

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum

29. Juni 2017 (29.06.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2017/108361 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08F 220/18 (2006.01) C10L 1/196 (2006.01)

C08F 255/02 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/079357

(22) Internationales Anmeldedatum:

1. Dezember 2016 (01.12.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2015 226 635.4

23. Dezember 2015 (23.12.2015)

DE

(71) Anmelder: CLARIANT INTERNATIONAL LTD
[CH/CH]; Rothausstr. 61, 4132 Muttenz (CH).

(72) Erfinder: FEUSTEL, Michael; Auf der Nonnenwiese 34,
5527 Kögernheim (DE). KRULL, Matthias; Am
Rheinhessenblick 27, 55278 Harxheim (DE).
SIGGELKOW, Bettina; Paul-Reiss Str. 5, 65812 Bad
Soden (DE). MÖRSCHER, Michael; Pfortengartenweg
49, 65931 Frankfurt (DE). GREGER, Ingo;
Planetenstraße 41, 47179 Duisburg (DE). HAFERKAMP,
Sebastian; Hugo-Baum-Str. 5b, Oberhausen 46047 (DE).

(74) Anwalt: MIKULECKY, Klaus; Industriepark Höchst / G
860, 65926 Frankfurt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DJ, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: POLYMER COMPOSITIONS ALLOWING EASIER HANDLING

(54) Bezeichnung : POLYMERZUSAMMENSETZUNGEN MIT VERBESSERTER HANDHABBARKEIT

(57) Abstract: The invention relates to a polymer composition that can be obtained by means of the free radical polymerisation of
A) 95 - 40 wt.% of alkyl (meth)acrylate containing Ai) 20 - 95 wt.% of at least one alkyl (meth)acrylate with 16 to 40 C-atoms in the
alcohol group, and Aii) 5 - 80 wt.% of at least one (meth)acrylic acid ester of a C₈-C₂₂ alcohol carrying a C₆-C₂₀ alkyl group in the 2-
position relative to the hydroxyl group, in the presence of B) 5 - 60 wt.% ethylene copolymer. The invention also relates to a method
for producing same and to the use of same as a flow improver for mineral oils and mineral oil distillates.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist eine Polymerzusammensetzung erhältlich durch radikalische Polymerisation
von A) 95 - 40 Gew.-% Alkyl(meth)acrylat enthaltend Ai) 20 - 95 Gew.-% mindestens eines Alkyl(meth)acrylats mit 16 bis 40 C-
Atomen im Alkoholrest und Aii) 5 - 80 Gew.-% mindestens eines (Meth)acrylsäureesters eines in 2-Stellung zur Hydroxylgruppe
einen C₆-C₂₀-Alkylrest tragenden C₈-C₂₂-Alkohols in Gegenwart von B) 5 - 60 Gew.-% eines Ethylen-Copolymers, ein Verfahren zu
ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Fließverbesserer für Mineralöle und Mineralöldestillate.



WO 2017/108361 A1

Polymerzusammensetzungen mit verbesserter Handhabbarkeit

Gegenstand vorliegender Erfindung sind Polymerzusammensetzungen aus Poly(alkyl(meth)acrylaten) und Ethylen-Vinylester-Copolymeren mit verbesserter Handhabbarkeit bei niedrigen Temperaturen und deren Verwendung zur Verbesserung der Kaltfließigenschaften von Rohölen sowie daraus hergestellten Destillaten und Rückstandsölen.

Rohöle wie auch die aus ihnen hergestellten Destillate und Destillationsrückstände sind komplexe Gemische verschiedenartiger Substanzen wie beispielsweise gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, Aromaten, Harzen und Asphaltenen. Bei der Abkühlung der Öle beispielsweise während Produktion, Transport, Lagerung und/oder Weiterverarbeitung können verschiedene der im Rohöl enthaltenen Substanzen Probleme bereiten. Insbesondere langkettige n-Paraffine können nach Unterschreiten einer ölspezifischen Temperatur ausfallen und ein dreidimensionales Netzwerk aus Schuppen und/oder feinen Nadeln ausbilden, in dem größere Mengen flüssiger Bestandteile eingelagert sind und festgehalten werden. Obgleich der Großteil des Öls noch flüssig ist, verliert das Öl dadurch seine Fließfähigkeit, wodurch zum Beispiel der Transport in Pipelines zum Erliegen kommen kann und in Lagertanks zwischen den insbesondere an den Tankwänden auskristallisierenden Paraffinen beträchtliche Mengen an Öl eingeschlossen werden können. Diese Problematik betrifft neben Rohölen auch die daraus hergestellten schwereren Produkte wie zum Beispiel Mitteldestillate, schweres Heizöl, Schiffsdiesel, Bunkeröl und Rückstandsöle, die größere Mengen an n-Paraffinen enthalten.

Daher werden paraffinhaltigen Mineralölen für Transport und Lagerung vielfach Additive zugesetzt, die die Fließfähigkeit des Öls bei niedrigen Temperaturen verbessern sollen. Bei diesen so genannten Paraffininhibitoren handelt es sich vorwiegend um öllösliche, synthetische polymere Verbindungen. Diese modifizieren die Kristallstruktur der bei Abkühlung ausfallenden Paraffine und verhindern die Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerks aus Paraffinkristallen. Teilweise fördern die Additive auch die Ausbildung feiner, gut

kristallisierter und nicht agglomerierender Paraffinkristalle. Da derartige Additive den Pour Point (Stockpunkt) des Öls absenken werden sie auch als Pour Point Depressanten (PPD) bzw. Stockpunktniedriger bezeichnet. Als Pour Point wird die niedrigste Temperatur bezeichnet, bei der eine Probe eines Öls beim Abkühlen gerade noch fließt. Der Stockpunkt von Ölen kann beispielsweise mittels DIN ISO 3016 und ASTM D97 bestimmt werden.

Häufig für die Paraffininhibierung eingesetzte Wirkstoffe sind Copolymere des Ethylens mit Vinylestern und/oder Alkyl(meth)acrylaten sowie Poly(alkyl(meth)acrylate), die unterschiedliche Wirkmechanismen besitzen. Bei den Ethylen-Copolymeren erfolgt die Cokristallisation mit Paraffinen über die Poly(ethylen)-Sequenzen der Hauptkette, deren mittlere Länge über den Comonomergehalt gesteuert werden kann. Bei den Poly(alkyl(meth)acrylaten) dagegen ist die Länge ihrer Seitenketten essentiell, die zur mittleren Kettenlänge und damit zum Kristallisationsverhalten der n-Alkane im zu additivierenden Öl passen muss. Besonders wirkungsvoll sind dabei lineare Alkylreste mit 18 und mehr C-Atomen. Poly(alkylacrylate) mit verzweigten Alkylresten wie beispielsweise dem 2-Tetradecyloctadecylrest haben gemäß WO 2010/003892 keine Wirksamkeit als PPD.

20

Zur Kombination der Eigenschaftsprofile beider Polymerklassen wurden auch Mischungen der beiden Polymere vorgeschlagen. Bei der Handhabung derartiger Additivkonzentrate, die durch Mischen beider Polymere hergestellt werden, treten oftmals Probleme mit Phasenseparation auf Grund von

25 Polymerunverträglichkeiten auf.

Zur Lösung des Problems der Phasenseparation wurde vorgeschlagen, die Polymerisation des Alkylacrylats in Lösung und in Gegenwart des Ethylen-Vinylester-Copolymers durchzuführen. Nach allgemein akzeptierter Theorie wird dabei zumindest ein Teil der Alkylacrylat-Monomere auf das Ethylen-Vinylester-Copolymer aufgepfropft, während ein weiterer Teil polymerisiert ohne aufzupropfen und somit Homo- bzw. bei Einsatz mehrerer Monomere Copolymere bildet. Das zumindest teilweise Pfropfen verhindert in der Folge, dass sich die

30

Polymere im Additivkonzentrat separieren und ermöglicht somit die Behandlung des Öls mit einem immer gleich zusammengesetzten Additiv.

- US 4608411 offenbart Pffropfpolymeren von Poly(alkylacrylaten) auf Ethylen-
- 5 Copolymeren. Die zur Pffropfung eingesetzten Alkylacrylate leiten sich von Alkoholmischungen ab, die mindestens 20 Gew.-% an Alkylresten mit 22 oder mehr C-Atomen und einen Anteil an C₁₂-C₁₆-Alkoholen von weniger als 10 Gew.-% aufweisen.
- 10 EP 0384367 offenbart Mischungen aus hoch- und niedermolekularen Pffropfpolymeren von u. a. Alkyl(meth)acrylaten auf Ethylen-Vinylester-Copolymeren als PPD für Brennstofföle. Zur Herstellung des zur Pffropfung eingesetzten Alkylacrylats wird beispielhaft eine Alkoholmischung aus 20 Gew.-% C₁₆-, 40 Gew.-% C₁₈-, 10 Gew.-% C₂₀- und 30 Gew.-% C₂₂-Alkoholen eingesetzt.
- 15 Gemäß allgemeiner Beschreibung können bis zu 20 Gew.-% der Alkylketten des (Meth)acrylats verzweigt sein, ohne dass für diese Ausführungsform jedoch Beispiele oder Vorteile gezeigt worden wären.
- EP 0406684 A offenbart Additive für Mitteldestillate, die mindestens zwei
- 20 verschiedene Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren und gegebenenfalls ein Poly(alkyl(meth)acrylat) enthalten. In Beispiel 9 wird ein Poly(iso-decylmethacrylat) in Gegenwart einer Mischung zweier EVA-Copolymeren hergestellt, das angeblich zu einer Mischung aus EVAs und einem Poly(alkylmethacrylat) führt.
- 25 EP 0486836 A1 offenbart Erdölmitteldestillate, beispielsweise Gasöle, Dieselöle oder Heizöle, welche zur Verbesserung der Fließeigenschaften in der Kälte polymere Zusätze enthalten. Bei den polymeren Zusätzen handelt es sich um Kombinationen üblicher Fließverbesserer auf Ethylenbasis, wie beispielsweise Copolymeren aus Ethylen und Vinylacetat, Vinylpropionat oder Ethylhexylacrylat
- 30 sowie Copolymeren aus linearen oder verzweigten C₈- bis C₁₈-Alkyl(meth)acrylaten und linearen oder verzweigten C₁₈- bis C₂₈-Alkylvinylethern im Gewichtsverhältnis 40 : 60 bis 95 : 5. Die Copolymeren aus Alkyl(meth)acrylaten und Alkylvinylethern und die konventionellen

Fließverbesserer können als Mischung vorliegen oder die Copolymere aus den Alkyl(meth)acrylaten und/oder Alkylvinylethern können ganz oder teilweise auf die konventionellen Fließverbesserer aufgepfropft sein. Die Alkylreste sind dabei bevorzugt geradkettig und unverzweigt; es können aber bis zu 20 Gew.-% zyklische und/oder verzweigte Anteile enthalten sein. Im einzigen Beispiel zur Herstellung eines Pfropfcopolymers werden n- Dodecylacrylat und n-Octadecylvinylether auf ein Copolymer aus Ethylen und Vinylpropionat mit einem mittleren Molekulargewicht von ca. 2.500 aufgepfropft.

10 WO 2005/023907 offenbart Pour Point Depressanten, die ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, ein mit Alkylacrylaten gepfropftes Ethylen-Copolymer und/oder ein Poly(alkylacrylat) enthalten. Die Alkyl(meth)acrylate haben 6 bis 40 und bevorzugt 14 bis 30 C-Atome im Alkylrest. Diese Mischungen werden als Dispersionen in Wasser formuliert.

15

WO 2005/097953 offenbart Pour Point Depressanten auf Basis von Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und Olefinen, die mit Aminen und gegebenenfalls Alkoholen umgesetzt wurden. In der Liste geeigneter Alkohole werden dabei auch C₁₂-C₃₆-Guerbet-Alkohole genannt, ohne dass diese beispielhaft belegt wurden.

20

EP 1808450 A offenbart mit Alkylacrylaten gepfropfte Copolymere aus Ethylen, Vinylacetat und einem weiteren Vinylester und deren Verwendung zur Verbesserung der Kaltfließigenschaften von Brennstoffölen. Bevorzugte Pfropfaufgaben sind Ester der Acrylsäure mit n- oder iso-C₈-C₂₂-Alkoholen.

25

WO 2011/035947 offenbart Zusammensetzungen, die ein Poly(alkyl(meth)acrylat) und ein von C₁-C₃₀-Alkyl(meth)acrylaten abgeleitete Struktureinheiten enthaltendes Ethylen-Vinylacetat-Copolymer umfassen sowie deren Verwendung als Fließverbesserer in Brennstoffölen. Beispielhaft belegt sind mit C₁₂/C₁₅-

30

Alkylmethacrylat bzw. mit C₆-C₁₈-Alkylmethacrylat gepfropfte EVA-Copolymere.

WO 2014/095412 offenbart polymere Zusammensetzungen, die durch radikalische Polymerisation von Alkyl(meth)acrylaten in Gegenwart mindestens eines

EVA-Copolymers erhältlich sind. Bei den Alkyl(meth)acrylaten handelt es sich dabei um eine Mischung aus (A1a) 50 - 99 mol-% mindestens eines Alkyl(meth)acrylats mit einem linearen C₁₂-C₆₀-Alkylrest und (A1b) 1 bis 49 mol-% mindestens eines Alkyl(meth)acrylats mit einem linearen C₁-C₁₁-Alkylrest, einem verzweigten C₄-C₆₀-Alkylrest und/oder einem zyklischen C₅-C₂₀-Alkylrest. Diese Zusammensetzungen sind als 48 %ige Einstellungen in Toluol bei Raumtemperatur flüssig ohne eine Phasentrennung zu zeigen.

Die gebräuchlichen polymeren Paraffininhibitoren werden üblicherweise durch Lösungspolymerisation in organischen, vorwiegend aromatischen Lösemitteln hergestellt. Auf Grund der für eine gute Wirksamkeit erforderlichen paraffinartigen Strukturelemente und oftmals auch hoher Molekulargewichte dieser Polymere besitzen ihre konzentrierten Lösungen Eigenstockpunkte, die oftmals oberhalb der bei ihrer Verwendung herrschenden Umgebungstemperaturen liegen. Für den Einsatz müssen diese Additive folglich stark verdünnt und/oder bei erhöhten Temperaturen gehandhabt werden, was beides zu unerwünschtem Mehraufwand führt. Alternativ wurden zweiphasige Formulierungen vorgeschlagen, in denen der Paraffininhibitor in einem polaren Nichtlösemittel wie beispielsweise Wasser und/oder Alkohol dispergiert bzw. suspendiert vorliegt. Zur Erzielung der gewünschten Paraffininhibierung muss das Polymer bei diesen Additiven aus seiner polaren Matrix in das unpolare Öl überführt werden, was insbesondere bei niedrigen Temperaturen oftmals Schwierigkeiten bereitet und sich in einer abgeschwächten Wirksamkeit bemerkbar macht.

Problematisch bei den Pfropfpolymeren des Standes der Technik sind eine oftmals unzureichende Fließfähigkeit der Konzentrate bei sehr niedrigen Temperaturen wie beispielsweise bei 10 °C, bei 5 °C oder auch bei 0 °C, was z. B. bei der Lagerung in unbeheizten Lagertanks, wie sie vielfach in abgelegenen Fördergebieten zu finden sind eine starke Verdünnung der Additive erfordert. Auch beim Einsatz der Additive bei niedrigen Temperaturen wie beispielsweise in Tiefsee-Förderungen oder auch in Terminals sind für den unterbrechungsfreien Einsatz eine starke Verdünnung der Additive und/oder ein Beheizen der Förderleitungen erforderlich. Zudem bilden die Additive während längerer

Lagerung beispielsweise über mehrere Tage bis Wochen oftmals auch oberhalb des Stockpunkts Gelphasen, die zu einem Verlust ihrer Fließfähigkeit führen. In einigen Fällen ist auch die Wirksamkeit in speziellen Ölen unbefriedigend.

- 5 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 10 °C, speziell unter 5 °C und insbesondere unter 0 °C fließfähig und pumpbar sind. Diese Additive sollen über einen längeren Zeitraum von mehreren Tagen bis Wochen auch bei niedrigen
- 10 Lagertemperaturen ihre anwendungstechnischen sowie physikalischen Eigenschaften wie insbesondere ihre Fließfähigkeit beibehalten. Darüber hinaus sollen sie eine große Breitenwirksamkeit in verschiedenen Ölen zeigen.

- Überraschenderweise wurde gefunden, dass Polymerzusammensetzungen, die
- 15 durch radikalische Polymerisation von Mischungen aus Alkyl(meth)acrylaten, die sich von linearen C₁₆-C₄₀-Fettalkoholen einerseits und von einfach verzweigten, in 2-Stellung einen C₈-C₂₀-Alkylrest tragenden C₁₂-C₄₀-Alkoholen andererseits ableiten, in Gegenwart von Copolymeren aus Ethylen und ungesättigten Estern zugänglich sind, eine hervorragende Stockpunktabenkung in paraffinhaltigen
- 20 Roh- und Rückstandsölen wie auch in verschiedenen weiteren aus Rohölen hergestellten Produkten bewirken. Ihre Konzentrate in Kohlenwasserstoffen sind auch bei Temperaturen unter 10 °C, vielfach unter 5 °C und oftmals unter 0 °C fließfähig. Sie sind somit auch bei niedrigen Temperaturen verwendbar ohne dass es beheizter Vorratsbehälter und/oder Förderleitungen bedarf.

25

Gegenstand der Erfindung sind Polymerzusammensetzungen, erhältlich durch radikalische Polymerisation von

A) 95 - 40 Gew.-% Alkyl(meth)acrylat, enthaltend

- 30 Ai) 20 - 95 Gew.-% mindestens eines Alkyl(meth)acrylats mit 16 bis 40 C-Atomen im Alkylrest und

Aii) 5 - 80 Gew.-% mindestens eines (Meth)acrylsäureesters eines in 2-Stellung zur Hydroxylgruppe einen C₆-C₂₀-Alkylrest tragenden C₈-C₂₂-Alkohols, in Gegenwart von

B) 5 - 60 Gew.-% mindestens eines Ethylen-Copolymers.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfasst die Polymerzusammensetzung weiterhin Kohlenwasserstoffe als Löse- bzw.

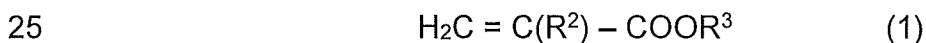
5 Dispergiemittel. Besonders bevorzugte Löse- bzw. Dispergiemittel sind aromatische Kohlenwasserstoffe.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Polymerzusammensetzungen, bei dem das Gemisch aus A und B, gegebenenfalls
10 in Gegenwart eines Lösemittels, durch Zugabe eines Radikalkettenstarters polymerisiert wird.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Polymerzusammensetzungen, bevorzugt als Lösung oder Dispersion in
15 Kohlenwasserstoffen, zur Verbesserung der Kälteeigenschaften wie beispielsweise der Absenkung des Pour Points und/oder des Yield-Stress oder auch der Verbesserung der Paraffindispersierung in Rohölen, Rückstandsölen und auch Mineralölprodukten.

20 Die Formulierung Alkyl(meth)acrylate umfasst dabei in allen Fällen Ester der Acrylsäure wie auch der Methacrylsäure.

Bevorzugte Monomere A_i) weisen die allgemeine Formel (1)



auf, wobei

R² für H oder eine Methylgruppe und bevorzugt für H steht und

R³ für einen linearen Alkylrest mit 16 bis 40 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 18
30 bis 36 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 18 bis 30 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise 18 bis 26 Kohlenstoffatomen steht.

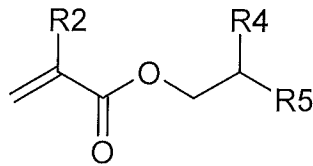
Bevorzugte Monomere Ai) sind Ester der Acrylsäure, wobei R² für Wasserstoff steht.

Beispiele für bevorzugte Reste R³ sind der 1-Hexadecyl-, 1-Octadecyl-,
5 1-Nonadecyl-, 1-Eicosyl-, 1-Heneicosyl-, 1-Docosyl-, 1-Tetracosyl-, 1-Hexacosyl-,
1-Octacosyl- und der 1-Tricontylrest. Beispiele für bevorzugte Monomere Ai) sind
Hexadecylacrylat, Octadecylacrylat, Nonadecylacrylat, Eicosylacrylat,
Heneicosylacrylat, Docosylacrylat, Tetracosylacrylat und Hexacosylacrylat.

- 10 Besonders bevorzugt werden Mischungen verschiedener Alkyl(meth)acrylate Ai)
eingesetzt. Beispielsweise können Gemische eingesetzt werden, bei denen R³ für
C₁₆- und C₁₈-Reste oder für C₁₈-, C₂₀- und C₂₂-Reste steht. In einer bevorzugten
Ausführungsform handelt es sich bei mindestens einem der eingesetzten
Alkyl(meth)acrylate Ai) um 1-Docosyl(meth)acrylat und insbesondere um
15 1-Docosylacrylat, d. h. R³ steht für einen linearen Alkylrest mit 22
Kohlenstoffatomen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der
Erfindung handelt es sich bei mindestens 25 Gew.-% der eingesetzten
Alkyl(meth)acrylate Ai) um 1-Docosylacrylat. Vorteilhaft können Gemische
umfassend 1-Octadecyl-(meth)acrylat, 1-Eicosyl(meth)acrylat und
20 1-Docosyl(meth)acrylat eingesetzt werden. Derartige Gemische verschiedener
(Meth)acrylate sind beispielsweise durch Veresterung entsprechender
Fettalkoholmischungen mit Acrylsäure bzw. Methacrylsäure zugänglich. Teilweise
sind sie auch kommerziell erhältlich. Sie können neben den genannten
C₁₈/C₂₀/C₂₂-(Meth)acrylaten noch geringe Mengen von (Meth)acrylaten mit
25 höherer oder niedrigerer Kohlenstoffzahl als Nebenprodukte umfassen.
Beispielsweise kann es sich um Gemische handeln, welche 30 bis 50 Gew.-%
1-Octadecyl(meth)acrylat, 10 bis 20 Gew.-% 1-Eicosyl(meth)methacrylat sowie
30 bis 60 Gew.-% 1-Docosyl(meth)acrylat umfassen. Besonders bevorzugt sind
Gemische der oben genannten Acrylate.

30

Bevorzugte Alkyl(meth)acrylate Aii) weisen die allgemeine Formel (2)



(2)

auf, wobei

R^2 die bereits definierte Bedeutung hat und

- 5 R^4 und R^5 unabhängig voneinander für einen gesättigten, linearen Alkylrest mit 6 bis 20 C-Atomen stehen und die Summe der Kohlenstoffatome in R^4 und R^5 zwischen 16 und 40 liegt.

- 10 Bevorzugt leiten sich die Alkyl(meth)acrylate Aii) von C_8 - bis C_{22} -Alkoholen ab, die in 2-Stellung zur Hydroxylgruppe einen Alkylrest mit 6 bis 20 C-Atomen tragen. Bevorzugte Alkohole zur Herstellung der Ester der Formel (2) besitzen insgesamt 18 bis 36 und speziell 18 bis 32 C-Atome, das heißt die Summe der Kohlenstoffatome in den Resten R^4 und R^5 beträgt bevorzugt 16 bis 34 und speziell 16 bis 30. Bevorzugt tragen die Alkylreste R^4 und R^5 der
- 15 Alkyl(meth)acrylate Aii) eine unterschiedliche Anzahl an C-Atomen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform besitzt einer der Reste R^4 und R^5 vier C-Atome mehr als der andere. Diese 2-Alkyl-1-alkanole werden auch als Guerbet-Alkohole bezeichnet. Besonders bevorzugt sind die oben genannten Alkylacrylate Aii).

20

Die Alkyl(meth)acrylate Aii) sind von den Alkyl(meth)acrylaten Ai) und gegebenenfalls Aiii) verschieden.

- 25 Die Alkyl(meth)acrylate A) enthalten 20 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 90 Gew.-%, und insbesondere 30 bis 60 Gew.-% wie beispielsweise 20 bis 90 Gew.-%, 20 bis 60 Gew.-%, 25 bis 95 Gew.-%, 25 bis 60 Gew.-%, 30 bis 95 Gew.-% oder 30 bis 90 Gew.-% mindestens eines Alkyl(meth)acrylats Ai). Weiterhin enthalten sie 5 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 60 Gew.-% und insbesondere 20 bis 55 Gew.-% wie beispielsweise 5 bis 60 Gew.-%, 5 bis
- 30 55 Gew.-%, 10 bis 80 Gew.-%, 10 bis 55 Gew.-% mindestens eines

Alkyl(meth)acrylats Aii). In einer speziellen Ausführungsform ergänzen sich die Mengen an Alkyl(meth)acrylat Ai) und Alkyl(meth)acrylat Aii) zu 100 %.

- Gegebenenfalls können die Alkyl(meth)acrylate A) 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 35 Gew.-% und speziell 5 bis 30 Gew.-% wie beispielsweise 0 bis 35 Gew.-%, 0 bis 30 Gew.-%, 2 bis 40 Gew.-%, 2 bis 30 Gew.-%, 5 bis 40 Gew.-% oder auch 5 bis 35 Gew.-% einer oder mehrerer weiterer Struktureinheiten, die sich von weiteren ethylenisch ungesättigten Verbindungen Aiii) ableiten, enthalten.
- 10 Geeignete weitere ethylenisch ungesättigte Verbindungen Aiii) sind beispielsweise ethylenisch ungesättigte Ester der allgemeinen Formel (3)

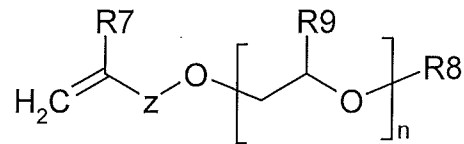


- 15 wobei
- R^2 die bereits definierte Bedeutung hat und
- R^6 für einen linearen Alkylrest mit 1 bis 11, bevorzugt 2 bis 10 und insbesondere 2 bis 6 C-Atomen, für einen verzweigten Alkylrest mit 4 bis 17, bevorzugt 4 bis 16, besonders bevorzugt 4 bis 15 Kohlenstoffatomen
- 20 oder für einen zyklischen Alkylrest mit 5 bis 20, bevorzugt 6 bis 12, besonders bevorzugt 6 bis 10 Kohlenstoffatomen steht.

- Beispiele für lineare Alkylreste R^6 umfassen Methyl, Ethyl-, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl-, n-Octyl-, n-Nonyl-, n-Decyl- und n-Undecylreste,
- 25 bevorzugt sind n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl-, n-Octyl-, n-Nonyl- und n-Decylreste, besonders bevorzugt sind Ethyl-, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl und n-Hexylreste und ganz besonders bevorzugt sind n-Butylreste. Beispiele für geeignete Alkyl(meth)acrylate mit linearem Alkylrest sind Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Pentyl(meth)acrylat und
- 30 Hexyl(meth)acrylat.

Verzweigte Alkylreste R^6 können einfach oder mehrfach verzweigt sein. Beispiele für verzweigte Alkylreste R^6 umfassen i-Butyl-, t-Butyl-, 2,2'-Dimethylpropyl-,

- 2-Ethylhexyl-, 2-Propylheptyl-, i-Nonyl-, i-Decyl-, i-Tridecyl-, i-Heptadecylreste sowie die von Oligomeren des Propens, n-Butens und Isobutens abgeleiteten Alkylreste wie Tripropenyl-, Tetrapropenyl-, Pentapropenyl-, Tributenyl- und Tetrabutenylreste. Bevorzugt sind t-Butyl-, 2-Ethylhexyl-, 2-Propylheptylreste sowie Tetrapropenyl- und Tributenylreste. Beispiele für geeignete Alkyl(meth)acrylate mit verzweigtem Alkylrest sind t-Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, 2-Propylheptyl(meth)acrylat sowie Tetrapropenyl(meth)acrylat und Tributenyl(meth)acrylat.
- 10 Zyklische Alkylreste R^6 können monozyklisch oder polyzyklisch sein, bevorzugt sind sie bicyklisch. Sie können weiterhin mit linearen und/oder verzweigten Alkylresten substituiert sein. Beispiele zyklischer Alkylreste R^6 umfassen Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, 4-Methylcyclohexyl-, Cycloheptyl-, Bicyclo[2.2.1]heptyl-, Bicyclo[2.2.2]octyl- oder 2-(1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptylreste. Beispiele für geeignete Alkyl(meth)acrylate mit zyklischem Alkylrest sind Cyclohexyl(meth)acrylat und Bicyclo[2.2.1]heptyl(meth)acrylat.
- Weitere Beispiele für ethylenisch ungesättigte Verbindungen Aiii) sind Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen, α -Olefine mit 6 bis 40 C-Atomen, Vinylaromaten, ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren sowie deren Anhydride und Ester mit C_{10} - C_{30} -Fettalkoholen, Acrylsäure, Methacrylsäure und insbesondere weitere funktionelle Gruppen tragende ethylenisch ungesättigte Verbindungen wie beispielsweise Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, p-Acetoxystyrol, Acrylsäurebenzylester, Methoxyessigsäurevinylester, Dimethylaminoethylacrylat, Perfluoralkylacrylat, die Isomere des Vinylpyridins und seiner Derivate, N-Vinylpyrrolidon sowie (Meth)acrylamid und seine Derivate wie N-Alkyl(meth)acrylamide mit C_1 - C_{20} -Alkylresten.
- 30 Auch Vinyl- und Allylpolyglykole der Formel (4) sind als weitere ethylenisch ungesättigte Verbindungen Aiii) geeignet,



(4)

worin

- R^7 für Wasserstoff oder Methyl steht,
- 5 Z für C_1 - C_3 -Alkylen oder eine Einfachbindung zwischen dem R^7 tragenden Kohlenstoffatom und dem Sauerstoffatom steht,
- R^8 für Wasserstoff, C_1 - C_{30} -Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder $-\text{C}(\text{O})-\text{R}^{10}$ steht,
- R^9 für Wasserstoff oder C_1 - C_{20} -Alkyl steht,
- R^{10} für C_1 - C_{30} -Alkyl, C_3 - C_{30} -Alkenyl, Cycloalkyl oder Aryl steht und
- 10 m eine Zahl von 1 bis 50, vorzugsweise 1 bis 30 bedeutet.

Der Begriff „Aryl“ steht, sofern nicht anders angegeben, für einen ein- oder zweikernigen, carbocyclischen aromatischen Rest.

- 15 Der Begriff „Cycloalkyl“ steht, sofern nicht anders angegeben, für einen Cycloalkylrest mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen.

Auch Mischungen mehrerer verschiedener ethylenisch ungesättigter Verbindungen Aiii können erfindungsgemäß eingesetzt werden. Sofern

- 20 Mischungen verschiedener Monomere Aiii) eingesetzt werden, liegt deren Gesamtmenge im oben für Aiii) beschriebenen Bereich.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Alkyl(meth)acrylate A) das Monomer Aiii). Sofern Alkyl(meth)acrylate Aiii) in den

25 Alkyl(meth)acrylaten A) enthalten sind, können die einzelnen Alkyl(meth)acrylate Ai), Aii) und Aiii) in den jeweils bevorzugten Mengenbereichen enthalten sein.

- Bei Anwesenheit eines Alkyl(meth)acrylats Aiii) enthalten die Alkyl(meth)acrylate A) bevorzugt 20 bis 93, insbesondere 25 bis 85 und speziell 30 bis 65 Gew.-% wie
- 30 beispielsweise 20 bis 85 Gew.-%, 20 bis 65 Gew.-%, 25 bis 93 Gew.-%, 20 bis 65 Gew.-%, 30 bis 93 Gew.-% oder 30 bis 85 Gew.-% Ai).

Bei Anwesenheit eines Alkyl(meth)acrylats Aiii) enthalten die Alkyl(meth)acrylate A) bevorzugt 5 bis 78, insbesondere 10 bis 65 und speziell 15 bis 55 Gew.-% wie beispielsweise 5 bis 65 Gew.-%, 5 bis 55 Gew.-%, 10 bis 78 Gew.-%, 10 bis 55 Gew.-%, 15 bis 78 Gew.-% oder 15 bis 65 Gew.-% Aii).

Bei Anwesenheit eines Alkyl(meth)acrylats Aiii) enthalten die Alkyl(meth)acrylate A) bevorzugt 2 bis 40, insbesondere 5 bis 40 und speziell 5 bis 30 Gew.-% wie beispielsweise 2 bis 30 Gew.-% Aiii).

In besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die Alkyl(meth)acrylate A) 20 bis 93 Gew.-% Ai), 5 bis 78 Gew.-% Aii) und 2 bis 40 Gew.-% speziell 5 bis 40 Gew.-% und insbesondere 5 bis 30 Gew.-% Aiii), 20 bis 93 Gew.-% Ai), 10 bis 65 Gew.-% Aii) und 2 bis 40 Gew.-% speziell 5 bis 40 Gew.-% und insbesondere 5 bis 30 Gew.-% Aiii), 20 bis 93 Gew.-% Ai), 15 bis 55 Gew.-% Aii) und 2 bis 40 Gew.-% speziell 5 bis 40 Gew.-% und insbesondere 5 bis 30 Gew.-% Aiii), 25 bis 85 Gew.-% Ai), 5 bis 78 Gew.-% Aii) und 2 bis 40 Gew.-% speziell 5 bis 40 Gew.-% und insbesondere 5 bis 30 Gew.-% Aiii), 25 bis 85 Gew.-% Ai), 10 bis 65 Gew.-% Aii) und 2 bis 40 Gew.-% speziell 5 bis 40 Gew.-% und insbesondere 5 bis 30 Gew.-% Aiii), 25 bis 85 Gew.-% Ai), 15 bis 55 Gew.-% Aii) und 2 bis 40 Gew.-% speziell 5 bis 40 Gew.-% und insbesondere 5 bis 30 Gew.-% Aiii), 30 bis 65 Gew.-% Ai), 5 bis 78 Gew.-% Aii) und 2 bis 40 Gew.-% speziell 5 bis 40 Gew.-% und insbesondere 5 bis 30 Gew.-% Aiii), 30 bis 65 Gew.-% Ai), 10 bis 65 Gew.-% Aii) und 2 bis 40 Gew.-% speziell 5 bis 40 Gew.-% und insbesondere 5 bis 30 Gew.-% Aiii) und 30 bis 65 Gew.-% Ai), 15 bis 55 Gew.-% Aii) und 2 bis 40 Gew.-% speziell 5 bis 40 Gew.-% und insbesondere 5 bis 30 Gew.-% Aiii),

Als Copolymere aus Ethylen und ethylenisch ungesättigten Estern, Ethern oder Alkenen (B) eignen sich insbesondere solche, die neben Ethylen 4 bis 18 mol-%, insbesondere 7 bis 15 mol-% und speziell 8 bis 14 mol-% wie beispielsweise 4 bis

17 mol-%, 4 bis 14 mol-%, 7 bis 18 mol-%, 7 bis 14 mol-%, 8 bis 18 mol-% oder 8 bis 15 mol-% mindestens eines Vinylesters, Acrylsäureesters, Methacrylsäureesters, Alkylvinylethers und/oder Alkens enthalten. Bevorzugt sind die Comonomere Vinylester, Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester. Sollte
5 das Ethylen-Copolymer zwei (Terpolymer) oder mehr, wie beispielsweise drei (Tetrapolymer) oder vier (Pentapolymer), verschiedene Comonomere enthalten, so beziehen sich die oben spezifizierten molaren Comonomergehalte auf die Summe aller Comonomergehalte.

- 10 Bei den für die Copolymerisation mit Ethylen bevorzugten Vinylestern handelt es sich um solche der Formel (6)



- 15 worin

R^{11} 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

- 20 Ausführungsform handelt es sich um lineare Alkylreste mit 1 bis 18 C-Atomen wie beispielsweise C₁- bis C₁₆-Alkyl oder C₁- bis C₁₂-Alkylreste. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform steht R^{11} für einen verzweigten Alkylrest mit 3 bis 30 C-Atomen und bevorzugt mit 5 bis 16 C-Atomen wie beispielsweise mit 5 bis 30 oder 3 bis 16 C-Atomen. Besonders bevorzugte Vinylester leiten sich von
25 sekundären und insbesondere tertiären Carbonsäuren ab, deren Verzweigung sich in alpha-Position zur Carbonylgruppe befindet. Speziell bevorzugt sind dabei die auch als Versaticsäurevinylester bezeichneten Vinylester tertiärer Carbonsäuren, die Neoalkylreste mit 5 bis 11 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 8, 9 oder 10 Kohlenstoffatomen besitzen. In einer weiteren Ausführungsform
30 können die genannten Alkylgruppen mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen substituiert sein

Geeignete Vinylester umfassen Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylisobutyrat, Vinylhexanoat, Vinylheptanoat, Vinyloctanoat, Pivalinsäurevinylester, 2-Ethylhexansäurevinylester, Vinyllaurat, Vinylstearat sowie Versaticsäureester wie Neononansäurevinylester,

- 5 Neodecansäurevinylester, Neoundecansäurevinylester. Insbesondere bevorzugt als Vinylester ist Vinylacetat.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die Ethylen-Copolymere

B) Vinylacetat und mindestens einen weiteren Vinylester der Formel 6 worin R¹¹

- 10 für C₄- bis C₃₀-Alkyl, vorzugsweise C₄- bis C₁₆-Alkyl, speziell C₆- bis C₁₂-Alkyl wie beispielsweise C₄- bis C₁₂-Alkyl steht. Als weitere Vinylester sind dabei die oben beschriebenen Vinylester dieses Kettenlängenbereichs wie beispielsweise Vinylbutyrat, Vinylisobutyrat, Vinylhexanoat, Vinylheptanoat, Vinyloctanoat, Pivalinsäurevinylester, 2-Ethylhexansäurevinylester, Vinyllaurat, Vinylstearat
15 sowie Versaticsäureester wie Neononansäurevinylester, Neodecansäurevinylester, Neoundecansäurevinylester bevorzugt.

Bei den für die Copolymerisation mit Ethylen bevorzugten Acrylsäure- und Methacrylsäureestern handelt es sich um solche der Formel (7)

20



worin

R¹² Wasserstoff oder Methyl und

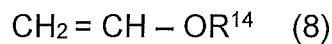
- 25 R¹³ C₁- bis C₃₀-Alkyl, vorzugsweise C₄- bis C₁₆-Alkyl, speziell C₆- bis C₁₂-Alkyl bedeutet.

Die Alkylreste R¹³ können linear oder verzweigt sein. In einer bevorzugten Ausführungsform sind sie linear. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform

- 30 besitzen sie eine Verzweigung an dem zur Estergruppierung benachbarten Kohlenstoffatom. 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.

Bei den für die Copolymerisation mit Ethylen bevorzugten Alkylvinylethern handelt es sich um Verbindungen der Formel (8)



worin

R^{14} C₁- bis C₃₀-Alkyl, vorzugsweise C₄- bis C₁₆-Alkyl, speziell C₆- bis C₁₂-Alkyl bedeutet.

Die Alkylreste R^{14} können linear oder verzweigt sein. Beispielsweise seien genannt Methylvinylether, Ethylvinylether, iso-Butylvinylether.

15

Bei den für die Copolymerisation mit Ethylen bevorzugten Alkenen handelt es sich um einfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere 4 bis 16 Kohlenstoffatomen und speziell 5 bis 12 wie beispielsweise mit 3 bis 16 oder 3 bis 12 Kohlenstoffatomen. Geeignete Alkene umfassen

Propen, Buten, Isobuten, Penten, Hexen, 4-Methylpenten-1, Hepten, Octen, Decen, Diisobutylen sowie Norbornen und seine Derivate wie Methylnorbornen und Vinylnorbornen. Besonders bevorzugt sind Propen, 4-Methylpenten-1 und Diisobutylen.

Die Alkylreste R^{11} , R^{13} und R^{14} 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. Besonders bevorzugt tragen die Alkylreste R^{11} , R^{13} und R^{14} unabhängig voneinander höchstens eine der genannten funktionellen Gruppen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform tragen die Alkylreste R^{11} , R^{13} und R^{14} jedoch keine basisch reagierenden und insbesondere keine stickstoffhaltigen funktionellen Gruppen.

- Besonders bevorzugte Terpolymerisate enthalten außer Ethylen 3 bis 15 mol-%, insbesondere 5 bis 13 mol-% wie beispielsweise 3 bis 13 mol-% oder 3 bis 15 mol-% Vinylacetat und 0,1 bis 12 mol-%, insbesondere 0,2 bis 10 mol-% und
5 speziell 0,5 bis 8 mol-% wie beispielsweise 0,1 bis 10 mol-%, 0,1 bis 8 mol-%, 0,2 bis 12 mol-%, 0,2 bis 8 mol-%, 0,5 bis 12 mol-% oder 0,5 bis 10 mol-% mindestens eines langkettigen Vinylesters, (Meth)acrylesters und/oder Alkens (Termonomer), wobei der gesamte Comonomergehalt zwischen 4 und 18 mol-%, bevorzugt zwischen 7 und 15 mol-% wie beispielsweise 4 bis 17 mol-%, 4 bis
10 14 mol-%, 7 bis 18 mol-%, 7 bis 14 mol-%, 8 bis 18 mol-% oder 8 bis 15 mol-% liegt. Besonders bevorzugte Termonomere sind dabei 2-Ethylhexansäurevinylester, Neononansäurevinylester, Neodecansäurevinylester, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Propylheptylacrylat und 4-Methyl-2-propylhexylacrylat.
- 15 Weitere besonders bevorzugte Copolymere enthalten neben Ethylen und 3 bis 15 mol-%, insbesondere 5 bis 13 mol-% wie beispielsweise 3 bis 13 mol-% oder 5 bis 15 mol-% Vinylestern 0,1 bis 6 mol-%, bevorzugt 0,2 bis 5 mol-% wie beispielsweise 0,1 bis 5 mol-%, oder 0,2 bis 6 mol-% mindestens eines Olefins mit 3 bis 8 C-Atomen wie Propen, Buten, Isobuten, Hexen, 4-Methylpenten, Octen,
20 Diisobutylen, Norbornen und/oder Styrol.

Beispiele für geeignete Terpolymere enthalten neben Ethylen zwei verschiedene Vinylester, zwei verschiedene Alkyl(meth)acrylate, einen Vinylester und ein Alkyl(meth)acrylat, einen Vinylester und ein Olefin oder ein Alkyl(meth)acrylat und
25 ein Olefin.

- Das zahlenmittlere Molekulargewicht der Ethylen-Copolymere B) liegt bevorzugt zwischen 100 und 100.000 und speziell zwischen 250 und 20.000 wie beispielsweise zwischen 100 und 20.000 oder zwischen 250 und 100.000 g/mol.
- 30 Die gemäß DIN 53735 bei 190 °C und einer Auflagekraft von 2,16 kg gemessenen MFI190-Werte der Ethylen-Copolymere B) liegen bevorzugt zwischen 0,1 und 1.200 g/10 min und speziell zwischen 1 und 900 g/min wie beispielsweise zwischen 0,1 und 900 g/10 min oder zwischen 1 und 1.200 g/10 min . Die Mittels

¹H-NMR-Spektroskopie bestimmten Verzweigungsgrade liegen bevorzugt zwischen 1 und 9 CH₃/100 CH₂-Gruppen, insbesondere zwischen 2 und 6 CH₃/100 CH₂-Gruppen wie beispielsweise zwischen 1 und 6 CH₃/100 CH₂-Gruppen oder zwischen 2 und 9 CH₃/100 CH₂-Gruppen, die nicht aus den Comonomeren stammen.

Bevorzugt werden Mischungen aus zwei oder mehr der oben genannten Ethylen-Copolymere eingesetzt. Besonders bevorzugt unterscheiden sich die den Mischungen zugrunde liegenden Polymere in mindestens einem Charakteristikum. Beispielsweise können sie unterschiedliche Comonomere enthalten, unterschiedliche Comonomergehalte, Molekulargewichte und/oder Verzweigungsgrade aufweisen. In bevorzugten Mischungen hat jedes einzelne Ethylen-Copolymer einen Massenanteil von mindestens 5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse an B).

Die Herstellung der Copolymere B) 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 beispielsweise Cumolhydroperoxid, t-Butylhydroperoxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, Bis (2-ethylhexyl)-peroxidicarbonat, 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.

Das gewünschte Molekulargewicht, üblicherweise gemessen über den Schmelzflussindex MFI (190 °C / 2,16 kg) der Copolymere B) 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, Methylethylketon, Methyloisobutylketon und Cyclohexanon oder Alkohole wie beispielsweise Butanol, bewährt. In Abhängigkeit von der angestrebten Viskosität werden die Moderatoren in Mengen von bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Comonomerengemisch, angewandt.

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).

Die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen sind erhältlich durch radikalische Copolymerisation der Monomere A) in Gegenwart der Ethylen-Copolymere B). Die Durchführung radikalischer Polymerisationen ist dem Fachmann grundsätzlich bekannt.

Die radikalische Polymerisation kann beispielsweise als Massepolymerisation erfolgen, indem die Mischung der Alkyl(meth)acrylate A) mit dem Ethylen-Copolymer B) durch Zugabe eines Radikalkettenstarters polymerisiert wird. Auf Grund der Viskosität der Ethylen-Copolymere erfolgt die Massepolymerisation

bevorzugt bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunkts des Ethylen-Copolymers B) wie beispielsweise oberhalb 60 °C, speziell oberhalb 80 °C und insbesondere zwischen 90 und 150 °C.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzung mittels radikalischer Polymerisation in Lösung (Lösungspolymerisation). Es sind hierfür prinzipiell alle Lösungsmittel geeignet, in denen die Monomere A), die Ethylen-Vinylacetat-Copolymere B) sowie die gebildete Polymerzusammensetzung bei der für die
- 10 Polymerisation vorgesehenen Temperatur, auch in der gewünschten hohen Konzentration ausreichend löslich bzw. zumindest homogen dispergiert vorliegen. Weiterhin sollen sie im Zuge der Polymerisation keine unerwünschten Reaktionen eingehen. Geeignete Lösemittel sollten insbesondere nicht selbst polymerisierbar sein und unter den gewählten Polymerisationsbedingungen eine möglichst geringe
- 15 moderierende / kettenübertragende Wirkung haben.

Bei der Lösungspolymerisation beträgt die Menge an Lösemittel üblicherweise das 0,1- bis 10-fache, bevorzugt das 0,5- bis 5-fache der Gesamtmenge an A) und B). Besonders bevorzugt liegt der Anteil des Lösemittels an der Gesamtmenge aus

20 A), B) und Lösemittel sowie gegebenenfalls anwesenden weiteren Hilfsstoffen zwischen 35 und 80 Gew.-% und speziell zwischen 40 und 70 Gew.-% wie beispielsweise zwischen 35 und 70 Gew.-% oder zwischen 40 und 80 Gew.-%.

Bevorzugt handelt es sich bei den für die Lösungspolymerisation geeigneten

25 Lösemitteln um Kohlenwasserstoffe, bevorzugt um aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe und deren Gemische. Beispiele für geeignete Lösemittel sind Toluol, Xylol, höhere Aromaten sowie höhersiedende Aromatengemische und/oder isoaliphatische Lösemittel bzw. Lösemittelgemische. Bei der Lösungspolymerisation wird eine gebrauchsfertige, Lösemittel enthaltende,

30 Polymerzusammensetzung erhalten, welche direkt oder auch nach Verdünnung mit weiterem Lösemittel als Pour-Point-Depressant verwendet werden kann, ohne dass weitere Aufarbeitungsschritte nach der Polymerisation erforderlich sind.

Für die Lösungspolymerisation wird in einer bevorzugten Ausführungsform zunächst eine Lösung der verwendeten Alkyl(meth)acrylate Ai), Aii) und optional weiterer Monomere Aiii) sowie des Copolymers (B) im gewählten Lösemittel hergestellt. Das Lösen erfolgt durch intensives Vermischen der Komponenten, beispielsweise durch Rühren. Man kann beispielsweise zunächst die Monomere (A) lösen und dann der Lösung festes Ethylen-Vinylester-Copolymer (B) zugeben oder man kann zunächst Ethylen-Vinylester-Copolymer (B) lösen und die Monomere (A) zugeben. Das Lösen kann durch eine Erhöhung der Temperatur, beispielsweise auf ca. 50 bis 80 °C beschleunigt werden.

10

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird eine Lösung der Alkyl(meth)acrylate Ai) und Aii) und optional weiterer Monomere Aiii) in einem auch für die spätere Polymerisation geeigneten, wie oben beschriebenen Lösemittel hergestellt, indem man (Meth)acrylsäure mit Alkoholen der Formel R^3-OH und $R^4R^5CH-CH_2-OH$ in diesem Lösemittel verestert und die erhaltene Lösung nach Mischung mit dem Ethylen-Copolymer B) zur Polymerisation einsetzt. Die Veresterung kann nach dem Fachmann prinzipiell bekannten Methoden durchgeführt werden. Estermonomere der Formel (3) können gemeinsam mit den Monomeren Ai) und Aii) und optional weiterer Monomere Aiii) hergestellt werden, indem ein Alkohol der Formel R^6-OH zusammen mit den Alkoholen der Formeln R^3-OH und $R^4R^5CH-CH_2-OH$ mit (Meth)acrylsäure verestert wird. Sie können auch separat hergestellt und dann dem Polymerisationsansatz zugefügt werden.

15

20

25

30

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform erfolgen die Herstellung der Alkyl(meth)acrylate Ai) und Aii) und optional weiterer Monomere Aiii) sowie deren anschließende Polymerisation in Gegenwart des Ethylen-Copolymers B) in einem aliphatischen Kohlenwasserstoff oder Kohlenwasserstoffgemisch mit geringer moderierender Wirkung wie beispielsweise einem isoparaffinischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch mit einem Siedebeginn oberhalb 150 °C und speziell oberhalb 180 °C und einem Flammpunkt von mindestens 60 °C. Somit werden Transport und Lagerung der Polymerzusammensetzungen vereinfacht.

- Die radikalische Polymerisation erfolgt unter Verwendung von thermisch zerfallenden Initiatoren für die radikalische Polymerisation. Auch wenn üblicherweise nur ein Initiator eingesetzt wird hat es sich in verschiedenen Fällen
- 5 bewährt, ein Gemisch aus zwei oder mehr verschiedenen Initiatoren zum Beispiel mit unterschiedlichen Halbwertszeiten einzusetzen. Bevorzugt werden die eingesetzten Initiatoren so gewählt, dass sie im Polymerisationsmedium löslich sind. Bevorzugte Polymerisationsinitiatoren umfassen öllösliche Peroxide und Azoverbindungen, insbesondere solche mit einer 10 h-Halbwertszeit von weniger
- 10 als 70 °C und bevorzugt weniger als 50 °C. Derartige Initiatoren sind prinzipiell bekannt und kommerziell erhältlich. Bezogen auf die Monomere A) werden sie bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 2,0 Gew.-% wie beispielsweise in Mengen von 0,2 bis 1,5 Gew.-% eingesetzt.
- 15 Weiterhin können in prinzipiell bekannter Art und Weise Molekulargewichtsregler zugegeben werden. Beispiele für Regler umfassen Alkohole wie Isopropanol, Allylalkohol oder Buten-2-ol, Thiole wie Ethanthiol oder Dodecanthiol oder Aldehyde wie Crotonaldehyd. Die Menge der Molekulargewichtsregler beträgt in der Regel 1 bis 4 Gew.-%, bevorzugt 1,5 bis 3 Gew.-% bezogen auf die
- 20 Gesamtmenge der Monomere A).

- Die radikalische Polymerisation wird in prinzipiell bekannter Art und Weise durch Erwärmen des Reaktionsansatzes ausgelöst. Die Polymerisationstemperatur sollte oberhalb der 10 h-Halbwertszeit des Initiators liegen und beträgt in der Regel
- 25 mindestens 50 °C. Besonders bewährt hat sich eine Polymerisationstemperatur von 50 bis 120 °C, insbesondere 55 bis 100 °C. In der Regel wird die Polymerisation in prinzipiell bekannter Art und Weise unter einem Schutzgas wie beispielsweise Stickstoff vorgenommen. Die Polymerisation in Lösung kann vorgenommen werden, indem man die Lösung der Ausgangsstoffe in einem
- 30 geeigneten, bevorzugt gerührten Reaktionsgefäß vorlegt. Zur Lösung gibt man falls gewünscht einen oder mehrere Molekulargewichtsregler. Nach dem Erreichen der gewünschten Polymerisationstemperatur gibt man eine Lösung des Initiators zu dem zu polymerisierenden Gemisch. Dabei kann die Gesamtmenge des

Initiators zu Beginn der Polymerisation zugesetzt werden, bevorzugt gibt man aber den Initiator über einen Zeitraum von 10 Minuten bis 5 Stunden, bevorzugt 30 Minuten bis 2 Stunden zu. Die Zugabe kann in definierten Portionen oder kontinuierlich erfolgen. Nach der vollständigen Zugabe des Initiators sollte sich im
5 Regelfalle noch eine Nachpolymerisationszeit anschließen. Diese kann beispielsweise 0,5 bis 5 h betragen.

Das Mengenverhältnis von Monomeren A) zu Ethylen-Vinylester-Copolymeren B) wird je nach den gewünschten Eigenschaften der zu synthetisierenden
10 Polymerzusammensetzung gewählt, wobei der Anteil der Monomere A) 40 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 80 Gew.-% wie beispielsweise 40 bis 90 Gew.-%, 40 bis 80 Gew.-%, 50 bis 95 Gew.-%, 50 bis 80 Gew.-%, 60 bis 95 Gew.-% oder 60 bis 90 Gew.-% und die Menge an Ethylen-Copolymeren B) 5 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 50 Gew.-% und besonders
15 bevorzugt 20 bis 40 Gew.-% wie beispielsweise 50 bis 50 Gew.-%, 5 bis 40 Gew.-%, 10 bis 60 Gew.-%, 10 bis 40 Gew.-%, 20 bis 60 Gew.-% oder 20 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe aus Alkyl(meth)acrylaten A) und Ethylen-Vinylester-Copolymeren B) beträgt. In einer speziellen Ausführungsform addieren sich die Mengen an A) und B) zu 100 Gew.-%. Die oben angegebenen
20 Mengen an A und B, die die erfindungsgemäße Zusammensetzung ergeben, verstehen sich in Substanz, also ohne Lösemittel.

Die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen sind insbesondere zur Verbesserung der Kälteeigenschaften von Rohölen und daraus hergestellten
25 paraffinhaltigen Produkten wie beispielsweise Mitteldestillaten, Heizölen, Bunkerölen und Rückstandsölen geeignet. Besonders vorteilhafte Wirkung haben sie auf Roh- und Rückstandsöle. Sie modifizieren die Struktur der bei niedrigen Temperaturen ausfallenden Paraffine, wodurch der Pour Point der Rohöle wie auch der daraus hergestellten Produkte abgesenkt wird. Dazu werden dem zu
30 behandelnden Rohöl bzw. den daraus abgeleiteten, paraffinhaltigen Produkten die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen zugesetzt. Die erfindungsgemäßen Polymere können selbstverständlich auch zu anderen Zwecken verwendet werden.

Die Verwendung der Polymerzusammensetzungen als Mineralöladditiv erfolgt, indem man dem Rohöl bzw. dem daraus hergestellten paraffinhaltigen Produkt mindestens eine der Polymerzusammensetzungen zusetzt. Übliche

- 5 Zusatzmengen betragen 10 bis 10.000 Gew.-ppm, bevorzugt 50 bis 2.000 Gew.-ppm wie beispielsweise 10 bis 2.000 Gew.-ppm oder 50 bis 10.000 Gew.-ppm der Polymerzusammensetzung.

Zur erfindungsgemäßen Verwendung kann die Polymerzusammensetzung als
10 solche eingesetzt werden. Vorteilhafterweise werden die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen als Konzentrate in organischen Lösemitteln eingesetzt. Neben dem bei der Lösungspolymerisation direkt anfallenden Konzentrat kann die Polymerzusammensetzung auch nach ihrer Herstellung mit weiterem Lösemittel abgeschwächt werden. Dabei soll die

- 15 Polymerzusammensetzung homogen dispergiert, bevorzugt gelöst vorliegen. Es sind prinzipiell alle Lösemittel geeignet, die diese Anforderungen erfüllen. Auch Gemische verschiedener Lösemittel können eingesetzt werden.

Bevorzugte Lösemittel für die Herstellung von Konzentraten der
20 erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen sind neben den für die Lösungspolymerisation einsetzbaren, oben beschriebenen Lösemitteln insbesondere aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffgemische. Insbesondere bevorzugt sind Lösemittel mit einem Flammpunkt oberhalb 60 °C, da bei Verwendung
25 derartiger Lösemittel für Transport und Lagerung der Konzentrate weniger Beschränkungen zu beachten sind.

Geeignete Lösemittel bzw. Lösemittelgemische sind beispielsweise gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe. Dabei kann es sich sowohl um paraffinische als
30 auch um naphthenische, also gesättigte zyklische Kohlenwasserstoffe handeln. Bevorzugt handelt es sich um hochsiedende aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt von mindestens 175 °C und bevorzugt einem Flammpunkt oberhalb 60 °C. Geeignete Kohlenwasserstoffe mit einem Flammpunkt oberhalb

- 60 °C umfassen beispielsweise n-Undecan (Flammpunkt 60 °C, Siedepunkt 196 °C) oder n-Dodecan (Flammpunkt 71 °C, Siedepunkt 216 °C). Bevorzugt werden technische Gemische von Kohlenwasserstoffen eingesetzt, beispielsweise Gemische paraffinischer Kohlenwasserstoffe, Gemische paraffinischer und
- 5 naphthenischer Kohlenwasserstoffe oder Gemische von Isoparaffinen. Für den Fachmann ist klar, dass technische Gemische noch untergeordnete Anteile an aromatischen oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen enthalten können. Der Gehalt an aromatischen und/oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen liegt bevorzugt unter 20 Gew.-%, oftmals unter 10 Gew.-% und teilweise unter
- 10 1 Gew.-%. Technische Gemische gesättigter aliphatischer Lösemittel sind kommerziell erhältlich, beispielsweise technische Gemische der Shellsol® D-Reihe, der Isopar®-Reihe oder der Exxsol® D-Reihe. Auch Kerosin ist als aliphatisches Kohlenwasserstoffgemisch geeignet.
- 15 Bei den zur Herstellung von Konzentraten geeigneten Kohlenwasserstoffen kann es sich weiterhin um aromatische Lösemittel bzw. Lösemittelgemische handeln. In einer Ausführungsform der Erfindung handelt es sich um hochsiedende aromatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt von mindestens 175 °C und bevorzugt einem Flammpunkt oberhalb 60 °C. Geeignete aromatische
- 20 Kohlenwasserstoffe mit einem Flammpunkt oberhalb 60 °C umfassen beispielsweise alkylierte Aromaten und Naphthalin. Bevorzugt werden technische Gemische von aromatischen Kohlenwasserstoffen eingesetzt. Technische Gemische aromatischer Lösemittel sind kommerziell erhältlich, beispielsweise technische Gemische der Shellsol® A-Reihe oder der Solvesso®-Reihe.
- 25 Weitere Beispiele für geeignete Lösemittel sind gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, gesättigte aliphatische Alkohole und Ester aus gesättigten aliphatischen Carbonsäuren und gesättigten aliphatischen Alkoholen. Beispiele für geeignete Alkohole umfassen aliphatische Alkohole mit mindestens acht
- 30 Kohlenstoffatomen wie 1-Octanol, 2-Ethylhexanol, 1-Decanol, 1-Dodecanol und Isotridecanol. Beispiele für geeignete Ester umfassen Ester gesättigter Fettsäuren mit mindestens acht Kohlenstoffatomen mit gesättigten aliphatischen Alkoholen, wie beispielsweise Laurinsäuremethylester oder Stearinsäuremethylester.

Technische Gemische verschiedener aliphatischer Ester sind kommerziell erhältlich. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können Ester aliphatischer oder cycloaliphatischer Dicarbonsäuren eingesetzt werden, wie beispielsweise Dialkylester von Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure wie Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure-diisononylester. Besonders bevorzugte Lösemittel weisen einen Flammpunkt oberhalb 60 °C auf.

Die Konzentration der Polymerzusammensetzung im Konzentrat wird vom Fachmann entsprechend den gewünschten Eigenschaften der herzustellenden Formulierung gewählt. Bevorzugte Konzentrate besitzen einen Gehalt an erfindungsgemäßer Polymerzusammensetzung von 20 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 bis 50 Gew.-% und speziell 25 bis 40 Gew.-% wie beispielsweise 20 bis 50 Gew.-%, 20 bis 40 Gew.-% oder 25 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus Polymerzusammensetzung und dem verwendeten Lösemittel.

Derartige Formulierungen zeichnen sich durch einen sehr niedrigen Eigenstockpunkt und damit eine vereinfachte Handhabung bei niedrigen Lager- und Transporttemperaturen aus. Geeignete Konzentrate können direkt mittels des oben genannten Verfahrens der Lösungspolymerisation hergestellt werden.

Oftmals hat es sich bewährt, die Polymerisation lösemittelfrei oder die Lösungspolymerisation bei einer höheren Konzentration durchzuführen und anschließend mit weiterem Lösemittel, bevorzugt mit den oben beschriebenen aliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen zu verdünnen. Auch können die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen zusammen mit weiteren Wirkstoffen für den gleichen oder andere Zwecke formuliert werden.

Die verzweigten Alkohole Aii) verleihen den erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen und insbesondere deren Konzentraten überraschend niedrige Eigenstockpunkte, ohne dass die Wirksamkeit als Pour Point Depressant (Stockpunkterniedriger) übermäßig beeinträchtigt wird, wie es gemäß Lehre der WO 2010/003892 zu erwarten war. Dies erlaubt ihren Einsatz auch bei niedrigen Temperaturen von beispielsweise unterhalb 10 °C, oftmals unterhalb 5 °C und teilweise unterhalb 0 °C ohne Heizen von Vorratsbehälter und/oder Leitungen. Auch bleiben die flüssigen, niedrig viskosen Konzentrate über

längere Zeiträume wie beispielsweise über mehrere Tage bis mehrere Wochen hinweg homogen, das heißt es findet keine für Mischungen aus Poly(alkyl(meth)acrylaten) und Ethylen-Copolymeren typische Phasenseparation oder Vergelung statt. Dies ist vermutlich auf eine zumindest teilweise Pfropfung der Alkyl(meth)acrylate A_i) und A_{ii}) auf das Ethylen-Copolymer B) zurückzuführen.

Die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen und insbesondere ihre Konzentrate in Kohlenwasserstoffen sind trotz eines hohen Wirkstoffgehalts von bis zu 50 Gew.-% niedrig viskose Flüssigkeiten. Ihre Viskositäten bei 20 °C liegen unterhalb 1 Pas. Ihr Eigenstockpunkt liegt üblicherweise unter 10 °C, oftmals auch unterhalb 0 °C wie beispielsweise unterhalb -10 °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 eine hervorragende Langzeitstabilität, das heißt auch nach mehrwöchiger und teilweise mehrmonatiger Lagerung zeigen die erfindungsgemäßen Suspensionen keine oder nur vernachlässigbare Mengen an Koagulat bzw. abgesetztem Lösemittel. Eventuell auftretende Inhomogenitäten können zudem durch einfaches Aufrühren wieder homogenisiert werden.

Neben dem Einsatz der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen als solche oder als Konzentrat können sie auch mit weiteren Komponenten formuliert werden. Beispielsweise kann man der Formulierung zusätzliche, sich in ihrer chemischen Natur von den erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen unterscheidende Wachs-Dispergatoren zusetzen, die gebildete Paraffin-Kristalle stabilisieren und verhindern, dass diese sedimentieren. Als Wachsdispergatoren können beispielsweise Alkylphenole, Alkylphenol-Formaldehyd-Harze und/oder Dodecylbenzolsulfonsäure eingesetzt werden. Weiterhin können die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen zusammen mit Asphaltendispergatoren eingesetzt werden, die eine Ausfällung von polyzyklischen Kohlenwasserstoffen verhindern.

Die Polymerzusammensetzungen zeigen im beanspruchten Bereich sowohl einen niedrigen Eigenstockpunkt als auch eine sehr gute Absenkung des Pour Points von paraffinhaltigen Mineralölen. Dies war insbesondere in Anbetracht der Lehre
 5 der WO 2010/003892 nicht zu erwarten, da dort die verzweigten Alkohole keine anwendungstechnische Wirksamkeit zeigen.

Beispiele

10 Herstellung der Polymere

Die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen wie auch die Vergleichsbeispiele wurden hergestellt durch Veresterung einer Mischung aus linearem Alkohol und verzweigtem Alkohol mit Acrylsäure bzw. Methacrylsäure in Xylol unter azeotropem Entfernen von Reaktionswasser. Anschließend wurde das
 15 EVA-Copolymer unter Zugabe weiteren Lösemittels (Xylol) im Acrylat gelöst so dass eine insgesamt 60 Gew.-%ige Lösung entstand. Nach Inertisieren mit Stickstoff wurde mit 2,2'-Azobis-2-methylbutyronitril (AMBN) bei 80 °C radikalisch polymerisiert. In Tabelle 1 sind die für die Herstellung der verschiedenen Polymerzusammensetzungen eingesetzten Rohstoffe aufgelistet.

20

Tabelle 1: Für die Herstellung der Polymerzusammensetzungen eingesetzte Rohstoffe

EVA 1	Ethylen-Vinylacetat-Copolymer aus 72 Gew.-% Ethylen und 28 Gew.-% Vinylacetat; Schmelzflussindex MFI (@190 °C/2,16 kg) von 8 g/10 min.
EVA 2	Ethylen-Vinylacetat-Copolymer aus 81 Gew.-% Ethylen und 19 Gew.-% Vinylacetat; Schmelzflussindex MFI (@190 °C/2,16 kg) von 12 g/10 min.
EVA 3	Terpolymer aus 69 Gew.-% Ethylen; 16 Gew.-% Vinylacetat und 15 Gew.-% 2-Ethylhexylacrylat; Schmelzflussindex MFI (@190 °C/2,16 kg) von 32 g/10 min.
BA 1	Behenylacrylat: Technische Mischung aus 39 Gew.-% C ₁₈ -, 13 Gew.-% C ₂₀ - und 48 Gew.-% C ₂₂ -Acrylaten mit linearem Alkylrest
BA 2	Behenylacrylat: Technische Mischung aus 43 Gew.-% C ₁₈ -, 11 Gew.-% C ₂₀ - und 44 Gew.-% C ₂₂ -Acrylaten mit linearem Alkylrest

BA 3	Behenylmethacrylat: Technische Mischung aus 48 Gew.-% C ₁₈ -, 9 Gew.-% C ₂₀ - und 43 Gew.-% C ₂₂ -Acrylaten mit linearem Alkylrest
GA 1	2-Dodecyl-hexadecylacrylat
GA 2	2-Octyl-dodecylacrylat
GA 3	2-Tetradecyl-octadecylacrylat
tBA	tert.-Butylacrylat
IDTA	iso-Tridecylacrylat
OA	Oleylacrylat
2-EHA	2-Ethylhexylacrylat

Beispiel 1: Herstellung eines Copolymers aus Behenylacrylat und 2-Dodecyl-hexadecylacrylat (1:1) in Gegenwart von EVA 1

- 5 In einem Polymerisationsgefäß mit Teflonrührer, Intensivkühler, Thermometer, Gaseinlassrohr und Tropftrichter wurden 182,9 g Behenylacrylat (BA 1) und 237,7 g 2-Dodecyl-hexadecylacrylat (GA 1) in 188 g Xylol bei 90 °C gelöst. Unter Rühren wurden 141,6 g des Ethylen-Vinylacetat-Copolymers EVA 1 und weitere 108,1 g Xylol zugegeben bis eine homogene Lösung vorlag. Bei 70 °C wurden
- 10 1,78 g des Initiators 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) (Peroxan AIVN) gelöst in 80,0 g Xylol über 1 Stunde zudosiert. Nach weiteren 4 Stunden Reaktionszeit bei 70 °C wurde zur Zerstörung von Initiatorresten eine Stunde bei 90 °C nachgerührt.

- Die erhaltene Lösung wies eine Konzentration von 60 Gew.-% der
- 15 Polymerzusammensetzung auf. Zur Beurteilung der Fließfähigkeit wurde das Reaktionsprodukt mit Solvent Naphtha, einem hochsiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffgemisch mit Siedebereich von 185 bis 215 °C auf einen Polymergehalt von 35 Gew.-% verdünnt und bei 90 °C homogenisiert. An dieser Einstellung wurden die dynamische Viskosität bei 40 °C gemäß DIN ISO 3219 und
- 20 der Eigenstockpunkt des Produkts gemäß DIN ISO 3016 bestimmt. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Die weiteren Beispiele sowie die Vergleichsbeispiele wurden gemäß der gleichen Vorschrift mit den in Tabelle 2 aufgeführten Rohstoffen und Mengenverhältnissen

durchgeführt. Prozentangaben beziehen sich, sofern nicht anders angegeben, auf Gewichtsanteile.

Tabelle 2: Charakterisierung der eingesetzten Polymerzusammensetzungen

Polymer	EVA (B) [Gew.-%]	Acrylat gesamt [Gew.-%]	Acrylat, Zusammensetzung			Visk.@40 °C [mPas]	Pour Point [°C]
			linear (Ai) [mol-%]	2-verzweigt (Aii) [mol-%]	weitere (Aiii) [mol-%]		
P1	25 % EVA1	75 %	50 % BA 1	50 % GA1	—	167	-9
P2	25 % EVA1	75 %	70 % BA 1	30 % GA1	—	207	6
P3	25 % EVA1	75 %	90 % BA 1	10 % GA1	—	288	21
P4	25 % EVA1	75 %	25 % BA 1	75 % GA1	—	131	-27
P5	25 % EVA1	75 %	50 % BA 1	50 % GA2	—	172	-6
P6	25 % EVA1	75 %	50 % BA 1	50 % GA3	—	161	-3
P7	25 % EVA1	75 %	50 % BA 1	25 % GA1	25 % OA	169	-6
P8	25 % EVA1	75 %	50 % BA 1	25 % GA1	25 % ITDA	167	-3
P9	25 % EVA1	75 %	45 % BA 1	25 % GA1	30 % ITDA	158	-9
P10	25 % EVA1	75 %	50 % BA 1	25 % GA1	25 % tBA	145	-3
P11	20 % EVA1	80 %	45 % BA 1	25 % GA 1	30 % ITDA	125	-6
P12	25 % EVA1	75 %	34 % BA 2	33 % GA 1	33 % OA	99	-18
P13	25 % EVA1	75 %	50 % BA 2	25 % GA 1	25 % OA	124	-6
P14	25 % EVA1	75 %	50 % BA 2	25 % GA 1	25 % ITDA	112	-6
P15	25 % EVA1	75 %	45 % BA 2	25 % GA 1	30 % ITDA	227	-9

P16	35 % EVA1	65 %	50 % BA 2	25 % GA 1	25 % OA	391	0
P17	25 % EVA1	75 %	45 % BA 2	25 % GA 1	30 % ITDA	187	-12
P18	25 % EVA1	75 %	50 % BA 2	50 % GA 1	—	157	-9
P19	25 % EVA1	75 %	50 % BA 3	50 % GA3	—	620	-12
P20	25 % EVA2	75 %	50 % BA 1	50 % GA 1		234	-3
P21	20 % EVA3	80 %	50 % BA 3	50 % GA3		187	-9
Vgl. 1	25 % EVA1	75 %	100 % BA 1	—	—	206	24
Vgl. 2	20 % EVA1	80 %	100 % BA 2	—	—	132	27
Vgl. 3	25 % EVA1	75 %	50 % BA 1	—	50 % tBA	106	-6
Vgl. 4	20 % EVA1	80 %	45 % BA 1	—	55 % ITDA	118	-12
Vgl. 5	25 % EVA1	75 %	70 % BA 1	—	30 % 2-EHA	232	12
Vgl. 6	25 % EVA1	75 %	100 % BA 3	—	—	666	0
Vgl. 7	25 % EVA1	75 %	—	100 % GA1	—	94	-39

Für die Bestimmung ihrer Wirksamkeit wurden die Polymerzusammensetzungen Rohölen bzw. Rückstandsölen zugesetzt und die dadurch erzielte Stockpunktabsenkung (Pour Point gemäß ASTM D97) des Öls bestimmt. Bei den Testölen O1, O2 und O4 handelte es sich um Rohöle westafrikanischer, bei O3 um ein Rohöl nordafrikanischer Provenienz. Bei Testöl 5 handelte es sich um einen Rückstand der Rohöldestillation. Die Charakterisierung der verwendeten Rohöle ist in Tabelle 3 wiedergegeben. Die Zusammensetzung der Öle wurde mittels SARA-Analyse gemäß IP 469-01 vorgenommen. Dabei wurden die Anteile der Rohöle an gesättigten Kohlenwasserstoffen (Sat.), Aromaten (Arom.), Harzen (Res.) und Asphaltinen (Asph.) bestimmt. Die Bestimmung der Wax Appearance Temperature (WAT) erfolgte mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC). Die Starttemperatur der Messungen wurde dabei so gewählt, dass sie mindestens 10 °C oberhalb der WAT lag. Die Proben wurden mit einer Kühlrate von -2,5 K/min abgekühlt. Der Beginn der exothermen Paraffinkristallisation zeigt die WAT an. Die in den Rohölen O1 bis O4 erzielten Stockpunktabsenkungen sind in den Tabellen 4 bis 7 wiedergegeben.

Tabelle 3: Charakterisierung der Testöle O1 bis O5

Testöl	Pour Point (blank) [°C]	SARA-Analyse				WAT [°C]
		Sat. [%]	Arom. [%]	Res. [%]	Asph [%]	
O1	15	53	22	24	1	30
O2	15	50	24	25	1	24
O3	30	71	18	5	6	36
O4	12	60	29	10	1	20
O5	18	29	50	13	8	16

Tabelle 4: Pour Point-Absenkung in Testöl O1; blank PP +15 °C

Beispiel	Polymer	100 ppm
1	P1	-3
2	P2	-6
3	P3	-6
4	P4	9
5	P5	0
6	P6	-6
7	P7	0
8	P8	-3
9	P9	-3
10	P10	-3
11	P11	6
12	P12	9
13	P13	6
14	P14	0
15	P15	0
16	P16	-3
17	P17	0
18	P18	0
19	P19	-6
20 (V)	Vgl. 1	-6
21 (V)	Vgl. 2	-3
22 (V)	Vgl. 3	6
23 (V)	Vgl. 4	6
24 (V)	Vgl. 5	0
25 (V)	Vgl. 6	-6
26 (V)	Vgl. 7	15

Tabelle 5: Pour Point-Absenkung in Testöl O2; blank PP +15

Beispiel	Polymer	100 ppm
27	P1	-15
28	P2	-18
29	P3	-12
30	P4	-6
31	P5	-15
32	P6	-15
33	P9	-18
34	P13	-15
35	P14	-12
36	P15	-12
37	P16	-21
38	P17	-15
39	P18	-18
40	P19	-18
41	P20	-18
42 (V)	Vgl. 1	-24
43 (V)	Vgl. 2	-21
44 (V)	Vgl. 6	-21

Tabelle 6: Pour Point-Absenkung in Testöl O3; blank PP +30

Beispiel	Polymer	1.000 ppm
45	P1	15
46	P5	12
47	P8	18
48	P11	15
49	P12	15
50	P13	18
51	P14	12
52	P18	12

53	P20	18
54 (V)	Vgl. 1	15
55 (V)	Vgl. 2	9
56 (V)	Vgl. 3	21
57 (V)	Vgl. 7	27

Tabelle 7: Pour Point-Absenkung in Testöl O4; blank PP +12

Beispiel	Polymer	100 ppm	200 ppm
58	P1	3	-6
59	P2	0	-12
60	P3	-3	-15
61	P4	9	3
62	P5	6	0
63	P6	0	-12
64	P 10	0	-12
65	P13	-9	-12
66	P15	3	-6
67	P16	-3	-9
68	P17	9	3
69	P18	9	0
70	P19	6	-6
71	P21	3	-9
72 (V)	Vgl. 1	-9	-15
73 (V)	Vgl. 2	-6	-15
74 (V)	Vgl. 3	9	6
75 (V)	Vgl. 5	3	-3
76 (V)	Vgl. 6	6	-3
77 (V)	Vgl. 7	9	9

Tabelle 8: Pour Point-Absenkung am Raffinerierückstand O5; blank PP +18

Beispiel	Polymer	1500 ppm
78	P1	-9
79	P2	0
80	P3	-3
81	P4	3
82	P5	-6
83	P6	0
84	P7	6
85	P8	3
86	P9	-9
87	P11	-3
88	P12	3
89	P14	-6
90	P15	-6
91	P16	9
92	P17	-9
93	P18	-12
94	P21	-9
95 (V)	Vgl. 1	-3
96 (V)	Vgl. 2	-6
97 (V)	Vgl. 4	-3

Zur Beurteilung der Fließfähigkeit von Konzentraten der neuen

Polymerzusammensetzungen während längerer Lagerung bei niedrigen

- 5 Temperaturen wurden die Polymerzusammensetzungen bei 50 °C in Solvent Naphtha (hochsiedendes Aromatengemisch mit Siedebereich 185 - 215 °C) mit einem Polymergehalt von 35 Gew.-% gelöst und langsam auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Nach 15 Stunden Lagerung einer 100 ml-Probe bei
- 10 Raumtemperatur wurde die Fließfähigkeit in Analogie zu ASTM D79 durch Kippen des Probengefäßes geprüft. Eine Bewegung der Oberfläche beim Kippen des Probeglasses zeigte die Fließfähigkeit der Probe und wurde mit „OK“, die

Anwesenheit von Gelstrukturen zusätzlich mit „Gel“ protokolliert. Die Produkte wurden anschließend bei 0 °C in einer Klimakammer gelagert. Die erste Beurteilung der Fließfähigkeit erfolgte nach 6 Stunden Lagerung bei 0 °C, die Beurteilung der Langzeit-Fließfähigkeit/-Pumpbarkeit erfolgte nach weiteren

- 5 10 Tagen Lagerung bei 0 °C nach den gleichen Prüf- und Beurteilungsprinzipien. Bei der Beurteilung der Fließfähigkeit wurde zudem auf eine mögliche Gelbildung / Inhomogenität geprüft.

Tabelle 9: Beurteilung von Lagerstabilität und Fließfähigkeit

Beispiel	Polymer	Fließfähigkeit RT	Fließfähigkeit 0°C 6 h Lagerung	Fließfähigkeit 0°C 10 Tage Lagerung
98	P1	OK	OK	OK
99	P2	OK	fest	fest
100	P3	OK	fest	fest
101	P4	OK	OK	OK
102	P5	OK	OK	OK
103	P5	OK	OK	OK
104	P6	OK	OK	OK
105	P7	OK	OK	OK
106	P8	OK	OK	OK
107	P9	OK	OK	OK
108	P10	OK	OK	OK
109	P11	OK	OK	OK
110	P19	OK	OK	OK
111	P20	OK	OK	OK
112	P21	OK	OK	OK
113 (V)	Vgl. 1	fließfähig / Gel	fest	fest
114 (V)	Vgl. 2	fest	fest	fest
115 (V)	Vgl. 3	OK	OK	zähflüssig / Gel
116 (V)	Vgl. 4	OK	fest	fest

117 (V)	Vgl. 5	OK	fest	fest
118 (V)	Vgl. 6	OK	zähflüssig / Gel	fest

Die erfindungsgemäßen Additive besitzen als Konzentrate eine sehr gute Fließfähigkeit bei niedrigen Temperaturen und gleichzeitig eine überlegene Wirksamkeit auf den Pour Point von Rohölen. Die in ähnlichem Zusammenhang vorgeschlagenen kurzkettigen bzw. verzweigten Alkylacrylate der WO 2014/095412 senken den Eigenstockpunkt der Additive nur geringfügig, sind jedoch nicht zur Cokristallisation mit den aus dem zu additivierenden Öl ausfallenden Paraffinen befähigt und schwächen somit die Wirksamkeit der Additive in stärkerem Ausmaß.

Patentansprüche

1. Polymerzusammensetzung erhältlich durch radikalische Polymerisation von

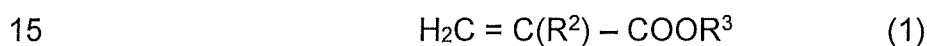
A) 95 - 40 Gew.-% Alkyl(meth)acrylat enthaltend

5 Ai) 20 - 95 Gew.-% mindestens eines Alkyl(meth)acrylats mit 16 bis 40 C-Atomen im Alkylrest und

Aii) 5 - 80 Gew.-% mindestens eines (Meth)acrylsäureesters eines in 2-Stellung zur Hydroxylgruppe einen C₆-C₂₀-Alkylrest tragenden C₈-C₂₂-Alkohols in Gegenwart von

10 B) 5 - 60 Gew.-% eines Ethylen-Copolymers.

2. Polymerzusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkyl(meth)acrylate Ai) die allgemeine Formel (1) aufweisen



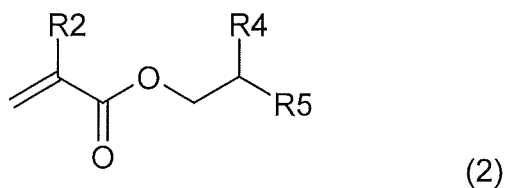
wobei

R² für Wasserstoff oder eine Methylgruppe,

20 R³ für einen linearen Alkylrest mit 16 bis 40 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 18 bis 36 Kohlenstoffatomen steht.

3. Polymerzusammensetzung gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkyl(meth)acrylate Aii) die allgemeine Formel (2) aufweisen

25

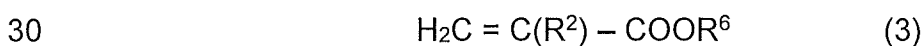


wobei

R² für Wasserstoff oder eine Methylgruppe,

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für einen gesättigten, linearen Alkylrest mit 6 bis 20 C-Atomen stehen und die Summe der Kohlenstoffatome in R⁴ und R⁵ zwischen 16 und 40 liegt.

- 5 4. Polymerzusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkyl(meth)acrylat A) 25 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 60 Gew.-% mindestens eines Alkyl(meth)acrylats Ai) bezogen auf das Gesamtgewicht von A) enthält.
- 10 5. Polymerzusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkyl(meth)acrylat A) 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 55 Gew.-% mindestens eines Alkyl(meth)acrylats Aii) bezogen auf das Gesamtgewicht von A) enthält.
- 15 6. Polymerzusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkyl(meth)acrylat A) bis zu 40 Gew.-%, einer oder mehrerer weiterer Monomere Aiii) enthält.
- 20 7. Polymerzusammensetzung gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren Monomere Aiii) ausgewählt sind aus Vinylestern von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen, α -Olefinen mit 6 bis 40 C-Atomen, Vinylaromaten, ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren sowie deren Anhydriden und Estern mit C₁₀-C₃₀-Fettalkoholen, Acrylsäure, Methacrylsäure, weitere funktionelle Gruppen tragenden ethylenisch ungesättigten Verbindungen sowie
- 25 Vinyl- und Allylpolyglykolen.
8. Polymerzusammensetzung gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren Monomere Aiii) der Formel (3) entsprechen

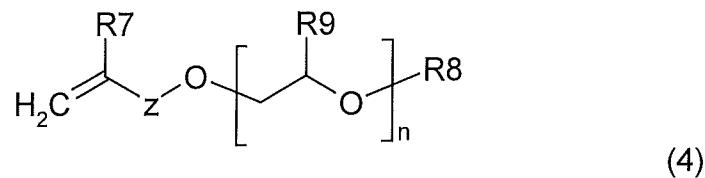


wobei

R² für Wasserstoff oder eine Methylgruppe,

R⁶ für einen linearen Alkylrest mit 1 bis 11 C-Atomen, für einen verzweigten Alkylrest mit 4 bis 17 Kohlenstoffatomen oder für einen zyklischen Alkylrest mit 5 bis 20 Kohlenstoffatomen steht.

- 5 9. Polymerzusammensetzung gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den weiteren Monomeren Aiii) um Vinyl- oder Allylpolyglykole der Formel (4) handelt



10

worin

R⁷ für Wasserstoff oder Methyl steht,

Z für C₁-C₃-Alkylen oder eine Einfachbindung zwischen dem R⁷ tragenden Kohlenstoffatom und dem Sauerstoffatom steht,

- 15 R⁸ für Wasserstoff, C₁-C₃₀-Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder -C(O)-R¹⁰ steht,

R⁹ für Wasserstoff oder C₁-C₂₀-Alkyl steht,

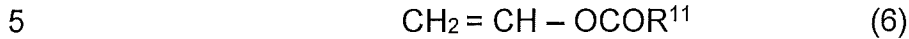
R¹⁰ für C₁-C₃₀-Alkyl, C₃-C₃₀-Alkenyl, Cycloalkyl oder Aryl steht und

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

- 20 10. Polymerzusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, wobei das Ethylen-Copolymer neben Ethylen 4 bis 18 mol-% mindestens eines Vinylesters, Acrylsäureesters, Methacrylsäureesters, Alkylvinylethers und/oder Alkens enthält.

- 25 11. Polymerzusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, wobei das Ethylen-Copolymer ein Copolymer aus Ethylen und dem Vinylester einer C₁-C₂₄-Carbonsäure, einem C₁-C₂₂-Alkyl(meth)acrylat und/oder einem C₃-C₂₄-Olefin ist.

12. Polymerzusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, wobei das Ethylen-Copolymer ein Copolymer aus Ethylen und mindestens einem Vinylester der Formel (6) ist



worin

R^{11} C₁- bis C₃₀-Alkyl, vorzugsweise C₄- bis C₁₆-Alkyl, speziell C₆- bis C₁₂-Alkyl bedeutet.

10

13. Polymerzusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, wobei das Ethylen-Copolymer als Comonomer Vinylacetat enthält.

14. Polymerzusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1
15 bis 13, wobei das Ethylen-Copolymer ein Copolymer aus Ethylen und mindestens einem Acrylsäure- oder Methacrylsäureester der Formel (7) ist



20 worin

R^{12} Wasserstoff oder Methyl und

R^{13} C₁- bis C₃₀-Alkyl, vorzugsweise C₄- bis C₁₆-Alkyl, speziell C₆- bis C₁₂-Alkyl bedeutet.

25 15. Polymerzusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, wobei das Ethylen-Copolymer einen gemäß DIN 53735 bei 190 °C und einer Auflagekraft von 2,16 kg gemessenen MFI₁₉₀-Wert zwischen 0,1 und 1.200 g/10 min und vorzugsweise zwischen 1 und 900 g/min aufweist.

30 16. Polymerzusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, erhältlich durch radikalische Polymerisation von A und B in Gegenwart eines Lösemittels, wobei dessen Anteil an der Gesamtmenge an A, B und

Lösemittel sowie gegebenenfalls weiteren Hilfsstoffen zwischen 35 und 80 Gew.-% liegt.

17. Polymerzusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 16, worin die Alkyl(meth)acrylate A) 20 bis 93, insbesondere 25 bis 85 und
5 speziell 30 bis 65 Gew.-% Monomere Ai) enthalten.

18. Polymerzusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 17, worin die Alkyl(meth)acrylate A) 5 bis 78, insbesondere 10 bis 65 und
10 speziell 15 bis 55 Gew.-% Monomere Aii) enthalten.

19. Polymerzusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 18, worin die Alkyl(meth)acrylate A) 2 bis 40, insbesondere 5 bis 40 und
speziell 5 bis 30 Gew.-% Monomere Aiii) enthalten.

15

20. Verfahren zur Herstellung von Polymerzusammensetzungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19, bei dem eine Mischung aus

A) 95 - 40 Gew.-% Alkyl(meth)acrylat (A) enthaltend

20 Ai) 20 - 95 Gew.-% mindestens eines Alkyl(meth)acrylats mit 16 bis 40 C-Atomen im Alkylrest und

Aii) 5 - 80 Gew.-% mindestens eines (Meth)acrylsäureesters eines in 2-Stellung zur Hydroxylgruppe einen C₆-C₂₀-Alkylrest tragenden C₈-C₂₂-Alkohols in Gegenwart von

B) 5 - 60 Gew.-% eines Ethylen-Copolymers

25 durch Zugabe eines Radikalkettenstarters copolymerisiert wird.

21. Verfahren nach Anspruch 20, bei dem die Polymerisation in Gegenwart der 0,1 bis 10-fachen der Menge an Lösemittel bezogen auf die Menge an A) und B) durchgeführt wird.

30

22. Verfahren gemäß Anspruch 20 und/oder 21, bei dem das Lösemittel ein aliphatischer Kohlenwasserstoff oder ein aliphatisches Kohlenwasserstoffgemisch mit einem Flammpunkt von mindestens 60 °C ist.

23. Konzentrat, enthaltend 10 bis 80 Gew.-% der Polymerzusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19 und 90 bis 20 Gew.-% organisches Lösemittel.

5

24. Konzentrat nach Anspruch 23, wobei das organische Lösemittel eine Mischung aus aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen ist.

10

25. Konzentrat gemäß Anspruch 23 und/oder 24, wobei das organische Lösemittel mindestens 20 Gew.-% aromatische Kohlenwasserstoffe enthält.

26. Konzentrat gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 23 bis 25, das zusätzlich zur Polymerzusammensetzung einen Wachs-Dispergator und/oder einen Asphaltendispergator enthält.

15

27. Verwendung von Polymerzusammensetzungen oder Konzentraten gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19 und 23 bis 26 zur Verbesserung der Kälteeigenschaften von paraffinhaltigen Mineralölen, ausgewählt auch Rohölen, Rückstandsölen und Produkten der Mineralöldestillation.

20

28. Verwendung gemäß Anspruch 27, wobei das paraffinhaltige Mineralöl Rohöl ist.

25

29. Verwendung gemäß Anspruch 27 und/oder 28, dadurch gekennzeichnet, dass dem paraffinhaltigen Mineralöl 10 bis 10.000 Gew.-ppm der Polymerzusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19 zugesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/079357

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08F220/18 C08F255/02 C10L1/196
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F C10L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2014/165457 A1 (CASTRO IVETTE GARCIA [DE] ET AL) 19 June 2014 (2014-06-19) paragraphs [0001], [0015] - [0023], [0053], [0067], [0068], [0082], [0083] examples 15,16 -----	1-29
Y	DE 103 35 360 A1 (SANYO CHEMICAL IND LTD [JP]) 12 February 2004 (2004-02-12) paragraphs [0003], [0049], [0060], [0062] example 5 -----	1-29
A	WO 2014/095408 A1 (BASF SE [DE]) 26 June 2014 (2014-06-26) -----	1-29



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 January 2017

Date of mailing of the international search report

02/02/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fernandez Recio, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/079357

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2014165457 A1	19-06-2014	US 2014165457 A1	19-06-2014
		US 2016032200 A1	04-02-2016
DE 10335360 A1	12-02-2004	DE 10335360 A1	12-02-2004
		JP 3996558 B2	24-10-2007
		JP 2004124080 A	22-04-2004
		US 2004077509 A1	22-04-2004
WO 2014095408 A1	26-06-2014	AR 094082 A1	08-07-2015
		AU 2013361815 A1	28-05-2015
		CA 2889773 A1	26-06-2014
		CN 104837871 A	12-08-2015
		EP 2935345 A1	28-10-2015
		WO 2014095408 A1	26-06-2014

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08F220/18 C08F255/02 C10L1/196 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08F C10L		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 2014/165457 A1 (CASTRO IVETTE GARCIA [DE] ET AL) 19. Juni 2014 (2014-06-19) Absätze [0001], [0015] - [0023], [0053], [0067], [0068], [0082], [0083] Beispiele 15,16 -----	1-29
Y	DE 103 35 360 A1 (SANYO CHEMICAL IND LTD [JP]) 12. Februar 2004 (2004-02-12) Absätze [0003], [0049], [0060], [0062] Beispiel 5 -----	1-29
A	WO 2014/095408 A1 (BASF SE [DE]) 26. Juni 2014 (2014-06-26) -----	1-29
☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
26. Januar 2017		02/02/2017
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Fernandez Recio, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/079357

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
US 2014165457	A1	19-06-2014	US	2014165457	A1	19-06-2014		
			US	2016032200	A1	04-02-2016		

DE 10335360	A1	12-02-2004	DE	10335360	A1	12-02-2004		
			JP	3996558	B2	24-10-2007		
			JP	2004124080	A	22-04-2004		
			US	2004077509	A1	22-04-2004		

WO 2014095408	A1	26-06-2014	AR	094082	A1	08-07-2015		
			AU	2013361815	A1	28-05-2015		
			CA	2889773	A1	26-06-2014		
			CN	104837871	A	12-08-2015		
			EP	2935345	A1	28-10-2015		
			WO	2014095408	A1	26-06-2014		
