

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 954607 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **954607**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C09F 1/04
C09D 11/08**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **28.09.1995**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **28.09.1995**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **02.04.1996**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

01.10.1994 DE 4435284

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Hoechst Aktiengesellschaft, 65926 Frankfurt am Main, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Mayer, Gunter, Germany, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä kolofonihartsien valmistamiseksi jatkuvatoimisesti

Förfarande för framställning av kolofonihartser med en kontinuerlig process

Menetelmä kolofonihartsien valmistamiseksi jatkuvatoimisesti

5 Keksintö koskee kolofonihartsien keskeytymätöntä valmistusmenetelmää, sen avulla saatavia kolofonihartseja sekä niiden käyttöä painovärihartseina.

 Painoväriteollisuutta varten hartsit valmistetaan pääasiassa kolofoniin perustuen. Nämä kolofonihartsit syntyvät kolofonin hartsihappojen reaktioiden, kuten polykondensaation, Diels-Alder-liittymisreaktion, addition, esteröinnin ja suolanmuodostuksen, kautta. Nämä reaktiot tapahtuvat osittain rinnakkain ja osittain peräkkäin ja ne toteutetaan tavallisesti keskeytyvästi, mahdollisesti monessa vaiheessa, 150 - 300 °C:n lämpötilassa. Tämän työskentelytavan etu on, että reagoivien aineiden ja tuotteiden homogeeninen jakautuminen ja tasainen lämpötila kattilassa on aina taattu. Reaktiota voidaan seurata määrittämällä yksinkertaiset tunnusluvut. Reaktion päättymisen jälkeen valmis hartsi poistetaan kattilasta ja saatetaan 20 käsiteltävään muotoon (esim. hiutaleiksi tai pastilleiksi). Tällöin käytetään usein jatkuvatoimista jäähdytyskuljetinta. Poistettaessa sulatetta kuumasta reaktiokattilasta havaitaan usein sen viskositeetin epästabiilisuutta, joka johtuu ilmeisesti muodostumis- tai hajoamisreaktiosta 25 hartsin molekyylikoon (moolimassan muutos) muuttuessa. Tämä johtaa hartsin ja siitä valmistettujen tuotteiden ominaisuuksien vaihteluun.

 Siten tehtävänä oli keksiä menetelmä, joka johtaa kolofonihartseihin, joilla on muuttumattomat tuoteominaisuudet. Keksinnön mukaisesti tämä tehtävä voitiin ratkaista käyttämällä näihin reaktioihin keskeytymätöntä menetelmää. 30

 Keskeytymättömät menetelmät kemiallisten aineiden valmistamiseksi ovat tunnettuja. Niitä käytetään esimerkiksi valmistettaessa polymeereja kysymyksessä olevien 35

monomeerien polyaddition tai polykondensaation avulla. Tällöin reaktiotuotteiden täytyy olla kuitenkin reaktio-olosuhteissa stabiileja, mikä tarkoittaa tässä, että reaktion päättymisen jälkeen moolimassassa ei enää saa tapahtua muutosta. Koska kolofonihartseissa havaitaan tällainen muutos ajan funktiona poistettaessa niitä reaktiokattilasta kondensaatiovaiheen jälkeen, keskeytymätön menetelmä näyttää tässä reaktiossa olevan epäedullinen tällaisen laitteiston viipymäspektrin perusteella. Sen vuoksi tekniikassa käytetäänkin vain keskeytyviä menetelmiä.

Keksintö koskee nyt keskeytymätöntä menetelmää kolofonihartsien valmistamiseksi, jolloin reaktioseos saatetaan reagoimaan jatkuvatoimisessa reaktiokattilasarjassa, jossa on vähintään kaksi kattilaa, edullisesti vähintään kolme kattilaa.

Yhdessä suoritusmuodossa (katso kuviota 1, täysin keskeytymätön menetelmä) lähtöaineita annostellaan keskeytymättömästi syöttöjohtojen 1, 2, 3 ja 4 kautta ensimmäiseen säiliöön 5. Säiliö on varustettu sekoittimella 6 ja kuumennuskierukalla 7. Tässä säiliössä 5 lähtöaineet reagoivat jo osittain, ne joutuvat johtoa 13 pitkin annostelulaitteen 14 ja lämmönvaihtimen 15 kautta reaktoriin 16 ja sen jälkeen edullisesti vähintään yhteen muuhun reaktoriin 27, jossa ne saatetaan reagoimaan edelleen samanlaisissa olosuhteissa kuin ensimmäisessä reaktorissa. Kattilassa 16 reaktion annetaan tapahtua sekoittaen sekoittimella 17 ja kuumentamalla kuumennuskierukalla 18. Tällöin johdetaan vettä, mahdollisesti yhdessä vetoaineen (Schleppmittel) kanssa, haihdutushöyryputken 21 kautta jäähdyttimeen 22. Erotuslaittessa tai yksinkertaisessa kolonnissa 23 vesi ja vetoaine erotetaan, vetoaine johdetaan takaisin putkea 26 pitkin annostelulaitteen 25 kautta edullisesti reaktioaineen yläpinnan alapuolelle kattilaan 16. Reaktioaine kattilasta 16 johdetaan putken 19 ja annostelulaitteen 20 kautta reaktoriin 27 ja se saatetaan

reagoimaan edelleen sekoittaen sekoittimella 28 ja kuumentamalla kuumennuskierukalla 29. Putken 30 kautta voidaan annostella muita lisäaineita. Reaktio kattilassa 27 tapahtuu edullisesti alennetussa paineessa, jolloin alipaine saadaan aikaan putken 38 avulla. Haihdutushöyryputken 33 kautta tislataan veden ja vetoaineen seos kuten edellisessä kattilassa, haihdutushöyryt kondensoidaan lämmönvaihtimessa 34 ja vesipitoinen ja orgaaninen faasi erotetaan vedenerotuslaitteessa 35 (tai yksinkertaisessa kolonnissa). Orgaaninen faasi (vetoaine, mahdollisesti haihtuvat reagoivat aineet) johdetaan johdon 38 ja pumpun 39 kautta nestepinnan alapuolelle. Tuote poistetaan reaktorista putkea 31 pitkin, se voidaan saattaa reagoimaan edelleen samanlaiseen reaktoriin 27¹ tai useampiin samantlaisiin reaktoreihin 27¹, 27², ..., 27ⁿ, tai se voidaan poistaa pumpun 32 kautta joko suoraan jäähdytyskuljettimelle 49, jossa se kovettuu tai se voidaan saattaa reagoimaan edelleen reaktion saattamiseksi täydellisesti päätökseen putkireaktoriin 40. Edullisesti pitkittäin järjestetty putkireaktori 40 on varustettu kuumennuskierukalla 45 ja käynnissä olevalla siipisekoittimella, jossa on siivet 42. Säädetävän padon 46 avulla voidaan säätää viipymäaika putkireaktoris-
sa. Syöttöjohdon 43 kautta voidaan lisätä mahdollisesti muita aineita, johdon 44 kautta johdetaan pois haihtuvat reaktiotuotteet, mahdollisesti tyhjöpumpun avulla, jota ei ole esitetty kuviossa. Poistaminen putkireaktorista tapahtuu tuotejohdon 47 kautta pumpun 48 läpi jäähdytyskuljettimelle 49.

Erityisen edullisesti tämä menetelmä toteutetaan siten, että

- lähtöaineita annostellaan keskeytymättömästi kuumennettuun sekoitusreaktoriin 5 ja niitä sekoitetaan 140 - 180 °C:n lämpötilassa ja 0,1 - 0,6 MPa:n (1 - 6 bar) paineessa keskimääräisen viipymäajan ollessa 2 - 10 tuntia ja saatetaan ne reagoimaan osittain;

- seosta pumpataan sitten keskeytymättömästi annostelulaitteen 14 ja lämmönvaihtimen 15 kautta sekoitusreaktoriin 16;

5 - tässä reaktorissa 16 reaktiota jatketaan keskeytymättömästi nestepinnan ollessa muuttumaton, jolloin keskimääräinen viipymäaika on 2 - 10 tuntia, lämpötila on 240 - 300 °C ja paine 0,01 - 0,6 MPa (0,1 - 6 bar);

10 - reaktiotuotetta pumpataan keskeytymättömästi toiseen (27) tai useampaan muuhun reaktoriin (27¹, 27², ..., 27ⁿ) ja siellä sitä kondensoidaan edelleen samoissa olosuhteissa, kuten edellä on mainittu, ja

- reaktiotuote jälkikäsitellään mahdollisesti erityisessä suurviskoosireaktorissa 40 ja sitten

15 - poistetaan keskeytymättömästi jäähdytyskuljettimen 49 kautta.

Keksinnön aiheena on lisäksi myös puolikeskeytymätön menetelmä (katso kuvio 2). Tässä lähtöaineet annostellaan syöttöjohtojen 1, 2, 3 ja 4 kautta ensimmäiseen säiliöön 5 keskeytyvästi. Säiliö on varustettu sekoittimella 6 ja kuumennuskierukalla 7. Tässä säiliössä 5 lähtöaineet 20 saatetaan reagoimaan jo osittain, ne joutuvat johtoa 8 pitkin annostelulaitteen 9 kautta välisäiliöön 10, joka on varustettu sekoittimella 11 ja kuumennuslaitteella 12. Sieltä ne annostellaan keskeytymättömästi johdon 13 ja 25 annostelupumpun 14 ja lämmönvaihtimen 15 kautta ensimmäiseen reaktoriin 16. Myös tämä reaktori on varustettu sekoituslaitteella 17 ja kuumennuslaitteella 18. Kattilassa 16 aineiden annetaan edelleen reagoida. Tällöin johdetaan vettä, mahdollisesti yhdessä vetoaineen kanssa, haihdutus- 30 höyryputken 21 kautta jäähdyttimeen 22. Erotuslaitteessa 23 vesi ja vetoaine erotetaan, vetoaine johdetaan takaisin putkea 26 pitkin annostelulaitteen 25 kautta edullisesti reaktioaineen yläpinnan alapuolelle kattilaan 16. Kattilasta 16 reaktioaine johtetaan putken 19 ja annostelulaitteen 20 kautta reaktoriin 27 ja se saatetaan reagoimaan

sekoittaen sekoittimella 28 ja kuumentamalla kuumennuskierukalla 29. Putken 30 kautta voidaan annostella muita lisäaineita. Kattilassa 27 reaktio tapahtuu edullisesti alennetussa paineessa, jolloin alipaine saadaan aikaan putken 36 avulla. Haihdutushöyryputken 33 kautta veden ja vetoaineen seos tislataan, kuten edellisessä kattilassa, haihdutushöyry kondensoidaan lämmönvaihtimessa 34 ja vesipitoinen ja orgaaninen faasi erotetaan vedenerotuslaitteessa 35. Orgaaninen faasi (vetoaine, mahdollisesti haihtuvat reagoivat aineet) johdetaan takaisin johdon 38 ja pumpun 39 kautta nestepinnan alapuolelle. Tuote poistetaan putkea 31 pitkin reaktorista 27, se voidaan saattaa reagoimaan edelleen joko samanlaiseen reaktoriin 27¹ (tai useampaan samanlaiseen reaktoriin 27¹, 27², ..., 27ⁿ) tai se voidaan poistaa pumpun 32 kautta joko suoraan jäähdytyskuljettimelle 49, jossa se kovettuu, tai reagoimaan edelleen reaktion saattamiseksi täydellisesti päätökseen putkireaktoriin 40. Edullisesti pitkittäin järjestetty putkireaktori on varustettu kuumennuskierukalla 45 ja käynnissä olevalla siipisekoittimella 41, jolla on siivet 42. Siirrettävän padon 46 avulla voidaan säätää viipymäaika putkireaktorissa. Syöttöjohdon 43 kautta voidaan lisätä mahdollisesti muita aineita, johtoa 44 pitkin johdetaan pois haihtuvat reaktiotuotteet, mahdollisesti tyhjöpumpun kautta, jota ei ole esitetty kuviossa. Poistaminen putkireaktorista 40 tapahtuu tuotejohtoa 47 pitkin pumpun 48 kautta jäähdytyskuljettimelle 49.

Edullisesti tässä menetelmässä

- lähtöaineet sekoitetaan kuumennetussa säiliössä 5 ja niiden annetaan reagoida osittain 140 - 180 °C:n lämpötilassa 0,1 - 0,6 MPa:n (1 - 6 bar) paineessa keskimääräisen viipymäajan ollessa 1 - 5 tuntia,

- seos pumpataan sitten toiseen kuumennettuun ja sekoitettavaan välisäiliöön 10, josta sitä pumpataan kes-

keytymättömästi annostelulaitteen 14 ja lämmönvaihtimen 15 kautta putkireaktoriin 16,

5 - tässä reaktorissa 16 reaktiota jatketaan edelleen keskeytymättömästi nestepinnan ollessa muuttumaton viipymääjan ollessa 2 - 10 tuntia 240 - 300 °C:n lämpötilassa ja 0,01 - 0,6 MPa:n (0,1 - 6 bar) paineessa,

10 - välituotetta pumpataan keskeytymättömästi yhteen (27) tai useampaan muuhun reaktoriin (27¹, 27², ..., 27ⁿ) ja siellä sitä kondensoidaan edelleen samanlaisissa olosuhteissa, kuten edellä on mainittu, ja

- se jälkikäsitellään mahdollisesti yhdessä erityisessä suurviskoosireaktorissa 40,

- tuote poistetaan viimein keskeytymättömällä tavalla jäähdytyskuljettimen 49 kautta.

15 Keksinnön mukaisesti kolofonihartsien valmistamiseksi käytetään tavanomaisia lähtöaineita. Nämä ovat kolofoni itse, dienofiilit, jotka voivat reagoida hartsihappojen kanssa Diels-Alder-additioreaktion tapauksessa, hydroksyylifunktionaaliset yhdisteet, kuten yksi- ja moniarvoiset alkoholit ja fenolit, yhdisteet, joilla on aktivoituja hiili-hiili-kaksoissidoksia, kuten syklopentadieeni tai sen oligomeerit, joihin hartsihapot voidaan liittää karboksyylifunktionaalisuuden kautta, jne. Keksinnön kan-

20 nalta edullisia ovat kolofonihartsit, jotka valmistetaan käyttämällä yksivaiheista tai monivaiheista reaktiota kolofonista, karboksifunktionaalisista dienofiileistä ja kaksi- tai useampiarvoisista alkoholeista ja/tai fenoleista. Erityisen edullisia ovat kolofonihartsit, joita valmistetaan käyttämällä reaktiota maleiinihappoanhydridin, moniarvoisten alkoholien ja resolien kanssa.

25 30

35 Kolofonia saadaan havupuiden raakapihkasta, niiden juurten uutteista tai mäntyöljystä. Kysymyksessä on hartsihappojen seos, josta abietiinihappo ja sen isomeeri levopimaarihappo muodostavat suurimman osan. Seoksessa nämä hapot ovat jähmettyneet lasimaisiksi. Kolofonin väri on

kulloinkin alkuperän mukaan vaaleankeltaisen ja tummanruskean väliltä. Kaikki teknisesti tavanomaiset kolofonilaadut ovat käyttökelpoisia tämän keksinnön kannalta. Painoväri sektorilla käytetään edullisesti vaaleita laatuja.

5 Abietiinihapolla ja levopimaarihapolla on kaksi yhden yksinkertaisen sidoksen erottamaa hiili-hiili-kaksoissidosta. Yhdisteet, joilla on yksi hiili-hiili-kaksoissidos, joka on vieressä olevien elektronegatiivisten ryhmien aktiivoima, voidaan liittää Diels-Alder-additioreaktion tapauksessa abietiinihappoon ja sen isomeereihin. Jos dienofiilinä käytetään olefiinisesti tyydyttymättömän karboksyylihapon anhydridiä, kuten esimerkiksi maleiinihappoanhydridiä, niin karboksyylifunktionaalisuus lisääntyy ja

10 lisäreaktiot tulevat mahdollisiksi. Tällä tavalla maleiinihappoanhydridillä muunnetun kolofonin esteröinti alkoholiaineosan kanssa johtaa muihin tuotteisiin kuin kolofonin samanaikainen reaktio maleiinihappoanhydridin ja alkoholiaineosan kanssa.

Erityisen sopivia käytettäväksi painovärihartseina ovat kolofonihartsit, jotka valmistetaan saattamalla kolofoni reagoimaan dienofiilien kanssa Diels-Alder-liittämisreaktion tapauksessa ja moniarvoisten alkoholien ja/tai resolien kanssa.

20

Keksintöön sopivia dienofiilejä ovat aineet, joilla on hiili-hiili-kaksois- tai kolmoissidos, joka on elektronegatiivisten aineiden aktiivoima. Sopivia elektronegatiivisia aineita ovat esimerkiksi hiilihappo- ja hiilihappoanhydridiryhmät, aldehydi- ja ketoniryhmät ja syaaniryhmät. Edullisia dienofiilejä ovat siten esimerkiksi maleiinihappoanhydridi, (met)akryylihappo, itakonihappo, p-bentsokinoni, (met)akroleiini ja tetrasyaanietyleni, erityisen edullisia ovat hapon aktivoimat dienofiilit, kuten maleiinihappoanhydridi.

25

30

Hydroksiyhdisteet, alkoholit ja fenolit, on valittu kaks- tai useampiarvoisista alifaattisista, sykloalifaat-

35

5 tisista ja aralifaattisista alkoholeista ja yksi- tai moniyttimisistä kaksi- tai useampi-arvoisista hydroksiaromaateista, jolloin useammat aromaattiset ytimet voivat olla sitoutuneina toisiinsa suorien sidosten kautta tai kaksi-arvoisten ryhmien, kuten alkyleeni-, eetteri-, ketoni- tai sulfoniryhmien, kautta. Edullisia ovat moniarvoiset alifaattiset alkoholit, kuten glyseriini, neopentyylylglykoli, pentaerytriitti ja sorbiitti.

10 Keksinnön kannalta sopivia resoleja saadaan kondensoimalla emäksisesti fenoli tai substituoidut fenolit formaldehydin kanssa. Resolit reagoivat ensi sijassa muodostaen metyleenisiltoja hartsihappojen dieenirakenteen steerisesti mahdollisimman vähän estettyyn paikkaan.

15 Yhdisteet, joilla on elektroneja runsaasti sisältäviä hiili-hiili-kaksoissidoksia, reagoivat hartsihappojen kanssa liittämällä karboksyyli ryhmän kaksoissidokseen. Edullisia yhdisteitä, joilla on runsaasti elektroneja sisältäviä hiili-hiili-kaksoissidoksia, ovat esimerkiksi syklopentadieeni tai sen oligomeerit, joita markkinoidaan
20 esimerkiksi kauppanimellä ^REscorez.

Keksinnön mukainen menetelmä toteutetaan siis joko täysin keskeytymättömästi (kuvion 1 ja selityksen mukaan) tai puolikeskeytymättömästi (kuvion 2 ja selityksen mukaan). Täysin keskeytymättömässä menetelmässä kaikki lähtöaineet annostellaan kiinteinä tai nestemäisinä säiliöön
25 5 ja sulatetaan mahdollisesti siellä. Lähtöaineisiin lisätään myös esteröimiskatalyytit, joista sopivia ovat esimerkiksi alkali- ja maa-alkalimetallien oksidit.

30 Puolikeskeytymättömässä menetelmässä lähtöaineet lisätään peräjälkeen säiliöön 5 ja sulatetaan mahdollisesti siellä. Tällöin voi jo tapahtua reaktioita. Homogenoitu seos kuljetetaan sitten johtoa 8 pitkin välisäiliöön 10. Säiliöstä 5 (keskeytymättömässä menetelmässä) tai välisäiliöstä 10 seos joutuu hammaspyöräpumpun 14 ja lämmönvaihtimen 15 avulla ensimmäiseen reaktiokattilaan 16, jossa
35

sitä pidetään sekoittaen 2 - 10 tuntia lämpötilassa, joka on 240 - 300 °C, edullisesti 250 - 270 °C, ja erityisen edullisesti 255 - 265 °C, ja paineessa, joka on 0,01 - 0,6 MPa (0,1 - 6 bar), edullisesti 0,09 - 0,13 MPa (0,9 - 1,3 bar), ja erityisen edullisesti 0,095 - 0,11 MPa (0,95 - 1,1 bar). Näissä reaktio-olosuhteissa tapahtuu esteröityminen, tällöin reaktiovesi tislautuu pois. Reaktion saattamiseksi täydellisesti päätökseen reaktiovesi voidaan tislata pois lisäämällä vetoainetta, vetoaine annostellaan edullisesti nestepinnan alapuolelle jälleen kattilaan 16 pumpun 25 avulla. Vesi ja vetoaine voidaan erottaa yksinkertaisessa kolonnissa 23, jolloin vetoaine johdetaan takaisin.

Ensimmäisestä reaktiokattilasta 16 massa kuljete-
taan hammaspyöräpumpun 20 avulla toiseen reaktiokattilaan 27 ja se saatetaan jälleen reagoimaan lämpötilassa, joka on 240 - 300 °C, edullisesti 250 - 270 °C, ja erityisen edullisesti 255 - 265 °C, ja paineessa, joka on 0,01 - 0,6 MPa (0,1 - 6 bar), edullisesti 0,01 - 0,13 MPa (0,1 - 1,3 bar), ja erityisen edullisesti 0,01 - 0,11 MPa (0,1 - 1,1 bar), mahdollisesti sekoittaen seinään asennetulla (wandgängig) suurviskoosisekoittimella, keskimääräisen viipymääjan ollessa 2 - 10 tuntia, edullisesti 4 - 6 tuntia.

Mahdollisesti reaktorin 27 jälkeen voidaan järjestää muita samanlaisia reaktoreita, joilla on sama ulkokehä. Tässä tapauksessa reaktiotuote kuljetetaan reaktorista 27 hammaspyöräpumpun 32 kautta reaktoriin 27¹ ja sieltä hammaspyöräpumpun 32¹ kautta reaktoriin 27² jne.

Muuna muunnelmana saataessa erittäin viskoosista sulatetta viimeisestä reaktiokattilasta 27 (tai 27¹, 27² jne.) tuotetta voidaan kuljettaa keskeytymättömästi putki-reaktoriin 40, joka on järjestetty edullisesti pitkittäin. Tämä reaktori on varustettu pakkokuljetuslaitteella, voidaan käyttää esimerkiksi meloilla 42 tai siivillä varus-

tettua keskusakselia 41. Patojen 46 avulla voidaan säätää viipymäaika putkireaktorissa. Putkireaktoria käytetään samoilla lämpötila-alueilla kuin toista reaktiokattilaa 27. Esteröintireaktiota voidaan tukea käyttämällä alipainetta tässä yksikössä, tavanomainen on painealue 0,01 - 0,1 MPa (0,1 - 1,0 bar), edullisesti 0,01 - 0,05 MPa (0,1 - 0,5 bar). Viipymäaika tässä reaktorissa asetetaan haluttujen tuoteominaisuuksien mukaan, tavallisesti se on 0,5 - 6 tuntia, edullisesti 1 - 3 tuntia.

Reaktorista 27 valmis kolofonihartsi poistetaan hammaspyöräpumpun 32 kautta jatkuvatoimiselle jäähdytyskuljettimelle 49. Muunnelmatapauksia varten poistaminen viimeisestä reaktorista 27ⁿ tapahtuu hammaspyöräpumpun 32ⁿ kautta tai putkireaktorista hammaspyöräpumpun 48 kautta. Tällöin hartsi kovettuu hiutaleiden muodossa tai edullisesti pastillien muodossa.

Reaktoriin 27 (tai 27¹ jne. sekä putkireaktoriin 40) voidaan lisätä johtojen 30 (tai 30¹ jne. sekä 43) kautta lisäaineita.

Muun menetelmämuunnelman mukaan vain kolofonihartsi ja dienofiili lisätään ennen ensimmäistä säiliötä 5 kytkeytyyn reaktoriin, näin voidaan välttää varmasti karboksisfunktionaalisen dienofiilin ennenaikainen reaktio hydroksyylifunktionaalisen aineosan kanssa. Vasta kun Diels-Alder-liittymisreaktio on tapahtunut täydellisesti, lisätään hydroksifunktionaalinen aineosa mahdollisesti yhdistelmässä esteröimiskatalyytin kanssa. Tuotteelle, joka valmistetaan keksinnön mukaisesti, on tunnusomaista vakaat tuoteominaisuudet ja vaalea väri erityisesti verrattuna tavanomaisen menetelmän mukaan keskeytyvästi valmistettuun tuotteeseen. Lisäksi kemiallisen koostumuksen ollessa sama keskeytymättömän menetelmän mukaisesti valmistetut tuotteet antavat painoväreille, edullisesti painoväreille, jotka on tarkoitettu kuvasyväpainoa varten toluolin kanssa, painamisen jälkeen kiillon edullisen ja paremman ke-

hittymisen kuin painovärit, jotka on formuloitu käyttäen keskeytyvän menetelmän mukaan valmistettuja sideainehartseja. Tämä ero ei ollut ennustettavissa ja sen vuoksi sitä on pidettävä erinomaisen yllättävänä.

5 Lisäksi keskeytymättömän toimintatavan avulla voidaan jättää pois lukuisat erien tarkistukset, jotka ovat välttämättömiä keskeytyvässä toiminnassa. Menetelmä on jo lyhyen ajan kuluttua stabiili.

10 Keksinnön mukaisen menetelmän etua kuvataan seuraavien esimerkkien avulla.

Esimerkit

15 Koetarkoituksia varten rakennettiin laitos, joka on sopiva muunnettujen kolofonihartsien keskeytymätöntä valmistusta varten. Se koostuu oleellisesti yhdestä 1 m³:n sekoitusreaktorista 5, joka on yhdistetty kuumennettavan johdon 13, hammaspyöräpumpun 14 ja lämmönvaihtimen 15 kautta toiseen 1 m³:n kattilaan 16. Reaktori 16 on yhdistetty putkijohdon 19 kautta, jossa on hammaspyöräpumppu 20, toiseen 1 m³:n kattilaan 27 ja tämä lopulta putkijohdon 20 31 kautta, jossa on hammaspyöräpumppu 32, jäähdytyskuljettimeen 49.

25 Kaikki reaktorit on varustettu sekoittimella, tisluslaitteella ja vedenerotuslaitteella. Siten reaktioseos voidaan homogenoida hyvin ja seoksen haihtuvat aineosat, kuten esimerkiksi vesi ja hartsiöljyt, voidaan tislata pois tuotevirrasta.

 Sekoitusreaktoria 5 voidaan täyttää keskeytymättömästi lähtöraaka-aineilla sopivien annostelulaitteiden (esim. pumppujen tai kuljetuskierukoiden) avulla.

30 Työtapa edellyttää, että raaka-aineet annostellaan sekoitusreaktoriin 5 siten, että siellä keskimääräisellä viipymääjalla V reaktioseoksella on määrätty koostumus (annettuna massapitoisuutena tai massaosuutena prosenteissa, jolloin kaikkien käytettyjen raaka-aineiden summa on 35 100 %) halutussa lämpötilassa T ja paineessa P.

Reaktoriin 16 joutuneella tuotevirralla on siellä keskimääräinen viipymäaika V_1 lämpötilassa T_1 ja paineessa P_1 ja reaktorissa 27 viipymäaika V_2 lämpötilassa T_2 ja paineessa P_2 .

5 Keskimääräisiä viipymäaikoja (tunnit, h) säädellään hammaspyöräpumppujen kuljetusnopeuden ja reaktoreiden nestepinnan avulla, lämpötilaa ($^{\circ}\text{C}$) kattilan kuumennuksen avulla, joka voi tapahtua höyryllä tai lämmönsiirtoöljyllä. Paineet, jotka ovat yli 0,1 MPa (1 bar), aiheutetaan
10 inertin kaasun (esim. typen) paineella tai tuotevirran höyrynpaineella, paineet, jotka ovat alle 0,1 MPa (1 bar) tuotetaan tyhjäpumpulla.

Kokeita varten valittiin kulloinkin 120 tunnin toiminta-aika. Noin 15 - 20 tunnin toiminta-ajan jälkeen
15 muuttumattomat ominaisuudet omaava tuote oli asettunut, mikä todettiin 5 tunnin välein jäähdytyskuljettimelta otetuista hartsinäytteistä ja määrittämällä spesifiset ominaisuudet. Tämä tapahtui niiden liuosviskositeetin avulla tavanomaisissa painovärihartseilla käytetyissä vehikke-
20 leissä, kuten toluolissa, kuvasyväpainovärien sideainehartsien osalta, tai pellavaöljyssä tai mineraaliöljyssä offset-painovärien sideainehartsien osalta.

Ellei ole toisin mainittu, käytettäessä maleiinihappoanhydridiä sitä ei annosteltu suoraan, vaan sen tunnetun kolofonin kanssa saadun reaktiotuotteen muodossa.
25

Viskositeetit määritettiin tavanomaisella rotaatioviskometrillä menetelmän DIN 53229 mukaan ja hartsi-
leus jodiluvun avulla menetelmän DIN 6162 mukaan.

Fenoli-formaldehydi-kondensaatiotuotteet valmistettiin tavanomaisten fenolihartsikemiassa tunnettujen menetelmien mukaan.
30

Esimerkki 1

Sideainehartsin valmistus kuvasyväpainovärejä varten toluolin kanssa

35 Sekoitusreaktori 5: reaktioseos, jossa on 72,6 % kolofonia

- 3,5 % maleiinihappoanhydridiä
 9,8 % pentaerytriittiä
 1,2 % glyseriiniä
 5,2 % vesipitoista p-t-butylyli-fenoli-formaldehy-
 5 dikondensaattia (70-%:inen vedessä, viskositeetti 280
 mPa·s/23 °C)
 5,8 % vesipitoista fenoli-formaldehydi-kondensaat-
 tia (70-%:inen vedessä, viskositeetti 300 mPa·s/23 °C)
 1,9 % sinkkioksidia
 10 V = 5 h, T = 160 °C, P = 0,15 MPa (1,5 bar)
 Reaktori 16: $V_1 = 5$ h, $T_1 = 255$ °C, $P_1 = 0,1$ MPa
 (1 bar)
 Reaktori 27: $V_2 = 5$ h, $T_2 = 255$ °C, $P_2 = 20$ kPa
 (200 mbar)
 15 Jäähdytyskuljetin 49: hartsin viskositeetti,
 50-%:inen toluolissa: 430 - 520 mPa·s/23 °C.
Esimerkki 2
Esimerkin 1 mukainen menetelmä, paitsi muutettu
paine reaktorissa 2
 20 Sekoitusreaktori 5: reaktiosseos, jossa on
 72,6 % kolofonia
 3,5 % maleiinihappoanhydridiä
 9,8 % pentaerytriittiä
 1,2 % glyseriiniä
 25 5,2 % vesipitoista p-t-butylyli-fenoli-formaldehy-
 dikondensaattia (70-%:inen vedessä, viskositeetti 280
 mPa·s/23 °C)
 5,8 % vesipitoista fenoli-formaldehydi-kondensaat-
 tia (70-%:inen vedessä, viskositeetti 300 mPa·s/23 °C)
 1,9 % sinkkioksidia
 30 V = 5 h, T = 160 °C, P = 0,15 MPa (1,5 bar)
 Reaktori 16: $V_1 = 6$ h, $T_1 = 255$ °C, $P_1 = 0,1$ MPa
 (1 bar)
 Reaktori 27: $V_2 = 6$ h, $T_2 = 255$ °C, $P_2 = 10$ kPa
 35 (100 mbar)

Jäähdytyskuljetin 49: hartsin viskositeetti, 50-%:inen toluolissa: 750 - 910 mPa·s/23 °C.

Esimerkki 3

Sideainehartsin valmistus offset-painovärejä varten

5 Sekoitusreaktori 5: reaktioseos, jossa on

67,8 % kolofonia

3,2 % maleiinihappoanhydridiä

9,2 % pentaerytriittiä

10 19,0 % vesipitoista nonyyllifenoli/difenylolipropaanini-formaldehydi-kondensaattia (70-%:inen vedessä, viskositeetti 270 mPa·s/23 °C)

0,8 % magnesiumoksidia

V = 5 h, T = 160 °C, P = 0,15 MPa (1,5 bar)

15 Reaktori 16: $V_1 = 6$ h, $T_1 = 265$ °C, $P_1 = 0,1$ MPa (1 bar)

Reaktori 27: $V_2 = 5$ h, $T_2 = 255$ °C, $P_2 = 10$ kPa (100 mbar)

Jäähdytyskuljetin 49: hartsin viskositeetti, 35-%:inen pellavaöljyssä: 450 - 710 dPa·s/23 °C.

20 **Esimerkki 4**

Sideainehartsin valmistus offset-painovärejä varten

Sekoitusreaktori 5: reaktiosseos, jossa on

58,2 % kolofonia

25 5,2 % glyseriiniä

26,5 % nonyyllifenolia

2,0 % difenylolipropaania

0,6 % magnesiumoksidia

7,5 % paraformaldehydiä

V = 5 h, T = 160 °C, P = 0,4 MPa (4 bar)

30 Reaktori 16: $V_1 = 5$ h, $T_1 = 240$ °C, $P_1 = 0,1$ MPa (1 bar). Vesi poistetaan tislamalla atseotrooppisesti ksylolin kanssa.

Reaktori 27: $V_2 = 2$ h, $T_2 = 230$ °C, $P_2 = 10$ kPa (100 mbar)

Jäähdytyskuljetin 49: hartsin viskositeetti, 35-%:inen mineraaliöljyssä, jonka kiehumisalue on 240 - 270 °C ja aniliinipiste 72 °C: 350 - 510 dPa·s/23 °C.

Jodiluku: 80 mg jodia/100 cm³.

5

Esimerkki 5

Sideainehartsin valmistus offset-painovärejä varten

Sekoitusreaktori 5: reaktiosseos, jossa on

45,4 % kolofonia

4,7 % disyklopentadieenihartsia

10

2,4 % maleiinihappoanhydridiä

7,1 % kookosrasvaa

6,5 % pentaerytriittiä

26,4 % nonyyllifenolia

0,6 % magnesiumoksidia

15

6,9 % paraformaldehydiä

V = 5 h, T = 160 °C, P = 0,4 MPa (4 bar)

Reaktori 16: V₁ = 5 h, T₁ = 250 °C, P₁ = 0,1 MPa (1 bar). Vesi poistetaan tislaamalla atseotrooppisesti ksylolin kanssa.

20

Reaktori 27: V₂ = 2 h, T₂ = 250 °C, P₂ = 10 kPa (100 mbar)

Jäähdytyskuljetin 49: hartsin viskositeetti, 30-%:inen mineraaliöljyssä, jonka kiehumisalue on 240 - 270 °C ja aniliinipiste 72 °C: 100 - 150 dPa·s/23 °C.

25

Vertailuesimerkki 1

Käyttäen esimerkin 1 koostumusta valmistetaan fenolihartseilla muunnettu kolofonihartsi keskeytyvällä tavalla tavanomaisessa laitteessa, jossa on sekoitin ja tislauslaite:

30

Kolofonia ja maleiinihappoanhydridiä kuumennetaan 30 minuutin ajan 160 °C:n lämpötilassa. Sitten lisätään pentaerytriitti, glyseriini, molemmat fenoli- ja p-t-butyylifenoli-formaldehydikondensaatiotuotteet sekä sinkkioksidi. Sitten seos kuumennetaan 255 °C:n lämpötilaan tislalten vettä. Kun happoluku on laskenut alle arvon 50 mg

35

KOH:a/g hartsia, evakuoidaan 10 kPa:n (100 mbar) paineessa, kunnes hartsin viskositeetti on noussut arvoon 430 - 520 mPa·s/23 °C (50-%:inen toluolissa).

Käyttötekniinen vertailu

- 5 Valmistetaan tavanomaisten menetelmien mukaisesti kulloinkin esimerkin 1 sideainehartsista (väri A) ja vertailuesimerkin 1 sideainehartsista (väri B) dispergoimalla puoli tuntia kuulamylyssä

24 g:sta sideainehartsia

- 10 9 g:sta Litholrubin-pigmenttiä (BASF AG)

67 g:sta toluolia

- 15 värejä kuvasyväpainoa varten ja painetaan paperille syväpainomenetelmässä. Oikovedosten kiilto, jonka pitäisi olla mahdollisimman suuri hyvän painoteknisen tuloksen kannalta, mitataan sitten laboratorioreflektometrillä Langen menetelmän mukaan tulosäteilyn kulman ollessa 60°. Väri A tuottaa selvästi kiiltävämmän oikovedoksen heijastuneen valon määrän ollessa 57 % kuin väri B, jolla heijastuneen valon määrä on 52 %.

- 20 **Vertailuesimerkki 2**

Käyttäen esimerkin 4 sideainehartsin koostumusta valmistetaan fenolihartsilla muunnettu kolofoniharts keskeytyvällä tavalla tavanomaisessa 12 m³:n kattilassa, jossa on sekoitin ja tislauslaite:

- 25 Kolofonia, glyseriiniä, nonyylifenolia ja difenylopropaania, magnesiumoksidia ja paraformaldehydiä kuumennetaan 3 tunnin ajan 160 °C:n lämpötilassa, jolloin paine asetetaan arvoon 0,4 MPa (4 bar). Sitten kattila saatetaan paineettomaksi ja sisältö kuumennetaan 240 °C:n lämpötilaan, jolloin saavutettaessa 200 °C:n lämpötila muodostuva vesi ja ksyloli vetoaineena tislataan pois atseotrooppisesti. Kun happoluku on laskenut alle arvon 30 mg KOH:a/g hartsia, evakuoidaan haihtuvaa osuutta 30 minuutin ajan 10 kPa:n (100 mbar) paineessa. Sitten kattilan sisältö
- 30 tyhjennetään jäähdytyskuljettimelle, jolloin kattilan
- 35

saannon ollessa 7,5 t tarvitaan noin 7,5 - 5 tuntia. Suoraan tyhjentämisen alussa otetun hartsinäytteen viskositeetti on 490 dPa.s (35-%:inen mineraaliöljyssä, jonka kiehumisalue on 240 - 270 °C ja aniliinipiste 72 °C), kun taas tyhjentämisen lopussa otetun hartsinäytteen viskositeetti on vain 125 dPa.s. Tasalaatuista valmistusta varten tämä ero on liian suuri.

Lisäksi hartsi, jonka jodiluku on 110 mg jodia / 100 cm³, osoittaa epäedullisesti suurempaa värjäystä kuin esimerkin 4 hartsi.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä kolofonihartsien valmistamiseksi keskeytymättömästi, t u n n e t t u siitä, että reaktioseos
5 saatetaan reagoimaan keskeytymättömästi toimivaan reaktiokattilas-
sarjaan, jossa on vähintään kaksi kattilaa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että keskeytymättömästi toimiva reaktiokattilas-
10 sarja koostuu vähintään kolmesta kattilasta.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktio toteutetaan yhteensä kolmessa keskeytymättömästi sarjana toimivassa kattilassa.

4. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lähtötuotteita annostellaan keskeytymättömästi ensimmäiseen kattilaan ja ne saatetaan
15 reagoimaan siellä osittain.

5. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktioseos kuljetetaan ensimmäisestä keskeytymättömästi toimivasta kattilasta an-
20 nostelulaitteen ja lämmönvaihtimen kautta toiseen reaktiokattilaan.

6. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktiotuote saatetaan edelleen reagoimaan toisesta reaktiokattilasta ainakin yhteen
25 muuhun reaktiokattilaan.

7. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktio toteutetaan ensimmäisessä kattilassa 140 - 180 °C:n lämpötilassa ja 0,1 -
0,6 MPa:n (1 - 6 bar) paineessa keskimääräisen viipymäajan
30 ollessa 2 - 10 tuntia.

8. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktio toteutetaan toisessa ja sitä seuraavissa astioissa 240 - 300 °C:n lämpötilassa ja 0,01 - 0,6 MPa:n (0,1 - 6 bar) paineessa keskimääräisen
35 viipymäajan ollessa 2 - 10 tuntia.

9. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että keskeytymättömästi toimivan reaktiokattilasarjan viimeinen kattila on korvattu putki-reaktorilla, joka on järjestetty edullisesti pitkittäin ja on varustettu pakkokuljetuslaitteella, jolloin viipymäaika tässä reaktorissa on muuttuva kuljetuslaitteen geometrisen muutoksen avulla sekä tuottamalla patoja tuotevirtaan.

10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että lähtötuotteet sekoitetaan ennen keskeytymätöntä reaktiota kuumennetussa reaktorissa ja saatetaan reagoimaan keskeytyvästi jo osittain.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että reaktiomassa kuljetetaan keskeytyvästi toimivasta ensimmäisestä kattilasta välisäiliöön, josta ne kulkevat keskeytymättömästi reaktiokattilasarjan läpi, jossa on vähintään kaksi kattilaa.

12. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että reaktiota jatketaan ensimmäisessä keskeytymättömästi toimivassa kattilassa 240 - 300 °C:n lämpötilassa ja 0,01 - 0,6 MPa:n (0,1 - 6 bar) paineessa keskimääräisen viipymääjan ollessa 2 - 10 tuntia.

13. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että reaktiomassa kuljetetaan ensimmäisestä keskeytymättömästi toimivasta kattilasta ainakin yhteen muuhun keskeytymättömästi toimivaan reaktiokattilaan, jossa reaktiota jatketaan lämpötilan, paineen ja viipymääjan reaktioparametrien samojen rajojen puitteissa ja jolloin valitaan sama paine tai matalampi paine kuin edellisessä kattilassa ja/tai sama tai erilainen lämpötila ja/tai sama tai erilainen viipymäaika kuin edellisessä kattilassa.

14. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että reaktio toteutetaan kahdessa keskeytymättömästi toimivassa reaktiokattilassa.

15. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktio toteutetaan kahdessa keskeytymättömästi toimivassa reaktiokattilassa ja yhdessä niitä seuraavassa putkireaktorissa, joka on järjestetty edullisesti pitkittäin ja on varustettu pakkokuljetuslaitteella, jolloin viipymäaika tässä reaktorissa on muuttuva kuljetuslaitteen geometrisen muutoksen avulla tai tuottamalla patoja tuotevirtaan.

16. Kolofohnhartsit, t u n n e t t u siitä, että ne ovat saatavissa yhden edellä esitetyistä patenttivaatimuksista mukaisen menetelmän mukaan.

17. Yhden patenttivaatimuksista 1 - 15 mukaisesti valmistettujen kolofohnhartsien käyttö painovärihartseina.

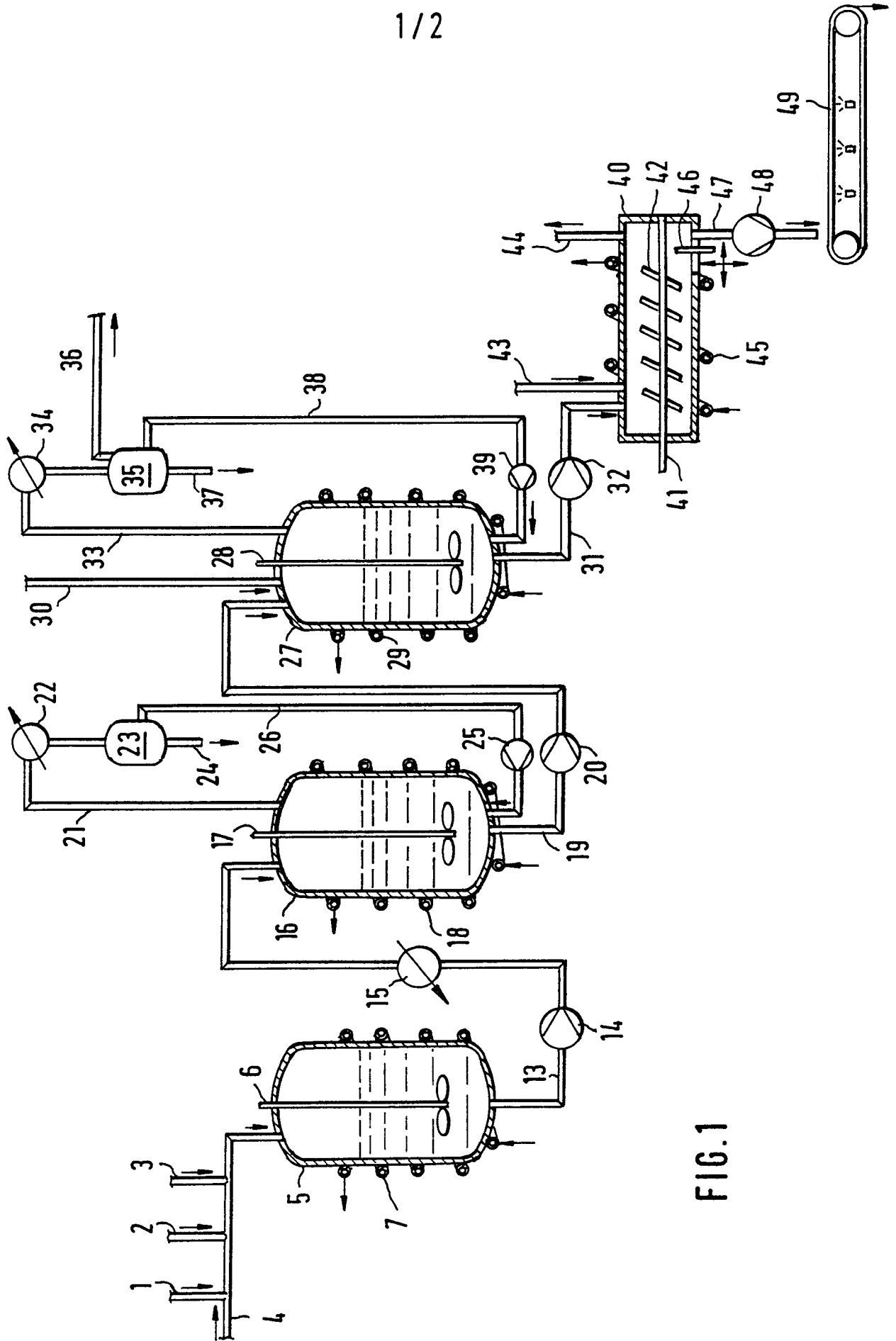


FIG. 1

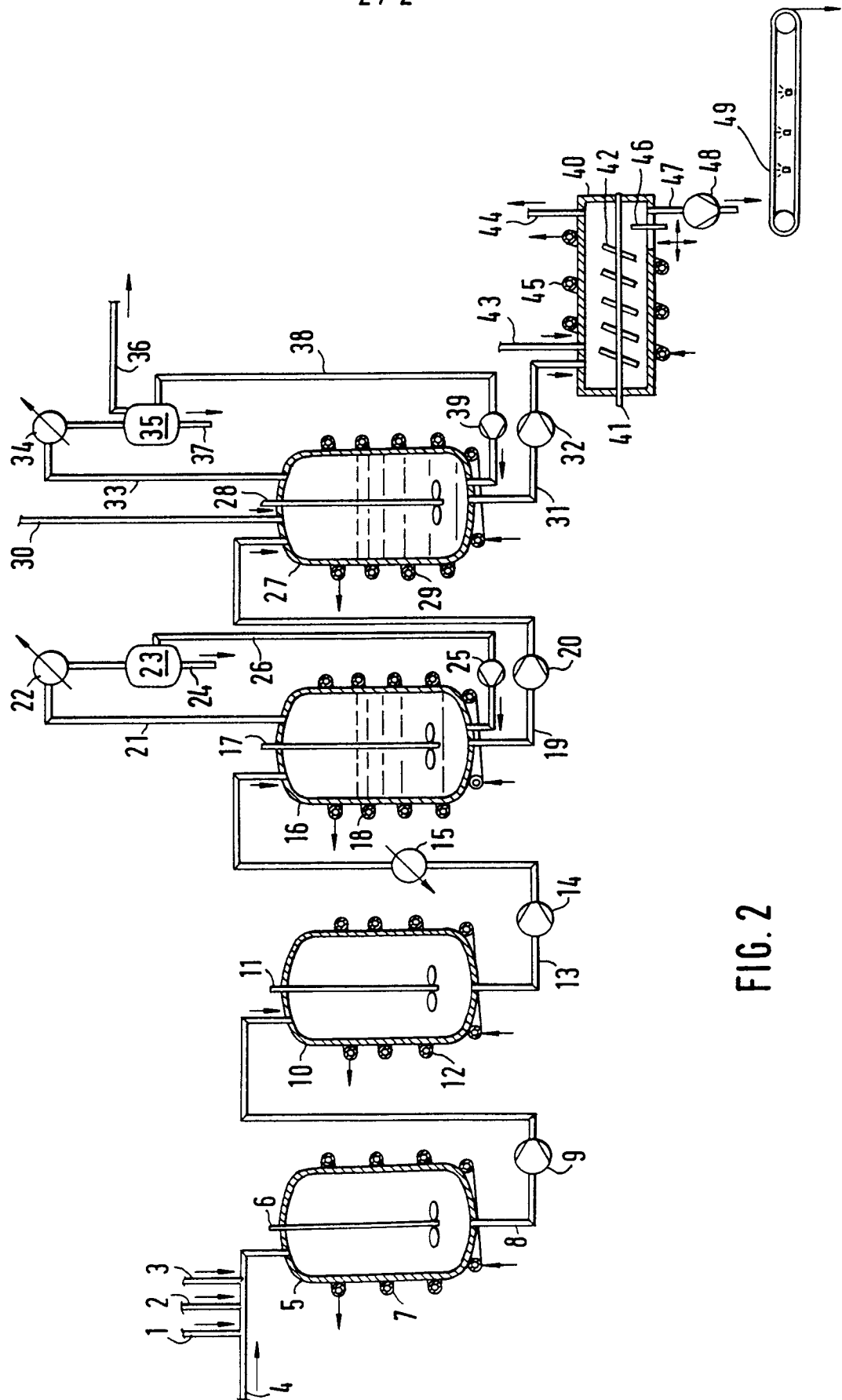


FIG. 2