

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 166326 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 0061/85

(51) Int.Cl.5

C 09 F 1/04

(22) Indleveringsdag: 04 jan 1985

C 08 L 9/06

C 08 L 21/00

(41) Alm. tilgængelig: 07 jul 1985

(44) Fremlagt: 05 apr 1993

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 06 jan 1984 US 568965

(71) Ansøger: THE *GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY; 1144 East Market Street; Akron; Ohio 44316-0001, US

(72) Opfinder: Lawson Gibson *Wideman; US, Joseph Andrew *Kuczkowski; US

(74) Fuldmægtig: Budde, Schou & Co. A/S

(54) **Strækkeolie til gummi og fremgangsmåde til dens fremstilling**

(56) Fremdragne publikationer

US pat. nr. 1852244

(57) Sammen drag:

61-85

Ved en fremgangsmåde til decarboxylering af træklofoniumsyrer under opvarmning opvarmes træklofoniumsyren til en temperatur på 300-450°C i 2-24 timer i nærværelse af mindst én decarboxyleringsaccelerator valgt blandt diphenylsulfid, benzylphenylsulfid, ditolylsulfid, dinaphthylsulfid, natriumsulfid, kaliumsulfid, lithiumsulfid, diheptylsulfid, magnesiumsulfid, calciumsulfid, jernsulfid, stearinsyre, oliesyre, linolsyre, linolensyre, palmitinsyre, laurinsyre, nonansyre og tallolie med højt svovlindhold.

Herved fås der på økonomisk og effektiv måde ud fra en varig carbonhydridkilde et materiale, der er egnet til adskillige anvendelser, især gummiblandinger.

DK 166326 B

Den foreliggende opfindelse angår en strækkeolie til gummi fremstillet ved decarboxylering ved opvarmning af en blanding af decarboxyleringsaccelerator og trækolofonium-syrer. Opfindelsen angår også en fremgangsmåde til fremstilling af denne strækkeolie ved decarboxylering af kolofonium-syrer.

Det har vist sig, at hastigheden af decarboxylering af kolofoniumsyrer kan fremskyndes med forskellige forbindelser, der forbliver i strækkeolien og er forenelige med gummipolymere.

Kolofonium er et fast harpiksagtigt materiale, der forekommer naturligt i fyrretræer. Der er tre væsentlige kilder til kolofonium, (1) gummi-kolofonium fra oleokolofoniumekssudatet fra levende fyrretræer, (2) træ-kolofonium fra oleokolofonium indeholdt i ældede træstubbe, og (3) tallolie-kolofonium fra spildevandet, der fås som biprodukt ved kraftpapirfremstilling.

Kolofonium er den rest, der bliver tilbage efter fjernelse af de flygtige olier fra rå terpentinelie ved dampdestillation. Det består hovedsagelig af abietinsyre, der er et meget sprødt fast stof, der knækker med et glasagtigt brud.

Ældede stubbe af naturfyr er kilden til trækolofonium. Stubben får lov at forblive i jorden i ca. 10 år, således at dens bark og splintved kan nedbrydes og falde af og efterlade kerneveddet rigt på harpiks. Hercules Inc., Wilmington, Delaware, har fundet frem til, at produktionen af fyrrestub-trækolofonium kan stimuleres kunstigt ved injicering af herbicidet paraquat i den nedre del af levende træer. Denne behandling af stubben giver "Pinex"-kolofonium.

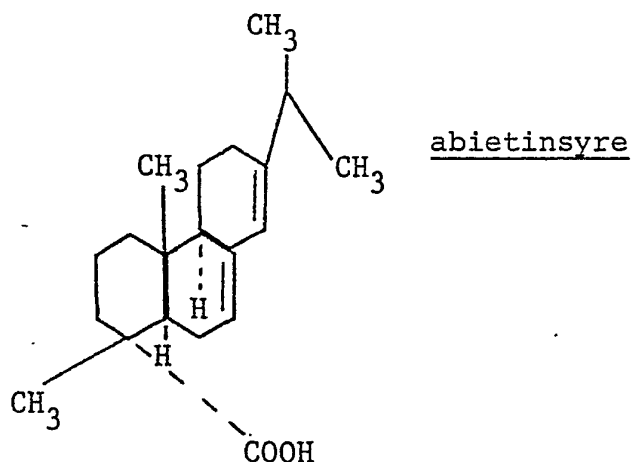
Kolofonium fra både oleoharpiks og ældet stubtræ

0

er sammensat af ca. 90% harpikssyrer og 10% ikke-sure komponenter. Kolofoniumsyrer er monocarboxylsyrer med den typiske molekylformel $C_{20}H_{30}O_2$. I løbet af årene er nomenklaturen for de enkelte syrer blevet ændret. Ud over trivialnavne som abietinsyre, levopimarinsyre etc. er der blevet anvendt tre forskellige nummereringssystemer. Ifølge IUPAC-nomenklaturen betegnes kolofoniumsyrer som derivater af abietan. Abietinsyre har følgende strukturformel:

10

15



20

hvor den rumlige placering af substituenten ved asymmetriske carbonatomer angives ved α eller β , alt efter om substituenten er over eller under papirets plan. For eksempel betegner α -methyl en methylgruppe under papirets plan og repræsenteres ved en stiplede linie, medens β -methyl er en methylgruppe over papirets plan og repræsenteres ved en optrukket linie.

30

Kolofoniumsyrer forenes til dannelsen af harpikssyrer, der er karakteriseret ved høj molekylvægt, sædvanligvis en varierende molekylvægt af kolofoniumsyremolekylerne, som er indeholdt i dem, og en gummiagtig eller klæbrig konsistens ved visse temperaturer. Harpikserne, der beskrives i den foreliggende beskrivelse, er ikke de syntetiske harpikser, der er kendt fra polymerkemi.

35

Harpikssyremolekylet har to kemisk reaktive centre,

0

dobbeltbindingerne og carboxylgruppen. Via disse kan der opnås mange modifikationer af strukturen og adskillige derivater. Da harpiks er sammensat af et antal forskellige kolofoniumsyrer, er dens reaktionskemi relativt kompleks.

5

Ud over dobbeltbindingsreaktioner kan kolofoniumsyrer også undergå typiske carboxylgruppereaktioner. Salte og estere af kolofonium er vigtige kommercielle derivater af kolofonium. Andre reaktioner involverer reduktion af carboxylgruppen til alkohol og omdannelse af carboxylgruppen til nitril.

10

Den strukturelt hindrede natur af kolofoniumsyre-carboxylgruppen gør det nødvendigt at anvende f.eks. høje temperaturer for at fremkalde decarboxylering og sædvanligvis fuldstændig aromatisering, hvilket uheldigvis giver højt-smeltende hvide faste stoffer.

15

Forskellige typer af kolofoniumsyrer er blevet anvendt som strækkemidler til SBR med høj molekylvægt, jf. "Properties of GR-S Extended With Rosin Type Acids", L.H. Howland, J.A. Reynolds og R.L. Provost, Industrial and Engineering Chemistry, bind 45, nr. 5, maj 1953. Flere andre syrer end kolofoniumsyrer, herunder talgfedtsyre, oliesyre og naphthensyre, blev også inkluderet i disse første undersøgelser. Rimeligt gode fysiske egenskaber efter hårdning kan opnås med syrer af kolofoniumtypen, medens der opnås relativt ringe fysiske egenskaber med andre syrer end kolofoniumsyrer. Problemer, som er knyttet til anvendelsen af kolofoniumsyrer, er forsinkelse af hårdningen, høj klæbrighed og ringe egenskaber ved lav temperatur, hvilket begrænser deres anvendelse som strækkemiddel i gum-miblandinger.

20

30

I US patentskrift nr. 3.985.701 beskrives et olieholdigt gummi fremstillet ved blanding af et gummi valgt blandt naturgummi, homopolymere af konjugerede diolefiner og copolymere af konjugerede diolefiner med ethylenisk

35

0

umættede monomere, med mineralolie indeholdende mindst 10 vægt-% aromatisk forbindelse, der fås ved en særlig kemisk proces.

5

I US patentskrift nr. 4.324.710 beskrives anvendelsen af naturligt forekommende termoplastiske harpikser som erstatninger for procesolier. Harpikserne er afledt af rå trækolofonium, der har et syretal mellem 40 og 105.

10

I US patentskrift nr. 1.852.244 beskrives en fremgangsmåde til fremstilling af kolofoniumolie (termisk olie), der består i at opvarme kolofoniumsyrerne i nærværelse af en katalysator af valkejord.

15

Anvendelsen af varme som det eneste middel til decarboxylering af træ-kolofonium er meget ueffektivt og energikrævende. Introduceringen af katalysatorer ved produktionen af kolofoniumolie eller termisk olie har medført mange forbedringer, både med hensyn til nedsat reaktionstid og forbedret kvalitet. Kendte fremgangsmåder til fremstilling af decarboxyleret trækolofonium, f.eks. ifølge US patentskrift nr. 1.852.244, har det problem, at der er en rest af katalysator i den termiske olie eller kolofoniumolien. Når den termiske olie er beregnet til anvendelse i gummi, vil selv ganske små mængder af fremmede stoffer, såsom katalysatorrester, have en skadelig virkning på egenskaberne af det færdige produkt.

25

Kolofoniumolier eller termiske olier er blevet fremstillet ved nedbrydning af kolofoniumsyrer ved høje temperaturer, og det er kendt at fremstille en neutral kolofoniumolie ved behandling af kolofonium med varme og hydrogeniodidsyre eller jernspåner. Desuden destilleres olien undertiden over alkali for at befri den fuldstændig for kolofoniumsyrer.

30

35

Ifølge den foreliggende opfindelse har det uventet vist sig, at naturligt forekommende kolofonium- eller harpikssyrer kan decarboxyleres helt eller delvist på økonomisk og effektiv måde til dannelse af et materiale, der er

egnet til anvendelse i gummiblandinger. Den kendte teknik antyder eller beskriver ikke anvendelsen af decarboxyleringsacceleratorer, såsom talloliekolofonium med højt svovlindhold, "Vinsol[®]"-harpiks, fedtsyrer, organiske sulfider og uorganiske sulfider.

Opfindelsen angår således en strækkeolie til gummi fremstillet ved decarboxylering ved opvarmning af en blanding af decarboxyleringsaccelerator og trækolofoniumsyrer, hvilken strækkeolie er ejendommelig ved, at decarboxyleringen er foretaget af en blanding af trækolofoniumsyrer med mindst én decarboxyleringsaccelerator valgt blandt talloliekolofonium med mindst 300 ppm svovl, mørke termoplastiske harpikser afledt af rått trækolofonium, fedtsyrer og organiske og uorganiske sulfider.

Opfindelsen angår også en fremgangsmåde til fremstilling af denne strækkeolie ved decarboxylering af trækolofoniumsyrer, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at trækolofoniumsyren opvarmes til en temperatur på 300-450°C i 2-24 timer i nærværelse af mindst én decarboxyleringsaccelerator valgt blandt diphenylsulfid, benzylphenylsulfid, ditolylsulfid, dinaphthylsulfid, natriumsulfid, kaliumsulfid, lithiumsulfid, diheptylsulfid, magnesiumsulfid, calciumsulfid, jernsulfid, stearinsyre, oliesyre, linolsyre, linolensyre, palmitinsyre, laurinsyre, nonansyre og tallolie med mindst 300 ppm svovl.

Med udtrykket termisk olie eller kolofoniumolie menes der i den foreliggende beskrivelse det flydende materiale, der fremkommer ved decarboxylering af kolofoniumsyrer, harpikssyrer eller "Pinex"-kolofonium. Disse olier har et lavere syretal end udgangsmaterialerne og er generelt viskose væsker. Repræsentative for trækolofoniumsyrerne, der kan decarboxyleres ved anvendelse af den her omhandlede fremgangsmåde, er abietin-, levopimariner-, neoabietin-, pa-

lustrin-, dehydroabietin-, dihydroabietin-, tetrahydroabietin-, pimariner-, isopimariner-, Δ -isopimariner-, elliotin- og sandaracopimarinsyre.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen giver en metode
5 til økonomisk og effektiv produktion af olier, der ikke indeholder uheldige mængder af accelerator- eller katalysatorrester. Det vil forstås af en fagmand inden for gummiorrådet, at katalysatorrester, såsom valkejord som beskrevet i US patentskrift nr. 1.852.244, kan have en skadelig virkning
10 på vulkanisaternes fysiske egenskaber.

Temperaturområdet ved fremstillingen af strækkeolien kan være 250-450°C, fortrinsvis 275-375°C og især 300-360°C. Acceleratorerne, der anvendes ved fremstilling af strækkeolierne ifølge opfindelsen, giver en acceptabel decarboxylering
15 inden for en rimelig reaktionstid. Reaktions tiden kan variere fra 2 til 24 timer afhængig af det ønskede syretal af den termiske olie og/eller anvendelsen af en bestemt accelerator. Det vil forstås af en fagmand, at hastigheden, hvormed syretallet af den termiske olie falder, vil aftage, efterhånden
20 som reaktionen skrider frem. Imidlertid giver acceleratorerne, der anvendes ved fremstilling af strækkeolierne ifølge den foreliggende opfindelse, en termisk olie med et lavere syretal end en termisk olie fremstillet uden accelerators under de samme reaktionsbetingelser.

25 De termoplastiske harpikser, der er anvendelige som accelerators, er mørke materialer afledt af rå trækolofoonium. Rå trækolofoonium er det produkt, der bliver tilbage, efter at en opløsningsmidelektakt af fyrretræsflis er blevet adskilt i genvundet opløsningsmiddel, terpentin, fyrreolie og
30 andre terpenere. Det rå trækolofoonium adskilles i blegt kolofoonium og en harpiksagtig fraktion indeholdende det mørktfarvede materiale. Det er af dette mørke harpiksagtige materiale der afledes en accelerator, der anvendes ved fremstilling af strækkeolien ifølge den foreliggende opfindelse. Et specifikt
35 eksempel på en termoplastisk harpiks er "Vinsol[®]" (Hercules Corp.), der har et blødgøringspunkt på ca. 100 til ca.

130°C (Hercules-dråbemetoden) og et syretal på ca. 95. De termoplastiske harpikser er opløselige i de fleste polære opløsningsmidler, men uopløselige i vand, aliphatiske carbonhydrid-opløsningsmidler, fedtstoffer og olier. De termoplastiske harpikser kan beskrives som en kompleks blanding af højmolekylære phenolforbindelser, harpikssyrer, neutrale materialer og adskillige komponenter i mindre mængder. Syretallet er generelt fra ca. 40 til ca. 105 og fortrinsvis fra ca. 90 til ca. 105, og blødgøringspunktet ligger i området fra ca. 110 til ca. 130°C. Bestanddelene omfatter højmolekylære phenoler, carboxylsubstituerede phenoler, substituerede phenylethere og polyphenoler. De indeholder sure materialer afledt af harpikssyrer og oxiderede harpikssyrer. Højmolekylære neutrale forbindelser, såsom polymeriserede terpenener og naturlige voksarter, er til stede. Naturligvis kan materialet variere fra den ene fyrretræsskov til den anden, fra det ene landområde til det andet og afhængigt af den særlige udvindingsproces, der anvendes.

Det har også vist sig, at talloliekolofonium indeholdende svovl er en anvendelig decarboxyleringskatalysator ved den foreliggende opfindelse. Talloliekolofonium (et harpiksholdigt produkt fra en sulfatproces) fås som et biprodukt fra papirmassefremstilling ved kraft-processen (sulfatprocessen) ud fra nåletræsflis, især af Georgia-fyr (sumpfyr). Talloliekolofonium, der anvendes ved opfindelsen, er en moderat farvet harpiks med højt blødgøringspunkt. Det har typisk et syretal på 163 bestemt ifølge ATM D803-65, et fedtsyreindhold på 3,0% bestemt ifølge ASTM D1585-63 og et blødgøringspunkt på ca. 73°C og et svovlindhold på 300-700 vægt-ppm.

Det er nødvendigt, at talloliekolofoniet indeholder mindst 300 vægt-ppm svovl for at være anvendeligt ved den her omhandlede fremgangsmåde. Hvis indholdet af svovl eller fedtsyre er lavt eller nul, kan talloliekolofonium-decarboxyleringen fremskyndes ved anvendelse af et orga-

0

nisk eller uorganisk sulfid eller en fedtsyre.

Repræsentative organiske sulfider, der er anvendelige ved den foreliggende opfindelse, er diphenylsulfid, benzylphenylsulfid, ditolylsulfid, dinaphthylsulfid, diheptylsulfid, diisoamylsulfid og organiske sulfider med kogepunkter over 250°C.

Repræsentative uorganiske sulfider, der er anvendelige ved den foreliggende opfindelse er natriumsulfid, kaliumsulfid, lithiumsulfid, magnesiumsulfid, calciumsulfid, zinksulfid, jernsulfid og uorganiske sulfider af metaller, der er forenelige med gummi og polymere systemer.

Repræsentative fedtsyrer, der er egnede til anvendelse ved den foreliggende opfindelse, er stearinsyre, oliesyre, linolsyre, linolensyre, palmitinsyre, laurinsyre, nonansyre og fedtsyrer med kogepunkter over 250°C.

Forsøg.

Fremstilling af termisk olie ud fra talloliekolofonium uden tilsat accelerator.

En 1 liters trehalset kolbe udstyres med et nitrogentilledningsrør og et termometer. En luftkølet svaler fastgøres, og i kolben anbringes 454 g knust talloliekolofonium ("Westvaco® Rosin S", svovlindhold mellem 300 og 700 vægt-ppm). Der tilføres varme via en varmekappe, og en afgangsgasledning forbindes til luftsvaieren. Reaktions-temperaturen hæves langsomt til at begynde med til smeltning af kolofoniet og derefter hurtigere. Ved ca. 270°C observeres der udvikling af hydrogen og vand med betydelig sprøjtning, idet en del af vandet kontinuerligt tilbagesvales til det varme flydende kolofonium. Temperaturen hæves til 350°C, og det observeres, at en olie destilleres over sammen med vandet. Gasudviklingen standser efter en opholdstid på 12 timer. Reaktionskolben opvarmes i alt 16 timer. Mængden af overgående olie er 25 g med 12 g overgående vand. Syretallet for den overgående olie

0

bestemmes til 39. Syretallet for den 16 timers termiske olie bestemmes til 11, og den er meget flydende. Ved anvendelse af den samme procedure decarboxyleres "Pinex"-kolofonium meget langsommere (tabel I).

5

Ved anvendelse af samme procedure som ovenfor er der anført en sammenligning af decarboxyleringshastighederne for "Pinex"- og talloliekolofonium i tabel I, idet varme er det eneste middel til decarboxylering. Et lavere syretal viser, at der er sket mere decarboxylering.

10

Tabel I

(Kontroller uden tilsat accelerator)

	Olie	Bemærkninger	Syretal	Gardner- viskositet, poise
15	"Pinex"-kolofonium	fast stof, ingen opvarmning	163	-
	tallolie-kolofonium	fast stof, ingen opvarmning	168	-
	prøve nr. 1	12 timer/350°C, "Pinex"	65	714,8
20	prøve nr. 2	24 timer/350°C, "Pinex"	45	4,63-6,34
	prøve nr. 3	36 timer/350°C, "Pinex"	23	4,63
	prøve nr. 4	16 timer/350°C, talloliekolofonium, svovlindhold 300 vægt-ppm	11	0,435

25

Det er kendt, at anvendelsen af en ædelmetalkatalysator fremmer decarboxyleringen af abietinsyre eller dehydroabietinsyre, hvilket medfører fuldstændig aromatisering af phenanthrenstrukturen til dannelselse af reten, der er et hvidt fast stof og således ikke anvendeligt som procesolie. Decarboxylering ledsages af dehydrogenering og demethanering.

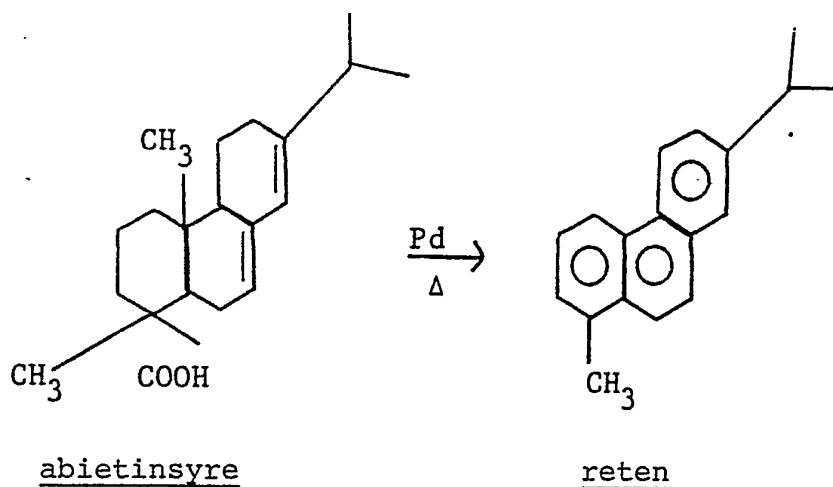
30

35

0

5

10



15

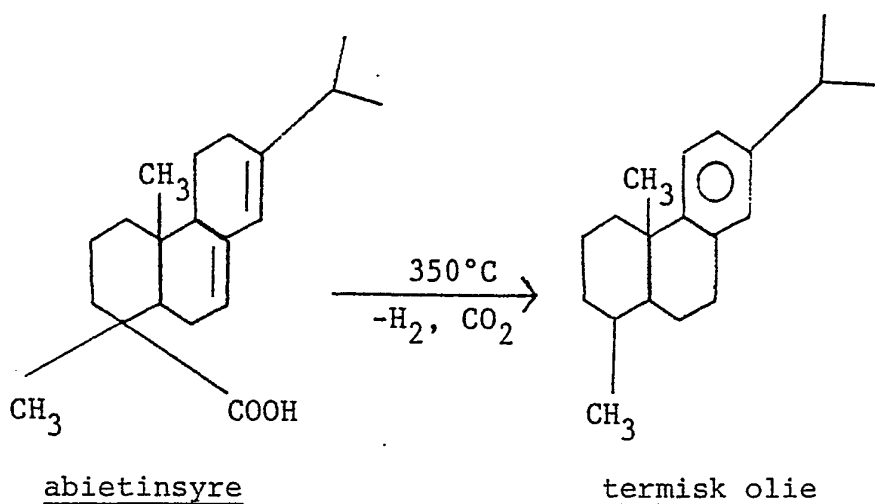
NMR-analyse af reten viser et lavt forhold mellem aliphatiske og aromatiske protoner på 10/8 (1,15/1), mens dehydroabietinsyre giver et forhold på 8/1. IR-analyse af reten viser et fuldstændigt tab af carboxylisk carbonyl.

20

Ved anvendelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen sker decarboxyleringen af abietinsyre ved 350°C, og phenanthrenstrukturen aromatiseres ikke ud over C-ringen. Der sker således ingen demethanering.

25

30



35

0

Den termiske olie viser sig ved NMR-analyse at have et forhold mellem aliphatiske og aromatiske protoner på 8,3/1, hvilket er meget lig forholdet for abietinsyre (8,0/1). IR-analyse af den termiske olie viser, at carb-
5 oxyrisk carbonyl falder langsomt med opholdstiden ved 350°C. To meget små carbonylbånd erstatter det kraftige carboxyliske carbonyl, efterhånden som decarboxyleringen sker. Disse to carbonylbånd antyder, at en lille mængde syreanhydrid også dannes i systemet.

10

Bedste udførelsesform for opfindelsen.

Forsøg I.

Decarboxylering af "Pinex" med accelerator og tallolie-
kolofonium.

15

Et talloliekolofonium med højt svovlindhold (300-
-700 vægt-ppm svovl) fra Westvaco varmebehandles ved 350°C
og viser sig at decarboxylere meget hurtigere end "Pinex"-
kolofonium (se tabel I, prøve nr. 3 og 4). Ved anvendelse
af proceduren beskrevet for kontrollerne blandes tallolie-
20 kolofonium med "Pinex"-kolofonium i mængder på 1, 10 og
50 vægt-% af det samlede kolofonium. Blandingen varmebe-
handles ved 350°C. Talloliekolofoniet med højt svovlind-
hold viser sig uventet at accelerere decarboxyleringen af
"Pinex"-kolofonium (tabel II).

25

Decarboxylering af "Pinex"-kolofonium accelereres
med et organisk sulfid (diphenylsulfid) og et uorganisk
sulfid (natriumsulfid) ved separate forsøg. Hastigheden
af decarboxyleringen forøges i forhold til "Pinex"-kolo-
fonium alene ved 350°C (tabel II).

30

Oliesyre og stearinsyre viser sig også at accele-
rere decarboxylering af "Pinex", jf. prøve 11-13, tabel
II. Termoplastiske harpikser ("Vinsol[®]"-harpiks) viser sig
også at accelerere decarboxylering af "Pinex"-kolofonium
(tabel II).

35

0

Tabel II

Prøve nr.	Bemærkninger (% efter vægt)	Syretal	Gardner- viskositet (poise)
5	1% talloliekolofonium [*] i "Pinex", 24 timer	23	76,34
6	10% talloliekolofonium [*] i "Pinex", 24 timer	23	76,34
7	50% talloliekolofonium [*] i "Pinex", 24 timer	8	0,884-1,07
8	1% Na ₂ S i "Pinex", 24 timer	13	714,8
10	9 1% diphenylsulfid i "Pinex", 24 timer	24	6,34-9,85
10	1% oliesyre i "Pinex", 24 timer	24	714,8
11	1% stearinsyre i "Pinex", 24 timer	27	714,8
15	12 3% stearinsyre i "Pinex", 24 timer	15	2,7
13 ⁺	10% stearinsyre i "Pinex", 24 timer	24	4,63-6,34
14	17% "Vinsol [®] " i "Pinex", 9 timer	20	
20	15 17% "Vinsol [®] " i "Pinex", 24 timer	6	-

*) talloliekolofonium indeholdende 300-700 vægt-ppm
svovl

+) syretallet på 24 viser et overskud af stearinsyre
i den resulterende termiske olie.

25

Forsøg II.

Ved anvendelse af apparaturet og proceduren, der er
beskrevet ovenfor, decarboxyleres blandinger af tallolie
og "Pinex" ved anvendelse af lav temperatur (280-320°C) og/-
30 eller kort opholdstid. "Pinex" decarboxyleres også med na-
triumsulfid som accelerator. Resultaterne er anført i ta-
bel III.

35

Tabel III

Decarboxylering af "Pinex" med accelerator

Prøve nr.	Bemærkninger (% efter vægt)	Reaktions- temp. °C	Opholdstid (timer)	Syretal
16	50% talloliekolofonium ⁺ i "Pinex"	280	3	139
17	59% talloliekolofonium ⁺ i "Pinex"	320	3	111
18	1% Na ₂ S i "Pinex"	280	3	115
19	1% Na ₂ S i "Pinex"	280	9	104
20	1% Na ₂ S i "Pinex"	280	12	99

+ Talloliekolofonium indeholdende 300-700 vægt-ppm svovl.

0

Forsøg III.

I tabel IV er decarboxyleringshastigheden anført som
som funktion af opholdstiden ved 350°C. Resultaterne viser,
at talloliekolofonium og stearinsyre kan accelerere decarb-
5 oxyleringen af "Pinex".

10

15

20

25

30

35

Tabel IV

Hastighed af decarboxylering, udtrykt ved hjælp
af syretal, som funktion af opholdstid ved 350°C.

Prøve nr.	Bemærkninger (% efter vægt)	0 timer	3 timer	9 timer	12 timer	16 timer	24 timer
21	"Pinex"-kolofofonium	163	93	65	60	-	45
22	talloliekolofonium ⁺	168	61	-	17	11	-
23	50% talloliekolofonium ⁺ i "Pinex"	163	79	42	27	17	8
24	3% stearinsyre i "Pinex"	163	75	47	39	-	15

+ talloliekolofonium indeholdende 300-700 vægt-ppm svovl.

0

Det fremgår af resultaterne i tabel III og IV, at en reaktionstemperatur på 300°C eller mindre ikke vil give en økonomisk metode til fremstilling af olien i kommerciel målestok.

5

Forsøg IV.

Fremstilling og anvendelse af en termisk olie i en gummi-blanding.

Ved anvendelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen fremstilles flere termiske olier og inkorporeres i en gummi-blanding.

Termisk olie A er en kontrol, der fremstilles ved at anbringe 2,0 kg trækolofonium i en glasreaktionsbeholder og opvarme det til 350°C under nitrogen i 24 timer. Den fremkomne termiske olie vejer 1,73 kg og har et syretal bestemt ifølge ASTM D-465 på 45.

Termisk olie B fremstilles ved at anbringe 0,045 kg talloliekolofonium (300-700 vægt-ppm svovl) og 0,41 kg "Pinex" i en glasreaktionsbeholder og opvarme til 350°C under nitrogen i 24 timer. Den fremkomne olie vejer 0,39 kg og har et syretal på 23.

Termisk olie C fremstilles ved at anbringe 0,45 kg "Pinex"-trækolofonium og 0,0045 kg natriumsulfid i en glasreaktionsbeholder og opvarme til 350°C under nitrogen i 24 timer. Den fremkomne olie vejer 0,36 kg og har et syretal på 13.

Termisk olie D fremstilles ved at anbringe 0,23 kg "Pinex"-trækolofonium og 0,23 kg talloliekolofonium (300-700 ppm svovl) i en glasreaktionsbeholder og opvarme til 350°C i 24 timer under nitrogen. Den fremkomne olie vejer 0,395 kg og har et syretal på 8.

En gummi-blanding indeholdende de nedenfor anførte materialer fremstilles i en BR Banbury ved anvendelse af to separate passager i tre minutter ved 70 o/m.

35

0

<u>Materiale</u>	<u>Vægtdele</u>
SBR [*]	70
Polybutadien ^{**}	30
GPT-Carbonsort	70
Strækkemiddel	35

5

10

* Syre/alun-koaguleret latex af "SBR 1712" indeholdende 1,25 dele pr. 100 dele gummi af "Wingstay 29" (p-orienteret styreneret diphenylamin) som stabilisator.

** "Budene[®] 1207", The Goodyear Tire & Rubber Company.

15

20

25

30

35

Svovlet og acceleratoren sættes til blandingen ved en tredje Banbury-blanding i 3 minutter ved 40 o/m. SBR-latexen fås fra en handelsvirksomhed og koaguleres til et tørt smuld uden den normale tilsætning af aromatisk procesolie. Tilsætningerne af kontroller og termisk olie sker direkte til Banbury-blanderen under det ikke-produktive blandingstrin. Hærdningsopførslen og vulkanisategenskaberne af 70/30-SBR/PBD-slidbaneformuleringen, der indeholder kontroller og termisk olie som strækkeolie, er sammenlignet i tabel V. Kontrollerne er en kommercielt accepteret strækkeolie, materiale nr. 1 og termisk olie A, materiale nr. 2.

0

Tabel V
Hårdeopførsel og vulkanisategenskaber

		Kontroller				
5	Blanding nr.	1	2	3	4	5
	Strækkemiddel	Aromatisk	-----Termisk olie-----			
		olie	A	B	C	D
	Syretal	4	45	23	13	8
	ML/4 ved 100°C	58	66	61	58	58
10	<u>Rheometer</u> maks. moment	61	57	55	55	56
	<u>149°C</u> min. moment	12	14	12	11	12
	Δ moment	49	43	43	44	44
	T ₉₀	17	23	23	23	21
	T ₂	6,5	6	7,0	7,5	7,0
15	<u>Mekaniske</u> TS, MPa	17,5	17,3	16,7	15,1	16,6
	<u>Egenskaber</u> EB, %	430	500	530	490	490
	Shore A	67	67	67	67	66

TS = trækstyrke, EB = brudforlængelse

20

Resultaterne i tabel V viser, at termiske olier fremstillet ifølge den foreliggende opfindelse er sammenlignelige med en kommercielt accepteret, aromatisk strækkeolie og olie fremstillet uden accelerator.

25

Ifølge den ovenfor beskrevne procedure sættes aromatisk olie og termisk olie B, C og D til en 70/30-SBR/PBD-slidbaneformulering. Udgangsegenskaberne og egenskaberne efter ældning er sammenlignet i tabel VI.

30

35

0

Tabel VI

Vulkanisategenskaber, oprindelig og efter ældning

	Blanding nr.	6	3	4	5
5	Strækkemiddel	Aromatisk	---Termisk olie---		
		olie	B	C	D
	Syretal	4	23	13	8
	ML/4 ved 100°C	56	61	58	58
	<u>Rheometer</u> maks. moment	56	55	55	56
10	<u>149°C</u> min. moment	11	12	11	12
	Δ moment	45	43	44	44
	T ₉₀	18	23	23	21
	T ₂	7,5	7,0	7,5	7,0
15	<u>Mekaniske</u> TS, MPa	15,7	16,7	15,1	16,6
	<u>Egenskaber</u> EB, %	460	530	490	490
	Oprindeligt M ₂₀₀ , MPa	4,8	4,1	4,2	4,5
	Shore A	66	67	67	66
20	<u>Mekaniske</u> TS, MPa	12,2	14,3	13,5	14,0
	<u>Egenskaber</u> EB, %	270	280	270	250
	Ældet 3 dage M ₂₀₀ , MPa	8,8	10,1	10,0	11,7
	Luftovn, 100°C Shore	74	81	80	81
25	<u>Mekaniske</u> TS, MPa	13,1	14,6	12,9	14,4
	<u>Egenskaber</u> EB, %	350	390	350	360
	Ældet 5 dage M ₂₀₀ , MPa	5,7	5,8	5,9	6,3
	N ₂ -bombe; 122°C Shore A	67	70	69	71

TS = trækstyrke, EB = brudforlængelse

30

35

0

Tabel VI (fortsat)

Vulkanisategenskaber, oprindelig og efter ældning

	Blanding nr.	6	3	4	5
5	Strækkemiddel	Aromatisk olie	---Termisk olie---		
		olie	B	C	D
	Syretal	4	23	13	8
	<u>Tilbagespring</u> koldt, %	53,9	50,6	53,4	54,5
	varmt, %	69,6	65,7	67,4	69,0
10	Oprindeligt				
	<u>Dynamiske</u> modulus, kg/cm ²	72,1	75,2	71,2	71,0
	<u>Egenskaber</u> eftergivelse, %	39,3	36,2	38,1	39,0
	<u>100°C</u> int. visk., kp.	28,4	32,3	29,0	28,2
	Hx	112,4	123,4	113,3	111,3
15	Hf	96,8	97,6	100,1	98,8
	Efter ældning				
	<u>Dynamiske</u> modulus, kg/cm ²	85,2	116,4	116,9	127,4
	<u>Egenskaber</u> eftergivelse, %	41,5	36,3	37,7	38,0
	<u>100°C</u> int. visk., pa.S	60,0	49,7	48,1	52,0
20	Ældet 3 dage Hx	128,0	190,4	187,1	202,3
	Luftovn 100°C Hf	79,0	62,9	61,3	55,9
	<u>Dynamiske</u> modulus, kg/cm ²	65,6	94,1	96,7	92,9
	<u>Egenskaber</u> eftergivelse, %	42,0	37,2	39,7	37,4
	<u>100°C</u> int. visk., kp.	24,0	39,3	37,7	38,5
25	Ældet 5 dage Hx	97,8	151,8	149,7	149,4
	N ₂ -bombe ved 122°C Hf	101,6	76,7	71,7	77,5

Hærdeopførslen af kontrollen med aromatisk olie (blanding nr. 6) og forsøgsprøverne indeholdende termisk olie (blanding nr. 3, 4 og 5) svarer godt til hinanden, bortset fra en lidt længere tid til opnåelse af 90%'s hærkning (T₉₀). Der er kun lille forskel mellem kontrolprøverne og forsøgsprøverne med hensyn til oprindelige mekaniske egenskaber og egenskaber efter ældning under nitrogen, medens

35

0 de luftovnsældede forsøgsprøver udviser højere trækstyrke
og 200%'s modulus.

De oprindelige dynamiske egenskaber af kontrol- og
forsøgsprøverne svarer godt til hinanden, bortset fra den
5 dynamiske eftergivelse af forsøgsprøverne udviser et
fald, når syretallet sænkes fra 23 til 8.

Med hensyn til de dynamiske egenskaber efter æld-
ning udviser forsøgsprøverne en højere dynamisk modulus og
en lavere dynamisk eftergivelse end kontrollen.

10

15

20

25

30

35

P a t e n t k r a v .

1. Strækkeolie til gummi fremstilles ved decarboxylering ved opvarmning af en blanding af decarboxyleringsaccelerator og trækolofoniumsyrer, k e n d e t e g n e t ved, at decarboxyleringen er foretaget af en blanding af trækolofoniumsyrer med mindst én decarboxyleringsaccelerator valgt blandt talloliekolofonium med mindst 300 ppm svovl, mørke termoplastiske harpikser afledt af rått trækolofonium, fedtsyrer og organiske og uorganiske sulfider.
2. Strækkeolie ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at talloliekolofoniumacceleratoren er til stede i en mængde på 1-100 vægt-%.
3. Strækkeolie ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at fedtsyreacceleratoren er til stede i en mængde på 1-10 vægt-%.
4. Strækkeolie ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at sulfidet er til stede i en mængde på 1-5 vægt-%.
5. Strækkeolie ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at decarboxyleringen af trækolofoniumsyrerne er foretaget indtil deres syretal er under 30.
6. Strækkeolie ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at opvarmnings-opholdstiden er fra 12 til 24 timer.
7. Strækkeolie ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at reaktortemperaturen er 350-360°C.
8. Fremgangsmåde til fremstilling af strækkeolie ifølge krav 1 ved decarboxylering af trækolofoniumsyrer, k e n d e t e g n e t ved, at trækolofoniumsyren opvarmes til en temperatur på 300-450°C i 2-24 timer i nærværelse af mindst én decarboxyleringsaccelerator valgt blandt diphenylsulfid, benzylphenylsulfid, ditolylsulfid, dinaphthylsulfid, natriumsulfid, kaliumsulfid, lithiumsulfid, diheptylsulfid, magnesiumsulfid, calciumsulfid, jernsulfid, stearinsyre, oliesyre, linolsyre, linolensyre, palmitinsyre, laurinsyre, nonansyre og tallolie med mindst 300 ppm svovl.