

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 985 377**

51 Int. Cl.:

C08F 232/08 (2006.01)
C08F 244/00 (2006.01)
C08F 212/08 (2006.01)
C08F 8/04 (2006.01)
C09J 123/02 (2006.01)
C09J 123/08 (2006.01)
C09J 145/00 (2006.01)
C08F 2/01 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.02.2021** **PCT/EP2021/053527**
87 Fecha y número de publicación internacional: **19.08.2021** **WO21160844**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.02.2021** **E 21704798 (4)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2024** **EP 4103632**

54 Título: **Resina de hidrocarburo y procedimiento para su preparación**

30 Prioridad:

13.02.2020 EP 20157171

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
05.11.2024

73 Titular/es:

RAIN CARBON GERMANY GMBH (100.0%)
Kekuléstr. 30
44579 Castrop-Rauxel, DE

72 Inventor/es:

NAU, MANUEL;
DREISEWERD, BJÖRN;
LIU, JUN;
FUHRMANN, EDGAR y
HEITMANN, MATTHIAS

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 985 377 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Resina de hidrocarburo y procedimiento para su preparación

5 Campo técnico de la invención

La invención se refiere a una resina de hidrocarburo, a un procedimiento para su preparación a partir de un componente de diolefina cíclica que contiene un compuesto de diolefina cíclica y un componente de compuesto aromático que contiene indeno y/o alquil C₁₋₄-indeno, a su hidrogenación así como a una resina de hidrocarburo hidrogenada.

Antecedentes técnicos de la invención

Las resinas de hidrocarburo se usan con frecuencia como agentes de pegajosidad en adhesivos calientes. Los agentes de pegajosidad se designan habitualmente también como agentes adhesivos. Los adhesivos calientes presentan un polímero base, que determina esencialmente las propiedades del adhesivo caliente. Como polímeros base se usan en adhesivos calientes además de los copolímeros de bloque de estireno (SBC), poliamida, poliuretano y poliéster con frecuencia metallocenopoliolefinas (mPO), polialfaolefinas amorfas (APAO) o copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVAC).

Son especialmente interesantes los adhesivos calientes a ser posible claros con buenas propiedades de procesamiento. Son esenciales para las buenas propiedades de procesamiento del adhesivo caliente una compatibilidad definida del agente de pegajosidad y polímero base. Los agentes de pegajosidad usados son normalmente muy compatibles solo con una clase de polímero base tal como mPO, APAO o EVAC, de modo que para cada clase de polímero base se requiere un agente de pegajosidad propio, si se desea buena compatibilidad. Sin embargo sería ventajoso si el agente de pegajosidad fuera compatible con a ser posible muchas clases de polímero base. La compatibilidad de los componentes del adhesivo caliente puede evaluarse por ejemplo mediante la determinación del punto de enturbiamiento.

Para la preparación de adhesivos calientes a ser posible claros y que pueden procesarse bien es importante que las resinas de hidrocarburo hidrogenadas al menos parcialmente usadas para ello estén a ser posible libres de productos secundarios indeseados. Estos pueden conducir a coloraciones oscuras en la resina de hidrocarburo y a incompatibilidades con otras partes constituyentes de un adhesivo caliente. Para la evaluación de las coloraciones se usa con frecuencia el índice colorimétrico de Gardner, índice amarilleado o el índice colorimétrico de Hazen.

Se conocen procedimientos para la preparación de resinas de hidrocarburo (hidrogenadas). Por ejemplo se copolimerizan en estos procedimientos un cicloalqueno con dos enlaces dobles conjugados tal como ciclopentadieno y un componente aromático etilénicamente insaturado, tal como estireno, y la resina de hidrocarburo obtenida se hidrogena al menos parcialmente en otra etapa. La resina de hidrocarburo así obtenida puede usarse sola o junto con otros aditivos como agente de pegajosidad para adhesivos calientes.

Un procedimiento de este tipo se ha descrito en el documento US 5 502 140 A, en el que se usan materiales de partida que contienen dicitopentadieno especialmente económicos. El documento US 5 502 140 A no usa sin embargo indeno sino compuestos aromáticos de vinilo tal como estireno o α -metilestireno en la reacción.

El documento EP 2 251 364 B1 describe un procedimiento para la preparación de resinas de hidrocarburo del tipo descrito al principio, que presentan un contenido en compuestos aromáticos del 5 al 25 % en peso. También en el documento EP 2 251 364 B1 se consiguen resinas cualitativamente de alta calidad solo mediante el uso de un compuesto aromático de vinilo puro tal como estireno como componente aromático etilénicamente insaturado.

El documento EP 0 936 229 B1 describe un procedimiento para la preparación de una resina de hidrocarburo alifática modificada de manera aromática, en el que las alimentaciones de polimerización, que comprenden olefinas, monómeros aromáticos y (di)ciclodiolefinas, se someten a una polimerización de Friedel-Crafts. Es desventajoso en el procedimiento del documento EP 0 936 229 B1, sin embargo, la aplicación de catalizadores que contienen halógeno, para la preparación de resinas de hidrocarburo.

El documento WO 2019/158638 A1 describe un procedimiento para la preparación de una resina de hidrocarburo a partir de al menos un componente de diolefina cíclica y al menos un componente aromático etilénicamente insaturado con de 8 a 13 átomos de carbono, en el que la mezcla de monómeros se calienta con una velocidad de calentamiento de 0,5 a 10 °C/segundo hasta una temperatura de polimerización de al menos 180 °C.

El documento US 5.171.793 describe la preparación de una resina polimerizada térmicamente a partir de un material de partida, que está constituido por un componente aromático de vinilo como componente predominante, un componente de ciclodieno y dado el caso un componente de dieno acíclico.

Los productos secundarios pueden producirse durante la preparación de las resinas de hidrocarburo en distintos sitios

por diferentes motivos. Por ejemplo pueden formarse durante la polimerización además de la resina de hidrocarburo deseada también productos secundarios a modo de cera de bajo peso molecular o a modo de durómeros de alto peso molecular, que pueden alterar la calidad del producto final y pueden contribuir a una incompatibilidad en el adhesivo caliente.

También durante la purificación y/o durante el aislamiento de productos intermedios o durante el aislamiento del producto final pueden formarse productos secundarios desventajosos. Así se realizan tanto la polimerización como también la hidrogenación normalmente en presencia de distintos disolventes inertes, de modo que tanto tras la polimerización como también tras la hidrogenación deban separarse en parte cantidades considerables de disolvente. La separación de los disolventes con frecuencia de alto punto de ebullición requiere en la mayoría de los casos el calentamiento hasta altas temperaturas, pudiéndose producir productos secundarios mediante reacciones posteriores.

Para evitar los productos secundarios se han propuesto distintas soluciones. Así describe el documento EP 3 124 503 A1 un procedimiento para la preparación de resinas de hidrocarburo, en el que, para mejorar la compatibilidad con aumento de costes justificable, se hace reaccionar en una reacción previa dicitlopentadieno con un compuesto aromático de vinilo para dar un derivado de fenilnorborneno, que sirve como iniciador en la siguiente reacción de polimerización. La resina de hidrocarburo así obtenida se hidrogena a continuación. Es desventajoso en este procedimiento que con la reacción previa contiene una etapa adicional, en la que además debe mantenerse la temperatura en una ventana estrecha, para obtener el derivado de fenilnorborneno con alta selectividad.

Sumario de la invención

La invención se basa en consecuencia en el objetivo de facilitar resinas de hidrocarburo a ser posible claras. Otro objetivo de la invención consiste en facilitar hidrocarburos que presentan una buena compatibilidad con polímeros base, en particular con metalocenopoliolefinas (mPO), polialfaolefinas amorfas (APAO) y/o copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVAC), a este respecto en particular con metalocenopoliolefinas (mPO), polialfaolefinas amorfas (APAO) y copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVAC), de adhesivos calientes y por consiguiente sirven como agentes adhesivos. Además, la invención tiene el objetivo de facilitar un procedimiento con el que pueden prepararse resinas de hidrocarburo que presentan la compatibilidad mencionada anteriormente.

Se soluciona este objetivo mediante una resina de hidrocarburo que puede obtenerse mediante polimerización térmica de un componente de diolefina cíclica que contiene un compuesto de diolefina cíclica con un componente de compuesto aromático que contiene indeno y/o alquil C₁₋₄-indeno, en la que la resina de hidrocarburo presenta un índice de polidispersidad (PDI) de 1 a inferior a 2,3 y contiene unidades de repetición que proceden del compuesto de diolefina cíclica y unidades de indeno y/o alquil C₁₋₄-indeno y contiene opcionalmente otras unidades que proceden del componente de compuesto aromático, en donde la resina de hidrocarburo contiene del 4 al 20 % en peso, con respecto a la masa total de la resina de hidrocarburo, de unidades de indeno y/o alquil C₁₋₄-indeno.

Es objeto de la invención además un procedimiento para la preparación de la resina de hidrocarburo de acuerdo con la invención, en el que se lleva a polimerización una mezcla de monómeros, que contiene un componente de compuesto aromático que contiene indeno y/o alquil C₁₋₄-indeno y un componente de diolefina cíclica que contiene un compuesto de diolefina cíclica, mediante calentamiento hasta una temperatura de polimerización de al menos 180 °C, para obtener un flujo de producto que contiene resina de hidrocarburo, en el que oligómeros, que contienen unidades que proceden del compuesto de diolefina cíclica y/o unidades que proceden del componente de compuesto aromático, se separan del flujo de producto y se alimentan de nuevo a la mezcla de monómeros.

Es también objeto de la invención una resina de hidrocarburo hidrogenada que puede obtenerse mediante hidrogenación de la resina de hidrocarburo de acuerdo con la invención y/o mediante el procedimiento de preparación de acuerdo con la invención.

Es objeto de la invención además una composición que contiene

- una resina de hidrocarburo de acuerdo con la invención o una resina de hidrocarburo hidrogenada de acuerdo con la invención, y
- un polímero base de adhesivo, por ejemplo una metalocenopoliolefina o un copolímero de etileno-acetato de vinilo o una polialfaolefina amorfa o un copolímero de bloque de estireno.

Es objeto de la invención también el uso de una resina de hidrocarburo de acuerdo con la invención o de una resina de hidrocarburo hidrogenada de acuerdo con la invención como agente de pegajosidad o agente adhesivo en adhesivos calientes, en particular en adhesivos calientes que se basan en metalocenopoliolefina, copolímero de etileno-acetato de vinilo, polialfaolefinas amorfas o copolímeros de bloqueo de estireno, y/o en adhesivos que contienen disolvente, en particular en adhesivos de copolímero de bloque de estireno que contienen disolvente.

Es objeto de la invención además el uso de una resina de hidrocarburo de acuerdo con la invención como agente de modificación en productos de caucho, en particular para la mejora de las propiedades mecánicas y dinámicas en

productos de caucho, en betún, en particular como aditivo y/o como agente de hidrofobización en betún, en particular para asfalto, o como agente de modificación y/o de hidrofobización en tintas de impresión.

Es objeto de la invención finalmente el uso de una resina de hidrocarburo hidrogenada de acuerdo con la invención como aditivo en laca, en plástico, en particular como agente de modificación en plástico, en caucho, en betún, en particular como agente de hidrofobización en betún, por ejemplo para membranas para tejado, en láminas de polipropileno, en particular como agente de modificación y/o de hidrofobización en láminas de polipropileno, en particular láminas de BOPP, en productos cosméticos o como agente de pegajosidad en composiciones de adhesivo, en particular para aplicaciones en la industria de artículos de higiene así como para su uso en envases para alimentos.

Sorprendentemente se encontró que una resina de hidrocarburo con un PDI de 1 a inferior a 2,3, que contiene unidades de repetición que proceden del compuesto de diolefina cíclica y unidades de indeno y/o alquil C₁₋₄-indeno y opcionalmente otras unidades que proceden del componente de compuesto aromático, así como del 4 al 20 % en peso, con respecto a la masa total de la resina de hidrocarburo, de unidades de indeno y/o alquil C₁₋₄-indeno, que se obtiene mediante polimerización térmica de un componente de diolefina cíclica con componente que contiene indeno y/o alquil C₁₋₄-indeno, presenta propiedades excelentes, en particular una buena capacidad de hidrogenación y/o solo bajas coloraciones. Además, mediante hidrogenación de esta resina puede obtenerse una resina hidrogenada que presenta índices colorimétricos muy bajos y presenta buenas compatibilidades con mPO y APAO, o preferentemente incluso con mPO, APAO y EVAC.

La figura 1 muestra una representación esquemática del procedimiento de acuerdo con la invención.

Formas de realización preferentes de la invención

A continuación se describen en primer lugar el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de resinas de hidrocarburo así como una posible hidrogenación posterior.

Preferentemente, en el procedimiento de acuerdo con la invención, la mezcla de monómeros es esencialmente líquida de manera monofásica durante el calentamiento hasta una temperatura de polimerización de al menos 180 °C y durante la polimerización. Mediante esto se consiguen un buen mezclado, un tiempo de reacción más corto así como una buena transferencia de calor dentro la mezcla.

El componente de diolefina cíclica contiene un compuesto de diolefina cíclica. Preferentemente, el componente de diolefina cíclica contiene el 25 % en peso o más, el 30 % en peso o más, preferentemente el 35 % en peso o más, más preferentemente el 50 % en peso o más, aún más preferentemente el 60 % en peso o más, aún más preferentemente el 70 % en peso o más, con respecto a la masa total del componente de diolefina cíclica, del compuesto de diolefina cíclica.

El componente de diolefina cíclica puede estar constituido también por el compuesto de diolefina cíclica.

El compuesto de diolefina cíclica contiene preferentemente un cicloalqueno con al menos dos enlaces dobles carbono-carbono, que en particular pueden estar conjugados. Más preferentemente, el compuesto de diolefina cíclica está constituido por uno o varios cicloalquenos con al menos dos enlaces dobles carbono-carbono, que en particular pueden estar conjugados.

Un cicloalqueno con al menos dos enlaces dobles carbono-carbono se designa de acuerdo con la invención como ciclodialqueno. Un ciclodialqueno, en el que están conjugados los dos enlaces dobles carbono-carbono, se designa de acuerdo con la invención como ciclodialqueno conjugado.

Los ciclodialquenos, en particular ciclodialquenos conjugados, presentan preferentemente como monómero de 5 a 11, en particular de 5 a 7, átomos de carbono. Ejemplos de ciclodialquenos conjugados son ciclopentadieno, derivados de ciclopentadieno tal como metilciclopentadieno, etilciclopentadieno, pentametilciclopentadieno y etiltetrametilciclopentadieno.

Los ciclodialquenos, en particular los ciclodialquenos conjugados pueden dimerizar. Los ciclodialquenos, en particular ciclodialquenos conjugados pueden encontrarse como monómero, como dímero o como mezcla de monómero y dímero. La dimerización es preferentemente reversible. Por ejemplo, el ciclopentadieno y derivados de ciclopentadieno tienden a temperatura ambiente a la dimerización espontánea, formándose de nuevo los monómeros durante el calentamiento en la reacción inversa. Si el compuesto de diolefina cíclica contiene una mezcla de distintos ciclodialquenos, en particular ciclodialquenos conjugados, pueden encontrarse monómeros, dímeros y/o codímeros.

Los ejemplos mencionados anteriormente para ciclodialquenos conjugados pueden encontrarse de manera correspondiente a esto, dependiendo de la temperatura, como monómeros, como dímeros o como mezcla de monómeros y dímeros. En mezclas de distintos ciclodialquenos conjugados pueden encontrarse además de monómeros y dímeros también codímeros. Por ejemplo, en mezclas de ciclopentadieno y metilciclopentadieno pueden encontrarse los dos monómeros, dímeros de ciclopentadieno-ciclopentadieno, dímeros de metilciclopentadieno-

metilciclopentadieno y codímeros de ciclopentadieno-metilciclopentadieno.

De acuerdo con una forma de realización, el compuesto de diolefina cíclica se selecciona del grupo que está constituido por ciclopentadieno, derivados de ciclopentadieno tal como metilciclopentadieno, etilciclopentadieno, pentametilciclopentadieno, etiltetrametilciclopentadieno y mezclas de los mismos.

De acuerdo con una forma de realización adicional, el compuesto de diolefina cíclica contiene ciclopentadieno y metilciclopentadieno.

De acuerdo con una forma de realización adicional, el componente de diolefina cíclica está constituido por el compuesto de diolefina cíclica, y el compuesto de diolefina cíclica se selecciona del grupo que está constituido por ciclopentadieno, derivados de ciclopentadieno tal como metilciclopentadieno, etilciclopentadieno, pentametilciclopentadieno, etiltetrametilciclopentadieno y mezclas de los mismos.

De acuerdo con una forma de realización adicional, el componente de diolefina cíclica está constituido por el compuesto de diolefina cíclica, y el compuesto de diolefina cíclica está constituido por un ciclodialqueno conjugado seleccionado del grupo que está constituido por ciclopentadieno, metilciclopentadieno, etilciclopentadieno, pentametilciclopentadieno, y etiltetrametilciclopentadieno.

De acuerdo con una forma de realización se usa en el procedimiento de acuerdo con la invención como componente de diolefina cíclica una mezcla de hidrocarburos, por ejemplo una fracción de petróleo, con un contenido de ciclodialquenos conjugados como compuesto de diolefina cíclica de al menos el 25 % en peso, en particular del 30 al 60 % en peso, con respecto a la masa de la mezcla de hidrocarburos. La mezcla de hidrocarburos puede contener también compuestos aromáticos, por ejemplo indeno, alquil C₁₋₄-indeno y/o compuestos aromáticos etilénicamente insaturados con en cada caso independientemente entre sí de 8 a 15, preferentemente de 8 a 13 átomos de carbono, preferentemente en una cantidad del 10 al 20 % en peso, con respecto a la masa de la mezcla de hidrocarburos. La mezcla de hidrocarburos puede contener además del 20 al 40 % en peso de componentes no reactivos, con respecto a la masa de la mezcla de hidrocarburos.

La mezcla de monómeros contiene además un componente de compuesto aromático que contiene indeno y/o alquil C₁₋₄-indeno. Alquil C₁₋₄-indeno significa preferentemente indeno mono- o polisustituido, en particular mono- o disustituido con alquilo C₁₋₄. Ejemplos de alquil C₁₋₄-indeno son metilindeno, dimetilindeno y etilindeno. Un ejemplo importante de alquil C₁₋₄-indeno es metilindeno. Metilindeno incluye a este respecto todos los isómeros de metilindeno. Ejemplos de isómeros de metilindeno son 1-metilindeno y 3-metilindeno. Pueden estar presentes también distintos isómeros de metilindeno al mismo tiempo en el componente de compuesto aromático.

El componente de compuesto aromático puede estar constituido por indeno y/o alquil C₁₋₄-indeno. El componente de compuesto aromático puede ser también una mezcla de compuestos aromáticos, que contiene indeno y/o alquil C₁₋₄-indeno y al menos uno, en particular al menos dos, compuestos aromáticos etilénicamente insaturados con en cada caso independientemente entre sí de 8 a 15, preferentemente de 8 a 13, átomos de carbono.

De acuerdo con una forma de realización preferente se usa como componente de compuesto aromático una fracción de petróleo o una parte constituyente del procesamiento de alquitrán que contiene al menos el 25 % en peso de indeno y/o alquil C₁₋₄-indeno y distintos compuestos aromáticos etilénicamente insaturados, con respecto a la masa total de la fracción de petróleo o a la masa total de la fracción del procesamiento de alquitrán.

Como compuestos aromáticos etilénicamente insaturados con 8 a 15, preferentemente de 8 a 13, átomos de carbono se tienen en cuenta en particular compuestos de benceno mono- o polisustituidos con alquilo C₁-C₄ con un enlace doble carbono-carbono fuera del anillo aromático. Ejemplos de tales compuestos aromáticos etilénicamente insaturados son estireno, α -metilestireno, *o*-viniltolueno, *m*-viniltolueno, y/o *p*-viniltolueno. Los compuestos aromáticos etilénicamente insaturados se designan con frecuencia como compuestos aromáticos de vinilo.

De manera correspondiente, la mezcla de compuestos aromáticos de acuerdo con una forma de realización contiene indeno y/o metilindeno y al menos dos compuestos aromáticos de vinilo seleccionados del grupo que está constituido por estireno, α -metilestireno, *o*-viniltolueno, *m*-viniltolueno, *p*-viniltolueno o está constituida por esto.

Como mezcla de compuestos aromáticos se usa de acuerdo con una forma de realización una mezcla que contiene el 50 % en peso o menos de compuestos aromáticos de vinilo tal como estireno, α -metilestireno, *o*-viniltolueno, *m*-viniltolueno y *p*-viniltolueno, el 30 % en peso o menos de indeno y el 15 % en peso o menor de alquil C₁₋₄-indeno, con respecto a la masa total de la mezcla.

De acuerdo con una forma de realización adicional se usa como mezcla de compuestos aromáticos una mezcla que contiene el 60 % en peso o menos de indeno y/o alquil C₁₋₄-indeno, con respecto a la masa total de la mezcla.

El compuesto de diolefina cíclica e indeno y/o alquil C₁₋₄-indeno o la mezcla de compuestos aromáticos son preferentemente los monómeros de la mezcla de monómeros o facilitan estos.

El componente de diolefina cíclica y el componente de compuesto aromático pueden estar presentes en distintas relaciones en la mezcla de monómeros. Se ha encontrado sin embargo que se ajustan mejores resultados, cuando se ajustan las relaciones de componente de diolefina cíclica y componente de compuesto aromático de modo que el compuesto de diolefina cíclica e indeno y/o alquil C₁₋₄-indeno y los compuestos aromáticos etilénicamente insaturados se encuentren en determinadas relaciones.

Ventajosamente son el compuesto de diolefina cíclica y el componente de compuesto aromático tal como se ha definido anteriormente, y la mezcla de monómeros contiene del 50 al 95 % en peso, preferentemente del 60 al 95 % en peso, o del 65 al 90 % en peso o del 65 al 85 % en peso o del 65 al 80 % en peso del compuesto de diolefina cíclica, con respecto a la masa total de compuestos de diolefina cíclica, indeno y/o alquil C₁₋₄-indeno y compuestos aromáticos etilénicamente insaturados.

De acuerdo con una forma de realización preferente, el compuesto de diolefina cíclica se selecciona del grupo que está constituido por ciclopentadieno, derivados de ciclopentadieno tal como metilciclopentadieno, etilciclopentadieno, pentametilciclopentadieno, etiltetrametilciclopentadieno y mezclas de los mismos, y el componente de compuesto aromático es una mezcla de compuestos aromáticos, que contiene indeno y/o alquil C₁₋₄-indeno y al menos uno, en particular al menos dos, compuestos aromáticos etilénicamente insaturados con en cada caso independientemente entre sí de 8 a 15, preferentemente de 8 a 13, átomos de carbono, y la mezcla de monómeros contiene del 50 al 95 % en peso, preferentemente del 60 al 95 % en peso, o del 65 al 90 % en peso o del 65 al 85 % en peso o del 65 al 80 % en peso del compuesto de diolefina cíclica, con respecto a la masa total del compuesto de diolefina cíclica, indeno y/o alquil C₁₋₄-indeno y compuestos aromáticos etilénicamente insaturados.

De acuerdo con una forma de realización preferente adicional, el compuesto de diolefina cíclica se selecciona del grupo que está constituido por ciclopentadieno, derivados de ciclopentadieno tal como metilciclopentadieno, etilciclopentadieno, pentametilciclopentadieno, etiltetrametilciclopentadieno y mezclas de los mismos, y el componente de compuesto aromático es una mezcla de compuestos aromáticos, en la que la mezcla de compuestos aromáticos es una mezcla que contiene el 50 % en peso o menos de compuestos aromáticos de vinilo tal como estireno, α -metilestireno, *o*-viniltolueno, *m*-viniltolueno y *p*-viniltolueno, el 25 % en peso o menos de indeno y el 10 % en peso o menos de alquil C₁₋₄-indeno, con respecto a la masa total de la mezcla, o es una mezcla que contiene el 60 % en peso o menos de indeno y/o alquil C₁₋₄-indeno, con respecto a la masa total de la mezcla, y la mezcla de monómeros contiene del 50 al 95 % en peso, preferentemente del 60 al 95 % en peso, o del 65 al 90 % en peso o del 65 al 85 % en peso o del 65 al 80 % en peso del compuesto de diolefina cíclica, con respecto a la masa total del compuesto de diolefina cíclica, indeno y/o alquil C₁₋₄-indeno y compuestos aromáticos etilénicamente insaturados.

Ventajosamente son el compuesto de diolefina cíclica y el componente de compuesto aromático tal como se ha definido anteriormente, y la mezcla de monómeros contiene del 5 al 40 % en peso, preferentemente del 10 al 35 % en peso o del 15 al 35 % en peso o del 25 al 35 % en peso de indeno y/o alquil C₁₋₄-indeno y compuestos aromáticos etilénicamente insaturados, con respecto a la masa total del compuesto de diolefina cíclica, indeno y/o alquil C₁₋₄-indeno y compuestos aromáticos etilénicamente insaturados.

De acuerdo con una forma de realización, el compuesto de diolefina cíclica se selecciona del grupo que está constituido por ciclopentadieno, derivados de ciclopentadieno tal como metilciclopentadieno, etilciclopentadieno, pentametilciclopentadieno, etiltetrametilciclopentadieno y mezclas de los mismos, y el componente de compuesto aromático es una mezcla de compuestos aromáticos, que contiene indeno y/o alquil C₁₋₄-indeno y al menos uno, en particular al menos dos, compuestos aromáticos etilénicamente insaturados con en cada caso independientemente entre sí de 8 a 15, preferentemente de 8 a 13, átomos de carbono, y la mezcla de monómeros contiene del 5 al 40 % en peso, preferentemente del 10 al 35 % en peso o del 15 al 35 % en peso o del 25 al 35 % en peso de compuestos aromáticos etilénicamente insaturados, con respecto a la masa total del compuesto de diolefina cíclica, indeno y/o alquil C₁₋₄-indeno y compuestos aromáticos etilénicamente insaturados.

De acuerdo con una forma de realización adicional, el compuesto de diolefina cíclica se selecciona del grupo que está constituido por ciclopentadieno, derivados de ciclopentadieno tal como metilciclopentadieno, etilciclopentadieno, pentametilciclopentadieno, dímeros de etiltetrametilciclopentadieno y mezclas de los mismos y el componente de compuesto aromático es una mezcla de compuestos aromáticos, en la que la mezcla de compuestos aromáticos es una mezcla que contiene el 50 % en peso o menos de compuestos aromáticos de vinilo tal como estireno, α -metilestireno, *o*-viniltolueno, *m*-viniltolueno y *p*-viniltolueno, el 30 % en peso o menos de indeno y el 15 % en peso o menos de alquil C₁₋₄-indeno, con respecto a la masa total de la mezcla, o es una mezcla que contiene el 60 % en peso o menos de indeno y/o alquil C₁₋₄-indeno, con respecto a la masa total de la mezcla, y la mezcla de monómeros contiene del 5 al 40 % en peso, preferentemente del 10 al 35 % en peso o del 15 al 35 % en peso o del 25 al 35 % en peso de indeno y/o alquil C₁₋₄-indeno y compuestos aromáticos etilénicamente insaturados, con respecto a la masa total del compuesto de diolefina cíclica, indeno y/o alquil C₁₋₄-indeno y compuestos aromáticos etilénicamente insaturados.

Si se usa como componente de diolefina cíclica una mezcla con un contenido bajo de compuesto de diolefina cíclica, por ejemplo una fracción de petróleo, puede añadirse adicionalmente un compuesto de diolefina cíclica que está

constituido por uno o varios ciclodialquenos conjugados, por ejemplo ciclopentadieno, metilciclopentadieno, pentametilciclopentadieno, etilciclopentadieno y etiltetrametilciclopentadieno, para ajustar las relaciones de monómeros indicadas anteriormente. Lo correspondiente se aplica para el componente de compuesto aromático e indeno y/o alquil C₁₋₄-indeno y los compuestos aromáticos etilénicamente insaturados con 8 a 15, preferentemente de 8 a 13, átomos de carbono.

La mezcla de monómeros puede contener un disolvente no polimerizable. Los disolventes adecuados son disolventes aromáticos y nafténicos o sus productos de hidrogenación. Los disolventes adecuados son en consecuencia por ejemplo benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, ciclohexano, dimetilciclohexano, etilciclohexano o sus mezclas. Preferentemente, el disolvente puede contener compuestos aromáticos mono- o polisustituidos, en particular mono- o disustituidos con alquilo con 7 a 10 átomos de carbono, por ejemplo *o*-xileno, *m*-xileno, *p*-xileno y/o etilbenceno. Estos tienen preferentemente un punto de ebullición de más de 100 °C, en particular de más de 130 °C. Si se usa xileno como disolvente, este puede encontrarse como compuesto puro o como mezcla de dos o más de los isómeros *o*-xileno, *m*-xileno y *p*-xileno.

De acuerdo con una forma de realización preferente puede usarse como disolvente una mezcla de isómeros C₈ como disolvente. La mezcla de isómeros C₈ comprende preferentemente una mezcla de *o*-xileno, *m*-xileno, *p*-xileno y etilbenceno.

Las fracciones de petróleo y las partes constituyentes de la destilación de alquitrán pueden contener ya partes constituyentes no polimerizables, por ejemplo compuestos aromáticos no polimerizables tal como xilenos. Por consiguiente puede prescindirse de la adición de un disolvente, cuando se usa una fracción de petróleo como componente de diolefina cíclica y/o se usa una fracción de petróleo o una parte constituyente de la destilación de alquitrán como componente de compuesto aromático.

La mezcla de monómeros puede contener partes constituyentes no polimerizables en una cantidad del 0 al 40 % en peso. A este respecto puede estar contenido el disolvente no polimerizable en una cantidad del 0 al 40 % en peso, con respecto a la masa de la mezcla de monómeros, en la mezcla de monómeros. Preferentemente, la mezcla de monómeros contiene del 5 al 35 % en peso, más preferentemente del 5 al 30 % en peso, por ejemplo aproximadamente el 30 % en peso, de disolvente no polimerizable, en cada caso con respecto a la masa de la mezcla de monómeros.

Es concebible también que la mezcla de monómeros contenga disolvente no polimerizable y partes constituyentes no polimerizables juntos en una cantidad del 0 al 40 % en peso, preferentemente del 5 al 35 % en peso, más preferentemente del 5 al 30 % en peso, por ejemplo aproximadamente el 30 % en peso, con respecto a la masa de la mezcla de monómeros. Es concebible finalmente que la mezcla de monómeros contenga partes constituyentes no polimerizables en una cantidad del 0 al 40 % en peso, preferentemente del 5 al 35 % en peso, más preferentemente del 5 al 30 % en peso, por ejemplo aproximadamente el 30 % en peso, con respecto a la masa de la mezcla de monómeros.

De acuerdo con una forma de realización se realiza el procedimiento esencialmente con exclusión de oxígeno. Debido a ello puede reducirse la formación de productos secundarios. En particular puede evitarse la formación de grupos ácido y éster en el producto. Esto ayuda en la obtención de resinas de hidrocarburo hidrogenadas a ser posible incoloras. Preferentemente se inertizan los componentes de diolefina cíclica y/o los componentes de compuesto aromático o la mezcla de compuestos aromáticos, en particular su recipiente de almacenamiento, con un gas protector tal como nitrógeno. Ventajosamente se inertizan también la resina de hidrocarburo y/o la resina de hidrocarburo hidrogenada, en particular los recipientes de almacenamiento de la resina de hidrocarburo y/o de la resina de hidrocarburo hidrogenada, con un gas protector tal como nitrógeno.

En el procedimiento de acuerdo con la invención puede calentarse la mezcla de monómeros rápidamente hasta la temperatura de polimerización. Preferentemente se realiza el calentamiento de la mezcla de monómeros con una velocidad de 20 °C/minuto a 200 °C/minuto, preferentemente de 30 °C/minuto a 200 °C/minuto, más preferentemente de 35 °C/minuto a 200 °C/minuto, aún más preferentemente de 35 °C/minuto a 140 °C/minuto, de manera especialmente preferente de 35 °C/minuto a 80 °C/minuto o de 35 °C/minuto a 70 °C/minuto. En particular se usan las velocidades de calentamiento mencionadas anteriormente durante el calentamiento de la mezcla de monómeros hasta la temperatura, a la que comienza la reacción de polimerización, en particular hasta una temperatura de 180 °C a 235 °C. Tan pronto como la mezcla de monómeros haya conseguido una temperatura por encima de 180 °C o más, pueden ajustarse las temperaturas siguientes también con otras velocidades de calentamiento distintas de las mencionadas anteriormente. Se ha determinado que con las velocidades de calentamiento de acuerdo con la invención es baja la cantidad de productos secundarios y pueden conseguirse valores Mz bajos con un punto de ablandamiento predeterminado.

Aunque la polimerización comienza ya a una temperatura de 180 °C, puede realizarse la polimerización en el procedimiento de acuerdo con la invención también a temperaturas más altas. En el procedimiento de acuerdo con la invención se realiza la polimerización a una temperatura de 180 °C o más alta. Así puede realizarse la polimerización a una temperatura de polimerización de 200 °C a 300 °C, preferentemente de 230 °C a 300 °C o de 240 °C a 280 °C o de 250 °C a 270 °C.

Durante la polimerización puede modificarse la temperatura. Por ejemplo, la temperatura durante la polimerización puede elevarse hasta una temperatura final. Las modificaciones en la temperatura pueden estar configuradas de manera distinta. Por ejemplo, las modificaciones en la temperatura pueden ser lineales o de manera brusca. De acuerdo con una forma de realización, las temperaturas mencionadas anteriormente son temperaturas finales. Estas se consiguen al final del proceso de polimerización. De acuerdo con una forma de realización se mantiene esencialmente constante la temperatura durante la polimerización.

Se ha encontrado que los productos presentan un bajo punto de ablandamiento y pueden ser de tipo cera cuando la polimerización se realiza por completo a temperaturas más bajas, en particular a temperaturas por debajo de 240 °C.

La polimerización puede realizarse con una presión de 10 bar o más. Así puede ascender la presión por ejemplo a de 10 a 25 bar, en particular a de 10 bar a 20 bar o a de 13 bar a 18 bar. Si se realiza la polimerización con menos de 10 bar, el producto final es de calidad más baja. Además, el rendimiento es más bajo. Además, mediante las presiones mencionadas anteriormente puede evitarse esencialmente la presencia de una fase gaseosa. Esto permite un mejor control de la reacción y permite un mejor transporte de calor.

La polimerización puede realizarse de manera continua o discontinua. Preferentemente se realiza la polimerización de manera continua. El modo de procedimiento continuo tiene la ventaja de que la transferencia de calor es mejor que en el procedimiento discontinuo. Además, los costes de funcionamiento en el caso de la realización continua son más bajos y el procedimiento puede realizarse de manera más segura.

La polimerización puede realizarse en recipientes de reacción distintos. Preferentemente se realiza la polimerización de manera continua en un reactor tubular. Este modo de procedimiento ha resultado ventajoso en particular en el caso de la polimerización continua. En el reactor tubular puede realizarse la polimerización en particular durante un tiempo de permanencia de 30 a 180 minutos, en particular de 40 a 120 minutos o de 50 a 90 minutos.

Si las propiedades de la resina de hidrocarburo obtenida de acuerdo con la invención deben modificarse, puede reciclarse la resina de hidrocarburo obtenida parcialmente o por completo en el reactor tubular. Estas medidas serán por ejemplo prácticas cuando deban conseguirse pesos moleculares más altos de la resina de hidrocarburo. El reciclaje se realiza preferentemente en la mezcla de materias primas del flujo de entrada. La extracción para el reciclaje se realiza preferentemente tras la salida del reactor y antes de la separación de los oligómeros del flujo de producto. En el procedimiento de acuerdo con la invención puede reciclarse del 0 al 90 % en peso del flujo de producto, preferentemente del 25 al 75 % en peso, con respecto a la masa del flujo de producto obtenido, en la mezcla de monómeros del flujo de partida. Un reciclaje de este tipo puede realizarse de manera especialmente sencilla en reactores tubulares.

En el procedimiento de acuerdo con la invención se separan oligómeros, que contienen unidades que proceden del compuesto de diolefina cíclica y/o unidades que proceden del componente de compuesto aromático, del flujo de producto y se alimentan de nuevo a la mezcla de monómeros. Ventajosamente se separan los oligómeros y el disolvente no polimerizable opcional tras la polimerización parcialmente, preferentemente por completo, del flujo de producto mediante evaporación en intervalos o preferentemente de manera continua. Ventajosamente se separan parcialmente o preferentemente por completo los oligómeros tras la evaporación en intervalos o preferentemente de manera continua del disolvente no polimerizable opcional mediante condensación completa o preferentemente parcial. Ventajosamente se alimentan de nuevo los oligómeros tras la condensación en intervalos o preferentemente de manera continua a la mezcla de monómeros para otra polimerización.

Los oligómeros pueden ebullicir en particular con una presión absoluta de 100 mbar o menos, en particular 50 mbar o menos, preferentemente 30 mbar, y a una temperatura de 80 °C o más, preferentemente de 80 °C a 120 °C, más preferentemente de 90 °C a 120 °C, aún más preferentemente de 100 °C a 120 °C. De manera especialmente preferente ebullicen los oligómeros con una presión absoluta de 50 mbar o menos, preferentemente 30 mbar, y una temperatura de 90 °C a 120 °C, en particular de 100 °C a 120 °C. La reconducción de los oligómeros mencionados anteriormente puede conseguirse debido a que se hace funcionar un condensador parcial en las condiciones mencionadas anteriormente, en la que los oligómeros se separan de partes constituyentes de punto de ebullición más bajo.

Además, pueden presentar los oligómeros preferentemente un peso molecular de 100 a 600 g/mol, más preferentemente de 130 a 600 g/mol, de manera especialmente preferente de 150 a 600 g/mol.

Ha resultado que mediante la separación de los oligómeros del flujo de producto y la siguiente alimentación de los oligómeros en la mezcla de monómeros puede obtenerse una resina de hidrocarburo cualitativamente de alta calidad. En particular puede obtenerse una resina de hidrocarburo con un PDI de 1 a inferior a 2,3. Además puede obtenerse en particular una resina de hidrocarburo que contiene indeno y con un PDI de 1 a inferior a 2,3. Estas resinas muestran en particular tras su hidrogenación una buena compatibilidad con mPO y APAO, en particular con mPO, APAO y EVAC.

Además, mediante la separación de los oligómeros del flujo de producto obtenido y la siguiente alimentación en la mezcla de monómeros puede realizarse en el procedimiento de acuerdo con la invención la polimerización también a una temperatura constante, sin que se produzcan productos poco solubles. Además pueden obtenerse mediante esto resinas de hidrocarburo, que presentan pocas decoloraciones. Finalmente puede elevarse el rendimiento mediante reconducción de los oligómeros.

Los oligómeros reconducidos pueden contener también partes constituyentes no polimerizables y/o disolventes.

Los monómeros que no han reaccionado pueden separarse térmicamente del disolvente y pueden reciclarse de nuevo mediante adición en la mezcla de materias primas del flujo de entrada. Esto aumenta adicionalmente el rendimiento de resina.

Mediante la separación selectiva de oligómeros, que ebulen en los intervalos mencionados anteriormente o presentan los pesos moleculares expuestos anteriormente, puede realizarse bien el procedimiento de acuerdo con la invención. En particular puede realizarse el procedimiento de acuerdo con la invención mediante la separación selectiva de los oligómeros con buenos rendimientos en el funcionamiento estacionario. Además no debe adaptarse la alimentación de materia prima. Además pueden usarse también materias primas diluidas tal como fracciones de petróleo o fracciones del procesamiento del alquitrán.

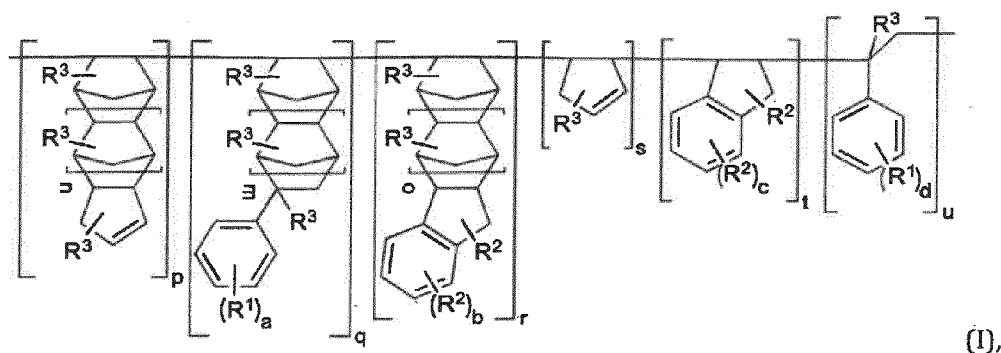
Preferentemente se desarrolla la polimerización de la mezcla de monómeros para dar la resina de hidrocarburo a través de una combinación de reacciones de Diels-Alder y uniones radicalarias de estos productos de poli-Diels-Alder.

Con el procedimiento descrito anteriormente puede obtenerse las resinas de hidrocarburo de acuerdo con la invención.

La resina de hidrocarburo de acuerdo con la invención contiene unidades de repetición que proceden del compuesto de diolefina cíclica y unidades de indeno y/o alquil C₁₋₄-indeno. En particular puede contener la resina de hidrocarburo también otras unidades que proceden del componente de compuesto aromático. Por ejemplo, la resina de hidrocarburo puede contener también unidades que proceden de estireno, α -metilestireno, *o*-viniltolueno, *m*-viniltolueno y/o *p*-viniltolueno.

Para el componente de diolefina cíclica, el compuesto de diolefina cíclica y el componente de compuesto aromático de la resina de hidrocarburo de acuerdo con la invención se aplica lo dicho anteriormente para el procedimiento de acuerdo con la invención de manera correspondiente.

Preferentemente, la resina de hidrocarburo de acuerdo con la invención presenta al menos por secciones la fórmula estructural general (I)



en la que cada R¹ y cada R² independientemente entre sí se selecciona del grupo que está constituido por -H, -CH₃, -C₂H₅, -*n*-C₃H₇, -CH(CH₃)₂, -*n*-C₄H₉, -CH₂CH(CH₃)₂, -CH(CH₃)(C₂H₅) y -C(CH₃)₃, cada R³ independientemente entre sí es -H, -CH₃ o -C₂H₅,

p, q, r, s, t y u independientemente entre sí son números enteros de 0 a 8,

cada n, cada m y cada o independientemente entre sí son números enteros de 0 a 6, preferentemente de 0 a 4, más preferentemente de 0 a 2, y

cada a, cada b, cada c y cada d independientemente entre sí son números enteros de 1 a 4, preferentemente de 1 a 2,

con la condición de que la resina de hidrocarburo presente un peso molecular promediado en número Mn de 200 a 600 g/mol, preferentemente de 220 a 500 g/mol, más preferentemente de 250 a 400 g/mol, y contenga unidades de indeno y/o alquil C₁₋₄-indeno.

Según esto, la resina es preferentemente un copolímero que, mediante uniones radicalarias, une entre sí distintas unidades que están contenidas en el componente de diolefina cíclica y el componente de compuesto aromático o son

- productos de reacción de Diels-Alder de partes constituyentes del componente de diolefina cíclica y/o del componente de compuesto aromático. La unidad designada con la variable p en la fórmula estructural (I) se ha producido mediante reacciones de Diels-Alder sencillas o múltiples de compuestos de diolefina cíclica entre sí. Las unidades designadas con las variables q y r en la fórmula estructural (I) se han producido mediante reacción de Diels-Alder de compuestos de diolefina cíclica con compuestos aromáticos etilénicamente insaturados o indeno o bien alquil C₁₋₄-indeno, incorporándose opcionalmente de manera adicional otros compuestos de diolefina cíclica mediante reacciones de Diels-Alder. La unidad designada con la variable s en la fórmula estructural (I) es un compuesto de diolefina cíclica incorporado mediante unión radicalaria, que no ha entrado en ninguna reacción de Diels-Alder. La unidad designada con la variable t en la fórmula estructural (I) es una unidad de indeno o alquil C₁₋₄-indeno incorporada mediante unión radicalaria, que no ha entrado en ninguna reacción de Diels-Alder con un compuesto de diolefina cíclica. La unidad designada con la variable u en la fórmula estructural (I) es una unidad incorporada a través de unión radicalaria, que procede del compuesto aromático etilénicamente insaturado, que no ha entrado en ninguna reacción de Diels-Alder con un compuesto de diolefina cíclica.
- En la fórmula estructural (I) pueden distinguirse estadísticamente en particular el orden, la presencia y el número de unidades con las variables p, q, r, s, t y u para moléculas de copolímero individuales de la resina de hidrocarburo. Las variables n, m y o indican si en las respectivas unidades están unidos entre sí uno o varios compuestos de diolefina cíclica mediante reacciones de Diels-Alder. Ventajosamente se aplica para la unidad designada con la variable p en la fórmula estructural (I) que cuando p es mayor que 1, cada n puede ser independientemente entre sí un número entero de 0 a 6, preferentemente de 0 a 4, más preferentemente de 0 a 2. Lo correspondiente se aplica para las unidades designadas con las variables q y r en la fórmula estructural (I).
- Preferentemente asciende la suma de las variables p, q, r, s, t y u a al menos 1, más preferentemente a de 1 a 10, aún más preferentemente a de 1 a 8, de manera especialmente preferente a de 2 a 6.
- Tal como se muestra en la fórmula estructural (I), pueden estar sustituidas las distintas unidades. Las unidades aromáticas pueden estar en particular polisustituidas.
- La resina de hidrocarburo de acuerdo con la invención presenta un PDI de 1 a inferior a 2,3. Preferentemente, la resina de hidrocarburo presenta un índice de polidispersidad (PDI) de 1 a 2,1, preferentemente de 1,5 a 2,0, más preferentemente de 1,5 a 1,95. Se ha encontrado que las resinas de hidrocarburo con los PDI mencionados anteriormente presentan una compatibilidad muy buena con polímeros base de adhesivos calientes, en particular con mPO, APAO y EVAC.
- La resina de hidrocarburo de acuerdo con la invención contiene del 4 al 20 % en peso, con respecto a la masa total de la resina de hidrocarburo, de unidades de indeno y/o alquil C₁₋₄-indeno. Preferentemente, la resina de hidrocarburo de acuerdo con la invención contiene del 1 al 20 % en peso, preferentemente del 4 al 20 % en peso, más preferentemente del 4 al 16 % en peso, aún más preferentemente del 5 al 15 % en peso, de manera especialmente preferente del 7 al 13 % en peso, con respecto a la masa total de la resina de hidrocarburo, de unidades de indeno y/o alquil C₁₋₄-indeno. Se ha encontrado que las resinas de hidrocarburo con las cantidades mencionadas anteriormente de unidades de indeno y/o alquil C₁₋₄-indeno presentan una compatibilidad muy buena con polímeros base de adhesivos calientes, en particular con mPO, APAO y EVAC.
- El contenido en indeno en la resina de hidrocarburo puede determinarse por ejemplo por medio de pirólisis-cromatografía de gases con un detector de ionización de llama (FID). Con este método puede determinarse también el contenido de las unidades restantes en la resina de hidrocarburo.
- Preferentemente contiene la resina de hidrocarburo del 40 al 85 % en peso, preferentemente del 45 al 70 % en peso, más preferentemente del 45 al 65 % en peso de unidades que proceden del compuesto de diolefina cíclica, con respecto a la masa total de la resina de hidrocarburo.
- Si se usa como componente de compuesto aromático una mezcla que contiene indeno y/o alquil C₁₋₄-indeno y al menos uno, en particular al menos dos, compuestos aromáticos etilénicamente insaturados con en cada caso independientemente entre sí de 8 a 15, preferentemente de 8 a 13, átomos de carbono, puede presentar la resina de hidrocarburo preferentemente además de unidades de indeno y/o alquil C₁₋₄-indeno también otras unidades que proceden de los compuestos aromáticos etilénicamente insaturados. Preferentemente, la resina de hidrocarburo contiene del 5 al 25 % en peso, preferentemente del 10 al 25 % en peso, más preferentemente del 15 al 25 % en peso de unidades de indeno y/o alquil C₁₋₄-indeno y unidades que proceden de compuestos aromáticos etilénicamente insaturados, con respecto a la masa total de la resina de hidrocarburo.
- La resina de hidrocarburo presenta preferentemente un M_z de 800 a 2450 g/mol, preferentemente de 800 a 1800 g/mol, más preferentemente de 800 a 1750 g/mol, aún más preferentemente de 800 a 1700 g/mol.
- El experto conoce distintos pesos moleculares. Así este conoce el peso molecular promediado en número M_n, el peso molecular promediado en peso M_w y el peso molecular promedio centrifugal M_z. En cuestión se abrevia el peso molecular promedio centrifugal M_z también como peso molecular M_z. La relación M_w/M_n del peso molecular

promediado en número Mn y del peso molecular promediado en peso Mw se designa como polidispersidad PDI.

El experto conoce procedimientos para la determinación de los pesos moleculares Mn, Mw y Mz. Así este puede determinar los pesos moleculares Mn, Mw y Mz por ejemplo con ayuda de la cromatografía de permeación en gel o por medio de espectrometría de masa, preferentemente con cromatografía de permeación en gel. Para mediciones con la cromatografía de permeación en gel se usa preferentemente THF como eluyente. Como patrón de calibración se usa preferentemente poliestireno. Las mediciones con la cromatografía de permeación en gel se realizan ventajosamente con columnas lineales con una porosidad de 1000 Å. Se usan preferentemente detectores de índice de refracción y UV. Con un detector UV puede indicarse adicionalmente a la masa molar también el grado de hidrogenación de una sección de masa molar.

Además, la resina de hidrocarburo presenta preferentemente un Mn de 200 a 600 g/mol, más preferentemente de 220 a 500 g/mol, de manera especialmente preferente de 250 a 400 g/mol. Ventajosamente, la resina de hidrocarburo de acuerdo con la invención presenta un Mw de 300 a 800 g/mol, preferentemente de 400 a 800 g/mol, de manera especialmente preferente de 500 a 800 g/mol.

Tal como es evidente para el experto, los pesos moleculares indicados para los oligómeros no pueden compararse directamente con los pesos moleculares promediados en número o promediados en peso preferentes, indicados para las resinas de hidrocarburo de acuerdo con la invención. Esto se debe en particular a que los pesos moleculares son pesos moleculares absolutos para los oligómeros, mientras que los pesos moleculares preferentes, indicados para las resinas de hidrocarburo de acuerdo con la invención son pesos moleculares relativos con respecto a patrón de poliestireno con los pesos moleculares mencionados anteriormente.

La resina de hidrocarburo presenta preferentemente un punto de ablandamiento, determinado según el método de anillo y cono de acuerdo con la norma ASTM D3461, de 80 °C a 140 °C, preferentemente de 90 °C a 130 °C, más preferentemente de 100 °C a 120 °C.

La resina de hidrocarburo de acuerdo con la invención puede presentar además una coloración insignificante. Preferentemente, las resinas de hidrocarburo presentan un índice colorimétrico de Gardner de 14 o inferior, preferentemente de 12 o inferior, más preferentemente de 11 o inferior. Debido a ello, la resina de hidrocarburo de acuerdo con la invención presenta una buena capacidad de hidrogenación y una buena compatibilidad con otros componentes, por ejemplo en adhesivos calientes, productos de caucho, betún y tintas de impresión.

El índice colorimétrico de Gardner se determina preferentemente según la norma ISO 4630, en particular ISO 4630:2015.

La resina de hidrocarburo de acuerdo con la invención preferentemente no está hidrogenada. En particular, la resina de hidrocarburo de acuerdo con la invención puede presentar en el espectro de RMN de ^1H un contenido de protones aromáticos con respecto a la cantidad total de protones en espectro de RMN de ^1H , del 1 % al 30 %, a este respecto en particular del 2 % al 25 % o del 3 % al 20 %. Además, la resina de hidrocarburo de acuerdo con la invención puede presentar en particular en el espectro de RMN de ^1H un contenido de protones olefínicos con respecto a la cantidad total de protones en espectro de RMN de ^1H , del 1 % al 20 %, a este respecto en particular del 1 % al 10 % o del 3 % al 10 %, los espectros de RMN de ^1H se miden preferentemente en CDCl_3 . Los protones aromáticos aparecen en el espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 preferentemente en el intervalo de 6,01 ppm a 8,00 ppm. Los protones olefínicos aparecen en el espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 preferentemente en el intervalo de 5,00 ppm a 6,00 ppm.

Además, la resina de hidrocarburo de acuerdo con la invención puede hidrogenarse bien. En particular, la resina de hidrocarburo de acuerdo con la invención es soluble en una mezcla de hidrocarburos saturados, líquidos a temperatura ambiente, en particular bencinas refinadas libres de compuestos aromáticos, a temperatura ambiente. Las mezclas de este tipo pueden obtenerse en el comercio con la denominación D40, por ejemplo Exxsol D40 o Shellsol D40.

Además, la resina de hidrocarburo de acuerdo con la invención puede llevarse mediante hidrogenación en el intervalo de 0,5 a 5 horas, preferentemente de 0,5 a 3 horas, de manera especialmente preferente de 0,75 a 1,5 horas hasta un índice de amarilleado de 5 o menos, preferentemente de 3 o menos, de manera especialmente preferente de 1 o menos. El índice de amarilleado se determina según la norma ASTM D1209-05(2011) o ISO 6271:2015. Las resinas de hidrocarburo que pueden hidrogenarse bien pueden hidrogenarse desde el punto de vista técnico de procedimiento de manera más fácil y más económica. Las resinas de hidrocarburo hidrogenadas obtenidas son muy compatibles con otros componentes, por ejemplo en adhesivos calientes. Dado que presentan pocas decoloraciones, pueden usarse también para un amplio espectro de aplicaciones.

Durante la hidrogenación puede conseguirse un alto grado de hidrogenación. Por ejemplo puede hidrogenarse la resina de hidrocarburo de acuerdo con la invención hasta obtener un contenido en compuestos aromáticos residuales inferior al 0,2 %, preferentemente inferior al 0,15 %, de manera especialmente preferente inferior al 0,09 %. Los contenidos en compuestos aromáticos residuales bajos provocan resinas de hidrocarburo más estables en cuanto a las decoloraciones.

De acuerdo con una forma de realización se obtiene la resina de hidrocarburo de acuerdo con la invención mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, en particular mediante el procedimiento descrito anteriormente.

La resina de hidrocarburo de acuerdo con la invención puede usarse directamente para las aplicaciones mencionadas en el presente documento, en particular para las aplicaciones de adhesivo.

La resina de hidrocarburo de acuerdo con la invención puede procesarse posteriormente también, en particular tras la separación del disolvente, de monómero que no ha reaccionado y oligómeros. En particular, la resina de hidrocarburo de acuerdo con la invención puede funcionalizarse y/o hidrogenarse.

Para ello puede realizarse en el procedimiento de acuerdo con la invención una hidrogenación a continuación de la polimerización. Mediante la hidrogenación de la resina de hidrocarburo se obtiene una resina de hidrocarburo hidrogenada. De manera correspondiente a esto se hidrogena la resina de hidrocarburo preferentemente en una etapa de hidrogenación posterior parcialmente o por completo, para obtener una resina de hidrocarburo hidrogenada.

La resina de hidrocarburo puede hidrogenarse a este respecto en particular parcialmente o por completo. La hidrogenación se realiza preferentemente en presencia de un catalizador. Como catalizador se tienen en consideración distintos catalizadores. Así pueden usarse en la hidrogenación catalizadores a base de níquel, paladio, cobalto, platino y rodio. Ventajosamente se usa níquel como catalizador. Los catalizadores mencionados anteriormente pueden estar aplicados sobre un soporte tal como óxido de aluminio, dióxido de silicio, zeolitas, minerales de arcilla tal como montmorillonita y carburo de silicio. Preferentemente se realiza la hidrogenación de la resina de hidrocarburo en presencia de un catalizador de níquel. De acuerdo con otra forma de realización preferente se usa un catalizador de níquel sobre un soporte de óxido de aluminio/óxido de silicio. Estos catalizadores pueden obtenerse en el comercio. El catalizador de níquel puede encontrarse a este respecto en particular en forma heterogénea. Debido a ello puede separarse de manera sencilla este mediante filtración tras finalizar la hidrogenación.

El término "hidrogenación parcial" se entiende en el sentido de que se hidrogenan predominantemente enlaces dobles olefinicos o que se hidrogenan también adicionalmente algunas de las unidades aromáticas de la resina de hidrocarburo. Preferentemente se hidrogena por completo la resina de hidrocarburo en la hidrogenación. En la hidrogenación completa se hidrogenan ventajosamente al menos el 70 %, preferentemente al menos el 90 %, más preferentemente al menos el 95 %, de manera especialmente preferente al menos el 99 % de los enlaces dobles olefinicos y ventajosamente al menos el 70 %, preferentemente al menos el 90 %, preferentemente al menos el 95 %, de manera especialmente preferente al menos el 99 % de los enlaces dobles aromáticos. En hidrogenaciones parciales se hidrogenan preferentemente al menos el 70 %, preferentemente al menos el 90 %, más preferentemente al menos el 95 %, de manera especialmente preferente al menos el 99 % de los enlaces dobles olefinicos y ventajosamente el 50 % o menos, preferentemente el 30 % o menos, más preferentemente el 10 % o menos de los enlaces dobles aromáticos.

La hidrogenación completa tiene la ventaja de que se forman pocos productos secundarios mediante reacciones posteriores y por consiguiente pueden evitarse decoloraciones en la resina de hidrocarburo a ser posible en su mayor parte.

Si la resina de hidrocarburo se ha hidrogenado parcialmente o por completo, puede determinarse por medio de espectroscopía RMN, en particular mediante determinación del contenido de enlaces dobles aromáticos y/u olefinicos por medio de espectroscopía de RMN de ^1H . Preferentemente, el contenido en compuestos aromáticos residuales indica el contenido de protones aromáticos, con respecto a la cantidad total de protones en el espectro de RMN de ^1H .

La hidrogenación puede realizarse en presencia de un disolvente, en particular de un disolvente alifático. Igualmente puede usarse como disolvente una mezcla de hidrocarburos saturados, líquidos a temperatura ambiente, preferentemente con un punto de ebullición entre 155 °C y 170 °C, más preferentemente entre 160 °C y 165 °C. Los disolventes adecuados son por ejemplo bencinas refinadas. Tales mezclas pueden obtenerse en el comercio con la denominación D40, por ejemplo Exxsol D40 o Shellsol D40. Mediante adición del disolvente puede reducirse la viscosidad de la resina de hidrocarburo. Además puede ahorrarse hidrógeno con el uso de un disolvente alifático tal como D40 en comparación con el uso de un disolvente aromático.

Preferentemente puede añadirse a la resina de hidrocarburo el 80 % en peso o más, en particular el 90 % en peso o más o el 100 % en peso o más, con respecto a la masa de resina de hidrocarburo, de disolvente. Preferentemente se usa una mezcla de hidrogenación que contiene resina de hidrocarburo y disolvente. Ventajosamente, la mezcla de hidrogenación es una solución. Preferentemente, la mezcla de hidrogenación presenta el 50 % de resina de hidrocarburo.

La hidrogenación puede realizarse de manera discontinua o continua. Preferentemente se realiza la hidrogenación de manera continua. La hidrogenación continua o discontinua es a este respecto independiente de la polimerización con respecto a la resina de hidrocarburo no hidrogenada. Así puede realizarse la polimerización de manera continua y la hidrogenación de manera discontinua o a la inversa. Además pueden realizarse la polimerización y la hidrogenación de manera continua. Finalmente pueden realizarse la polimerización y la hidrogenación de manera discontinua.

Ventajosamente puede realizarse la hidrogenación en una columna de burbujas con circulación en bucles. De manera conveniente se hace circular la mezcla de hidrogenación durante la hidrogenación. La columna de burbujas con circulación en bucles presenta ventajosamente un eyector de gas-líquido. Mediante el uso de una columna de burbujas con circulación en bucles en unión con un eyector de gas-líquido puede conseguirse un mezclado especialmente bueno de la resina de hidrocarburo que va a hidrogenarse con hidrógeno y el catalizador añadido dado el caso, de manera que pueda acortarse el tiempo de hidrogenación.

Preferentemente se realiza la hidrogenación con una presión de más de 60 bar, en particular de 65 bar a 105 bar o de 65 bar a 100 bar o de 70 bar a 95 bar. Debido a ello puede ajustarse la hidrogenación de la resina de hidrocarburo hasta el grado de hidrogenación deseado.

La hidrogenación se realiza además preferentemente a una temperatura de 240 °C o más alta, en particular de 240 °C a 300 °C o de 250 °C a 280 °C. Se ha determinado que a una temperatura de hidrogenación por debajo de 240 °C, la hidrogenación se desarrolla lentamente y pueden formarse a temperaturas de más de 300 °C de nuevo cada vez más productos secundarios.

En una columna de burbujas con circulación en bucles usada a gran escala habitualmente puede realizarse la hidrogenación durante de 50 a 160 minutos, preferentemente durante de 60 a 150 minutos, y de manera especialmente preferente durante de 80 a 150. Debido a ello pueden ajustarse el grado de hidrogenación deseado de la resina de hidrocarburo hidrogenada así como la claridad.

De acuerdo con una forma de realización especialmente preferente de la invención está prevista tanto tras la polimerización como también tras la hidrogenación una etapa de reducción de la presión. La primera etapa de reducción de la presión tras la polimerización sirve para la separación de componentes volátiles, en particular del disolvente y/o monómero que no ha reaccionado y/u oligómero del flujo de producto. Mediante el aprovechamiento de la caída de presión en la primera etapa de reducción de la presión se activa el flujo de producto, de manera que se separan los componentes más volátiles. Preferentemente puede introducirse el flujo de producto que contiene la resina de hidrocarburo en la primera etapa de reducción de la presión a una temperatura de 200 °C a 300 °C, de manera especialmente preferente a una temperatura de 220 °C a 260 °C o de 230 °C a 250 °C.

Preferentemente, la resina de hidrocarburo tras la primera etapa de reducción de la presión presenta tan solo el 3 % en peso o menos, preferentemente el 1 % en peso o menos, más preferentemente el 0,5 % en peso o menos de disolvente y/o monómero que no ha reaccionado, en cada caso con respecto a la masa de resina de hidrocarburo.

En la primera etapa de reducción de la presión puede reducirse la presión absoluta hasta 1 bar o menos, preferentemente 0,1 bar o menos y de manera especialmente preferente hasta 0,03 bar o menos. Mediante la caída de la presión puede prescindirse de instalaciones agitadas costosas tal como el evaporador de capa fina o equipos de destilación estabilizadora de agua. Debido a ello puede realizarse el procedimiento de manera más económica y menos propensa a averías. Un evaporador de capa fina puede usarse sin embargo en el procedimiento tras la polimerización y primera etapa de reducción de la presión siguiente. Mediante esto puede conseguirse un contenido bajo de disolvente en la resina de hidrocarburo tras la polimerización. Tras la hidrogenación puede estar prevista preferentemente una segunda etapa de reducción de la presión. En la segunda etapa de reducción de la presión puede separarse al menos una parte de las partes constituyentes volátiles, en particular del disolvente, de la resina de hidrocarburo hidrogenada, sin que se produzca mediante la carga térmica adicional una gran cantidad de productos secundarios y se empeoren los índices colorimétricos de la resina. Preferentemente, la resina de hidrocarburo hidrogenada presenta tras la segunda etapa de reducción de la presión el 2 % en peso o menos, preferentemente el 0,5 % en peso o menos o el 0,03 % en peso o menos de disolvente, en cada caso con respecto a la masa de la resina de hidrocarburo hidrogenada.

La reducción de la presión en la segunda etapa de reducción de la presión puede realizarse en dos pasos de reducción de la presión. A este respecto en un primer paso de reducción de la presión puede reducirse la presión absoluta hasta 0,5 bar o menos, preferentemente 0,2 bar o menos, preferentemente 0,05 bar o menos o de manera especialmente preferente hasta 0,01 bar o menos. Tras la hidrogenación se separa preferentemente en primer lugar el catalizador. El catalizador puede separarse por ejemplo mediante filtración. La mezcla de hidrogenación se introduce preferentemente con una temperatura de 190 °C a 270 °C, más preferentemente de 200 °C a 260 °C, más preferentemente de 210 °C a 250 °C, más preferentemente de 220 °C a 240 °C, aún más preferentemente de 230 °C en el primer paso de reducción de la presión. Tras el primer paso de reducción de la presión puede introducirse la mezcla de hidrogenación en el segundo paso de reducción de la presión con una temperatura de 190 °C a 270 °C, preferentemente de 200 °C a 260 °C, de manera especialmente preferente de 210 °C a 250 °C, o de 220 °C a 240 °C. En el segundo paso de reducción de la presión puede reducirse la presión absoluta preferentemente hasta 0,1 bar o menos, preferentemente 0,05 bar o menos, más preferentemente 0,03 bar o menos, más preferentemente 0,01 bar o menos.

Adicionalmente, la mezcla de hidrogenación de la que se ha separado previamente dado el caso el catalizador añadido, puede introducirse directamente antes de la segunda etapa de reducción de la presión en una etapa de reducción de

la presión previa. La mezcla de hidrogenación puede presentar a este respecto una temperatura de 240 °C a 300 °C, preferentemente de 250 °C a 290 °C y de manera especialmente preferente de 260 °C a 280 °C. Preferentemente, en la etapa de reducción de la presión previa puede reducirse la sobrepresión hasta 3 bar o menos, preferentemente 2 bar o menos, más preferentemente 1,5 bar o menos, aún más preferentemente 1 bar o menos.

5 Si está prevista una etapa de reducción de la presión previa, se introduce preferentemente la mezcla extraída de la etapa de reducción de la presión previa en la segunda etapa reducción de la presión.

10 Mediante la realización de una o varias etapas de reducción de la presión puede reducirse el espacio de tiempo en el que la resina de hidrocarburo y/o la resina de hidrocarburo hidrogenada se mantiene hasta una temperatura alta. También esta medida puede servir para la reducción de los productos secundarios.

15 De acuerdo con una forma de realización están previstos tras la hidrogenación dos pasos de evaporación con reducción de la presión. Estos dos pasos de evaporación con reducción de la presión forman preferentemente la segunda etapa de reducción de la presión. Para ello se separa preferentemente en primer lugar el catalizador. El catalizador puede separarse por ejemplo mediante filtración. A continuación, en el primer paso de evaporación con reducción de la presión se conduce la mezcla de hidrogenación preferentemente libre de catalizador a un primer recipiente a presión. La presión en el primer recipiente a presión es más baja que la presión de la mezcla de hidrogenación. Preferentemente se reduce la presión de la mezcla de hidrogenación en el primer recipiente a presión hasta una presión absoluta de 3 bar o menos, preferentemente 2 bar o menos, más preferentemente 1,5 bar o menos, aún más preferentemente 1 bar o menos. Mediante esto puede separarse en particular hidrógeno de la mezcla de hidrogenación.

25 En el segundo paso de evaporación con reducción de la presión se conduce la mezcla resultante a un segundo recipiente a presión. La presión en el segundo recipiente a presión es más baja que la presión de la mezcla resultante. Preferentemente se reduce la presión de la mezcla resultante en el segundo recipiente a presión hasta 0,1 bar o menos, preferentemente 0,05 bar o menos, de manera especialmente preferente 0,03 bar o menos. Mediante esto puede separarse en particular el disolvente. Ventajosamente, tras el segundo paso de evaporación con reducción de la presión está previsto un evaporador de capa fina, que se hace funcionar con 0,01 bar o menos, preferentemente con 0,005 bar o menos, más preferentemente con 0,003 bar o menos. De esta manera puede separarse el disolvente en su mayor parte de la resina de hidrocarburo hidrogenada.

35 La mezcla de hidrogenación se introduce preferentemente con una temperatura de 190 °C a 270 °C, más preferentemente de 200 °C a 260 °C, más preferentemente de 210 °C a 250 °C, más preferentemente de 220 °C a 240 °C, aún más preferentemente de 230 °C en el primer paso de evaporación con reducción de la presión. Tras el primer paso de evaporación con reducción de la presión puede introducirse la mezcla de hidrogenación en el segundo paso de evaporación con reducción de la presión con una temperatura de 190 °C a 270 °C, preferentemente de 200 °C a 260 °C, de manera especialmente preferente de 210 °C a 250 °C, o de 220 °C a 240 °C. Tras el segundo paso de evaporación con reducción de la presión puede introducirse la mezcla de hidrogenación en el evaporador de capa fina con una temperatura de 180 °C a 260 °C, preferentemente de 190 °C a 250 °C, de manera especialmente preferente de 200 °C a 240 °C, o de 210 °C a 230 °C.

45 La resina de hidrocarburo hidrogenada de acuerdo con la invención puede obtenerse mediante hidrogenación de una resina de hidrocarburo de acuerdo con la invención y/o mediante el procedimiento descrito en el presente documento.

50 Preferentemente, en la resina de hidrocarburo hidrogenada se encuentran hidrogenados los enlaces dobles olefínicos en al menos el 70 %, preferentemente al menos el 90 % o al menos el 95 % o al menos el 99 %. Mediante hidrogenación parcial o completa de los enlaces dobles olefínicos puede reducirse la formación de decoloraciones en la resina de hidrocarburo hidrogenada. Como alternativa o adicionalmente pueden encontrarse hidrogenados los enlaces dobles aromáticos en al menos el 70 %, preferentemente al menos el 90 % o al menos el 95 % o al menos el 99 %. Mediante hidrogenación parcial o completa de los enlaces dobles aromáticos puede reducirse la formación de decoloraciones en la resina de hidrocarburo hidrogenada. Se obtienen resinas más estables.

55 La resina de hidrocarburo hidrogenada presenta ventajosamente un contenido residual de enlaces dobles olefínicos inferior al 0,1 %, preferentemente inferior al 0,05 %, de manera especialmente preferente inferior al 0,01 %, y un contenido en compuesto aromático residual inferior al 0,2 %, preferentemente inferior al 0,15 %, de manera especialmente preferente inferior al 0,09 %. El contenido en enlaces dobles puede determinarse por medio de espectroscopia de RMN de ¹H.

60 Preferentemente, la resina de hidrocarburo hidrogenada presenta un Mz de 800 a 2500 g/mol, preferentemente de 800 a 1800 g/mol, más preferentemente de 800 a 1600 g/mol, de manera especialmente preferente de 800 a 1400 g/mol. Además, la resina de hidrocarburo hidrogenada presenta ventajosamente un Mn de 200 a 600 g/mol, preferentemente de 220 a 500 g/mol, de manera especialmente preferente de 220 a 400 g/mol. Preferentemente, la resina de hidrocarburo hidrogenada presenta un Mn de 300 a 800 g/mol, más preferentemente de 250 a 700 g/mol, de manera especialmente preferente de 300 a 600 g/mol.

La resina de hidrocarburo hidrogenada presenta preferentemente un índice de polidispersidad de 1 a inferior a 2,3, preferentemente de 1,5 a 2,2, de manera especialmente preferente de 1,5 a 2,1.

El punto de ablandamiento de la resina de hidrocarburo hidrogenada según el método del anillo y cono de acuerdo con la norma ASTM D3461 asciende preferentemente a de 80 °C a 140 °C, preferentemente a de 90 °C a 130 °C o a de 90 °C a 125 °C.

Además puede presentar la resina de hidrocarburo hidrogenada un índice colorimétrico de Hazen de 40 o menos, en particular de 25 o menos. El índice colorimétrico de Hazen se determina según la norma DIN EN ISO 6271:2016-05. El índice colorimétrico de Hazen puede designarse también como índice colorimétrico de platino-cobalto.

La resina de hidrocarburo hidrogenada presenta ventajosamente un índice de amarilleado de 3 o menos, preferentemente de 1 o menos. El índice de amarilleado se determina según la norma ASTM D1209-05(2011).

Las ventajas mencionadas anteriormente de la resina de hidrocarburo, en particular la buena compatibilidad, la baja coloración, la aplicabilidad variada y la buena estabilidad se aplican de manera correspondiente para la resina de hidrocarburo hidrogenada.

Es objeto de la invención además una composición que contiene

- una resina de hidrocarburo de acuerdo con la invención o una resina de hidrocarburo hidrogenada de acuerdo con la invención, y
- un polímero base de adhesivo, por ejemplo una metalocenopoliolefina o un copolímero de etileno-acetato de vinilo o una polialfaolefina amorfa o un copolímero de bloque de estireno.

Otro objeto de la invención es el uso de una resina de hidrocarburo de acuerdo con la invención o de una resina de hidrocarburo hidrogenada de acuerdo con la invención como agente de pegajosidad o agente adhesivo en adhesivos calientes, en particular en adhesivos calientes que se basan en metalocenopoliolefina, copolímero de etileno-acetato de vinilo, polialfaolefinas amorfas o copolímeros de bloqueo de estireno, y/o en adhesivos que contienen disolvente, en particular en adhesivos de copolímero de bloque de estireno que contienen disolvente.

Es objeto de la invención también el uso de la resina de hidrocarburo como agente de modificación en productos de caucho, en particular para la mejora de las propiedades mecánicas y dinámicas en productos de caucho, en betún, en particular como aditivo y/o como agente de hidrofobización en betún, en particular para asfalto, o como agentes de modificación y/o hidrofobización en tintas de impresión.

Además es objeto de la invención el uso de la resina de hidrocarburo hidrogenada como aditivo en laca, en plástico, en particular como agente de modificación en plástico, en caucho, en betún, en particular como agente de hidrofobización en betún, por ejemplo para membranas para tejado, en láminas de polipropileno, en particular como agente de modificación y/o de hidrofobización en láminas de polipropileno, en particular láminas de BOPP, en productos cosméticos o como agente de pegajosidad en composiciones de adhesivo, en particular para aplicaciones en la industria de artículos de higiene así como para su uso en envases para alimentos.

Ejemplos

A continuación se explica en más detalle la invención por medio de una preparación no limitativa a modo de ejemplo de una resina de hidrocarburo con posterior hidrogenación para la preparación de una resina de hidrocarburo hidrogenada. Las presiones indicadas son presiones absolutas.

En el procedimiento de polimerización continuo representado esquemáticamente en la figura 1 se encuentra en el tanque de reserva 11 una fracción de petróleo (que puede obtenerse como BN-200 de Dow Chemical, designado a continuación como BN-200), que es rica en dicitopentadieno, dímeros de metilciclopentadieno y dímeros de ciclopentadieno-metilciclopentadieno (a continuación designado como compuesto de diolefina cíclica). El BN-200 contiene aproximadamente el 50 % en peso de compuesto de diolefina cíclica, aproximadamente el 2,5 % en peso de indeno y alquil C₁₋₄-indeno, aproximadamente el 6 % en peso de compuestos aromáticos etilénicamente insaturados y aproximadamente el 41,5 % en peso de componentes no reactivos, en cada caso con respecto a la masa total de BN-200. En el tanque de reserva 12 se encuentra otra fracción de petróleo (a continuación designada como fracción C9), que es rica en estireno, viniltoluenos, indeno y metilindenos (a continuación designada como compuestos aromáticos etilénicamente insaturados). La fracción C9 es una mezcla de compuestos aromáticos. La fracción C9 contiene aproximadamente el 27 % en peso de indeno y derivados de alquilindeno, el 1 % en peso de estireno, el 12,5 % en peso de derivados de alquilo de estireno y aproximadamente el 59,5 % en peso de componentes no reactivos. El tanque de reserva 13 contiene dicitopentadieno con una pureza de al menos el 95 %. El tanque de reserva 14 contiene xileno como disolvente inerte.

Realización de ensayo general

Desde el tanque de reserva 11, 12, 13 y 14 se prepara en el recipiente 15 una mezcla de monómeros. La mezcla de monómeros se mezcla durante la introducción en el recipiente 15 por medio de una mezcladora estática. El recipiente 15 puede presentar también un mecanismo de agitación para el mezclado. Desde los tanques de reserva 11, 12, 13 y 14 se extraen las partes constituyentes BN-200, fracción C9, dicitopentadieno puro y xileno en una cantidad tal que la mezcla de monómeros contenga compuesto de diolefina cíclica y compuestos aromáticos etilénicamente insaturados en una relación de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 4:1, con respecto a la masa del compuesto de diolefina cíclica y compuestos aromáticos etilénicamente insaturados en la mezcla de monómeros. La relación puede ajustarse en particular mediante la adición de dicitopentadieno puro del tanque de reserva 13. La mezcla de monómeros contiene además el 40 % de componentes inertes, con respecto a la masa de la mezcla de monómeros.

Desde el recipiente 15 se introduce la mezcla en primer lugar con un flujo de alimentación de 10 kg/h en el calentador 16. En el calentador 16 se lleva la mezcla de monómeros hasta una temperatura de 195 °C y a continuación se polimeriza en el reactor tubular 20. La temperatura de la mezcla de monómeros se eleva a este respecto en el calentador 16 con una velocidad de calentamiento de aprox. 68 °C/minuto hasta 195 °C. La mezcla de monómeros se encuentra solo durante el calentamiento en el calentador 16 y se transfiere directamente a continuación de esto al reactor tubular 20. De manera correspondiente a esto tiene la mezcla de monómeros un tiempo de permanencia total en el calentador 16 de aproximadamente 2,5 minutos. Debido al tiempo de permanencia corto, que en particular hasta una temperatura relevante de la reacción de 180 °C o más alta asciende a menos de 20 segundos, no tienen lugar en el calentador 16 reacciones de formación de productos en extensión notable. En el reactor tubular 20 se eleva la temperatura de la mezcla de monómeros con una velocidad de calentamiento de aproximadamente 20 °C/minuto hasta 265 °C, en el que mediante polimerización de la mezcla de monómeros se forman los productos de reacción del compuesto de diolefina cíclica y los compuestos aromáticos etilénicamente insaturados. La presión en el reactor tubular 20 asciende a 13 bar. El tiempo de permanencia en el reactor tubular 20 asciende a 60 minutos. Durante el calentamiento y durante la polimerización, la mezcla de monómeros es esencialmente líquida de manera monofásica.

En la salida del reactor tubular 20 se extraen 10 kg/h del flujo que sale y se añaden de nuevo a la mezcla de monómeros a través de la conducción 23 en la entrada del reactor tubular 20. Adicionalmente se añaden de nuevo a la mezcla de monómeros 5 kg/h de oligómeros que se separan en el desarrollo de procedimiento posterior de la resina de hidrocarburo y del disolvente inerte. Por consiguiente se alimentan continuamente 25 kg/h de mezcla de monómeros con flujo de producto de reactor reciclado y oligómero reciclado al reactor tubular 20.

Del reactor tubular 20 se obtiene tras la extracción de 10 kg/h de flujo de producto de reactor un flujo de producto de 15 kg/h de resina de hidrocarburo, disolvente, monómeros residuales y oligómeros y se introduce en el evaporador con reducción de la presión 21. El flujo entra con una temperatura de 265 °C y una presión de 13 bar en el evaporador con reducción de la presión 21. En el evaporador con reducción de la presión 21 se reduce la presión del flujo hasta 30 mbar. A este respecto se reducen el contenido en disolvente así como monómero que no ha reaccionado y oligómero en la resina de hidrocarburo hasta el 0,5 % en peso o menos. El producto de fondo del evaporador con reducción de la presión 21, que está constituido esencialmente por resina de hidrocarburo, se alimenta como flujo de producto de fondo de 7 kg/h al tanque de almacenamiento temporal 22. A través de la cabeza se descarga del evaporador con reducción de la presión 21 un flujo de vapor de 8 kg/h que contiene disolvente, monómeros que no han reaccionado y oligómeros. Para purificar aún más el producto de fondo del evaporador con reducción de la presión 21, puede usarse tras el evaporador con reducción de la presión 21 un evaporador de capa fina. A través de la conducción 22' puede extraerse la resina de hidrocarburo aún no hidrogenada del tanque de almacenamiento temporal 22.

El flujo de vapor del evaporador con reducción de la presión 21 se conduce al condensador parcial 24, en el que se separan como fase líquida los oligómeros y como fase gaseosa el disolvente y los monómeros que no han reaccionado. Los oligómeros se alimentan a través de la conducción 24' de la mezcla de monómeros en la entrada del reactor tubular 20 como flujo de oligómeros de 5 kg/h. El disolvente y los monómeros que no han reaccionado se descargan a través de la conducción 24". El condensador parcial se hace funcionar con una presión de 30 mbar y una temperatura de 110 °C. Mediante esto se reconducen a la mezcla de monómeros de manera selectiva oligómeros, mientras que las sustancias no reactivas se separan en gran parte. Debido a ello puede hacerse funcionar de manera estable el procedimiento a pesar del uso de fracciones de petróleo sin adaptación de la alimentación de materia prima.

Propiedades de las resinas de hidrocarburo

En la siguiente tabla 1 están reproducidas las distintas mezclas de monómeros y las resinas de hidrocarburo resultantes.

Tabla 1: Mezclas de monómeros y propiedades de las resinas de hidrocarburo obtenidas

N.º	Mezcla de monómeros		Propiedades de resina de hidrocarburo						
	CD	VA	Indeno	Mn	Mw	PDI	Mz	EP	Gardner
1	68	32	10,6	294	666	2,27	1925	83,3	14,1
2	70	30	9,2	375	715	1,91	1550	88,2	11,1
3	70	30	9,1	385	734	1,91	1658	87,7	11,5

4	80	20	4,4	388	784	2,02	1703	93,4	11,3
5*	85	15	1,9	342	997	2,92	2928	106,8	9
6**	68	32	10,2	276	805	2,92	5018	94	11,4

Explicaciones de la tabla 1: CD - contenido en compuesto de diolefina cíclica en la mezcla de monómeros en % en peso, con respecto a la masa del compuesto de diolefina cíclica, indeno o bien derivados de indeno y compuestos aromáticos etilénicamente insaturados; VA - contenido en compuestos aromáticos etilénicamente insaturados en la mezcla de monómeros, con respecto a la masa del compuesto de diolefina cíclica, indeno o bien derivados de indeno y compuestos aromáticos etilénicamente insaturados; Indeno - contenido en indeno en la resina en % en peso, con respecto a la masa total de la resina; Mn - peso molecular promediado en número en g/mol; Mw - peso molecular promediado en peso en g/mol; PDI - índice de polidispersidad; Mz - peso molecular promedio centrifugal en g/mol; EP - punto de ablandamiento según la norma ASTM D3461 en °C; Gardner - índice colorimétrico de Gardner según la norma ISO 4630; * - ejemplo comparativo, en el que los oligómeros no se alimentaron a la mezcla de monómeros de nuevo y se usaron BN-200 puro y ninguna fracción C9; ** - ejemplo comparativo, en el que los oligómeros no se alimentaron a la mezcla de monómeros de nuevo.

Los pesos moleculares Mn, Mw y Mz se determinaron por medio de cromatografía de permeación en gel. Como eluyente se usó THF, el modo de conducción era isocrático a una temperatura de horno de 40 °C. Además de una columna previa de poliestireno reticulada lineal se usaron tres columnas de poliestireno reticuladas lineales adicionales con una porosidad de en cada caso 1000 Å. Como detectores se usaron un detector de índice de refracción y un detector UV. Para la calibración se usó un kit de poliestireno (Ready Cal Kit de PSS) con patrón de poliestireno de 266 g/mol a 66000 g/mol así como un patrón con una masa de 162 g/mol.

El contenido en indeno se determinó por medio de pirólisis-cromatografía de gases con detección de ionización de llama. La respectiva resina de hidrocarburo se aplicó sobre un filamento de platino y se introdujo en una cámara de pirólisis, por ejemplo Pyrola 2000 de la empresa Porylab. La cámara de pirólisis estaba conectada con un cromatógrafo de gases, por ejemplo Thermo Trace GC Ultra, con una columna de capilar de 60 m (por ejemplo Optima 1 MS con 0,25 µm de espesor de película de la empresa Macherey-Nagel), cuya salida estaba acoplada a un detector de ionización de llama. La pirólisis se produjo mediante calentamiento rápido del filamento de platino hasta 600 °C. El filamento de platino estaba colocado directamente en el flujo de gas portador de helio, que transportaba los fragmentos de pirólisis para la separación en el cromatógrafo de gases.

Hidrogenación de la resina de hidrocarburo

Del tanque de almacenamiento temporal 22 se extraen en cinco hidrogenaciones distintas en cada caso 250 g de las resinas de hidrocarburo 1 a 5 y se disuelven en 250 g de Shellsol D40 con agitación. Se introdujeron 500 g de la solución resultante en un instrumento de autoclave (autoclave de 1 l de Parr Instruments, reactor de la serie 4530). A continuación se añade un catalizador de níquel sobre sílice con agitación (0,75 % en peso de catalizador de níquel, con respecto a la masa total de la solución de resina). Después se cierra el reactor y somete a prueba a 50 °C con nitrógeno con una presión de 40 bar para determinar la estanqueidad. Después de que se haya confirmado la estanqueidad, se intercambia el nitrógeno por hidrógeno y se cierra la salida del reactor.

Al inicio de la reacción se eleva la presión de hidrógeno hasta 40 bar. A continuación se calienta la mezcla de reacción en el intervalo de 45 a 50 minutos a través de un intercambiador de calor accionado con aceite caliente hasta una temperatura de reacción de 265 a 270 °C. Tras conseguir la temperatura de reacción se ajusta la presión de hidrógeno lentamente hasta 85 bar. Para la hidrogenación se mantiene la mezcla de reacción durante de 3 a 5 horas adicionales a 265 °C y 85 bar con dosificación posterior de hidrógeno continua. La hidrogenación se considera terminada cuando el consumo de hidrógeno en el reactor se encuentra por debajo de 0,5 l/h.

Tras finalizar la reacción se desconectan el flujo de entrada de hidrógeno y el aceite caliente. El reactor se llena de nuevo con nitrógeno y se enfría en el intervalo de aproximadamente 1 hora hasta aproximadamente 70 °C. A continuación se filtra la solución de resina que contiene resina de hidrocarburo hidrogenada y se introduce en un matraz de tres cuellos.

La solución de resina obtenida tras la hidrogenación se destila mediante destilación estabilizadora con vapor de agua. Para ello se calienta la solución de resina en el matraz de tres cuellos hasta 180 °C y se conduce el vapor de agua con una temperatura de 360 °C a través de un tubo de inmersión por la solución de resina. Adicionalmente se conecta el matraz a través de una trampa de enfriamiento con una bomba de vacío, de modo que la destilación puede realizarse cuidadosamente con una presión de aprox. 10 mbar.

Habitualmente se ha separado el disolvente en su mayor parte tras aprox. 2 horas de destilación. Antes de que se descargue la resina hidrogenada líquida, caliente, se añade aún el 0,5 % en peso de antioxidantes, con respecto a la masa de la resina hidrogenada, por ejemplo Irganox 1010, y se homogeneiza.

De esta manera se obtienen a partir de las resinas de hidrocarburo 1, 2, 3, 4, 5 y 6 las resinas de hidrocarburo hidrogenadas 1-H, 2-H, 3-H, 4-H, 5-H y 6-H.

La polimerización descrita anteriormente puede hacerse funcionar también de manera discontinua. La hidrogenación descrita anteriormente puede hacerse funcionar también de manera continua.

- 5 El procedimiento descrito en el ejemplo anterior puede realizarse también esencialmente con exclusión de oxígeno.

Propiedades de las resinas de hidrocarburo hidrogenadas

- 10 Las resinas de hidrocarburo hidrogenadas 1-H a 6-H están hidrogenadas completamente. Estas presentan un contenido residual de enlaces dobles olefinicos inferior al 0,01 % y un contenido en compuestos aromáticos residuales inferiores al 0,1 %. Las resinas de hidrocarburo hidrogenadas 1-H a 6-H tienen en cada caso un contenido en VOC inferior a 300 ppm. Además, las resinas de hidrocarburo hidrogenadas 1-H a 6-H presentan las propiedades siguientes expuestas en las tablas 2 y 3.

- 15 La compatibilidad de las resinas se determinó mediante determinación del punto de turbidez de acuerdo con el método descrito a continuación. Para cada una de las resinas 1-H a 6-H se preparó una mezcla con 3 g de un polímero base con 3 g de la respectiva resina. La mezcla se calentó a continuación en un tubo de ensayo con un diámetro interno de 16 mm en un baño de aceite, hasta que se obtuvo una solución transparente, calentándose como máximo hasta 260 °C. Tras el calentamiento se sacó el tubo de ensayo del baño de aceite y se limpió por fuera. A continuación se dejó enfriar la mezcla en el tubo de ensayo, en el que se agitó cuidadosamente la mezcla con un termómetro con depósito de líquido terminal rojo de 3 mm de diámetro. El depósito de líquido rojo terminal estaba en contacto durante la agitación con la base del tubo de ensayo. A intervalos regulares se interrumpió la agitación brevemente, el depósito de líquido rojo en la zona cilíndrica del tubo de ensayo se presionó contra la pared del tubo de ensayo, se sometió a prueba la visibilidad del depósito de líquido rojo a lo largo del diámetro del tubo de ensayo por la mezcla y se leyó la temperatura de la mezcla. El punto de turbidez es entonces aquella temperatura a la que el depósito de líquido rojo justamente ya no puede distinguirse a lo largo del diámetro del tubo de ensayo por la mezcla.

- 20 Para la determinación más exacta del punto de turbidez se determinó en una primera pasada el intervalo de temperatura en el que aparece el punto de turbidez. A continuación se determinó el punto de turbidez como valor medio de tres mediciones.

- 25 Las resinas muy compatibles presentan un punto de turbidez hasta 65 °C. Las resinas compatibles presentan un punto de turbidez de 66 °C a 100 °C. Las resinas poco compatibles presentan un punto de turbidez de 101 °C a 150 °C. Las resinas con mala compatibilidad presentan un punto de turbidez de 150 °C a 200 °C. Las resinas no compatibles presentan un punto de turbidez de más de 200 °C. Las resinas con un punto de turbidez de 30 °C o menos son muy compatibles.

- 30 Como polímero base para la mezcla para la determinación del punto de turbidez se usó un polímero base, que se usa normalmente en adhesivos calientes. Se usaron por tanto una metalocenopoliolefina usada normalmente en adhesivos calientes o un copolímero de etileno-acetato de vinilo usado normalmente en adhesivos calientes o una polialfaolefina amorfa usada normalmente en adhesivos calientes.

- 35 Las metalocenopoliolefinas usadas normalmente son por ejemplo Affinity GA 1900 y Affinity GA 1950 de la empresa Dow Chemical Company. Los copolímeros de etileno-acetato de vinilo usados normalmente son por ejemplo Evatane 18-500, Evatane 28-420 y Evatane 33-400 de Arkema. En el caso de los copolímeros de etileno-acetato de vinilo Evatane mencionados anteriormente, las primeras dos cifras describen el valor medio del contenido en acetato de vinilo en porcentaje en peso y las últimas tres cifras el valor medio del índice de flujo en fundido a 190 °C y 2,16 kg según la norma ISO 1133 o bien ASTM D1238. Las polialfaolefinas amorfas usadas normalmente son por ejemplo Vestoplast 608, Vestoplast 703 y Vestoplast 750 de Evonik Industries. Las resinas se usan con su naturaleza actual en cada caso. Si una de las resinas ya no puede obtenerse, se sustituye por otra resina (en cada caso de manera correspondiente mPO, EVAC, APAO), que se usa en lugar de esta normalmente en adhesivos calientes.

Tabla 2: Propiedades de las resinas de hidrocarburo hidrogenadas

N.º	Yellow	Mn	Mw	Mz	PDI	EP
1-H	1,6	408	777	1558	1,91	97,1
2-H	0,4	252	533	1285	2,11	92,7
3-H	0,6	258	540	1253	2,09	94,6
4-H	1	361	680	1350	1,88	106
5-H*	1,2	346	814	2086	2,35	111,5
6-H**	1,2	380	773	1615	2,04	102,7

- 55 Explicaciones de la tabla 2: Yellow - índice de amarilleado, medido según la norma ASTM D1209-05(2011); Mn - peso molecular promediado en número en g/mol; Mw - peso molecular promediado en peso en g/mol; Mz - peso molecular promedio centrifugal en g/mol; PDI - índice de polidispersidad; EP - punto de ablandamiento según la norma ASTM D3461 en °C; * y ** - resinas hidrogenadas de los ejemplos comparativos, véase también las explicaciones con

respecto a la tabla 1.

Tabla 3: Compatibilidad

N.º	Punto de turbidez [°C]						
	Affinity GA 1900/ 1950	Vestoplast 703	Vestoplast 750	Vestoplast 608	Evatane 18- 500	Evatane 28- 420	Evatane 33- 400
1-H	30	30	30	30	30	137	205
2-H	30	30	30	30	56 55		133
3-H	30	30	30	30	30	60	140
4-H	30	30	30	30	62	144	205
5-H*	30	170	210	215	144	250	250
6-H**	30	30	30	70	88	181	225
Explicaciones de la tabla 3: Los puntos de turbidez indicados se determinaron tal como se ha descrito anteriormente; * y ** - resinas hidrogenadas de los ejemplos comparativos, véase también las explicaciones con respecto a la tabla 1.							

- 5 Tal como se deduce de los datos anteriores, es posible mediante la polimerización térmica de compuestos de diolefina cíclica y un componente aromático que contiene indeno o alquil C₁₋₄-indeno en el procedimiento de acuerdo con la invención obtener resinas de hidrocarburo con un PDI de 2,27 e índices colorimétricos de Gardner de 14,1 o menos. A este respecto pudieron obtenerse incluso resinas de hidrocarburo con un PDI de 1,91 y un índice colorimétrico de Gardner de 11,1. Las resinas de hidrocarburo completamente hidrogenadas son muy compatibles con metalocenopoliolefinas y polialfaolefinas amorfas usadas en adhesivos calientes. En particular, las resinas de hidrocarburo completamente hidrogenadas de acuerdo con la invención muestran incluso al mismo tiempo buenas compatibilidades con copolímeros de etileno-acetato de vinilo usados normalmente en adhesivos calientes.
- 10

Números de referencia

- 15
- 11 Tanque de reserva de BN-200
 - 12 Tanque de reserva de fracción C9
 - 13 Tanque de reserva de dicitopentadieno puro
 - 14 Tanque de reserva de xileno
 - 15 Recipiente
 - 16 Calentador
 - 20 Reactor tubular
 - 21 Evaporador con reducción de la presión
 - 22 Tanque de almacenamiento temporal
 - 22' Extracción
 - 23 Reconducción de producto
 - 24 Condensador parcial
 - 24' Reconducción de oligómero
 - 24'' Descarga del disolvente y monómero que no ha reaccionado

REIVINDICACIONES

1. Resina de hidrocarburo que puede obtenerse mediante polimerización térmica de un componente de diolefina cíclica que contiene un compuesto de diolefina cíclica con un componente de compuesto aromático que contiene indeno y/o alquil C₁₋₄-indeno, en la que la resina de hidrocarburo presenta un índice de polidispersidad (PDI) de 1 a inferior a 2,3 y contiene unidades de repetición que proceden del compuesto de diolefina cíclica y unidades de indeno y/o alquil C₁₋₄-indeno, y contiene opcionalmente otras unidades que proceden del componente de compuesto aromático, en la que la resina de hidrocarburo contiene del 4 al 20 % en peso, con respecto a la masa total de la resina de hidrocarburo, de unidades de indeno y/o alquil C₁₋₄-indeno.
2. Resina de hidrocarburo según la reivindicación 1, caracterizada por que la resina de hidrocarburo presenta un índice de polidispersidad (PDI) de 1 a 2,1, preferentemente de 1,5 a 2,0, más preferentemente de 1,5 a 1,95.
3. Resina de hidrocarburo según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la resina de hidrocarburo contiene del 4 al 16 % en peso, aún más preferentemente del 5 al 15 % en peso, de manera especialmente preferente del 7 al 13 % en peso, con respecto a la masa total de la resina de hidrocarburo, de unidades de indeno y/o alquil C₁₋₄-indeno.
4. Resina de hidrocarburo según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la resina de hidrocarburo presenta un Mz de 800 a 2450 g/mol, preferentemente de 800 a 1800 g/mol, más preferentemente de 800 a 1750 g/mol, aún más preferentemente de 800 a 1700 g/mol, y/o por que la resina de hidrocarburo presenta un punto de ablandamiento, determinado según el método de anillo y cono de acuerdo con la norma ASTM D3461, de 80 °C a 140 °C, preferentemente de 90 °C a 130 °C, más preferentemente de 100 °C a 120 °C, y/o presenta un índice colorimétrico de Gardner de 14 o inferior, preferentemente de 12 o inferior, más preferentemente de 11 o inferior.
5. Resina de hidrocarburo según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el componente de diolefina cíclica contiene el 30 % en peso o más, preferentemente el 35 % en peso o más, más preferentemente el 50 % en peso o más, aún más preferentemente el 60 % en peso o más, aún más preferentemente el 70 % en peso o más, con respecto a la masa total del componente de diolefina cíclica, del compuesto de diolefina cíclica.
6. Resina de hidrocarburo según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el compuesto de diolefina cíclica contiene un ciclodialqueno conjugado y/o se selecciona del grupo que está constituido por ciclopentadieno, derivados de ciclopentadieno tal como metilciclopentadieno, etilciclopentadieno, pentametilciclopentadieno, etiltetrametilciclopentadieno y mezclas de los mismos.
7. Resina de hidrocarburo según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que la resina de hidrocarburo contiene del 40 al 85 % en peso, preferentemente del 45 al 70 % en peso, más preferentemente del 45 al 65 % en peso de unidades que proceden del compuesto de diolefina cíclica, con respecto a la masa total de la resina de hidrocarburo.
8. Resina de hidrocarburo según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el componente de compuesto aromático es una mezcla de compuestos aromáticos, que contiene indeno y/o alquil C₁₋₄-indeno y al menos uno, en particular al menos dos, compuestos aromáticos etilénicamente insaturados con en cada caso independientemente entre sí de 8 a 15, preferentemente de 8 a 13, átomos de carbono.
9. Resina de hidrocarburo según la reivindicación 8, caracterizada por que la mezcla de compuestos aromáticos es una mezcla que contiene el 50 % en peso o menos de compuestos aromáticos de vinilo tal como estireno, α -metilestireno, *o*-viniltolueno, *m*-viniltolueno y *p*-viniltolueno, el 30 % en peso o menos de indeno y el 15 % en peso o menos de alquil C₁₋₄-indeno, con respecto a la masa total de la mezcla, o es una mezcla que contiene el 60 % en peso o menos de indeno y/o alquil C₁₋₄-indeno, con respecto a la masa total de la mezcla.
10. Resina de hidrocarburo según una de las reivindicaciones 8 o 9, caracterizada por que la resina de hidrocarburo contiene del 5 al 25 % en peso, preferentemente del 10 al 25 % en peso, más preferentemente del 15 al 25 % en peso de unidades de indeno y/o alquil C₁₋₄-indeno y unidades que proceden de compuestos aromáticos etilénicamente insaturados, con respecto a la masa total de la resina de hidrocarburo.
11. Procedimiento para la preparación de una resina de hidrocarburo según una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que se lleva a polimerización una mezcla de monómeros, que contiene un componente de compuesto aromático que contiene indeno y/o alquil C₁₋₄-indeno y un componente de diolefina cíclica que contiene un compuesto de diolefina cíclica, mediante calentamiento hasta una temperatura de polimerización de al menos 180 °C, para obtener un flujo de producto que contiene resina de hidrocarburo, en el que oligómeros, que contienen unidades que proceden del compuesto de diolefina cíclica y/o unidades que proceden del componente de compuesto aromático, se separan del flujo de producto y se alimentan de nuevo a la mezcla de monómeros.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por que la mezcla de monómeros es esencialmente líquida

de manera monofásica durante el calentamiento hasta la temperatura de polimerización y durante la polimerización, y/o por que la temperatura de polimerización asciende a de 200 °C a 300 °C, preferentemente a de 230 °C a 300 °C o a de 240 °C a 280 °C o a de 250 °C a 270 °C, y/o por que la polimerización se realiza con una presión de 10 bar a 25 bar, preferentemente de 10 bar a 20 bar o de 13 bar a 18 bar, y/o por que la polimerización se realiza de manera continua en un reactor tubular.

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 o 12, caracterizado por que el componente de diolefina cíclica se define de acuerdo con la reivindicación 5 y/o el compuesto de diolefina cíclica se define de acuerdo con la reivindicación 6 y/o el componente de compuesto aromático se define de acuerdo con la reivindicación 8 o 9.

14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 13, caracterizado por que el compuesto de diolefina cíclica se define de acuerdo con la reivindicación 6 y el componente de compuesto aromático se define de acuerdo con la reivindicación 8 o 9 y la mezcla de monómeros contiene del 50 al 95 % en peso, preferentemente del 60 al 95 % en peso, o del 65 al 90 % en peso o del 65 al 85 % en peso o del 65 al 80 % en peso del compuesto de diolefina cíclica, con respecto a la masa total del compuesto de diolefina cíclica, indeno y/o alquil C₁₋₄-indeno y compuestos aromáticos etilénicamente insaturados.

15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 14, caracterizado por que el compuesto de diolefina cíclica se define de acuerdo con la reivindicación 6 y el componente de compuesto aromático se define de acuerdo con la reivindicación 8 o 9 y la mezcla de monómeros contiene del 5 al 40 % en peso, preferentemente del 10 al 35 % en peso o del 15 al 35 % en peso o del 25 al 35 % en peso de indeno y/o alquil C₁₋₄-indeno y compuestos aromáticos etilénicamente insaturados, con respecto a la masa total del compuesto de diolefina cíclica, indeno y/o alquil C₁₋₄-indeno y compuestos aromáticos etilénicamente insaturados.

16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 15, caracterizado por que la mezcla de monómeros comprende un disolvente no polimerizable, preferentemente que contiene compuestos aromáticos mono- o polisustituídos, en particular mono- o disustituídos con alquilo con 7 a 10 átomos de carbono, por ejemplo *o*-xileno, *m*-xileno, *p*-xileno y/o etilbenceno.

17. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 16, caracterizado por que los oligómeros ebulen con una presión absoluta de 100 mbar o menos, en particular 50 mbar o menos, preferentemente 30 mbar, y a una temperatura de 80 °C o más, preferentemente de 80 °C a 120 °C, más preferentemente de 90 °C a 115 °C, aún más preferentemente de 100 °C a 110 °C, y/o presentan un peso molecular de 100 a 600 g/mol, preferentemente de 130 a 600 g/mol o de 150 a 600 g/mol.

18. Procedimiento según una de las reivindicaciones 16 o 17, caracterizado por que los oligómeros y el disolvente no polimerizable opcional tras la polimerización se separan parcialmente, preferentemente por completo mediante evaporación en intervalos o preferentemente de manera continua del flujo de producto y/o los oligómeros tras la evaporación se separan parcialmente o preferentemente por completo en intervalos o preferentemente continua mediante condensación completa o preferentemente parcial del disolvente no polimerizable y/o tras la condensación se alimentan de nuevo en intervalos o, preferentemente de manera continua a la mezcla de monómeros para una polimerización posterior.

19. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 18, caracterizado por que la resina de hidrocarburo se hidrogena parcialmente o por completo en una siguiente etapa de hidrogenación, para obtener una resina de hidrocarburo hidrogenada.

20. Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado por que la etapa de hidrogenación se realiza en presencia de un disolvente, preferentemente de un disolvente alifático o una mezcla de hidrocarburos saturados, líquidos a temperatura ambiente y/o en presencia de un catalizador, en particular de un catalizador de níquel.

21. Procedimiento según una de las reivindicaciones 19 o 20, caracterizado por que la etapa de hidrogenación se realiza con una presión de más de 60 bar, en particular de 65 a 105 bar o de 65 a 100 bar o de 70 a 95 bar, y/o a una temperatura de 240 °C o más alta, en particular de 240 °C a 300 °C o de 250 °C a 280 °C.

22. Resina de hidrocarburo hidrogenada que puede obtenerse mediante hidrogenación de una resina de hidrocarburo según una de las reivindicaciones 1 a 10 y/o mediante un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 19 a 21.

23. Resina de hidrocarburo hidrogenada según la reivindicación 22, caracterizada por que en la resina de hidrocarburo hidrogenada se encuentran hidrogenados los enlaces dobles olefinicos en al menos el 70 %, preferentemente al menos el 90 % o al menos el 95 % o al menos el 99 %, y/o los enlaces dobles aromáticos en al menos el 70 %, preferentemente al menos el 90 % o al menos el 95 % o al menos el 99 %.

24. Resina de hidrocarburo hidrogenada según una de las reivindicaciones 22 o 23, caracterizada por que la resina de hidrocarburo hidrogenada presenta un Mz de 800 a 2500 g/mol, preferentemente de 800 a 1800 g/mol,

preferentemente de 800 a 1600 g/mol, más preferentemente de 800 a 1400 g/mol, y/o un punto de ablandamiento, determinado según el método de anillo y cono de acuerdo con la norma ASTM D3461, de 80 °C a 140 °C, preferentemente de 90 °C a 130 °C, más preferentemente de 90 °C a 125 °C, y/o un índice colorimétrico de Hazen de 40 o inferior, preferentemente de 25 o inferior, y/o un índice de amarilleado de 3 o inferior, preferentemente de 1 o inferior.

25. Composición que contiene

- una resina de hidrocarburo según una de las reivindicaciones 1 a 10 o una resina de hidrocarburo hidrogenada según una de las reivindicaciones 22 a 24, y
- un polímero de adhesivo, por ejemplo una metalocenopoliolefina o un copolímero de etileno-acetato de vinilo o una polialfaolefina amorfa o un copolímero de bloque de estireno.

26. Uso de una resina de hidrocarburo según una de las reivindicaciones 1 a 10 o de una resina de hidrocarburo hidrogenada según una de las reivindicaciones 22 a 24 como agente de pegajosidad o agente adherente en adhesivos calientes, en particular en adhesivos calientes que se basan en metalocenopoliolefina, copolímero de etileno-acetato de vinilo, polialfaolefinas amorfas o copolímeros de bloqueo de estireno, y/o en adhesivos que contienen disolvente, en particular en adhesivos de copolímero de bloque de estireno que contienen disolvente.

27. Uso de una resina de hidrocarburo según una de las reivindicaciones 1 a 10 como agente de modificación en productos de caucho, en particular para la mejora de las propiedades mecánicas y dinámicas en productos de caucho, en betún, en particular como aditivo y/o como agente de hidrofobización en betún, en particular para asfalto, o como agentes de modificación y/o hidrofobización en tintas de impresión.

28. Uso de una resina de hidrocarburo hidrogenada según una de las reivindicaciones 22 a 24 como aditivo en laca, en plástico, en particular como agente de modificación en plástico, en caucho, en betún, en particular como agente de hidrofobización en betún, por ejemplo para membranas para tejado, en láminas de polipropileno, en particular como agente de modificación y/o de hidrofobización en láminas de polipropileno, en particular láminas de BOPP, en productos cosméticos o como agente de pegajosidad en composiciones de adhesivo, en particular para aplicaciones en la industria de artículos de higiene así como para su uso en envases para alimentos.

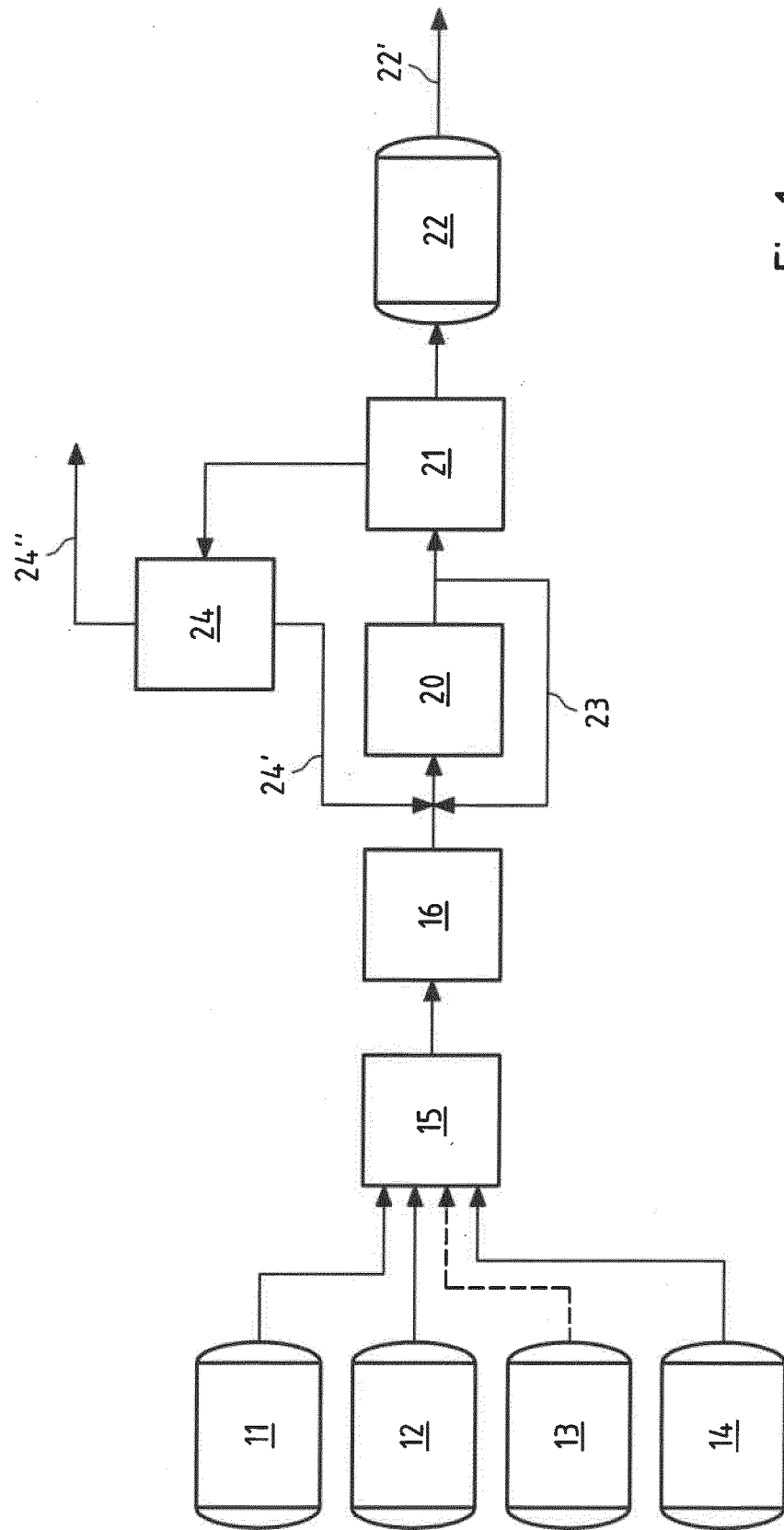


Fig.1