



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 78451
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti- ja rekisterihallitus
Patentti- ja rekisterihallitus 10 03 1989

(51) Kv.lk.4/Int.Cl.4 C 07 C 13/60, 1/253, C 10 G 3/00,
C 08 K 11/00

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21)	Patenttihakemus - Patentansökning	850018
(22)	Hakemispäivä - Ansökningsdag	02.01.85
(24)	Alkupäivä - Giltighetsdag	02.01.85
(41)	Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	07.07.85
(44)	Nähtäväksipanon ja kuuljulkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	28.04.89
(86)	Kv. hakemus - Int. ansökan	
(32)(33)(31)	Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet	06.01.84
USA(US) 568965 Toteennäytetty-Styrkt		

(71) The Goodyear Tire & Rubber Company, Akron, Ohio, USA(US)

(72) Lawson Gibson Wideman, Tallmadge, Ohio, Joseph Andrew Kuczkowski, Munroe Falls, Ohio, USA(US)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Kumissa käytettävä, hartsia dekarboksyloimalla valmistettu täyteöljy ja menetelmä hartsihappojen dekarboksyloimiseksi - Utdrygningsolja för användning i gummi framställd genom dekarboxylering av harts, och förfarande för dekarboxylering av hartssyror

(57) Tiivistelmä

Keksinnön kohteena on menetelmä termisten öljyjen valmistamiseksi, joka käsittää hartsihappojen kuumentamisen 300-360°C:een ainakin yhden dekarboksylointikatalysaattorin läsnäollessa valittuna ryhmästä, johon kuuluvat paljon rikkiä sisältävä mäntyöljyharts, VinsolTM-harts, rasvahapot, orgaaniset sulfidit ja epäorgaaniset sulfidit. Tämän keksinnön menetelmä tarjoaa käyttööseen taloudellisen ja tehokkaan menetelmän käsitellä uudistuvia hiilivetyraaka-aineita sellaisen aineen valmistamiseksi, joka sopii moniin käyttötarkoituksiin, erityisesti kumikoostu-

(57) Sammandrag

Uppfinningen avser ett förfarande för framställning av termisk olja genom uppvärmning av hartssyror till en temperatur av 300-360°C i närvaro av åtminstone en dekarboxileringsaccelerator, vilken valts bland tallöljeharts med hög svavelhalt, VinsolTM-harts, fettsyror, organiska sulfider och oorganiska sulfider. Förfarandet enligt denna uppfinning ger en ekonomisk och effektiv metod för behandling av ett förnybart kolväteråmaterial för erhållande av ett material som lämpar sig för ett flertal användningar, speciellt i gummikompositioner.

Kumissa käytettävä, hartsia dekarboksyloimalla valmistettu täyteöljy ja menetelmä hartsihappojen dekarboksyloimiseksi

5 Tämä keksintö koskee ns. termisiä öljyjä, joita voidaan käyttää kumin täyteöljyinä ja jotka on valmistettu dekarboksyloimalla hartsia, sekä menetelmää puun hartsihappojen dekarboksyloimiseksi, niin että saadaan tuote, jota voidaan käyttää korvaamaan täyteöljyjä, joita tavallisesti käytetään kumikoostumuksessa.

On havaittu, että hartsihappojen dekarboksylointinopeutta voidaan kiihdyttää erilaisilla yhdisteillä, jotka jäävät termiseen öljyyn ja jotka sopivat yhteen kumipolymerien kanssa.

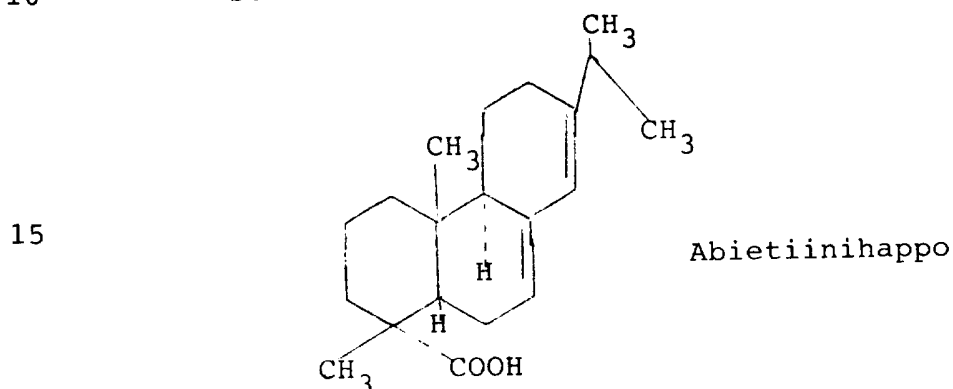
15 Hartsi on kiinteä hartsimainen aine, jota esiintyy luonnossa mäntypuissa. Hartsilla on kolme pääasiallista lähdettä: (1) pihkahartsi elävästä mäntypuusta erittyvästä pihkasta, (2) puuhartsi vanhojen kantojen sisältämästä pihkasta; ja (3) mäntyöljyhartsi jäteliemistä, joita saadaan sivutuotteena voimapaperinvalmistuksessa.

20 Hartsi eli kolofoni on jäännös, joka jää, kun haihtuvat öljyt poistetaan raakatärpättiöljystä vesihöyrytislauksella. Se koostuu pääasiassa abietiinihaposta, joka on hyvin haurasta kiinteätä ainetta, joka murtuu niin, että
25 siihen tulee lasimaisia säröjä.

Vanha koskematon männynkanto on puuhartsin lähde. Kannon annetaan jäädä maahan noin kymmeneksi vuodeksi niin, että sen kuori ja pintapuu saavat lahota ja karista pois, jolloin jää jäljelle hartsirikas sydänpuu. Hercules Inc.
30 Wilmingtonista Delawaresta on havainnut, että männynkannosta saatavan puuhartsin tuotantoa voidaan keinotekoisesti stimuloida ruiskuttamalla rikkaruohomyrkkyä, parakvaattia, elävän puun alempaan osaan. Tämä kannon käsittely tuottaa PinexTM-hartsia. PinexTM:n ja myös mäntyöljyhartsin muuttaminen maaöljypohjaisten täyteöljyjen korvikkeiksi on osa
35 tästä keksinnöstä.

Sekä pihkasta että vanhoista puunkannoista saatavat hartsit koostuvat noin 90-prosenttisesti hartsihapoista ja 10-prosenttisesti ei-happamista komponenteista. Hartsihapot ovat monokarboksyylihappoja, joilla on tyypillinen molekyyli-
 5 likaava $C_{20}H_{30}O_2$. Vuosien kuluessa yksittäisten happojen nimistö on muuttunut. Triviaalinimien, kuten abietiinihapon, levopimaarihapon, jne. lisäksi on käytetty kolmea erilais-
 ta numeroimissysteemiä. IUPAC-nimistössä hartsihappoja nimitetään abietaanijohdannaisiksi.

10 Seuraavassa on rakennekaava abietiinihapolle:



20 jossa asymmetrisiin hiiliatomeihin liittyvien substituenttien avaruudellista sijaintia merkitään α :lla ja β :lla ilmaisemaan, ovatko substituentit paperin tason ylä- vai alapuolella. Esimerkiksi α -metyyli merkitsee metyyli-ryhmää tason alapuolisena ja sitä edustaa katkoviiva, kun taas
 25 β -metyyli olisi tason yläpuolella ja edustettuna kiinteällä viivalla.

Hartsihapot yhdistyvät jolloin muodostuu hartsihappoja, joille on tunnusomaista korkea molekyyli-
 paino, tavallisesti niihin sisältyvien lähtöainehartsihappojen molekyyli-
 30 painojen vaihtelu ja kumimainen tai tahmea koostumus tietyissä lämpötiloissa. Tässä kuvatut hartsit eivät ole synteettisiä hartseja, jotka tunnetaan polymeerikemian alalla.

Hartsihappomolekyylillä on kaksi kemiallisesti reaktiivista keskusta, kaksoissidokset ja karboksyyli-ryhmä.
 35 Näiden avulla saadaan aikaan monia rakennemuutoksia ja lukuisia johdannaisia. Koska hartsi koostuu monista hartsihapoista, sen reaktioiden kemia on suhteellisen monimutkainen.

Kaksoissidosreaktioiden lisäksi hartsihapoilla tapahtuu myös tyypillisiä karboksyylliryhmän reaktioita. Hartsin suolat ja esterit ovat hartsin tärkeitä kaupallisia johdannaisia. Muita reaktioita ovat karboksyylliryhmän pelkistys
5 alkoholiksi ja karboksyylliryhmän muuttaminen nitriiliksi.

Hartsihapon karboksyylliryhmän rakenteellisesti estynyt luonne tekee tarpeelliseksi käyttää korkeita lämpötiloja tai yleensä voimakkaasti vaikuttavia olosuhteita dekarboksyloinnin aikaansaamiseksi ja tavallisesti aromatisoinnin täydentämiseksi, mikä valitettavasti tuottaa korke-
10 alla sulavia kiinteitä aineita.

Erityyppisiä hartsihappoja on käytetty täyteaineina suurimolekyyllipainoisessa SBR:ssä; ks. Properties of GR-S Extended With Rosin Type Acids, L.H. Howland, J.A. Reynolds,
15 ja R.L. Provost, Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 45, nro 5, toukokuu 1953. Tähän alkututkimukseen liittyi myös useita ei-hartsihappoja, joita olivat talirasvahappo, öljyhappo ja nafteenihappo. Suhteellisen hyvät fysikaaliset kovettumisominaisuudet voidaan havaita hartsityypillisillä hapoilla, kun taas suhteellisen heikot fysikaaliset ominaisuudet havaitaan ei-hartsihapoilla. Hartsihappojen
20 käyttöön liittyviä ongelmia ovat kovettumisen hidastuminen, suuri tahmeus ja huono matalien lämpötilojen toimintaominaisuus, jotka rajoittavat niiden käyttöä täyteaineina kumi-
25 koostumuksissa.

US-patentti 3 985 701 koskee öljyä sisältävää kumia, joka on valmistettu sekoittamalla kumia, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat luonnonkumi, konjugoitujen diolefiinien homopolymeerit ja konjugoitujen diolefiinien sekapolymeerit eteenisesti tyydyttymättömien monomeerien kanssa,
30 mineraaliöljyn kanssa, jossa on ainakin 10 painoprosenttia aromaattista yhdistettä, joka saadaan tietyissä kemiallisissa prosesseissa. US-patentti 4 324 710 koskee luonnossa esiintyvien termoplastisten hartsien käyttöä tuotantoöljyjen korvikkeina. Hartsit saadaan puun raakaöljystä, ja niiden happoluku on välillä 40 ja 105.
35

US-patentti 1 852 244 koskee hartsiöljyn (termisen öljyn) valmistusmenetelmää, joka käsittää hartsihappojen kuumentamisen kuohusavikatalyysaattorin läsnäollessa.

Lämmön käyttö ainoana keinona dekarboksyloida puu-
5 hartseja on hyvin tehontonta ja energiaa vaativaa. Katalyysaattorien käyttö hartsiöljyn eli termisen öljyn tuotannossa on johtanut moniin parannuksiin sekä alentuneen reaktioajan että parantuneen laadun suhteen. Tunnetuissa puuhartsien dekarboksylointimenetelmissä, kuten esim. US-patentin
10 1 852 244 mukaisessa menetelmässä, on ongelmia katalyysaattorijäämästä termisessä öljyssä eli hartsiöljyssä. Kun termistä öljyä on tarkoitus käyttää kumissa, jopa hyvin pienillä vieraan aineen määrillä, kuten katalyysaattorin jäämillä, on haitallinen vaikutus lopullisen tuotteen ominaisuuksiin.

15 Hartsiöljyt eli termiset öljyt on valmistettu hajottamalla hartsihappoja korkeissa lämpötiloissa, ja on tullut tunnetuksi valmistaa neutraali hartsiöljy käsittelemällä hartsia lämmittämällä ja jodivetyhapolla tai rautalastuilla. Lisäksi öljy joskus tislataan öljyn ja emäksen muodostamasta seoksesta, jolloin hartsihapot poistuvat siitä kokonaan.
20

Tämä keksintö perustuu siihen, että on yllättävästi havaittu, että luonnossa esiintyvä hartsi tai hartsihapot voidaan taloudellisesti ja tehokkaasti dekarboksyloida osittain tai kokonaan, jolloin saadaan aine, joka sopii käytettäväksi kumikoostumuksissa. Alan aikaisempi tutkimus ei esitä
25 sellaisten dekarboksylointikatalyysaattorien käyttöä kuin VinsolTM-hartsi, rasvahapot ja orgaaniset sulfidit.

Keksinnön mukaisesti aikaansaadaan kumissa käytettävä täyteöljy, kun luonnossa esiintyvää hartsia tai hartsi-
30 happoja kuumennetaan käyttäen mukana ainakin yhtä dekarboksyloivan katalyysaattorin läsnäollessa, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat Vinsol-hartsi, rasvahapot ja sulfidit.

Esitetään myös menetelmä puun hartsihappojen dekarboksyloinnille, joka on tunnettu siitä, että puun hartsihap-
35 po kuumennetaan lämpötilaan 300-450°C 2-24 tunniksi siten, että läsnä on ainakin yksi dekarboksyloiva katalyysaattori

valittuna ryhmästä, johon kuuluvat difenyyylisulfidi, bent-
syylifenyylisulfidi, ditolyylisulfidi, dinaftyylisulfidi,
diheptyylisulfidi, steariinihappo, öljyhappo, linolihappo,
linoleenihappo, palmitiinihappo, lauriinihappo ja nonaani-
5 happo.

Odottamatta havaittiin, että hartihappojen tai Pi-
nexTM-hartsin dekarboksylointi nopeutuu, kun lisätään rik-
kiä sisältävää mäntyöljyhartsia, termoplastista hartsia
Vinsol (Hercules, Inc.:n rekisteröity kauppamerkki), rasva-
10 happoja tai orgaanisia sulfideja. Ogaanisia sulfideja voi-
daan lisätä käsiteltävään seokseen myös käyttämällä runsaas-
ti rikkiä sisältävää mäntyöljyä tai mäntyöljyhartsia, joiden
sisältämä rikki suureksi osaksi on orgaanisina sulfideina.

Tässä käytettynä terminen öljy tai hartsiöljy tarkoit-
15 taa nestemäistä ainetta, joka saadaan hartsihappojen tai
PinexTM-hartsin dekarboksyloinnista. Näillä öljyillä on
alempi happoluku kuin lähtöaineilla ja ne ovat yleensä vis-
kooseja nesteitä. Esimerkkejä puuhartsihapoista, jotka voi-
daan dekarboksyloidä käyttäen tätä menetelmää, ovat abietii-
20 nihappo, levopimaarihappo, neoabietiinihappo, palustriini-
happo, dehydroabietiinihappo, dehydroabietiinihappo, tetra-
hydroabietiinihappo, pimaarihappo, isopimaarihappo, Δ iso-
pimaarihappo, elliotiinihappo ja sandarakopimaarihappo.

Tämän keksinnön menetelmä tarjoaa käyttöön menetel-
25 män taloudellisesti ja tehokkaasti valmistaa öljyjä, jotka
eivät sisällä ei-toivottuja katalysaattoreita tai kataly-
saattorijäännöksiä. Kumin seostamiseen perehtyneet ymmärtä-
vät täysin, että katalysaattorien kuten kuohusaven jäännök-
sillä, kuten on kuvattu US-patentissa 1 852 244, saattaa
30 olla tuhoisa vaikutus vulkanoidun tuotteen fysikaalisiin
ominaisuuksiin.

Lämpötila-alue tässä menetelmässä voi olla alueel-
la 300-450^oC. Tämän keksinnön mukaisesti käytettävillä ka-
talyasaattoreilla saadaan aikaan hyväksyttävä dekarboksy-
35 lointi kohtuullisessa reaktioajassa. Reaktioaika voi vaih-
della 2-24 tuntiin riippuen termisen öljyn halutusta hap-

poluvusta ja/tai kulloinkin käytetystä katalysaattorista. Alaan perehtyneet ymmärtävät täysin, että termisen öljyn happoluvun putoamisnopeus laskee reaktion edistyessä, tämän keksinnön mukaisesti käytetyillä katalysaattoreilla
5 saadaan kuitenkin aikaan terminen öljy, jolla on alhaisempi happoluku kuin termisellä öljyllä, joka on valmistettu ilman näitä katalysaattoreita samoissa reaktio-olosuhteissa.

Keksinnön mukaisesti käytettävä Vinsol-hartsia on termoplastinen hartsi, jota valmistaa Hercules Corporation
10 ja jonka pehmenemispiste on noin $100-130^{\circ}\text{C}$ (Hercules-pisarake) ja happoluku noin 95. Tässä tarkoitettut termoplastiset hartsit ovat tummia aineita, jotka on saatu raakapuuhartsista. Raakapuuhartsi on tuote, joka jää jäljelle, kun mäntypuulastujen liuotinuute on erotettu talteen otettuun
15 liuottimeen, tärpättiin, mäntyöljyyn ja muihin terpeeneihin. Karkea puuhartsi erotetaan vaaleaksi hartsiksi ja hartsimaiseksi fraktioksi, joka sisältää tumman väristä ainetta. Tästä tummasta hartsimaisesta aineesta saadaan tämän keksinnön mukaisesti käytettävä katalysaattori. Termoplastiset
20 hartsit ovat liukoisia useimpiin polaarisiin liuottimiin, mutta liukenemattomia veteen, alifaattisiin hiilivetyliuottimiin, rasvoihin ja öljyihin. Termoplastisia hartseja voidaan kuvata suurimolekyylisten fenolihydrideiden, hartsihappojen, neutraalien aineiden, ja useiden vähäisempien
25 komponenttien kompleksisena seoksena. Happoluku voi yleensä olla alueella noin 40 - noin 105, ja edullisesti noin 90 - noin 105, ja pehmenemispiste alueella noin 110°C - noin 130°C . Se sisältää suuren molekyyllipainon omaavia fenoleita, karboksyyli-substituoituja fenoleita, substituoituja fenyyli-eettereitä ja polyfenoleita. Se sisältää
30 happamia aineita, jotka on saatu hartsihapoista ja hapetetusta hartsihapoista. Suurimolekyyli-

painoisia neutraaleja yhdisteitä, kuten polymeroituja terpeenejä ja luonnonvahoja on läsnä. Luonnollisesti aine voi vaihdella mäntymetsiköstä toiseen, kuten myös alueelta toiselle, kuten myös käytetystä talteenottomenetelmästä, ja vastaavista.

On myös havaittu, että runsaasti rikkiä sisältävä mäntyöljyhartsin on tässä keksinnössä käyttökelpoinen dekarboksylointikatalysaattori. Mäntyöljy (sulfaattipihkajaloste) saadaan sivutuotteena havupuun lastujen sulfaattiselluloosamenetelmässä, ensisijaisesti etelän männystä. Tässä käytetty mäntyöljyhartsin on keskivärinen, korkean pehmenemispisteen omaava hartsi. Sillä on tyypillisesti happoluku 163 määritettynä ASTM D803-65:llä, rasvahapposisältö 3,0% määritettynä ASTM D1585-63:llä ja pehmenemispiste noin 73°C, ja rikkisisältö noin 300-700 miljoonasosaa painosta.

On toivottavaa, että mäntyöljyhartsin sisältää ainakin 300 miljoonasosaa rikkiä painosta ollakseen käyttökelpoinen tässä menetelmässä. Jos rikkiä tai rasvahappoa on vähän tai ei ollenkaan, mäntyöljyhartsin dekarboksylointia voidaan nopeuttaa käyttämällä orgaanista tai epäorgaanista sulfidia tai rasvahappoa.

Esimerkkejä keksinnön mukaisesti käyttökelpoisista orgaanisiin sulfideihin kuuluvista yhdisteistä ovat difenyyliisulfidi, bentsoyylifenyyliisulfidi, ditolyyliisulfidi, dinaftyyliisulfidi, diheptyyliisulfidi, di-isoamyliisulfidi ja orgaaniset sulfidit, joiden kiehumispiste on enemmän kuin 250°C.

Esimerkkejä rasvahapoista, jotka sopivat käytettäväksi keksinnön mukaisesti, ovat steariinihappo, öljyhappo, linolihappo, linoleenihappo, palmitiinihappo, laurinihappo, nonaanihappo ja rasvahapot, joiden kiehumispiste on korkeampi kuin 250°C.

Vertailuesimerkki

Termisen öljyn valmistus mäntyhartsista ilman lisättyä katalyysaattoria

Litran kolmikaulakolviin liitettiin typensyöttöputki, varustettu typpijohto, lämpömittari ja ilmajäähdytteen jäähdytin, ja pulloon pantiin 454 g murskattua mäntyöljyhartsia (Westvaco Rosin S, jonka rikkisisältö oli välillä 300 ja 700 ppm painosta). Lämmitys suoritettiin lämpövaipalla ja poistokaasujohto liitettiin ilmajäähdytteiseen jäähdyttimeen. Reaktiolämpötilaa nostettiin ensin hitaasti hartsin sulamiseen asti ja sitten nopeammin. Noin 270°C:ssa havaittiin vedyn ja veden kehitystä, mikä aiheutti huomattavasti roiskumista, kun osa vedestä jatkuvasti tiivistyi ja palautui takaisin kuumaan nestemäiseen hartsiin. Lämpötila nostettiin 350°C:seen ja pinnalla olevan öljyn havaittiin tislautuvan veden kanssa. Kaasun kehitys lakkasi 12 tunnin kuluttua. Reaktioastiaa kuumennettiin kaikkiaan 16 tuntia. Tislautuneen öljyn määrä oli 25 g ja tislautuneen veden määrä 12 g. Tislautuneen öljyn happoluvuksi määritettiin 39. 16 tunnin termisen öljyn happoluvun havaittiin olevan 11 ja se oli hyvin juoksevaa. Samaa menetelmää käyttäen PinexTM-hartsi dekarboksyloiti paljon hitaammin (Taulukko I).

Taulukossa I esitetään dekarboksyloitumisnopeuksien vertailu PinexTM-hartsille ja mäntyöljyhartsille, kun käytetään samaa menetelmää kuin yllä, jolloin lämpö on ainoa dekarboksylointikeino. Alhaisempi happoluku osoittaa, että on tapahtunut enemmän dekarboksyloitumista.

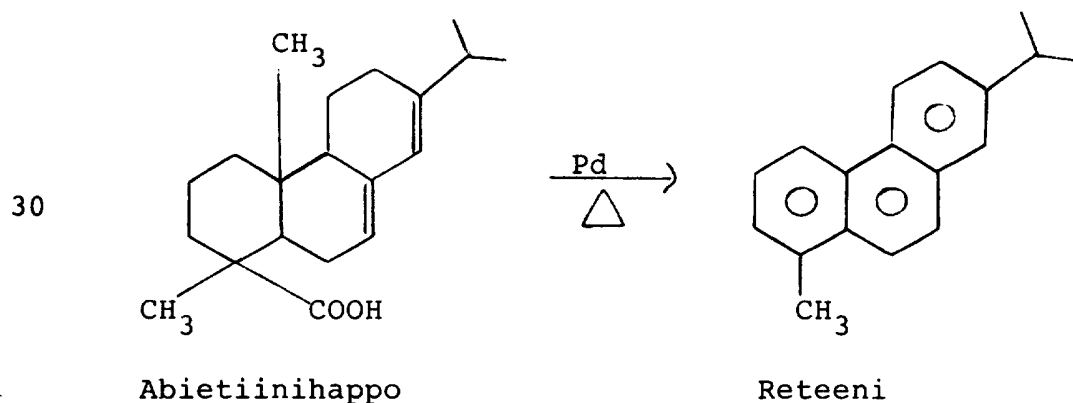
Taulukko I

(Vertailu ilman lisättyä katalysaattoria)

Öljy	Selitykset	Happo- luku	Gardner-vis- kositeetti Pa.s
Pinex TM -hartsi	Kiinteä aine, ei kuumennusta	163	-
Mäntyöljyhartsi	Kiinteä aine, ei kuumennusta	168	-
Näyte 1	12 h 350 ^o C:ssa, Pinex TM	65	71,48
Näyte 2	24 h 350 ^o C:ssa, Pinex TM	45	0,463-0,634
Näyte 3	36 h 350 ^o C:ssa, Pinex TM	23	0,463
Näyte 4	16 h 350 ^o C:ssa, mäntyöljyhartsi, rikki- pitoisuus 300 ppm painosta	11	0,0435

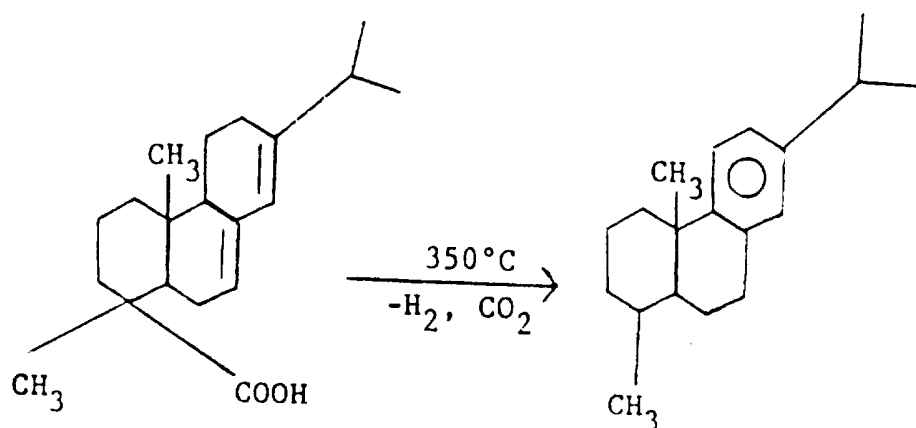
Jalometallikatalysaattorin tiedetään auttavan abietiini- tai hydroabietiinihapon dekarboksyloitumista, joka johtaa fenantreenirakenteen täydelliseen aromatisoitumiseen, jolloin syntyy reteeni, joka on valkoinen kiinteä aine eikä sellaisenaan käyttökelpoinen tuontantoöljynä. Dekarboksylointia täydennetään dehydrauksella ja demetanoinnilla.

25



Reteenin NMR-analyysi osoittaa, että alifaattisten protonien suhde aromaattisiin on matala, 10/8 (1,15/1), kun taas dehydroabietiinihappo antaa suhteen 8/1. Reteenin IR-analyysi osoittaa karboksyylikarbonyylin täysin kadon-

Tämän keksinnön mukaista menetelmää käyttäen abi-etiinihapon dekarboksyloituminen tapahtuu 350°C:ssa ja fenantreenirakenne aromatisoituu ainoastaan C-renkaassa. Niinpä dementaatiota ei tapahdu.



Abietiinihappo

"Terminen öljy"

NMR-analyysi osoittaa, että termisellä öljyllä on alifaattisten ja aromaattisten protonien suhde (8, 3/1) hyvin samanlainen kuin abietiinihapolla (8,0/1). Termisen öljyn IR-analyysi osoittaa, että karboksyylikarbonyylin määrä vähenee hitaasti käsittelyaikana 350°C:ssa. Kaksi hyvin pientä karboksyylijuovaa korvaa voimakkaan karboksyylikarbonyyli, kun dekarboksyloituminen tapahtuu. Näiden kahden karboksyylijuovan perusteella näyttää siltä, että systeemissä muodostuu myös pieni määrä happoanhydridiä.

Esimerkki 1

Katalysoitu PinexTM- ja mäntyöljyhartsidekarboksylointi

5 Paljon rikkiä sisältävää (300-700 ppm rikkiä painosta) mäntyöljyhartsia Westvacosta käsiteltiin termisesti 350°C:ssa ja sen havaittiin dekarboksyloituvan paljon nopeammin kuin PinexTM-hartsi (katso taulukko I, näytteet 3 ja 4). Käyttäen vertailuesimerkissä kuvattua menetelmää mäntyöljyhartsia sekoitettiin PinexTM-hartsin kanssa 1 %:n, 10 %:n ja 50 %:n määrinä koko hartsin painosta. Seosta 10 käsiteltiin termisesti 350°C:ssa. Paljon rikkiä sisältävän mäntyöljyhartsin havaittiin odottamatta nopeuttavan PinexTM-hartsin dekarboksyloitumista (Taulukko II).

15 PinexTM-hartsin dekarboksyloitumista nopeutui myös orgaanisen sulfidin vaikutuksesta (difenyylisulfidi, $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$) verrattuna dekarboksyloitumisnopeuteen, kun PinexTM-hartsia yksin kuumennettiin 350°C:ssa (taulukko II).

Ölly- ja steariinihappojen havaittiin myös nopeuttavan PinexTM:n dekarboksyloitumista, katso näytteet 20 11-13, taulukko II. Vinsol-hartsin havaittiin myös nopeuttavan PinexTM-hartsin dekarboksyloitumista (taulukko II).

Taulukko II

Näyte	Koostumus (paino-%)	Happo- luku	Gardner-visko- siteetti Pa.s
5	1 % mäntyöljyhartsia ⁺ Pinex TM :ssä 24 h	23	7,634
6	10 % mäntyöljyhartsia ⁺ Pinex TM :ssä, 24 h	23	7,634
7	50 % mäntyöljyhartsia ⁺ Pinex TM :ssä, 24 h	8	0,0884-0,107
9	1 % $\emptyset_2$ S Pinex TM :ssä, 24 h	24	0,634-0,985
10	1 % öljyhappoa Pinex TM :ssä, 24 h	24	71,48
11	1 % steariinihappoa Pinex TM :ssä, 24 h	27	71,48
12	3 % steariinihappoa Pinex TM :ssä, 24 h	15	0,27
13 [*]	10 % steariinihappoa Pinex TM :ssä, 24 h	24	0,436-0,634
14	17 % Vinsolia Pinex TM :ssä, 9 h	20	
15	17 % Vinsolia Pinex TM :ssä, 24 h	6	

* Happoluku 24 osoittaa steariinihappoylimäärää saadussa termisessä öljyssä.

+ Mäntyöljyharts, joka sisältää 300-700 ppm rikkiä painosta laskettuna.

Esimerkki 2

Käyttäen edellä kuvattua laitteistoa ja menetelmää dekarboksyloitiin mäntyöljyn ja PinexTM:n seokset käyttäen alhaista lämpötilaa (280-320°C) ja/tai lyhyttä käsittelyaikaa. Tulokset on esitetty taulukossa III.

Taulukko III

PinexTM:n dekarboksylointi katalysaattorin kanssa

	Näyte 16	Näyte 17
10 Koostumus	50 p-% mäntyöljyhartsia ⁺ Pinex TM :ssä	59 p-% mäntyöljyhartsia ⁺ Pinex TM :ssä
Reaktiolämpötila, °C	280	320
Käsittelyaika, h	3	3
15 Happoluku	139	111

+ Mäntyöljyhartsi, joka sisältää 300-700 ppm rikkiä painosta laskettuna.

20

Esimerkki 3

Taulukko IV esittää dekarboksyloitumisnopeuden käsittelyajan funktiona 350°C:ssa. Tulokset osoittavat, että mäntyöljy ja steariinihappo nopeuttaa PinexTM:n dekarboksyloitumista.

25

Taulukko IV

Dekarboksyloitumisnopeus käsittelyajan funktiona 350°C:ssa

<u>Näyte</u>	<u>Selitykset, %:t painosta</u>	<u>0 h</u>	<u>3 h</u>	<u>9 h</u>	<u>12 h</u>	<u>16 h</u>	<u>24 h</u>
21	Pinex TM -hartsi	163	93	65	60	-	45
22	Mäntyöljyhartsi	168	61	-	17	11	-
23	50% Mäntyöljyä ja Pinex TM	163	79	42	27	17	8
24	3% Stearinihappoa ja Pinex TM	163	75	47	39	-	15

14

+ Mäntyöljy, joka sisältää 300-700 ppm rikkiä painosta laskettuna.

78451

Taulukkojen III ja IV tietojen perusteella on ilmeistä, että 300°C tai sitä alempi reaktiolämpötila ei olisi taloudellinen menetelmä öljyn valmistamiseksi kaupallisessa mittakaavassa.

5 Esimerkki 4

Termisen öljyn valmistus ja käyttö kumissa
Koostumus

Käyttäen keksinnön mukaista menetelmää valmistettiin useita termisiä öljyjä, joita lisättiin kumikoostumukseen.

Terminen öljy A on vertailuöljy, joka valmistettiin panemalla 2,0 kg puuhartsia laaiseen reaktoriin ja kuumentamalla 350°C:ssa työssä 24 tuntia. Saatu termien öljy painoi 1,73 kg ja sen happoluku määritettynä ASTM
15 D-465:llä oli 45.

Terminen öljy B valmistettiin panemalla 0,045 kg mäntyöljyhartsia (300-700 ppm rikkipitoisuus painosta) ja 0,41 kg PinexTM:ää lasiseen reaktoriin ja kuumennettiin 350°C:een työssä 24 tuntia. Saatu öljy painoi 0,39 kg
20 ja sen happoluku oli 23.

Terminen öljy C valmistettiin panemalla 0,23 kg PinexTM-puuhartsia ja 0,22 kg mäntyöljyhartsia (300-700 ppm rikkiä) lasiseen reaktoriin ja kuumennettiin 350°C:een työssä 24 tunniksi.

25 Saatu öljy painoi 0,395 kg ja sen happoluku oli 8.

Kumikoostumus, joka sisälsi alla annettuja aineita, valmistettiin BR Banbury-laitteessa käyttäen kahta erillistä ajoa kolmen minuutin ajan nopeudella 70 kierrosta minuutissa.

30

<u>Aine</u>	<u>Paino-osaa</u>
SBR [*]	70
Polybutadieeni ^{**}	30
GPT-noki	70
35 Täyteaine	35

* Happo/alumiinisulfaatti -koaguloituu lateksi SBR 1712, joka sisältää 1,25 phr Wigstay 29TM (p-orjentoitunut styrenoitu difenyyliamiini) stabilisaattorina.

** Budene 1207TM The Goodyear Tire & Rubber Company.

- 5 Rikki ja katalysaattori lisättiin seokseen kolmannessa 3 minuutin Banbury-sekoituksessa kierrosnopeudella 40 l/min. SBR-lateksi saatiin kaupallisena toimituksena ja koaguloitiin kuivaksi rouheeksi ilman normaalia aromaattisen tuotantoöljyn lisäystä. Vertailuaineiden ja terminen öljyn lisäykset tehtiin suoraan Banbury-laitteeseen erillisessä sekoitusvaiheessa.

- 10 Vertailuaineita tai termistä öljyä täyteöljynä sisältävän 70/30 SBR/PBD-kulutuspinnoitteen kovettumista ja vulkanoidun kumin ominaisuuksia verrataan taulukossa V. Vertailuaineet ovat kaupallisesti saatu täyteöljy, seos n:o 1 ja terminen öljy A, seos n:o 2.

Taulukko V

Kovettumiskäyttäytyminen ja vulkanoidun kumin ominaisuudet

5		Vertailuaineet			
		Seos n:o	1	2	3 4
		Täyteaine	Aromaat-	Terminen öljy	
		Happoluku	tinen öljy	A	B C
			4	45	23 8
	ML/40 100°C		58	66	61 58
	Reometri	Maks. vääntö-	61	57	55 56
	149°C	momentti			
10		Min. vääntömo-	12	14	12 12
		mentti			
		Δ-vääntömo-	49	43	43 44
		mentti			
		T ₉₀	17	23	23 21
		T ₂	6,5	6	7,0 7,0
15	Kuormitus-	TS, MPa	17,7	17,3	16,7 16,6
	jännitys	EB, %	430	500	530 490
		Shore A	67	67	67 66

20 Tiedot taulukossa V osoittavat, että tämän keksinnön mukaan valmistetut termiset öljyt ovat vertailukelpoisia kaupalliseen aromaattiseen täyteöljyyn ja ilman katalyysaattoria valmistettuun öljyyn nähden.

Edellä kuvatun menetelmän mukaan aromaattinen
 25 öljy ja termiset öljyt lisättiin 70/30 SBR/PBD-kulutus-
 pintakoostumukseen. Alkuperäisen ja vanhenne-
 tyn koostumuksen ominaisuuksia verrataan taulukossa VI.

Taulukko VI

Alkupräisen ja vanhenneetun vulkanoidun kumin ominaisuudet

	Seos n:o	5	3 4	
			Terminen öljy	
	Täyteaine	Aromaat- tinen öljy	B	C
	Happoluku	4	23	8
ML/4 @ 100°C		56	61	58
Reometri	Maks. vääntömomentti	56	55	56
149°C	Min. vääntömomentti	11	12	12
	Δ -vääntömomentti	45	43	44
	T ₉₀	18	23	21
	T ₂	7,5	7,0	7,0
Kuormitus- jännitys, alkuperäi- nen	TS, MPa	15,7	16,7	16,6
	EB, %	460	530	490
	M ₂₀₀ , MPa	4,8	4,1	4,5
	Shore A	66	67	66
Kuormitus- jännitys, vanhennus 3d	TS, MPa	12,2	14,3	14,0
ilmauuni 100°C	EB, %	270	280	250
	M ₂₀₀ , MPa	8,8	10,1	11,7
	Shore A	74	81	81
Kuormitus- jännitys, vanhennus 5d	TS, MPa	13,1	14,6	14,4
N ₂ -pommi, 122°C	EB, %	350	390	360
	M ₂₀₀ , MPa	5,7	5,8	6,3
	Shore A	67	70	71
Kimmojousta- vuus	Kylmänä %	53,9	50,6	54,5
	Kuumana %	69,6	65,7	69,0
Dynaamiset ominaisuudet	Moduli, kg/cm ²	72,1	75,2	71,0
100°C	Kimmoisuus, %	39,3	36,2	39,0
Alkuperäinen vulkanoitu kumi	Sis.visk. kP	28,4	32,3	28,2
	Hx	112,4	123,4	111,3
	Hf	96,8	97,6	98,8
Dynaamiset ominaisuudet	Moduli, kg/cm ²	85,2	116,4	127,4
100°C	Kimmoisuus, %	41,5	36,3	38,0
	Sis.visk. Pa.s	60,0	49,7	52,0
Vanhennus 3d	Hx	128,0	190,4	202,3
Ilmauuni 100°C	Hf	79,0	62,9	55,9

(jatkuu...)

Taulukko VI (jatkoa)

5	Seos n:o Täyteaine Happoluku	5 Aromaattinen öljy 4	3 4 Terminen öljy	
			B	C
			23	8
	<u>Dynaamiset</u>	Moduli, kg/cm ²	65,6	94,1
10	<u>ominaisuudet</u>	Kimmoisuus, %	42,0	37,2
	<u>100°C</u>	Sis.visk. kP	24,0	39,3
	Vanhennus 5d	Hx	97,8	151,8
	N ₂ -pommi	Hf	101,6	76,7
	<u>122°C</u>			77,5

15

Aromaattisen öljyvertailuaineen (seos n:o 5) ja termistä öljyä sisältävien koenäytteiden (seokset n:o 3 ja 4) ovat hyvin vertailukelpoisia, paitsi hiukan pitemmän ajan suhteen, jona aikana saavutetaan 90 % kovettumisesta (T₉₀).

20 Alkuperäiset rasitusjännitysominaisuudet ja tyypellä vanhenne-
tun tuotteen rasitusjännitysominaisuudet ovat hiukan erilaiset vertailuaineen ja koeaineen välillä, kun taas ilmauunissa vanhenne-
tut näytteet osoittavat suurempaa vetolujuutta ja 200 %-modulia koenäytteille.

25 Alkuperäiset dynaamiset ominaisuudet vertailu- ja koenäytteille ovat erittäin vertailukelpoiset, paitsi että dynaaminen kimmoisuus koenäytteessä osoittaa laskua, kun happoluku alenee 23:sta 8:aan. Vanhenne-
tun tuotteen dynaamiset ominaisuudet osoittavat korkeampaa dynaamista
30 modulia ja alhaisempaa dynaamista kimmoisuutta koenäytteille kuin vertailuaineille.

Vaikka tiettyjä edustavia suoritusmuotoja ja yksityiskohtia on esitetty tarkoituksena valaista keksintöä, on tähän alaan perehtyneille ilmeistä, että niissä voidaan
35 tehdä erilaisia muutoksia ja muunnelmia poikkeamatta keksinnön alueesta.

Patenttivaatimukset

1. Kumissa käytettävä täyteöljy, joka on valmistettu hartsia dekarboksyloimalla, t u n n e t t u siitä, että
5 käytetään Vinsol-hartsia, rasvahappoja ja/tai orgaanisia sulfideja nopeuttamaan dekarboksylointia.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen täyteöljy, t u n n e t t u siitä, että rasvahappokatalysaattoria on läsnä
1 % - 10 %.
- 10 3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen täyteöljy, t u n n e t t u siitä, että orgaanista sulfidia on läsnä
1 % - 5 %.
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen täyteöljy, t u n n e t t u siitä, että happoluku on alle 30.
- 15 5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen täyteöljy, t u n n e t t u siitä, että kuumennuskäsittelyn aika on 12 - 24 tuntia.
6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen täyteöljy, t u n n e t t u siitä, että reaktorin lämpötila on 300°C - 360°C .
- 20 7. Menetelmä puun hartsihappojen dekarboksyloimiseksi, t u n n e t t u siitä, että puun hartsihappoa kuumennetaan lämpötilassa $300 - 450^{\circ}\text{C}$ 2 - 24 tuntia ainakin yhden dekarboksyloivan katalysaattorin läsnäollessa, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat difenyylisulfidi,
25 bentsyylifenyylisulfidi, ditolyylisulfidi, dinaftyylisulfidi, diheptyylisulfidi, steariinihappo, öljyhappo, linoliinihappo, linoleenihihappo, palmitiinihappo, lauriinihappo ja nonaanihappo.

Patentkrav

1. Utdrygningsolja för användning i gummi och fram-
ställd genom dekarboxylering av harts, k ä n n e t e c k -
5 n a d därav, att Vinsol-harts, fettsyror och/eller orga-
niska sulfider används för acceleration av dekarboxyle-
ringen.

2. Utdrygningsolja enligt patentkravet 1, k ä n -
n e t e c k n a d därav, att fettsyrakatalysatorn är när-
10 varande i en mängd av 1 % - 10 %.

3. Utdrygningsolja enligt patentkravet 1, k ä n -
n e t e c k n a d därav, att organiskt sulfid är närvaran-
de i en mängd av 1 % - 5 %.

4. Utdrygningsolja enligt patentkravet 1, k ä n -
15 n e t e c k n a d därav, att syratalet är under 30.

5. Utdrygningsolja enligt patentkravet 1, k ä n -
n e t e c k n a d därav, att tiden för värmebehandlingen
är 12 - 24 timmar.

6. Utdrygningsolja enligt patentkravet 1, k ä n -
20 n e t e c k n a d därav, att reaktortemperaturen är
300°C - 360°C.

7. Förfarande för dekarboxylering av trähartssyror,
k ä n n e t e c k n a t därav, att trähartssyran uppvärms
vid en temperatur av 300 - 450°C för en tid av 2 - 24
25 timmar i närvaro av åtminstone en dekarboxylerande kataly-
sator, vilken valts ur gruppen bestående av difenylsulfid,
bensylfenylsulfid, ditolylsulfid, dinaftylsulfid, dihep-
tylsulfid, stearinsyra, oljesyra, linolsyra, linolensyra,
palmitinsyra, laurinsyra och nonansyra.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 2 311 200 (260-106),
3 377 334 (260-98).

Muita julkaisuja:-Andra publikationer:

Finska Kemistsamfundets meddelanden, vol. 57 (1948) nro 1-2, Enqvist, T.,
Mäkelä, K., Lubricating oil from pine far and fall oil. 2nd report:
The effect of catalysts on the decarboxylation of resin acids from fall
oil and fall oil pitch, p. 21-61.