



(11)

EP 1 109 883 B2

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Nach dem Einspruchsverfahren

- (45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:
03.09.2014 Patentblatt 2014/36
- (45) Hinweis auf die Patenterteilung:
27.10.2004 Patentblatt 2004/44
- (21) Anmeldenummer: **99953661.8**
- (22) Anmeldetag: **26.08.1999**
- (51) Int Cl.:
C11D 3/37 (2006.01)
- (86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/DE1999/002748
- (87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2000/012660 (09.03.2000 Gazette 2000/10)

(54) VERFAHREN ZUR EFFIZIENZSTEIGERUNG VON TENSIDEN UND VERFAHREN ZUR UNTERDRÜCKUNG LAMELLARER MESOPHASEN IN MIKROEMULSIONEN SOWIE EIN TENSID, WELCHEM EIN ADDITIV BEIGEFÜGT IST

METHOD FOR INCREASING THE EFFICIENCY OF SURFACTANTS WITH SIMULTANEOUS SUPPRESSION OF LAMELLAR MESOPHASES AND SURFACTANTS WITH AN ADDITIVE ADDED THERETO

PROCEDE D'AUGMENTATION DE L'EFFICACITE DE TENSIOACTIFS ET DE SUPPRESSION SIMULTANEE DE MESOPHASES SMECTIQUES, AINSI QUE TENSIOACTIFS AUXQUELS A ETE AJOUTE UN ADDITIF

(84) Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE	WO-A2-96/28132 DE-A- 19 634 477 GB-A- 1 103 201 GB-A- 2 223 235 US-A- 4 266 610 US-A- 4 384 974 US-A- 4 698 178 US-A- 5 162 378 US-A- 5 294 658 US-A- 5 518 648
(30) Priorität: 28.08.1998 DE 19839054	
(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 27.06.2001 Patentblatt 2001/26	<ul style="list-style-type: none"> • A. KABALNOV ET AL.: 'Micoremulsions in amphiphilic and polymer-surfactant systems' COLLOID AND POLYMER SCIENCE Bd. 274, Nr. 4, 1996, Seiten 297 - 308 • Dow Corning Produktinformation über Polydimethylsiloxan, 1997 • Auszug aus CTFA Online zum Stichwort "Methoxy PEG-22/Dodecyl Glycol Copolymer=Elfacos E200 • Auszug aus Römpf Chemie Lexikon, Online-Version, Stichwort "Cholesterin", Juni 2004 • Auszug aus Römpf Chemie Lexikon, Online-Version, Stichwort "Petrolether" März 2002 • Auszug aus Römpf Chemie Lexikon, Online-Version, Stichwort "Isostearinsäure", November 2003 • Polymere aus Römpf Online • P. ALEXANDRIDIS ET AL.: 'Amphiphilic Block Copolymers', 2000, ELSEVIER VERLAG, AMSTERDAM Seiten 191 - 252 • Zitat aus Entgegenhaltung D4, Spalte 2, Zeile 16-28, nämlich US3427271 • Produktinformation der Firma AKZO NOBEL betreffend Elfacos E200
(73) Patentinhaber: Forschungszentrum Jülich GmbH 52425 Jülich (DE)	
(72) Erfinder:	
• ALLGAIER, Jürgen D-52074 Aachen (DE)	
• WILLNER, Lutz D-52070 Aachen (DE)	
• RICHTER, Dieter D-52428 Jülich (DE)	
• JAKOBS, Britta D-40764 Langenfeld (DE)	
• SOTTMANN, Thomas D-50999 Köln (DE)	
• STREY, Reinhard D-50935 Köln (DE)	
(56) Entgegenhaltungen:	
EP-A- 0 481 717 EP-A- 0 870 781	
EP-A2- 0 407 089 EP-A2- 0 455 185	
EP-B1- 0 018 085 WO-A1-94/22420	
WO-A1-98/06818 WO-A1-98/15255	

- Datenbankrecherche betreffend Verbindung mit der CAS-Nummer 88507-00-0
- B. ELVERS ET AL.: 'Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry', Bd. A24, VHC, WEINHEIM Seiten 83 - 84
- Abhandlung über Ppropfcopolymere aus Römpf
- Abhandlung über den Begriff Kammpolymere aus Römpf
- D. SCHAEFER ET AL.: 'Silicone Surfactants', 1990, CARL HANSER VERLAG, MÜNCHEN Seiten 154 - 158
- B. GRÜNING ET AL.: 'Silicone Surfactants', Bd. 26, 1989, CARL HANSER VERLAG, MÜNCHEN Seiten 312 - 317
- J. ROIDL: 'Anwendung der Siliconcopolymere und Silicone mit funktionellen Gruppen in der Kosmetik' PARFÜMERIE UND KOSMETIK Bd. 4, Nr. 86, 1989, Seiten 232 - 239
- M. KAHLWEIT ET AL.: 'Über das Phasenverhalten ternärer Systeme des Typs H₂O - Öl - Nichtionisches Tensid', Bd. 261, 1983, COLLOID AND POLYMER SCIENCE Seiten 954 - 964
- ABCR Katalog "Silicon Compounds: Silanes & Silicones"
- W.M. GELBART ET AL.: 'Micelles, Membranes, Microemulsions and Monolayers', 1994, SPRINGER-VERLAG, NEW YORK Seite 430FF
- 'Viscosity-molecular weight Relationship for Polydimethylsiloxane', Bd. 4, 1966, POLYMER LETTERS Seiten 317 - 322
- Y. ITO ET AL.: 'Critical molecular weight for onset of Non-Newtonian flow and upper Newtonian viscosity of Polydimethylsiloxane' JOURNAL OF POLYMER SCIENCE Bd. 10, 1972, Seiten 2239 - 2248
- 'Brockhaus Enzyklopädie', Bd. 17, 1992, F.A. BROCKHAUS, MANNHEIM vol. "Polymere", Seite 336
- Ausdruck der Internetseite aus "Wikipedia" <http://de.wikipedia.org/wiki/Blockcopolymer>, Einleitung Punkt 4
- PROF. DR. J. FALBE ET AL.: 'Römpf Chemie Lexikon', 1990, GEORG THIEME VERLAG, NEW YORK Seite 791

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Effizienzsteigerung von Tensiden bei simultaner Unterdrückung lamellarer Mesphasen insbesondere in Mikroemulsionen und Emulsionen, sowie Tenside, welchen ein Additiv beigemischt ist.

[0002] Emulsionen und Mikroemulsionen werden nach dem Stand der Technik durch nichtionische, anionische oder kationische Tenside stabilisiert. Die Tenside vermögen ein unpolares Lösungsmittel (Öl) in einem polaren Lösungsmittel (z.B. Wasser) oder Wasser in Öl zu solubilisieren. Die Effizienz der Tenside wird in der Menge Tensid ausgedrückt, welche benötigt wird, um einen bestimmten Anteil Öl im Wasser oder umgekehrt zu solubilisieren. Man unterscheidet bei Wasser-Öl-Tensid-Mischungen zusätzlich zwischen Emulsionen und Mikroemulsionen. Während Mikroemulsionen thermodynamisch stabil sind, sind Emulsionen thermodynamisch instabil und zerfallen. Im mikroskopischen Bereich spiegelt sich dieser Unterschied darin wieder, daß die emulgier-ten Flüssigkeiten in Mikroemulsionen in kleinere Flüssigkeitsvolumina (z.B. 10^{-15} µl) gefaßt sind als in Emulsionen (z.B. 10^{-12} µl). Thermodynamisch instabile Emulsionen weisen somit größere Strukturgrößen auf.

[0003] In Mikroemulsionssystemen können lamellare Mesphasen auftreten. Lamellare Mesphasen führen zu optischer Anisotropie und erhöhter Viskosität. Diese Eigenschaften sind z.B. für Waschmittel unerwünscht, da die lamellaren Mesphasen nicht auswaschbar sind. Weiterhin beeinflussen Additive im Allgemeinen das Temperaturverhalten der Emulsionen und Mikroemulsionen. So ist im Phasendiagramm eine Verlagerung der Einphasengebiete für Öl-Wasser-Tensid-Mischungen in andere Temperaturbereiche zu beobachten, wenn ein Additiv zugegeben wird. Die Verschiebungen können in der Größenordnung von 10°C liegen. Dies hat jedoch zur Folge, daß z.B. Waschmittelrezepturen geändert werden müssen, um sie dem sich jeweils neu einstellenden Temperaturverhalten des Einphasengebietes anzupassen. Zusätzlich besteht das Bedürfnis, unter Einsparung von Tensiden ein mindestens gleich gutes Emulgierungsverhalten zu erlangen und die Grenzflächenspannung zu verkleinern, das bedeutet, beispielsweise die Waschkraft von Waschmitteln zu verbessern.

[0004] Die europäische Patentschrift EP 0 018 085 B1 offenbart einen Sprengstoff mit guten Sprengereigenschaften in Form einer Wasser - in Öl - Mikroemulsion. Die Mikroemulsion enthält ein Blockcopolymer.

[0005] Die Veröffentlichung "Microemulsions in amphiphilic and polymer-surfactant systems" in Colloid Polym. Sci. 274: 297-308 (1996) aus dem Steinhoff-Verlag offenbart den Zusatz von hydrophob modifizierter Ethyl(hydroxyethyl) Cellulose zu Mikroemulsionssystemen.

[0006] Die Schrift DE 196 34 477 A1 offenbart die Herstellung einer Mikroemulsion, die AB-Blockcopolymeren mit einem in unpolaren Lösungsmitteln löslichen Block A und einem in polaren Lösungsmitteln löslichen Block

B enthalten.

[0007] Das US Patent 5,162,378 offenbart Mikroemulsionen, die Cetyl Dimethicone Copolyol und in einigen Beispielen das Methoxy PEG-22/Dodecylcopolymer (Elfacos E200) enthalten.

[0008] Es ist daher die Aufgabe der Erfindung, die Effizienz von Tensiden zu steigern. Weiterhin soll das Auftreten von lamellaren Phasen in Mikroemulsionen bzw. Wasser-, Öl-, Tensidgemischen unterdrückt werden.

10 Das Temperaturverhalten der Emulsionen und Mikroemulsionen soll durch Zugabe des Additivs unbeeinflußt bleiben, das heißt, die Lage des Einphasengebietes im Phasendiagramm soll durch Zugabe der Additive bezüglich der Temperatur im wesentlichen nicht beeinflußt werden. Es soll ein Additiv geschaffen werden, welches die Lage des Einphasengebietes bezüglich der Temperatur nicht beeinflußt. Es soll ebenfalls ein Additiv zur Verfügung gestellt werden, welches die oben genannten Vorteile hat und z.B. einem Waschmittel zugemischt werden kann ohne daß eine Rezepturänderung der verbleibenden Waschmittelrezeptur vorgenommen werden muß. Es soll eine Möglichkeit geschaffen werden, Mikroemulsionen herzustellen, deren Größe der emulgierten Flüssigkeitsteilchen denen von Emulsionen entsprechen.

20 **[0009]** Überraschenderweise werden die Aufgaben, ausgehend vom Oberbegriff des Anspruchs 1, erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass als Additiv ein AB-Blockcopolymer mit einem wasserlöslichen Block A und einem wasserunlöslichen Block B zugegeben wird, wo-

30 bei als Block A des AB Blockcopolymers ein Polyethylenoxid (PEO) eingesetzt wird und als Block B des AB Blockcopolymers ein Polydien oder ein mindestens teilweise hydriertes Polydien eingesetzt wird und ausgehend vom Oberbegriff des Anspruchs 2 dadurch gelöst,

35 dass dem Wasser-Öl-Tensidgemisch als Additiv ein AB Blockcopolymer mit einem wasserlöslichen Block A und einem wasserunlöslichen Block B zugegeben wird, wo-

40 bei die Blöcke A und B ein Molekulargewicht zwischen 500-5000 g/mol aufweisen. Gemäß Anspruch 3 wird die Aufgabe erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass einem Öl-Wasser-Öl-Tensidgemisch in Mikroemulsionen als Additiv ein AB-Blockcopolymer mit einem wasserlöslichen Block A und einem wasserunlöslichen Block B zugegeben wird, wobei die Blöcke A und B ein Molekulargewicht

45 zwischen 500-5000 g/mol aufweisen.

[0010] Erfindungsgemäß wird durch die Zugabe des AB-Blockcopolymers zur Wasser-Öl-Tensid-Mischung die Lage des einphasigen Gebietes im Phasendiagramm im Temperaturgebiet nicht verändert, die Effizienz der

50 Tensidmischung wird erheblich gesteigert, lamellare Mesphasen werden in Mikroemulsionen unterdrückt.

[0011] Außerdem behalten Mikroemulsionen ihre für sie charakteristischen Eigenschaften unter Vergrößerung ihrer Strukturgröße; so nehmen die emulgierten

55 Strukturen Größen von bis zu ca. 2000 Angström an. Somit wird eine Mikroemulsion erhalten, die die Strukturgrößen einer Emulsion hat, aber thermodynamisch stabil ist. Die Größe der emulgierten Flüssigkeitsteilchen

hängt von der Temperatur und der zugesetzten Menge Blockcopolymer, bzw. damit von der Zusammensetzung des Tensidgemisches, ab.

[0012] Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

[0013] Die Blöcke A und B können dabei Molekulargewichte zwischen 500 u und 60000 u annehmen. Als Block A wird bevorzugt ein Polyethylenoxid (PEO)- Block eingesetzt. Jedoch können alle Blöcke A eingesetzt werden, die wasserlöslich sind, so daß sie in Verbindung mit Block B ein Amphiphil bilden. Weiterhin können für den Block A beispielhaft Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Polystyrolsulfonsäure sowie deren Alkalimetallsalze, bei denen mindestens teilweise eine Substitution der Säurefunktion durch Alkalimetallkationen erfolgt ist, Polyvinylpyridin und Polyvinylalkohol, Polymethylvinylether, Polyvinylpyrrolidin, Polysaccharide sowie deren Gemische genannt werden.

Für den Block B kommen verschiedene wasserunlösliche Komponenten des genannten Molekulargewichts zum Einsatz. So kann Block B das Produkt einer anionischen 1,2-, 3,4-Polymerisation, bzw. 1,4 Polymerisation von Dienen sein. In Folge kann Block B weiterhin das Produkt einer mindestens teilweisen Hydrierung der Polydiene sein. Als typische monomere Bestandteile kommen 1,3 Butadien, Isopren, alle Konstitutumere des Dimethylbutadien, 1,3 Pentadien, 2,4 Hexadiene, α -Methylstyrol, Isobutylen, Ethylen, Propylen, Styrol oder Alkylacrylate und Alkylmethacrylate wobei die Alkylgruppe zwischen 2 und 20 Kohlenstoffatome enthält zum Einsatz. Block B kann auch Polydimethylsiloxan sein. Als Block B kann das Polymerisat eines einzigen Monomers oder eines Monomerengemisches verwendet werden. Block B kann als Seitenketten Methyl-, Ethyl-, Vinyl-Phenyl- oder Benzylgruppen aufweisen.

Die Doppelbindungen in der Polydienkette sowie in den Vinylgruppen, die als Seitenkette existieren können, können entweder ganz oder teilweise hydriert sein. Jedoch kann erfindungsgemäß jedes genügend amphiphile Blockcopolymer eingesetzt werden. Die erfindungsgemäß eingesetzten AB-Blockcopolymere können vorzugsweise aus einer anionischen Polymerisation erhalten werden.

Bei geringeren Molekulargewichten der Blöcke A und B in einer Größenordnung von ca 500-5000 g/mol für die Blöcke A und B werden besonders vorteilhafte Eigenschaften der erfindungsgemäß AB-Blockcopolymere in Anwendungsprodukten beobachtet. So lösen sich die Polymere mit diesen niedrigen Molekulargewichten schnell und gut auf. Dies gilt zum Beispiel für Lösungen in Seifen und Waschmitteln.

[0014] In den erfindungsgemäß eingesetzten AB-Blockcopolymeren sollen die beiden Blöcke A und B ein möglichst hohen Unterschied in ihrer Polarität aufweisen. Dabei soll Block A möglichst polar sein und Block B möglichst unpolar. Hierdurch wird das amphiphile Verhalten gesteigert. Block A soll wasserlöslich sein und Block B soll in unpolaren Medien löslich sein. Vorteilhafterweise

ist Block B in Mineralölen oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen bzw. in Mineralölen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen löslich. Dies gilt auch bei Raumtemperatur.

5 Weiterhin können auch AB-Blockcopolymere des Typs ABA und BAB eingesetzt werden, die als Triblockcopolymere bezeichnet werden.

[0015] Beispieldhaft können folgende Tenside (C) und deren Gemische mit den erfindungsgemäßen Additiven verwendet werden:

10 • nichtionische Tenside der Klasse Alkylpolyglycolether (C_iE_j) mit $i \geq 8$ ($C = C$ -Atome in der Alkylkette, $E = E$ thylenoxideinheiten)

15 • nichtionische Tenside der Klasse Alkylpolyglucoside (APG) "Zuckertenside", C_iG_j mit $i \geq 8$) mit Cottensid Alkohol (C_xOH , $x \geq 6$)

20 • anionische Tenside, z.B. AOT (Natrium bis (2-ethylhexyl)sulfosuccinat)

• kationische Tenside

25 • Tensidgemische

• technische Tenside

[0016] Im Folgenden sollen einige Begriffe definiert werden:

30 $C =$ Ein beliebiges Tensid, wie anionisches, kationisches, nichtionisches Tensid oder Zuckertensid, sowie deren Gemische, die mindestens zwei Tenside enthalten. $D =$ Additiv, welches dem Tensid C erfindungsgemäß zugefügt wird.

$\gamma =$ Gesamttensidkonzentration (Massenbruch) aus C und

$$40 D \text{ mit } \gamma = \frac{m(C) + m(D)}{m_{ges}}$$

Hierin sind:

45 $m =$ Masse in g.

$\gamma =$ dimensionsloser Massenbruch

50 $m_{ges} =$ Gesamtmasse aus $m_{wasser} + m_{Öl} + m(C) + m(D)$

55 $\bar{\gamma} =$ Gesamttensidkonzentration am Kreuzungspunkt, an dem im Phasendiagramm das einphasige auf das dreiphasige Gebiet trifft. Dies entspricht der bei gegebenen Wasser/Öl-Verhältnis minimal zur vollständigen Solubilierung von Wasser und Öl notwendigen Gesamttensidkonzentration.

60 $\delta =$ Massenbruch des Additivs D im Gemisch Tensid

$$C + \text{Additiv D, entspricht } \delta = \frac{m(D)}{m(C) + m(D)}$$

mit m = Masse in g und

δ = Massenbruch (dimensionslos)

[0017] Im Folgenden soll die Erfindung beispielhaft erläutert werden.

[0018] PX/Y = Additiv mit einem Molekulargewicht in 1000g/mol X an hydrophober Alkylkette (hydriertes 1,4-Polyisopren) und einem Molekulargewicht in 1000g/mol Y an Polyethylenoxid.

Beispiel P5/5 : die Alkylkette hat ein Molekulargewicht von 5000 g/mol (= u) und die Polyethylenoxidkette hat ein Molekulargewicht von 5000 g/mol.

P22/15: die Alkylkette hat ein Molekulargewicht von 22000 g/mol und die Polyethylenoxidkette hat ein Molekulargewicht von 15000 g/mol.

Die auf diese Weise dargestellten Additive sind AB-Blockcopolymeren.

Die hier beispielhaft dargestellten Verbindungen können nach dem Herstellungsverfahren aus der DE 196 34 477 A1 erhalten werden.

[0019] Das Verhalten der erfundungsgemäßen Mikroemulsionen ist in den Figuren dargestellt:

Fig.1: Typischer Temperatur/Tensidkonzentrations-
schnitt durch das Phasenprisma bei konstantem
Wasser/Öl-Verhältnis für das H₂O-Tetradekan-
C₆E₂-System zum Vergleich.

Fig.2: Die Einphasengebiete für das Gemisch Wasser/n-Dekan-C₁₀E₄-P5/5 als Funktion der Zugabe P5/5 (δ) in einem Temperatur/Tensidkonzentrationsdiagramm.

Fig.3: Die Einphasengebiete für das Gemisch Wasser/n-Dekan-C₁₀E₄-P10/10 als Funktion der Zugabe P10/10 (δ) in einem Temperatur/Tensidkonzentrationsdiagramm.

Fig.4: Die Einphasengebiete für das Gemisch Wasser/n-Dekan-C₁₀E₄-P22/22 als Funktion der Zugabe P22/22 (δ) in einem Temperatur/Tensidkonzentrationsdiagramm.

Fig.5: Die Einphasengebiete für das Gemisch Wasser/n-Dekan-C₁₀E₄-P5/3 als Funktion der Zugabe P5/3 (δ) und P5/2 (δ) in einem Temperatur/Tensidkonzentrationsdiagramm.

Fig.6: Die Einphasengebiete für das Gemisch Wasser/n-Dekan-C₁₀E₄-P22/15 als Funktion der Zugabe P22/15 (δ) in einem Temperatur/Tensidkonzentrationsdiagramm.

Fig.7: Die Einphasengebiete für das Gemisch Was-

ser/n-Dekan-C₁₀E₄-P5/15 und Wasser/n-Dekan-C₁₀E₄-P15/PEO15 (P15 = Polysisopren mit Molekulargewicht 5000g/mol, PEO15 = Polyethylenoxid mit Molekulargewicht 15000 g/mol (AB-Blockcopolymer).) als Funktion der Zugabe δ in einem Temperatur/Tensidkonzentrationsdiagramm.

Fig.8: Die Einphasengebiete für das Gemisch Wasser/n-Dekan-C₁₀E₄-P5/30 als Funktion der Zugabe P5/30 (δ) in einem Temperatur/Tensidkonzentrationsdiagramm.

Fig.9: Die Einphasengebiete für das Gemisch (Wasser+NaCl)/n-Dekan-AOT-P5/5 als Funktion der Zugabe P5/5 (δ) in einem Temperatur/Tensidkonzentrationsdiagramm.

Fig.10: Die Einphasengebiete für das Gemisch Wasser/n-Oktan-Oktanol-C₈G₁-P5/5 (C₈G₁ = n-octyl- β -D-Glucopyranosid, welches ein Zuckertensid ist) als Funktion der Zugabe P5/5 (δ) in einem Tetraeder-
schnitt bei einem konstantem Wasser/Öl-Verhältnis und T=25°C. C₈G₁ ist hierbei ein Zuckeramphiphil.

Fig.11: Übersicht: $\tilde{\gamma}$ als Funktion von δ für die verschiedenen Wasser/n-Dekan-C₁₀E₄-Px/y-Systeme.

Fig.12 Einphasengebiete für die Systeme H₂O-n-Dekan-C₁₀E₄-P22/22 (leere Kreise) und H₂O-n-Dekan-C₁₀E₄-P1/1 (schwarze Rauten) in Abhängigkeit von δ .

Fig.13: Einphasengebiete für die Systeme H₂O-Cyclohexan-C₈E₄-PS1/PEO1 (PS1 = Polystyrol mit Molekulargewicht 1000g/mol, PEO1 = Polyethylenoxid mit Molekulargewicht 1000g/mol ; (AB-Blockcopolymer)) in einem Temperatur/Tensidkonzentrationsdiagramm. Das Verhältnis H₂O/Cyclohexan ist 1:1.

[0020] Die in den Figuren 1 bis 9 und 11 bis 12 realisierten H₂O/n-Dekan-Verhältnisse sind 1:1.

[0021] Figur 1 stellt den Typ von Phasendiagramm nach dem Stand der Technik dar, der die Grundlage für die Figuren 1 bis 8 liefert.

[0022] Dabei ist die Temperatur T gegen die Gesamtensidkonzentration γ für das System Wasser/n-Tetradecan-C₆E₂ und ein Wasser/n-Tetradekan-Verhältnis von 1:1 aufgetragen. Bei höheren Tensidkonzentrationen befindet sich das Einphasengebiet 1 des Gemisches. An diesen Gebiet schließt sich in Richtung kleinerer Tensidkonzentrationen ein geschlossenes Dreiphasengebiet 3 an. Oberhalb und unterhalb der Phasengrenzlinien befinden sich Zweiphasengebiete 2. Der Punkt, an dem alle Phasengebiete zusammenentreffen, wird durch die Tensidkonzentration $\tilde{\gamma}$ und die Temperatur \tilde{T} definiert. Je mehr $\tilde{\gamma}$ zu kleinen Werten verschoben ist, desto größer ist die Strukturgröße der Mikroemulsionen.

[0023] Die in den Figuren 2 bis 9 dargestellten T/γ -Diagramme beziehen sich auf Systeme auf ein konstantes Wasser/Öl-Volumenverhältnis von 1:1 und sollen im Folgenden allgemein erläutert werden.

[0024] In diesen Diagrammen sind Kurven zu jeweils einem δ -Wert eingezeichnet, welche die Begrenzung des jeweiligen zu einem δ -Wert gehörigen Einphasengebiet charakterisiert. Die Spitze der jeweiligen Kurve ist derjenige Punkt, an dem verschiedene Mehrphasengebiete zusammentreffen. Je weiter die Spitze einer Kurve bei niedrigeren Tensidkonzentrationen, d.h. γ -Werten, angesiedelt ist, desto größer ist die Effizienz des Tensids C durch die Zugabe des Blockcopolymeren D.

[0025] Figur 2 zeigt, wie sich die Effizienz des Gesamtensids mit der Zugabe des Blockcopolymeren vergrößert. Zusätzlich ist keine wesentliche Verschiebung des Einphasengebietes auf der Temperaturachse zu verzeichnen. Dieses ist gleichbedeutend damit, daß das Blockcopolymer D die Lage der Wirksamkeit des Tensids C bezüglich seiner Anwendungstemperatur im wesentlichen invariant läßt. Außerdem treten in den untersuchten Mischungen keine lamellaren Mesophasen auf.

[0026] In Figur 3 treten sowohl in Bezug auf die Effizienz als auch auf das Temperaturverhalten die selben Charakteristika auf.

[0027] Die Effizienz des Gesamtensids wird auch in dem in Figur 4 gezeigten Beispiel gesteigert und die Temperaturlage bleibt im wesentlichen erhalten. Lamellare Phasen werden nicht beobachtet.

[0028] In Figur 5 verschieben sich die Kurven isotherm unter Effizienzsteigerung und Vermeidung von lamellaren Phasen. Die Rauten geben das System mit P5/3 wieder. Durch die grauen Kreise wird das System mit P5/2 dargestellt.

[0029] In Figur 6 ist das gleiche Verhalten zu beobachten wie in Figur 5.

[0030] In Figur 7 und 8 ist ebenfalls eine wesentliche Effizienzsteigerung zu beobachten. Weiterhin treten bei den in den Figuren 7 und 8 dargestellten Versuchen keine lamellaren Phasen auf. In Figur 7 sind die grauen Punkte P15/PEO15 und die Dreiecke P5/15.

Während in den Figuren 2-8 die Effizienzsteigerung des nitionischen Tensides $C_{10}E_4$ durch die Zugabe von Blockcopolymeren dokumentiert wurde, ist in Figur 9 die Effizienzsteigerung in einem anionischen Tensidsystem (Wasser+NaCl)/n-Dekan-AOT-P5/5 gezeigt.

Um die Effizienzsteigerung der Blockcopolymeren für eine weitere Tensidklasse zu dokumentieren, ist in Fig 10 ein Schnitt durch einen Phasentetraeder im System Wasser/n-Oktan-Oktanol- $C_8G_1P5/5$, bei dem das Verhältnis Wasser/n-Oktan 1:1 ist, gezeigt. Dabei wird das Phasenverhalten hier nicht durch die Temperatur sondern durch die Zugabe eines Cotensides (Oktanol) bestimmt. Auch hier verschiebt sich das Einphasengebiet durch die Zugabe von Blockcopolymeren zu wesentlich kleineren Tensidkonzentrationen und außerdem auch zu kleineren Cotensid-Konzentrationen.

[0031] Figur 11 dokumentiert in einer Übersicht die er-

findungsgemäß sehr starke Effizienzsteigerung der Blockcopolymer-Zumischungen. Aufgetragen sind die Gesamttensidkonzentrationen am Kreuzungspunkt γ als Funktion der Zugabe δ des Blockcopolymeren.

5 Im Gegensatz zu konventionellen Tensidmischungen führt bei den Blockcopolymeren schon eine sehr geringe Zugabe δ zu einem stärkeren Absinken von γ , und damit zu starker Effizienzsteigerung.

10 **[0032]** Der Wert des Wasser/Öl-Grenzflächenspannungsminimums korreliert mit der Effizienz der Tensidmischung, wobei z.B. für den Waschprozeß eine möglichst niedrige Grenzflächenspannung erwünscht ist.

15 **[0033]** In Figur 12 ist ebenfalls eine Effizienzsteigerung zu beobachten. Weiterhin treten bei diesen Versuchen keine lamellaren Phasen auf.

20 **[0034]** Die Messungen in Figur 13 wurden in Cyclohexan vorgenommen, da die Cycloalkane die besten Voraussetzungen für die Löslichkeit von Polystyrol innerhalb der Gruppe der Alkane liefern. Außerdem wurde als Tensidkomponente C_8E_4 verwendet, um trotz der veränderten unpolaren Komponente Cyclohexan eine ähnliche Ausgangseffizienz zu erhalten. Auch hier werden lamellare Phasen unterbunden.

25 **[0035]** Mit den erfindungsgemäß eingesetzten AB-Blockcopolymeren wird das Auftreten lammelarer Mesophasen unterdrückt. Das Temperaturverhalten der Mikroemulsionen bleibt unverändert, das heißt die Lage des Einphasengebietes bezüglich der Temperatur im Phasendiagramm wird durch die Zugabe der erfindungsgemäß eingesetzten Additive nicht beeinflußt. Daher muß die Rezeptur eines Waschmittels nicht verändert werden um eine gleichbleibende Lage des Einphasengebietes bezüglich der Temperatur im Einphasendiagramm zu bewirken.

30 Die erfindungsgemäßen AB-Blockcopolymeren können nicht nur in Waschmitteln eingesetzt werden; sie können mit derselben Wirkung auch beispielsweise als Zusätze in Lebensmitteln und Kosmetika sowie in allen industriellen oder technischen Anwendungen von Mikroemulsionen und Emulsionen, z.B. beim Einsatz in der Erdölförderung, in der Bodensanierung sowie bei der Anwendung als z.B. Reaktionsmedium verwendet werden.

35 Die mittels der erfindungsgemäßen Zugabe der AB-Blockcopolymeren hergestellten Mikroemulsionen weisen emulgierter Flüssigkeitsvolumina auf, deren Größe denen von Emulsionen entsprechen.

40 Die erfindungsgemäßen Wirkungen können durch jeden gemeinsamen Einsatz eines Tensids mit dem AB-Blockcopolymer in einem zu emulgierenden System erreicht werden. Ein Tensid, welchem ein erfindungsgemäßes AB-Blockcopolymer beigegeben ist, sowie jedes damit emulgierter System umfassend zusätzlich Wasser und/oder Öl sind daher von der Erfindung umfaßt.

45 Die erfindungsgemäßen Wirkungen beschränken sich nicht auf Emulsionen und Mikroemulsionen, sondern beeinflussen das Verhalten von Tensiden im allgemeinen in der beschriebenen Weise.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Steigerung der Effizienz von Tensiden in einer Mikroemulsion aus Wasser und Öl durch Zugeabe von Additiven mit einem wasserlöslichen und einem wasserunlöslichen Anteil, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Additiv ein AB-Blockcopolymer mit einem wasserlöslichen Block A und einem wasserunlöslichen Block B zugegeben wird, wobei als Block A des AB-Blockcopolymers ein Polyethylenoxid (PEO) eingesetzt wird und als Block B des AB-Blockcopolymers ein Polydien oder ein mindestens teilweise hydriertes Polydien eingesetzt wird.
2. Verfahren zur Verhinderung lamellarer Phasen in Wasser-, Öl, Tensidgemischen die in Mikroemulsionen vorliegen, **dadurch gekennzeichnet, dass** dem Wasser, Öl,- Tensidgemisch als Additiv ein AB-Blockcopolymer mit einem wasserlöslichen Block A und einem wasserunlöslichen Block B zugegeben wird, wobei die Blöcke A und B ein Molekulargewicht zwischen 500-5000g/mmol aufweisen.
3. Verfahren zur Stabilisierung der Temperaturlage des Einphasengebietes für Öl-, Wasser-, Tensidmischungen in Mikroemulsionen, denen ein Additiv zugegeben wird, bei dem den Öl-, Wasser-, Tensidmischungen als Additiv ein AB-Blockcopolymer mit einem wasserlöslichen Block A und einem wasserunlöslichen Block B zugegeben wird, wobei die Blöcke A und B ein Molekulargewicht zwischen 500-5000g/mol aufweisen.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Blockcopolymer eine Verbindung mit der Struktur nach dem Muster AB, ABA oder BAB zugegeben wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein öllösliche und in aliphatischen Kohlenwasserstoffen löslicher Block B eingesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** Block A ein Molekulargewicht zwischen 500 u und 60000 u hat.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, oder 4 bis 6 **dadurch gekennzeichnet, dass** Block B ein Molekulargewicht zwischen 500 u und 60000 u hat.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Block A ein Polyethylenoxid (PEO) eingesetzt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Block B ein Polydien oder ein mindestens teilweise hydriertes Poly-

dien eingesetzt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** Block B als Seitenketten mindestens eine Komponente aus den Gruppen von Methyl-, Ethyl-, Phenyl-, und vinyl- umfasst.

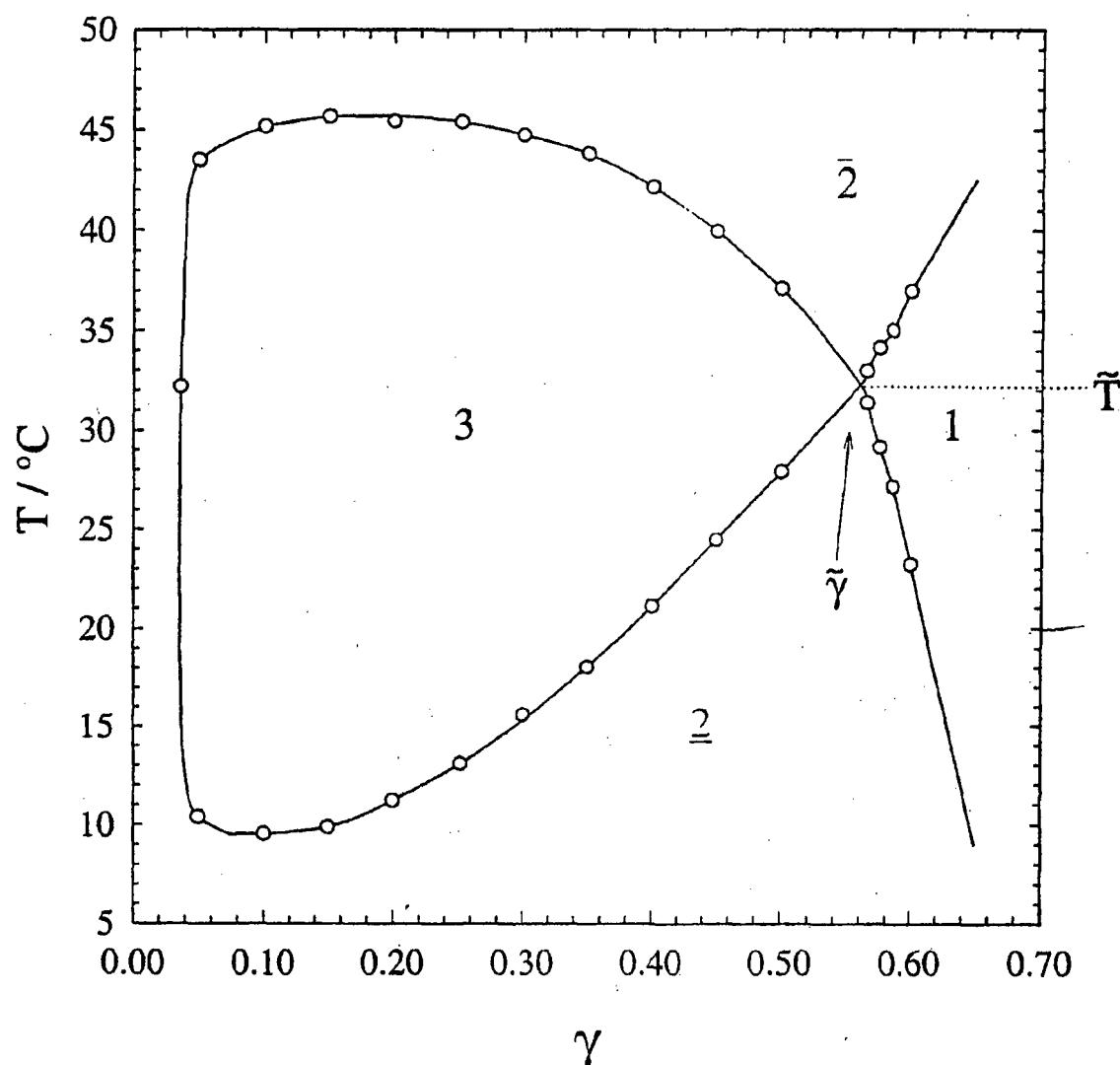
Claims

1. A method of increasing the efficiency of surfactants in a microemulsion consisting of water and oil by the addition of additives having a water-soluble and a water-insoluble component, **characterized in that**, as additive, an AB block copolymer with a water-soluble block A and a water-insoluble block B is added, a polyethylene oxide (PEO) being used as block A of the AB block copolymer and a polydiene or an at least partially hydrogenated polydiene being used as block B of the AB block copolymer.
2. A method of suppressing lamellar phases in water/oil/surfactant mixtures which are present in microemulsions, **characterized in that** an AB block copolymer with a water-soluble block A and a water-insoluble block B is added to the water/oil/surfactant mixture as additive, the blocks A and B having a molecular weight of between 500 and 5000g/mol.
3. A method of stabilizing the temperature state of the single-phase region for oil/water/surfactant mixtures in microemulsions to which an additive is added, in which case an AB block copolymer with a water-soluble block A and a water-insoluble block B is added to the oil/water/surfactant mixtures as additive, the blocks A and B having a molecular weight of between 500 and 5000g/mol.
4. A method according to one of Claims 1 to 4, **characterized in that** a compound having the structure according to type AB, ABA or BAB is added as block copolymer.
5. A method according to one of Claims 1 to 4, **characterized in that** a block B is used which is soluble in oil and in aliphatic hydrocarbons.
6. A method according to one of Claims 1, 4 or 5, **characterized in that** block A has a molecular weight of between 500 u and 60000 u.
7. A method according to one of Claims 1, or 4 to 6, **characterized in that** block B has a molecular weight of between 500 u and 60000 u.
8. A method according to one of Claims 2 to 7, **characterized in that** a polyethylene oxide (PEO) is used as block A.

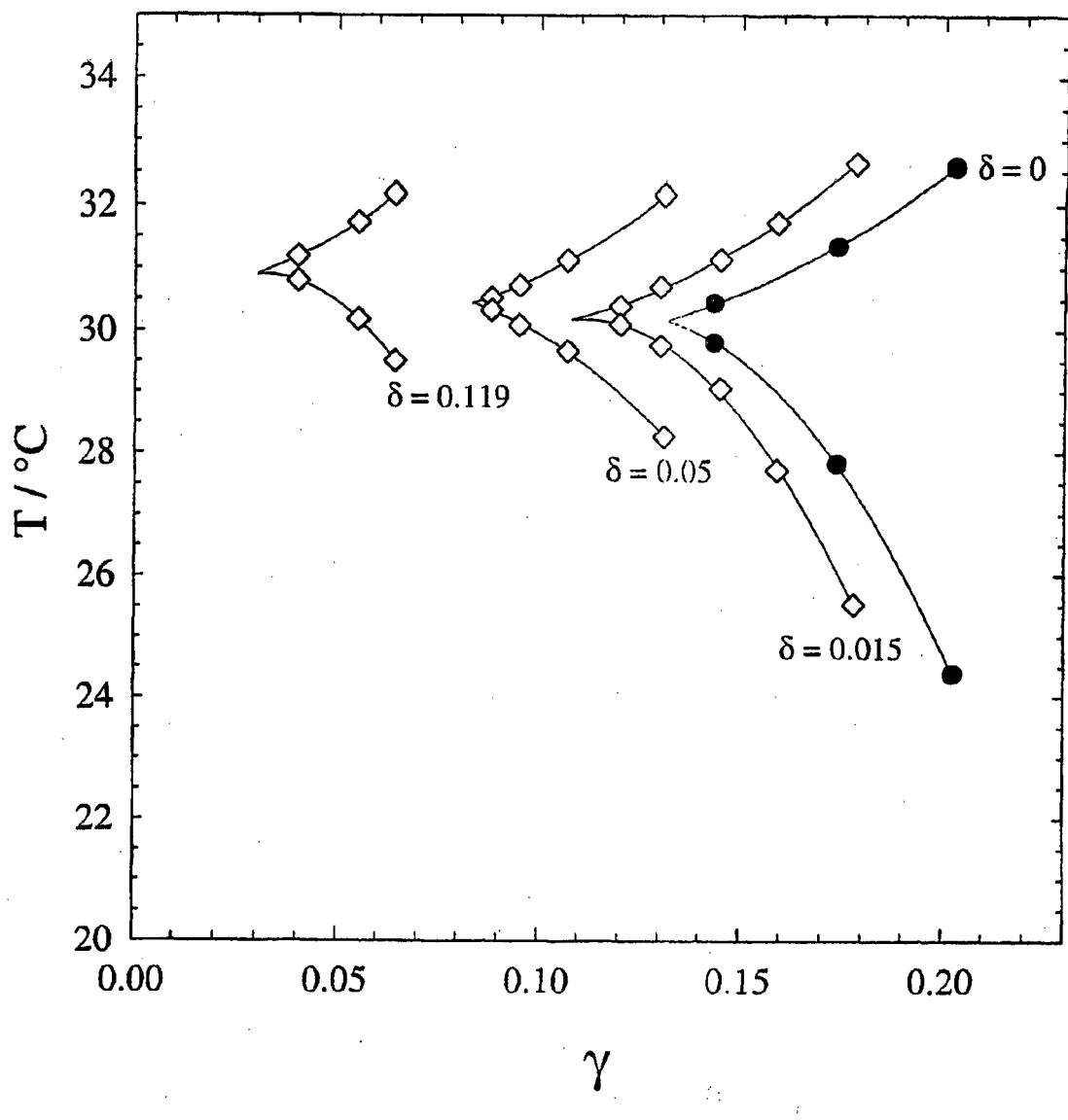
9. A method according to one of Claims 2 to 8, **characterized in that** a polydiene or an at least partially hydrogenated polydiene is used as block B.
10. A method according to Claim 9, **characterized in that** block B has, as side chains, at least one component from the groups consisting of methyl, ethyl, phenyl and vinyl. 5

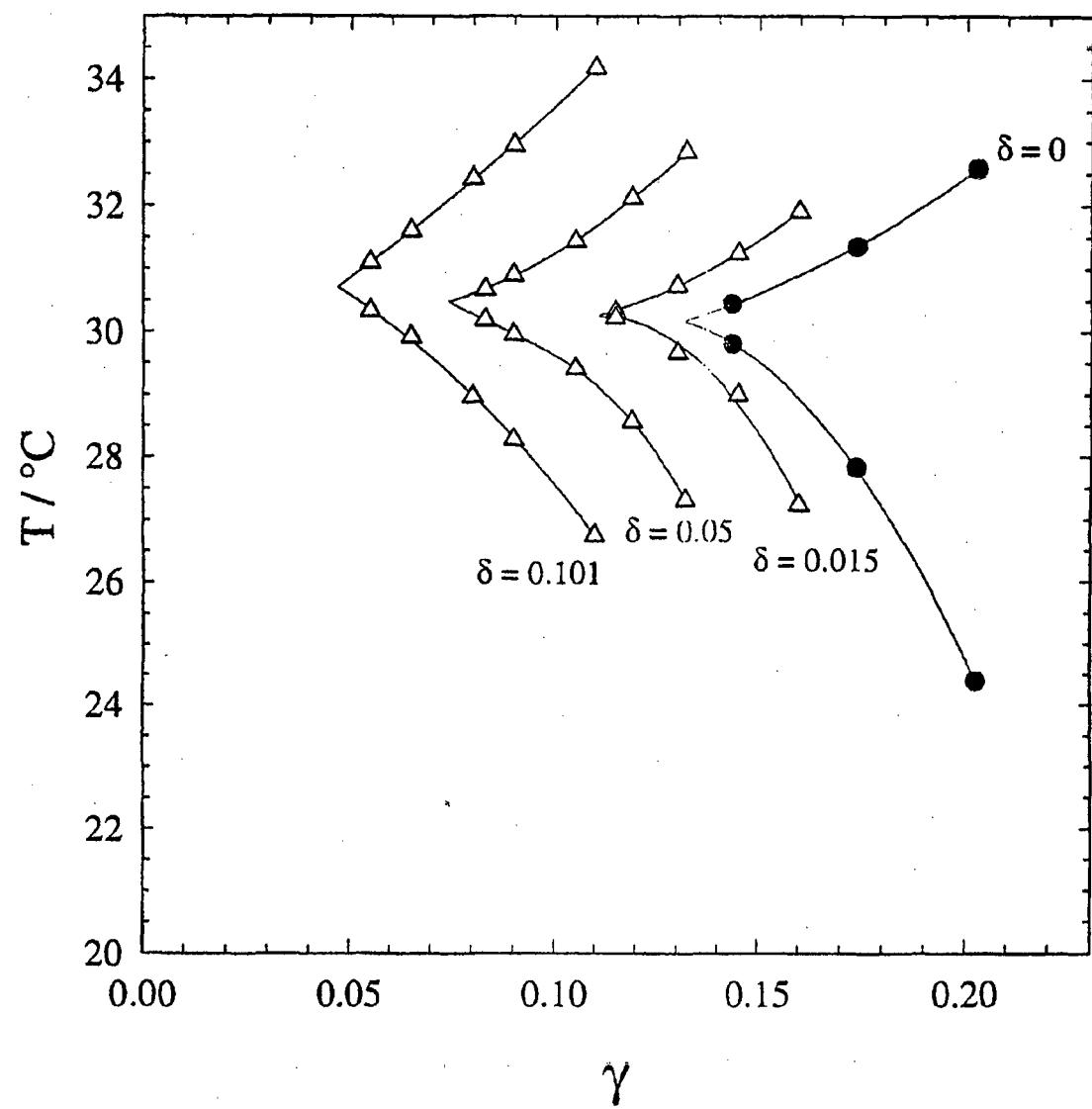
Revendications

1. Procédé d'augmentation de l'efficacité de tensioactifs dans une microémulsion d'eau et d'huile par l'ajout d'additifs ayant une partie hydrosoluble et une partie non hydrosoluble, **caractérisé en ce que** l'additif ajouté est un copolymère séquéncé AB avec une séquence A hydrosoluble et une séquence B non hydrosoluble, ladite séquence A dudit copolymère séquéncé AB étant un oxyde de polyéthylène (PEO) et ladite séquence B dudit copolymère séquéncé AB étant un polydiène ou un polydiène au moins partiellement hydrogéné. 20
2. Procédé pour éviter les phases lamellaires dans les mélanges eau/huile/tensioactif en microémulsion, **caractérisé en ce qu'on ajoute au mélange eau/huile/tensioactif un additif qui est un copolymère séquéncé AB avec une séquence A hydrosoluble et une séquence B non hydrosoluble, lesdites séquences A et B ayant une masse moléculaire comprise entre 500 et 5 000 g/mol.** 25
3. Procédé de stabilisation de la plage de température de la zone à une seule phase pour les mélanges eau/huile/tensioactif en microémulsion auxquels un additif est ajouté, dans lequel l'additif ajouté aux mélanges eau/huile/tensioactif est un copolymère séquéncé AB avec une séquence hydrosoluble A et une séquence non hydrosoluble B, lesdites séquences A et B ayant une masse moléculaire comprise entre 500 et 5 000 g/mol. 30
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** le copolymère séquéncé ajouté est un composé avec une structure sur le modèle AB, ABA ou BAB. 35
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'on utilise une séquence B liposoluble et soluble dans les hydrocarbures aliphatiques.** 40
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1, 4 ou 5, **caractérisé en ce que** la séquence A a une masse moléculaire comprise entre 500 u et 60 000 u. 45
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1, ou 4 à 6, **caractérisé en ce que** la séquence B a une masse moléculaire comprise entre 500 u et 60 000 u. 50
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 7, **caractérisé en ce que** la séquence A employée est un oxyde de polyéthylène (PEO). 55
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 8, **caractérisé en ce que** la séquence B employée est un polydiène ou un polydiène au moins partiellement hydrogéné.
10. Procédé selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** la séquence B comprend comme chaînes latérales au moins un élément des groupes méthyl, éthyl, phényl et vinyl. 60

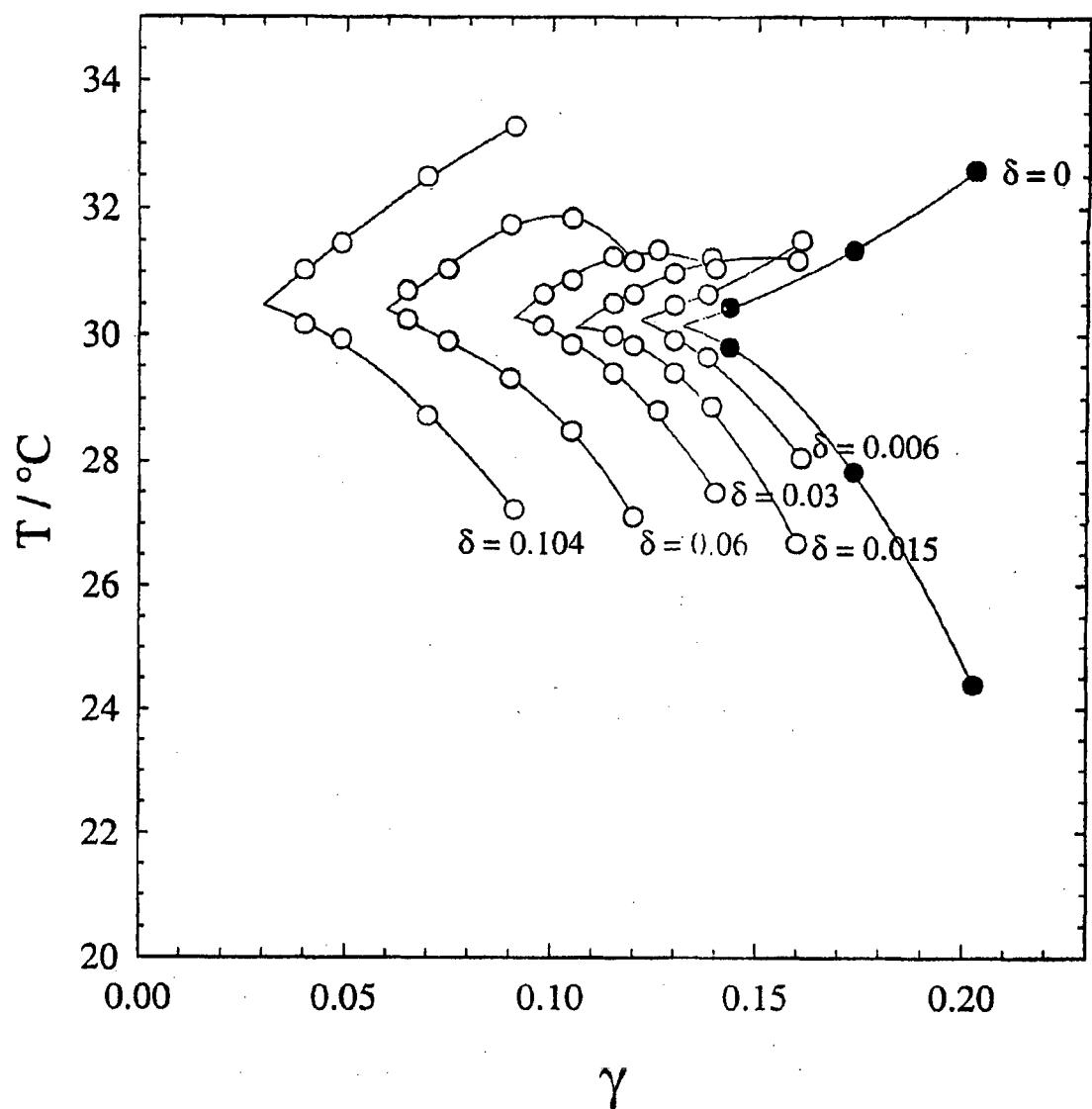


Figur 1

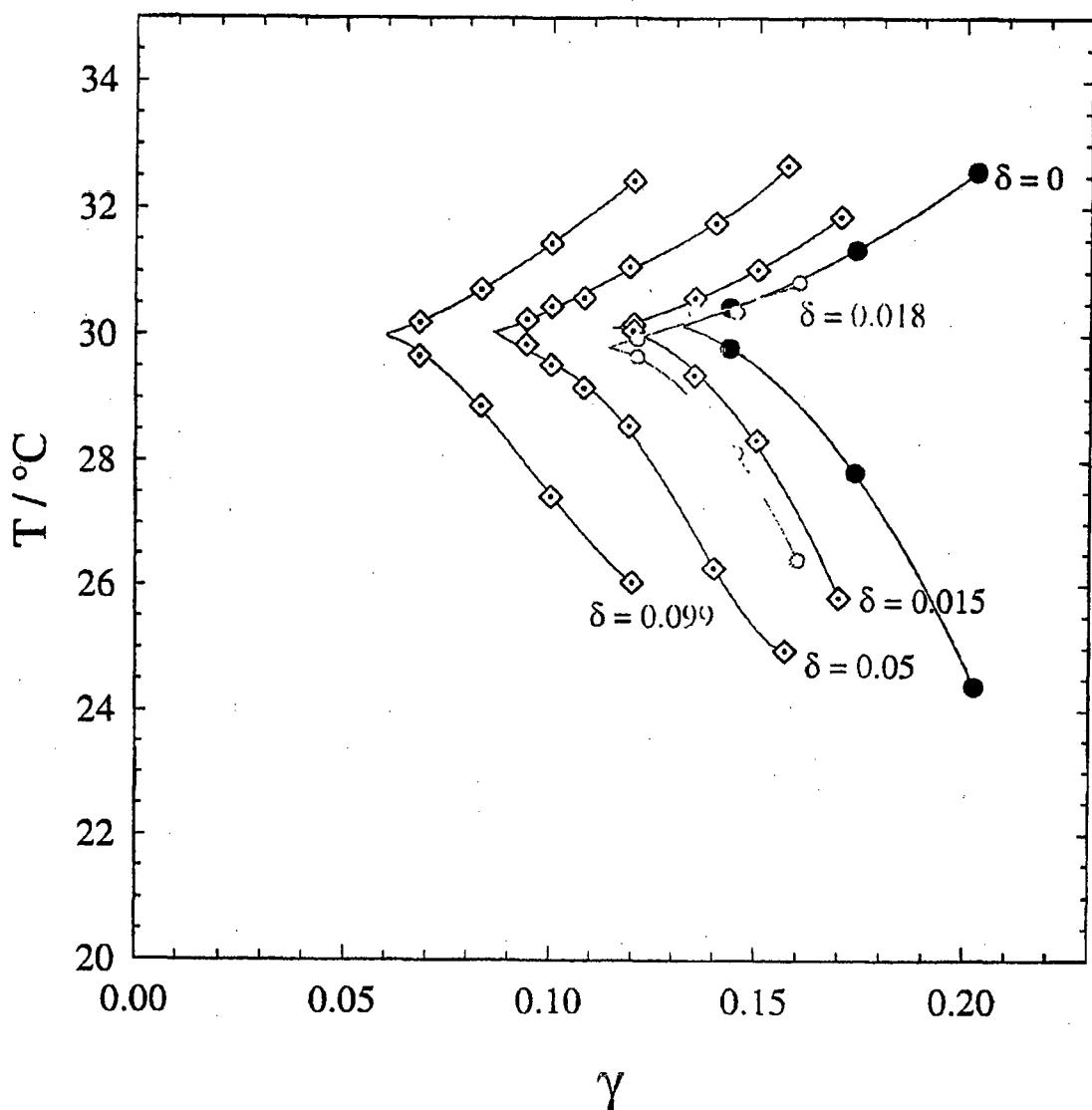
**Figur 2**



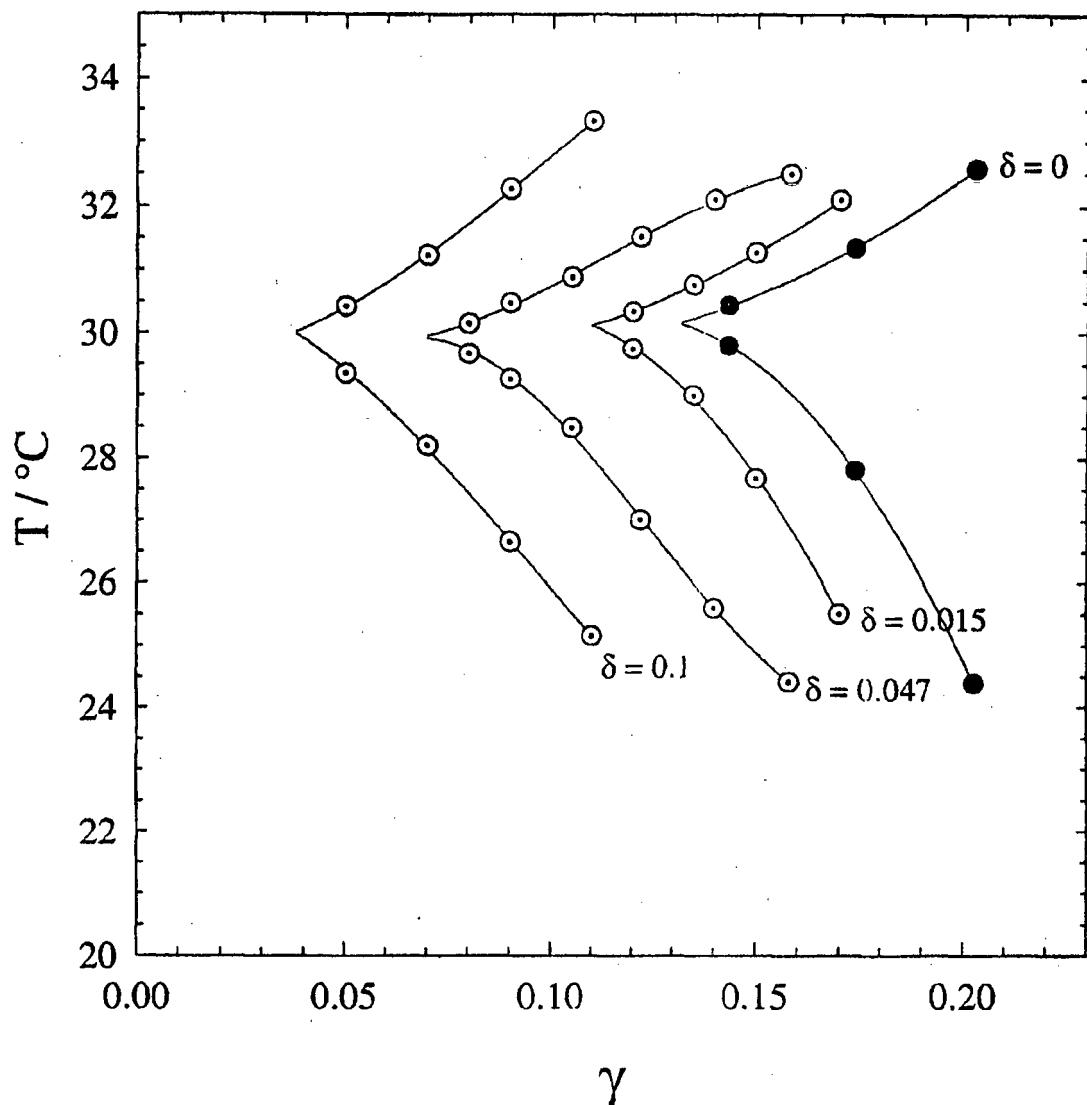
Figur 3



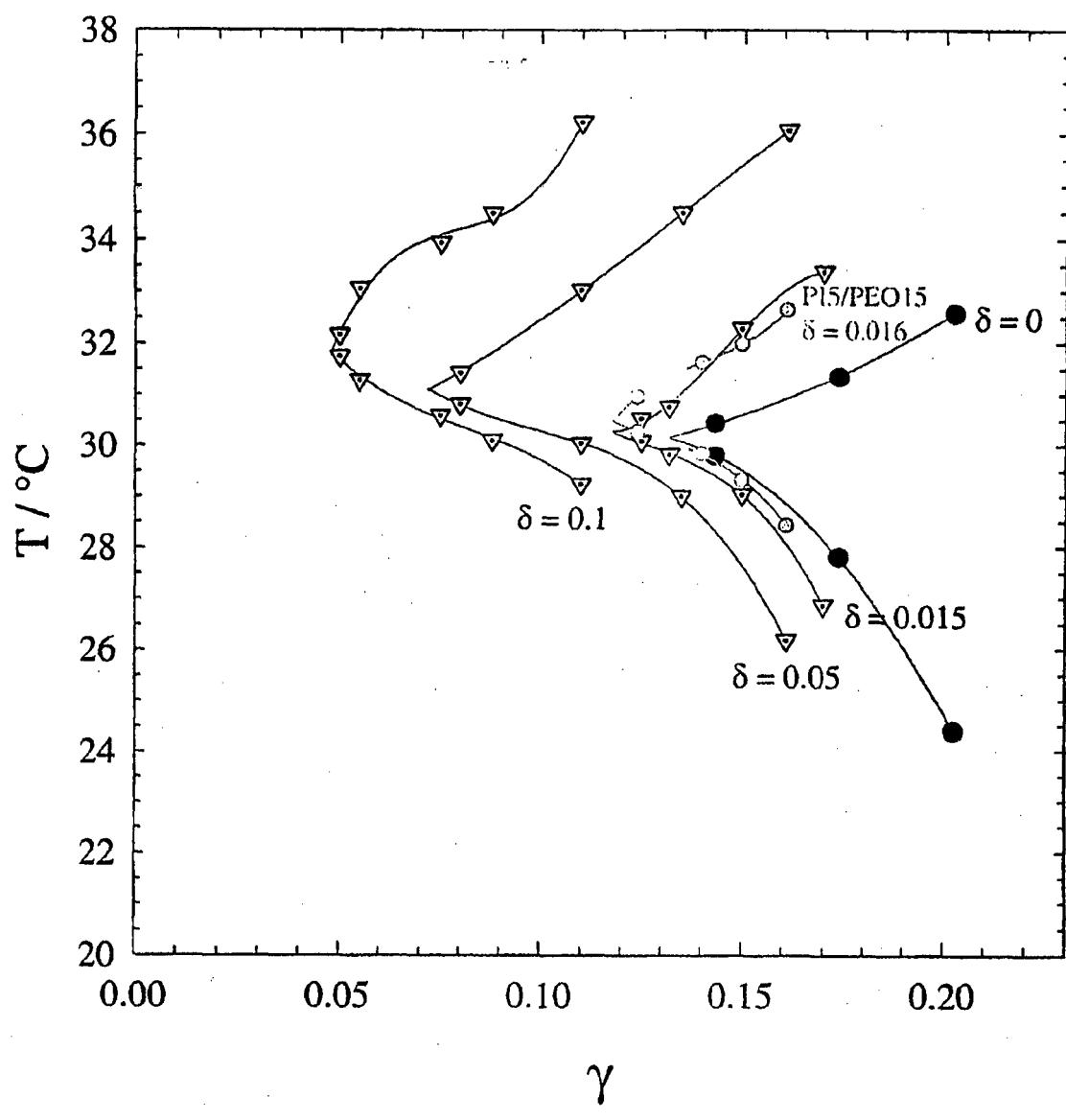
Figur 4



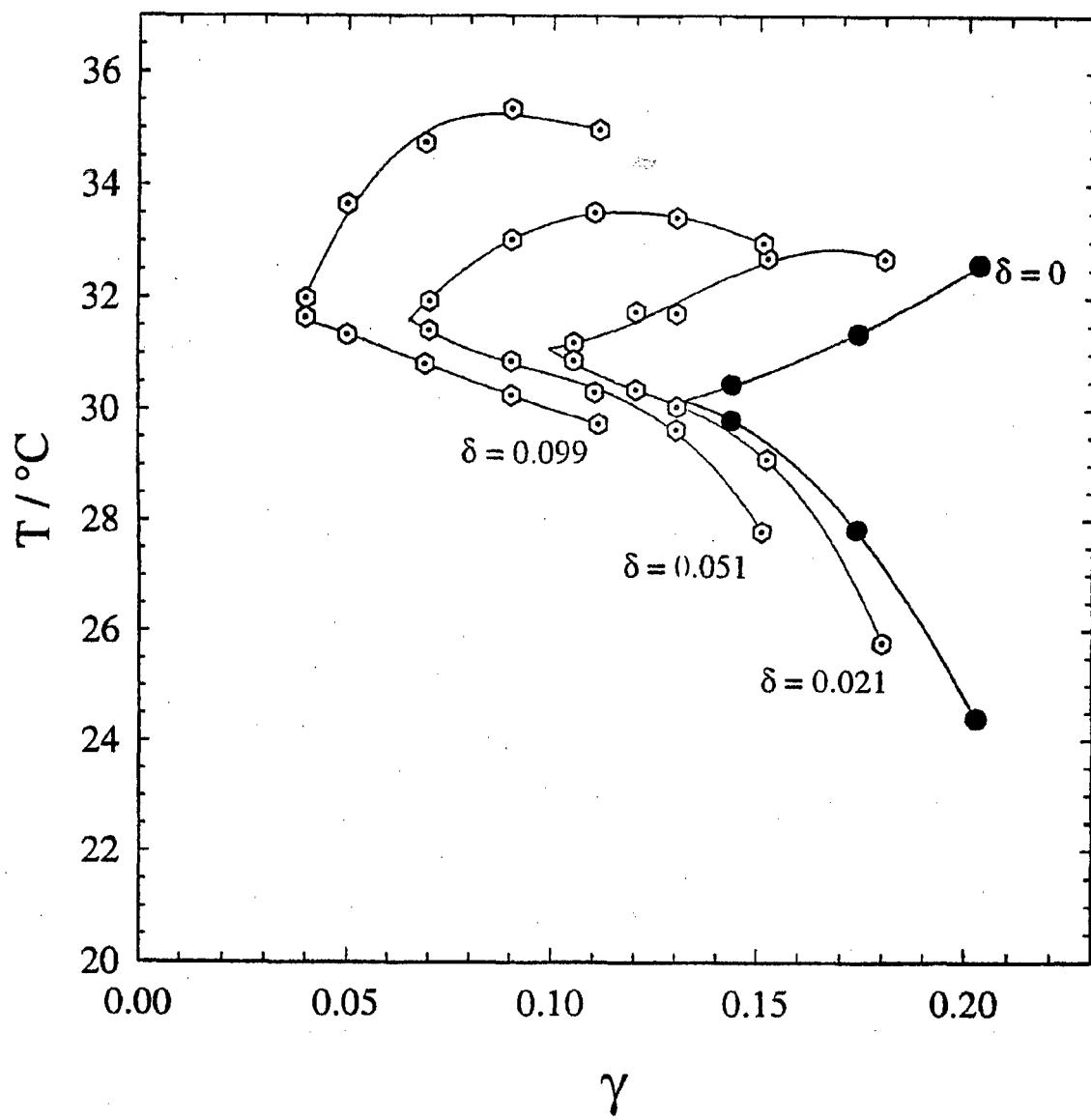
Figur 5



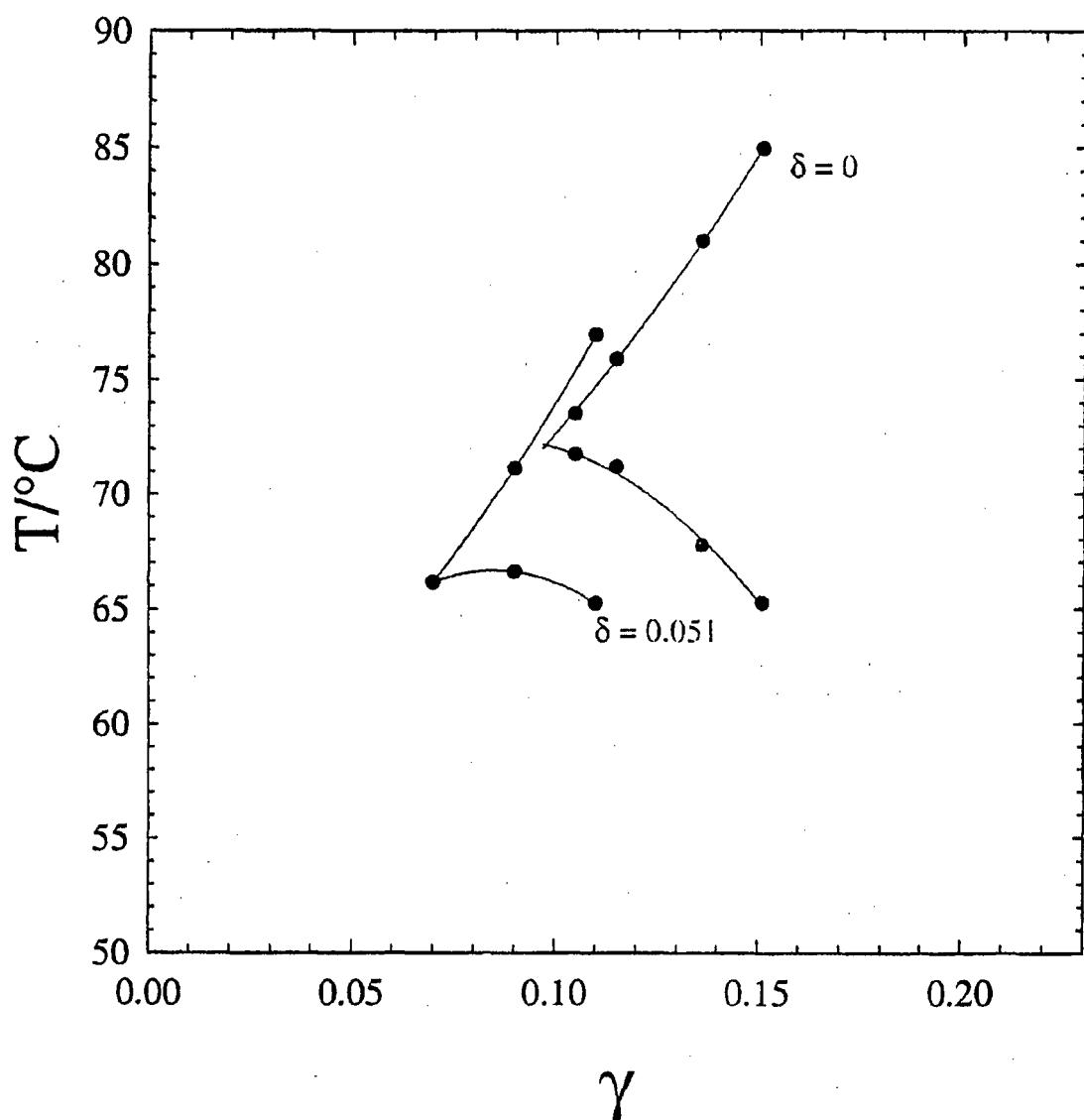
Figur 6

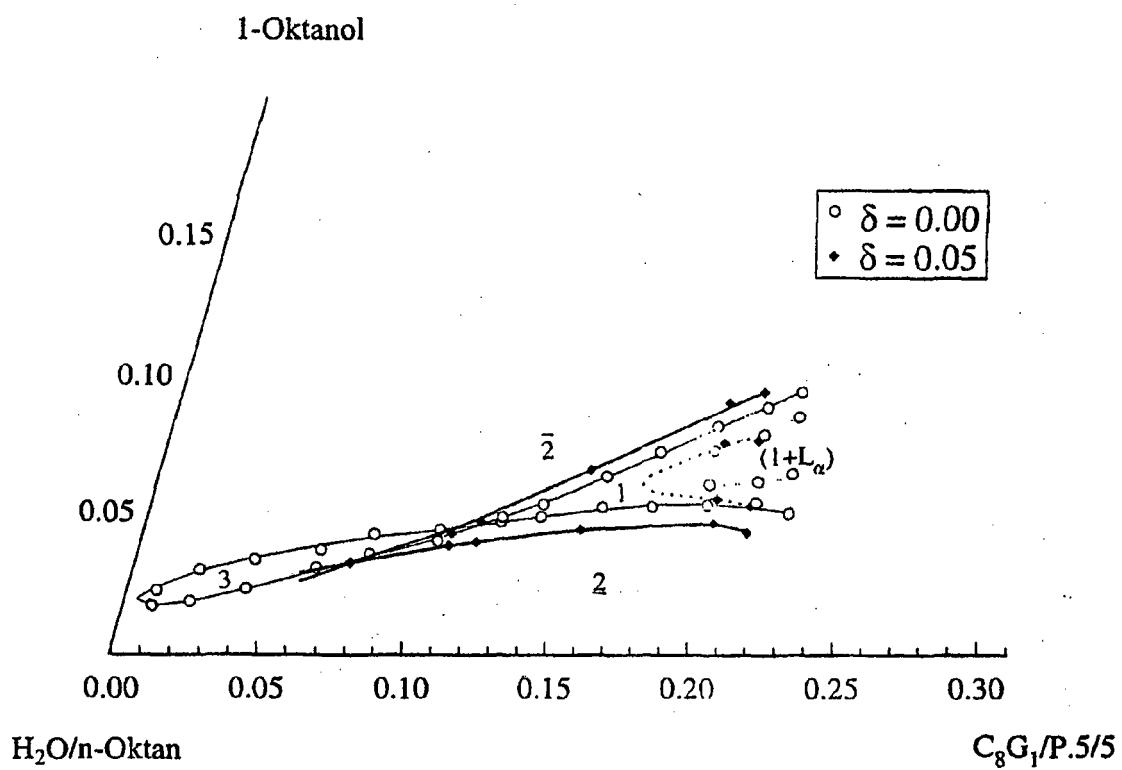


Figur 7

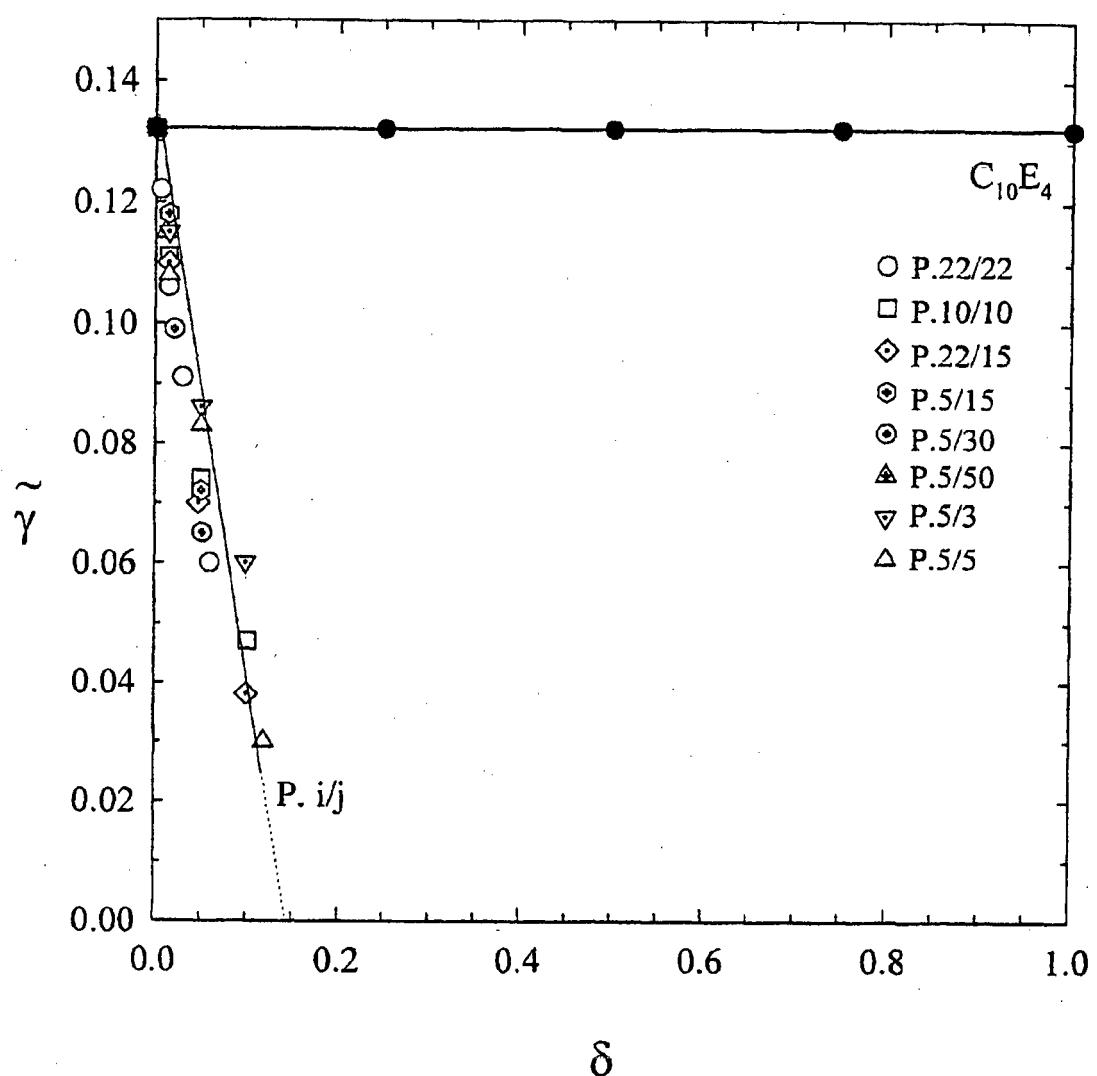


Figur 8

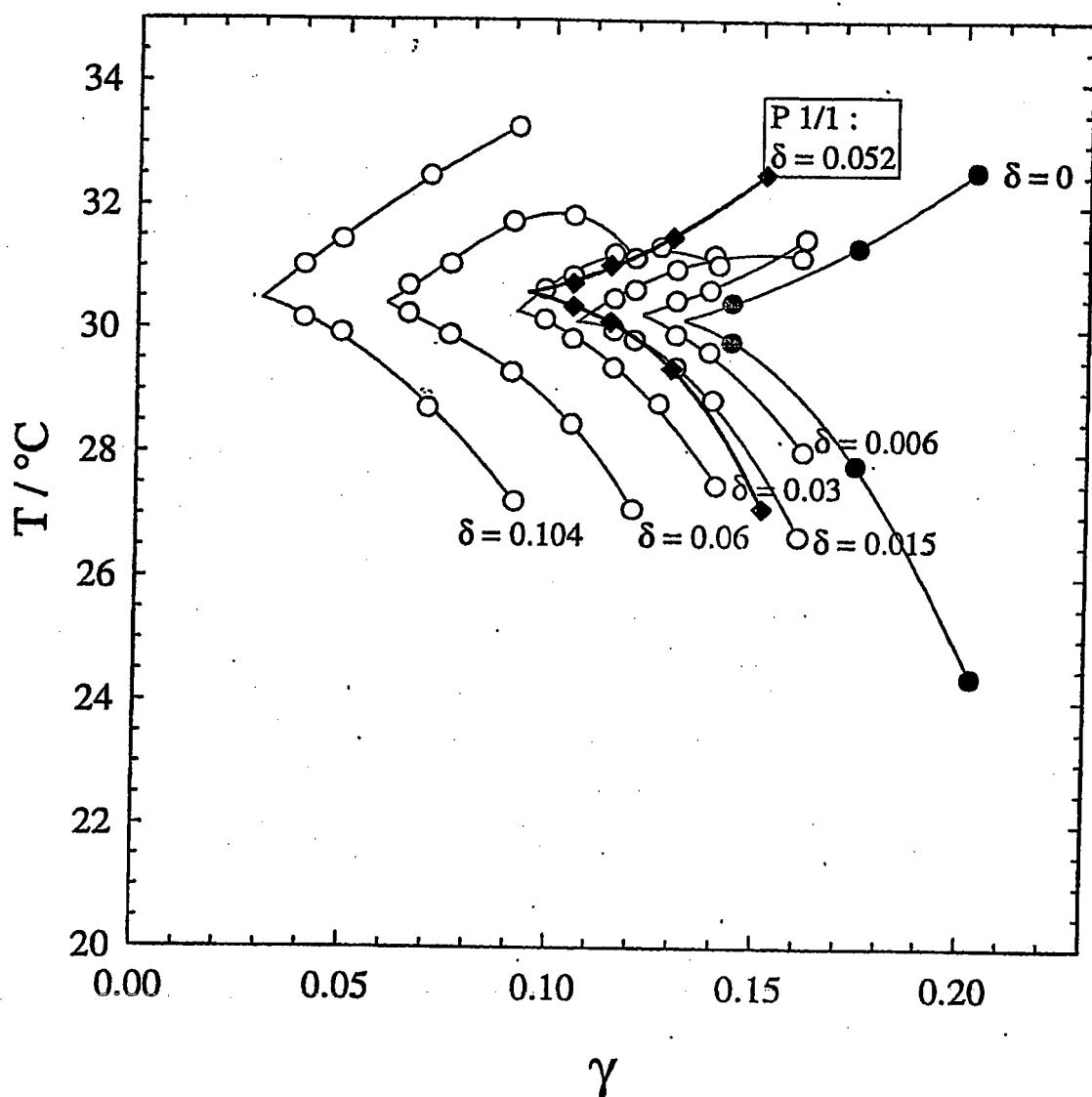
**Figur 9**

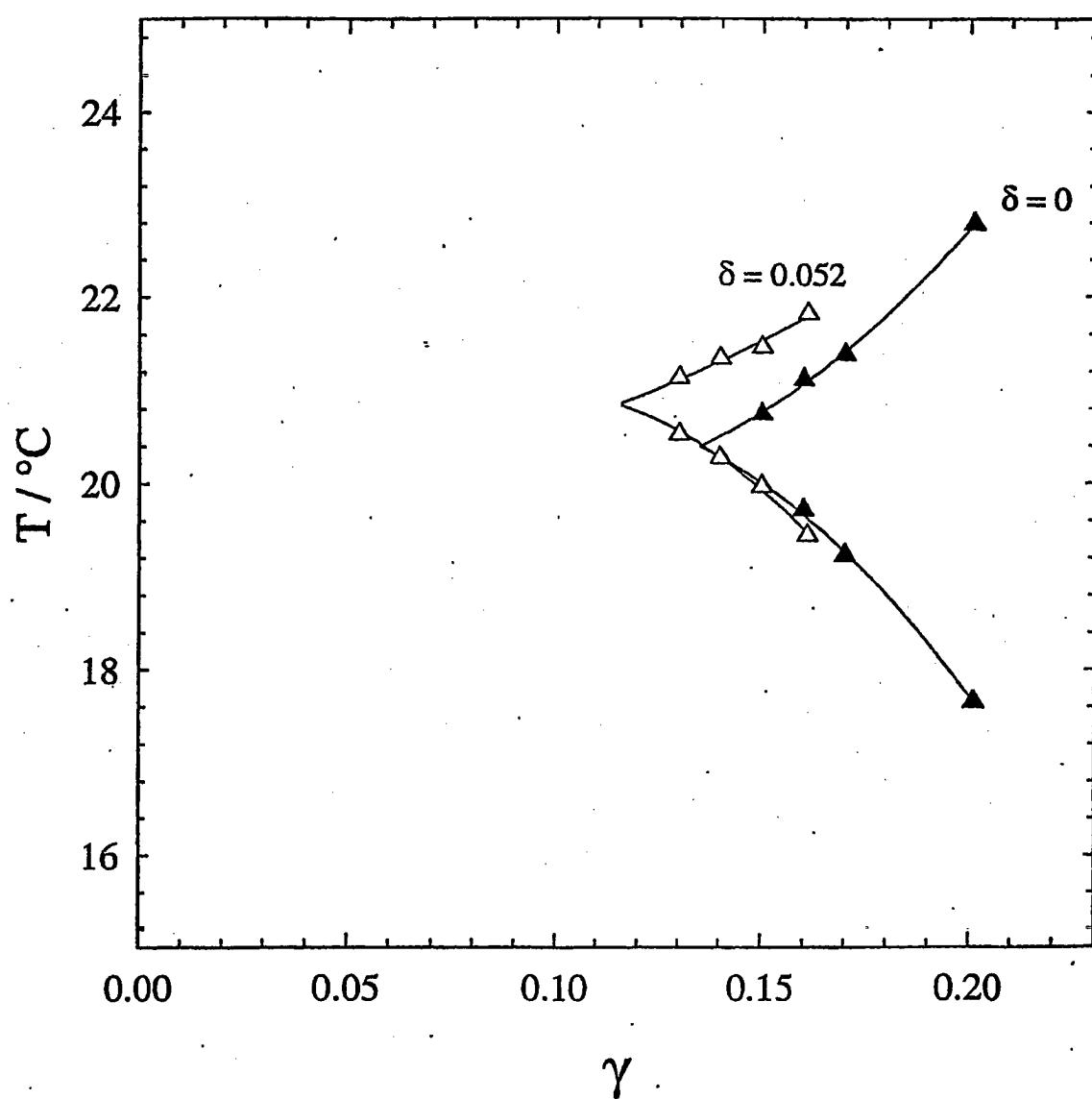


Figur 10



Figur 11

**Figur 12**



Figur 13

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

- EP 0018085 B1 [0004]
- DE 19634477 A1 [0006] [0018]
- US 5162378 A [0007]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Microemulsions in amphiphilic and polymer-surfactant systems. *Colloid Polym. Sci.*, 1996, vol. 274, 297-308 [0005]