettiin 230°C:een, jonka jälkeen lisättiin 0,05 g natriumborohydridiä ja sekoitettiin 230°C:ssa 2 tuntia. Tämän jälkeen tuote tislattiin yli vakuuissa. Vertailuna tislattiin bentsoehappoa samoissa olosuhteissa kuin NaBH₄-käsitelty tuote.

Tulokset olivat seuraavat:

	Väri	Värin stabiilisuus 6 1/2 h 200°C:ssa
Vertailu	1 1/2	3-
NaBH ₄ -käsitelty, yli- tislattu bentsoehappo	1-	2-

Esimerkki 8

100 g mäntyrasvahappoa ja 0,05 g LiAlH₄:a sekoitettiin ja lämpö nostettiin 250°C:een, jossa sekoitusta jatkettiin 2 tuntia. Tämän jälkeen tuote tislattiin yli vakuumissa. Vertailuna tislattiin samaa lähtöainetta yli vakuumissa.

Tulokset olivat seuraavat:

	Väri	Värin stabiilisuus 1 h 200°C:ssa
Tavallinen tislauk	5-	7 1/2
LiAlH ₄ :llä käsitelty ja ylitislattu tuote	4-	5-

Esimerkki 9

Seuraavassa tutkittiin NaBH₄:n määrien vaikutusta mäntyrasvahapon väriin ja värin stabiilisuuteen. Kokeet suoritettiin kuten esimerkissä 1.

Tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa.

Käytetty NaBH ₄ -määrä	Väri	Värin stabiilisuus
0 ppm	5-	7-
1 "	4-	6-
*) 3 "	4+	6 1/2
5 "	3+	5-
50 "	3-	5 1/2
500 "	3-	4-
5 000 "	4+	7-

*) NaBH₄:n sijasta käytettiin LiAlH₄:a.

Esimerkki 10

100 g mäntyrasvahappoa lämmitettiin 100°C:een, jossa lisättiin 0,05 g LiAlH_4 :a ja sekoitettiin siinä kaksi tuntia. Tämän jälkeen seos tislattiin yli vakuuissa ja tisleestä määritettiin väri ja värin stabiilisuus. Lisäksi tehtiin vertailukoe, jossa mäntyrasvahappoa tislattiin yli samoissa olosuhteissa. Tulokset olivat seuraavat:

	Väri	Värin stabiilisuus 1 h 200°C:ssa
Pelkkä ylitislaus	4+	7-
LiAlH_4 -käsitelty tislattu tuote	4+	6

Esimerkki 11

100 g mäntyhartsia lämmitettiin 300°C:een, jossa lisättiin 0,05 g NaBH_4 :a ja sekoitettiin siinä puoli tuntia. Tämän jälkeen hartsi tislattiin yli vakuuissa ja tisleestä määritettiin väri ja värin stabiilisuus. Lisäksi tehtiin vertailukoe, jossa hartsia tislattiin yli samoissa olosuhteissa. Tulokset olivat seuraavat:

	Väri	Värin stabiilisuus 6 1/2 h 200°C:ssa
Pelkkä ylitislaus	XA-X	K - I
NaBH_4 -käsitelty tislattu tuote	XB-XA	M - K

Tässä tapauksessa väri, joka on vaaleampaa kuin X, on käytetty väriasteikkoa, jossa XB on vaalein, seuraavaksi XA ja sitten X jne.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä karboksyylihapon tai karboksyylihapposeoksen, kuten rasvahapon tai hartsihapon tai niiden seoksen, värin ja värin stabiilisuuden parantamiseksi käsittelemällä karboksyylihappoa tai karboksyylihapposeosta hydridin luovuttajalla ja tislaamalla saatu seos, t u n n e t t u siitä, että karboksyylihapon tai karboksyylihapposeoksen ja hydridin luovuttajan seosta ennen tislausta esilämmitetään lämpötilassa n. 100°C :n ja karboksyylihapon tai karboksyylihapposeoksen tislauslämpötilan välillä, tai että hydridin luovuttaja syötetään suoraan karboksyylihapon tai karboksyylihapposeoksen tislaukseen.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että esilämmitys suoritetaan n. $200 - 250^{\circ}\text{C}$:ssa n. 2 tunnin ajan.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että karboksyylihappo on alifaattinen, alisyklinen tai aromaattinen karboksyylihappo tai että karboksyylihapposeos muodostuu tällaisista karboksyylihapoista.
4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että karboksyylihappo tai karboksyylihapposeos on rasva- tai hartsihappo, mäntyöljy, mäntyhartsi tai pihkahartsi.
5. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että karboksyylihappo on bentsoehappo tai adipiinihappo.
6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hydridin luovuttaja on borohydridi tai aluminiumhydridi.
7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hydridin luovuttaja on natriumborohydridi tai litium-aluminiumhydridi.

Patentkrav

1. Förfarande för att förbättra färgen och färgstabiliteten hos en karboxylsyra eller en karboxylsyrablandning, såsom en fettsyra eller hartssyra eller en blandning av dessa genom att behandla karboxylsyran eller karboxylsyrablandningen med en hydrid-donator och destillera den erhållna blandningen, k ä n n e t e c k n a t av att blandningen av karboxylsyran eller karboxylsyrablandningen och hydriddonatorn före destilleringen förvärms vid en temperatur mellan ca 100°C och destillationstemperaturen för karboxylsyran eller karboxylsyrablandningen, eller att hydrid-donatorn inmatas direkt i karboxylsyrans eller karboxylsyrablandningens destillation.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att förvärmningen utförs vid ca 200-250°C under ca 2 timmar.
3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t av att karboxylsyran är en alifatisk, alicyklisk eller aromatisk karboxylsyra och att karboxylsyrablandningen utgöres av dylika karboxylsyror.
4. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t av att karboxylsyran eller karboxylsyrablandningen är en fett- eller hartssyra, tallolja, tallharts eller gummiharts.
5. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t av att karboxylsyran är en bensoesyra eller adipinsyra.
6. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att hydrid-donatorn är en boro-hydrid eller aluminiumhydrid.
7. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a t av att hydrid-donatorn är natriumborohydrid eller litiumaluminiumhydrid.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Kuulutusjulkaisuja:-Utläggningsskrifter: Suomi-Finland(FI) 66 195
(C 11 C 1/08).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 471 536 (C 11 C 1/08).

Muita julkaisuja:-Andra publikationer:

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 3. painos, nide 7,
1956, pp. 504-505.