

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 109 883 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

27.10.2004 Patentblatt 2004/44

(51) Int Cl.7: **C11D 3/37**

(86) Internationale Anmeldenummer:

PCT/DE1999/002748

(21) Anmeldenummer: **99953661.8**

(22) Anmeldetag: **26.08.1999**

(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**

(30) Priorität: **28.08.1998 DE 19839054**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

27.06.2001 Patentblatt 2001/26

(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

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- 5 294 658

US-A- 5 518 648

Bemerkungen:

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

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

EP 1 109 883 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Effizienzsteigerung von Tensiden bei simultaner Unterdrückung lamellarer Mesophasen 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 emulgierten 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 Mesophasen auftreten. Lamellare Mesophasen führen zu optischer Anisotropie und erhöhter Viskosität. Diese Eigenschaften sind z. B. für Waschmittel unerwünscht, da die lamellaren Mesophasen 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] Das britische Patent 1 103 201 offenbart Organosiloxanoxyalkylen Blockcopolymere die als organische Oberflächenaktivverbindungen verwendet werden können. Die deutsche Offenlegungsschrift 19634477 Al der Anmelderin offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Amphiphilen AB-Blockcopolymeren, bei denen der Block A aus der Monomereinheit A = konjugiertes Dien oder Alkan und der Block B aus der Monomereinheit B = Ethylenoxid besteht. Die britische Patentanmeldung 2 223 235 A offenbart eine Zusammensetzung umfassend Ethylenoxid - Propylenoxid - Blockcopolymer.

[0005] Es ist daher die Aufgabe der Erfindung, die Ef-

fizienz von Tensiden zu steigern und die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Öl in Anwesenheit von Tensiden noch stärker zu verringern. Weiterhin soll das Auftreten von lamellaren Phasen in Mikroemulsionen bzw. Wasser-, Öl-, Tensidgemischen unterdrückt werden. 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 zuge-mischt 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.

[0006] Überraschenderweise werden ausgehend vom Oberbegriff des Anspruchs 1 alle Aufgaben erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß als Additiv ein Blockcopolymer mit einem wasserlöslichen Block A und einem wasserunlöslichen Block B eingesetzt wird.

[0007] 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 Tensidmischung wird erheblich gesteigert, lamellare Mesophasen werden in Mikroemulsionen unterdrückt und die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Öl wird stärker abgesenkt als durch die Tenside alleine. Außerdem behalten Mikroemulsionen ihre für sie charakteristischen Eigenschaften unter Vergrößerung ihrer Strukturgröße; so nehmen die emulgierten 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.

[0008] Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

[0009] 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, Polysacchari-

de 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 Konstitumere 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 Monomergemisches 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 erfindungsgemäßen 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.

[0010] 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.

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

[0011] Beispielhaft können folgende Tenside (C) und deren Gemische mit den erfindungsgemäßen Additiven verwendet werden:

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

de (APG) "Zuckertenside", C_iG_j mit $i \geq 8$) mit Coten-sid Alkohol (C_x-OH , $x \geq 6$)

- anionische Tenside, z.B. AOT (Natrium bis (2-ethylhexyl)sulfosuccinat)
- kationische Tenside
- Tensidgemische
- technische Tenside

[0012] Im Folgenden sollen einige Begriffe definiert werden:

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.

γ = Gesamttensidkonzentration (Massenbruch) aus C und D mit $\gamma = \frac{m(C) + m(D)}{m_{ges}}$

Hierin sind:

m = Masse in g.

γ = dimensionsloser Massenbruch

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

$\tilde{\gamma}$ = 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 Solubilisierung von Wasser und Öl notwendigen Gesamttensidkonzentration.

δ = Massenbruch des Additivs D im Gemisch Tensid C + Additiv D, entspricht $\delta = \frac{m(D)}{m(C) + m(D)}$

mit m = Masse in g und

δ = Massenbruch (dimensionslos)

[0013] Im Folgenden soll die Erfindung beispielhaft erläutert werden.

[0014] 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 Mo-

lekulargewicht von 15000 g/mol.

Die auf diese Weise dargestellten Additive sind AB-Blockcopolymere.

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

[0015] Das Verhalten der erfindungsgemäßen Mikroemulsionen ist in den Figuren dargestellt:

Fig.1: Typischer Temperatur/Tensidkonzentrationschnitt 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 Wasser/n-Dekan-C₁₀E₄-P5/15 und Wasser/n-Dekan-C₁₀E₄-PI5/PEO15 (PI5 = Polyisopren mit Molekulargewicht 5000g/mol, PEO15 = Polyethylenoxyd 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 Tetraederschnitt bei einem konstantem Wasser/Öl-Verhältnis und T=25°C. C₈G₁ ist hierbei ein Zuckerkeramphil.

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

Fig.12: Öl/Wassergrenzflächenspannung als Funktion der Temperatur für das System Wasser/n-Dekan-C₁₀E₄-P5/5 für $\delta=0$ und $\delta=0.05$.

Fig.13 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.14: Einphasengebiete für die Systeme H₂O-Cyclohexan-C₈E₄- PS1/PEO1 (PS1 = Polystyrol mit Molekulargewicht 1000g/mol, PEO1 = Polyethylenoxyd mit Molekulargewicht 1000g/mol ; (AB-Blockcopolymer)) in einem Temperatur/Tensidkonzentrationsdiagramm. Das Verhältnis H₂O/Cyclohexan ist 1:1.

[0016] Die in den Figuren 1 bis 9 und 11 bis 13 realisierten H₂O/n-Dekan-Verhältnisse sind 1:1.

[0017] Figur 1 stellt den Typ von Phasendiagramm nach dem Stand der Technik dar, der die Grundlage für die Figuren 1 bis 8 liefert.

Dabei ist die Temperatur T gegen die Gesamttensidkonzentration γ für das System Wasser/n-Tetradekan-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 zusammentreffen, 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.

[0018] 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.

[0019] 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.

[0020] Figur 2 zeigt, wie sich die Effizienz des Gesamttensids 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.

[0021] In Figur 3 treten sowohl in Bezug auf die Effizienz als auch auf das Temperaturverhalten die selben Charakteristika auf.

[0022] Die Effizienz des Gesamttensids wird auch in dem in Figur 4 gezeigten Beispiel gesteigert und die Temperaturlage bleibt im wesentlichen erhalten. Lamellare Phasen werden nicht beobachtet.

[0023] 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.

[0024] In Figur 6 ist das gleiche Verhalten zu beobachten wie in Figur 5.

[0025] 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 nichtionischen 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_1 -P5/5, 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.

[0026] Figur 11 dokumentiert in einer Übersicht die erfindungsgemäß sehr starke Effizienzsteigerung der Blockcopolymer-Zumischungen. Aufgetragen sind die Gesamttensidkonzentrationen am Kreuzungspunkt $\tilde{\gamma}$ als Funktion der Zugabe δ des Blockcopolymeren.

Im Gegensatz zu konventionellen Tensidmischungen führt bei den Blockcopolymeren schon eine sehr geringe Zugabe δ zu einem stärkeren Absinken von $\tilde{\gamma}$, und damit zu starker Effizienzsteigerung.

[0027] Der Wert des Wasser/Öl-Grenzflächenspannungsminimums korreliert mit der Effizienz der Tensid-

mischung, wobei z.B. für den Waschprozeß eine möglichst niedrige Grenzflächenspannung erwünscht ist.

In Figur 12 ist Grenzflächenspannung als Funktion der Temperatur für das System Wasser/n-Dekan- $C_{10}E_4$ -P5/5 dargestellt. Durch die Zugabe des Blockcopolymeren sinkt schon bei einem δ von 0.05 der Wert des Grenzflächenspannungsminimums um Faktor fünf ab.

[0028] In Figur 13 ist ebenfalls eine Effizienzsteigerung zu beobachten. Weiterhin treten bei diesen Versuchen keine lamellaren Phasen auf.

[0029] Die Messungen in Figur 14 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.

[0030] Mit den erfindungsgemäß eingesetzten AB Blockcopolymeren wird die Grenzflächenspannung von Tensiden, wie beispielsweise anionischen, kationischen und nichtionischen Tensiden, Zuckertensiden oder technischen Tensidgemischen gesenkt. Das Auftreten lamellarer Mesophasen wird 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.

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.

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

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 beigefügt ist, sowie jedes damit emulgierte System umfassend zusätzlich Wasser und/oder Öl sind daher von der Erfindung umfaßt.

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 Emulsion oder Mikroemulsion aus Wasser und Öl durch Zugabe 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.
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.
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.
4. Verfahren zur Verminderung der Grenzflächen-
spannung von Öl-, Wassergemischen, die als Mikroemulsion Tenside enthalten, **dadurch gekennzeichnet, dass** den Öl-, Wasser-, Tensidgemischen als Additiv ein Blockcopolymer mit einem wasserlöslichen Block A und einem wasserunlöslichen Block B zugegeben wird.
5. 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.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein öllöslicher und in aliphatischen Kohlenwasserstoffen löslicher Block B eingesetzt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** Block A ein Molekulargewicht zwischen 500 u und 60000 u hat.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** Block B ein Molekulargewicht zwischen 500 u und 60000 u hat.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Block A ein Polyethylenoxid (PEO) eingesetzt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Block B ein Polydien oder ein mindestens teilweise hydriertes Polydien eingesetzt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** Block B als Seitenketten mindestens eine Komponente aus den Gruppen von Methyl-, Ethyl-, Phenyl-, und Vinyl- umfasst.
12. Mikroemulsion, enthaltend ein Wasser-Öl-Tensidgemisch sowie ein Additiv, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Additiv ein AB-Blockcopolymer mit einem wasserlöslichen Block A und einem wasserunlöslichen Block B ist.
13. Mikroemulsion nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** der wasserunlösliche Block B in aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Mineralölen löslich ist.
14. Mikroemulsion nach Anspruch 12 oder 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie als Additiv ein AB-Blockcopolymer mit der Struktur nach dem Muster ABA oder BAB enthält.
15. Mikroemulsion nach einem der Ansprüche 12 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** Block A ein Molekulargewicht zwischen 500 u und 60000 u hat.
16. Mikroemulsion nach einem der Ansprüche 12 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** Block B ein Molekulargewicht zwischen 500 u und 60000 u hat.
17. Mikroemulsion nach einem der Ansprüche 12 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, daß** Block A ein Polyethylenoxid ist.
18. Mikroemulsion nach einem der Ansprüche 12 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, daß** Block B ein Polydien oder ein mindestens teilweise hydriertes Polydien ist.
19. Mikroemulsion nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet, daß** Block B als Seitenketten mindestens eine Komponente aus der Gruppe von Methyl-, Ethyl-, Benzyl- und Vinyl- umfaßt.
20. Mikroemulsion nach einem der Ansprüche 12 bis 19, **dadurch gekennzeichnet,**

daß sie eine Beimischung in einem Stoff ist.

partially hydrogenated polydiene is used as block B.

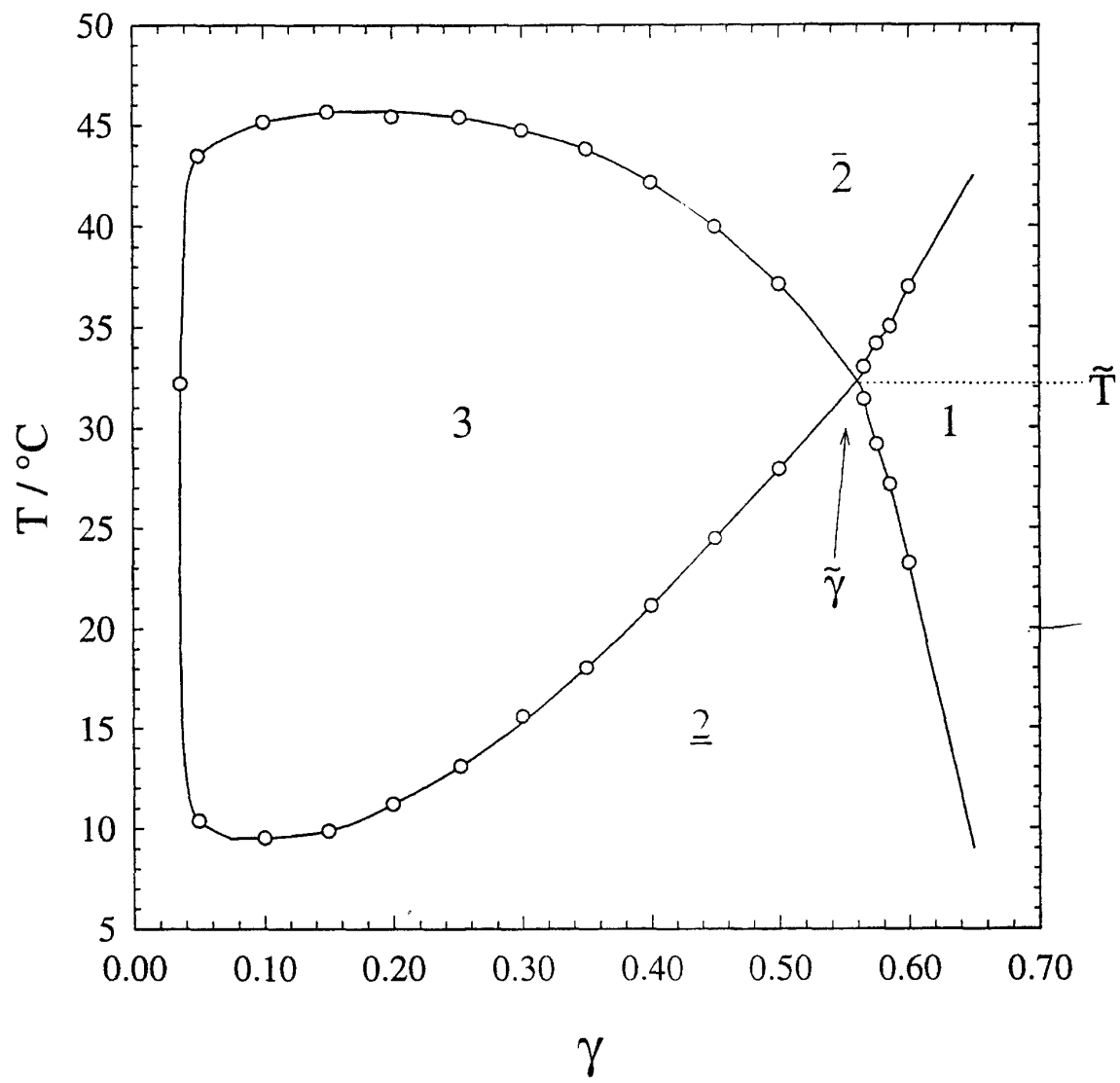
Claims

1. A method of increasing the efficiency of surfactants in an emulsion or microemulsion of water and oil by the addition of additives comprising a water-soluble and a water-insoluble fraction, **characterised in that** an AB block copolymer comprising a water-soluble block A and a water-insoluble block B is added as an additive.
2. A method of preventing lamellar phases in water/oil/surfactant mixtures which are present in microemulsions, **characterised in that** an AB block copolymer comprising a water-soluble block A and a water-insoluble block B is added as an additive to the water/oil/surfactant mixture.
3. A method of stabilising the temperature location of the single-phase region for oil/water/surfactant mixtures in microemulsions to which an additive is added, wherein an AB block copolymer comprising a water-soluble block A and a water-insoluble block B is added as an additive to the oil/water/surfactant mixtures.
4. A method of reducing the interfacial tension of oil/water mixtures which contain surfactants as a microemulsion, **characterised in that** a block copolymer comprising a water-soluble block A and a water-insoluble block B is added as an additive to the oil/water/surfactant mixtures.
5. A method according to any one of claims 1 to 4, **characterised in that** a compound with a structure corresponding to the pattern AB, ABA or BAB is added as a block copolymer.
6. A method according to any one of claims 1 to 5, **characterised in that** a block B is used which is soluble in oil and in aliphatic hydrocarbons.
7. A method according to any one of claims 1 to 6, **characterised in that** block A has a molecular weight between 500 u and 60000 u.
8. A method according to any one of claims 1 to 7, **characterised in that** block B has a molecular weight between 500 u and 60000 u.
9. A method according to any one of claims 1 to 8, **characterised in that** a polyethylene oxide (PEO) is used as block A.
10. A method according to any one of claims 1 to 9, **characterised in that** a polydiene or an at least

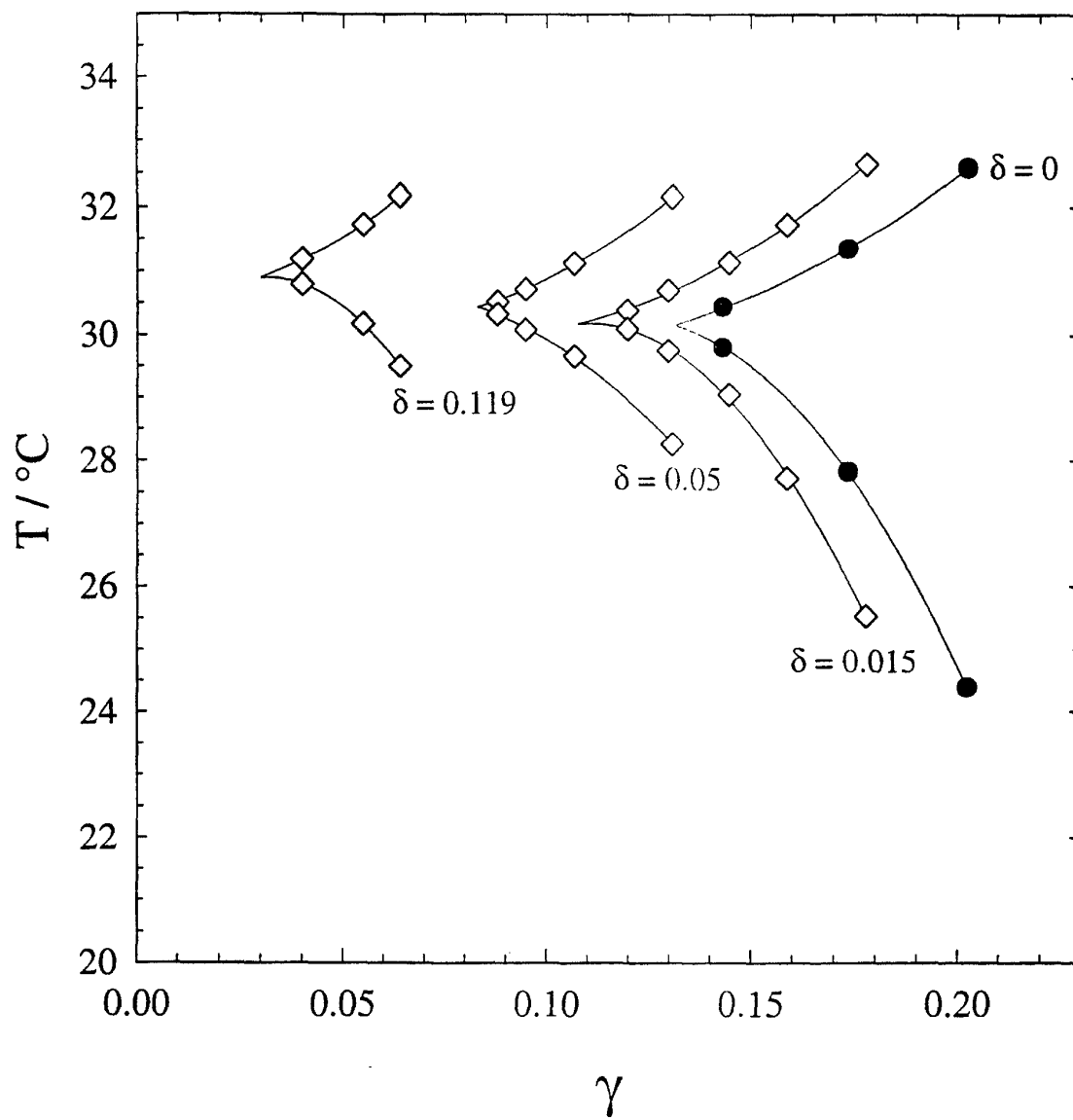
11. A method according to claim 10, **characterised in that** block B comprises at least one component from the groups comprising methyl, ethyl, phenyl and vinyl as side chains.
12. A microemulsion containing a water/oil surfactant mixture as well as an additive, **characterised in that** the additive is an AB block copolymer comprising a water-soluble block A and a water-insoluble block B.
13. A microemulsion according to claim 12, **characterised in that** the water-insoluble block B is soluble in aliphatic hydrocarbons and mineral oils.
14. A microemulsion according to claim 12 or 13, **characterised in that** it contains an AB block copolymer with a structure corresponding to the pattern ABA or BAB as an additive.
15. A microemulsion according to any one of claims 12 to 14, **characterised in that** block A has a molecular weight between 500 u and 60000 u.
16. A microemulsion according to any one of claims 12 to 15, **characterised in that** block B has a molecular weight between 500 u and 60000 u.
17. A microemulsion according to any one of claims 12 to 16, **characterised in that** block A is a polyethylene oxide.
18. A microemulsion according to any one of claims 12 to 17, **characterised in that** block B is a polydiene or an at least partially hydrogenated polydiene.
19. A microemulsion according to claim 18, **characterised in that** block 3 comprises at least one component from the group comprising methyl, ethyl, benzyl and vinyl as side chains.
20. A microemulsion according to any one of claims 12 to 19, **characterised in that** it is an admixture in a substance.

Revendications

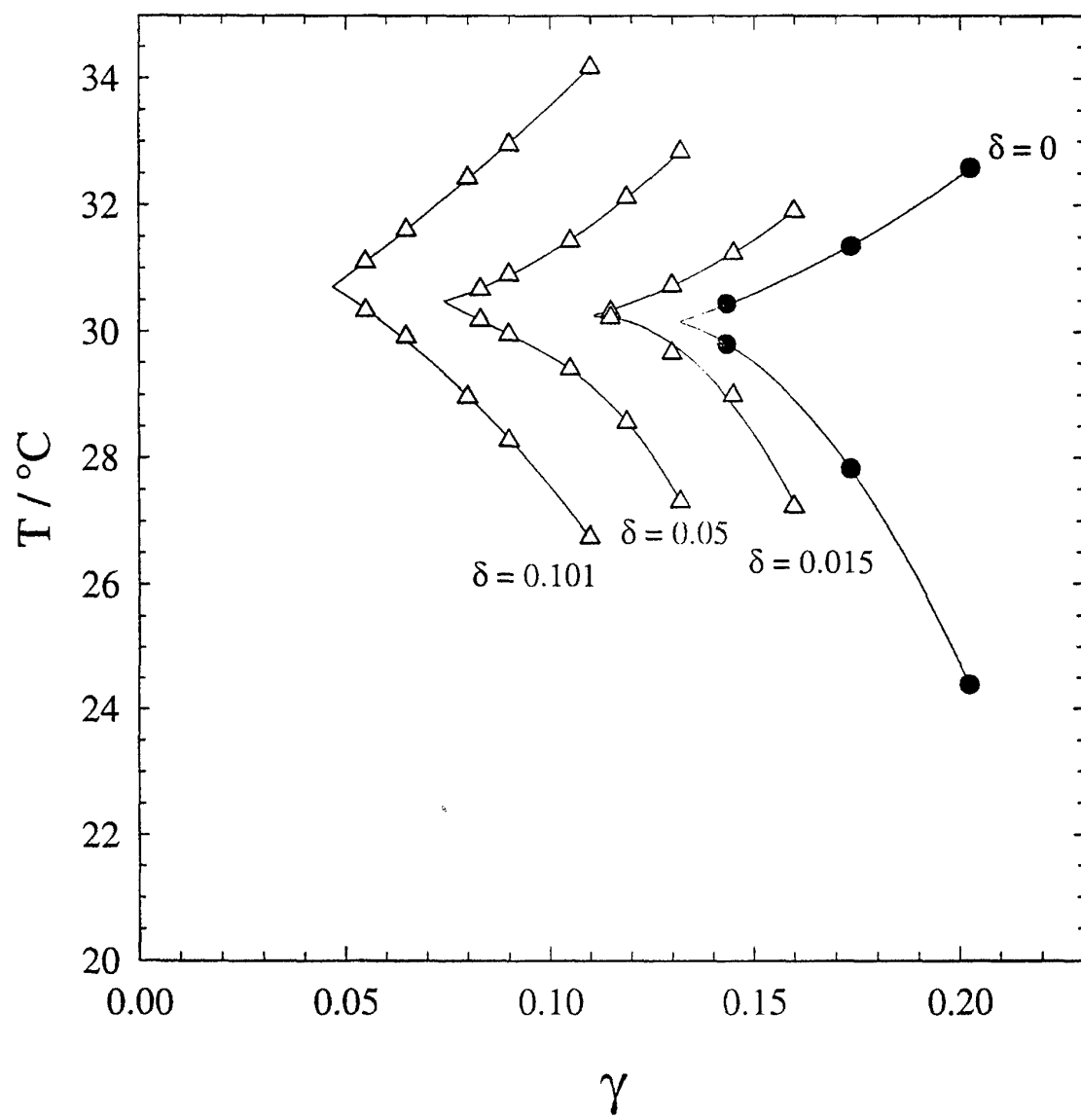
1. Procédé d'augmentation de l'efficacité de tensioactifs dans une émulsion ou une microémulsion d'eau et d'huile par l'ajout d'additifs ayant une partie hydrosoluble et une partie non hydrosoluble, **caractérisé en ce que** l'additif ajouté est un copolymère séquencé AB avec une séquence A hydrosoluble et une séquence B non hydrosoluble.
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 séquencé AB avec une séquence A hydrosoluble et une séquence B non hydrosoluble.
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 séquencé AB avec une séquence hydrosoluble A et une séquence non hydrosoluble B.
4. Procédé de réduction de la tension de surface de mélanges huile/eau qui contiennent des tensioactifs sous forme de microémulsion, **caractérisé en ce qu'on** ajoute aux mélanges huile/eau/tensioactif un additif qui est un copolymère séquencé avec une séquence A hydrosoluble et une séquence B non hydrosoluble.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le copolymère séquencé ajouté est un composé avec une structure sur le modèle AB, ABA ou BAB.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce qu'on** utilise une séquence B liposoluble et soluble dans les hydrocarbures aliphatiques.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** la séquence A a une masse moléculaire comprise entre 500 u et 60 000 u.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** la séquence B a une masse moléculaire comprise entre 500 u et 60 000 u.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** la séquence A employée est un oxyde de polyéthylène (PEO).
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** la séquence B employée est un polydiène ou un polydiène au moins partiellement hydrogéné.
11. Procédé selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** la séquence B comprend comme chaînes latérales au moins un élément des groupes méthyl, éthyl, phényl et vinyl.
12. Microémulsion contenant un mélange eau/huile/tensioactif ainsi qu'un additif, **caractérisée en ce que** l'additif est un copolymère séquencé AB avec une séquence A hydrosoluble et une séquence B non hydrosoluble.
13. Microémulsion selon la revendication 12, **caractérisée en ce que** la séquence B insoluble dans l'eau est soluble dans les hydrocarbures aliphatiques et les huiles minérales.
14. Microémulsion selon la revendication 12 ou 13, **caractérisée en ce qu'elle** contient comme additif un copolymère séquencé AB avec une structure selon le modèle ABA ou BAB.
15. Microémulsion selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, **caractérisée en ce que** la séquence A a une masse moléculaire comprise entre 500 u et 60 000 u.
16. Microémulsion selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, **caractérisée en ce que** la séquence B a une masse moléculaire comprise entre 500 u et 60 000 u.
17. Microémulsion selon l'une quelconque des revendications 12 à 16, **caractérisée en ce que** la séquence A est un oxyde de polyéthylène.
18. Microémulsion selon l'une quelconque des revendications 12 à 17, **caractérisée en ce que** la séquence B est un polydiène ou un polydiène au moins partiellement hydrogéné.
19. Microémulsion selon la revendication 18, **caractérisée en ce que** la séquence B comprend comme chaînes latérales au moins un élément du groupe méthyl, éthyl, benzyl et vinyl.
20. Microémulsion selon l'une quelconque des revendications 12 à 19, **caractérisée en ce qu'elle** est un adjuvant dans une matière.

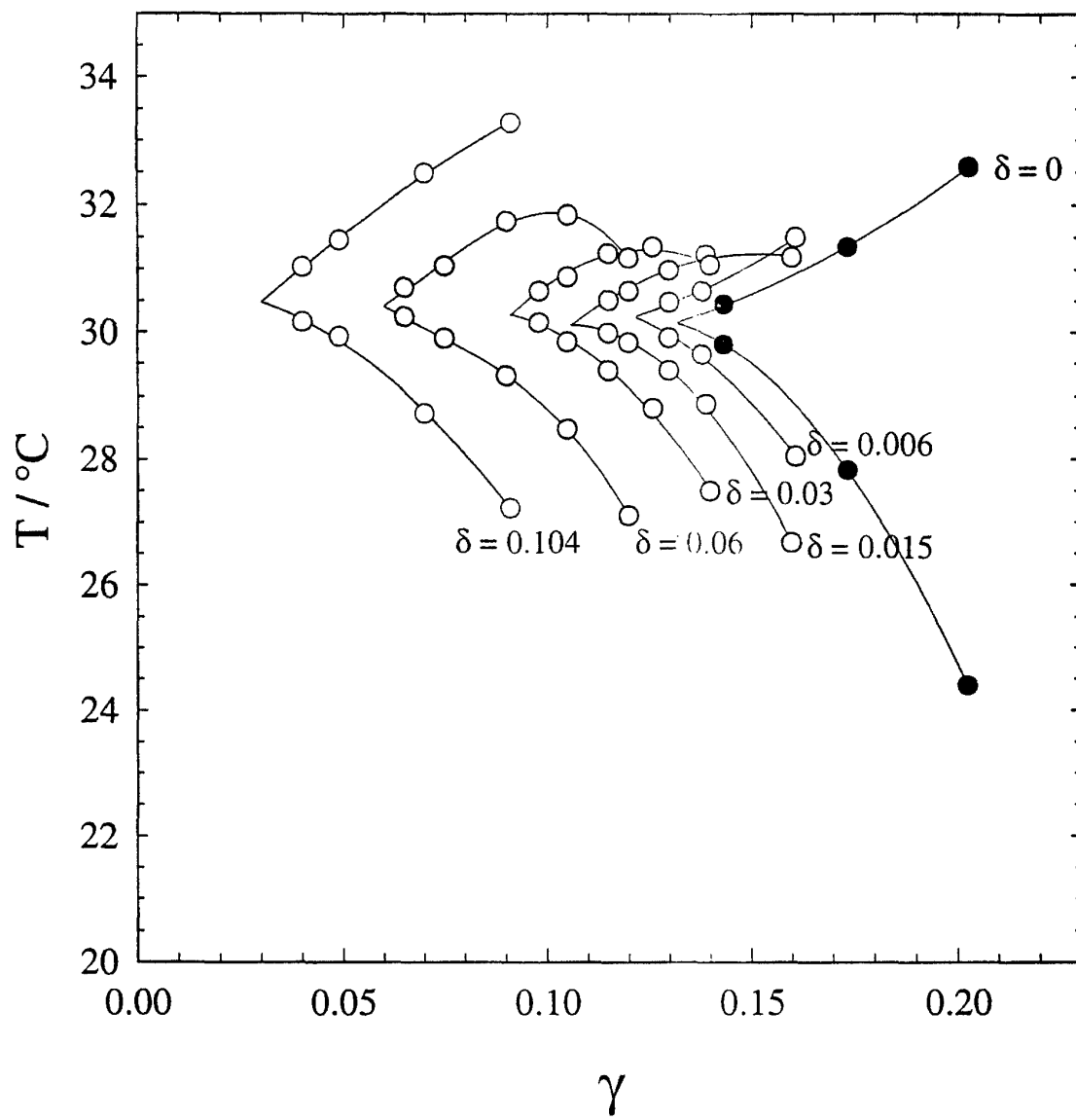


Figur 1



Figur 2

**Figur 3**



Figur 4

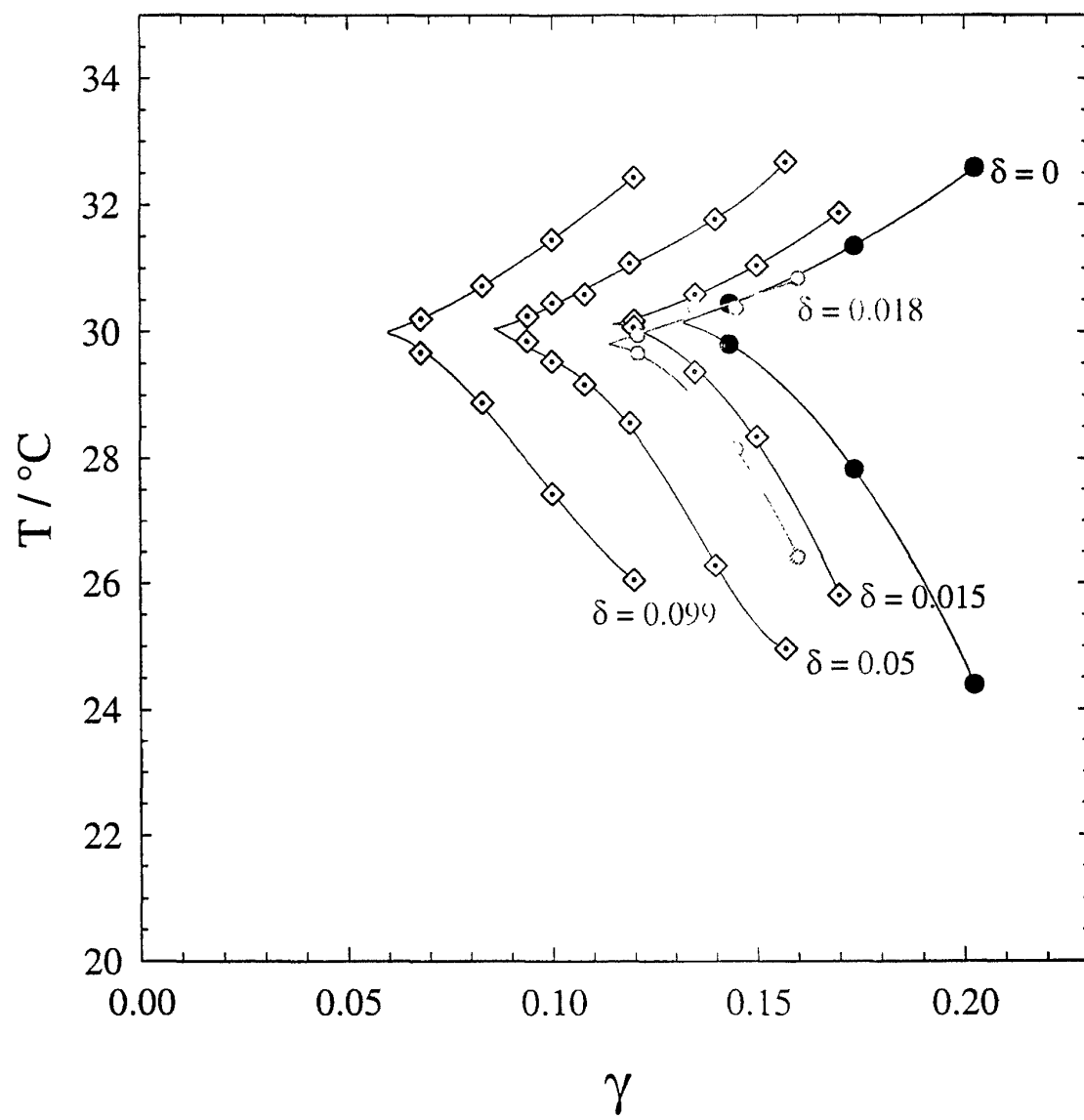
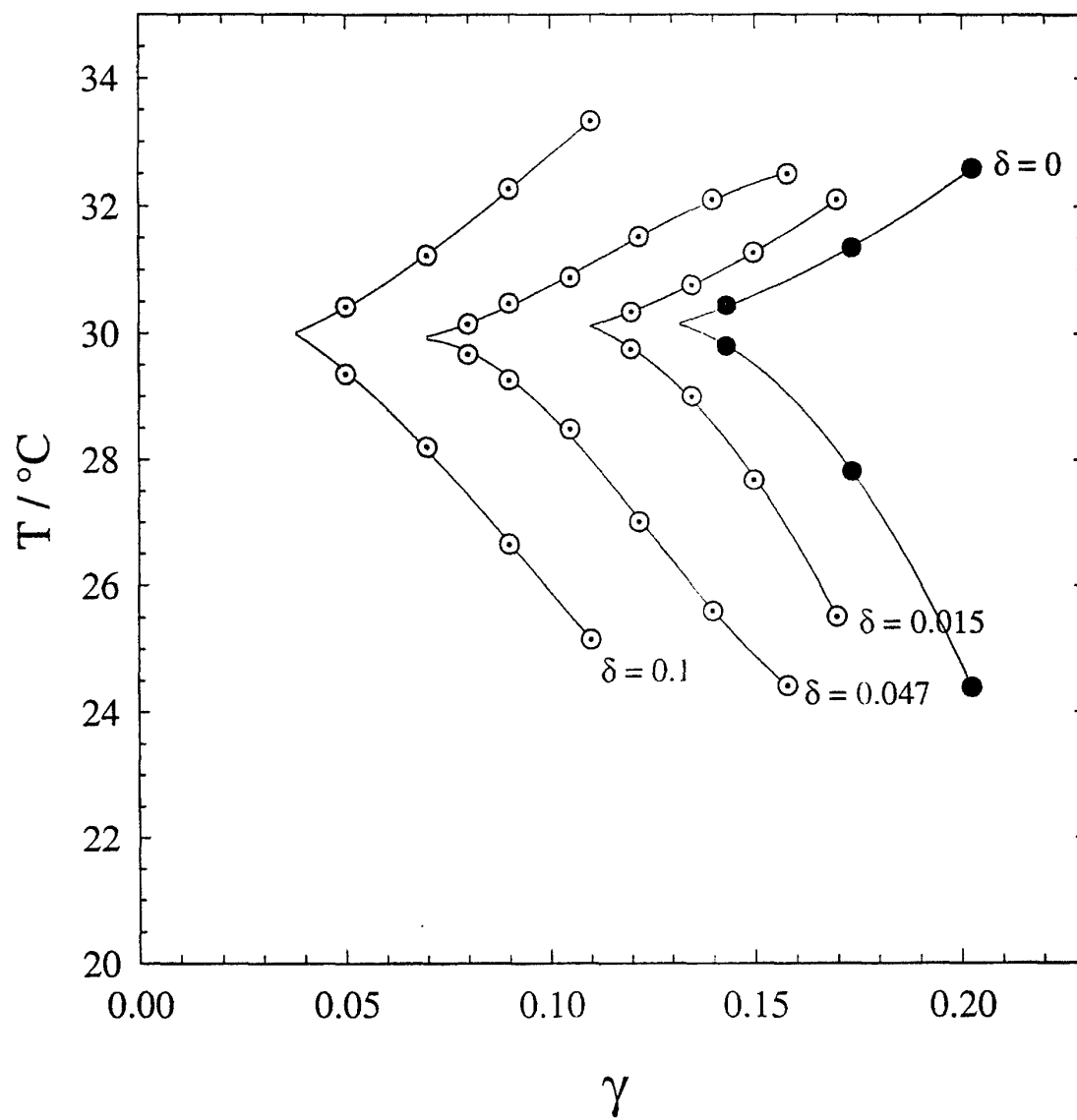
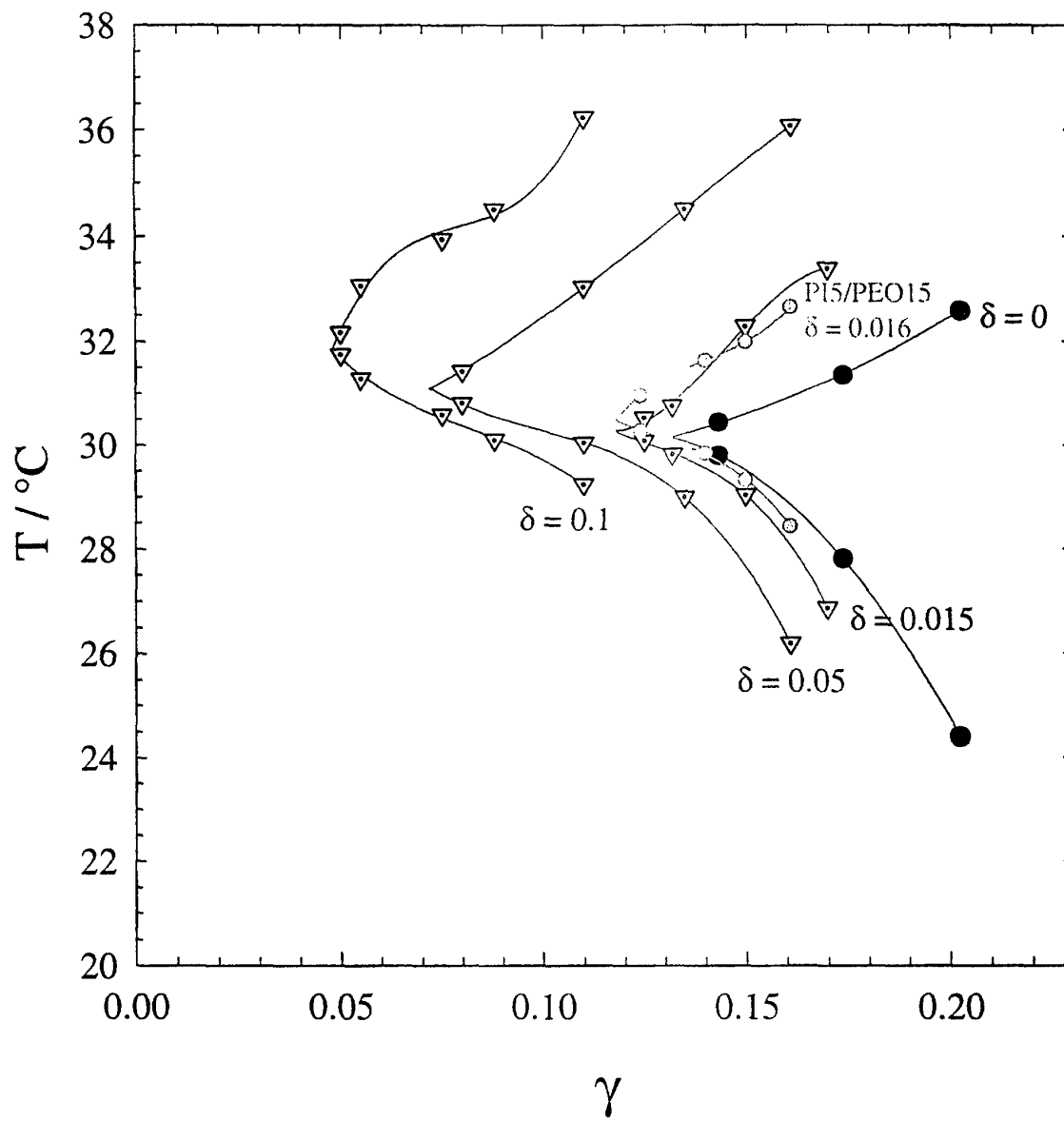


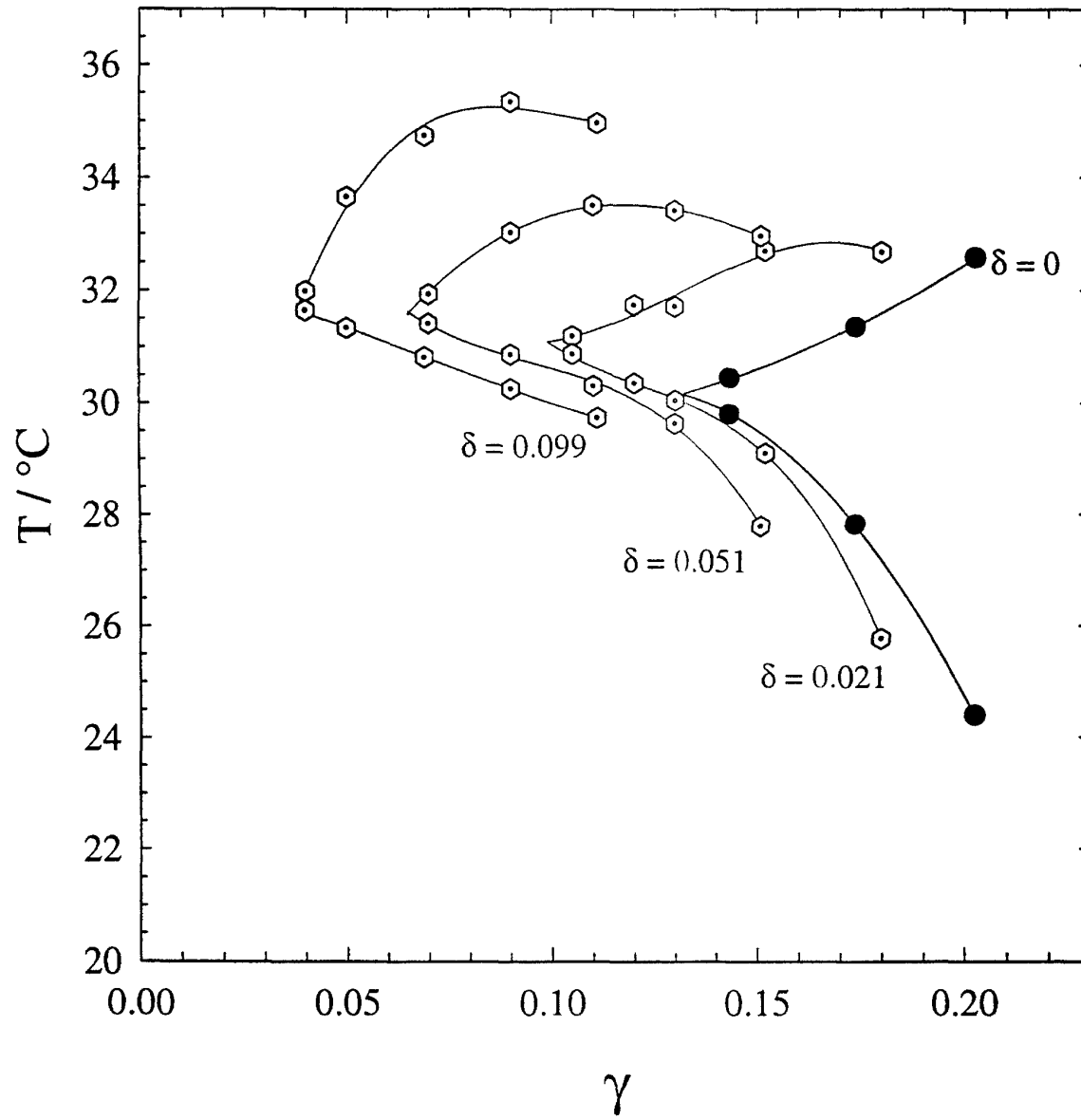
Figure 5



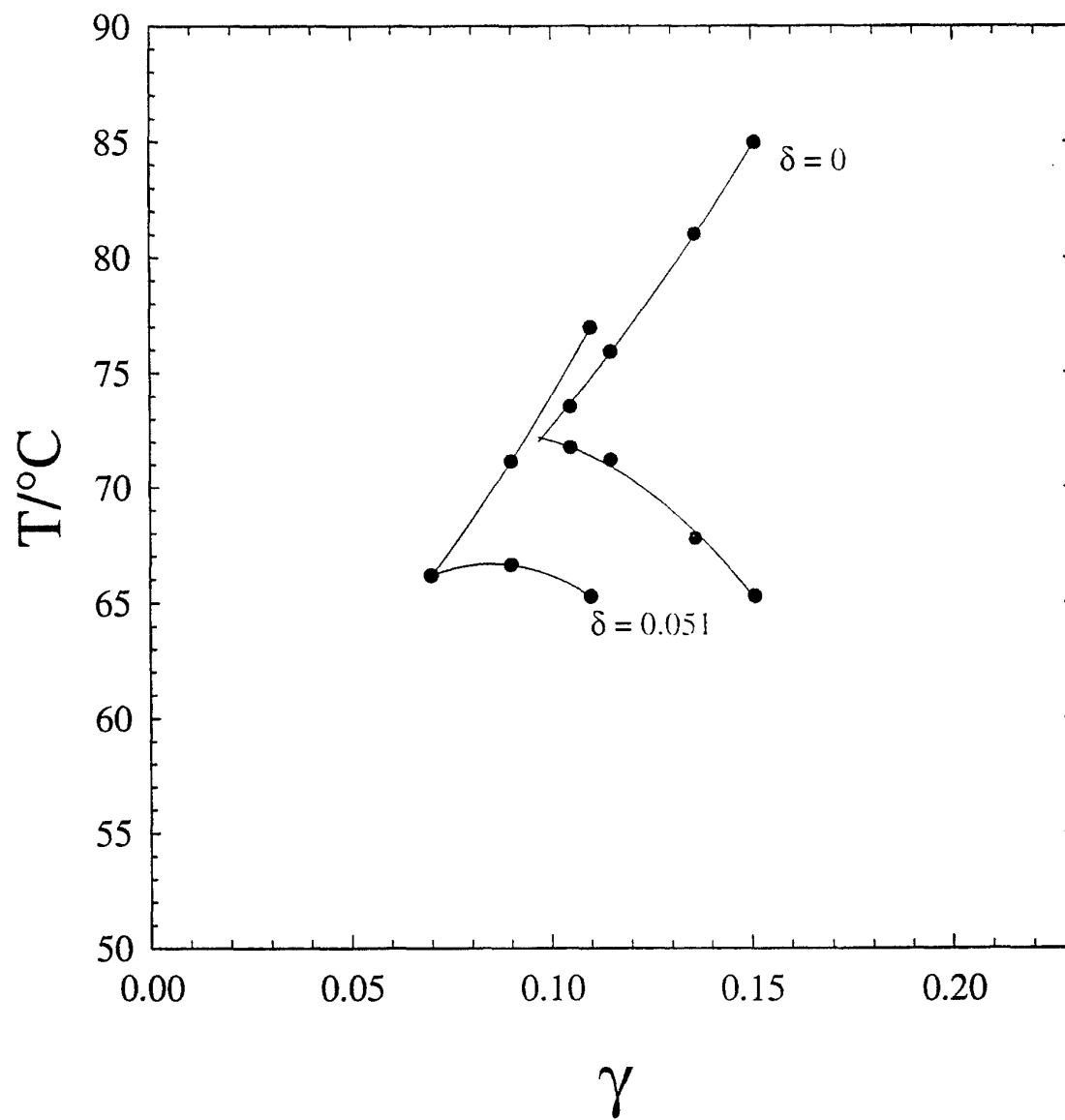
Figur 6

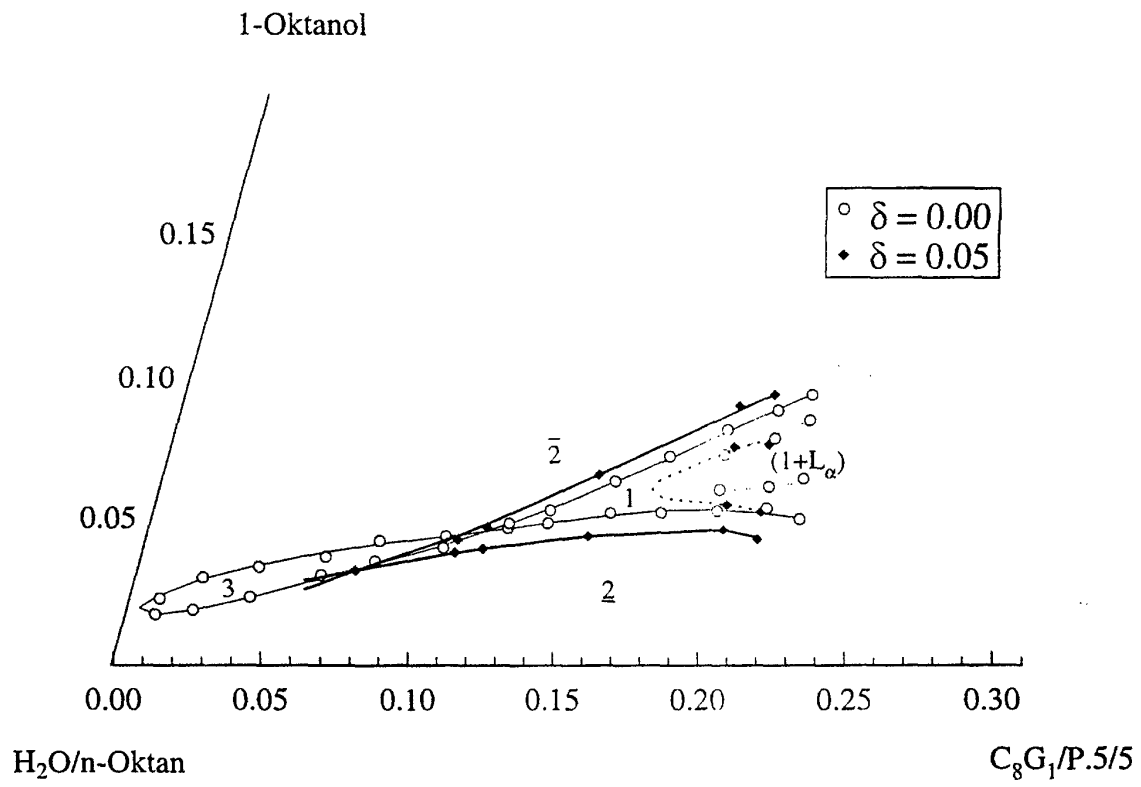


Figur 7

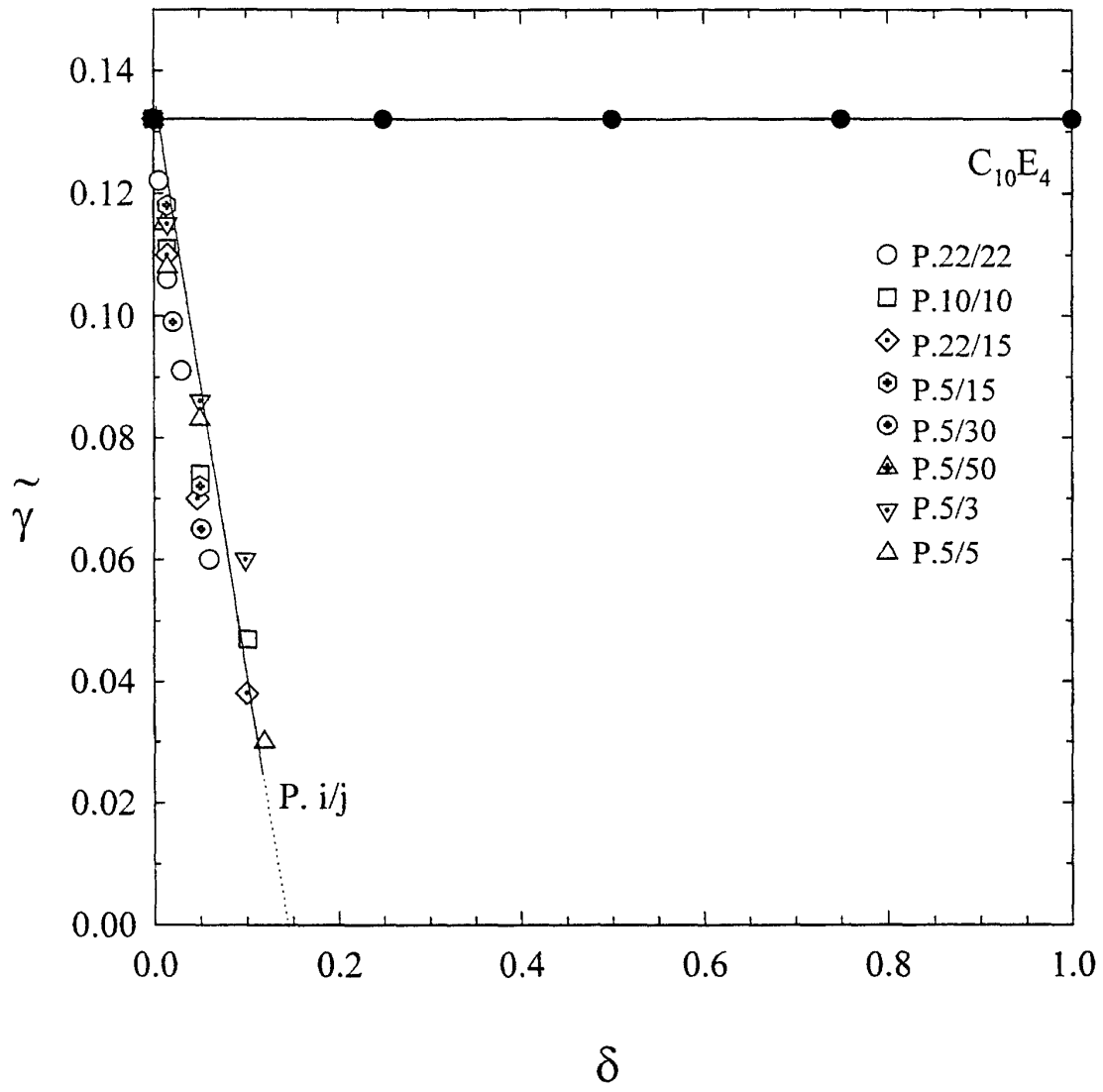


Figur 8

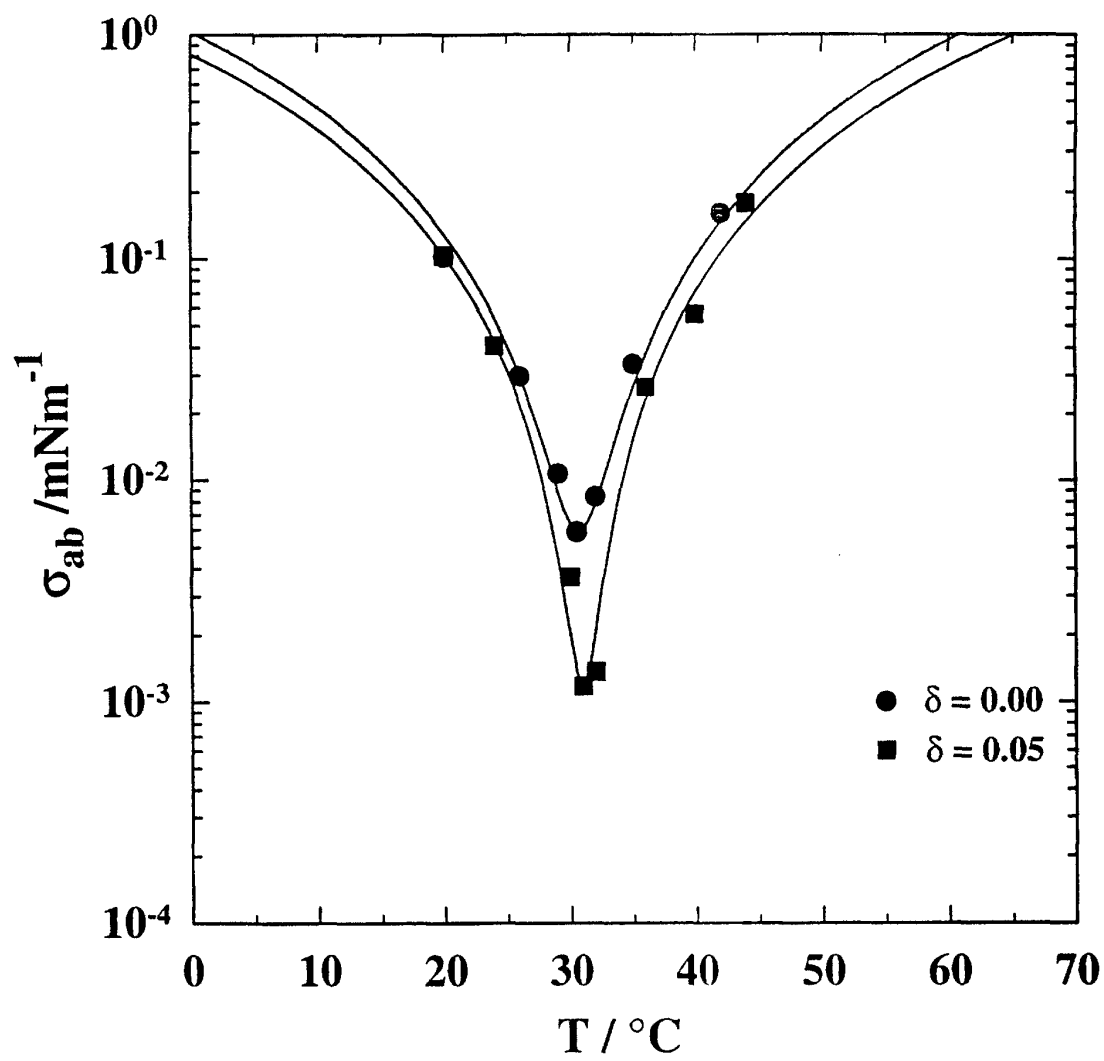
**Figur 9**



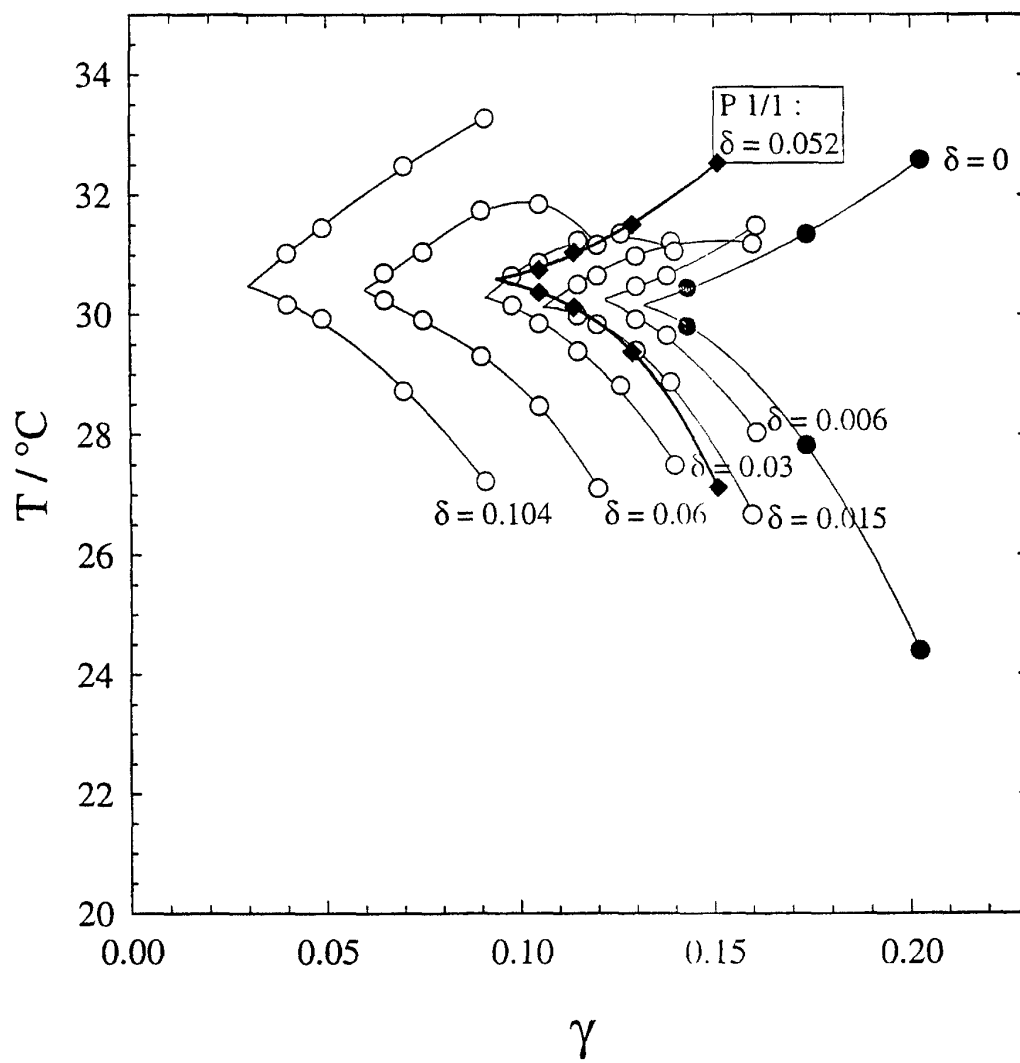
Figur 10



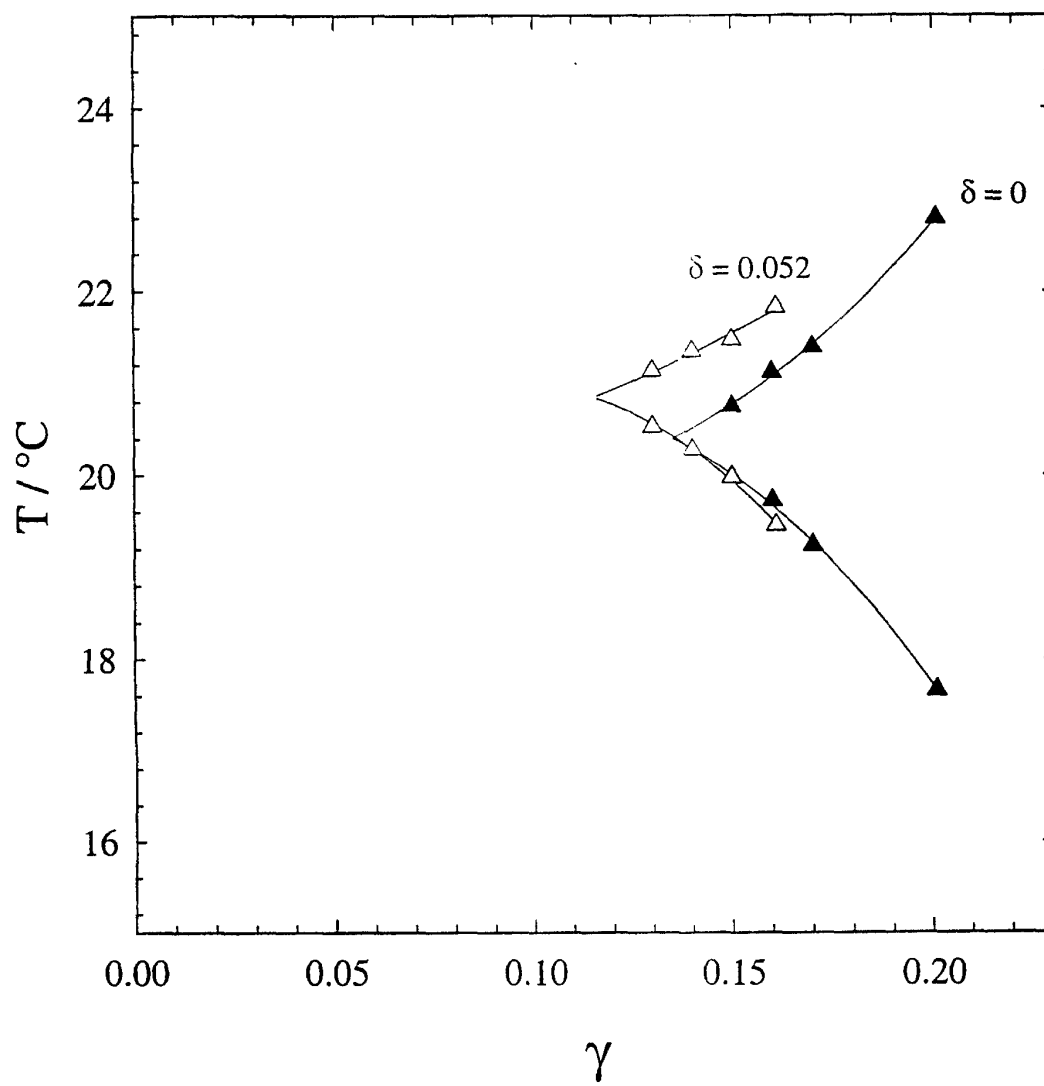
Figur 11



Figur 12



Figur 13

**Figur 14**