

9



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 359 061
A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 89116168.9

51

Int. Cl.⁵ **C10L 1/10 , C08F 220/12 ,
C08F 2/22**

22

Anmeldetag: 01.09.89

30

Priorität: 10.09.88 DE 3830913

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.03.90 Patentblatt 90/12

54

Benannte Vertragsstaaten:
ES GR

71

Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf
Aktien**
Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf 13(DE)

72

Erfinder: **Ritter, Wolfgang, Dr.**
Am Bandenfeld 74
D-5657 Haan(DE)
Erfinder: **Herold, Claus-Peter, Dr.**
Ostpreussenstrasse 26
D-4020 Mettmann(DE)

54

**Neue wässrige Emulsionscopolymerisate, insbesondere in Wasser- und Öl-verdünnter Form zur
Verbesserung der Flieseigenschaften und Stockpunkterniedrigung von Erdölen und
Erdölfractionen sowie ihre Verwendung.**

57

Beschrieben werden wässrige Emulsionscopolymerisate von (Meth)acrylsäureestern langkettiger Alkohole in geschlossener wässriger Phase, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie als lagerstabile disperse Phase Copolymerisate der nachfolgenden Monomerkomponenten enthalten:

wenigstens 50 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 60 Gew.-% (Meth)acrylsäureester von C₁₆-₃₀-Alkoholen
0 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-% (Meth)acrylsäureester von Alkoholen mit nicht mehr als 8 C-Atomen sowie

0,5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise etwa 1 bis 25 Gew.-% olefinisch ungesättigte Mono- und/oder Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydride mit insgesamt bis zu 10 C-Atomen.

Geschildert ist weiterhin die Verwendung solcher wässrigen Emulsionscopolymerisate für die Stock- bzw. Fließpunkterniedrigung von Kohlenwasserstoffgemischen insbesondere Erdöl bzw. Erdölfractionen, wobei die angegebenen Copolymerisate als disperse Phase wässriger Emulsionscopolymerisate in hochkonzentrierter gleichwohl leicht beweglicher Anbiederungsform für die Einmischung in Kohlenwasserstoffgemische der angegebenen Art vorgesehen sind.

EP 0 359 061 A1

Neue wäßrige Emulsionscopolymerisate, insbesondere in Wasser- und Öl-verdünnbarer Form zur Verbesserung der Fließeigenschaften und Stockpunktserniedrigung von Erdölen und Erdölfractionen sowie ihre Verwendung

Es ist bekannt, die Fließeigenschaften von Rohölen und/oder Erdölfractionen durch Mitverwendung beschränkter Mengen synthetischer Fließhilfsmittel zu verbessern. Aufgabe dieser Fließhilfsmittel ist bekanntlich die Absenkung der jeweiligen Temperatur unterhalb der im flüssigen Kohlenwasserstoffgemisch Festbestandteile - insbesondere höhere Paraffine und/oder Asphaltene - in solchen Mengen auskristallisieren, daß die Fließfähigkeit der Kohlenwasserstoffgemische nachhaltig beeinträchtigt wird. Der hier angesprochene Temperaturbereich wird durch die bekannten Methoden der Bestimmung von Fließpunkt bzw. Stockpunkt ermittelt. Jedem Rohöl bzw. den daraus gewonnenen Erdölfractionen kommt aufgrund seiner spezifischen Zusammensetzung ein Eigenfließpunkt zu, der bei den heute als förderungswürdig angesehenen Erdölvorkommen in der Regel unterhalb etwa 20 °C liegt und beispielsweise Werte im Bereich von etwa 10 bis 18 °C zeigt. Schon hier kann für die Praxis die Mitverwendung von Fließhilfsmitteln auf Basis unterschiedlicher synthetischer Homopolymer- und/oder Copolymerarten ratsam sein.

Es besteht ein umfangreicher Stand der Technik zu solchen Hilfsmitteln, die auch als Kristallisationsinhibitoren bezeichnet werden und in der Regel durch Polymerisation von olefinisch ungesättigten Verbindungen, die wenigstens anteilsweise unverzweigte gesättigte Kohlenwasserstoffketten mit mindestens 18 C-Atomen enthalten, hergestellt werden. Verwiesen wird beispielsweise auf die DE-AS 22 10 431 sowie die DE-OSen 26 12 757, 22 64 328, 20 62 023, 23 30 232, 19 42 504 und 20 47 448.

Besondere Schwierigkeiten treten für die Praxis dann auf, wenn der Eigenfließpunkt des Rohöls bzw. der zu bearbeitenden Erdölfraction extrem hohe Werte erreicht, die insbesondere wenigstens 25 °C ausmachen und dabei bei 30 °C und darüber liegen können. Erdölmaterialien dieser Art neigen schon bei Umgebungstemperatur zu rascher Verfestigung. Werden beispielsweise Pumpvorgänge auch nur kurzfristig unterbrochen oder werden im Transport Temperaturbereiche - beispielsweise durch Leitungen im Meerwasserbereich - mit verhältnismäßig niedrigen Temperaturen durchschritten, so tritt die rasche Verfestigung des Kohlenwasserstoffguts zu einer nicht mehr pumpfähigen Masse und damit die Blockade von Leitungen, Pumpen und dergleichen ein. Erschwert wird der Sachverhalt dadurch, daß zum sicheren Ausschluß von Störungen der geschilderten Art von der Praxis häufig gefordert wird, die Fließpunkte der Öle bzw. Ölfractionen auf Werte unterhalb 15 °C und insbesondere auf Werte unter 12 °C oder gar unter 10 °C abzusenken. Es leuchtet sofort ein, daß technologische Schwierigkeiten ganz besonderer Art dann vorliegen, wenn es beispielsweise gilt, einen Eigenfließpunkt des Rohöls von etwa 33 °C auf Werte deutlich unterhalb 10 °C abzusenken. Als zusätzliche Schwierigkeit ist dabei zu berücksichtigen, daß die einfache Erhöhung der Zusatzmenge beliebiger Fließpunktverbesserer im allgemeinen nicht zu entsprechend erhöhter Abnahme des Fließpunktes führt. Im einzelnen nicht aufgeklärte Interaktionen zwischen Fließhilfsmitteln und den sich verfestigenden Bestandteilen des Rohöls sind wohl etwa im Sinne eines Threshold-Effektes für das angestrebte Ziel verantwortlich zu machen, wobei der bestimmten Konstitution des Fließhilfsmittels entscheidende Bedeutung für seine Wirksamkeit zukommt.

In der DE-PS 30 31 900 werden Mischpolymerisate aus n-Alkylacrylaten mit mindestens 16 C-Atomen im Alkoholrest und Maleinsäureanhydrid mit Molverhältnissen von n-Alkylacrylat zu Maleinsäureanhydrid von 20 : 1 bis 1 : 10 beschrieben. Verbindungen dieser Art sollen als Kristallisationsinhibitoren für paraffinhaltige Rohöle eingesetzt werden. Zahlenmäßig dargestellte Beispiele betreffen die Verwendung entsprechender Copolymere im Molverhältnis des Acrylsäureesters zum Maleinsäureanhydrid im Bereich von 1 : 1 bis 8 : 1. Überwiegend werden dabei Rohöle mit Eigenstockpunkten unterhalb 20 °C eingesetzt. Eine Wertetabelle beschäftigt sich mit dem India-Rohöl, das bekanntlich ein besonders paraffinreiches Ausgangsmaterial ist (störender Paraffingehalt 15 %) und einen Eigenstockpunkt von 33 °C besitzt. Die optimale Wirksamkeit der in dieser Druckschrift verwendeten Mischpolymerisate bezüglich der Stockpunktserniedrigung an diesem Ausgangsmaterial liegt beim Molverhältnis Acrylsäureester/Maleinsäureanhydrid von 4 : 1. Die niedrigsten hier eingestellten Stockpunkte liegen bei 12 °C.

Gegenstand der älteren Anmeldungen der Anmelderin P 3807395.1 (D 8141) sowie P 3807394.3 (D 8142) ist jeweils die Verwendung ausgewählter Copolymerarten der Acryl- und/oder Methacrylsäureester als Fließverbesserer in paraffinreichen Erdölen und Erdölfractionen. Beschrieben wird in der erstgenannten Anmeldung die Verwendung von Copolymeren aus Acryl- und/oder Methacrylsäureestern höherer Alkohole bzw. Alkoholschnitte mit wenigstens 16 C-Atomen im Alkoholrest und nicht mehr als 20 Gew.-%, bevorzugt etwa 0,5 bis 15 Gew.-% an freier Acrylsäure und/oder Methacrylsäure - Gew.-% bezogen auf Copolymergewicht - als Zuschlagmittel für Paraffine und/oder Asphaltene enthaltende Rohöle und Erdölfractionen zur Absenkung deren Fließ- bzw. Erstarrungspunkt und Verbesserung der Fließeigenschaften, insbesondere im

Temperaturbereich kurz oberhalb des Erstarrungspunktes. Bevorzugt werden die Fließverbesserer in paraffinreichen Ölen bzw. Ölfractionen mit Eigenfließpunkten oberhalb 20 °C eingesetzt, wobei eine Absenkung der Fließpunkte auf Werte unterhalb 15 °C und insbesondere unterhalb 10 °C möglich wird.

Die zweite der zuvor genannten Anmeldungen beschreibt die Verwendung von Copolymeren aus Acryl- und/oder Methacrylsäureestern höherer Alkohole bzw. Alkoholschnitte mit wenigstens 16 C-Atomen im Alkoholrest und nicht mehr als 5 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 2,5 Gew.-% Maleinsäureanhydrid als Fließverbesserer in paraffinreichen Rohölen und/oder Erdölfractionen mit Eigenfließpunkten oberhalb 25 °C zur Absenkung deren Fließpunkte auf Werte unterhalb 15 °C, bevorzugt unter 10 °C.

Die Einsatzkonzentration solcher Fließverbesserer aus dem zitierten Stand der Technik und den älteren Anmeldungen der Anmelderin liegt bekanntlich im ppm-Bereich und beträgt beispielsweise 20 bis 1000 ppm, wobei Mengen im Bereich von etwa 100 bis 500 ppm bevorzugt sein können. Es ist bekannt, daß die homogene Verteilung dieser extrem geringen Mengen an Zuschlagstoffen entscheidungserheblich für die Wirkung der eingesetzten Copolymerisate ist. Gemäß der in der Praxis eingesetzten Technologie werden deswegen diese Fließpunktverbesserer gelöst in geeigneten organischen Lösungsmitteln eingesetzt, die die unmittelbare molekulare Dispersion der Polymermoleküle in den zu behandelnden Kohlenwasserstofffraktionen und ihre Interaktion mit den dort störenden Komponenten, insbesondere höheren Paraffinen und/oder Naphthenen ermöglicht. Einzelheiten zu geeigneten Lösungsmitteln finden sich im einschlägigen Stand der Technik, beispielsweise in der eingangs zitierten DE-PS 30 31 900.

Die Lehre der im nachfolgenden geschilderten Erfindung geht von einer besonderen Schwierigkeit aus, die Acrylat- bzw. Methacrylatcopolymere - im folgenden (Meth)acrylatcopolymere bezeichnet - dann bei ihrer Anwendung über öllösliche Lösungsmittel bereiten, wenn die (Meth)acrylatkomponente dieser Copolymeren wenigstens beträchtliche Anteile oder gar überwiegend Reste von längerkettigen Alkoholen aufweist. Als längerkettige Alkohole sind hier insbesondere solche des Bereichs von etwa C₁₆₋₃₀ und insbesondere solche des Bereichs von wenigstens C₁₈ verstanden, und zwar insbesondere dann, wenn beträchtliche Mengen - z. B. wenigstens etwa 35 Gew.-% an Alkoholen mit wenigstens 20 C-Atomen vorliegen.

In der Anwendung als Fließpunktverbesserer bzw. Stockpunkt- bzw. Fließpunktniedriger sind solche (Meth)acrylatcopolymerisate besonders wirksam. Es ist also im Prinzip wünschenswert, einen möglichst hohen Gehalt an (Meth)acrylatkomponenten mit solchen langkettigen Alkoholresten einzusetzen. Hierdurch entsteht aber eine andere anwendungstechnische Schwierigkeit: Je länger der Alkoholrest in der (Meth)acrylatkomponente wird, um so höher wird der Eigenstockpunkt des (Meth)acrylatcopolymeren im eingesetzten Lösungsmittel, so daß Schwierigkeiten in der praktischen Handhabung und insbesondere der Dosierung unter Einsatzbedingungen solcher in organischen Lösungsmitteln gelöster Konzentrate auftreten. Zur Zeit kann die Fachwelt diese Schwierigkeiten nur dadurch umgehen, daß die Fließpunktverbesserer in vergleichsweise niedrigen Konzentrationen im Lösungsmittel zur Verfügung gestellt und angewandt werden und/oder daß doch beträchtliche Anteile an vergleichsweise niedrigeren Alkoholen des Bereichs von insbesondere C₁₂₋₁₆ bei der Herstellung der (Meth)acrylatcopolymerisate mitverwendet werden. Es leuchtet ein, daß beide Maßnahme mit Einschränkungen und Nachteilen verbunden sind.

Der erfindungsgemäße Lösungsvorschlag zur Bewältigung der hier geschilderten Aufgabe geht einen für die Praxis völlig neuartigen Weg. Der Lehre der Erfindung liegt die überraschende Erkenntnis zugrunde, daß der wirkungsvolle Einsatz von Fließverbessern der geschilderten Art die vorherige Auflösung der polymeren (Meth)acrylatcopolymerverbindung in einem organischen Lösungsmittel nicht fordert, sondern daß es möglich ist - insbesondere unter den in Zusammenhang mit der Erfindung nachfolgend geschilderten Maßnahmen - eine ganz andere Anbietungsform der Copolymerisate einzusetzen. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, die polymeren Wirkstoffe in Form wäßriger Emulsionscopolymerisate einzusetzen.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform die Verwendung von Stockpunkt- bzw. Fließpunkt-erniedrigenden Copolymeren aus (Meth)acrylsäureestern langkettiger Alkohole und ethylenisch ungesättigten Mono und/oder Dicarbonsäuren mit bis zu 10 C-Atomen bzw. ihren Anhydriden sowie gewünschtenfalls beschränkten Mengen von (Meth)acrylsäureestern kurzkettiger Alkohole in Form der dispersen Phase wäßriger Emulsionscopolymerisate als hochkonzentrierte, gleichwohl leicht bewegliche Anbietungsform für die Einmischung in Kohlenwasserstoffgemische insbesondere in Erdöl bzw. Erdölfractionen.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung Wasser- und Öl-verdünnbare bewegliche wäßrige Emulsionscopolymerisate von Copolymeren aus (Meth)acrylsäureestern höherer Alkohole mit bis etwa 30 C-Atomen und ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren bzw. ihren Anhydriden mit bis zu 10 C-Atomen sowie gewünschtenfalls beschränkten Mengen von (Meth)acrylsäureestern kurzkettiger Alkohole enthaltend als Hauptkomponenten

etwa 20 bis 70 Gew.-% - bevorzugt etwa 30 bis 50 Gew.-% -disperse Copolymerphase,

etwa 0,1 bis 7 Gew.-% - bevorzugt etwa 0,5 bis 5 Gew.-% -Öl-in-Wasser-Emulgatoren,

bis zu etwa 35 Gew.-% Wasser- und Öl-lösliche Lösungsvermittler und/oder
 bis zu etwa 7 Gew.-% an Wasser-in-Öl-Emulgatoren sowie
 Wasser als kontinuierliche Phase.

Unter Berücksichtigung der bis heute üblichen Praxis fließverbessernde und Stockpunkt-erniedrigende
 5 Polymersubstanzen der hier betroffenen Art stets in vorgelöstem - und zwar in einem organischen
 Lösungsmittel wie Toluol vorgelöst - Zustand den zu behandelnden Rohölen, Erdölfractionen oder
 sonstigen Kohlenwasserstoffgemischen zuzugeben, liegt im erfindungsgemäßen Handeln und den mit dem
 Stand der Technik vergleichbaren oder sogar besseren Ergebnissen durchaus Ungewöhnliches. Berücksich-
 10 tigt man, daß die Zusatzstoffe im ppm-Bereich - bezogen auf das zu behandelnde Kohlenwasserstoffmateri-
 al - zum Einsatz kommen und daß es für die Wirksamkeit dieser Verbindungen darauf ankommt, zu einer
 im einzelnen nicht bekannten Interaktion mit den störenden Komponenten, insbesondere den höheren
 Paraffinen und/oder Naphthenen zu gelangen, erscheint es logisch und notwendig, die fließverbessernden
 und stockpunktabsenkenden Polymerverbindungen in aktivierter Form in das zu behandelnde Kohlenwas-
 15 serstoffmaterial einzubringen. Im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre ist das nicht der Fall. Hier liegen
 die Polymerverbindungen als disperse, praktisch lösungsmittelfreie, gegebenenfalls wenigstens partial
 verfestigte organische Phase in der homogenen wäßrigen Phase vor. Beim Einmischen solcher wäßriger
 Emulsionspolymerisate in das zu behandelnde Kohlenwasserstoffgemisch hat die Polymersubstanz zu-
 nächst eine Phaseninversion zu durchlaufen. Sie muß aus der dispersen wäßrigen Phase in die kontinuierli-
 20 che geschlossene organische Phase übergehen, muß sich darin lösen und damit den Aktivierungsschritt
 durchlaufen, um dann schließlich in Interaktion mit den Komponenten zu treten, die für die hohen Stock-
 und Fließpunkte verantwortlich sind. Der erfindungsgemäßen Lehre liegt einerseits die unerwartete Erkennt-
 nis zugrunde, daß die angestrebte Wirkung auch und gerade dann im behandlungsbedürftigen Kohlenwas-
 serstoffgut eintritt, wenn die Fließverbesserer in der geschilderten Form der Emulsionscopolymerisate
 eingesetzt werden.

25 Für die Erfindung leiten sich damit aber weiterführende Vorteile im praktischen Handeln ab, die den
 anderen Teil der erfindungsgemäßen Konzeption ausmachen:

Wird der copolymere Wirkstoff in Form eines wäßrigen Emulsionscopolymerisats zur Verfügung gestellt
 und eingesetzt, dann wird die Fließfähigkeit des Wirkstoffes im praktischen Einsatz von der bestimmten
 Konstitution des Copolymeren und sehr weitgehend auch von seiner Konzentration im wäßrig/organischen
 30 Wirkstoffgemisch unabhängig. Die Viskosität wäßriger Emulsionspolymerisate läßt sich in an sich bekannter
 Weise so steuern, daß eine hohe Fließfähigkeit bei niedrigen Viskositäten und beträchtlichen Feststoffkon-
 zentrationen sichergestellt ist. Für die Beschaffenheit des (Meth)acrylsäurecopolymeren bedeutet das
 insbesondere, daß jetzt unbedenklich solche (Meth)acrylatester mit insbesondere langkettigen Alkoholen
 eingesetzt werden können, die bezüglich der Erniedrigung von Stockpunkt und Fließpunkt optimale
 35 Ergebnisse liefern, ohne daß Rücksicht auf Eigenstockpunkte dieser Hilfsmittel in organischen Lösungsmi-
 teln genommen werden müßte, wie es beim bisherigen Arbeiten zwingend der Fall ist. Zur gleichen Zeit
 können diese weit überwiegend oder gar ausschließlich auf Basis von (Meth)acrylatestern mit höheren
 Alkoholen aufgebauten Copolymerisate in hoher Wirkstoffkonzentration im praktischen Betrieb zum Einsatz
 kommen.

40 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, die notwendige Phasenumkehr
 beim Einmischen der wäßrigen Emulsionscopolymerisate in die zu behandelnden Kohlenwasserstoffgemi-
 sche, insbesondere Erdöl oder Erdölfractionen durch Mitverwendung ausgewählter Mischungskomponenten
 in den wäßrigen Emulsionscopolymerisaten zu erleichtern und/oder zu beschleunigen.

Eine erste Ausführungsform hierzu sieht vor, daß wäßrige Emulsionscopolymeren der geschilderten Art
 45 eingesetzt werden, denen zusätzliche Komponenten beigegeben worden sind, die sich sowohl durch
 Wasserlöslichkeit bzw. Wassermischbarkeit als auch durch Öllöslichkeit bzw. Ölmischbarkeit auszeichnen.
 Bevorzugte Beispiele für solche Komponenten sind multifunktionelle Alkohole und/oder Ether, die durch ihre
 Verträglichkeit einerseits mit Wasser und andererseits mit Kohlenwasserstoffphasen gekennzeichnet sind.
 Typische Beispiele für Verbindungen dieser Art sind Ethylenglycol, seine Partialether mit insbesondere
 50 niederen monofunktionellen Alkoholen sowie Polyethylenglycole, die auch wenigstens teilverethert sein
 können. Weitere Beispiele sind die Propandiole, ganz besonders bevorzugt ist aber das Glycerin. Auch
 entsprechende polyfunktionelle Alkohole und/oder Ether bzw. Teilether mit noch höherer Kohlenstoffzahl
 sind geeignet. Auch andere Komponenten, beispielsweise ausgewählte Ketone, die sich durch die Fähigkeit
 zur Wasser- und Ölmischbarkeit auszeichnen, können neben oder anstelle der zuvor genannten Verbindun-
 55 gen mitverwendet werden.

Lösungsvermittler der hier genannten Art werden vorzugsweise in Mengen bis zu etwa 35 Gew.-%,
 bezogen auf wäßriges Emulsionscopolymerisat verwendet, wobei es bevorzugt sein kann, wenigstens etwa
 5 Gew.-% und insbesondere wenigstens etwa 10 bis 20 Gew.-% dieser Hilfsstoffe einzusetzen.

In einer zweiten Ausführungsform der hier besprochenen Inversionsförderung ist erfindungsgemäß vorgesehen, den wäßrigen Emulsionscopolymerisaten Wasser-in-Öl-Emulgatoren zuzusetzen. Dieser Zusatz erfolgt zeitlich bevorzugt nach der Herstellung der wäßrigen Emulsionscopolymerisate. Dabei können diese W/O-Emulgatoren neben oder anstelle der Wasser- und Öl-mischbaren Verbindungen des zuvor genannten

5 Typs eingesetzt werden. Die Mengen der mitverwendeten W/O-Emulgatoren liegt üblicherweise im Bereich bis zu etwa 5 Gew.-% wiederum bezogen auf das wäßrige Emulsionscopolymerisat. Typische Beispiele für solche W/O-Emulgatoren sind etwa die in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage 1959, Band I, Teil 2, 109/110 sowie 113 ff, insbesondere Tabelle Seiten 129 bis 136 beschriebenen Vertreter dieser an sich bekannten Stoffklasse.

10 Die erfindungsgemäß eingesetzten wäßrigen Emulsionscopolymerisate können an sich Viskositäten in einem weiten Bereich aufweisen. Da die Viskosität eines solchen Copolymerisats unter anderem durch die Feststoffkonzentration mitbestimmt sein kann, ist auch insoweit eine weitere Variationsmöglichkeit gegeben. Für den Vorgang der Einmischung des wäßrigen Emulsionscopolymerisats unter Inversion ihrer dispersen Phase und Lösung in den zu behandelnden Kohlenwasserstoffgemischen ist es allerdings vorteilhaft,

15 Materialien zu verwenden, die sich durch vergleichsweise niedrige Viskositätswerte auszeichnen. Diese niedrigen Viskositätswerte können als solche im wäßrigen Emulsionscopolymerisat vorgegeben sein, sie können aber gewünschtenfalls auch durch Verdünnung stärker viskoser wäßriger Emulsionscopolymerisatmassen mit Wasser oder einer wäßrig/organischen Phase aus Wasser und Hilfslösungsmittel - beispielsweise der zuvor geschilderten Art multifunktionaler Alkohole und/oder ihrer Ether - eingestellt werden.

20 Bevorzugt sind für die Verarbeitung Viskositätswerte der wäßrigen Emulsionscopolymerisate von maximal etwa 10000 mPas, insbesondere Viskositätswerte nicht über etwa 5000 mPas. Materialien, deren Fließfähigkeit bis in die Größenordnung von Wasser reicht, also beispielsweise solche mit Viskositätswerten im Bereich von etwa 100 bis 3000 mPas, können besonders geeignet sein. Alle hier genannten Viskositätswerte betreffen deren Bestimmung als Brookfield-Viskosität (RTV, 20 °C, 20 UpM).

25 Besonders geeignet sind für die Lehre der Erfindung (Meth)acrylatcopolymerisate der geschilderten Art, in denen die Alkoholreste überwiegend oder ausschließlich langkettige Alkoholreste mit bevorzugten Kettenlängen im Bereich von wenigstens C₁₈, vorzugsweise von wenigstens C₂₀ sind. Reste dieser Art liegen zu wenigstens 50 Mol-%, bevorzugt zu wenigstens 80 Mol-% in langkettigen Alkoholgemischen vor, die üblicherweise zur Herstellung dieser Monomer-Komponente Verwendung finden. Bei diesen Alkoholen

30 bzw. Alkoholresten handelt es sich vorzugsweise überwiegend um entsprechende Verbindungen mit n-Alkylresten. Die Alkohole selber können dabei natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs sein. Entsprechende Alkoholfraktionen natürlichen Ursprungs sind beispielsweise überwiegend Behenylalkohol enthaltende Fraktionen.

Die Mitverwendung von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure bzw. den anderen Monocarbonsäuren des

35 genannten C-Zahlbereichs und/oder die Mitverwendung entsprechender Dicarbonsäuren bzw. ihrer Anhydride führt dann zu besonders wirkungsvollen Copolymeren, wenn vergleichsweise hohe Gehalte an Alkoholresten mit wenigstens 22 C-Atomen in dem (Meth)acrylatcopolymerisat vorliegen. So kann es im Sinne der Erfindung zweckmäßig sein, Alkoholschnitte für die Herstellung der Acrylatkomponenten einzusetzen, deren Gehalt an C₂₂-Alkohol wenigstens etwa 25 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens etwa 35 Gew.-% und

40 insbesondere wenigstens etwa 45 Gew.-% ausmacht. Besonders gute Fließpunktverbesserer werden dann erhalten, wenn diese langkettigen Alkoholkomponenten in den zur Herstellung der (Meth)acrylatkomponente eingesetzten Alkoholschnitten oberhalb von 50 Gew.-% liegen. Die hier angegebenen Gewichtsprozentzahlen beziehen sich auf den Gehalt an C₂₂-Alkoholen - und gegebenenfalls höheren Alkoholen - im Alkoholgemisch, das für die Herstellung der (Meth)acrylatkomponenten verwendet worden ist.

45 Besonders geeignete Comonomere für die Emulsionscopolymerisation mit den (Meth)acrylaten der geschilderten Art sind Mono- und/oder Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydride mit bis zu 6 C-Atomen. Besonders bevorzugte Beispiele sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und/oder Fumarsäure.

Besonders geeignete (Meth)acrylatcopolymerisate enthalten die als Comonomeren mitverwendeten

50 Mono- und/oder Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydride in Mengen bis zu etwa 50 Gew.-% und vorzugsweise in Mengen bis zu etwa 40 Gew.-%. Die jeweils vorteilhaftesten Mengen können mitbestimmt werden durch Überlegungen zur Stabilität der entstehenden wäßrigen Emulsionscopolymerisate, wobei hier allerdings zusätzlich das allgemeine Wissen zur Emulsionscopolymerisation zu berücksichtigen ist und in das Herstellungsverfahren der erfindungsgemäß eingesetzten Wirkstoffgemische eingeht.

55 Es hat sich gezeigt, daß die Herstellung coagulatarmen und lagerstabiler wäßriger Emulsionscopolymerisate der hier betroffenen Art mit hohen Gehalten an (Meth)acrylsäureestern langkettiger Alkohole umso schwieriger wird, je höher einerseits der Gehalt an eingebundenen langkettigen Alkoholresten im Copolymermolekül wird und je länger andererseits die betroffenen Alkoholreste werden. Stabilitätsprobleme

können also insbesondere dann auftreten, wenn - beispielsweise im Rahmen der erfindungsgemäßen Aufgabenstellung - möglichst langkettige Alkohole (C_{22} und mehr) - in möglichst hoher Konzentration in das Copolymermolekül eingebaut werden sollen. Übliche O/W-Emulgatoren reichen in ihrer Stabilisierungswirkung gegebenenfalls nicht aus, den geforderten stabilen Dispersionszustand zu gewährleisten. Eine Erleichterung liegt in der erfindungsgemäß ausgewählten Copolymerenklasse allerdings schon dadurch vor, daß als Comonomere die geschilderten Mono- und/oder Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydride mitverwendet werden. Die Mitverwendung gerade dieser Comonomerenklasse führt zu einer zusätzlichen Stabilisierung der bei der Emulsionscopolymerisation gebildeten dispersen organischen Phase. Je nach Zusammensetzung des eingesetzten Mehrkomponentengemisches kann es aber notwendig werden, vergleichsweise größere Mengen der Carbonsäurekomponenten mitzuverwenden. Insbesondere trifft dieser Sachverhalt zu, wenn als Comonomere ausschließlich Monocarbonsäuren eingesetzt werden. Soll über ihre Mitverwendung die zusätzlich geforderte Dispersionsstabilität eingestellt werden, so kann es notwendig werden, vergleichsweise größere Mengen - beispielsweise 20 bis 40 Gew.-% an Monocarbonsäure, bezogen auf das Gesamtgewicht der zu polymerisierenden organischen Komponenten - zu verwenden. Dicarbonsäuren und/oder ihre Anhydride als Comonomere können in vergleichsweise geringeren Mengen, beispielsweise in Mengen von etwa 5 bis 20 Gew.-% - gleiche Bezugsbasis - eingesetzt werden und zeigen schon in diesen Mengen auch bei Verwendung hoher Anteile an besonders langkettigen Alkoholresten im Copolymeren-Molekül beachtliche Stabilisierungseffekte.

Die hier geschilderte Bindung der Dispersionsstabilität an die Mitverwendung von doch beachtlichen Mindestmengen an Mono- und/oder Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydride kann zu einer Einschränkung in der freien Wahl der Copolymerzusammensetzung allein aus dem Gesichtspunkt optimaler Wirkung bezüglich der Verbesserung der Fließeigenschaften bzw. der Absenkung von Stock- und Fließpunkt der zu behandelnden Stoffgemische führen.

Die Erfindung sieht hier in einer weiteren Ausführungsform eine wirkungsvolle Abhilfe wie folgt vor: Es hat sich gezeigt, daß die Probleme der mangelnden Emulsions- bzw. Dispersionsstabilität der organischen Copolymerphase dann substantiell verringert werden, wenn bei der Copolymerisation zusätzlich zu den bisher erörterten Comonomerkomponenten eine dritte Stoffklasse in vergleichsweise geringen Mengen mitverwendet wird. Hierbei handelt es sich um (Meth)acrylsäureester kurzkettiger Alkohole. Die Alkoholkomponente dieser Comonomeren besitzt vorzugsweise höchstens 8 C-Atome und ist insbesondere auf 4 C-Atome eingeschränkt. Typische Beispiele für Verbindungen dieser Art sind Ethyl- und/oder Butyl-(Meth)acrylat. Diese (Meth)acrylate kurzkettiger Alkohole werden dabei in Mengen von höchstens 25 Gew.-%, bevorzugt in Mengen nicht über 20 und insbesondere nicht über 15 Gew.-% - jeweils bezogen auf Comonomerengemisch - eingesetzt. Wirkungsvolle Stabilisierungseffekte - auch bei gleichzeitig starkem Absenken des Gehaltes an Mono- und/oder Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydriden im Copolymermolekül - werden schon dann erhalten, wenn die Menge dieser niederen (Meth)acrylate im Bereich von etwa 5 bis 10 Gew.-% (bezogen auf Copolymergewicht) liegt.

Diese Stabilisierung der beschriebenen Copolymerisate auf Basis von (Meth)acrylaten langkettiger Alkohole bei hoher Kohlenstoffzahl im Alkoholrest und hoher Konzentration dieser Komponente im Copolymerenmolekül in wäßrigen Dispersionscopolymerisaten stellt einen Anteil der hier beschriebenen Erfindung dar, der auch losgelöst von dem spezifischen Anwendungszweck aus der bisherigen Erfindungsbeschreibung zu sehen ist.

Gegenstand der Erfindung sind dementsprechend in einer weiterführenden Ausführungsform stabilisierte wäßrige Emulsionscopolymerisate von (Meth)acrylsäureestern langkettiger Alkohole in geschlossener wäßriger Phase, wobei hier die Erfindung dadurch gekennzeichnet ist, daß diese Emulsionscopolymerisate als lagerstabile disperse Phase Copolymerisate der nachfolgenden Monomerkomponenten enthalten:

wenigstens 50 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 60 Gew.-% (Meth)acrylsäureester von C_{16-30} -Alkoholen bis zu 25 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-% (Meth)acrylsäureester von Alkoholen mit nicht mehr als 8 C-Atomen sowie

0,5 bis 40 Gew.-% und vorzugsweise etwa 1 bis 25 Gew.-% olefinisch ungesättigte Mono- und/oder Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydride mit vorzugsweise nicht mehr als 10 C-Atomen.

Besonders bevorzugt sind entsprechende wäßrige Emulsionscopolymerisate, die nicht mehr als etwa 10 Gew.-% an (Meth)acrylsäureestern kurzkettiger Alkohole, 0,1 bis 15 Gew.-% und insbesondere etwa 1 bis 10 Gew.-% der Mono- und/oder Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydride und zum Rest die (Meth)acrylsäureester der langkettigen Alkohole als disperse organische Phase im wäßrigen Emulsionscopolymerisat enthalten. Im übrigen gelten die zuvor gegebenen allgemeinen Zahlenwerte für die besonders bevorzugte Zusammensetzung der Copolymerisate bzw. ihrer jeweiligen Komponenten.

Durch Einsatz der zuletzt geschilderten Ausführungsform wäßriger Copolymerisate gelingt es, eine praktisch optimale Anpassung der Struktur des Copolymermoleküls auch an die Erfordernisse optimaler

Absenkung von Stock- bzw. Fließpunkt zu verwirklichen.

Die spezielle Zusammensetzung der jeweiligen Copolymerarten ist insbesondere bestimmt durch ihre Wirksamkeit in der im Fließverhalten jeweils zu verbessernden Kohlenwasserstoffmischung, dargestellt insbesondere als Erdöl bzw. Erdölfraction. Dabei gilt allerdings, daß sich sichere Voraussagen über die im jeweiligen Einzelfall optimale Mengenauswahl von Acrylatester und saurem Comonomer häufig nur schwer machen lassen. Die optimalen Mischungsverhältnisse müssen dann von Fall zu Fall am zu behandelnden Kohlenwasserstoffgemisch ermittelt werden. Grundlage dafür dürfte sein, daß die jeweilige Zusammensetzung der Rohöle bzw. Rohölfractionen unterschiedlichen Ursprungs doch stark voneinander verschieden ist und daß eine sichere Aufklärung des Wirkungsmechanismus für die Stockpunktniedrigung bzw. Verbesserung der Fließeigenschaften bis heute nicht besteht. Wie bereits eingangs gesagt, wird angenommen, daß die im ppm-Bereich zugesetzten Copolymerarten im behandelten Kohlenwasserstoffmaterial - insbesondere durch Interaktion mit Naphthenen und/oder höheren störenden Paraffinkomponenten - im Sinne eines Thresh-hold-Effektes wirksam werden. Die erfindungsgemäß gewählte Angebotsform der wäßrigen Emulsionscopolymerisate erlaubt jetzt erstmals die praktisch störungsfreie Optimierung im Aufbau der dispersen Copolymerphase und deren Anpassung an die jeweils von der Natur vorgegebenen Verhältnisse.

Für die bevorzugten Mengen an beispielsweise Acrylsäure und/oder Methacrylsäure im Copolymerisat gilt, daß hier ein breiter Bereich von beispielsweise etwa 1 bis 40 Gew.-% - bezogen auf Copolymerengewicht - geeignet sein kann. Dabei kann unter Berücksichtigung der Emulsionsstabilität Mengen im höheren Bereich, beispielsweise Mengen von etwa 15 bis 40, insbesondere 20 bis etwa 35 Gew.-% der Monocarbonsäure(n) besondere Bedeutung zukommen. Andererseits kann es für eine optimale Wirksamkeit bezüglich der Absenkung des Stockpunktes und Verbesserung der Fließeigenschaften wünschenswert sein, vergleichsweise niedrigere Anteile der Monocarbonsäuren einzupolymerisieren, die beispielsweise im Bereich von etwa 1 bis 25 Gew.-% und insbesondere im Bereich von etwa 5 bis 15 Gew.-% - jeweils auf Copolymerengewicht bezogen - liegen.

Werden Dicarbonsäuren bzw. Dicarbonsäureanhydride von der Art des Maleinsäureanhydrids eingesetzt, so kann es zweckmäßig sein, solche Comonomere auf Mengen von höchstens etwa 20 Gew.-% und vorzugsweise auf nicht mehr als 10 Gew.-% einzuschränken. Maleinsäureanhydrid läßt sich beispielsweise in Mengen von etwa 5 bis 10 Gew.-% bezogen auf Copolymergewicht - zu sehr stabilen Emulsionscopolymerisaten verarbeiten, die gleichzeitig eine optimale Absenkung der Fließ- und Stockpunkte bewirken.

In einer besonderen Ausführungsform kann es wünschenswert sein, bei der Zusammensetzung der (Meth)acrylcopolymerisate die Angaben der genannten älteren Anmeldungen P 3807395.1 (D 8141) sowie P 3807394.3 (D 8142) zu berücksichtigen. Dementsprechend gilt für diese Ausführungsformen das nachfolgende zur Zusammensetzung der Copolymerisate:

Besonders geeignete Copolymere enthalten zusammen mit den Acryl- und/oder Methacrylsäureestern höherer Alkohole bzw. Alkoholschnitte etwa 0,5 bis 15 Gew.-% der genannten freien Monocarbonsäuren, wobei Copolymere der angegebenen Art mit Gehalten an freier Säure im Bereich von etwa 1 bis 10 Gew.-% besonders geeignet sein können. Die wichtigsten Copolymere der erfindungsgemäß eingesetzten Art enthalten Acrylsäure und/oder Methacrylsäure als Comonomere im zuvor dargestellten Copolymeren in Mengen von etwa 1,5 bis 5,0 Gew.-%. Dabei beziehen sich alle diese Gew.-%-Angaben jeweils auf das Copolymergewicht.

Ebenfalls ist eine bevorzugte Ausführungsform die Verwendung von Copolymeren aus Acryl- und/oder Methacrylsäureestern höherer Alkohole bzw. Alkoholschnitte mit wenigstens 16 C-Atomen im Alkoholrest und nicht mehr als 5 Gew.-% Maleinsäureanhydrid - Gew.-% bezogen auf Copolymergewicht. Besonders geeignet sind für das erfindungsgemäße Handeln Copolymere der genannten Art, deren Gehalt an Maleinsäureanhydrid im Bereich von etwa 0,5 bis 2,5 Gew.-% und insbesondere im Bereich von etwa 1 bis 2 Gew.-% liegt. Auch hier beziehen sich die Angaben zu Gew.-% jeweils auf das Copolymergewicht.

Es ist Bestandteil der erfindungsgemäßen Lehre, die Fließpunkte der eingesetzten Rohöle und/oder Erdölfractionen mit ihren Ausgangs- bzw. Eigenfließpunkten oberhalb 25 °C und insbesondere oberhalb 30 °C durch den Zusatz der erfindungsgemäß definierten Fließverbesserer auf Werte unterhalb 15 °C und bevorzugt unter 10 °C einzustellen. Erfindungsgemäß wird es beispielsweise möglich, durch Zugabe konventioneller Mengen der Fließpunktverbesserer im Sinne der Erfindung auf Fließpunkte im Bereich von etwa 0 bis 10 °C zu kommen. Damit ist die störungsfreie Handhabung auch dieser Rohöle bzw. Ölfractionen unter den normalen Alltagsbedingungen gewährleistet. Insbesondere ist sichergestellt, daß unter Wasser geführte Leitungen, Verteiler und dergleichen störungsfrei betrieben werden können.

Die Anwendungskonzentration der erfindungsgemäßen Fließpunktverbesserer liegt im konventionellen Bereich und beträgt beispielsweise 20 bis 1000 ppm, wobei Mengen im Bereich von 100 bis 500 ppm bevorzugt werden.

Die Emulsionscopolymerisation erfolgt in an sich bekannter Weise. Verwiesen sei beispielsweise auf

Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, 132 bis 145.

Zur Herstellung und Stabilisierung der dispersen Polymerphase in der geschlossenen wäßrigen Phase werden üblicherweise begrenzte Mengen an Öl-in-Wasser-Emulgatoren mitverwendet. Geeignet sind insbesondere anionische oder nichtionische Emulgatoren oder deren Mischungen. So können beispielsweise Sulfate bzw. Sulfonate von langkettigen Alkoholen oder Alkylphenolen eingesetzt werden, weiterhin Alkylbenzolsulfonate oder Sulfosuccinate. Geeignet sind auch die Sulfate der Umsetzungsprodukte von Ethylenoxid und (Fett)Alkoholen oder Alkylphenolen, wobei die Grundkörper bevorzugte nichtionische Emulgatoren sind. Weitere nichtionische Emulgatoren sind Sorbitanester langkettiger Fettsäuren, ethoxylierte Sorbitanester langkettiger Fettsäuren sowie Alkylglyceride. Die Emulgatoren können üblicherweise in Mengen von etwa 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von etwa 0,1 bis 3 Gew.-% - jeweils bezogen auf das Gewicht der Monomeren -Verwendung finden. Als freie Radikale liefernde Initiatoren eignen sich die üblichen Peroxidverbindungen, z. B. anorganische Persulfatverbindungen wie Alkali- oder Ammoniumpersulfat, Wasserstoffperoxid, organische Hydroperoxide, z. B. Benzoylperoxid, Acetylperoxid, Persäuren wie Peressigsäure und Perbenzoesäure oder auch andere freie Radikale liefernde Materialien wie 2,2'-Azobisisobutyronitril. Zusätzlich können weitere Hilfsmittel zur Emulsionspolymerisation verwendet werden wie Puffermittel, anorganische Salze und pH-Regulatoren.

Die Copolymerisation wird üblicherweise bei Temperaturen im Bereich zwischen etwa 60 und 90 °C durchgeführt, wobei aber auch höhere oder niedrigere Temperaturen eingesetzt werden können.

Beispiele

1. Allgemeine Herstellvorschrift zur Herstellung der Dispersionen auf Basis Poly(behenylacrylat-co-maleinsäure)

Apparatur

Die Reaktion wird in einer Standardlaborapparatur bestehend aus Doppelwandglasreaktor, Rührer, Rückflußkühler und beheiztem Tropftrichter durchgeführt.

Rohstoffe	
C _{16/18} -Behenylacrylat ¹⁾	810 g
Maleinsäureanhydrid	90 g
Dehydrophen 100 ¹⁾	100 g
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	1 g
Wasser, dest.	1000 g

¹⁾ siehe Angaben nach Tabelle 1

Verfahren

828 g destilliertes Wasser, 100 g Dehydrophen 100 und 90 g Maleinsäureanhydrid werden im Reaktor vorgelegt und innerhalb von 60 Minuten auf 85 bis 90 °C aufgeheizt. Es werden 243 g geschmolzenes Behenylacrylat (50 °C) zugegeben und 15 Minuten bei einer Rührerdrehzahl von 140 UpM emulgiert. Zu diesem Zeitpunkt werden 0,4g Ammoniumperoxodisulfat gelöst in 10 g Wasser in einer Portion zugegeben.

Exakt 15 Minuten nach dieser Zugabe wird a. eine Initiatorlösung bestehend aus 0,4g Ammoniumperoxodisulfat in 160 g Wasser und b. die Monomerschmelze aus 567 g Behenylacrylat bei 50 °C innerhalb von 30 Minuten mit konstanter Dosiergeschwindigkeit aus zwei separaten Dosiertrichtern zugegeben.

30 Minuten nach der vollständigen Monomer- und Initiatorzugabe werden 0,2 g Ammoniumperoxodisulfat gelöst in 2 g Wasser in einer Portion als Nachinitiator zugegeben.

Die Nachreaktionszeit beträgt 90 Minuten.

Nach dem Abkühlen des Produktes auf 20 °C wird die Dispersion durch einen Filtersack (80 µm) filtriert

und abgefüllt.

Der Filtersack wird ausgewaschen, das befindliche Koagulat wird nach dem Trocknen als %-Rückstand, bezogen auf Gesamtmonomer, angegeben.

Die Rührgeschwindigkeit während der Reaktion beträgt 140 UpM.

- 5 Die Eigenschaften der Dispersion sind in der Tabelle 1 (Beispiel 1) zusammengefaßt. Nach analogen Verfahren wurden die Beispiele 2 bis 11 hergestellt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1: Übersicht über wäßrige Dispersionen aus Poly(behenylacrylat-co-maleinsäure)

Bei- spiel	Wasser	BA ²⁾	Ansatz		Initi- ator ⁵⁾	Gly- cerin
			MAH ³⁾	EM ⁴⁾		
	/g	/g	/g	/g	/g	/g
1	1000	810,0	90,0	100	1,0	-
2	600	339,5	10,5	50	0,5	-
3	500	427,5	22,5	50	0,5	-
4	500	418,5	31,5	50	0,5	-
5	400	418,5	31,5	50	0,5	100
6	500	405,0	45,0	50	0,5	-
7	300	495,0	55,0	50	0,5	100
8	500	405,0	45,0	50	0,5	-
9	677	286,4	71,6	38	0,5	-
10	500	360,0	90,0	50	0,5	-
11	600	150,0	200,0	50	0,5	-

Fortsetzung Tabelle 1:
Übersicht über wäßrige Dispersionen aus Poly(behenylacrylat-co-maleinsäure)

Bei- spiel	Eigenschaften FK ¹⁾	Koagulat- anteil	Stabilität der Dispersion nach Lagerung bei Raumtem- peratur/Tagen	Viskosität nach Brookfield bei 20°C /mPas	bei min ⁻¹
/%	/Gew.-%				
1	50	0,2	> 218	64	100
2	40	100,0	nicht gegeben	-	-
3	50	34,9	> 432	-	-
4	50	0,5	> 197	100	100
5	50	100,0	nicht gegeben	-	-
6	50	0,2	> 465	60	100
7	60	1,4	> 453	520	20
8	50	0,9	> 32	80	100
9	40	100,0	nicht gegeben	-	-
10	50	3,8	> 429	-	-
11	40	-	481	28	100

- 1) FK = Feststoffgehalt der Dispersion
 2) BA = Behenylacrylat/In den Beispielen 1 - 7 und 9 - 11
 wurde Behenylacrylat A, im Beispiel 8 Behenylacrylat B
 folgender C-Kettenverteilung eingesetzt:

C-Kettenverteilung des Fettalkohols / %

	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀	C ₂₂
Behenylacrylat A	16,3	22,9	10,7	46,9
Behenylacrylat B	1,5	8,6	15,2	68,8

- 3) MAH = Maleinsäureanhydrid
 4) EM = Emulgator (Dehydrophen 100) Nonylphenol mit ca. 10
 mol EO der Henkel KGaA Düsseldorf
 5) Initiator = Ammoniumperoxodisulfat

2. Allgemeine Herstellvorschrift zur Herstellung der Dispersionen auf Basis Poly(behenylacrylat-co-acrylsäure)

Apparatur

Die Reaktion wird in einer Standardlaborapparatur bestehend aus Doppelwandglasreaktor, Rührer, Rückflußkühler und beheiztem Tropftrichter durchgeführt.

Rohstoffe	
C _{16/18} -Behenylacrylat	280 g
Acrylsäure	70 g
Dehydrophen 100	25 g
Texapon N 25	25 g
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	0,5 g
Wasser, dest.	600 g

Verfahren

514 g destilliertes Wasser, 25 g Dehydrophen 100 und 25 g Texapon N 25 werden im Reaktor vorgelegt und innerhalb von 60 Minuten auf 85 bis 90 °C aufgeheizt. 280 g geschmolzenes Behenylacrylat (50 °C) und 70 g Acrylsäure werden gemischt und 30 Gew.-% dieser Mischung während 15 Minuten bei einer Rührerdrehzahl von 140 UpM im Reaktor emulgiert. Zu diesem Zeitpunkt werden 0,2 g Ammoniumperoxodisulfat, gelöst in 5 g Wasser, in einer Portion zugegeben.

Exakt 15 Minuten nach dieser Zugabe wird a. eine Initiatorlösung bestehend aus 0,2 g Ammoniumperoxodisulfat in 180 g Wasser und b. die verbliebenen 70 Gew.-% der Monomerschmelze aus Behenylacrylat und Acrylsäure bei 50 °C innerhalb von 30 Minuten mit konstanter Dosiergeschwindigkeit aus zwei

separaten Dosiertrichtern zugegeben.

30 Minuten nach der vollständigen Monomer- und Initiatorzugabe werden 0,1 g Ammoniumperoxodisulfat in 1 g Wasser in einer Portion als Nachinitiator zugegeben.

Die Nachreaktionszeit beträgt 90 Minuten. Danach wird abgekühlt.

5 Die Rührergeschwindigkeit während der Reaktion beträgt 140 UpM.

Die Eigenschaften der Dispersion sind in der Tabelle 2 (Beispiel 18) zusammengefaßt. Nach analogen Verfahren wurden die Beispiele 12 bis 21 hergestellt. •

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 2: Übersicht über wäßrige Dispersionen aus Poly(behenylacrylat-co-acrylsäure)

Bei- spiel	Ansatz										Eigenschaften		
	Wasser		Monomere		Emulgatoren						FK ⁹⁾	Koagulat- anteil	Stabilität der Dispersion nach Lagerung bei Raum- temperatur
	BA ¹⁾	AS ²⁾	BuA ³⁾	EA ⁴⁾	Dis ⁵⁾	DP ⁶⁾	TP ⁷⁾	ator ⁸⁾	Initi-				
	/g	/g	/g	/g	/g	/g	/g	/g	/g	/g	/g	/Tagen	
12	600	339,5	10,5	-	-	25	25	0,5	40	100	nicht gegeben		
13	600	280,0	10,5	-	59,5	25	25	0,5	40		> 213		
14	677	340,1	17,9	-	35	-	-	0,5	30	100	nicht gegeben		
15	600	332,5	17,5	-	-	50	25	0,5	40	100	nicht gegeben		
16	600	280,0	17,5	52,5	-	25	25	0,5	40		> 217		
17	677	286,4	71,6	-	35	-	-	0,5	30	100	nicht gegeben		
18	600	280,0	70,0	-	-	25	25	0,5	40		> 218		
19	500	360,0	90,0	-	-	50	-	0,5	50	100	nicht gegeben		
20	677	250,6	107,4	-	35	-	-	0,5	30		> 225		
21	677	214,8	143,2	-	35	-	-	0,5	30		> 227		

- 1) BA = Behenylacrylat: Es wurde Behenylacrylat A mit der C-Kettenverteilung wie in Tabelle 1 verwendet.
- 2) AS = Acrylsäure
- 3) BuA = Butylacrylat
- 4) EA = Ethylacrylat
- 5) Dis = 1 : 1 Gemisch aus Disponil SUS 90 (Natriumalkylacryl-EO-Sulfosuccinat) und Disponil FES 92 (Natriumalkylethersulfat)
- 6) DP = Dehydrophen 100 (Nonylphenol mit ca. 10 Mol EO)
- 7) TP = Texapon N 25 (Natriumlaurylethersulfat)
- Alle Emulgatoren sind Produkte der Henkel KGaA, Düsseldorf
- 8) Initiator = Ammoniumperoxodisulfat
- 9) FK = Feststoffgehalt der Dispersion

3. Überführung der in Wasser dispergierten Polymeren ins organische Medium

In die Dispersion gemäß Beispiel 1 werden bei Raumtemperatur folgende Alkohole eingerührt (Magnetrührer, Mischzeit 10 Minuten):

- 1 a -
- 1 b Glycerin, 5 Gew.-%
- 1 c Glycerin, 10 Gew.-%
- 1 d Propandiol-1,2, 10 Gew.-%

Es resultieren jeweils homogene Gemische. Jeweils 5 g dieser Gemische werden mit 95 g Xylol bei Raumtemperatur mit einem Magnetrührer (Mischzeit 10 Minuten) vermengt. Die Mischungen werden gelagert, die Phasentrennung abgewartet (1,5 bis 4 Stunden) und die obere xylolische Phase mit einem Scheidetrichter abgetrennt. Die xylolische Phase wird eingedampft und das verbleibende Polymer im Vakuum bei 10 mbar und 100 °C getrocknet.

Die Ergebnisse der Versuche sind in der Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

Inversion von dispergierten Poly(behenylacrylat-co-maleinsäure)teilchen aus der wäßrigen Dispersion in die organische Lösung			
Versuch	Emulgierung der Dispersion in Xylol	Zeitbedarf für Phasentrennung /h	Wiederfindungsrate Polymer in der Xylol-Lösung/Gew.-%
1 a	schlecht	1	20
1 b	mäßig	2	38
1 c	gut	4	71
1 d	gut	4	29

Bestimmung der Pourpoints

Der Pourpoint wurde in Anlehnung an ASTM D 97-66 bzw. DIN 51597 wie folgt bestimmt:

25,0 Bombay-Rohöl wurden zusammen mit 800 ppm der 50-gewichtsprozentigen Dispersion des Fließverbesserers in einem geschlossenen Gefäß 15 Minuten lang auf 50 °C gehalten und dabei 5 mal in regelmäßigen Abständen kräftig geschüttelt. Das so gedopte Rohöl wurde rasch in ein zylinderförmiges Glasgefäß mit einem Innendurchmesser von 27 mm umgefüllt und dieses sogleich verschlossene Gefäß ausreichend tief in ein Wasserbad von + 36 °C gehängt.

Nach 30 Minuten wurde das Glas leicht zur Seite geneigt und beobachtet, ob der Inhalt fließend war. Die Probe wurde nun schrittweise um je 3 °C gekühlt und die Prüfprozedur jedesmal vollzogen. Zur Temperatur, bei der der Inhalt auch bei Neigung des Prüfglases um 90 ° nicht mehr floß, wurden 3 °C addiert und dadurch der Pourpoint ermittelt.

Der Pourpoint des unbehandelten Bombay-Rohöls liegt nach dieser Bestimmungsmethode bei 30 °C.

Tabelle 4

Pourpoints in Bombay-Rohöl (OC)	
Beispiel ¹⁾	Pourpoint/°C
1	9
3	12
4	12
5	12

¹⁾ Originaldispersionen jeweils abgemischt mit 10 Gew.-% Glycerin wie unter 3. beschrieben.

Ansprüche

1. Verwendung von Stockpunkt- bzw. Fließpunkt-erniedrigenden Copolymeren aus (Meth)acrylsäureestern langkettiger Alkohole und ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren mit bis zu 10 C-Atomen bzw. ihren Anhydriden sowie gewünschtenfalls beschränkten Mengen von (Meth)acrylsäureestern kurzkettiger Alkohole in Form der dispersen Phase wäßriger Emulsionscopolymerisate als hochkonzentrierte, gleichwohl leicht bewegliche Anbietungsform für die Einmischung in Kohlenwasserstoffgemische insbesondere Erdöl bzw. Erdölfractionen.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Copolymere von (Meth)acrylsäureestern mit überwiegend C₁₆-30-Alkoholen, insbesondere mit einem Anteil von wenigstens 35 Gew.-% der Alkohole mit C₂₀ und höher eingesetzt werden.

3. Verwendung nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß Copolymere der (Meth)acrylsäureester mit Mono- und/oder Dicarbonsäuren bzw. ihren Anhydriden mit bis zu 6 C-Atomen eingesetzt werden, wobei bevorzugt als Comonomere Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und/oder Fumarsäure vorliegen.

4. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Copolymere verwendet werden, die zusätzlich (Meth)acrylsäureester kurzkettiger Alkohole mit nicht mehr als 8 C-Atomen, vorzugsweise mit nicht mehr als 4 C-Atomen einpolymerisiert enthalten, wobei der Gehalt dieser Komponente nicht mehr als 25 Gew.-% und vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-% - jeweils bezogen auf Copolymergewicht - ausmacht.

5. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Copolymerisate mit bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise mit bis zu 40 Gew.-% und insbesondere mit etwa 1 bis 25 Gew.-% eines oder mehrerer Comonomere eingesetzt werden.

6. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß wäßrige Emulsionscopolymere eingesetzt werden, die zusätzlich wasser- und ölmischbare Komponenten, insbesondere mehrfunktionelle Alkohole und/oder Ether wie Ethylenglycol, Polyethylenglycole, Propandiole insbesondere aber Glycerin, bevorzugt in Mengen bis zu etwa 35 Gew.-% (bezogen auf wäßriges Emulsionscopolymerisat) enthalten.

7. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß wäßrige Emulsionscopolymere eingesetzt werden, die neben oder anstelle der wasser- und öllöslichen Verbindungen Wasser-in-Öl-Emulgatoren - bevorzugt in Mengen bis zu etwa 5 Gew.-%, bezogen auf wäßriges Emulsionscopolymerisat

- enthalten, die dem Stoffgemisch insbesondere nach der Herstellung des Emulsionscopolymerisats zugesetzt worden sind.

8. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß wäßrige Emulsionscopolymerisate mit Viskositäten von maximal 10000 mPas, bevorzugt unterhalb 5000 mPas und insbesondere im Bereich von etwa 100 bis 3000 mPas verwendet werden.

9. Wasser- und Öl-verdünnbare bewegliche wäßrige Emulsionscopolymerisate von Copolymeren aus (Meth)acrylsäureestern höherer Alkohole mit bis zu etwa 30 C-Atomen und ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren bzw. ihren Anhydriden mit bis zu 10 C-Atomen sowie gewünschtenfalls beschränkten Mengen von (Meth)acrylsäureestern kurzkettiger Alkohole enthaltend als Hauptkomponenten etwa 20 bis 70 Gew.-%, bevorzugt etwa 30 bis 50 Gew.-% disperse Copolymerphase, etwa 0,1 bis 7 Gew.-% Öl-in-Wasser-Emulgatoren, bis zu etwa 35 Gew.-% Wasser- und Öl-lösliche Lösungsvermittler und/oder bis zu etwa 7 Gew.-% an Wasser-in-Öl-Emulgatoren sowie Wasser als kontinuierliche Phase.

10. Wäßrige Emulsionscopolymerisate nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerphase bis zu 50 Gew.-% Comonomere, bevorzugt bis zu 40 Gew.-% Monocarbonsäuren und/oder bis zu 20 Gew.-%, insbesondere etwa 5 bis 10 Gew.-% Dicarbonsäure oder die entsprechenden Anhydride enthalten.

11. Wäßrige Emulsionscopolymerisate nach Ansprüchen 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Wasser- und Öl-lösliche Lösungsvermittler multifunktionelle Alkohole und/oder Ether wie Ethylenglycol, Polyethylenglycole, Propandiole insbesondere aber Glycerin enthalten.

12. Wäßrige Emulsionscopolymerisate von (Meth)acrylsäureestern langkettiger Alkohole in geschlossener wäßriger Phase, dadurch gekennzeichnet, daß sie als lagerstabile disperse Phase Copolymerisate der nachfolgenden Monomerkomponenten enthalten:
wenigstens 50 Gew.-% (bevorzugt wenigstens 60 Gew.-%) (Meth)acrylsäureester von C₁₆₋₃₀-Alkoholen
0 bis 25 Gew.-% (bevorzugt 5 bis 10 Gew.-%) (Meth)acrylsäureester von Alkoholen mit nicht mehr als 8 C-Atomen
0,5 bis 40 Gew.-% (bevorzugt 1 bis 25 Gew.-%) olefinisch ungesättigte Mono- und/oder Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydride mit nicht mehr als 10 C-Atomen.

13. Emulsionscopolymerisate nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die (Meth)acrylsäureester langkettiger Alkohole zu wenigstens 50 Mol-% vorzugsweise zu wenigstens 80 Mol-% von Alkoholen mit wenigstens 18 Kohlenstoffatomen und insbesondere von entsprechenden Alkoholen mit wenigstens 20 C-Atomen abstammen.

14. Emulsionscopolymerisate nach Ansprüchen 12 und 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie (Meth)acrylsäureester kurzkettiger Alkohole mit nicht mehr als 4 C-Atomen enthalten.

15. Emulsionscopolymerisate nach Ansprüchen 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie bei Abwesenheit der (Meth)acrylsäureester kurzkettiger Alkohole die freien Carbonsäuren bzw. deren Anhydride in vergleichsweise größeren Mengen innerhalb der angegebenen Bereiche enthalten.

16. Emulsionscopolymerisate nach Ansprüchen 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie nicht mehr als 10 Gew.-% (Meth)acrylsäureester kurzkettiger Alkohole, 0,1 bis 15 Gew.-% und insbesondere 1 bis 10 Gew.-% der Mono- und/oder Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydride und zum Rest die (Meth)acrylsäureester der langkettigen Alkohole als lagerstabile disperse Copolymerisatphase enthalten.

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	US-A-4 535 098 (EVANI et al.) * Spalte 9, Beispiel 3 *	9,10,12	C 10 L 1/10 C 08 F 220/12 C 08 F 2/22
A	US-A-3 316 200 (HATALA) * Anspruch 1 *	9-16	
A	GB-A- 895 086 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ NV) * Seite 4, Beispiel A; Seite 2, Zeilen 81-112 *	1,9	
X	US-A-4 002 436 (OSMOND et al.) * Anspruch 1; Spalte 6, Beispiel 11 *	1,9,12	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5) C 08 F C 08 L C 10 L
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 21-11-1989	Prüfer SCHUELER D.H.H.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			