



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 18 384 T2** 2006.11.09

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 299 436 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 18 384.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US01/20527**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 948 790.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/004530**

(86) PCT-Anmeldetag: **27.06.2001**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **17.01.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **09.04.2003**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **29.03.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **09.11.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 240/00** (2006.01)

C08F 8/00 (2006.01)

C08C 19/28 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

611032 06.07.2000 US

(73) Patentinhaber:

**Eastman Chemical Resins, Inc., Kingsport, Tenn.,
US**

(74) Vertreter:

**WUESTHOFF & WUESTHOFF Patent- und
Rechtsanwälte, 81541 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:

**THEELEN, Hendrikus, Michel, NL-4361 AC
Westkapelle, NL**

(54) Bezeichnung: **MALEINISIERTE FLÜSSIGE C5-KOHLLENWASSERSTOFFHARZE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**GEBIET DER ERFINDUNG:**

[0001] Diese Erfindung betrifft funktionalisierte Kohlenwasserstoff-Harzzusammensetzungen mit ähnlichen physikalischen Eigenschaften wie natürliches Kolophonium und Verfahren zu ihrer Herstellung. Spezieller betrifft diese Erfindung Säure-modifizierte flüssige C₅-Kohlenwasserstoff-Harzzusammensetzungen, die aus Pitylen und ungesättigten Carbonsäuren oder Anhydriden hergestellt sind, und deren Verwendung als Alternative zu natürlichem Kolophonium.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG:

[0002] Kolophonium ist ein Naturharz, das aus Kiefern extrahiert wird, und ist ein nicht flüchtiges Harz, das typisch aus Harzgummi nach Abdestillation von Terpentin erhalten wird. Kolophonium ist eine Mischung von monocarboxylischen Diterpensäuren. Kolophonium wird häufig durch seine Farbe, seinen Erweichungspunkt und seine Acidität charakterisiert. Die Kolophoniumqualität variiert mit vielen Faktoren, wie der Kieferart, dem Alter und der Größe eines Baums, dem Klima, dem Anzapfverfahren usw.

[0003] Natürliches Kolophonium weist typisch einen Erweichungspunkt von etwa 70°C bis etwa 85°C und eine Säurezahl im Bereich von 150 bis 190 mg KOH/g auf. Diese Eigenschaften können durch Verarbeitungstechniken, wie Hydrierung, Disproportionierung, Polymerisation und chemische Reaktion geändert werden, was eine große Zahl von Derivaten liefert.

[0004] Da Kolophonium ein saures Material ist, wird seine Säurefunktionalität in vielen kommerziellen Anwendungen verwendet. Kolophoniumharze werden häufig bei der Herstellung von Klebstoffen, Papierschlichtemitteln, Druckfarben, Lötmitteln und Flussmitteln, verschiedenen Oberflächenbeschichtungsmitteln, Isoliermaterialien für die Elektronikindustrie, synthetischem Gummi, Kaugummis, Seifen und Detergenzien verwendet.

[0005] Die Eigenschaften von Kolophonium als natürlichem Produkt variieren jedoch. Es sind Versuche vorgenommen worden, einen synthetischen Ersatz für natürliches Kolophonium bereitzustellen. Zum Beispiel kann die Polymerisation von olefinischen Kohlenwasserstoffen verwendet werden, um einen synthetischen Harzersatz für die natürlich vorkommenden Harz in Kolophonium zu produzieren. Eine nachträgliche Modifikation von olefinischen Kohlenwasserstoffen, wie durch die Carbonsäure- oder Anhydrid-Addition, kann verwendet werden, um die gewünschte Acidität bereitzustellen. Derartige Modifikationen können jedoch auch andere Eigenschaften des modifizierten Harzes ändern, wodurch es als Kolophonium-Alternative unannehmbar gemacht wird.

[0006] Zum Beispiel beschreibt das U.S. Patent Nr. 3,005,800 die Maleinsäureanhydrid-Modifikation eines Erdöldestillats mit einer Destillation von 90 % unterhalb von 125°C. Die Friedel-Crafts-Polymerisation des Destillats lieferte ein Wasserdampf-gestripptes Harz mit einem Erweichungspunkt im Bereich von 70 bis 100°C und ein ungestripptes Harz mit einem Erweichungspunkt im Bereich von 50 bis 60°C. Etwa 10 bis 28 Gewichtsprozent Maleinsäureanhydrid wurden zu diesen Harzen gegeben. Die Maleinsäureanhydrid-Modifikation erhöhte jedoch den Erweichungspunkt auf mehr als 110°C, was diese modifizierten Harz als natürliches Kolophonium-Ersatz ungeeignet machten.

[0007] Das U.S. Patent Nr. 3,450,560 beschreibt eine bis zu 1 %-ige Maleinsäureanhydrid-Modifikation eines Kohlenwasserstoffharzes, um die Haftungs- und Färbbarkeitseigenschaften des Harzes zu verbessern. Das Harz weist jedoch ein großes Molekulargewicht von mindestens 50.000 Dalton zur Verwendung als färbbarer Film auf Aluminiumgegenständen auf. Ein Harz mit einem derartig hohen Molekulargewicht kann als Klebstoff nützlich sein, ist aber aufgrund seines hohen Molekulargewichts als Kolophonium-Alternativ nicht annehmbar.

[0008] Das U.S. Patent Nr. 3,655,629 beschreibt ein Kohlenwasserstoffharz mit verbesserter Haftung im Vergleich zu natürlichen Terpenharzen. Das Kohlenwasserstoffharz wird durch eine 5 bis 10 gewichtsprozentige Maleinsäureanhydrid-Addition an ein Kohlenwasserstoff-Harz erhalten, das aus gekrackten Benzin- oder Leichtöl-Zusammensetzungen erhalten wird. Obwohl das Patent ein maleiertes Harz mit einem breiten Bereich von Säurezahlen, d.h. 30 bis 250, und Erweichungspunkten, d.h. 0 bis 150°C, beschreibt, weist kein speziell beschriebenes Harz natürlichem Kolophonium ähnliche Eigenschaften auf. Die offenbarten Harze, die ähnliche Erweichungspunkte wie natürliches Kolophonium aufweisen, zeigen jedoch niedrigere Säurezahlen als jene von natürlichem Kolophonium. Weiter zeigen offenbarte Harze, die ähnliche Säurezahlen wie natürliches Kolophonium aufweisen, jedoch niedrigere Erweichungspunkte als jene von natürlichem Kolophonium.

[0009] Das GB-Patent Nr. 1,356,309 beschreibt die Umsetzung von 25 bis 35 Gewichtsprozent Maleinsäureanhydrid mit einem Butadien-Cyclopentadien-Copolymer. Das maleierte Copolymer weist Säurezahlen von etwa 200 bis 370 und einen Erweichungspunkt von etwa 44 bis 112 auf. Diese maleierten Copolymere weisen jedoch Säurezahlen auf, die höher sind als jene, die für natürliches Kolophonium typisch sind.

[0010] Das U.S. Patent Nr. 3,905,948 beschreibt die Umsetzung von 5 bis 20 Gewichtsprozent Maleinsäureanhydrid mit einem Kohlenwasserstoffharz, das aus der Friedel-Crafts-Polymerisation eines Kohlenwasserstoffstroms mit einem Siedepunkt von 30 bis 300°C gebildet wird. Das Reaktionsprodukt weist Erweichungspunkte von mehr als 160°C und niedrige Säurezahlen von 20 bis 40 auf. Derartige niedrige Säurezahlen sind für natürliches Kolophonium nicht typisch.

[0011] Das U.S. Patent Nr. 3,933,720 beschreibt Säure-modifizierte Kohlenwasserstoffharze mit guten Haftungseigenschaften im Vergleich zu Alkylphenolharzen. 0,1 bis 30 Gewichtsprozent Maleinsäure oder -anhydrid werden mit einem Harz umgesetzt, das durch Friedel-Crafts-Polymerisation eines gekrackten Kohlenwasserstoffstroms erhalten wird, der bei 140°C bis 280°C oder 20°C bis 140°C siedet. Die Säure-modifizierten Harze wurden mit Polychloropren vereinigt, um Klebstoffzusammensetzungen bereitzustellen. Die Harze dieses Patents wiesen jedoch vor der Säuremodifikation mit 7 bis 10 Gewichtsprozent Maleinsäureanhydrid höhere Erweichungspunkte als natürliches Kolophonium auf.

[0012] Das U.S. Patent Nr. 4,230,840 beschreibt ein Säure-modifiziertes Kohlenwasserstoffharz, das aus der Umsetzung eines Kohlenwasserstoffharzes mit etwa 0,1 bis etwa 5 Gewichtsprozent ungesättigtem Dicarbonsäureanhydrid erhalten wird. Das Kohlenwasserstoffharz wurde aus einem Kohlenwasserstoff-Strom gebildet, der 25 bis 75 Gewichtsprozent kationisch polymerisierbare aromatische Kohlenwasserstoffe enthielt. Nach Säure-Modifikation wurden Erweichungspunkte von etwa 130°C erhalten, welche die typischen Werte von natürlichem Kolophonium überschreiten.

[0013] Das EP-Patent Nr. 074 273 beschreibt Säure-modifizierte Kohlenwasserstoffharze, die aus dem Reaktionsprodukt von 0,1 bis 33 Gewichtsprozent ungesättigter Dicarbonsäure oder ungesättigtem Dicarbonsäureanhydrid mit Kohlenwasserstoffharz gebildet sind. Die maximale dem Harz zugesetzte Menge an Säure in jedem angegebenen Beispiel betrug jedoch lediglich etwa 2 Gewichtsprozent. Während Säurewerte von 0,1 bis 150 und Erweichungspunkte von 60°C bis 180°C beschrieben werden, wurden lediglich Säurezahlen von weniger als 15 und Erweichungspunkte von mehr als 94°C für Säure-modifizierte Harze demonstriert. Weiter enthalten die Säure-modifizierten Harze dieses Patents signifikante Mengen an 9,10-Dihydrodicyclopentadien, um die Harzeigenschaften, wie Erweichungspunkt, zu steuern.

[0014] Das U.S. Patent Nr. 4,407,791 beschreibt ein Säure-modifiziertes Kohlenwasserstoffharz, das zur Verwendung als Bindemittel in Druckfarben geeignet ist. Das Harz ist ein Reaktionsprodukt von 3 bis 20 Gewichtsprozent Dicarbonsäure-Einheiten, einem Alkylphenol-Aldehyd-Harz und einem Kohlenwasserstoff-Strom, der reich an olefinisch ungesättigten Aromaten oder Cyclopentadien ist. Die Säure-modifizierten Harze weisen Erweichungspunkte von 120°C bis 180°C und Säurezahlen von 30 bis 50 auf. Derartige Erweichungspunkte und Säurezahlen sind jedoch für natürliches Kolophonium nicht typisch.

[0015] Das EP-Patent Nr. 300 624 beschreibt ein in Wasser dispergierbares Klebrigmacherharz, das mit etwa 2,5 Gewichtsprozent Maleinsäureanhydrid säuremodifiziert werden kann, um Säure-modifizierte Harze mit einem Erweichungspunkt von etwa 70–140°C und einer Säurezahl von etwa 10 bis 30 bereitzustellen. Das Harz wird aus Dicyclopentadien, Styrol und Terpen-Monomeren hergestellt. Das Patent beschreibt die Möglichkeit für ein Säure-modifiziertes Harz mit einem Erweichungspunkt unter 150°C und mit einer Säurezahl von 10 bis 150. Derartige Eigenschaften werden jedoch in dem Patent nicht demonstriert. Maleierte Harze wiesen Erweichungspunkte von 70 bis 140°C auf, hatten aber Säurezahlen von weniger als 30.

[0016] Das EP-Patent Nr. 311 402 beschreibt eine Druckfarbenzusammensetzung, die aus einem cyclischen oder dicyclischen Pentadien, einem ungesättigten olefinischen Aromaten und ungesättigten Carbonsäuren oder -anhydriden gebildet ist. Erweichungspunkte von 150 bis 170°C und Säurezahlen von etwa 10 bis 15 wurden mit 3 bis 5 gewichtsprozentiger Säure-Modifikation erhalten.

[0017] Das U.S. Patent Nr. 3,953,407 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines Säure-modifizierten Kohlenwasserstoffharzes für die Steuerung von Papierschichten. Das Harz wird aus Kohlenwasserstoffen mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen gebildet. Das Harz wird mit bis zu 20 Gewichtsprozent ungesättigter Dicarbonsäure oder ungesättigtem Dicarbonsäureanhydrid, wie Maleinsäure oder -anhydrid, säuremodifiziert. Die Säure-modifizierten Harze weisen Erweichungspunkte von 50 bis 95°C auf. Diese Harze weisen Verseifungszahlen von

etwa 80 bis etwa 190 auf. Diese Harze müssen jedoch in Anwesenheit von Wasser oder einem Alkalimetallhydroxid erwärmt werden, um die Verseifungszahl auf etwa 60 bis 140 zu verringern, damit sie als Ersatz für natürliches Kolophonium zur Steuerung von Papierschichten nützlich sind.

[0018] Trotz der Versuche des Standes der Technik blieb ein Kohlenwasserstoffharz, das als Kolophonium-Ersatz geeignet war, illusorisch. Es gibt einen Bedarf, ein Kohlenwasserstoffharz mit den physikalischen Eigenschaften von natürlichem Kolophonium, einschließlich der Säurefunktionalität von natürlichem Kolophonium, bereitzustellen. Ein derartiges Kohlenwasserstoffharz würde als Kolophonium-Alternative dienen.

ZUSAMMENSETZUNG DER ERFINDUNG

[0019] Die vorliegende Erfindung ist eine Kohlenwasserstoff-Zusammensetzung, die als Kolophonium-Alternative nützlich ist, und ein Verfahren zur Herstellung derselben. Die Kohlenwasserstoff-Zusammensetzung schließt ein Kohlenwasserstoffharz ein, das mit Maleinsäureanhydrid gepfropft ist. Das Kohlenwasserstoffharz wird aus einem Friedel-Crafts-polymerisierten Erdölstrom hergestellt. Der Erdölstrom ist ein vorwiegend C₅-Kohlenwasserstoff-Strom, der Piperylen-Monomere enthält. Der vorwiegend C₅-Kohlenwasserstoff-Strom wird mit einem Kettenübertragungsmittel, wie C₄- oder C₅-Olefinen und/oder -Dimeren, polymerisiert. Eine Maleinsäureanhydrid-Additionsreaktion wird thermisch bei etwa 240°C über 2 bis 4 Stunden durchgeführt. Die physikalischen Eigenschaften der Harze werden durch eine Ausgewogenheit zwischen den Eigenschaften des Vorstufenharzes, der Menge des auf dieses Vorstufenharz gepfropften Maleinsäureanhydrids und der Steuerung von Nach-Pfropf-Verfahrensprozeduren gesteuert. Zum Beispiel können mit einer zusätzlichen Wasserdampfbehandlung nach dem Additionsschritt der Erweichungspunkt und die Viskosität des erfindungsgemäßen Säure-modifizierten Harzes weiter variiert und gesteuert werden. Überraschend ist es so möglich, Harze mit einem gewünschten Erweichungspunkt, einer gewünschten Viskosität und Säurezahl unabhängig voneinander zu erhalten.

[0020] In einem Aspekt weist das Säure-modifizierte Harz der vorliegenden Erfindung die folgenden Eigenschaften auf:

- a. einen Mettler-Tropferweichungstemperatur (MDSP)-Erweichungspunkt, der von 40°C bis 140°C variiert;
- b. eine Viskosität bei 120°C (Brookfield) zwischen 1.000 bis 100.000 mPa·s;
- c. ein Zahlenmittel des Molekulargewichts (Mn) von 600 bis 1.200 Dalton, ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts (Mw) von 900 bis 3.000 Dalton, ein Z-Mittel des Molekulargewichts (Mz) von 1.200 bis 7.000 Dalton und eine Polydispersität (Mw/Mn) unter 3,0; und
- d. eine Säurezahl zwischen 0,1 und 200 mg KOH/g.

[0021] In einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Säure-modifiziertes Harz mit ähnlichen physikalischen Eigenschaften wie natürliches Kolophonium mit den folgenden Eigenschaften erhalten:

- a. einem MSDP-Erweichungspunkt, der von 75°C bis 90°C variiert;
- b. einer Viskosität bei 120°C (Brookfield) zwischen 1.500 bis 23.000 mPa·s;
- c. einem Mn von 600 bis 800 Dalton, einem Mw von 900 bis 1.200 Dalton, einem Mz von 1.000 bis 1.500 Dalton und einem Mw/Mn unter 2,0; und
- d. einer Säurezahl zwischen 140 und 170 mg KOH/g Harz.

[0022] Die Säure-modifizierten Harze der vorliegenden Erfindung weisen ein ähnliches Löslichkeitsverhalten in einer Ätzalkalilösung wie Kolophonium auf, zeigen weniger Abweichungen der Eigenschaften nach Zurückgewinnung aus der Ätzalkalilösung, weisen eine bessere thermische Stabilität auf und besitzen elastischere Eigenschaften als natürliches Kolophonium. Diese Harze können in zahlreichen Anwendungen, in denen reines Kolophonium verwendet wird, wegen ihrer speziellen physikalischen Eigenschaften als Kolophonium-Alternative verwendet werden.

[0023] Die Säure-modifizierten Harze der vorliegenden Erfindung können durch Säuremodifikation eines polymeren Kohlenwasserstoffharzes hergestellt werden. Ein vorwiegend C₅-Kohlenwasserstoff-Strom, der ungesättigte aliphatische Monomere enthält, wird bereitgestellt. Die ungesättigten aliphatischen Monomere umfassen eine Kombination von Piperylen-Monomeren, weniger als etwa 15 Gew.-% Cyclopentadien- und Dicyclopentadien-Monomere und weniger als etwa 3 Gew.-% Isopren. Ein zweiter Kohlenwasserstoff-Strom mit einem Isoolefin-Monomer wird bereitgestellt. Diese Ströme werden so vereinigt, dass man ein Gewichtsverhältnis des Isoolefin-Monomers zu den ungesättigten aliphatischen Monomeren von 0,25/1 bis 0,75/1 erhält. Die vereinigten Ströme werden bei einer Temperatur von 25°C bis 75°C polymerisiert, um ein Polymerharz zu bilden. Das Polymerharz wird mit Dicarbonsäure oder -anhydrid in einem Gewichtsverhältnis von 0,15 bis 0,45 der Dicarbonsäure oder des Dicarbonsäureanhydrids zu den ungesättigten aliphatischen Monomeren und dem Isoole-

fin-Monomer angesäuert. Das Säure-modifizierte Polymerharz wird dann gewonnen.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG:

[0024] Die Kohlenwasserstoff-Polymerharze der vorliegenden Erfindung werden durch Friedel-Crafts-Polymerisation hergestellt, in der eine Kombination einer gekrackten Erdöleinspeisung und eines Kettenübertragungsmittels in einem inerten Lösungsmittel mit 0,1 bis 8,0 Gewichtsprozent eines Katalysators, wie Aluminiumchlorid, Aluminiumbromid, Aluminiumfluorid, Bortrifluorid oder Lösungen, Aufschlämmungen oder Komplexen davon, behandelt wird. Die Reaktionstemperaturen für die Polymerisation betragen 0°C bis 100°C.

[0025] Die Polymerisationseinspeisung enthält 20 bis 60 und bevorzugt 30 bis 50 Gewichtsprozent eines Erdöl-Einspeisungsstroms, 0 bis 20 Gewichtsprozent Kettenübertragungsmittel und 40 bis 80 Gewichtsprozent inertes Lösungsmittel, wie Toluol. Eine nützliche Polymerisationseinspeisung enthält zwischen 30 bis 50 Gewichtsprozent und bevorzugt zwischen 35 und 45 Gewichtsprozent polymerisierbare Monomere. Polymerisierbare Monomere umfassen, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, Isobutylen, Isopren, Isoamylen (2-Methyl-2-buten), trans-Piperylen (trans-1,3-Pentadien), cis-Piperylen (cis-1,3-Pentadien), Cyclopentadien und Dicyclopentadien. Die Ausbeute bezüglich der Gesamteinspeisung, ausschließlich Lösungsmittel, beträgt 50 bis 90 Gewichtsprozent. Die Harzausbeute aus den polymerisierbaren Monomeren beträgt typisch, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, 70 bis 100 Gewichtsprozent. Eine nahezu vollständige oder 100 gewichtsprozentige Umwandlung der polymerisierbaren Monomere ist bei der vorliegenden Erfindung nützlich.

[0026] Die Erdöl-Einspeisungsströme enthalten ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die aus C₄- bis C₁₀-Olefinen und/oder -Diolefinen bestehen, welche im Bereich von 20 bis 200°C, bevorzugt 30 bis 180°C siedend. Derartige Ströme sind häufig aus der Erdölraffinerie oder von petrochemischen Komplexen im Handel erhältlich. Derartige Ströme können aus dem katalytischen Cracken von Rohölkomponenten oder dem Wasserdampfkracken von leichten Kohlenwasserstoffen resultieren. Ein vorwiegend C₅-Kohlenwasserstoffstrom, der Piperylene enthält, ist ein besonders nützlicher Kohlenwasserstoffstrom. Destillation ist eine Technik, die üblicherweise verwendet wird, um die Piperylene von anderen Kohlenwasserstoffen zu konzentrieren.

[0027] Die Mengen von Cyclopentadien und Methylcyclopentadien können durch gleichmäßige Erwärmung der C₄- bis C₁₀-olefinischen und -diolefinischen Fraktion bei Temperaturen von 100°C bis 160°C gesteuert werden. Während der gleichmäßigen Erwärmung werden das Cyclopentadien und Methylcyclopentadien zu ihren entsprechenden Dicyclo-Dimeren dimerisiert. Die Fraktionierung der erhaltenen Dimere durch Destillation entfernt die Dimere von der gleichmäßig erwärmten Erdöleinspeisung. Es wird jedoch gefunden, dass Einsatzmaterialien, die cycloolefinische und cyclodiolefinische Komponenten, wie Cyclopentadien und Dicyclopentadien enthalten, so gut funktionieren wie Ausgangsmaterialien ohne diese Komponenten. Typische Zusammensetzungen der nützlichen Erdöl-Einspeisungsströme vor und nach dem gleichmäßigen Erwärmen werden nachstehend beschrieben.

<u>Erdöleinspeisung, Zusammensetzung, Gew.-%</u>	<u>Vor gleichmäßigem Erwärmen</u>	<u>Nach gleichmäßigem Erwärmen</u>
Gesamt-Olefine:	13	11
Gesamt-Cycloolefine:	17	17
Gesamt-Diolefine:	65	55
Gesamt-Cyclodiolefine:	2	15

[0028] Typische Olefine umfassen Isobutylen, 1-Penten, 2-Methyl-1-penten und trans- und cis-2-Penten.

[0029] Typische Cycloolefine umfassen Cyclopenten und Cyclohexen.

[0030] Typische Diolefine umfassen cis- und trans-Piperylen, 1,4-Pentadien, Isopren, 1,3-Hexadien und 1,4-Hexadien.

[0031] Typische Cyclodiolefine umfassen Cyclopentadien, Dicyclopentadien, Methyl- und Ethyl-substituierte Derivate beider Komponenten und Codimere derselben.

[0032] Ein nützlicher Erdölstrom enthält mindestens 70 Gewichtsprozent polymerisierbare Monomere mit

mindestens 50 Gewichtsprozent Piperylen (Pentadienen). Darüber hinaus kann der Strom Isopren enthalten, so dass Isopren-reiche Piperylen-Ströme ebenfalls verwendet werden können. Diese Ströme werden normalerweise als "rohe" C₅-Ströme bezeichnet.

[0033] Ein Kettenübertragungsmittel umfasst im Allgemeinen Isobutylen, 2-Methyl-1-buten, 2-Methyl-2-buten oder deren dimere Oligomere. Die Kettenübertragungsmittel werden verwendet, um Harze mit einer niedrigen und engen Molekulargewichtsverteilung zu erhalten. Die Kettenübertragungsmittel können in im Wesentlichen reiner Form oder in einem inerten Lösungsmittel, wie Toluol oder anderen nicht reaktiven C₄- bis C₆-Komponenten, verwendet werden. Die Verwendung von Isoamylen (2-Methyl-2-buten) als Kettenübertragungsmittel hat höhere Erweichungspunkte bei einem ähnlichen Molekulargewicht im Vergleich zu anderen Kettenübertragungsmitteln zum Ergebnis. Die Zugabe von höheren Mengen an Kettenübertragungsmittel verringert typisch sowohl den Erweichungspunkt als auch das Molekulargewicht des Erdölharzes.

[0034] Der Katalysator für die Polymerisation wird zu 0,1 bis 8,0 Gewichtsprozent, bevorzugt 0,2 bis 3,0 Gewichtsprozent und bevorzugter 0,3 bis 2,0 Gewichtsprozent verwendet, bezogen auf die Menge an polymerisierbaren Monomeren in der Polymerisationseinspeisung. Kationische Polymerisation ist nützlich, aber andere nützliche Polymerisationstechniken, wie anionische Polymerisation, thermische Polymerisation, Koordinationspolymerisation unter Verwendung von Ziegler-Natta-Katalysatoren und dergleichen, können ebenfalls mit der vorliegenden Erfindung praktiziert werden.

[0035] Die Polymerisationstemperaturen liegen typisch bei 0°C bis 100°C. Wünschenswerte Polymerisationstemperaturen betragen 40°C bis 80°C. Die Polymerisationsreaktion ist typisch exotherm. Um die Reaktionstemperatur bei einer gewünschten Temperatur aufrechtzuerhalten, wird häufig Wärme durch einen Kühlmechanismus, wie eine Wärmeaustauscher-Ausrüstung, aus einem Reaktionsgefäß entfernt. Weiter kann die Reaktionsmischung aus Monomeren mit einem Lösungsmittel, wie Toluol oder anderen nicht reaktiven Kohlenwasserstoffen, verdünnt werden. Die Verdünnung der Reaktionsmischung mit 40 bis 80 Gewichtsprozent Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel ist nützlich.

[0036] Die Polymerisation kann in einem kontinuierlichen Verfahren oder im Chargenmodus durchgeführt werden. Die Reaktionszeit der Polymerisation beträgt typisch 1,0 bis 4,0 Stunden.

[0037] Nach der Polymerisation kann der rückständige Katalysator zum Beispiel durch Zugabe und Extraktion mit Wasser entfernt werden. Die erhaltenen Polymer-Lösungsmittel-Mischungen können gestrippt werden, um unumgesetzte Kohlenwasserstoffe, Lösungsmittel und Oligomere mit niedrigem Molekulargewicht zu entfernen.

[0038] Harze, die so erhalten werden und wünschenswerterweise zur Verwendung als Polymerharz für eine Maleinsäureanhydrid-Pfropfung gemäß dieser Erfindung hergestellt werden, weisen auf:

- a. eine Mettler-Tropferweichungstemperatur (MDSP), die von flüssig bis 110°C variiert;
- b. eine Harzviskosität bei 25°C von mehr als 1.000 mPa·s;
- c. ein Mn von 400 bis 1.200, ein Mw von 600 bis 3.000 Dalton, ein Mz von 800 bis 6.500 und ein Mw/Mn unter 3,0; und
- d. einen gemischten Cyclohexan-Trübungspunkt (MMAP) von 60°C bis 100°C.

[0039] Anders als Verbindungen mit niedrigem Molekulargewicht, bei denen das Molekulargewicht in einer Probe gleichförmig ist, sind die Polymere der vorliegenden Erfindung polydispers. Die Harze sind aus Polymerketten variierender Länge zusammengesetzt und zeigen deshalb häufig eine Verteilung von Molekulargewichten. Als solche werden die Harze häufig durch verschiedene Molekulargewichtsausdrücke gekennzeichnet, wie nachstehend beschrieben:

Zahlengewicht des Molekulargewichts,

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i},$$

Gewichtsmittel des Molekulargewichts,

$$\bar{M}_w = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i}$$

und

Z-Mittel des Molekulargewichts,

$$\frac{\sum n_i M_i^3}{\sum n_i M_i^2} ,$$

worin M_i Molekulargewicht ist, n_i die Zahl der Mol ist und w_i das Gewicht der i Komponentenmoleküle des Polymers ist. Wie hierin verwendet, bezeichnen der Ausdruck Polydispersität und seine Varianten ein Verhältnis von Molekulargewichten des Harzes, d.h. M_w/M_n .

[0040] Moleküle mit größerer Masse tragen mehr zum M_z -Molekulargewicht bei als weniger massive Moleküle. Das M_n -Molekulargewicht ist im Hinblick auf die Anwesenheit von Schwänzen mit niedrigem Molekulargewicht empfindlich. Das M_z gibt eine Anzeige eines Schwanzes von hohem Molekulargewicht in dem Harz und weist eine ausgeprägte Auswirkung auf die Kompatibilität des Harzes in einem Klebstoff-Grundpolymer auf. Hohes M_z ist im Allgemeinen unerwünscht. M_w ist eine Anzeige des durchschnittlichen Molekulargewichts des Harzes. M_n liefert eine Information über die Teile mit niedrigem Molekulargewicht des Harzes. Die Polydispersität beschreibt die Breite der Molekulargewichtsverteilung und ist das Verhältnis von M_w/M_n . M_z , M_n und M_w können durch Größenausschlusschromatographie unter Verwendung eines Brechungsindex-Detektors bestimmt werden.

[0041] Ein Kohlenwasserstoffharz mit den folgenden Eigenschaften ist ebenfalls nützlich:

- einer Harzviskosität bei 25°C von 2.000 bis 6.000 MPa·s;
- einem M_n von 500 bis 600, einem M_w von 600 bis 900 Dalton, einem M_z von 800 bis 1.200 und einem M_w/M_n unter 1,5; und
- einem MMAP-Trübungspunkt zwischen 55°C und 70°C.

[0042] Ein besonders wünschenswertes Polymerharz zur Verwendung als Vorstufenharz für eine Maleinsäureanhydrid-Pfropfung weist die folgenden, nachstehend beschriebenen typischen Eigenschaften auf:

MDSP-Erweichungspunkt (°C)	flüssig
Viskosität bei 25°C (Brookfield)	5.690
MMAP (°C)	61
Farbe 50 % in Toluol (Gardner)	5,7
M_n (Dalton)	513
M_w (Dalton)	671
M_z (Dalton)	930

[0043] Das Molekulargewicht des Harzes kann teilweise durch die Menge an Kettenübertragungsmittel gesteuert werden. Die Viskosität kann teilweise durch Wasserdampfstrippen des Harzes gesteuert werden. Die typischen Polymerisationsbedingungen und die Zusammensetzungsanalyse des oben erwähnten Vorstufenharzes werden nachstehend beschrieben.

Temperatur	60°C
Katalysatormenge	0,4 Gew. bezüglich Gesamt-Einspeisung
Polymerisationseinspeisung:	Gewichtsprozent
Isobutylen*	12,5
Isoamylen*	2,2
trans-Piperylen*	15,2
cis-Piperylen*	8,8
Cyclopentadien*	0,8
Dicyclopentadien*	4,3
Cyclopenten	6,3
Toluol	40,3
cis-2-Penten	0,6
trans-2-Penten	0,2
Cyclopentan	1,7
andere C5	1,7
andere C9/C10	5,4
gesamtes polymerisierbares Material (*)	43,8

[0044] Wünschenswerterweise sollte die Menge an Kettenübertragungsmittel (Isobutylen), bezogen auf gesamtes polymerisierbares Material, etwa 25 % betragen.

[0045] Die oben beschriebenen Kohlenwasserstoffharze können in einer nachträglichen Modifikationsreaktion unter Verwendung von Maleinsäureanhydrid als Pfropfmittel verwendet werden. Die Maleinsäureanhydrid-Pfropfung kann thermisch oder katalytisch durchgeführt werden. Das Kohlenwasserstoffharz und das Maleinsäureanhydrid werden wünschenswerterweise thermisch am wahrscheinlichsten durch die EN-Reaktion umgesetzt. Die Mischung von Maleinsäureanhydrid wird auf Temperaturen zwischen 180°C und 260°C, bevorzugt zwischen 200°C und 240°C erwärmt. Die Menge an Maleinsäureanhydrid kann zwischen 0,1 und 30 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmischung, variieren. Die Reaktion wird bei dieser Temperatur gehalten, bis sie im Wesentlichen vollständig ist. Maleinsäureanhydrid-Pfropfung hat erhöhte Erweichungspunkte zur Folge. Die Pfropfung ist im Wesentlichen vollständig, wenn der Erweichungspunkt im Lauf der Zeit stabil wird, im Allgemeinen 2 Stunden, nachdem die Reaktionstemperatur erreicht worden ist. Das Reaktionsprodukt kann zusätzlich Wasserdampf-gestriipt werden, um flüchtige Komponenten und unumgesetztes Maleinsäureanhydrid zu entfernen.

[0046] So erhaltene, gemäß der Erfindung hergestellte Harze weisen auf:

- a. einen MSDP-Erweichungspunkt, der von 40°C bis 140°C variiert;
- b. eine Viskosität bei 120°C (Brookfield) zwischen 1.000 bis 10.000 mPa-s;
- c. ein Mn von 600 bis 1.200 Dalton, ein Mw von 900 bis 3.000 Dalton, ein Mz von 1.200 bis 7.000 Dalton und ein Mw/Mn unter 3,0; und
- d. eine Säurezahl zwischen 0,1 und 200 mg KOH/g Harz.

[0047] Wünschenswerterweise weisen die Harze eine Säurezahl von 30 bis 200 mg KOH/g Harz nach Pfropfen mit Maleinsäureanhydrid auf.

[0048] Ein mit 25 Gew.-% Maleinsäureanhydrid gepfropftes Harz ist als Kolophonium-Alternative nützlich und weist die folgenden Eigenschaften auf:

- a. einen MSDP-Erweichungspunkt, der von 75°C bis 95°C variiert;
- b. eine Viskosität bei 120°C (Brookfield) zwischen 1.500 bis 3.000 mPa-s;
- c. ein Mn von 600 bis 800 Dalton, ein Mw von 900 bis 1.200 Dalton, ein Mz von 1.000 bis 1.500 Dalton und ein Mw/Mn unter 2,0; und
- d. eine Säurezahl zwischen 140 und 170 mg KOH/g Harz.

[0049] Ein besonders wünschenswertes Harz mit 25 Gewichtsprozent Maleinsäureanhydrid-Addition zur Verwendung als synthetische Kolophonium-Alternative weist die folgenden typischen Eigenschaften auf:

MSDP-Erweichungspunkt (°C)	86,6
Viskosität bei 120°C (Brookfield)	2.020
MMA-P (°C)	24
Farbe 50 % in Toluol (Gardner)	15,6
Säurezahl (mg KOH/g Harz)	157
Mn (Dalton)	717
Mw (Dalton)	925
Mz (Dalton)	1.243

[0050] Das Harz beruhte auf einer 25 gewichtsprozentigen Maleinsäureanhydrid-Addition bei 240°C. Das Produkt wurde 10 Minuten bei 240°C mit Wasserdampf gestriipt, und die Gesamtausbeute der Additionsreaktion betrug 92 Gewichtsprozent. Die physikalischen Eigenschaften, wie die Viskosität bei 120°C, der Erweichungspunkt und die Säurezahl dieses Harzes sind mit natürlichem Kolophonium sehr vergleichbar. Die Löslichkeit in Ätzalkali, die thermische Stabilität und die Rückgewinnung aus Ätzalkalilösung waren ebenfalls mit natürlichem Kolophonium vergleichbar oder sogar günstiger, wie es in den Beispielen gezeigt ist.

[0051] Die Harze der vorliegenden Erfindung werden wünschenswerterweise durch chemische Umsetzung eines vorwiegend C₅-Kohlenwasserstoff-Stroms, der ungesättigte aliphatische Monomere enthält, mit einem zweiten Kohlenwasserstoff-Strom mit einem Isoolefin-Monomer hergestellt. Die ungesättigten aliphatischen Monomere umfassen eine Kombination von Pipyren-Monomeren, weniger als etwa 15 Gew.-% Cyclopentadien- und Dicyclopentadien-Monomere und weniger als etwa 3 Gew.-% Isopren. Die Ströme werden so vereinigt, dass man ein Gewichtsverhältnis des Isoolefin-Monomers zu den ungesättigten aliphatischen Monomeren von 0,25/1 bis 0,75/1 erhält.

[0052] Die vereinigten Ströme werden bei einer Temperatur von 25 bis 75°C zur Bildung eines Polymerharzes polymerisiert. Das Polymerharz ist Säure-modifiziertes Harz mit Dicarbonsäure oder -anhydrid in einem Ge-

wichtsverhältnis von 0,15 bis 0,45 Dicarbonsäure oder -anhydrid zu den ungesättigten aliphatischen Monomeren und dem Isoolefin-Monomer. Das Säure-modifizierte C₅-Harz wird nach Waschen desselben mit Wasser gewonnen. Das Harz kann auch zur Steuerung der Viskosität mit Wasserdampf gestrippt werden.

[0053] Eine nützliche Dicarbonsäure oder ein nützliches Dicarbonsäureanhydrid schließt Maleinsäureanhydrid ein. Ein nützliches Isoolefin-Monomer schließt Isobutylen, Isoamylen und deren Kombinationen ein.

[0054] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung schließt weiter einen Schritt der Bereitstellung von 0,1 bis 8 Gew.-% eines Friedel-Crafts-Katalysators für die kationische Polymerisation der Kohlenwasserstoff-Ströme ein. Die kationische Polymerisation ist nützlich, aber andere nützliche Polymerisationstechniken, wie anionische Polymerisation, thermische Polymerisation, Koordinationspolymerisation unter Verwendung von Ziegler-Natta-Katalysatoren und dergleichen, können ebenfalls mit der vorliegenden Erfindung praktiziert werden.

[0055] In einem Aspekt des Verfahrens der vorliegenden Erfindung werden die Kohlenwasserstoff-Ströme in einem Gewichtsverhältnis des Isoolefin-Monomers zu den ungesättigten aliphatischen Monomeren von etwa 0,25/1 bis etwa 0,75/1 zur Bildung eines Kohlenwasserstoffharzes vereinigt. Das Kohlenwasserstoffharz wird mit 0,15 bis 0,45 Gewichtsprozent Dicarbonsäure oder -anhydrid zu den ungesättigten aliphatischen und Isoolefin-Monomeren modifiziert. Die so erhaltenen, gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellten Säure-modifizierten Harze weisen einen MSDP-Erweichungspunkt, der von 40°C bis 140°C variiert; eine Viskosität bei 120°C (Brookfield) zwischen 1.000 bis 10.000 mPa·s; ein Mn von 600 bis 1.200 Dalton, ein Mw von 900 bis 3.000 Dalton, ein Mz von 1.200 bis 7.000 Dalton und ein Mw/Mn unter 3,0 auf.

[0056] In einem weiteren Aspekt des Verfahrens der vorliegenden Erfindung werden die Kohlenwasserstoff-Ströme in einem Gewichtsverhältnis des Isoolefin-Monomers zu den ungesättigten aliphatischen Monomeren von 0,35/1 bis 0,50/1 zur Bildung eines Kohlenwasserstoffharzes vereinigt. Nach Pfropfen des Kohlenwasserstoffharzes mit etwa 25 Gewichtsprozent Dicarbonsäure oder -anhydrid, zum Beispiel Maleinsäureanhydrid, weist das Säure-modifizierte Harz diese Aspekte eine Säurezahl von 140 bis 170 mg KOH/g, einen Mettler-Tropferweichungspunkt von 75°C bis 95°C und eine Brookfield-Viskosität bei 120°C von 1.500 bis 3.000 mPa·s auf. Dieses Säure-modifizierte Harz kann auch ein Mn von 600 bis 800 Dalton, ein Mw von 900 bis 1.200 Dalton, ein Mz von 1.000 bis 1.500 Dalton und eine Polydispersität von 1,2 bis 2,0 aufweisen.

[0057] Die vorliegende Erfindung wird weiter mit Bezug auf die folgenden Beispiele beschrieben.

BEISPIELE

BEISPIEL 1:

[0058] Ein Säure-modifiziertes C₅-Kohlenwasserstoffharz wurde aus einem Piperylen-Strom hergestellt. Eine typische Komponenten-Analyse des Piperylen-Stroms ist in Tabelle 1 gezeigt. Die in Tabelle 2 gezeigten Gewichtsteile des Piperylen-Stroms, von Isobutylen und Toluol wurden in einem Reaktor vereinigt. Die Menge an Toluol, bei dem es sich um nicht reaktives Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel handelt, wurde bei etwa 40 Gewichtsprozent eingestellt. Die Mengen des Piperylen-Stroms und von Isobutylen wurden auf ein 0,4/1-Gewichtsverhältnis von Isobutylen zu ungesättigten aliphatischen Monomeren gesteuert. Die ungesättigten aliphatischen Monomere schlossen Isopren, cis-Piperylen, trans-Piperylen, Cyclopentadien und Dicyclopentadien ein.

[0059] Die Erdölharz-Einspeisung wurde über einem Calciumchlorid getrocknet und zusammen mit dem Kettenübertragungsmittel mit einer Geschwindigkeit von 1.500 ml/h in einen kontinuierlichen Rührtankreaktor von 6 Litern gegeben. Etwa 0,4 Gew.-% Katalysator (BF₃-Friedel-Crafts-Katalysator) wurden gleichzeitig dazugegeben, und die Mischung wurde vom Boden des Reaktors zum Katalysator-Einlasspunkt im Kreis geführt. Die Mischung wurde kontinuierlich bei einem Niveau von 3 Litern entfernt, so dass die Reaktionszeit etwa 2 Stunden betrug. Die Mischung wurde unter Verwendung von Wasser deaktiviert und in drei Schritten mit Wasser gewaschen, bevor sie unter Vakuum gestrippt wurde, um das Lösungsmittel und etwas Material mit niedrigem Molekulargewicht zu entfernen.

[0060] Das Harz und das Maleinsäureanhydrid wurden in einen Reaktor gegeben, der aus einem Dreihalskolben bestand, welcher mit einem Rührer, Rückflusskühler, Heizmöglichkeiten, Probeentnahmepunkten und Zugabepunkten bestand. Die Mischung wurde in etwa 2 Stunden auf 220°C erwärmt. Die Mischung wurde bei dieser Temperatur gehalten, bis der Erweichungspunkt über die Zeit stabil war (etwa 2 Stunden). Die Temperatur im Rückflusskühler wurde auf solche Weise gesteuert, dass das Maleinsäureanhydrid flüssig verbleibt

und sich nicht verfestigt. Maleinsäureanhydrid weist einen Erweichungspunkt von etwa 53°C und einen Siedepunkt von etwa 202°C auf. Wasserdampf wurde, wie erforderlich, auf die Reaktormischung angewendet, um die gewünschten Eigenschaften zu erhalten.

[0061] Der MDSP-Erweichungspunkt wurde gemäß dem Hercules US Verfahren R25-3C mit dem Mettler Toledo FP90-Zentralprozessor und einer FP83HT-Tropfpunktzelle unter Verwendung von MSDP-Bechern mit einem Loch von 4,5 mm bestimmt.

[0062] Der MMAP (gemischte Methylcyclohexan-Trübungspunkt) wurde unter Verwendung eines modifizierten ASTM D-611-92-Verfahrens bestimmt. Das Methylcyclohexan wird anstelle des im Standard-Testverfahren verwendeten Heptans eingesetzt. Das Verfahren verwendet Harz/Anilin/Methylcyclohexan in einem Verhältnis von 1/2/1 (5 g/10 ml/5 ml), und der Trübungspunkt wird durch Abkühlen einer erwärmten, klaren Mischung der drei Komponenten, bis gerade eine vollständige Trübung auftritt, bestimmt.

[0063] Um die Gardner-Farbe zu bestimmen, wurde das Harz mit Toluol von Reagensgüte bei Raumtemperatur gemischt, bis alles Harz vollständig gelöst war. Die Farbe wurde spektrophotometrisch unter Verwendung des Verfahrens ASTM D-1544-80 (auch ISO 4630) in einem LICO 200-Photometer bestimmt, das von Nederland B.V., Kesteren, Niederlande, erhältlich ist.

[0064] Die Molekulargewichte M_n , M_w , M_z und die Polydispersität ($= M_w/M_n$) wurden durch Größenausschluesschromatographie unter Verwendung eines Brechungsindex-Detektors bestimmt und gegen Polystyrol-Standards kalibriert.

[0065] Die Harzviskosität wurde unter Verwendung eines Brookfield-Viskositätsmessers bei mehreren Temperaturen gemäß ASTM D-3236 bestimmt.

[0066] Die Säurezahl wurde gemäß dem Hercules US R 60-1a-Testverfahren gemessen. Etwa 2 g Harz wurden in 100 ml Isopropylalkohol/Toluol-3:1-Mischung gelöst und mit einer methanolischen 0,25 N KOH-Lösung titriert. Phenolphthalein wurde als Indikator verwendet.

Tabelle 1

Typische Komponenten-Analyse des Piperylen-Stroms

Komponente	Gewichtsprozent
Isobutylen	0
Isopentan	0
1-Penten	0
2-Methyl-1-buten	0
n-Pentan	0
Isopren	0,4
trans-2-Penten	0,2
cis-2-Penten	0,7
2-Methyl-2-buten (Isoamylen)	4,8
trans-1,3-Pentadien (trans-Piperylen)	40,1
Cyclopentadien	3,4
cis-1,3-Pentadien (cis-Piperylen)	22,3
Cyclopenten	16,7
Cyclopentan	2,4
Dicyclopentadien	8,1
unbekannte	0,8
Insgesamt	100

Tabelle 2

Erfindungsgemäße Harz-Zusammensetzung Nr. 1

	Harz-Zusammensetzung Nr. 1
Katalysator, Gew.-%	0,4
Piperylen-Strom	47,2
Isobutylen	12,5
Toluol	40,3
Gesamt-Monomergehalt	43,6
Reaktionstemperatur °C	50
Ergebnisse:	
Mettler-Tropferweichungspunkt	Flüssigkeit
Gardner-Farbe	5,7
MMA ^P °C	61
M _n (Dalton)	513
M _w (Dalton)	671
M _z (Dalton)	930
M _w /M _n	1,3

Tabelle 3

Säure-modifizierte erfindungsgemäße Zusammensetzung Nr. 1

	Säure-modifizierte Harzzusammensetzung Nr. 1
Maleinsäureanhydrid (Gew.-%)	25,0
Mettler-Tropferweichungspunkt (°C)	86,6
Säurezahl (mg KOH/g)	157
Gardner-Farbe	15,6
MMA ^P °C	24
Brookfield-Viskosität bei 120°C (mPa·s)	2.020
M _n (Dalton)	717
M _w (Dalton)	925
M _z (Dalton)	1.243
M _w /M _n	1,3

BEISPIEL 2:

[0067] Eine zweite erfindungsgemäße Zusammensetzung wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt und analysiert. Die Menge an Isobutylen wurde auf 16,5 % erhöht, um den Erweichungspunkt zu erniedrigen. Das Harz wurde mit 25 Gew.-% Maleinsäureanhydrid säuremodifiziert. Andere Einzelheiten sind in den Tabellen 4 und 5 wiedergegeben.

Tabelle 4

Erfindungsgemäße Harz-Zusammensetzung Nr. 2

	Harz-Zusammensetzung Nr. 2
Katalysator, Gew.-%	0,4
Piperylen-Strom	42,4
Isobutylen	16,5
Toluol	41,1
Gesamt-Monomergehalt	48,1
Reaktionstemperatur °C	60
Ergebnisse:	
Mettler-Tropferweichungspunkt (°C)	Flüssigkeit
Gardner-Farbe	6,4
MMA ^P °C	65

	Harz-Zusammensetzung Nr. 2
Mn DRI (Dalton)	489
Mw DRI (Dalton)	607
Mz DRI (Dalton)	790
Mw/Mn	1,2

Tabelle 5

Säure-modifizierte erfindungsgemäße Zusammensetzung Nr. 2

	Säure-modifizierte Harz-Zusammensetzung Nr. 2
Maleinsäureanhydrid (Gew.-%)	25
Mettler-Tropferweichungspunkt (°C)	82,7
Säurezahl (mg KOH/g)	134
Gardner-Farbe	15,6
MMAp °C	25
Brookfield-Viskosität bei 120°C (mPa·s)	2.090
Mn (Dalton)	709
Mw (Dalton)	942
Mz (Dalton)	1.373
Mw/Mn	1,3

BEISPIEL 3:

[0068] Die Säure-modifizierten Zusammensetzungen aus den Beispielen 1 und 2 wurden thermisch behandelt und mit natürlichem Kolophonium verglichen. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen wiesen eine verbesserte thermische Stabilität im Vergleich zu natürlichem Kolophonium auf, wie durch niedrigere MDSPs nach der Wärmebehandlung gezeigt. Die Ergebnisse sind nachstehend in Tabelle 6 gezeigt.

Tabelle 6

	Säure-modifizierte Zusammensetzung	Säure-modifizierte Zusammensetzung	Natürliches <u>Kolophonium</u>
	<u>Nr.1</u>	<u>Nr. 2</u>	
Maleinsäureanhydrid (Gew.-%)	25,0	25,0	
MDSP (°C)	83,6	82,7	80,2
MMAp (°C)	24	25	
Säurezahl	145	134	185
Farbe (G)	15,6	15,6	7,6
Viskosität (mPa.s)			
bei 110°C	5.000	6.500	1.500
bei 120°C	2.020	2.090	450
bei 130°C	1.100	865	210
<u>Stabilität nach 2 Stunden bei 200°C</u>			
MDSP (°C)	86,6	83,8	92,1
Viskosität (mPa.s)			
bei 110°C	11.100	6.530	6.450
bei 120°C	3.530	2.120	1.675
bei 130°C	1.415	890	640
<u>Stabilität nach 72 Stunden bei 135°C</u>			
MDSP (°C)	96,8	91,2	108,3
Viskosität (mPa.s)			
bei 110°C	45.900	18.450	24.000
bei 120°C	12.560	5.480	6.040
bei 130°C	4.440	2.120	2.100

BEISPIEL 4:

[0069] Die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Säure-modifizierten Harze und von natürlichem Kolophonium wurden nach Rückgewinnung aus Ätzalkalilösung verglichen.

[0070] 25 g Säure-modifiziertes Harz aus Beispiel 2 wurden in einer 13,6 gew.-%-igen NaOH-Lösung bei 80°C gelöst. Die vollständige Verdünnung dauerte etwa 15 Minuten. Die Mischung wurde auf eine Temperatur unterhalb von 25°C heruntergekühlt, und eine 20 gew.-%-ige HCl-Lösung wurde langsam dazugegeben, während die Mischung gerührt wurde. Das Produkt fiel aus. Bei Kolophonium wurde die Zugabe von HCl beendet, als der pH der Mischung zwischen 6 und 6,5 lag. Bei der erfindungsgemäßen Zusammensetzung wurde die Zugabe bei einem pH von etwa 3,5 beendet. Man ließ die Mischung 24 Stunden stehen. Das ausgefallene Material wurde unter Vakuum unter Verwendung eines Büchner-Trichters abfiltriert. Das feste Kolophonium wurde in einem Ofen zwischen 50 und 60°C getrocknet. Die Eigenschaften wurden bestimmt.

[0071] Das zurückgewonnene Säure-modifizierte Harz wies vergleichbare Eigenschaften wie ähnlich zurückgewonnenes natürliches Kolophonium auf. Die Ergebnisse sind nachstehend in Tabelle 7 gezeigt.

Tabelle 7

	<u>Säure-modifizierte</u>	
	<u>Zusammensetzung Nr. 2</u>	<u>Natürliches Kolophonium</u>
MDSP (°C)	82,7	86,5
Säurezahl (mg KOH/g)	142	166
Mn (Dalton)	709	679
Mw (Dalton)	942	718
Mz (Dalton)	1.373	768
Anfängliche Ergebnisse nach Zurückgewinnung		
pH	3,5	6,3
Ausbeute (Gew.-%)	92,0	96,9
Säurezahl (mg KOH/g)	198	108
Mn (Dalton)	751	685
Mw (Dalton)	934	725
Mz (Dalton)	1.201	772
Ergebnisse nach Erwärmen von zurückgewonnenem Harz auf 200°C		
MDSP (°C)	114,2	114,4
Säurezahl (mg KOH/g)	158	112
Mn (Dalton)	751	641
Mw (Dalton)	1.001	664
Mz (Dalton)	1.464	691
Ergebnisse nach Erwärmen von zurückgewonnenem Harz auf 300°C		
MDSP (°C)	105,6	120,8
Säurezahl (mg KOH/g)	114	121
Mn (Dalton)	771	671
Mw (Dalton)	1.032	705
Mz (Dalton)	1.553	749

Patentansprüche

1. Säure-modifiziertes Kohlenwasserstoffharz, das als Alternative zu natürlichem Kolophonium geeignet ist, umfassend das Reaktionsprodukt von:

- (a) einem ersten vorwiegend C₅-Kohlenwasserstoffstrom, der ungesättigte aliphatische Monomere umfasst und weiter eine Kombination von Piperylen-Monomeren umfasst;
- (b) einem zweiten Kohlenwasserstoffstrom, der ein Isoolefin-Monomer umfasst; und

(c) einem sauren Strom, der eine Dicarbonsäure oder ein Dicarbonsäureanhydrid umfasst; wobei das Gewichtsverhältnis des Isoolefin-Monomers zu den ungesättigten aliphatischen Monomeren 0,25/1 bis 0,75/1 beträgt und das Gewichtsverhältnis der Dicarbonsäure oder des Dicarbonsäureanhydrids zu den ungesättigten aliphatischen Monomeren und dem Isoolefin-Monomer 0,15 bis 0,45 beträgt, was das Harz mit einer Säurezahl von 30 bis 170 mg KOH/g und einem Mettler-Tropferweichungspunkt von 40°C bis 140°C liefert.

2. Harz nach Anspruch 1, wobei das Harz eine Säurezahl von 140 bis 170 mg KOH/g des Harzes und einen Mettler-Tropferweichungspunkt von 70 bis 95°C aufweist.

3. Harz nach Anspruch 1, wobei das Harz ein Mn von 600 bis 1.200 Dalton, ein Mw von 900 bis 3.000 Dalton, ein Mz von 1.000 bis 7.000 Dalton und eine Polydispersität von 1,0 bis 3,0 aufweist.

4. Harz nach Anspruch 1, wobei das Harz ein Mn von 600 bis 800 Dalton, ein Mw von 900 bis 1.200 Dalton, ein Mz von

5. 000 bis 1.500 Dalton und eine Polydispersität von 1,2 bis 2,0 aufweist.

6. Harz nach Anspruch 1, wobei das Harz eine Brookfield-Viskosität bei 120°C von 1.000 bis 10.000 mPa·s aufweist.

7. Harz nach Anspruch 1, wobei das Harz eine Brookfield-Viskosität bei 120°C von 1.500 bis 3.000 mPa·s aufweist.

8. Harz nach Anspruch 1, wobei das Isoolefin-Monomer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Isobutylen, Isoamylen und deren Kombinationen.

9. Harz nach Anspruch 1, wobei das Gewichtsverhältnis des Isoolefin-Monomers zu den ungesättigten aliphatischen Monomeren 0,35/1 bis 0,50/1 beträgt.

10. Harz nach Anspruch 1, wobei die Dicarbonsäure oder das Dicarbonsäureanhydrid Maleinsäureanhydrid ist.

11. Verfahren zur Herstellung eines Säure-modifizierten Polymerharzes mit einer Säurezahl von 30 bis 170 mg KOH/g und einem Mettler-Tropferweichungspunkt von 40°C bis 140°C, umfassend:

(a) Bereitstellen eines ersten vorwiegend C₅-Kohlenwasserstoffstroms, der ungesättigte aliphatische Monomere umfasst und weiter eine Kombination von Piperylen-Monomeren umfasst;

(b) Bereitstellen eines zweiten Kohlenwasserstoffstroms, der ein Isoolefin-Monomer umfasst;

(c) Vereinigen der Ströme auf solche Weise, dass man ein Gewichtsverhältnis von dem Isoolefin-Monomer zu den ungesättigten aliphatischen Monomeren von 0,25/1 bis 0,75/1 erhält;

(d) Polymerisieren der vereinigten Ströme bei einer Temperatur von 25 bis 75°C, um ein Copolymerharz zu bilden;

(e) Ansäuern des Polymerharzes mit Dicarbonsäure oder Dicarbonsäureanhydrid bei einem Gewichtsverhältnis von 0,15 bis 0,45 der Dicarbonsäure oder des Dicarbonsäureanhydrids zu den ungesättigten aliphatischen Monomeren und dem Isoolefin-Monomer; und

(f) Gewinnen des Säure-modifizierten Copolymerharzes.

12. Verfahren nach Anspruch 10, in dem die Dicarbonsäure oder das Dicarbonsäureanhydrid Maleinsäureanhydrid ist.

13. Verfahren nach Anspruch 10, in dem das Isoolefin-Monomer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Isobutylen, Isoamylen und deren Kombinationen.

14. Verfahren nach Anspruch 10, weiter einschließlich den Schritt der Bereitstellung von 0,1 bis 8 Gew.-% eines Friedel-Crafts-Katalysators für die kationische Polymerisation der Ströme.

15. Verfahren nach Anspruch 1, in dem die Vereinigung der Ströme bei einem Gewichtsverhältnis des Isoolefin-Monomers zu den ungesättigten aliphatischen Monomeren von 0,35/1 bis 0,50/1 stattfindet und in dem weiter das Säure-modifizierte Polymer eine Säurezahl von 140 bis 170 mg KOH/g und einen Mettler-Tropferweichungspunkt von 75°C bis 95°C aufweist.

16. Verfahren nach Anspruch 14, in dem das Säure-modifizierte Polymer eine Brookfield-Viskosität bei 120°C von 1.500 bis 3.000 mPa·s aufweist.

17. Verfahren nach Anspruch 14, in dem das Säure-modifizierte Polymer ein Mn von 600 bis 800 Dalton, ein Mw von 900 bis 1.200 Dalton, ein Mz von 1.000 bis 1.500 Dalton und eine Polydispersität von 1,2 bis 2,0 aufweist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen