



[B] (11) KUULUTUSJULKAISU  
UTLÄGGNINGSSKRIFT

79341

C (45) Patenti on myönnetty  
Patentti- ja rekisterihallituksella 11.12.1984

(51) Kv. Ik. 4/Int. Cl. 4 C 09 F 1/04

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen

|              |                                                                                      |          |
|--------------|--------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| (21)         | Patenttihakemus - Patentansökning                                                    | 851913   |
| (22)         | Hakemispäivä - Ansökningsdag                                                         | 14.05.85 |
| (24)         | Alkupäivä - Giltighetsdag                                                            | 14.05.85 |
| (41)         | Tullut julkiseksi - Blivit offentlig                                                 | 15.11.85 |
| (44)         | Nähtäväksipanon ja kuuljulkaisun pvm -<br>Ansökan utlagd och utl skriften publicerad | 31.08.89 |
| (86)         | Kv. hakemus - Int. ansökan                                                           |          |
| (32)(33)(31) | Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet                                                | 14.05.84 |
|              | 10.12.84 USA(US) 610131, 679985                                                      |          |
|              | Toteennäytetty - Styrkt                                                              |          |

- (71) Westvaco Corporation, 299 Park Avenue, New York, N.Y., USA(US)
- (72) Don P. Duncan, Mt. Pleasant, S.C., Timothy B. Cameron, North Charleston, S.C., USA(US)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Menetelmä hartsin esteröimiseksi pentaerytritolilla ja tällä menetelmällä valmistettu mäntyöljyhartsiesteri - Förfarande för förestring av harts med pentaerytritol och talloljehartsester framställd med detta förfarande

(57) Tiivistelmä

Fosfiinihapon (jota nimitetään myös hypofosforihapokkeeksi), kun sitä käytetään hyvin pienissä määrissä, esitetään toimivan katalyyttinä kiihdyttämään hartsin esteröimisreaktion nopeutta pentaerytritolin kanssa. Keksinnön menetelmän mukaisesti hartsi saatetaan reagoimaan vähintään ekvivalentin määrän kanssa pentaerytritolia fosfiinihapon läsnä ollessa n. 180-300°C:n lämpötilassa. Kun mäntyöljyhartsia esteröidään keksinnön menetelmällä, syntyy esteri ilman olennaista värin huonontumista.

(57) Sammandrag

Fosfinsyran (som även kallas hypofosforsyrslighet), så den används i små mängder, visas fungera som en katalysator för att accelerera hastigheten av förestringsreaktionen hos harts med pentaerytritol. Enligt processen av uppfinningen reageras ett harts med minst en ekvivalent mängd av pentaerytritol i närvaro av fosfinsyra vid en temperatur från ca. 180°C till ca. 300°C. Då talloljeharts förestras enligt processen av uppfinningen produceras en hartsester utan väsentlig färgförsämring.

Menetelmä hartsin esteröimiseksi pentaerytritolilla ja tällä menetelmällä valmistettu mäntyöljyhartsiesteri

Keksinnön kohteena on menetelmä hartsin esteröimiseksi pentaerytritolilla. Erityisesti keksintö koskee menetelmää, jossa hartsin ja pentaerytritolin reaktiossa käytetään katalyyttinä fosfiinihappoa ( $H_3PO_2$ ), mikä lyhentää reaktioaikaa hartsi-pentaerytritoliesterin muodostumiseksi. Näin saadaan myös mäntyöljyhartsia esteröitäessä hartsin pentaerytritoliesteri, jolla on parantunut väri.

Hartsi on pääasiallisesti seos, jossa on  $C_{20}$ -monokarboksyylihappoja, joissa on kondensoitu rengas ja joista tyypillisimpiä ovat levopimaarihappo ja abietiinihappo, joista kumpikin on herkkä lukuisille kemiallisille muutoksille. Hartseja, joita keksintö koskee, ovat kolofoni, puuhartsi ja mäntyöljyhartsi.

Puun jälkikerroksesta peräisin olevan mahlan ja sen sukuisten kasvinesteiden joidenkin hydrofiilien komponenttien luonnollinen erottuminen ja vähitellen tapahtuva muuttuminen lisääntyvästi hydrofobisiksi kiinteiksi aineiksi ovat yleiset prosessit, joilla muodostuu erilaisia kumeja, hartseja ja vahoja. Tyypillinen pihkavälituote tässä prosessissa on sandarakki, jota juoksee eteläisen keltamännyn hakatuista rungoista Yhdysvaltojen kaakkoisosissa, Ranskassa ja muissa maissa. Sandarakki sisältää n. 80 % (kumi)-hartsia ja n. 20 % tärpättiä.

Hartsaantuminen pihkasta voi olla seuraus joko öljyn luonnollisesta haihtumisesta ulostyöntyneestä aineksesta tai hitaasta kerääntymisestä tiehyeisiin pintapuussa ja sydänpuussa. Pinus-kannot ovat kyllin arvokkaita korjattaviksi talteen, hakattaviksi ja uutettaviksi heksaanilla tai korkeammalla kiehuvilla parafiineilla antamaan puuhartsia, puutärpättiä ja muita terpeenin sukuisia yhdisteitä jakotislauksella. Kraft- eli sulfaattisellutusmenetelmässä paperin valmistamiseksi mäntypuuta uutetaan emäksellä

tuottamaan raakamäntyöljyä ja raakaa sulfaattitärpättiä sivutuotteina. Raa'an mäntyöljyn jakotislaus antaa mäntyöljyhartsia ja rasvahappoja.

5 Pihka-, puu- ja mäntyöljyhartsin kemiallinen muun-  
taminen, jota tämä keksintö koskee on esteröiminen. Edul-  
liset tuoteominaisuudet, jotka on saatu hartsiesteröinnillä  
erilaisiin käyttötarkoituksiin, ovat johtaneet monien  
esteröimismenetelmien kehittämiseen, erityisesti käsit-  
telyihin polyhydrisillä alkoholeilla. US-patenttijulkai-  
10 suissa 2 369 125, 2 590 910 ja 2 572 086 esitetään hartsin  
esteröinti glyserolilla ja pentaerytritollilla sekä muilla  
polyhydrisillä alkoholeilla, mitä tavallisesti edeltää  
hartsin disproportiointivaihe.

15 Tekniikan tasolla on yleisesti tunnettua, että eräs  
merkittävä haitta mäntyöljyhartsin pentaerytritoliesteröin-  
nistä verrattuna glyseroliesteröintiin on hartsin värin  
pilaantuminen edellisen menetelmän tuotteessa. Mäntyöljy-  
hartsille, jonka lähtöväri on 8 Gardner-asteikolla, penta-  
erytritoliesterille väri olisi 13 - 18, kun se taas glyse-  
20 roliesterille olisi 8 - 9. Mäntyöljyharts-pentaerytrito-  
liestereiden valmistukseen vaaditaan myös äärimmäisen  
pitkiä reaktioaikoja (30 - 48 tuntiin asti) verrattuna  
mäntyöljyharts-glyseroliesterien valmistukseen samanlai-  
sissa olosuhteissa (10 - 12 tuntia). Juuri tämä ongelma  
25 johti tämän keksinnön tekemiseen.

US-patenttijulkaisuissa 3 780 012 ja 3 780 013 esi-  
tetään, että mäntyöljyharts, vastakohtana pihka- tai  
puuhartsille, tummenee merkitsevästi pentaerytritolieste-  
röinnin jälkeen, ja ehdotetaan vaihtoehtoisia ratkaisuja.  
30 US-patenttijulkaisu 3 780 012 esittää hartsin esikäsittelyä  
paraformaldehydillä, mitä seuraa tislaminen ennen esteröi-  
misreaktiota. US-patenttijulkaisu 3 780 013 esittää fenoli-  
sulfidiyhdisteen differentiaalista lisäämistä esteröinnin  
aikana. Näiden menetelmien tuotteen värin väitettiin olevan  
35 M (U.S. D. A.-asteikko), mikä vastaa 11 - 12 Gardner-as-

teikolla. Näiden julkaisujen esimerkeissä käytettiin myös 20 %:n ekvivalenttilylimäärää pentaerytritolia.

US-patenttijulkaisussa 2 729 660 myönnetään myös tummenemisilmiö, jonka tavallisesti esteröimiskatalyytit, 5 kuten vahvat hapot aiheuttavat tuotteeseen esteröinnin aikana. Tämä julkaisu esittää käytettäväksi 0,5 - 5 % fosforihapon alifaattisia tai aromaattisia estereitä katalyyttinä korkeampien rasvahappojen tai hartsihappojen tai niiden seosten esteröintiä varten. Huomattavan värinmuodos- 10 tumisen välttämisen lisäksi esteröinnin aikana havaitaan lyheneminen reaktioajassa. Tämän menetelmän eräs selvä haitta on alkoholin, jota käytetään fosfiittiestestikatalyytin valmistamiseen, dissosioituminen esteröinnin aikana, mistä on seurauksena sietämätön haju.

15 US-patenttijulkaisussa 3 172 070 esitetään aryyli-sulfonihapon käyttö perinnäisten emäksisten esteröimiskatalyyttien, kuten kalsiumoksidin asemesta lyhentämään aikaa mäntyöljyhartsipentaerytritoliesteröintiä varten hartsiesterin saamiseksi, jolla on parantunut hapenkestä- 20 vyys, väri ja pehmenemispiste. Tämän tuloksen kumoaa kuitenkin epätavallisen suuri käytetty määrä pentaerytritolia (35 %:n ekvivalenttinen ylimäärä), joka itse merkitsevästi lisää happoluvun alentumismäärää. Saatiin tuotteita, joiden rengas-kuula-pehmenemispisteet olivat 77 - 86,5°C. Hartsien 25 normaalit kaupalliset pentaerytritoliesterit pehmenevät välillä 95 - 105°C.

Tämän keksinnön tavoitteena on aikaansaada uusi menetelmä hartsin pentaerytritoliesterien valmistamiseksi käyttäen katalyyttiä, joka kiihdyttää hartsi-pentaerytrito- 30 lireaktionopeutta niin, että reaktioaika lyhenee. Edelleen tämän keksinnön tavoitteena on mahdollistaa reaktiossa käytettävän pentaerytritolimäärän vähentäminen, mistä on seurauksena vähentyneet kustannukset ja korkeammat, edullisemmat pehmenemispisteet, ts. 95 - 105°C. Erityisenä 35 tämän keksinnön tavoitteena on aikaansaada menetelmä mänty-

öljyhartsin pentaerytritoliestneiden valmistamiseksi, joilla on saman arvoinen väri kuin mäntyöljyhartsin glyseroliestereillä.

5       Kaikki edellä mainitut tavoitteet saavutetaan keksinnön mukaisella menetelmällä, joka perustuu siihen havaintoon, että fosfiinihappo (jota nimitetään myös hypofosforihapokkeeksi), kun sitä käytetään pienissä määrissä, toimii katalyyttinä kiihdyttäen harsin ja pentaerytritolin välisen reaktion nopeutta. Erityisesti kun mäntyöljyhartsia  
10       saatetaan reagoimaan vähintään ekvivalentin määrän kanssa pentaerytritolia siten, että läsnä on hartsin painosta laskettuna 0,05 %:sta alle 0,5 %:iin fosfiinihappoa, n. 180 - n. 300°C:n lämpötilassa, saadaan mäntyöljyhartsiesteri, jonka väri on ainoastaan 0 - 2 Gardner-yksikköä tummempi  
15       kuin lähtöhartsilla.

      Fosfiinihappo on vahva pelkistävä happo, joka on käyttökelpoinen hapettumista estävien ja väriä vähentävien ominaisuuksiensa ansiosta kirkkaan väristen rasvahappotauraattien (US-patenttijulkaisu 3 232 968), karboksyylihappojen ja poly(oksialkyleeni)yhdisteiden esterien (GB-patenttijulkaisu 979 673 ja US-patenttijulkaisu 3 071 604) valmistuksessa tai kirkkaanvärisissä alkyylihartseissa (JP-patenttijulkaisu 12 997). Fosfiinihappoa on käytetty  
20       myös mäntyöljyn käsittelyaineen muuttamaan siinä olevat epäpuhtaudet ja väriaineet tislautumattomaan muotoon ja edistämään läsnäolevien hartsihappojen dekarboksylointia  
25       (US-patenttijulkaisu 2 441 197).

      Keksinnön kohteena on uusi menetelmä hartsin esteröimiseksi pentaerytritolilla, jossa menetelmässä käytetään  
30       fosfiinihappoa ainoana esteröimiskatalyyttinä.

      Pihka-, puu- ja mäntyöljyhartsiainekset, joita tämä keksintö koskee, on voitu saattaa muihin käsittelyihin ennen esteröintiä. Esimerkiksi tislauksittelyn lisäksi, johon viitattiin fraktiointi- ja uuttoprosesseissa, hartsiaines  
35       on voitu saattaa disproportionointiin, hydraukseen tai

polymerisointiin tai joihinkin näiden ja/tai muiden käsittelyjen yhdistelmiin.

Yleensä esteröinti toteutetaan viemällä hartsi, korkeintaan 18 %:n ekvivalenttiylimäärä pentaerytritolia ja 0,01 %:sta alle 0,5 %:iin fosfiinihappoa, laskettuna hartsin painosta, reaktioastiaan. Reaktiolämpötila nostetaan n. 180°C:sta n. 300°C:seen, edullisesti n. 250°C:sta n. 280°C:seen noin 25 tunnin ajaksi tai kunnes hartsin happoluku on pienentynyt n. 15:sta tai sen alle. Edullinen määrä fosfiinihappokatalyyttiä on n. 0,1 - n. 0,25 % laskettuna hartsin painosta, eikä mitään etua saavuteta sillä, että fosfiinihappoa käytetään 0,5 % tai tätä suurempina määrinä.

Edullisesti esteröimisreaktio voidaan toteuttaa inertissä atmosfäärissä, joka on aikaansaatu huuhtelemalla reaktioastia typellä ennen reagoivien aineiden lisäämistä ja johtamalla reaktioastiaan typpeä reaktion aikana. Koska vaalea väri on hartsiesterin toivottu ominaisuus ja väri on herkkä happialtistukselle, tällainen altistaminen tulisi minimoida.

Myös koska fosfiinihappokatalyytin eräs etu on hyvin vähäinen värin pilaantuminen esteröinnin aikana, riippuu hartsiesterin väri ensisijaisesti lähtöhartsin väristä. Kun esteröidään mäntyöljyhartsia, mahdollistaa keksinnön mukaisen menetelmän katalyytti sen, että saadaan esteri, joka on ainoastaan 0 - 2 Gardner-väriyksikköä tummempi kuin lähtöhartsi. Siten mäntyöljyhartseista, joiden Gardner-väri on 5, saadaan estereitä, joiden väri on 5 - 7. Mäntyöljyhartseista, joiden Gardner-väri on 10, saadaan estereitä, joiden väri on 10 - 12.

Keksinnön mukaisen menetelmän edullisessa suoritusmuodossa hartsilähtöaine syötetään inerttiin atmosfääriin reaktioastiaan, minkä jälkeen lisätään 0,2 % (laskettuna hartsin painosta) fosfiinihappoa (50-%:isen aktiivinen vedessä) ja 15 - 18 %:n ekvivalenttiylimäärä pentaerytrito-

lia. Hyvin vähäinen inerttikaasun, kuten typen suihkutuspölylläpidetään, kun seos kuumennetaan 275°C:seen, joka lämpötilalla ylläpidetään koko reaktion ajan, n. 18 - 24 tuntia. Noin 18 - 20 tunnin kuluttua reaktion aloittamisesta inerttikaasusuihkutus korvataan höyrysuihkutuksella, minkä jälkeen lisätään n. 0,053 % kiinteää natriumhydroksidia laskettuna hartsin painosta fosfiinihappokatalyytin neutraloimiseksi ja seos jäähdytetään. (Vaihtoehtoisesti voidaan käyttää 50-%:ista vesipitoista natriumhydroksidiliuosta, mutta se tulisi lisätä ennen höyrysuihkutuksen aloittamista). Eräässä edullisemmassa suoritustavassa, jossa hartsiaines on mäntyöljyhartsia, tulisi lopullisella tuotteella jäähdyttämisen jälkeen olla väri 0 - 2 Gardner-väriyksikön sisällä lähtöhartsin väristä, ja rengas-kuula-pehmenemispiste n. 95 - n. 105°C.

Seuraavat esimerkit valaisevat odottamatonta värin parannusta hartsi-pentaerytritoliestereissä, jotka on valmistettu keksinnön mukaisella menetelmällä, sekä myös lyhentyneitä reaktioaikaa. Ellei toisin ole mainittu, ovat kaikki osat paino-osia.

#### Esimerkki 1

Sopivaan reaktioastiaan lisättiin 100 osaa mäntyöljyhartsia, jonka Gardner-väri oli 10, 11,5 osaa pentaerytritolia ja 0,2 osaa 50-%:isen aktiivista fosfiinihappoa vedessä. Seosta kuumennettiin 250 - 260°C:ssa 20 tuntia antamaan esterin, jonka happoluku oli 13, rengas-kuula-pehmenemispiste 97°C ja Gardner-väri 11.

#### Esimerkki 2

Reaktio toteutettiin kuten esimerkissä 1, paitsi että lähtöhartsin väri oli 5. Tuotteen happoluku oli 15, pehmenemispiste 96°C ja Gardner-väri 6+.

#### Esimerkki 3

Reaktio toteutettiin kuten esimerkissä 1, paitsi että fosfiinihappoa ei lisätty. Aika, joka tarvittiin happoluvun 12 saavuttamiseksi, oli 45 tuntia, ja lopullinen

Gardner-väri oli 18+. Tämä reaktio, verrattuna esimerkkeihin 1 ja 2, on esimerkki fosfiinihapon eduista verrattuna siihen, että ei käytetä katalyyttiä.

#### Esimerkki 4

5 Sopivaan reaktioastiaan pantiin 100 osaa mäntyöljyhartsia, jonka Gardner-väri oli 6, 12,3 osaa pentaerytritolia ja 0,1 paino-% 100-%:isen aktiivista kalsiumhydroksidia, jota käytettiin katalyyttinä (esitetty US-patenttijulkaisussa 3 780 013) fosfiinihapon asemesta. Seosta kuumennettiin 10 270°C:ssa 24 tuntia antamaan esterin, jonka happoluku oli 5, rengas-kuula-pehmenemispiste 102°C ja väri 13. Tämä reaktio, verrattuna esimerkkeihin 1 ja 2, on esimerkki fosfiinihapon eduista verrattuna standardi esteröimiskatalyyttiin.

#### 15 Esimerkki 5

Reaktio saatettiin tapahtumaan kuten esimerkissä 4, paitsi että katalyyttiä ei käytetty ollenkaan. Tuotteen happoluku oli 10, pehmenemispiste 99°C, väri 12 ja se vaati 24 tuntia reaktiolämpötilassa.

#### 20 Esimerkki 6

Sopivaan laitosmittakaavaiseen esteröimisreaktoriin pantiin 100 osaa mäntyöljyhartsia, jonka Gardner-väri oli 7+, 12,2 osaa pentaerytritolia ja 0,2 osaa 50-%:isen aktiivista fosfiinihappoa vedessä. Seosta kuumennettiin 25 280°C:ssa 17,5 tuntia antamaan esterin, jonka happoluku oli 8,9, rengas-kuula-pehmenemispiste 96°C ja väri 8.

#### Esimerkki 7

Sopivaan reaktioastiaan pantiin 100 osaa kaupallista osittain hydrattua puuhartsia, jonka Gardner-väri oli 5+, 30 12,3 osaa pentaerytritolia ja 0,2 osaa 50-%:isen aktiivista fosfiinihappoa vedessä. Seosta kuumennettiin 270°C:ssa 17,5 tuntia antamaan esterin, jonka happoluku oli 14, rengas-kuula-pehmenemispiste 94°C ja väri 6,5.

Esimerkki 8

Reaktio toteutettiin kuten esimerkissä 7, paitsi että käytettiin hydrattua mäntyöljyhartsia, jonka Gardner-väri oli 4+. Tuotteen happoluku oli 14, pehmenemispiste 93°C, väri 8+ ja se vaati 17,5 tuntia reaktiolämpötilassa.

Esimerkki 9

Reaktio toteutettiin kuten esimerkissä 7, paitsi että käytettiin disproportioitua mäntyöljyhartsia, jonka Gardner-väri oli 4+, ja käytettiin huippulämpötilaa 250°C. Tuotteen happoluku oli 12, pehmenemispiste 90°C, väri 6,5 ja se vaati 39 tuntia reaktiolämpötilassa.

Esimerkki 10

Sopivaan reaktioastiaan pantiin 100 osaa pihkahartsia, jonka Gardner-väri oli 10, 11,5 osaa pentaerytritolia ja 0,2 osaa 50-%:isen aktiivista fosfiinihappoa vedessä. Seosta kuumennettiin 270°C:ssa 16 tuntia antamaan esteri, jonka happoluku oli 12, rengas-kuula-pehmenemispiste 102,5°C ja Gardner-väri 8-.

Esimerkki 11

Keksinnön mukaisen menetelmän mukaisesti valmistettiin pentaerytritoliestereitä mäntyöljyhartsinäytteistä, joita oli peräkkäin disproportioitu ja tislattu. Yhteen hartsinäytteeseen oli lisätty 0,2 % fosfiinihappokatalyyttiä hartsin ollessa vielä kuuma tislauksen jälkeen, minkä jälkeen näytettä sekoitettiin puoli tuntia 177°C:ssa ennen jäähdyttämistä. Kummankin näytteen Gardner-väri oli 2-. Tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa.

Pentaerytritoliesteri<sup>(a)</sup>

|    | Lähtö-<br>harts                                               | Happo-<br>luku | Pehmenemis-<br>piste, °C | Gardner-<br>väri | Huomautuksia |
|----|---------------------------------------------------------------|----------------|--------------------------|------------------|--------------|
| 5  | 5559-7B                                                       | 12,3           | 97                       | 6-               | c)           |
|    |                                                               | -              | -                        | -                | -            |
|    | 5559-8Ac <sup>(b)</sup>                                       | 12,3           | 96                       | 12               | d)           |
|    |                                                               | 10,4           | 96                       | 7 1/2            | e)           |
| 10 | a) Kaikki esterit valmistettu käyttäen huippulämpötilaa 260°C |                |                          |                  |              |
|    | b) Sisältää 0,2 % fosfiinihappoa                              |                |                          |                  |              |
|    | c) Lisätty 0,5 % fosfiinihappoa                               |                |                          |                  |              |
|    | d) Katalyyttiä ei lisätty                                     |                |                          |                  |              |
| 15 | e) Lisätty 0,3 % fosfiinihappoa                               |                |                          |                  |              |

20 Esteri, joka oli tehty pidätyneestä hartsista, joka sisälsi 0,2 % katalyyttiä, oli yleisesti huonompi väriltään kuin tuoretta katalyyttiä käyttäen tehty esteri. Silloinkin kun lisättiin 0,3 tuoretta lisäkatalyyttiä, tuote oli tummempi.

25 Esimerkit 7, 8, 9, 10 ja 11 ovat todiste fosfiinihapon katalyyttisestä aktiivisuudesta sekä hartsin (muun kuin mäntyöljyhartsin) että hartsien, jotka on saatettu aikaisempaan modifioimisreaktioon, esteröinnille.

30 Samalla kun keksintöä on tässä selostettu ja valaistu viitaten erilaisiin spesifisiin aineisiin, menetelmiin ja esimerkkeihin, on ymmärrettävä, että keksintö ei rajoitu niihin nimenomaisiin aineisiin, aineyhdistelmiin ja menetelmiin, jotka tätä tarkoitusta varten on valittu. Tällaisten yksityiskohtien lukuisia muunnoksia voidaan käyttää, kuten alaan perehtyneille on selvää.

## Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä hartsin esteröimiseksi vähintään yhdellä ekvivalentilla pentaerytritolia, t u n n e t t u  
5 siitä, että hartsia ja pentaerytritolia kuumennetaan fosfiinihappokatalyytin läsnä ollessa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n -  
n e t t u siitä, että reaktio saatetaan tapahtumaan inertissä ympäristössä 18-20 tunnin aikana 180-300°C:ssa 0,01 -  
10 alle 0,5 %:n fosfiinihappoa läsnä ollessa, mitä seuraa höyryruiskutus ja natriumhydroksidin lisääminen määrässä, joka on riittävä neutraloimaan fosfiinihapon.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n -  
n e t t u siitä, että hartsi esteröidään 15-18 %:n ekvivalenttiylimäärällä pentaerytritolia 250-280°C:ssa.  
15

4. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hartsi valitaan ryhmästä, joka käsittää mäntyöljyhartsin, pihkahartsin ja puuhartsin.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä,  
20 t u n n e t t u siitä, että hartsi valitaan ryhmästä, joka käsittää disproportionoidun hartsin, hydratun hartsin ja puuhartsin.

6. Patenttivaatimuksen 4 mukaisella menetelmällä valmistettu tuote, t u n n e t t u siitä, että se on  
25 mäntyöljyhartsiesteri, jonka väri on 0 - 2 Gardner-väriyksikköä mäntyöljyhartsin värin yläpuolella ja rengaskuula-pehmenemispiste 95 - 105°C.

## Patentkrav

1. Förfarande för förestring av harts med åtminstone  
en ekvivalent pentaerytritol, k ä n n e t e c k n a t  
5 därav, att hartset och pentaerytritol uppvärms i närvaro  
av fosfinsyrakatalysator.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -  
t e c k n a t därav, att reaktionen utföres i en inert  
10 omgivning under 18 - 20 timmar vid 180 - 300°C - i närvaro  
av 0,01 - under 0,5 % fosfinsyra, vilket åtföljes av ång-  
tillförsel och tillsats av natriumhydroxid i en mängd  
tillräcklig att neutralisera fosfinsyran.

3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -  
t e c k n a t därav, att hartset förestras med ett 15-  
15 18 % ekvivalentsöverskott av pentaerytritol vid 250-  
280°C.

4. Förfarande enligt patentkravet 1, 2 eller 3,  
k ä n n e t e c k n a t därav, att hartset väljes från  
gruppen bestående av talloljaharts, gummi-harts och trä-  
20 harts.

5. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e -  
t e c k n a t därav, att hartset väljes från gruppen  
bestående av disproportionerat harts, hydrogenerat harts  
och träharts.

25 6. Produkt som framställts med förfarandet enligt  
patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a d därav, att den  
är en talloljhartsester, vars färg ligger 0 - 2 Gardner-  
färgenheter över talloljhartsets färg och vars ring-kula-  
mjukpunkt är 95 - 105°C.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 071 604 (260-410,6),  
4 172 070 (C 09 F 1/04).

Muita julkaisuja:-Andra publikationer:  
Chemical Abstracts vol. 64 (1966), 6836f, JP 12997.