

(19)



(11)

EP 2 106 433 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
01.09.2010 Patentblatt 2010/35

(51) Int Cl.:
C10L 1/14 ^(2006.01) **C10M 169/04** ^(2006.01)
C09K 8/524 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **07764904.4**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2007/005714

(22) Anmeldetag: **28.06.2007**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2008/083724 (17.07.2008 Gazette 2008/29)

(54) **DISPERSIONEN POLYMERER ÖLADDITIVE**

DISPERSIONS OF POLYMER OIL ADDITIVES

DISPERSIONS D'ADDITIFS POLYMÈRES D'HUILES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB GR NL

(30) Priorität: **22.12.2006 DE 102006061103**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.10.2009 Patentblatt 2009/41

(73) Patentinhaber: **Clariant Finance (BVI) Limited**
Road Town, Tortola (VG)

(72) Erfinder:
• **FEUSTEL, Michael**
55278 Harxheim (DE)
• **KRULL, Matthias**
55296 Harxheim (DE)

• **KAYSER, Christoph**
55127 Mainz (DE)
• **LÖW, Mario**
65527 Niedernhausen (DE)

(74) Vertreter: **Mikulecky, Klaus et al**
Clariant Produkte (Deutschland) GmbH
Group Intellectual Property
Am Unisys-Park 1
65843 Sulzbach (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 857 776 EP-A- 0 890 589
WO-A-98/09056 DE-A1- 2 354 364
US-A- 3 487 036 US-A- 3 562 229

EP 2 106 433 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Rohöle und aus ihnen hergestellte Produkte sind komplexe Gemische verschiedenartiger Substanzen, von denen einige während Produktion, Transport, Lagerung und/oder Weiterverarbeitung Probleme bereiten können. So enthalten Rohöl wie auch davon abgeleitete Produkte wie zum Beispiel Mitteldestillate, schweres Heizöl, Schiffsdiesel, Bunkeröl oder Rückstandsöle Kohlenwasserstoffwachse, die bei niedrigen Temperaturen ausfallen und ein dreidimensionales Netzwerk aus Schuppen und/oder feinen Nadeln ausbilden. Dadurch wird bei niedrigen Temperaturen unter anderem die Fließfähigkeit der Öle, zum Beispiel beim Transport in Pipelines, beeinträchtigt und in Lagertanks bleiben zwischen den insbesondere an den Tankwänden auskristallisierenden Paraffinen beträchtliche Mengen an Öl eingeschlossen.

[0002] Daher werden paraffinhaltigen Mineralölen für Transport und Lagerung verschiedenartige Additive zugesetzt. Dabei handelt es sich vorwiegend um synthetische polymere Verbindungen. So genannte Paraffininhibitoren verbessern die Kaltfließfähigkeit der Öle z. B. durch Modifizierung der Kristallstruktur der bei Abkühlung ausfallenden Paraffine. Sie verhindern die Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerks aus Paraffinkristallen und führen so zu einer Absenkung des Stockpunkts der paraffinhaltigen Mineralöle.

[0003] Die gebräuchlichen polymeren Paraffininhibitoren werden üblicherweise durch Lösungspolymerisation in organischen, vorwiegend aromatischen Lösemitteln hergestellt. Auf Grund der für eine gute Wirksamkeit erforderlichen möglichst langkettigen paraffinartigen Strukturelemente und hoher Molekulargewichte dieser Polymere besitzen ihre konzentrierten Lösungen Eigenstockpunkte, die oftmals oberhalb der bei ihrer Verarbeitung herrschenden Umgebungstemperaturen liegen. Für den Einsatz müssen diese Additive folglich stark verdünnt oder bei erhöhten Temperaturen gehandhabt werden, was beides zu unerwünschtem Mehraufwand führt.

[0004] Es wurden Verfahren zur Herstellung von Paraffininhibitoren durch Emulsionspolymerisation vorgeschlagen, die zu besser handhabbaren Additiven führen sollen.

[0005] So offenbart WO-03/014170 durch Emulsionscopolymerisation von Alkyl(meth)acrylaten mit wasserlöslichen und/oder polaren Comonomeren hergestellte Pour Point Depressanten. Diese werden beispielsweise in Dipropylenglykolmonomethylether bzw. in Wasser/Dowanol mit Alkylbenzylammoniumchlorid und einem Fettalkoholalkoxyat als Emulgatoren hergestellt.

[0006] EP-A-0 359 061 offenbart Emulsionspolymerisate langkettiger Alkyl(meth)acrylate mit sauren Comonomeren. Allerdings ist die Wirksamkeit dieser Polymere, vermutlich auf Grund der durch das Polymerisationsverfahren veränderten Molekulargewichtsverteilung sowie der zwecks Verbesserung ihrer Emulgiereigenschaften eingebauten stark polaren Comonomereinheiten, in der Regel unbefriedigend.

[0007] Ein weiterer Lösungsansatz zur Herstellung besser handhabbarer Paraffininhibitoren besteht in der Emulgierung von in organischen Lösemitteln gelösten Polymerisaten in einem Nichtlösemittel für den polymeren Wirkstoff.

[0008] So offenbart EP-A-0 448 166 Dispersionen von Polymeren ethylenisch ungesättigter Verbindungen, die aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit mindestens 10 C-Atomen enthalten, in Glykolen und gegebenenfalls Wasser. Als Dispergatoren werden Ethersulfate und Lignosulfonate genannt. Die Emulsionen sind bei 50°C mindestens einen Tag stabil.

[0009] WO-05/023907 offenbart Emulsionen von mindestens zwei verschiedenen Paraffininhibitoren ausgewählt aus Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, Poly(alkylacrylaten) und mit Alkylacrylat gepfropften Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren. Die Emulsionen enthalten Wasser, ein organisches Lösemittel, nicht weiter spezifizierte anionische, kationische und/oder nichtionische Tenside, sowie ein wasserlösliches Lösemittel.

[0010] WO-98/33846 offenbart Dispersionen von Paraffininhibitoren auf Basis von Esterpolymeren in aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen. Darüber hinaus enthalten die Dispersionen ein zweites, bevorzugt sauerstoffhaltiges Lösemittel wie beispielsweise Glykol, das ein Nichtlösemittel für das Polymer ist und gegebenenfalls Wasser. Als Dispergatoren werden anionische Tenside wie Carbon- und Sulfonsäuresalze und insbesondere Fettsäuresalze, nichtionische Dispergatoren wie Nonylphenolalkoxylate oder kationische Dispergatoren wie CTAB eingesetzt. Weiterhin können die Emulsionen 0,2 bis 10 % eines N-haltigen, oberflächenaktiven monomeren Additivs wie Tallölfettsäurederivate und Imidazoline enthalten.

[0011] US-5 851 429 offenbart Dispersionen, bei denen ein bei Raumtemperatur fester Pour Point Depressant in einem Nichtlösemittel dispergiert ist. Als geeignete "Nicht"-Lösemittel werden unter anderem Alkohole, Ester, Ether, Lactone, Ethoxyethylacetat, Ketone, Glykole und Alkylglykole sowie deren Mischungen mit Wasser genannt. Als Dispergatoren werden anionische Tenside wie neutralisierte Fettsäuren oder Sulfonsäuren wie auch kationische, nichtionische, zwitterionische Detergentien eingesetzt.

[0012] WO-98/09056 beschreibt einen niederviskosen Kaltfließverbesserer basierend auf eine wässrigen Dispersion, die ein öllösliches Polymer, ein organisches Lösemittel und als Dispergiermittel ein Fettamin sowie ein nicht-ionisches Tensid enthält.

[0013] Problematisch bei den Lösungsvorschlägen des Standes der Technik sind zum einen eine noch unbefriedigende Langzeitstabilität der Dispersionen über mehrere Wochen bis Monate sowie oftmals eine unbefriedigende Wirksamkeit

der Additive, die zum einen durch den Einbau emulgierender Monomereinheiten und zum anderen durch mangelnde Einmischbarkeit der hydrophoben Wirkstoffe aus ihrem hydrophilen Trägermedium in das zu behandelnde Mineralöl bedingt ist. Weiterhin wäre es wünschenswert, höher konzentrierte und trotzdem auch bei niedrigen Temperaturen problemlos handhabbare Additivformulierungen zur Verfügung zu haben.

[0014] Es wurden folglich Additive gesucht, die als Paraffininhibitoren und speziell als Pour Point Depressanten für paraffinhaltige Mineralöle geeignet sind und als Konzentrate bei niedrigen Temperaturen von unter 0°C und insbesondere unter -10°C pumpbar sind. Diese Additive sollen über einen längeren Zeitraum von Wochen bis Monaten auch bei erhöhten Temperaturen ihre anwendungstechnischen sowie physikalischen Eigenschaften wie insbesondere ihre Phasenstabilität behalten. Darüber hinaus sollen sie mindestens die gleiche Wirksamkeit wie ihre aus mineralölbasierten Formulierungen unter optimalen Einmischbedingungen eingesetzten Wirkstoffe zeigen.

[0015] Überraschenderweise wurde gefunden, dass Dispersionen, die

- I) mindestens ein als Kaltfließverbesserer für Mineralöle wirksames öllösliches Polymer,
- II) mindestens ein organisches, mit Wasser nicht mischbares Lösemittel,
- III) Wasser,
- IV) mindestens ein Alkanolaminsalz einer polyzyklischen Carbonsäure als Dispergator und
- V) gegebenenfalls mindestens ein mit Wasser mischbares organisches Lösemittel enthalten,

bei Raumtemperatur und auch darunter niedrige Viskositäten zeigen und bei Raumtemperatur wie auch bei erhöhten Temperaturen von beispielsweise 50°C über mehrere Wochen stabil sind. Darüber hinaus ist ihre paraffininhibierende Wirksamkeit in Mineralölen derjenigen der aus organischem Lösemittel applizierten Formulierung der entsprechenden Wirkstoffe in jedem Falle vergleichbar, oftmals sogar überlegen.

[0016] Gegenstand der Erfindung sind somit Dispersionen, enthaltend

- I) 5 - 60 Gew.-% mindestens eines als Kaltfließverbesserer für Mineralöle wirksamen öllöslichen Polymers,
- II) 5 - 45 Gew.-% mindestens eines organischen, mit Wasser nicht mischbaren Lösemittels,
- III) 5 - 60 Gew.-% Wasser,
- IV) 0,001 bis 5 Gew.-% mindestens eines Alkanolaminsalzes einer polyzyklischen Carbonsäure und
- V) 0 - 40 Gew.-% mindestens eines mit Wasser mischbaren organischen Lösemittels.

[0017] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Dispersionen, enthaltend

- I) 5 - 60 Gew.-% mindestens eines als Kaltfließverbesserer für Mineralöle wirksamen öllöslichen Polymers,
- II) 5 - 45 Gew.-% mindestens eines organischen, mit Wasser nicht mischbaren Lösemittels,
- III) 5 - 60 Gew.-% Wasser,
- IV) 0,001 bis 5 Gew.-% mindestens eines Alkanolaminsalzes einer polyzyklischen Carbonsäure und
- V) 0 - 40 Gew.-% mindestens eines mit Wasser mischbaren organischen Lösemittels,

indem die Bestandteile I), II) und gegebenenfalls V) mit dem Bestandteil IV) homogenisiert und anschließend bei Temperaturen zwischen 10°C und 100°C mit Wasser versetzt werden, so dass sich eine Öl-in-Wasser-Dispersion bildet.

[0018] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Dispersionen, enthaltend

- I) 5 - 60 Gew.-% mindestens eines als Kaltfließverbesserer für Mineralöle wirksamen öllöslichen Polymers,
- II) 5 - 45 Gew.-% mindestens eines organischen, mit Wasser nicht mischbaren Lösemittels,
- III) 5 - 60 Gew.-% Wasser,
- IV) 0,001 bis 5 Gew.-% mindestens eines Alkanolaminsalzes einer polyzyklischen Carbonsäure und
- V) 0 - 40 Gew.-% mindestens eines mit Wasser mischbaren organischen Lösemittels,

indem die Bestandteile I, II, III, IV und gegebenenfalls V unter Rühren gemischt werden.

[0019] Vorzugsweise wird die Mischung aus Wasser und Bestandteil IV) sowie gegebenenfalls V) bei Temperaturen zwischen 10°C und 100°C mit einer Mischung der Bestandteile I) und II) versetzt.

[0020] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Dispersionen, enthaltend

- I) 5 - 60 Gew.-% mindestens eines als Kaltfließverbesserer für Mineralöle wirksamen öllöslichen Polymers,
- II) 5 - 45 Gew.-% mindestens eines organischen, mit Wasser nicht mischbaren Lösemittels,
- III) 5 - 60 Gew.-% Wasser,
- IV) 0,001 bis 5 Gew.-% mindestens eines Alkanolaminsalzes einer polyzyklischen Carbonsäure und
- V) 0 - 40 Gew.-% mindestens eines mit Wasser mischbaren organischen Lösemittels

zur Verbesserung der Kaltfließigenschaften von paraffinhaltigen Mineralölen und daraus hergestellten Produkten.

[0021] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung der Kaltfließigenschaften von paraffinhaltigen Mineralölen und daraus hergestellten Produkten, indem paraffinhaltigen Mineralölen und daraus hergestellten Produkten Dispersionen zugegeben werden, die

- I) 5 - 60 Gew.-% mindestens eines als Kaltfließverbesserer für Mineralöle wirksamen öllöslichen Polymers,
- II) 5 - 45 Gew.-% mindestens eines organischen, mit Wasser nicht mischbaren Lösemittels,
- III) 5 - 60 Gew.-% Wasser,
- IV) 0,001 bis 5 Gew.-% mindestens eines Alkanolaminsalzes einer polyzyklischen Carbonsäure und
- V) 0 - 40 Gew.-% mindestens eines mit Wasser mischbaren organischen Lösemittels enthalten.

[0022] Unter Kaltfließverbesserern für Mineralöle werden all solche Polymere verstanden, die die Kälteeigenschaften und insbesondere die Kaltfließfähigkeit von Mineralölen verbessern. Die Kälteeigenschaften werden beispielsweise als Pour Point, Cloud Point, WAT (Wax Appearance Temperature), Paraffinabscheidungsrate und/oder Cold Filter Plugging Point (CFPP) gemessen.

[0023] Bevorzugte Kaltfließverbesserer I) sind beispielsweise

- i) Copolymere aus Ethylen und ethylenisch ungesättigten Estern, Ethern und/oder Alkenen,
- ii) Homo- oder Copolymere von C₁₀-C₃₀-Alkylreste tragenden Estern ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren,
- iii) mit ethylenisch ungesättigten Estern und/oder Ethern gepropfte Ethylen-Copolymere,
- iv) Homo- und Copolymere höherer Olefine, sowie
- v) Kondensationsprodukte aus Alkylphenolen und Aldehyden und/oder Ketonen.

[0024] Als Copolymere aus Ethylen und ethylenisch ungesättigten Estern, Ethern oder Alkenen i) eignen sich insbesondere solche, die neben Ethylen 4 bis 18 mol.-%, insbesondere 7 bis 15 mol.-% mindestens eines Vinylesters, Acrylsäureesters, Methacrylsäureesters, Alkylvinylethers und/oder Alkens enthalten.

[0025] Bei den Vinylestern handelt es sich vorzugsweise um solche der Formel 1



worin R¹ C₁ bis C₃₀-Alkyl, vorzugsweise C₄ bis C₁₆-Alkyl, speziell C₆- bis C₁₂-Alkyl bedeutet. Die Alkylreste können linear oder verzweigt sein. In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich um lineare Alkylreste mit 1 bis 18 C-Atomen. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform steht R¹ für einen verzweigten Alkylrest mit 3 bis 30 C-Atomen und bevorzugt mit 5 bis 16 C-Atomen. Besonders bevorzugte Vinylester leiten sich von sekundären und insbesondere tertiären Carbonsäuren ab, deren Verzweigung sich in alpha-Position zur Carbonylgruppe befindet. Speziell bevorzugt sind dabei die auch als Versatricsäurevinylester bezeichneten Vinylester tertiärer Carbonsäuren, die Neoalkylreste mit 5 bis 11 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 8, 9 oder 10 Kohlenstoffatomen besitzen. Geeignete Vinylester umfassen Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylisobutytrat, Vinylhexanoat, Vinylheptanoat, Vinyloctanoat, Pivalinsäurevinylester, 2-Ethylhexansäurevinylester, Vinyllaurat, Vinylstearat sowie Versatricsäureester wie Neononansäurevinylester, Neodecansäurevinylester, Neoundecansäurevinylester. Insbesondere bevorzugt als Vinylester ist Vinylacetat.

[0026] In einer weiteren Ausführungsform können die genannten Alkylgruppen mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen substituiert sein.

[0027] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten diese Ethylen-Copolymere Vinylacetat und mindestens einen weiteren Vinylester der Formel 1 worin R¹ für C₄ bis C₃₀-Alkyl, vorzugsweise C₄ bis C₁₆-Alkyl, speziell C₆- bis C₁₂-Alkyl steht. Als weitere Vinylester sind dabei die oben beschriebenen Vinylester dieses Kettenlängenbereichs bevorzugt.

[0028] Bei den Acrylsäure- und Methacrylsäureestern handelt es sich vorzugsweise um solche der Formel 2



worin R² Wasserstoff oder Methyl und R³ C₁- bis C₃₀-Alkyl, vorzugsweise C₄- bis C₁₆-Alkyl, speziell C₆- bis C₁₂-Alkyl bedeutet. Die Alkylreste können linear oder verzweigt sein. In einer bevorzugten Ausführungsform sind sie linear. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform besitzen sie eine Verzweigung in 2-Position zur Estergruppierung. Geeignete Acrylester umfassen z.B. Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, n- und iso-Butyl(meth)acrylat, Hexyl-, Octyl-, 2-Ethylhexyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl-, Octadecyl(meth)acrylat sowie Mischungen dieser Comonomere, wobei die Formulierung (Meth)acrylat die entsprechenden Ester der Acrylsäure und der Methacrylsäure umfasst.

[0029] Bei den Alkylvinylethern handelt es sich vorzugsweise um Verbindungen der Formel 3



worin R^4 C_1 - bis C_{30} -Alkyl, vorzugsweise C_4 - bis C_{16} -Alkyl, speziell C_6 - bis C_{12} -Alkyl bedeutet. Die Alkylreste können linear oder verzweigt sein. Beispielsweise seien genannt Methylvinylether, Ethylvinylether, iso-Butylvinylether.

[0030] Bei den Alkenen handelt es sich vorzugsweise um einfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere 4 bis 16 Kohlenstoffatomen und speziell 5 bis 12 Kohlenstoffatomen. Geeignete Alkene umfassen Propen, Buten, Isobuten, Penten, Hexen, 4-Methylpenten, Hepten, Octen, Decen, Diisobutylen sowie Norbornen und seine Derivate wie Methylnorbornen und Vinylnorbornen.

[0031] Die Alkylreste R^1 , R^3 und R^4 können in untergeordneten Mengen funktionelle Gruppen wie beispielsweise Amino-, Amido-, Nitro-, Cyano-, Hydroxy-, Keto-, Carbonyl-, Carboxy-, Ester-, Sulfogruppen und/oder Halogenatome tragen, solange diese den Kohlenwasserstoffcharakter der genannten Reste nicht wesentlich beeinträchtigen. In einer bevorzugten Ausführungsform tragen die Alkylreste R^1 , R^3 und R^4 jedoch keine basisch reagierenden und insbesondere keine stickstoffhaltigen funktionellen Gruppen.

[0032] Besonders bevorzugte Terpolymerisate enthalten außer Ethylen bevorzugt 3,5 bis 17 mol-%, insbesondere 5 bis 15 mol-% Vinylacetat und 0,1 bis 10 mol-%, insbesondere 0,2 bis 5 mol-% mindestens eines langkettigen Vinylesters, (Meth)acrylesters und/oder Alkens, wobei der gesamte Comonomergehalt zwischen 4 und 18 mol-%, bevorzugt zwischen 7 und 15 mol-% liegt. Besonders bevorzugte Termonomere sind dabei 2-Ethylhexansäurevinylester, Neononansäurevinylester und Neodecansäurevinylester. Weitere besonders bevorzugte Copolymere enthalten neben Ethylen und 3,5 bis 17,5 mol-% Vinylestern noch 0,1 bis 10 mol-% Olefine wie Propen, Buten, Isobuten, Hexen, 4-Methylpenten, Octen, Diisobutylen, Norbornen und/oder Styrol.

[0033] Das Molekulargewicht der Ethylen-Copolymere i) liegt bevorzugt zwischen 100 und 100.000 und speziell zwischen 250 und 20.000 Monomereinheiten. Die gemäß DIN 53735 bei 190 °C und einer Auflagekraft von 2,16 kg gemessenen MFI_{190} -Werte der Ethylen-Copolymere i) liegen bevorzugt zwischen 0,1 und 1.200 g/10 min und speziell zwischen 1 und 900 g/min. Die Mittels ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmten Verzweigungsgrade liegen bevorzugt zwischen 1 und 9 $\text{CH}_3/100 \text{ CH}_2$ -Gruppen, insbesondere zwischen 2 und 6 $\text{CH}_3/100 \text{ CH}_2$ -Gruppen, die nicht aus den Comonomeren stammen.

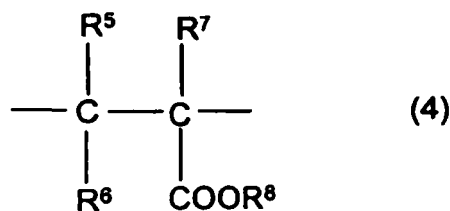
[0034] Bevorzugt werden Mischungen aus zwei oder mehr der oben genannten Ethylen-Copolymere eingesetzt. Besonders bevorzugt unterscheiden sich die den Mischungen zu Grunde liegenden Polymere in mindestens einem Charakteristikum. Beispielsweise können sie unterschiedliche Comonomere enthalten, unterschiedliche Comonomergehalte, Molekulargewichte und/oder Verzweigungsgrade aufweisen.

[0035] Die Herstellung der Copolymere i) erfolgt nach bekannten Verfahren (vgl. hierzu z.B. Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, 5. Auflage, Vol. A 21, Seiten 305 bis 413). Geeignet sind die Polymerisation in Lösung, in Suspension, in der Gasphase und die Hochdruckmassepolymerisation. Vorzugsweise wendet man die Hochdruckmassepolymerisation an, die bei Drücken von 50 bis 400 MPa, vorzugsweise 100 bis 300 MPa und Temperaturen von 50 bis 350°C, vorzugsweise 100 bis 300°C, durchgeführt wird. Die Reaktion der Comonomeren wird durch Radikale bildende Initiatoren (Radikalkettenstarter) eingeleitet. Zu dieser Substanzklasse gehören z.B. Sauerstoff, Hydroperoxide, Peroxide und Azoverbindungen wie Cumolhydroperoxid, t-Butylhydroperoxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, Bis(2-ethylhexyl)-peroxidcarbonat, t-Butylpermaleinat, t-Butylperbenzoat, Dicumylperoxid, t-Butylcumylperoxid, Di-(t-butyl)peroxid, 2,2'-Azo-bis(2-methylpropanonitril), 2,2'-Azo-bis(2-methylbutyronitril). Die Initiatoren werden einzeln oder als Gemisch aus zwei oder mehr Substanzen in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.%, vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Comonomerengemisch, eingesetzt.

[0036] Der gewünschte Schmelzflussindex MFI der Copolymere i) wird bei gegebener Zusammensetzung des Comonomerengemisches durch Variation der Reaktionsparameter Druck und Temperatur und gegebenenfalls durch Zusatz von Moderatoren eingestellt. Als Moderatoren haben sich Wasserstoff, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Propan und Propen, Aldehyde, wie beispielsweise Propionaldehyd, n-Butyraldehyd und Isobutyraldehyd, Ketone, wie beispielsweise Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon und Cyclohexanon oder Alkohole wie beispielsweise Butanol, bewährt. In Abhängigkeit von der angestrebten Viskosität werden die Moderatoren in Mengen bis zu 20 Gew.%, vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Comonomerengemisch, angewandt.

[0037] Die Hochdruckmassepolymerisation wird in bekannten Hochdruckreaktoren, z. B. Autoklaven oder Rohrreaktoren diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt, besonders bewährt haben sich Rohrreaktoren. Lösungsmittel wie aliphatische Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische, Toluol oder Xylol, können im Reaktionsgemisch enthalten sein, wenngleich sich die lösungsmittelfreie Arbeitsweise besonders bewährt hat. Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Polymerisation wird das Gemisch aus den Comonomeren, dem Initiator und, sofern eingesetzt, dem Moderator, einem Rohrreaktor über den Reaktoreingang sowie über einen oder mehrere Seitenäste zugeführt. Hierbei können die Comonomerenströme unterschiedlich zusammengesetzt sein (EP-B-0 271 738).

[0038] Als Homo- oder Copolymere von C_{10} - C_{30} -Alkylreste tragenden Estern ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren (ii) eignen sich insbesondere solche, die wiederkehrende Strukturelemente der Formel 4 enthalten,



wobei R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Phenyl oder eine Gruppe der Formel COOR⁸ stehen, R⁷ für Wasserstoff, Methyl oder eine Gruppe der Formel -CH₂COOR⁸ steht und R⁸ für einen C₁₀- bis C₃₀-Alkyl- oder Alkylenrest, vorzugsweise für einen C₁₂ bis C₂₆-Alkyl- oder Alkylenrest steht, mit der Maßgabe, dass diese wiederkehrenden Struktureinheiten mindestens eine und höchstens zwei Carbonsäureestereinheiten in einem Strukturelement enthalten.

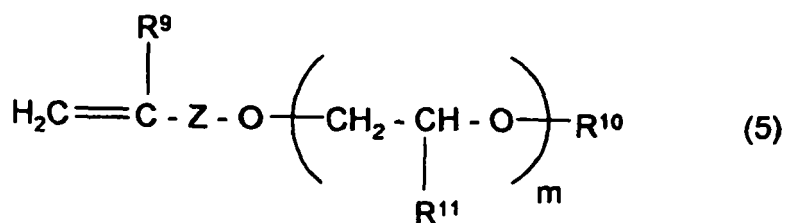
[0039] Besonders geeignet sind Homo- und Copolymere, worin R⁵ und R⁶ für Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel COOR⁸ und R⁷ für Wasserstoff oder Methyl steht. Diese Struktureinheiten leiten sich von Estern von Monocarbonsäuren wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Zimtsäure, bzw. von Halb- oder Diestern von Dicarbonsäuren wie z.B. Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure ab. Besonders bevorzugt sind die Ester der Acrylsäure.

[0040] Für die Veresterung der ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren geeignete Alkohole sind solche mit 10-30 C-Atomen, insbesondere solche mit 12 bis 26 C-Atomen wie beispielsweise solche mit 18 bis 24 C-Atomen. Sie können natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein. Die Alkylreste sind dabei bevorzugt linear oder zumindest weitestgehend linear. Geeignete Fettalkohole umfassen 1-Decanol, 1-Dodecanol, 1-Tridecanol, Isotridecanol, 1-Tetradecanol, 1-Hexadecanol, 1-Octadecanol, Eicosanol, Docosanol, Tetracosanol, Hexacosanol sowie natürlich vorkommende Mischungen wie beispielsweise Cocosfettalkohol, Talgfettalkohol, hydrierten Talgfettalkohol und Behenylalkohol.

[0041] Die Copolymere des Bestandteils (ii) können neben den C₁₀-C₃₀-Alkylestern ungesättigter Carbonsäuren weitere Comonomere wie Vinylester der Formel 1, kürzerkettige (Meth)acrylsäureester der Formel 2, Alkylvinylether der Formel 3 und/oder Alkene umfassen. Bevorzugte Vinylester entsprechen der für Formel 1 gegebenen Bedeutung. Besonders bevorzugt ist Vinylacetat. Bevorzugte Alkene sind α-Olefine, das heißt lineare Olefine mit endständiger Doppelbindung, vorzugsweise mit Kettenlängen von 3 bis 50 und insbesondere 6 bis 36 speziell 10 bis 30 wie beispielsweise 18 bis 24 Kohlenstoffatomen. Beispiele geeigneter α-Olefine sind Propen, 1-Buten, iso-Buten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Tridecen, 1-Tetradecen, 1-Pentadecen, 1-Hexadecen, 1-Heptadecen, 1-Octadecen, 1-Nonadecen, 1-Eicosen, 1-Henicosen, 1-Docosen, 1-Tetracosen. Ebenfalls geeignet sind kommerziell erhältliche Kettenschnitte, wie beispielsweise C₁₃₋₁₈-α-Olefine, C₁₂₋₁₆-α-Olefine, C₁₄₋₁₆-α-Olefine, C₁₄₋₁₈-α-Olefine, C₁₆₋₁₈-α-Olefine, C₁₆₋₂₀-α-Olefine, C₂₂₋₂₈-α-Olefine, C₃₀₊-α-Olefine.

[0042] Weiterhin sind insbesondere Heteroatome tragende ethylenisch ungesättigte Verbindungen wie beispielsweise Allylpolyglykole, Acrylsäurebenzylester, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Perfluoralkylacrylat, sowie die entsprechenden Ester und Amide der Methacrylsäure, Vinylpyridin, Vinylpyrrolidon, Acrylsäure, Methacrylsäure, p-Acetoxystyrol, und Methoxyessigsäurevinylester als Comonomere in Bestandteil ii) geeignet. Bevorzugt liegt ihr Anteil am Polymer unterhalb 20 mol-%, insbesondere zwischen 1 und 15 mol-% wie beispielsweise zwischen 2 und 10 mol-%.

[0043] Als Comonomere geeignete Allylpolyglykole können in einer bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung 1 bis 50 Ethoxy- oder Propoxy-Einheiten umfassen, und der Formel 5 entsprechen:



worin

R⁹ für Wasserstoff oder Methyl steht,

Z für C₁-C₃-Alkyl steht,

R¹⁰ für Wasserstoff, C₁-C₃₀-Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder -C(O)-R¹² steht,

5 R¹¹ für Wasserstoff oder C₁-C₂₀-Alkyl steht,

R¹² für C₁-C₃₀-Alkyl, C₃-C₃₀-Alkenyl, Cycloalkyl oder Aryl steht und

m eine Zahl von 1 bis 50, vorzugsweise 1 bis 30 bedeutet.

10 **[0044]** Besonders bevorzugt sind Comonomere der Formel 5, bei denen R⁹ und R¹¹ für Wasserstoff und R¹⁰ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkylgruppen stehen.

[0045] Bevorzugte Homo- oder Copolymere ii) enthalten mindestens 10 mol-%, insbesondere 20 bis 95 mol-% speziell 30 bis 80 mol-% wie beispielsweise 40 bis 60 mol-% von C₁₀-C₃₀-Alkylreste tragenden Estern ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren abgeleitete Struktureinheiten. In einer speziellen Ausführungsform bestehen die Kaltfließverbesserer ii) aus von C₁₀-C₃₀-Alkylreste tragenden Estern ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren abgeleiteten Struktureinheiten.

15 **[0046]** Bevorzugte Homo- oder Copolymere von C₁₀-C₃₀-Alkylreste tragenden Estern ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren ii) sind beispielsweise Poly(alkylacrylate), Poly(alkylmethacrylate), Copolymere von Alkyl(meth)acrylaten mit Vinylpyridin, Copolymere von Alkyl(meth)acrylaten mit Allylpolyglykolen, veresterte Copolymere von Alkyl(meth)acrylaten mit Maleinsäureanhydrid, Copolymere von veresterten ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren wie beispielsweise Malein- bzw. Fumarsäuredialkylestern mit α -Olefinen, Copolymere von veresterten ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren wie beispielsweise Malein- bzw. Fumarsäuredialkylestern mit ungesättigten Vinylestern wie beispielsweise Vinylacetat wie auch Copolymere von veresterten ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren wie beispielsweise Malein- bzw. Fumarsäuredialkylestern mit Styrol. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Copolymere (ii) keine basisch reagierenden und insbesondere keine stickstoffhaltigen Comonomere.

25 **[0047]** Die Molekulargewichte bzw. Molmassenverteilungen der erfindungsgemäßen Copolymeren sind durch einen K-Wert (gemessen nach Fikentscher in 5 %iger Lösung in Toluol) von 10 bis 100, vorzugsweise 15 bis 80 charakterisiert. Die mittleren Molekulargewichte Mw können in einem Bereich von 5.000 bis 1.000.000, bevorzugt von 10.000 bis 300.000 und speziell von 25.000 bis 100.000 liegen und beispielsweise mittels Gel-Permeations-Chromatographie GPC gegen Poly(styrol)-Standards bestimmt werden.

30 **[0048]** Die Herstellung der Copolymere ii) erfolgt üblicherweise durch (Co)polymerisation von Estern ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, insbesondere Alkylacrylaten und/oder Alkylmethacrylaten, gegebenenfalls mit weiteren Comonomeren nach üblichen radikalischen Polymerisationsverfahren.

35 **[0049]** Ein geeignetes Herstellungsverfahren zur Herstellung der Kaltfließverbesserer ii) besteht darin, die Monomeren in einem organischen Lösungsmittel zu lösen und in Gegenwart eines Radikalkettenstarters bei Temperaturen im Bereich von 30 bis 150 °C zu polymerisieren. Als Lösungsmittel eignen sich bevorzugt aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Toluol, Xylol, Trimethylbenzol, Dimethylnaphthalin oder Gemische dieser aromatischen Kohlenwasserstoffe. Auch handelsübliche Gemische aus aromatischen Kohlenwasserstoffen wie z.B. Solvent Naphtha oder Shellsol AB® finden Verwendung. Als Lösungsmittel sind ebenfalls aliphatische Kohlenwasserstoffe geeignet. Auch alkoxylierte aliphatische Alkohole oder deren Ester wie z.B. Butylglykol finden als Lösungsmittel Verwendung, bevorzugt aber als Gemisch mit aromatischen Kohlenwasserstoffen. In speziellen Fällen ist auch eine lösemittelfreie Polymerisation zur Herstellung der Kaltfließverbesserer ii) möglich.

40 **[0050]** Als Radikalstarter werden üblicherweise gebräuchliche Starter wie Azo-bisisobutyronitril, Ester von Peroxycarbonsäuren wie z.B. t-Butyl-perpivalat und t-Butyl-per-2-ethylhexanoat oder Dibenzoylperoxid verwendet.

45 **[0051]** Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung der Kaltfließverbesserer ii) besteht in der polymeranalogen Veresterung oder Umesterung von bereits polymerisierten ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, deren Estern mit kurzkettigen Alkoholen oder deren reaktiven Äquivalenten wie beispielsweise Säureanhydriden mit Fettalkoholen mit 10 bis 30 C-Atomen. So führt beispielsweise die Umesterung von Poly(meth)acrylsäure mit Fettalkoholen oder die Veresterung von Polymeren aus Maleinsäureanhydrid und α -Olefinen mit Fettalkoholen zu erfindungsgemäß geeigneten Kaltfließverbesserern ii).

50 **[0052]** Geeignete, mit ethylenisch ungesättigten Estern gepfropfte Ethylen-Copolymere iii) sind beispielsweise solche, die

- 55 a) ein Ethylen-Copolymer umfassen, welches neben Ethylen 4 bis 20 mol-% und vorzugsweise 6 bis 18 mol-% mindestens eines Vinylesters, Acrylesters, Methacrylesters, Alkylvinylethers und/oder Alkens enthält, auf welches
b) ein Homo- oder Copolymer eines Esters einer α,β -ungesättigten Carbonsäure mit einem C₆- bis C₃₀-Alkohol aufgepfropft ist.

[0053] Im Allgemeinen handelt es sich bei dem Ethylen-Copolymer a) um eines der als Kaltfließverbesserer i) beschriebenen Copolymere. Als Copolymer a) für die Pfröpfung bevorzugte Ethylen-Copolymere sind insbesondere solche, die neben Ethylen 7,5 bis 15 mol-% Vinylacetat enthalten. Weiterhin besitzen bevorzugte Ethylen-Copolymere a) MFI₁₉₀-Werte zwischen 1 und 900 g/min und speziell zwischen 2 und 500 g/min.

[0054] Die auf die Ethylen-Copolymere a) gepfropften (Co)polymere b) enthalten bevorzugt 40 bis 100 Gew.-% und insbesondere 50 bis 90 Gew.-% einer oder mehrerer Struktureinheiten, die sich von Acrylsäurealkylestern und/oder Methacrylsäureestern ableiten. Bevorzugt tragen mindestens 10 mol-%, insbesondere 20 bis 100 mol-% speziell 30 bis 90 mol-% wie beispielsweise 40 bis 70 mol-% der aufgepfropften Struktureinheiten Alkylreste mit mindestens 12 C-Atomen. Besonders bevorzugt als Monomere sind (Meth)acrylsäurealkylester mit C₁₆-C₃₆-Alkylresten, insbesondere mit C₁₈-C₃₀-Alkylresten wie beispielsweise mit C₂₀-C₂₄-Alkylresten.

[0055] Gegebenenfalls enthalten die aufgepfropften Polymere b) 0 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 50 Gew.-% einer oder mehrerer weiterer Struktureinheiten, die sich von weiteren ethylenisch ungesättigten Verbindungen ableiten. Geeignete weitere ethylenisch ungesättigte Verbindungen sind beispielsweise Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen, α -Olefine mit 6 bis 40 C-Atomen, Vinylaromaten, Dicarbonsäuren sowie deren Anhydride und Ester mit C₁₀-C₃₀-Fettalkoholen, Acrylsäure, Methacrylsäure und insbesondere Heteroatome tragende ethylenisch ungesättigte Verbindungen wie beispielsweise Acrylsäurebenzylester, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, p-Acetoxystyrol, Methoxyessigsäurevinylester, Dimethylaminoethylacrylat, Perfluoralkylacrylat, die Isomere des Vinylpyridins und seiner Derivate, N-Vinylpyrrolidon sowie (Meth)acrylamid und seine Derivate wie N-Alkyl(meth)acrylamide mit C₁-C₂₀-Alkylresten. Auch Allylpolyglykole der Formel 5, in der R⁹, R¹⁰ und R¹¹ die unter ii) gegebenen Bedeutungen haben, sind als weitere ethylenisch ungesättigte Verbindungen geeignet.

[0056] Die Pfröpfungspolymere ii) enthalten gewöhnlich Ethylen-Copolymer a) und Homo- oder Copolymer eines Esters einer α,β -ungesättigten Carbonsäure mit einem C₆- bis C₃₀-Alkohol b) im Gewichtsverhältnis von 1 : 10 bis 10:1, bevorzugt von 1 : 8 bis 5 : 1 wie beispielsweise von 1 : 5 bis 1:1.

[0057] Die Herstellung von Pfröpfungspolymeren iii) erfolgt nach bekannten Verfahren. So sind die Pfröpfungspolymerisate iii) beispielsweise durch Mischen von Ethylen-Copolymer a) und Comonomer bzw. Comonomermischung b) gegebenenfalls in Gegenwart eines organischen Lösemittel und Zugabe eines Radikalkettenstarters zugänglich.

[0058] Als Homo- und Copolymere höherer Olefine (iv) sind Polymere von α -Olefinen mit 3 bis 30 C-Atomen geeignet. Diese können sich direkt von monoethylenisch ungesättigten Monomeren ableiten oder indirekt durch Hydrierung von Polymeren, die sich von mehrfach ungesättigten Monomeren wie Isopren oder Butadien ableiten, hergestellt werden. Bevorzugte Copolymere enthalten Struktureinheiten, die sich von α -Olefinen mit 3 bis 24 C-Atomen ableiten und Molekulargewichte von bis zu 120.000 g/mol aufweisen. Bevorzugte α -Olefine sind Propen, Buten, Isobuten, n-Hexen, Isohexen, n-Octen, Isoocten, n-Decen, Isodecen. Daneben können diese Polymere auch untergeordnete Mengen an von Ethylen abgeleiteten Struktureinheiten enthalten. Diese Copolymere können auch geringe Mengen, z.B. bis zu 10 mol-% weiterer Comonomere wie z.B. nicht endständige Olefine oder nicht konjugierte Olefine enthalten. Besonders bevorzugt sind Ethylen-Propylen-Copolymere. Weiterhin bevorzugt sind Copolymere verschiedener Olefine mit 5 bis 30 C-Atomen wie beispielsweise Poly(hexen-co-decen). Es kann sich dabei sowohl um statistisch aufgebaute Copolymere wie auch um Blockcopolymere handeln. Die Olefinhomo- und -copolymere können nach bekannten Methoden hergestellt werden, z.B. mittels Ziegler- oder Metallocen-Katalysatoren.

[0059] Als Kondensationsprodukte aus Alkylphenolen und Aldehyden und/oder Ketonen v) eignen sich insbesondere solche Polymere, die Struktureinheiten umfassen, die mindestens eine phenolische, d.h. aus direkt an das aromatische System gebundene OH-Gruppe, sowie mindestens eine direkt an ein aromatisches System gebundene Alkyl-, Alkenyl-, Alkylether- oder Alkylestergruppe aufweisen.

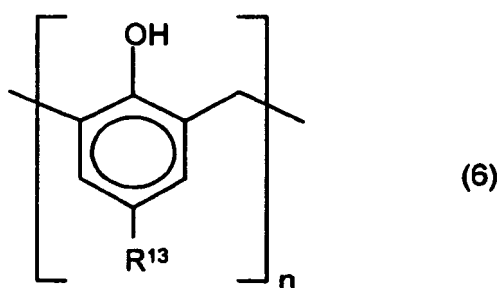
[0060] In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Kondensationsprodukte aus Alkylphenolen und Aldehyden oder Ketonen (v) Alkylphenol-Aldehydharze. Alkylphenol-Aldehyd-Harze sind prinzipiell bekannt und beispielsweise im Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, Thieme Verlag 1988-92, Band 4, S. 3351 ff. beschrieben. Erfindungsgemäß geeignet sind insbesondere solche Alkylphenol-Aldehydharze, die sich von Alkylphenolen mit ein oder zwei Alkylresten in ortho- und/oder para-Position zur OH-Gruppe ableiten. Besonders bevorzugt als Ausgangsmaterialien sind Alkylphenole, die am Aromaten mindestens zwei zur Kondensation mit Aldehyden befähigte Wasserstoffatome tragen und insbesondere monoalkylierte Phenole, deren Alkylrest sich in der para-Stellung befindet. Die Alkylreste können bei den im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Alkylphenol-Aldehyd-Harzen gleich oder verschieden sein. Sie können gesättigt oder ungesättigt sein, bevorzugt sind sie gesättigt. Bevorzugt besitzen die Alkylreste 1 - 200, vorzugsweise 4 - 50, insbesondere 6 - 36 Kohlenstoffatome. Die Alkylreste können linear oder verzweigt sein, bevorzugt sind sie linear. Besonders bevorzugte Alkylreste mit mehr als 6 C-Atomen besitzen bevorzugt höchstens eine Verzweigung pro 4 C-Atome, besonders bevorzugt höchstens eine Verzweigung pro 6 C-Atome und speziell sind sie linear. Beispiele für bevorzugte Alkylreste sind n-, iso- und tert.-Butyl-, n- und iso-Pentyl-, n- und iso-Hexyl-, n- und iso-Octyl-, n- und iso-Nonyl-, n- und iso-Decyl-, n- und iso-Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl-, Octadecyl-, Tripropenyl-, Tetrapropenyl-, Poly(propenyl)- und Poly(isobutenyl)reste sowie von kommerziell erhältlichen Rohstoffen wie beispielsweise α -Olefin-Kettenschnitten oder Fettsäuren im Kettenlängenbereich von beispielsweise C₁₃₋₁₈, C₁₂₋₁₆, C₁₄₋₁₆, C₁₄₋₁₈, C₁₆₋₁₈, C₁₆₋₂₀, C₂₂₋₂₈ und C₃₀₊.

abgeleiteten, im wesentlichen linearen Alkylreste. Besonders geeignete Alkylphenol-Aldehydharze leiten sich von linearen Alkylresten mit 8 und 9 C-Atomen ab. Weitere besonders geeignete Alkylphenol-Aldehydharze leiten sich von linearen Alkylresten im Kettenlängenbereich von C₁₂ bis C₃₆ ab.

[0061] Geeignete Aldehyde für die Herstellung der Alkylphenol-Aldehydharze sind solche mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise solche mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, 2-Ethylhexanal, Benzaldehyd, Glyoxalsäure sowie deren reaktive Äquivalente wie Paraformaldehyd und Trioxan. Besonders bevorzugt ist Formaldehyd in Form von Paraformaldehyd und insbesondere Formalin.

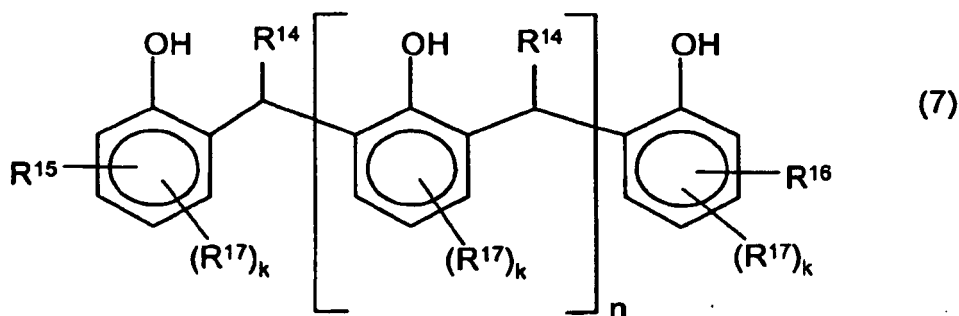
[0062] Das Molekulargewicht der Alkylphenol-Aldehyd-Harze kann in weiten Grenzen schwanken. Voraussetzung für ihre erfindungsgemäße Eignung ist jedoch, dass die Alkylphenol-Aldehydharze zumindest in anwendungsrelevanten Konzentrationen von 0,001 bis 1 Gew.-% öllöslich sind. Vorzugsweise liegt das mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) gegen Polystyrolstandards in THF gemessene Molekulargewicht zwischen 400 und 50.000, insbesondere zwischen 800 und 20.000 g/mol wie beispielsweise zwischen 1.000 und 20.000.

[0063] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei den Kaltfließverbesserern v) um Alkylphenol-Formaldehydharze, die Oligo- oder Polymere mit einer repetitiven Struktureinheit der Formel 6



worin R¹³ für C₁-C₂₀₀-Alkyl oder C₂-C₂₀₀-Alkenyl und n für eine Zahl von 2 bis 250 steht, enthalten. Bevorzugt steht R¹³ für C₄-C₅₀-Alkyl oder -Alkenyl und insbesondere für C₆-C₃₆-Alkyl oder -Alkenyl. Bevorzugt steht n für eine Zahl von 3 bis 100 und speziell für eine Zahl von 5 bis 50 wie beispielsweise eine Zahl von 10 bis 35.

[0064] Weitere bevorzugte Alkylphenol-Aldehydharze (v) entsprechen der Formel 7



worin

R¹⁴ für Wasserstoff, einen C₁- bis C₁₁-Alkylrest oder eine Carboxylgruppe,
 R¹⁵ und R¹⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 40 C-Atomen steht, der mindestens eine Carboxyl-, Carboxylat- und/oder Estergruppe trägt,
 R¹⁷ für C₁-C₂₀₀-Alkyl oder C₂-C₂₀₀-Alkenyl, O-R¹⁸ oder O-C(O)-R¹⁸,
 R¹⁸ für C₁-C₂₀₀-Alkyl oder C₂-C₂₀₀-Alkenyl,
 n für eine Zahl von 2 bis 250 und
 k für 1 oder 2 stehen.

[0065] Die erfindungsgemäß geeigneten Alkylphenol-Aldehydharze sind nach bekannten Verfahren zugänglich, z.B. durch Kondensation der entsprechenden Alkylphenole mit Formaldehyd, d.h. mit 0,5 bis 1,5 Mol, bevorzugt 0,8 bis 1,2

Mol Formaldehyd pro Mol Alkylphenol. Die Kondensation kann lösemittelfrei erfolgen, bevorzugt erfolgt sie jedoch in Gegenwart eines nicht oder nur teilweise wassermischbaren inerten organischen Lösemittels wie Mineralöle, Alkohole, Ether und ähnliches. Auch auf biogenen Rohstoffen wie Fettsäuremethylestern basierende Lösemittel sind als Reaktionsmedium geeignet. Bevorzugt erfolgt die Kondensation im organischen, mit Wasser nicht mischbaren Lösemittel II).
 5 Besonders bevorzugt sind dabei Lösemittel, die mit Wasser Azeotrope bilden können. Als derartige Lösemittel werden insbesondere Aromaten wie Toluol, Xylol, Diethylbenzol und höher siedende kommerzielle Lösemittelgemische wie Shellsol® AB, und Solvent Naphtha eingesetzt. Die Kondensation erfolgt bevorzugt zwischen 70 und 200 °C wie beispielsweise zwischen 90 und 160 °C. Sie wird üblicherweise durch 0,05 bis 5 Gew.-% Basen oder bevorzugt Säuren katalysiert.

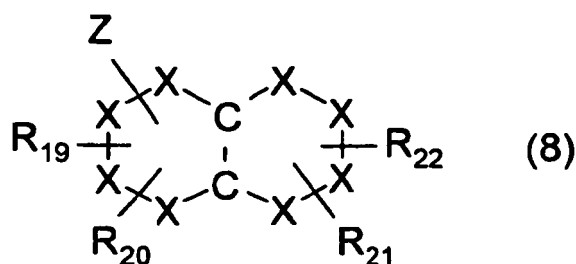
10 **[0066]** Die verschiedenen Kaltfließverbesserer (i) bis (v) können alleine oder als Mischung verschiedener Kaltfließverbesserer einer oder mehrerer Gruppen eingesetzt werden. Bei Mischungen werden die einzelnen Komponenten üblicherweise mit einem Anteil von 5 bis 95 Gew.-% wie beispielsweise 20 bis 90 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetztem Kaltfließverbesserer (I) eingesetzt.

15 **[0067]** Als nicht mit Wasser mischbare Lösemittel (II) haben sich aliphatische, aromatische und alkylaromatische Kohlenwasserstoffe und deren Mischungen besonders bewährt. In diesen Lösemitteln sind die erfindungsgemäß einsetzbaren Kaltfließverbesserer (I) bei Temperaturen oberhalb 50 °C zumindest 20 gew.-%ig löslich. Bevorzugte Lösemittel enthalten keine polaren Gruppen im Molekül und weisen Siedepunkte auf, die einen möglichst geringen apparativen Aufwand bei der geforderten Arbeitstemperatur von 60 °C und mehr erlauben, d.h. sie sollen Siedepunkte von mindestens 60 °C und vorzugsweise von 80 bis 200 °C unter Normalbedingungen aufweisen. Beispiele für geeignete Lösemittel
 20 sind: Dekan, Toluol, Xylol, Diethylbenzol, Naphthalin, Tetralin, Dekalin, und kommerzielle Lösemittelgemische wie Shellsol®, Exxsol®, Isopar®, Solvesso®-Typen, Solvent Naphtha und/oder Kerosin. In bevorzugter Ausführungsform umfassen die mit Wasser nicht mischbaren Lösemittel mindestens 10 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 100 Gew.-% wie beispielsweise 30 bis 90 Gew.-% an aromatischen Bestandteilen. Diese Lösemittel können auch für die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Kaltfließverbesserer eingesetzt werden.

25 **[0068]** Als Alkanolammoniumsalze polyzyklischer Carbonsäuren (IV) eignen sich insbesondere solche Verbindungen, die durch Neutralisation mindestens einer polyzyklischen Carbonsäure mit mindestens einem Alkanolamin herstellbar sind. Geeignete polyzyklische Carbonsäuren leiten sich von polyzyklischen Kohlenwasserstoffen ab, die mindestens zwei fünf- und/oder sechsgliedrige Ringe enthalten, die über zwei bevorzugt vicinale Kohlenstoffatome miteinander verbunden sind. Diese Ringe enthalten höchstens ein Heteroatom wie beispielsweise Sauerstoff oder Stickstoff, bevor-
 30 zugt handelt es sich jedoch bei allen Ringatomen um Kohlenstoffatome. Die Ringe können gesättigt oder ungesättigt sein. Sie können unsubstituiert oder substituiert sein und tragen mindestens eine Carboxylgruppe bzw. einen mindestens eine Carboxylgruppe tragenden Substituenten oder ein zur Salzbildung mit Aminen befähigtes Equivalent einer Carboxylgruppe.

35 **[0069]** Bevorzugt enthalten die polyzyklischen Carbonsäuren mindestens drei Ringsysteme, die über jeweils zwei vicinale Kohlenstoffatome zweier Ringsysteme verknüpft sind.

[0070] Gemäß einer ersten bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei der dem Alkanolammoniumsalz (IV) zu Grunde liegenden polyzyklischen Carbonsäure um eine Kohlenwasserstoffverbindung der nachstehenden Formel (8):



50 wobei

X

für Kohlenstoff, Stickstoff und/oder Sauerstoff steht, mit der Maßgabe, dass jede der aus vier miteinander verbundenen X bestehenden Struktureinheiten aus entweder 4 Kohlenstoffatomen oder 3 Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoffatom oder einem Stickstoffatom besteht, gleich oder verschieden sind und für ein Wasserstoffatom oder Kohlenwasserstoffgruppen, die jeweils an mindestens ein Atom eines der beiden Ringe gebunden sind, wobei diese Kohlenwasserstoffgruppen ausgewählt sind aus Alkylgruppen mit eins bis fünf Kohlenstoffatomen,

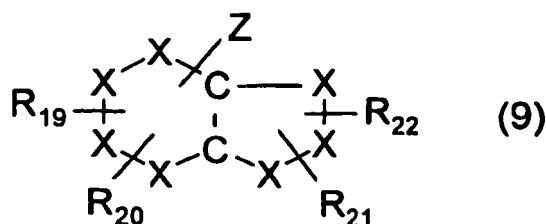
55 R¹⁹, R²⁰, R²¹ und R²²

Arylgruppen,

Kohlenwasserstoffringen mit fünf bis sechs Atomen, die gegebenenfalls ein Heteroatom, wie Stickstoff oder Sauerstoff, enthalten, wobei der Kohlenwasserstoffring gesättigt oder ungesättigt, unsubstituiert oder durch einen gegebenenfalls olefinischen aliphatischen Rest mit eins bis vier Kohlenstoffatomen substituiert ist, wobei jeweils zwei der Reste R^{19} , R^{20} , R^{21} und R^{22} einen derartigen Kohlenwasserstoffring bilden, und

Z für eine Carboxylgruppe oder einen mindestens eine Carboxylgruppe tragenden Alkylrest steht.

[0071] Gemäß einer zweiten bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei der polyzyklischen Kohlenwasserstoffverbindung um eine Kohlenwasserstoffverbindung der nachstehenden Formel (9):



worin

höchstens ein X jedes Rings für ein Heteroatom, wie Stickstoff oder Sauerstoff, steht und die anderen Atome X für Kohlenstoffatome stehen,

R^{19} , R^{20} , R^{21} und R^{22}

die oben angegebene Bedeutung haben und

Z

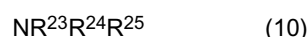
an mindestens ein Atom mindestens eines der beiden Ringe gebunden ist und für eine Carboxylgruppe oder einen mindestens eine Carboxylgruppe tragenden Alkylrest steht.

[0072] Besonders bevorzugte polyzyklische Kohlenwasserstoffverbindungen besitzen 12 bis etwa 30 Kohlenstoffatome und insbesondere 16 bis 24 Kohlenstoffatome wie beispielsweise 18 bis 22 Kohlenstoffatome. Weiterhin bevorzugt enthält mindestens ein Ringsystem eine Doppelbindung. Bevorzugt handelt es sich bei den Resten R^{19} , R^{20} , R^{21} und R^{22} um Alkylreste wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl und tert.-Butyl. Z steht bevorzugt für eine direkt an ein Ringsystem gebundene Carboxylgruppe. Weiterhin bevorzugt steht Z für eine über eine Alkylengruppe wie beispielsweise über eine Methylengruppe an ein Ringsystem gebundene Carboxylgruppe.

[0073] In einer speziellen Ausführungsform werden als polyzyklische Carbonsäuren der Formel (8) und/oder (9) auf Naturharzen basierende Säuren eingesetzt. Diese natürlichen Säuren sind beispielsweise durch Extraktion harzhaltiger Bäume, insbesondere harzhaltiger Nadelbäume, erhältlich und können aus diesen Extrakten destillativ isoliert werden. Unter den auf Harz basierenden Säuren werden die Abietinsäure, die Dihydroabietinsäure, die Tetrahydroabietinsäure, die Dehydroabietinsäure, die Neoabietinsäure, die Pimarsäure, die Levopimarsäure und die Palustrinsäure sowie deren Derivate bevorzugt. In der Praxis hat es sich bewährt, Mischungen verschiedener polyzyklischer Carbonsäuren einzusetzen. Bevorzugte Mischungen auf Harz basierender Säuren haben Säurezahlen zwischen 150 und 200 mg KOH/g und insbesondere zwischen 160 und 185 mg KOH/g.

[0074] Auch Naphthensäuren sind als polyzyklische Carbonsäuren geeignet. Unter Naphthensäuren werden aus Mineralölen extrahierte Gemische aus anellierten und alkylierten Cyclopentan- und Cyclohexancarbonsäuren verstanden. Die mittleren Molekulargewichte bevorzugter Naphthensäuren liegen in der Regel zwischen 180 und 350 g/mol und insbesondere zwischen 190 und 300 g/mol. Die Säurezahl liegt bevorzugt im Bereich von 140 - 270 mg KOH/g und insbesondere zwischen 180 und 240 mg KOH/g.

[0075] Geeignete Alkanolamine zur Herstellung der erfindungsgemäßen Salze (IV) sind primäre, sekundäre und tertiäre Amine, die mindestens einen mit einer Hydroxylgruppe substituierten Alkylrest tragen. Bevorzugte Amine entsprechen der Formel 10



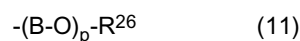
worin

R^{23}

für einen mindestens eine Hydroxylgruppe tragenden Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und

R²⁴, R²⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 C-Atomen, insbesondere C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₃- bis C₂₀-Alkenyl, C₆- bis C₂₀-Aryl oder für R²³ oder R²³ und R²⁴ oder R²³ und R²⁵ zusammen für einen zyklischen mit mindestens einem Sauerstoffatom unterbrochenen Kohlenwasserstoffrest stehen.

[0076] R²³ steht bevorzugt für einen linearen oder verzweigten Alkylrest. R²³ kann eine oder mehrere wie beispielsweise zwei, drei oder mehr Hydroxylgruppen tragen. Für den Fall, dass auch R²⁴ und/oder R²⁵ für R²³ stehen, sind Amine der Formel (10) bevorzugt, die insgesamt höchstens 5 und insbesondere 1, 2 oder 3 Hydroxylgruppen tragen. In einer bevorzugten Ausführungsform steht R²³ für eine Gruppe der Formel



worin

B für einen Alkylrest mit 2 bis 6 C-Atomen, bevorzugt mit 2 oder 3 C-Atomen,

p für eine Zahl von 1 bis 50,

R²⁶ für Wasserstoff, einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 C-Atomen, insbesondere C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl, C₆- bis C₂₀-Aryl oder -B-NH₂ stehen.

[0077] Besonders bevorzugt steht B für einen Alkylrest mit 2 bis 5 C-Atomen und insbesondere für eine Gruppe der Formel -CH₂-CH₂- und/oder -CH(CH₃)-CH₂-.

[0078] Bevorzugt steht p für eine Zahl zwischen 2 und 20 und insbesondere für eine Zahl zwischen 3 und 10. In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform steht p für 1 oder 2. Bei Alkoxyketten mit p ≥ 3 und insbesondere mit p ≥ 5 kann es sich um eine Blockpolymerkette handeln, die alternierende Blöcke verschiedener Alkoxyeinheiten, vorzugsweise Ethoxy- und Propoxyeinheiten aufweist. Besonders bevorzugt ist -(B-O)_p- ein Homopolymer. In einer speziellen Ausführungsform stehen die Kohlenwasserstoffreste R²⁴ und R²⁵ für durch Heteroatome wie Stickstoff unterbrochene Alkyl- und Alkenylreste.

[0079] Besonders geeignet sind Alkanolamine, in denen R²³ und R²⁴ unabhängig voneinander für eine Gruppe der Formel -(B-O)_p-H und R²⁵ für H stehen, in der die Bedeutungen für B und p in R²³ und R²⁴ gleich oder verschieden sein können. Insbesondere sind die Bedeutungen für R²³ und R²⁴ dabei gleich.

[0080] In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform stehen R²³, R²⁴ und R²⁵ unabhängig voneinander für eine Gruppe der Formel -(B-O)_p-H, in der die Bedeutungen für B und p in R²³, R²⁴ und R²⁵ gleich oder verschieden sein können. Insbesondere sind die Bedeutungen für R²³, R²⁴ und R²⁵ dabei gleich. Beispiele für geeignete Alkanolamine sind Aminoethanol, 3-Amino-1-propanol, Isopropanolamin, N-Butyldiethanolamin, N,N-Diethylaminoethanol, N,N-Dimethylisopropanolamin, 2-(2-Aminoethoxy)ethanol, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 3-Amino-2,2-dimethyl-1-propanol, 2-Amino-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol, Diethanolamin, Dipropanolamin, Diisopropanolamin, Di(diethylenglykol)amin, N-Butyldiethanolamin, Triethanolamin, Tripropanolamin, Tri(isopropanol)amin, Tris(2-hydroxypropylamin), Aminoethylethanolamin sowie Poly(ether)amine wie Poly(ethylenglykol)amin und Poly(propylenglykol)amin mit jeweils 4 bis 50 Alkylendioxeinheiten.

[0081] Weitere als erfindungsgemäße Alkanolamine geeignete Verbindungen sind heterozyklische Verbindungen, in denen R²³ und R²⁴ oder R²³ und R²⁵ zusammen für einen zyklischen mit mindestens einem Sauerstoffatom unterbrochenen Kohlenwasserstoffrest stehen. Der verbleibende Rest R²⁴ bzw. R²⁵ steht dabei bevorzugt für Wasserstoff, einen niederen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine Gruppe der Formel (11), in der B für einen Alkylrest mit 2 oder 3 C-Atomen und p für 1 oder 2 und R²⁶ für Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel -B-NH₂ steht. So wurden beispielsweise Morpholin sowie seine N-Alkoxyalkylderivate wie beispielsweise 2-(2-Morpholin-4-yl-ethoxy)-ethanol und 2-(2-Morpholin-4-yl-ethoxy)-ethylamin erfolgreich zur Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen eingesetzt.

[0082] Die Alkanolaminsalze der polyzyklischen Carbonsäuren können durch Mischen der polyzyklischen Carbonsäuren mit den entsprechenden Aminen hergestellt werden. Alkanolamin und polyzyklische Carbonsäure können dabei bezogen auf den Gehalt an Säuregruppen einerseits und Aminogruppen andererseits im molaren Verhältnis von 10 : 1 bis 1 : 10, bevorzugt von 5 : 1 bis 1 : 5, speziell von 1 : 2 bis 2 : 1 wie beispielsweise im Verhältnis von 1,2 : 1 bis 1 : 1,2 eingesetzt werden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden Alkanolamin und polyzyklische Carbonsäure bezogen auf den Gehalt an Säuregruppen einerseits und Aminogruppen andererseits equimolar eingesetzt. Zur besseren Handhabbarkeit der polyzyklischen Carbonsäuresalze hat es sich bewährt, höher schmelzende Salze als Lösung oder Dispersion in einem der Lösemittel (II) und/oder (V) und/oder in Abmischung mit mindestens einem weiteren Coemulgator niedriger Viskosität einzusetzen.

[0083] Die polyzyklischen Carbonsäuresalze können als solche oder in Kombination mit weiteren Emulgatoren (Coemulgatoren) (VI) eingesetzt werden. So werden sie in einer bevorzugten Ausführungsform in Kombination mit

anionischen, kationischen, zwitterionischen und/oder nichtionischen Emulgatoren eingesetzt.

[0084] Anionische Coemulgatoren enthalten einen lipophilen Rest und eine polare Kopfgruppe, die eine anionische Gruppe wie beispielsweise eine Carboxylat-, Sulfonat oder Phenolatgruppe trägt. Typische anionische Coemulgatoren umfassen beispielsweise Fettsäuresalze von Fettsäuren mit einem bevorzugt linearen, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 24 C-Atomen. Bevorzugte Salze sind die Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze wie beispielsweise Natriumpalmitat, Kaliumoleat, Ammoniumstearat, Diethanolammoniumtalloat und Triethanolammoniumcocoat. Weitere geeignete anionische Coemulgatoren sind polymere anionische Tenside zum Beispiel auf Basis neutralisierter Copolymere aus Alkyl(meth)acrylaten und (Meth)acrylsäure sowie neutralisierter Partialester von Stryrol-Maleinsäure-Copolymeren. Auch Alkyl-, Aryl- und Alkylarylsulfonate, Sulfate alkoxylierter Fettalkohole und Alkylphenole sowie Sulfosuccinate und insbesondere deren Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze sind als Coemulgatoren geeignet.

[0085] Kationische Coemulgatoren enthalten einen lipophilen Rest und eine polare Kopfgruppe, die eine kationische Gruppe trägt. Typische kationische Coemulgatoren sind Salze langkettiger primärer, sekundärer oder tertiärer Amine natürlichen oder synthetischen Ursprungs. Auch quartäre Ammoniumsalze wie beispielsweise von Talgfett abgeleitete Tetraalkylammoniumsalze und Imidazoliniumsalze sind als kationische Coemulgatoren geeignet.

[0086] Unter zwitterionischen Coemulgatoren werden Amphiphile verstanden, deren polare Kopfgruppe sowohl ein anionisches wie auch ein kationisches Zentrum trägt, die über kovalente Bindungen miteinander verknüpft sind. Typische zwitterionische Coemulgatoren umfassen beispielsweise N-Alkyl-N-oxide, N-Alkylbetaine und N-Alkylsulfobetaine.

[0087] Typische nichtionische Coemulgatoren sind beispielsweise 10 bis 80-fach, vorzugsweise 20 bis 50-fach ethoxylierte C₈- bis C₂₀-Alkanole, C₈- bis C₁₂-Alkylphenole, C₈- bis C₂₀-Fettsäuren oder C₈- bis C₂₀-Fettsäureamide. Weitere geeignete Beispiele für nichtionische Coemulgatoren sind Poly(alkylenoxide) in Form von Blockcopolymeren verschiedener Alkylenoxide wie Ethylenoxid und Propylenoxid sowie Partialester von Polyolen bzw. Alkanolaminen mit Fettsäuren.

[0088] Die Coemulgatoren werden, sofern anwesend, bevorzugt im Gewichtsverhältnis von 1:20 bis 20:1 und insbesondere 1 : 10 bis 10 : 1 wie beispielsweise 1 : 5 bis 5 : 1 bezogen auf die Masse des polyzyklischen Carbonsäuresalzes eingesetzt.

[0089] Besonders bevorzugte Coemulgatoren sind dabei Salze von Fettsäuren mit 12 bis 20 C-Atomen und insbesondere von ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 20 C-Atomen wie beispielsweise Ölsäure, Linolsäure und/oder Linolensäure mit Alkali-, Ammonium- und insbesondere Alkanolammoniumionen der Formel (10). In einer speziellen Ausführungsform werden Mischungen aus Salzen zyklischer Carbonsäuren und Tallölfettsäuren mit einem Gehalt an Salzen zyklischer Carbonsäuren von mindestens 5 Gew.-%, insbesondere zwischen 10 und 90 Gew.-%, speziell zwischen 20 und 85 Gew.-% wie beispielsweise zwischen 25 und 60 Gew.-% eingesetzt. Bevorzugt handelt es sich dabei um Mischungen aus Salzen von so genannten Harzsäuren und Tallölfettsäure.

[0090] Als wassermischbare Lösemittel (V) eignen sich bevorzugt solche Lösemittel, die eine hohe Polarität besitzen und insbesondere solche, die eine Dielektrizitätskonstante von mindestens 3 und insbesondere mindestens 10 aufweisen. Üblicherweise enthalten derartige Lösemittel 10 bis 80 Gew.-% an Heteroatomen wie Sauerstoff und/oder Stickstoff. Besonders bevorzugt sind sauerstoffhaltige Lösemittel.

[0091] Bevorzugte mit Wasser mischbare organische Lösemittel (V) sind Alkohole mit 2 bis 14 C-Atomen, Glykole mit 2 bis 10 C-Atomen und Poly(glykole) mit 2 bis 50 Monomereinheiten. Die Glykole und Polyglykole können auch endständig mit niederen Alkoholen verethert bzw. mit niederen Fettsäuren verestert sein. Dabei ist jedoch bevorzugt, dass nur eine Seite des Glykols verschlossen ist. Beispiele für geeignete wassermischbare organische Lösemittel sind Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykole, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole, 1,2-Butylenglykol, 1,3-Butylenglykol, 1,4-Butylenglykol, Glycerin sowie die Monomethylether, Monopropylether, Monobutylether und Monoheylether dieser Glykole. Beispiele für weitere geeignete Lösemittel sind Alkohole (z.B. Methanol, Ethanol, Propanol), Acetate (z.B. Ethylacetat, 2-Ethoxyethylacetat), Ketone (z.B. Aceton, Butanon, Pentanon, Hexanon), Lactone wie beispielsweise Butyrolacton und Alkohole wie beispielsweise Butanol, Diacetonalkohol, 2,6-Dimethyl-4-heptanol, Hexanol, Isopropanol, 2-Ethylhexanol und 1-Pentanol. Besonders bevorzugte mit Wasser mischbare organische Lösemittel (V) sind Ethylenglykol und Glycerin.

[0092] Die genannten wassermischbaren Lösemittel können im Verhältnis 1:3 bis 3:1 bezogen auf die Menge an Wasser in den erfindungsgemäßen Dispersionen enthalten sein.

[0093] In diesen wassermischbaren Lösemitteln (V) und ihren Mischungen mit Wasser sind die erfindungsgemäß einsetzbaren Kaltfließverbesserer (I) zumindest bei Raumtemperatur und oftmals auch bei Temperaturen bis zu 40 °C und teilweise von bis zu 50 °C im wesentlichen unlöslich, das heißt diese Lösemittel lösen die Polymere (I) bei Raumtemperatur bevorzugt zu weniger als 5 Gew.-%, insbesondere zu weniger als 2 Gew.-% wie beispielsweise zu weniger als 1 Gew.-%.

[0094] Die erfindungsgemäßen Dispersionen enthalten

5 - 60 Gew.-% Kaltfließverbesserer (I),

5 - 45 Gew.-% mit Wasser nicht mischbares Lösemittel (II),

5 - 60 Gew.-% Wasser (III),
 0,001 bis 5 Gew.-% mindestens eines Alkanolaminsalzes einer polyzyklischen Carbonsäure (IV) und
 0 - 40 Gew.-% mit Wasser mischbares Lösemittel (V).

[0095] Besonders bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Dispersionen 10 bis 50 und insbesondere 25 bis 45 Gew.-% des Kaltfließverbesserers (I). Für den Fall, dass der Kaltfließverbesserer der erfindungsgemäßen Dispersionen ein Ethylen-Copolymer (i) ist, so liegt seine Konzentration insbesondere zwischen 10 und 40 Gew.-% wie beispielsweise zwischen 15 und 30 Gew.-%. Der Anteil des mit Wasser nicht mischbaren Lösemittels liegt insbesondere zwischen 10 und 40 Gew.-% wie beispielsweise zwischen 15 und 30 Gew.-%. Der Wassergehalt der erfindungsgemäßen Dispersionen liegt insbesondere zwischen 10 und 40 Gew.-% wie beispielsweise zwischen 15 und 30 Gew.-%. Der Anteil des polyzyklischen Carbonsäuresalzes (IV) liegt insbesondere zwischen 0,05 und 3 Gew.-% wie beispielsweise zwischen 0,1 und 2 Gew.-%. In einer bevorzugten Ausführungsform liegt der Anteil des mit Wasser mischbaren Lösemittels (V) zwischen 2 und 40 Gew.-% und insbesondere zwischen 5 und 30 Gew.-% wie beispielsweise zwischen 10 und 25 Gew.-%.

[0096] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen können die Bestandteile des erfindungsgemäßen Additivs gegebenenfalls unter Erwärmen zusammengegeben und unter Erwärmen und Rühren homogenisiert werden. Die Reihenfolge der Zugabe ist dabei nicht entscheidend.

[0097] In einer bevorzugten Ausführungsform wird der Kaltfließverbesserer (I) im mit Wasser nicht mischbaren Lösemittel (II) gegebenenfalls unter Erwärmen gelöst. Bevorzugt wird dabei bei Temperaturen zwischen 20 und 180 °C und insbesondere bei Temperaturen zwischen dem Schmelzpunkt des Polymers bzw. dem Stockpunkt des Polymers im eingesetzten Lösemittel und dem Siedepunkt des Lösemittels gearbeitet. Die Menge an Lösungsmittel wird dabei bevorzugt so bemessen, dass die Lösungen mindestens 20, vorzugsweise 35 bis 60 Gew.-% an Kaltfließverbesserer gelöst enthalten.

[0098] Zu dieser viskosen Lösung werden, bevorzugt unter Rühren und bei erhöhter Temperatur von beispielsweise 70 bis 90°C das polyzyklische Carbonsäuresalz (IV) sowie gegebenenfalls Coemulgatoren (VI) und, falls gewünscht, das mit Wasser mischbare Lösemittel (III) zugegeben. Die Reihenfolge der Zugabe ist dabei im Allgemeinen nicht kritisch. Emulgator (IV) und gegebenenfalls Coemulgator (VI) können auch als Lösung oder Dispersion im dem mit Wasser mischbaren Lösemittel (V) zugegeben werden. In einer speziellen Ausführungsform wird das polyzyklische Carbonsäuresalz in situ in der Polymerlösung oder in dem mit Wasser mischbaren Lösemittel (V) durch Zugabe von polyzyklischer Carbonsäure und Alkanolamin zur Polymerlösung bzw. zu dem mit Wasser mischbaren Lösemittel (V) hergestellt.

[0099] Dem Ansatz können außerdem noch geringe Mengen weiterer Additive wie beispielsweise pH-Regulatoren, pH-Puffer, anorganische Salze, Antioxidantien, Konservierungsmittel, Korrosionsinhibitoren oder Metalldeaktivatoren zugesetzt werden. So hat sich beispielsweise die Zugabe von ca. 0,5 bis 1,5 Gew.-% - bezogen auf die Gesamtmasse der Dispersion - eines Entschäumers wie beispielsweise einer wässrigen Polysiloxanemulsion bewährt.

[0100] Anschließend wird unter intensivem Rühren Wasser (III) zugegeben. Bevorzugt wird das Wasser vor der Zugabe auf eine Temperatur von 50 bis 90°C und insbesondere auf eine Temperatur zwischen 60 und 80°C erwärmt. Das Wasser kann auch bei höheren Temperaturen wie beispielsweise Temperaturen bis zu 150°C zugegeben werden, wobei dann aber ein Arbeiten im geschlossenen System unter Druck erforderlich ist. Bevorzugt wird mindestens so viel Wasser zugegeben, bis die durch einen Viskositätsabfall erkenntliche Phasenumkehr zu einer Öl-in-Wasser-Suspension eintritt.

[0101] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das polyzyklische Carbonsäuresalz (IV) in Wasser und gegebenenfalls mit Wasser mischbarem Lösemittel (V) vorgelegt und mit der viskosen Lösung des Kaltfließverbesserers (I) im mit Wasser nicht mischbaren Lösemittel (II) versetzt.

[0102] In der Praxis hat es sich besonders bewährt, die erfindungsgemäßen Dispersionen zum weiteren Verhindern sowohl des Aufrahmens als auch des Absetzens von dispergierten Teilchen durch Zusatz Rheologie modifizierender Substanzen so einzustellen, dass die kontinuierliche Phase eine geringe Fließgrenze aufweist. Diese Fließgrenze liegt bevorzugt in der Größenordnung von 0,01 bis 3 Pa, insbesondere zwischen 0,5 und 1 Pa. Im idealen Fall wird die plastische Viskosität dabei nur wenig bis gar nicht beeinflusst.

[0103] Als Rheologie modifizierende Substanzen werden bevorzugt wasserlösliche Polymere eingesetzt. Neben blockartig polymerisierten ABA-Poly(alkylenglykolen) und Poly(alkylenglykol)diestern langkettiger Fettsäuren sind insbesondere natürliche, modifizierte und synthetische wasserlösliche Polymere geeignet. Bevorzugte ABA-block-Poly(alkylenglykole) enthalten bevorzugt A-Blöcke aus Poly(propylenglykol) mit mittleren Molekulargewichten von 100 bis 10.000 D, insbesondere von 150 bis 1.500 D und B-Blöcke aus Poly(ethylenglykol) mit mittleren Molekulargewichten von 200 bis 20.000 D, insbesondere von 300 bis 3000 D. Bevorzugte Polyalkylenglykoldiester bestehen bevorzugt aus Poly(ethylenglykol)-Einheiten mit einem mittleren Molekulargewicht von 100 bis 10.000 D, insbesondere von 200 bis 750 D. Die langkettigen Fettsäuren des Esters tragen bevorzugt Alkylreste mit 14 bis 30 C-Atomen, insbesondere mit 17 bis 22 C-Atomen.

[0104] Als Rheologie modifizierende Substanzen bevorzugte natürliche oder modifizierte natürliche Polymere sind zum Beispiel Guar, Johannisbrotkernmehl und deren modifizierte Derivate, Stärke, modifizierte Stärke wie beispielsweise Dextran, Xanthan und Xeroglucan, Zelluloseether wie beispielsweise Methylzellulose, Carboxymethylzellulose, Hydro-

xyethylzellulose und Carboxymethyl-HydroxyethylZellulose sowie hydrophob modifizierte, assoziativ verdickende Zellulosederivate und deren Kombinationen.

[0105] Als Rheologie modifizierende Substanzen besonders bevorzugte synthetische wasserlösliche Polymere sind insbesondere vernetzte und unvernetzte Homo- und Copolymere der (Meth)acrylsäure und deren Salze, Acrylamidopropansulfonsäure und deren Salze, Acrylamid, N-Vinylamide wie beispielsweise N-Vinyl-Formamid, N-Vinyl-Pyrrolidon oder N-Vinyl-Caprolactam. Insbesondere sind auch deren vernetzte und unvernetzte hydrophob modifizierte Polymere als Rheologiemodifizierer von Interesse für erfindungsgemäße Formulierungen.

[0106] Auch viskoelastische Tensidkombinationen aus nichtionischen, kationischen und zwitterionischen Tensiden sind als Rheologie modifizierende Zusätze geeignet.

[0107] Bevorzugt werden die Rheologie modifizierenden Substanzen gemeinsam mit dem Wasser zugesetzt. Sie können jedoch auch der Dispersion, bevorzugt vor der Scherung, zugesetzt werden. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Dispersionen bezogen auf die Menge an Wasser 0,01 bis 5 Gew.-% und insbesondere 0,05 bis 1 Gew.-% einer oder mehrerer Rheologie modifizierender Substanzen.

[0108] In einer speziellen Ausführungsform werden Wasser und das mit Wasser mischbare Lösemittel (V) als Mischung eingesetzt. Bevorzugt wird diese Mischung vor der Zugabe auf eine Temperatur zwischen 50 und 100°C und insbesondere auf eine Temperatur zwischen 60 und 80°C erwärmt.

[0109] Nach dem Abkühlen erhält man hervorragend lagerstabile, fließ- und pumpfähige Dispersion, deren Viskositätseigenschaften ohne Zusatz des wassermischbaren Lösemittels (V) auch eine Handhabung bei Temperaturen von wenig über 0°C und unter Zusatz des wassermischbaren Lösemittels (V) eine Handhabung bei Temperaturen von bis zu -10°C und in vielen Fällen bis -25°C gestattet.

[0110] Zur Verbesserung der Langzeitstabilität der Dispersion hat es sich bewährt, die Teilchengröße der Dispersionen durch starke Scherung zu verkleinern. Dazu wird die gegebenenfalls erwärmte Dispersion hohen Scherraten von mindestens 10^3 s^{-1} und bevorzugt von mindestens 10^5 s^{-1} wie beispielsweise von mindestens 10^6 s^{-1} ausgesetzt, wie sie beispielsweise mittels Zahnkranz-Dispergatoren (z.B. Ultra-Turrax®), oder Hochdruckhomogenisatoren mit klassischer oder bevorzugt verwinkelter Kanalarchitektur (Microfluidizer®) erzeugt werden können. Auch durch Cavitron oder Ultraschall sind geeignete Scherraten erzielbar.

[0111] Die durchschnittliche Teilchengröße der Dispersionen liegt unterhalb 50 µm und insbesondere zwischen 0,1 und 20 µm wie beispielsweise zwischen 1 und 10 µm.

[0112] Die erfindungsgemäßen, Alkanolaminsalze polyzyklischer Carbonsäuren als Emulgatoren enthaltende Dispersionen sind trotz eines hohen Wirkstoffgehalts von bis zu 50 Gew.-% niedrig viskose Flüssigkeiten. Ihre Viskositäten bei 20°C liegen unterhalb 2.000 mPa·s und oftmals unterhalb 1.000 mPa·s wie beispielsweise unterhalb 750 mPa·s. Ihr Eigenstockpunkt liegt üblicherweise unter 10°C, oftmals auch unterhalb 0°C und in speziellen Fällen unterhalb -10°C wie beispielsweise unterhalb -24°C. Sie lassen sich somit auch unter ungünstigen klimatischen Bedingungen wie beispielsweise in arktischen Gebieten wie auch bei off-shore-Anwendungen ohne weitere Vorkehrungen gegen das Stocken der Additive einsetzen. Auch eine Applikation down-the-hole ist ohne vorheriges Verdünnen der Additive und ohne Beheizen der Förderleitungen möglich. Darüber hinaus zeigen sie auch bei erhöhten Temperaturen von über 30°C wie beispielsweise über 45°C, das heißt auch oberhalb der Schmelztemperatur des dispergierten Polymers eine hervorragende Langzeitstabilität. Auch nach mehrwöchiger und teilweise mehrmonatiger Lagerung zeigen die erfindungsgemäßen Dispersionen keine oder nur vernachlässigbare Mengen an Koagulat bzw. abgesetztem Lösemittel. Eventuell auftretende Inhomogenitäten können zudem durch einfaches Aufrühren wieder homogenisiert werden.

[0113] Die erfindungsgemäßen Dispersionen sind insbesondere zur Verbesserung der Kälteeigenschaften von Rohölen und daraus hergestellten Produkten wie beispielsweise Heizölen, Bunkerölen, Rückstandsölen sowie Rückstandsöle enthaltenden Mineralölen geeignet. Üblicherweise enthalten die additvierten Rohöle sowie die daraus abgeleiteten, paraffinhaltigen Produkte etwa 10 bis 10.000 ppm und bevorzugt 20 bis 5.000 ppm wie beispielsweise 50 bis 2.000 ppm der erfindungsgemäßen Dispersionen. Mit den erfindungsgemäßen Dispersion, zugesetzt in Mengen von 10 bis 10.000 ppm - bezogen auf Mineralöl - erreicht man Stockpunktserniedrigungen von häufig mehr als 10°C, oftmals mehr als 25°C und teilweise bis zu bis 40°C, und zwar sowohl bei Rohölen als auch bei raffinierten Ölen, wie Schmieröl oder schwerem Heizöl. Obwohl sie den öllöslichen, polymeren Wirkstoff in einem Medium zur Verfügung stellen, das im Wesentlichen ein Nichtlösemittel für diesen Wirkstoff ist, zeigen die erfindungsgemäßen Dispersionen eine den eingesetzten Lösungen der Pour Point Depressanten in organischen Lösemitteln überlegene Wirksamkeit.

Beispiele

Herstellung der Emulgatoren

[0114] Bei den zur Herstellung der erfindungsgemäßen Emulgatoren eingesetzten Harzsäuren handelte es sich um Mischungen polyzyklischer Carbonsäuren, die ausgehend von Destillatfraktionen natürlicher Öle erhalten wurden, die aus Nadelbaumharzen extrahiert wurden. Hauptbestandteile waren Abietinsäure, Neobietinsäure, Dehydroabietinsäu-

re, Palustrinsäure, Pimarsäure und Levopimarsäure.

[0115] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Emulgatoren wurden die polyzyklischen Carbonsäuren nach Lösen in organischem Lösemittel oder in ungesättigten Fettsäuren mit einer equimolaren Menge des in dem jeweiligen Versuch genannten Alkanolamins versetzt und 30 Minuten gerührt. Im Falle der Verwendung von Fettsäuren als Lösemittel wurden auch diese in das Alkanolaminsalz überführt. Als ungesättigte Fettsäure wurde Tallölfettsäure mit einem Fettsäuregehalt von über 98 % verwendet.

[0116] Die Viskositäten der Dispersionen wurden mit einem Platte-Kegel-Viskosimeter mit einem Durchmesser von 35 mm und einem Kegelwinkel von 4° bei 25°C und einer Scherrate von 100 s⁻¹ bestimmt. Die Teilchengrößen und -verteilungen wurden mittels eines Geräts vom Typ Mastersizer 2000 der Firma Malvern Instruments bestimmt. Pour Points wurden nach ISO 3016 gemessen.

Beispiel 1

[0117] 14 g eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymers mit einem Vinylacetatgehalt von 25 Gew.-% und einem mittleren Molekulargewicht von 100.000 g/mol (gemessen mittels GPC in THF gegen Poly(styrol)-Standards), 21 g [®]Solvesso 150 ND (ExxonMobil) und eine Mischung aus 0,4 g Harzsäure-Diethanolammoniumsalz und 1,1 g Diethanolammoniumtalloat wurden unter Rühren und Erwärmen auf 80 bis 85 °C homogenisiert. Zu dieser Lösung wurden bei 80 bis 85°C unter weiterem Rühren langsam 10 g Monoethylenglykol und anschließend 14 g Wasser zugegeben. Dabei bildete sich eine weiße, niedrig viskose Dispersion. Nach Abkühlen auf 50°C wurde die Dispersion 2 Minuten mit einem Ultra-Turrax[®] T45 mit Werkzeug G45M bei 10.000 Upm geschert.

[0118] Die so erhaltene Dispersion hatte eine mittlere Teilchengröße von 1,6 µm und eine Viskosität von 625 mPa·s (25°C). Nach fünfwöchiger Lagerung von Aliquots dieser Probe bei Raumtemperatur bzw. bei 50°C waren die Proben homogen und die Viskositäten unverändert.

Beispiel 2

[0119] 0,5 g Harzsäure-Diethanolammoniumsalz und 1,5 g Diethanolammoniumtalloat wurden in 13g Monoethylenglykol gelöst und auf 60°C erwärmt. Anschließend wurden 36 g einer 50 %igen Lösung eines Poly(stearylacrylats) mit K-Wert von 32 (gemessen nach Fikentscher in 5 %iger Lösung) in Xylol innerhalb von 15 Minuten portionsweise unter Rühren hinzugegeben. Nach Homogenisierung wurden 13 g Wasser, das 2,5 g/l Xanthan und 1,0 g/l Biozid enthielt, hinzugefügt, wobei die Temperatur der sich bildenden Mikrodispersion konstant bei 60°C gehalten wurde. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf 40°C wurde diese mittels Ultra-Turrax[®] T2B mit Werkzeug S25N-25F bei 20.000 Upm für 2 Min. geschert.

[0120] Die so erhaltene Dispersion hatte eine Viskosität von 140 mPa·s. Nach sechswöchiger Lagerung eines Aliquots dieser Probe bei Raumtemperatur bzw. bei 50°C waren die Proben homogen und die Viskositäten unverändert.

Beispiel 3

[0121] Die Lösung von 33 g eines mit Behenylacrylat im Gewichtsverhältnis 4:1 gepfropften Ethylen-Vinylacetat-Copolymers mit einem Vinylacetatgehalt von 28 Gew.-% und einem MFI₁₉₀ von 7 g/10 Minuten in 22 g Xylol wurde mit 0,8 g Harzsäure-diethanolammoniumsalz und 2,2 g Diethanolammoniumtalloat versetzt und unter Rühren auf 85°C erwärmt. Zu dieser Lösung wurden bei 80 bis 85°C unter weiterem Rühren langsam 19 g Monoethylenglykol und anschließend 23 g Wasser zugegeben. Dabei bildete sich eine weiße, niedrig viskose Suspension. Nach Abkühlen auf 50°C wurde die Suspension 2 Minuten mit einem Ultra-Turrax[®] T45 mit Werkzeug G45M bei 10.000 Upm geschert.

[0122] Die so erhaltene Dispersion hatte eine mittlere Teilchengröße von 1,7 µm und eine Viskosität von 270 mPa·s. Nach fünfwöchiger Lagerung von Aliquots dieser Probe bei Raumtemperatur bzw. bei 50°C waren die Proben homogen und die Viskositäten unverändert.

Beispiel 4

[0123] 600 g eines mit Stearylacrylat im Gewichtsverhältnis 3:1 gepfropften Ethylen-Vinylacetat-Copolymers mit einem Vinylacetatgehalts von 28 Gew.-% und einem MFI₁₉₀ von 7 g/10 Minuten, 400g Xylol, 12 g Harzsäure, 33 g Tallölfettsäure und 15 g Diethanolamin wurden unter Rühren auf 85°C erwärmt. Zu dieser Lösung wurden bei 80 bis 85 °C unter weiterem Rühren langsam 450 g Monoethylenglykol und anschließend 450 g Wasser, das 2,5 g/l Xanthan und 2 g/l Biozid enthielt, zugegeben. Dabei bildete sich eine weiße, niedrig viskose Suspension. Nach Abkühlen auf 50°C wurde die Suspension 60 Minuten mit einem Ultra-Turrax[®] T25 b Inline mit Werkzeug S25KV-25F-IL bei 20.000 Upm im Umpump geschert.

[0124] Die so erhaltene Dispersion hatte eine mittlere Teilchengröße von 1,9 µm und eine Viskosität von 312 mPa·s.

Nach sechswöchiger Lagerung von Aliquots dieser Probe bei Raumtemperatur bzw. bei 50°C waren die Proben homogen und ihre Viskositäten unverändert.

Beispiel 5

[0125] 600 g eines mit Stearylacrylat im Gewichtsverhältnis 3:1 gepfropften Ethylen-Vinylacetat-Copolymers mit einem Vinylacetatgehalt von 28 Gew.-% und einem MFI_{190} von 7 g/10 Minuten, 400g Xylol, 12 g Harzsäure, 33 g Tallölfettsäure und 15 g Diethanolamin wurden unter Rühren auf 85 °C erwärmt und homogenisiert.

[0126] Zu dieser Lösung wurden bei 80 bis 85°C unter weiterem Rühren langsam 450 g Monoethylenglykol und anschließend 450 g Wasser, das 2,5 g/l Xanthan und 2 g/l Biozid enthielt, zugegeben. Dabei bildete sich eine weiße, niedrig viskose Suspension. Nach Abkühlen auf 50°C wurde die Suspension 10-mal mit einem Ultra-Turrax® T25 b Inline mit Werkzeug S25KV-25F-IL bei 20.000 Upm geschert und dabei von einem Gefäß in ein anderes überführt.

[0127] Die so erhaltene Dispersion hatte eine mittlere Teilchengröße von 1,7 µm und eine Viskosität von 283 mPa·s. Nach sechswöchiger Lagerung von Aliquots dieser Probe bei Raumtemperatur bzw. bei 50°C waren die Proben homogen und die Viskositäten unverändert.

Beispiel 6

[0128] 0,5 g Harzsäure-Diethanolammoniumsalz und 1,5 g Diethanolammoniumtalloat wurden in 13g Monoethylenglykol gelöst und auf 60°C erwärmt. Anschließend wurden 36 g einer 50 %igen Lösung eines mit Behensäure veresterten Copolymers aus Maleinsäureanhydrid und $C_{20-24}\alpha$ -Olefin in ®Shellsol AB innerhalb von 15 Minuten portionsweise unter Rühren hinzugegeben. Nach Homogenisierung wurden 13 g Wasser hinzugefügt, wobei die Temperatur der sich bildenden Mikrodispersion konstant bei 60°C gehalten wurde. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf 40°C wurde diese mittels Ultra-Turrax® T2B mit Werkzeug S25N-25F bei 20.000 Upm für 2 Min. geschert.

[0129] Die so erhaltene Dispersion hatte eine Viskosität von 280 mPa·s. Nach sechswöchiger Lagerung eines Aliquots dieser Probe bei Raumtemperatur bzw. bei 50°C waren die Proben homogen und die Viskositäten unverändert.

Beispiel 7 (Vergleich)

[0130] 25 g eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymers mit einem Vinylacetatgehalt von 25 Gew.-% und einem mittleren Molekulargewicht von 100.000 g/mol (gemessen mittels GPC in THF gegen Poly(styrol)-Standards), 35 g Xylol und 4 g Diethanolammoniumtalloat (Gehalt der eingesetzten Tallölfettsäure an Öl-, Linol- und Linolensäure zusammen über 98 Gew.-%) wurden unter Rühren auf 85°C erwärmt. Zu dieser Lösung wurden bei 80 bis 85 °C unter weiterem Rühren langsam 16 g Monoethylenglykol und anschließend 22 g Wasser zugegeben. Dabei bildete sich eine weiße, viskose Dispersion. Nach Abkühlen auf 50°C wurde die Dispersion 2 Minuten mit einem Ultra-Turrax® T45 mit Werkzeug G45M bei 10.000 Upm geschert.

[0131] Die so erhaltene Dispersion hatte eine mittlere Teilchengröße von 4 µm. Nach Lagerung von Aliquots dieser Probe sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 50°C über Nacht zeigten die Proben deutliche Inhomogenitäten in Form von Aufrahmung des Polymers bzw. Gelbildung (pastös) und gleichzeitiger Abscheidung von spezifisch schwererem, klarem Lösemittel.

Beispiel 8

[0132] Eine Lösung von 18 g eines mit Behenylacrylat im Gewichtsverhältnis 4:1 gepfropften Ethylen-Vinylacetat-Copolymers mit einem Vinylacetatgehalt von 28 Gew.-% und einem MFI_{190} von 7 g/10 Minuten in 18 g Xylol wurde auf 75°C erwärmt. Innerhalb von 30 min wurde diese unter Rühren portionsweise zu einer auf 60°C temperierten Lösung von 2 g eines Emulgators, der durch Umsetzung einer Lösung von 26 Gew.-% Harzsäuren in Tallölfettsäure mit 2-(2-Morpholin-4-yl-ethoxy)-ethanol im Gewichtsverhältnis 3:1 hergestellt worden war in 13 g Monoethylenglykol gegeben. Zu dieser Lösung wurden bei 80 bis 85 °C unter weiterem Rühren langsam 13 g Wasser, zugegeben. Dabei bildete sich eine weiße, niedrig viskose Suspension. Nach Abkühlen auf 40 °C wurde die Suspension 2 Minuten mit einem Ultra-Turrax® T45 mit Werkzeug G45M bei 10.000 Upm geschert.

[0133] Die so erhaltene Dispersion hatte eine mittlere Teilchengröße von 1,5 µm und eine Viskosität von 1180 mPa·s. Nach sechswöchiger Lagerung von Aliquots dieser Probe bei Raumtemperatur bzw. bei 50°C waren die Proben homogen und die Viskositäten unverändert.

Beispiel 9

[0134] Entsprechend Beispiel 8 nur wurde eine Dispersion hergestellt, bei der als Alkanolamin anstelle des 2-(2-

Morpholin-4-yl-ethoxy)-ethanols Triethanolamin eingesetzt wurde. Es resultiert eine Mikrodispersion mit einer Viskosität von 137 mPa·s. Nach sechswöchiger Lagerung von Aliquots dieser Probe bei Raumtemperatur bzw. bei 50°C waren die Proben homogen und die Viskositäten unverändert.

Beispiel 10

[0135] Eine Lösung von 18 g eines mit Behenylacrylat im Gewichtsverhältnis 4:1 gepfropften Ethylen-Vinylacetat-Copolymers mit einem Vinylacetatgehalt von 28 Gew.-% und einem MFI_{190} von 7 g/10 Minuten in 18 g Xylol wurde auf 60°C erwärmt. Unter Rühren wurde eine Mischung aus 0,5 g Harzsäuretriethanolammoniumsalz und 1,5 g Triethanolammoniumtalcoat zugegeben und 30 Minuten lang homogenisiert. Zu dieser Lösung wurden bei 80 bis 85 °C unter weiterem Rühren langsam 26 g Wasser, das 2,5 g/l Xanthan und 1 g/l Biozid enthielt, zugegeben. Dabei bildete sich eine weiße, niedrig viskose Suspension. Nach Abkühlen auf 40°C wurde die Suspension 2 Minuten mit einem Ultra-Turrax® T25B mit Werkzeug S25N-25F bei 20.000 Upm geschert.

[0136] Die so erhaltene Dispersion hatte eine bei 25°C gemessene Viskosität von 78 mPa·s. Nach sechswöchiger Lagerung von Aliquots dieser Probe bei Raumtemperatur bzw. bei 50°C waren die Proben homogen und die Viskositäten unverändert.

Beispiel 11

[0137] Entsprechend Beispiel 8 wurde eine Dispersion unter Verwendung von 2 g einer Mischung aus gleichen Gewichtsanteilen Diethanolammoniumnaphthenat (Säurezahl der eingesetzten Naphthensäure 260 mg KOH/g, Mw: 216 g/mol) und Diethanolammoniumtalcoat als Emulgator hergestellt. Die resultierende Mikrodispersion hatte eine bei 25°C gemessene Viskosität von 139 mPa·s. Nach sechswöchiger Lagerung von Aliquots dieser Probe bei Raumtemperatur bzw. bei 50°C waren die Proben homogen und die Viskositäten unverändert.

Beispiel 12

[0138] Entsprechend Beispiel 8 wurde eine Dispersion unter Verwendung von 2,3 g einer Mischung aus gleichen Gewichtsteilen Harzsäure-diethanolammoniumsalz und Xylol als Emulgator hergestellt. Die resultierende Mikrodispersion hatte eine bei 25°C gemessene Viskosität von 143 mPa·s. Nach sechswöchiger Lagerung von Aliquots dieser Probe bei Raumtemperatur bzw. bei 50°C waren die Proben homogen und die Viskositäten unverändert.

Beispiel 13

[0139] 0,5 g Harzsäure-Diethanolammoniumsalz und 1,5 g Diethanolammoniumtalcoat wurden in 13 g Monoethylenglykol gelöst und auf 60°C erwärmt. Anschließend wurden 36 g einer 50 % Lösung eines Alkylphenol-Formaldehydharzes (Mw: 1500 g/mol) in Xylol innerhalb 15 Min. portionsweise unter Rühren hinzu gegeben. Nach Homogenisierung wurden 13 g Wasser, das 2,5 g/l Xanthan und 1,0 g/l Biozid enthielt, hinzugefügt, wobei die Temperatur der sich bildenden Mikrodispersion konstant bei 60°C gehalten wurde. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf 40°C wurde diese mittels Ultra-Turrax® T25B mit Werkzeug S25N-25F bei 20.000 Upm für 2 Min. geschert.

[0140] Die so erhaltene Dispersion hatte eine Viskosität von 163 mPa·s. Nach sechswöchiger Lagerung eines Aliquots dieser Probe bei Raumtemperatur bzw. bei 50°C waren die Proben homogen und die Viskositäten unverändert.

Wirksamkeit als Pour Point Depressant

[0141] Die Prüfung der Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Dispersionen sowie der für ihre Herstellung eingesetzten Lösungen in aromatischen Lösemitteln wurde in verschiedenen Roh- und Rückstandsölen vorgenommen. Pour Points wurden gemäß DIN ISO 3016 bestimmt.

1. Rohöl ("White Tiger", Herkunft: Vietnam; Pour Point: + 36°C)

Additiv	PP @ 625 ppm	PP @ 1250 ppm
Beispiel 2	+ 12°C	+ 6°C
Beispiel 3	+ 12°C	+ 6°C
Poly(stearylacrylat) aus Beispiel 2 28 %ig in Xylol (Vergleich)	+15°C	+9°C

EP 2 106 433 B1

(fortgesetzt)

Additiv	PP @ 625 ppm	PP @ 1250 ppm
Pfropfpolymer aus Beispiel 3 33 %ig in Xylol (Vergleich)	+ 15°C	+ 9°C

2. Rückstandsöl ("HFO", Heavy Fuel Oil, Herkunft: Deutschland: Pour Point: +30°C)

Additiv	PP @ 1000 ppm
Beispiel 1	+ 6°C
Beispiel 9	+ 6°C
EVA-Polymer aus Beispiel 1 23 %ig in Solvent Naphtha (Vergleich)	+ 9°C
Polymer aus Beispiel 9 28 %ig in Solvent Naphtha (Vergleich)	+ 9°C

3. Rohöl ("Bombay High", Herkunft: Indien; Pour Point: +30°C)

Additiv	PP @ 300 ppm	PP @ 2000 ppm
Beispiel 3	+ 15 °C	- 6 °C
Beispiel 6	+12 °C	-6 °C
Pfropfpolymer aus Beispiel 3, 33 %ig in Xylol (Vergleich)	+ 15 °C	0 °C
Polymer aus Beispiel 6, 28 %ig in Naphtha (Vergleich)	+15 °C	-3 °C

[0142] Die Versuche zeigen, dass die überlegene Stabilität der erfindungsgemäßen Dispersionen maßgeblich durch die Anwesenheit von Alkanolaminsalzen polyzyklischer Carbonsäuren bedingt ist. Weiterhin zeigen sie, dass die Wirksamkeit der in Form der erfindungsgemäßen Dispersion formulierten Wirkstoffe den Lösungen der entsprechenden Wirkstoffe in organischen Lösemitteln zumindest ebenbürtig, verschiedentlich sogar überlegen ist.

Patentansprüche

1. Dispersionen, enthaltend

- I) 5 - 60 Gew.-% mindestens eines als Kaltfließverbesserer für Mineralöle wirksamen öllöslichen Polymers,
- II) 5 - 45 Gew.-% mindestens eines organischen, mit Wasser nicht mischbaren Lösemittels,
- III) 5 - 60 Gew.-% Wasser,
- IV) 0,001 bis 5 Gew.-% mindestens eines Alkanolaminsalzes einer polyzyklischen Carbonsäure und
- V) 0 - 40 Gew.-% mindestens eines mit Wasser mischbaren organischen Lösemittels.

2. Dispersion nach Anspruch 1, worin der Kaltfließverbesserer I ein Copolymer aus Ethylen und mindestens einem ethylenisch ungesättigten Ester oder Ether oder einem Alken ist.

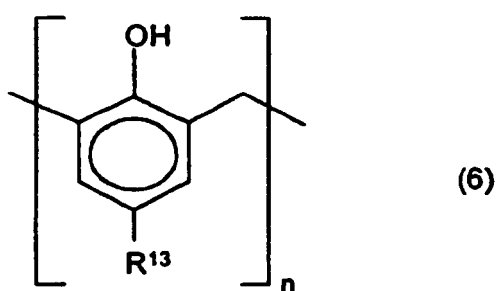
3. Dispersion nach Anspruch 1, worin der Kaltfließverbesserer ein Homo- oder Copolymer mindestens eines C₁₀-C₃₀-Alkylreste tragenden Esters mindestens einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure ist.

4. Dispersion nach Anspruch 2, worin der ethylenisch ungesättigte Ester ein Vinylester ist.

5. Dispersion nach Anspruch 3, worin die ethylenisch ungesättigte Carbonsäure Acrylsäure und/oder Methacrylsäure

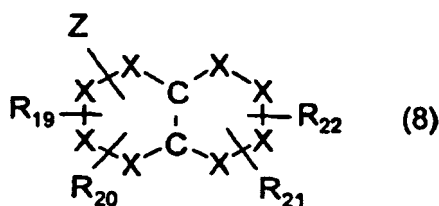
ist.

6. Dispersion nach Anspruch 1, worin der Kaltfließverbesserer ein mit ethylenisch ungesättigten Estern und/oder Ethern gepropftes Ethylen-Copolymer ist.
7. Dispersion nach Anspruch 6, wobei der ethylenisch ungesättigte Ester ein C₁₀-C₃₀-Alkylreste tragender Ester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure ist.
8. Dispersion nach Anspruch 1, worin der Kaltfließverbesserer ein Homo- und Copolymer von α -Olefinen mit 3 bis 30 C-Atomen ist.
9. Dispersion nach Anspruch 1, worin der Kaltfließverbesserer ein Kondensationsprodukt aus mindestens einem Alkylphenol und mindestens einem Aldehyd oder Keton ist.
10. Dispersion nach Anspruch 9, worin das Kondensationsprodukt der Formel 6 entspricht



worin R¹³ für C₁-C₂₀₀-Alkyl oder C₂-C₂₀₀-Alkenyl und n für eine Zahl von 2 bis 250 steht.

11. Dispersion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, worin der Dispergator IV durch Neutralisation mindestens einer polyzyklischen Carbonsäure mit mindestens einem Alkanolamin herstellbar ist.
12. Dispersion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, worin sich die polyzyklische Carbonsäure von mindestens einem polyzyklischen Kohlenwasserstoff ableitet, der mindestens zwei fünf- und/oder sechsgliedrige Ringe enthält, die über zwei, bevorzugt vicinale, Kohlenstoffatome miteinander verbunden sind.
13. Dispersion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, worin die polyzyklische Carbonsäure der Formel 8 entspricht

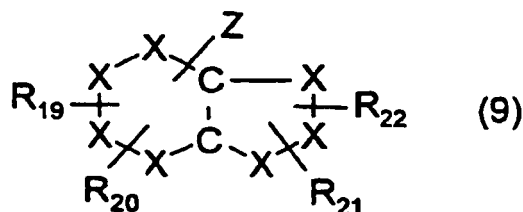


wobei

X für Kohlenstoffatomen bzw. drei Kohlenstoff, Stickstoff und/oder Sauerstoff steht, mit der Maßgabe, dass jede der aus vier miteinander verbundenen X bestehenden Struktureinheiten aus entweder 4 Kohlenstoffatomen oder 3 Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoffatom oder einem Stickstoffatom besteht
 R¹⁹, R²⁰, R²¹ und R²² gleich oder verschieden sind und für ein Wasserstoffatom oder Kohlenwasserstoffgruppen, die jeweils an mindestens ein Atom eines der beiden Ringe gebunden sind, wobei diese Kohlenwasserstoffgruppen ausgewählt sind aus Alkylgruppen mit eins bis fünf Kohlenstoffatomen, Arylgruppen, Kohlenwasserstoffringen mit fünf bis sechs Atomen, die gegebenenfalls ein Heteroatom, wie Stickstoff oder Sauerstoff, ent-

halten, wobei der Kohlenwasserstoffring gesättigt oder ungesättigt, unsubstituiert oder durch einen gegebenenfalls olefinischen aliphatischen Rest mit eins bis vier Kohlenstoffatomen substituiert ist, wobei jeweils zwei der Reste R^{19} , R^{20} , R^{21} und R^{22} einen derartigen Kohlenwasserstoffring bilden und Z für eine Carboxylgruppe oder einen mindestens eine Carboxylgruppe tragenden Alkylrest steht.

14. Dispersion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, worin die polyzyklische Carbonsäure der Formel (9) entspricht:



worin

höchstens ein X jedes Rings für ein Heteroatom, wie Stickstoff oder Sauerstoff, steht und die anderen Atome X für Kohlenstoffatome stehen,

R^{19} , R^{20} , R^{21} und R^{22} die oben angegebene Bedeutung haben und

Z an mindestens ein Atom mindestens eines der beiden Ringe gebunden ist und für eine Carboxylgruppe oder einen mindestens eine Carboxylgruppe tragenden Alkylrest steht.

15. Dispersion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, worin die polyzyklische Carbonsäure eine auf Naturharzen basierende Säure ist.

16. Dispersion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, worin die polyzyklische Carbonsäure eine Naphthensäure ist.

17. Dispersion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, worin das Alkanolamin ein primäres, sekundäres oder tertiäres Amin ist, das mindestens einen mit einer Hydroxylgruppe substituierten Alkylrest trägt.

18. Dispersion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, worin das Alkanolamin der nachstehenden Formel 10 entspricht:



worin

R^{23} für einen mindestens eine Hydroxylgruppe tragenden Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und

R^{24} , R^{25} unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 C-Atomen, insbesondere C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_3 - bis C_{20} -Alkenyl, C_6 - bis C_{20} -Aryl oder für R^{23} oder R^{24} und R^{25} zusammen für einen zyklischen mit mindestens einem Sauerstoffatom unterbrochenen Kohlenwasserstoffrest stehen.

19. Dispersion nach Anspruch 18, worin das Alkanolamin eine heterozyklische Verbindung der Formel (10) ist, in der R^{23} und R^{24} oder R^{23} und R^{25} zusammen für einen zyklischen mit mindestens einem Sauerstoffatom unterbrochenen Kohlenwasserstoffrest stehen und der verbleibende Rest R^{24} bzw. R^{25} für Wasserstoff, einen niederen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine Gruppe der Formel (11) steht, in der B für einen Alkylrest mit 2 oder 3 C-Atomen und p für 1 oder 2 und R^{26} für Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel $-B-NH_2$ steht.

20. Dispersion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19, worin das polyzyklische Carbonsäuresalz IV zusammen mit einem Coemulgator eingesetzt wird.

21. Dispersion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20, worin das mit Wasser mischbare Lösemittel (V) eine Dielektrizitätskonstante von mindestens 3 aufweist.

22. Dispersion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21, worin das mit Wasser mischbare Lösemittel (V) ausgewählt ist aus Alkoholen, Glykolen, Poly(glykolen), Acetaten, Ketonen und Lactonen.

23. Dispersion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 22, worin eine Fließgrenze erzeugende, die Rheologie modifizierende Substanz zugesetzt wird.

24. Verfahren zur Herstellung von Dispersionen, enthaltend

- I) 5 - 60 Gew.-% mindestens eines als Kaltfließverbesserer für Mineralöle wirksamen öllöslichen Polymers,
- II) 5 - 45 Gew.-% mindestens eines organischen, mit Wasser nicht mischbaren Lösemittels,
- III) 5 - 60 Gew.-% Wasser,
- IV) 0,001 bis 5 Gew.-% mindestens eines Alkanolaminsalzes einer polyzyklischen Carbonsäure und
- V) 0 - 40 Gew.-% mindestens eines mit Wasser mischbaren organischen Lösemittels,

indem die Bestandteile I, II, III, IV und gegebenenfalls V unter Rühren gemischt werden.

25. Verfahren zur Herstellung von Dispersion nach Anspruch 24, indem eine Mischung aus Wasser und Bestandteil IV) sowie gegebenenfalls V) bei Temperaturen zwischen 10°C und 100°C mit einer Mischung der Bestandteile I und II versetzt wird, so dass sich eine Öl-in-Wasser-Dispersion bildet.

26. Verfahren zur Herstellung von Dispersionen nach Anspruch 24, indem die Bestandteile I), II) und gegebenenfalls V) mit dem Bestandteil IV) homogenisiert und anschließend bei Temperaturen zwischen 10°C und 100°C mit Wasser versetzt werden, so dass sich eine Öl-in-Wasser-Dispersion bildet.

27. Verfahren zur Herstellung von Dispersion nach einem oder mehreren der Ansprüche 24 bis 26, indem die Mischung der Bestandteile geschert wird.

28. Verwendung von Dispersionen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 23 zur Verbesserung der Kaltfließeigenschaften von paraffinhaltigen Mineralölen und davon abgeleiteten Produkten.

29. Verfahren zur Verbesserung der Kaltfließeigenschaften von paraffinhaltigen Mineralölen und daraus hergestellten Produkten, indem paraffinhaltigen Mineralölen und daraus hergestellten Produkten Dispersionen zugegeben werden, die

- I) 5 - 60 Gew.-% mindestens eines als Kaltfließverbesserer für Mineralöle wirksamen öllöslichen Polymers,
- II) 5 - 45 Gew.-% mindestens eines organischen, mit Wasser nicht mischbaren Lösemittels,
- III) 5 - 60 Gew.-% Wasser,
- IV) 0,001 bis 5 Gew.-% mindestens eines Alkanolaminsalzes einer polyzyklischen Carbonsäure und
- V) 0 - 40 Gew.-% mindestens eines mit Wasser mischbaren organischen Lösemittels enthalten.

Claims

1. A dispersion comprising

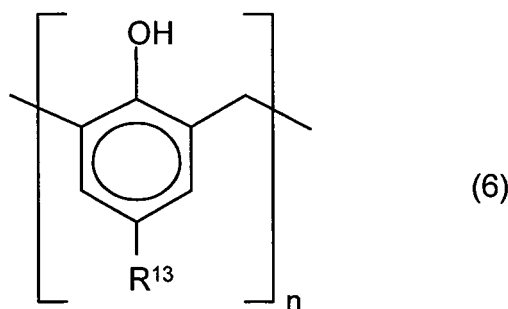
- I) 5-60% by weight of at least one oil-soluble polymer effective as a cold flow improver for mineral oils,
- II) 5-45% by weight of at least one organic, water-immiscible solvent,
- III) 5-60% by weight of water,
- IV) 0.001 to 5% by weight of at least one alkanolamine salt of a polycyclic carboxylic acid and
- V) 0-40% by weight of at least one water-miscible organic solvent.

2. The dispersion as claimed in claim 1, in which the cold flow improver I is a copolymer of ethylene and at least one ethylenically unsaturated ester or ether or an alkene.

3. The dispersion as claimed in claim 1, in which the cold flow improver is a homo- or copolymer of at least one ester

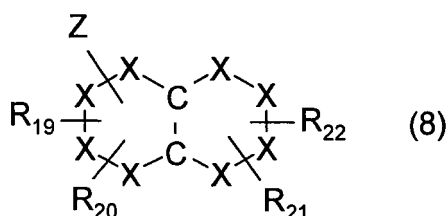
of at least one ethylenically unsaturated carboxylic acid, said ester bearing C₁₀-C₃₀-alkyl radicals.

4. The dispersion as claimed in claim 2, in which the ethylenically unsaturated ester is a vinyl ester.
5. The dispersion as claimed in claim 3, in which the ethylenically unsaturated carboxylic acid is acrylic acid and/or methacrylic acid.
6. The dispersion as claimed in claim 1, in which the cold flow improver is an ethylene copolymer grafted with ethylenically unsaturated esters and/or ethers.
7. The dispersion as claimed in claim 6, wherein the ethylenically unsaturated ester is an ester of acrylic acid and/or methacrylic acid, said ester bearing C₁₀-C₃₀-alkyl radicals.
8. The dispersion as claimed in claim 1, in which the cold flow improver is a homo- and copolymer of α -olefins having 3 to 30 carbon atoms.
9. The dispersion as claimed in claim 1, in which the cold flow improver is a condensation product of at least one alkylphenol and at least one aldehyde or ketone.
10. The dispersion as claimed in claim 9, in which the condensation product corresponds to the formula 6



in which R¹³ is C₁-C₂₀₀-alkyl or C₂-C₂₀₀-alkenyl, and n is from 2 to 250.

11. The dispersion as claimed in one or more of claims 1 to 10, in which the dispersant IV is preparable by neutralizing at least one polycyclic carboxylic acid with at least one alkanolamine.
12. The dispersion as claimed in one or more of claims 1 to 11, in which the polycyclic carboxylic acid derives from at least one polycyclic hydrocarbon which contains at least two five- and/or six-membered rings which are joined to one another via two preferably vicinal carbon atoms.
13. The dispersion as claimed in one or more of claims 1 to 12, in which the polycyclic carboxylic acid corresponds to the formula 8



where

X represents carbon atoms, or three carbon, nitrogen and/or oxygen, with the proviso that each of the structural units consisting of four X joined to one another consists either of 4 carbon atoms or 3 carbon atoms and one oxygen atom or one nitrogen atom,

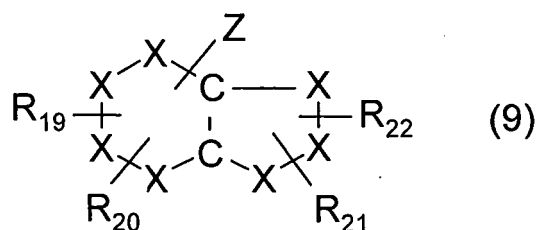
R¹⁹, R²⁰, R²¹ and R²² are the same or different and are each a hydrogen atom or hydrocarbon groups, each of which is bonded to at least one atom of one of the two rings, these hydrocarbon groups being from alkyl groups having one to five carbon atoms,

aryl groups,

hydrocarbon rings having five to six atoms, which optionally contain a heteroatom, such as nitrogen or oxygen, where the hydrocarbon ring is saturated or unsaturated, unsubstituted or substituted by an optionally olefinic aliphatic radical having one to four carbon atoms, where in each case two of the R¹⁹, R²⁰, R²¹ and R²² radicals form such a hydrocarbon ring, and

Z is a carboxyl group or an alkyl radical bearing at least one carboxyl group.

14. The dispersion as claimed in one or more of claims 1 to 12, in which the polycyclic carboxylic acid corresponds to the formula (9):



in which

at most one X of each ring is a heteroatom, such as nitrogen or oxygen, and the other X atoms are carbon atoms,

R¹⁹, R²⁰, R²¹ and R²² are each as defined above and

Z is bonded to at least one atom of at least one of the two rings and is a carboxyl group or an alkyl radical bearing at least one carboxyl group.

15. The dispersion as claimed in one or more of claims 1 to 14, in which the polycyclic carboxylic acid is an acid based on natural resins.
16. The dispersion as claimed in one or more of claims 1 to 15, in which the polycyclic carboxylic acid is a naphthenic acid.
17. The dispersion as claimed in one or more of claims 1 to 16, in which the alkanolamine is a primary, secondary or tertiary amine which bears at least one alkyl radical substituted by a hydroxyl group.
18. The dispersion as claimed in one or more of claims 1 to 17, in which the alkanolamine corresponds to the following formula 10:



in which

R²³ is a hydrocarbon radical which bears at least one hydroxyl group and has 1 to 10 carbon atoms and

R²⁴, R²⁵ are each independently hydrogen, an optionally substituted hydrocarbon radical having 1 to 50 carbon atoms, especially C₁- to C₂₀-alkyl, C₃- to C₂₀-alkenyl, C₆- to C₂₀-aryl, or R²³, or

R²³ and R²⁴ or R²³ and R²⁵ together are a cyclic hydrocarbon radical interrupted by at least one oxygen atom.

19. The dispersion as claimed in claim 18, in which the alkanolamine is a heterocyclic compound of the formula (10) in which R²³ and R²⁴ or R²³ and R²⁵ together are a cyclic hydrocarbon radical interrupted by at least one oxygen atom, and the remaining R²⁴ or R²⁵ radical is hydrogen, a lower alkyl radical having 1 to 4 carbon atoms or a group of the

formula (11) in which B is an alkylene radical having 2 or 3 carbon atoms and p is 1 or 2, and R²⁶ is hydrogen or a group of the formula -B-NH₂.

20. The dispersion as claimed in one or more of claims 1 to 19, in which the polycyclic carboxylic salt IV is used together with a coemulsifier.

21. The dispersion as claimed in one or more of claims 1 to 20, in which the water-miscible solvent (V) has a dielectric constant of at least 3.

22. The dispersion as claimed in one or more of claims 1 to 21, in which the water-miscible solvent (V) is selected from alcohols, glycols, poly(glycols), acetates, ketones and lactones.

23. The dispersion as claimed in one or more of claims 1 to 22, in which a rheology-modifying substance which causes a yield point is added.

24. A process for preparing dispersions comprising

- I) 5-60% by weight of at least one oil-soluble polymer effective as a cold flow improver for mineral oils,
- II) 5-45% by weight of at least one organic, water-immiscible solvent,
- III) 5-60% by weight of water,
- IV) 0.001 to 5% by weight of at least one alkanolamine salt of a polycyclic carboxylic acid and
- V) 0-40% by weight of at least one water-miscible organic solvent,

by mixing constituents I, II, III, IV and optionally V with stirring.

25. The process for preparing dispersions as claimed in claim 24, by admixing a mixture of water and constituent IV) and optionally V) at temperatures between 10°C and 100°C with a mixture of constituents I and II, so as to form an oil-in-water dispersion.

26. The process for preparing dispersions as claimed in claim 24, by homogenizing constituents I), II) and optionally V) with constituent IV), and then admixing them with water at temperatures between 10°C and 100°C, so as to form an oil-in-water dispersion.

27. The process for preparing dispersions as claimed in one or more of claims 24 to 26, by shearing the mixture of the constituents.

28. The use of dispersions as claimed in one or more of claims 1 to 23 for improving the cold flow properties of paraffinic mineral oils and products derived therefrom.

29. A process for improving the cold flow properties of paraffinic mineral oils and products produced therefrom by adding to paraffinic mineral oils and products produced therefrom dispersions which comprise

- I) 5-60% by weight of at least one oil-soluble polymer effective as a cold flow improver for mineral oils,
- II) 5-45% by weight of at least one organic, water-immiscible solvent,
- III) 5-60% by weight of water,
- IV) 0.001 to 5% by weight of at least one alkanolamine salt of a polycyclic carboxylic acid and
- V) 0-40% by weight of at least one water-miscible organic solvent.

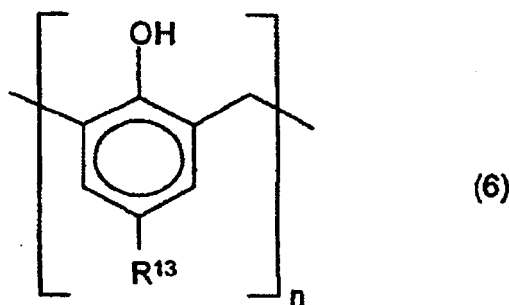
Revendications

1. Dispersions, contenant

- I) 5-60 % en poids d'au moins un polymère liposoluble actif en tant qu'agent améliorant l'écoulement à froid pour huiles minérales,
- II) 5-45 % en poids d'au moins un solvant organique, non miscible à l'eau,
- III) 5-60 % en poids d'eau,
- IV) 0,001 à 5 % en poids d'au moins un sel d'alkanolamine d'un acide carboxylique polycyclique et

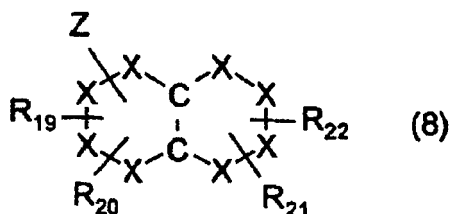
V) 0-40 % en poids d'au moins un solvant organique miscible à l'eau.

2. Dispersion selon la revendication 1, dans laquelle l'agent améliorant l'écoulement à froid I est un copolymère d'éthylène et d'au moins un éther ou ester à insaturation éthylénique ou un alcène.
3. Dispersion selon la revendication 1, dans laquelle l'agent améliorant l'écoulement à froid est un homopolymère ou copolymère d'au moins un ester portant des radicaux alkyle en C_{10} - C_{30} d'au moins un acide carboxylique à insaturation éthylénique.
4. Dispersion selon la revendication 2, dans laquelle l'ester à insaturation éthylénique est un ester vinylique.
5. Dispersion selon la revendication 3, dans laquelle l'acide carboxylique à insaturation éthylénique est l'acide acrylique et/ou l'acide méthacrylique.
6. Dispersion selon la revendication 1, dans laquelle l'agent améliorant l'écoulement à froid est un copolymère d'éthylène greffé avec des éthers et/ou esters à insaturation éthylénique.
7. Dispersion selon la revendication 6, dans laquelle l'ester à insaturation éthylénique est un ester portant des radicaux alkyle en C_{10} - C_{30} de l'acide acrylique et/ou de l'acide méthacrylique.
8. Dispersion selon la revendication 1, dans laquelle l'agent améliorant l'écoulement à froid est un homopolymère ou copolymère d' α -oléfines ayant de 3 à 30 atomes de carbone.
9. Dispersion selon la revendication 1, dans laquelle l'agent améliorant l'écoulement à froid est un produit de condensation d'au moins un alkylphénol et d'au moins un aldéhyde ou une cétone.
10. Dispersion selon la revendication 9, dans laquelle le produit de condensation correspond à la formule 6



dans laquelle R^{13} représente un groupe alkyle en C_1 - C_{200} ou alcényle en C_2 - C_{200} et n représente un nombre valant de 2 à 250.

11. Dispersion selon une ou plusieurs des revendications 1 à 10, dans laquelle le dispersant IV peut être préparé par neutralisation d'au moins un acide carboxylique polycyclique par au moins une alcanolamine.
12. Dispersion selon une ou plusieurs des revendications 1 à 11, dans laquelle l'acide carboxylique polycyclique dérive d'au moins un hydrocarbure polycyclique qui contient au moins deux cycles à cinq et/ou six chaînons, qui sont liés l'un à l'autre par deux atomes de carbone de préférence vicinaux.
13. Dispersion selon une ou plusieurs des revendications 1 à 12, dans laquelle l'acide carboxylique polycyclique correspond à la formule 8



10 dans laquelle

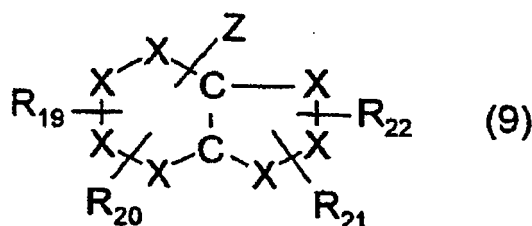
X représente des atomes de carbone ou trois atomes de carbone, d'azote et/ou d'oxygène, étant entendu que chacune des unités structurales consistant en quatre X liés entre eux consiste en soit 4 atomes de carbone, soit 3 atomes de carbone et un atome d'oxygène ou un atome d'azote

R¹⁹, R²⁰, R²¹ et R²² sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène ou des groupes hydrocarbonés qui sont liés chacun à au moins un atome de l'un des deux cycles, ces groupes hydrocarbonés étant choisis parmi des groupes alkyle ayant de un à cinq atomes de carbone, des groupes aryle,

des cycles hydrocarbonés ayant cinq ou six atomes, qui contiennent éventuellement un hétéroatome, tel qu'un atome d'azote ou d'oxygène, le cycle hydrocarboné étant saturé ou insaturé, non substitué ou substitué par un radical aliphatique éventuellement oléfinique ayant de un à quatre atomes de carbone, chaque fois deux des radicaux R¹⁹, R²⁰, R²¹ et R²² formant un tel cycle hydrocarboné et

Z représente un groupe carboxy ou un radical alkyle portant au moins un groupe carboxy.

14. Dispersion selon une ou plusieurs des revendications 1 à 12, dans laquelle l'acide carboxylique polycyclique correspond à la formule (9) :



35 dans laquelle

au maximum un X de chaque cycle représente un hétéroatome, tel qu'un atome d'azote ou d'oxygène, et les autres atomes X représentent des atomes de carbone,

R¹⁹, R²⁰, R²¹ et R²² ont la signification indiquée plus haut et

Z est lié à au moins un atome d'au moins l'un des deux cycles et représente un groupe carboxy ou un radical alkyle portant au moins un groupe carboxy.

15. Dispersion selon une ou plusieurs des revendications 1 à 14, dans laquelle l'acide carboxylique polycyclique est un acide à base de résines naturelles.
16. Dispersion selon une ou plusieurs des revendications 1 à 15, dans laquelle l'acide carboxylique polycyclique est un acide naphtéinique.
17. Dispersion selon une ou plusieurs des revendications 1 à 16, dans laquelle l'alcanolamine est une amine primaire, secondaire ou tertiaire, qui porte au moins un radical alkyle substitué par un groupe hydroxy.
18. Dispersion selon une ou plusieurs des revendications 1 à 17, dans laquelle l'alcanolamine correspond à la formule 10 suivante :

dans laquelle

- 5 R²³ représente un radical hydrocarboné ayant de 1 à 10 atomes de carbone, portant au moins un groupe hydroxy et
 R²⁴, R²⁵ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné éventuellement substitué ayant de 1 à 50 atomes de carbone, en particulier un groupe alkyle en C₁-C₂₀, alcényle en C₃-C₂₀, aryle en C₆-C₂₀ ou R²³ ou
 10 R²³ et R²⁴ ou R²³ et R²⁵ représentent ensemble un radical hydrocarboné cyclique interrompu par au moins un atome d'oxygène.
19. Dispersion selon la revendication 18, dans laquelle l'alcanolamine représente un composé hétérocyclique de formule (10), dans laquelle R²³ et R²⁴ ou R²³ et R²⁵ représentent ensemble un radical hydrocarboné cyclique interrompu par au moins un atome d'oxygène et le radical R²⁴ ou R²⁵ restant représente un radical alkyle inférieur ayant de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe de formule (11), dans lequel B représente un radical alkylène ayant 2 ou 3 atomes de carbone et p représente 1 ou 2 et R²⁶ représente un atome d'hydrogène ou un groupe de formule -B-NH₂.
20. Dispersion selon une ou plusieurs des revendications 1 à 19, dans laquelle le sel d'acide carboxylique polycyclique IV est utilisé conjointement avec un co-émulsifiant.
21. Dispersion selon une ou plusieurs des revendications 1 à 20, dans laquelle le solvant (V) miscible à l'eau présente une constante diélectrique d'au moins 3.
22. Dispersion selon une ou plusieurs des revendications 1 à 21, dans laquelle le solvant (V) miscible à l'eau est choisi parmi des alcools, des glycols, des polyglycols, des acétates, des cétones et des lactones.
23. Dispersion selon une ou plusieurs des revendications 1 à 22, dans laquelle on ajoute une substance modifiant la rhéologie, engendrant une limite d'écoulement.
24. Procédé pour la préparation de dispersions, contenant
- I) 5-60 % en poids d'au moins un polymère liposoluble actif en tant qu'agent améliorant l'écoulement à froid pour huiles minérales,
 II) 5-45 % en poids d'au moins un solvant organique, non miscible à l'eau,
 III) 5-60 % en poids d'eau,
 IV) 0,001 à 5 % en poids d'au moins un sel d'alcanolamine d'un acide carboxylique polycyclique et
 V) 0-40 % en poids d'au moins un solvant organique miscible à l'eau,
- par mélange sous agitation des composants I, II, III, IV et éventuellement V.
25. Procédé pour la préparation d'une dispersion selon la revendication 24, par addition d'un mélange des composants I et II à un mélange d'eau et du composant IV) ainsi qu'éventuellement du composant V), à des températures comprises entre 10 °C et 100 °C, de sorte qu'il se forme une dispersion huile-dans-eau.
26. Procédé pour la préparation de dispersions selon la revendication 24, par homogénéisation des composants I), II) et éventuellement V) avec le composant IV) et ensuite addition d'eau à des températures comprises entre 10 °C et 100 °C, de sorte qu'il se forme une dispersion huile-dans-eau.
27. Procédé pour la préparation d'une dispersion selon une ou plusieurs des revendications 24 à 26, par cisaillement du mélange des composants.
28. Utilisation de dispersions selon une ou plusieurs des revendications 1 à 23, pour l'amélioration des propriétés d'écoulement à froid d'huiles minérales paraffiniques et de produits élaborés à partir de celles-ci.
29. Procédé pour l'amélioration des propriétés d'écoulement à froid d'huiles minérales paraffiniques et de produits élaborés à partir de celles-ci, par addition aux huiles minérales paraffiniques et produits élaborés à partir de celles-ci de dispersions qui contiennent

EP 2 106 433 B1

I) 5-60 % en poids d'au moins un polymère liposoluble actif en tant qu'agent améliorant l'écoulement à froid pour huiles minérales,

II) 5-45 % en poids d'au moins un solvant organique, non miscible à l'eau,

III) 5-60 % en poids d'eau,

5 IV) 0,001 à 5 % en poids d'au moins un sel d'alcanolamine d'un acide carboxylique polycyclique et

V) 0-40 % en poids d'au moins un solvant organique miscible à l'eau.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 03014170 A [0005]
- EP 0359061 A [0006]
- EP 0448166 A [0008]
- WO 05023907 A [0009]
- WO 9833846 A [0010]
- US 5851429 A [0011]
- WO 9809056 A [0012]
- EP 0271738 B [0038]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie. vol. A 21, 305-413 [0036]
- Römpp Chemie Lexikon. Thieme Verlag, 1988, vol. 4, 3351 ff [0063]