



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 28 701 T2** 2004.10.07

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 786 516 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 28 701.7**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 200 106.9**

(96) Europäischer Anmeldetag: **16.01.1997**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **30.07.1997**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **21.04.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **07.10.2004**

(51) Int Cl.7: **C11D 1/66**

C11D 3/37, C11D 10/04, C11D 3/386,

C08F 220/06, C08F 220/26

(30) Unionspriorität:

591789 25.01.1996 US

591058 25.01.1996 US

(73) Patentinhaber:

Unilever N.V., Rotterdam, NL

(74) Vertreter:

Lederer & Keller, 80538 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, ES, FR, GB, IT

(72) Erfinder:

Falk, Nancy Ann, Edgewater, New Jersey 07020,

US; Bory, Barbara Helen, Edgewater, New Jersey

07020, US; Padron, Tamara, Edgewater, New

Jersey 07020, US; Vasudevan, Tirucherai Varahan,

Edgewater, New Jersey 07020, US; Wolf, Diane,

Edgewater, New Jersey 07020, US; Lum, Jeanie,

Edgewater, New Jersey 07020, US; Morgan, Leslie

Jo, Edgewater, New Jersey 07020, US

(54) Bezeichnung: **Flüssiges Waschmittel**

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).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft sogenannte „isotrope“ (d. h. unstrukturierte) Detergens-Zusammensetzungen, die gewisse hydrophob modifizierte polare Polymere (d. h. Polymere gegen die Wiederabsetzung von Schmutz) umfassen, welche nicht zuvor in derartigen isotropen Formulierungen verwendet worden sind. Die hydrophobe Modifikation gestattet die Bildung von viel stabileren Lösungen (klar gegenüber trüb), als es ansonsten möglich ist. Variable, welche die Zusammensetzungen hydrophober machen (d. h. die Verwendung einer geeigneten hydrotropen Komponente, größerer Mengen an Salz/Elektrolyt/Builder, weniger anionisch relativ zu nichtionisch), sind besonders bevorzugt.

Hintergrund und Stand der Technik

[0002] Das Gebiet der flüssigen Detergenzien kann in diejenigen Detergenzien, in denen alle Komponenten des flüssigen Systems in einer einzigen flüssigen Phase (z. B. den isotropen Flüssigkeiten) gelöst sind, und diejenigen eingeteilt werden, die ausreichend Tensid und/oder Elektrolyt enthalten, um ein lamellares Tröpfchen zu bilden, das Schichten vom „Onion“-Typ umfasst und in einem Elektrolyt-Medium dispergiert ist, welches die ungelösten Teilchen in der Flüssigkeit suspendieren kann. Diese letztgenannten Flüssigkeiten sind auch als sogenannte duotrope oder strukturierte Flüssigkeiten bekannt.

[0003] Ein Problem auf dem Gebiet der strukturierten Flüssigkeiten ist es, ein Gleichgewicht zwischen der Stabilität der Zusammensetzung und der wünschenswerten Viskosität der Zusammensetzung zu finden. Die Viskosität hängt von dem Volumenbruchteil der Flüssigkeit ab, der von den lamellaren Tröpfchen eingenommen wird. Während es unter dem Gesichtspunkt der Stabilität vorteilhaft ist, den Volumenbruchteil zu erhöhen, schafft dies auch eine höhere Viskosität, die unter dem Gesichtspunkt der Abgabe sowie der Dispergierung in der Waschmaschine unerwünscht sein kann.

[0004] Die US 5,147,576 von Montague et al., in der der Zusammenhang zwischen Tensiden, Elektrolyten, Volumenbruchteil erörtert wird, betrifft neue Entflockungspolymere, welche die Einverleibung von mehr Tensiden und/oder Elektrolyten gestatten, während immer noch ein stabiles Produkt mit niedriger Viskosität aufrechterhalten wird.

[0005] Die Polymere des Patents von Montague et al. umfassen ein hydrophiles Grundgerüst, das allgemein eine lineare, verzweigte oder hoch vernetzte molekulare Zusammensetzung ist, welche eine oder mehrere Arten von hydrophilen Monomer-Einheiten enthält; und hydrophobe Seitenketten, die z. B. aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Siloxanen, gesättigten oder ungesättigten Alkyl- und hydrophoben Alkoxygruppen, Aryl- und Aralkylgruppen und deren Mischungen besteht.

[0006] Diese Polymere wurden jedoch nicht zur Verwendung in isotropen wässrigen Flüssigkeiten gelehrt.

[0007] Während das Patent von Montague et al. in Spalte 8, Zeilen 26–29 offenbart, dass einige Polymere mit hydrophilen Grundgerüsten und hydrophoben Seitenketten bekannt sind (z. B. die US 4,759,868 von Clarke), gibt es keine Lehre, dass ein abnehmendes Molverhältnis von hydrophilen Monomeren zu hydrophoben Seitenketten (z. B. auf unter etwa 20) eine erhöhte Löslichkeit des Polymers zur Folge hat, was zu einer erhöhten Stabilität und einem klaren Aussehen der isotropen Flüssigkeit führt.

[0008] In der Tat legt die US 4,759,868 von Clarke nahe, dass die Wirkung die entgegengesetzte zu derjenigen ist, die in der vorliegenden Erfindung beobachtet wird, d. h. das – Patent legt nahe, dass ein niedrigeres Molverhältnis von hydrophilem zu hydrophobem Monomer (so dass das Polymer mehr seitenständige Gruppen aufweist und hydrophober ist) eine verringerte Löslichkeit zur Folge haben sollte. Die vorliegende Erfindung lehrt im Gegensatz dazu, dass eine größere Hydrophobie (d. h. mehr seitenständige Gruppen) zu einer erhöhten Löslichkeit führt.

[0009] Weiter ist die Verwendung einer hydrotropen Komponente weder in der US 5,147,576 von Montague et al. noch in der US 4,759,868 von Clarke gelehrt. In der Tat ist die Verwendung einer hydrotropen Komponente in strukturierten, lamellaren Flüssigkeiten in dem Ausmaß kontraproduktiv, in dem sie die Bildung der lamellaren Phase, die in derartigen strukturierten Flüssigkeiten kritisch ist (siehe Spalte 19, Zeilen 17–24 von Montague et al.), hemmt.

[0010] Im Gegensatz dazu ist die Verwendung einer hydrotropen Komponente in den isotropen flüssigen Detergens-Formulierungen der vorliegenden Erfindung wesentlich, da diejenigen Formulierungen, die keine hydrotrope Komponente enthalten, eine viel engere Formulierungsflexibilität bezüglich der Tensid-Zusammensetzung und -Menge sowie der Elektrolytmenge aufweisen. In der Tat können die Art und die Menge der hydrotropen Komponente kritisch die Löslichkeit der hydrophob modifizierten Polymere der in der vorliegenden Erfindung verwendeten Art diktieren. Das heißt, obwohl man nicht durch eine Theorie gebunden sein will, dass diejenigen hydrotropen Verbindungen, die am meisten die Hydrophobie der Zusammensetzung verbessern, bezüglich der Unterstützung der Löslichkeit des Polymers überlegen sind. Die kritische Bedeutung der verwen-

deten Art an hydrotroper Verbindung bei der Polymerlöslichkeit ist in den Beispielen gezeigt.

[0011] Zusätzlich ist die US 4,759,868 von Clarke auf Zusammensetzungen mit hohem nichtionischem Tensid beschränkt, wohingegen das System, das in der vorliegenden Anmeldung offenbart ist, nicht auf solche Weise beschränkt ist (Mischungen von anionischen und nichtionischen Tensiden sind bevorzugt). Wie es auch in den Beispielen gezeigt werden wird, kann das Verhältnis von anionischem zu nichtionischem Tensid eine kritische Rolle bei der Festlegung der Löslichkeit der hydrophob modifizierten Polymere der in der vorliegenden Erfindung offenbarten Art spielen (d. h. Zusammensetzungen von mehr nichtionischem Charakter sind bevorzugt).

[0012] Die US 5,308,530 von Aronson et al. offenbart ebenfalls gewisse hydrophob modifizierte hydrophile Polymere. Speziell lehrt das Patent einen Builder, bei dem es sich um ein Copolymer $[A-B]_m-[C]_n$ handelt, worin A und B hydrophile Gruppen sind, die durch ein hydrophobes Monomer C modifiziert sind. In diesem Patent kann A nicht gleich B sein. Im Polymer der Erfindung umfasst im Gegensatz dazu die hydrophile Kette nur Acrylat-Monomer (d. h. sie ist ein Homopolymer). Diese Moleküle sind löslicher als diejenigen mit Mischungen von A und B.

[0013] Obwohl die US 5,308,530 die Verwendung von hydrotropen Verbindungen und Tensidmischungen lehrt, wird die kritische Natur bezüglich (1) Art von hydrotroper Verbindung (2), Art von Tensiden (anionisch gegenüber nichtionisch) und (3) Salzkonzentration bei der Verbesserung der Kompatibilität zwischen dem Polymer und der Detergens-Formulierung klar nicht erkannt. Das heißt, dieses Patent erkennt nicht, dass verschiedene Arten und Mengen von hydrotroper Verbindung verwendet werden können, um die Löslichkeit dieser Polymere in Lösung deutlich zu erhöhen oder zu verringern. Anders ausgedrückt, gibt es keinen Vergleich der verschiedenen Löslichkeiten des Polymers auf der Basis der Art und der Mengen von hydrotroper Verbindung (in der Tat wird nur eine Formulierung, Nr. 2 von Beispiel 3 (siehe Spalte 16, Zeile 51) überhaupt getestet). Es werden so viele Variablen getestet, und es wird klar die Auswirkung von irgendeiner einzigen Variablen (d. h. hydrotroper Verbindung) nicht erkannt.

[0014] Weiter wurde in dem Patent von Aronson et al. kein Trend bezüglich der in der Zusammensetzung verwendeten aktiven Materialien oder der verwendeten Salzkonzentrationen beobachtet. Wiederum steht dies im Gegensatz zu der vorliegenden Erfindung, wo die Auswirkung der Arten von Tensid auf die Polymer-Löslichkeit oder die Auswirkung der Elektrolytkonzentrationen auf die Polymers-Löslichkeit (d. h. Elektrolyt war erforderlich) klar beobachtet wurden.

[0015] Schließlich sind die Flüssigkeiten des Patents von Aronson et al. keine pH-Sprungflüssigkeiten und enthalten kein Sorbit, wie die bevorzugten Flüssigkeiten der vorliegenden Erfindung. Der pH der Flüssigkeiten von Aronson et al. beträgt etwa 10, während der pH der Flüssigkeiten der Erfindung etwa 6,0 bis etwa 8,0 beträgt.

[0016] Kurz gesagt, nehmen Montague et al. und Clarke auf strukturierte Flüssigkeiten gegenüber isotropen Flüssigkeiten Bezug, bei denen die Verwendung von hydrotropen Verbindungen nicht vorgeschrieben ist; und Aronson et al. enthält Polymere, die strukturell verschieden sind (A kann nicht gleich B sein); und worin Zusammensetzungsvariablen für die Erhöhung der Löslichkeit auf keinen Fall erkannt werden. Weiter sind die Flüssigkeiten von Aronson et al. keine pH-Sprungflüssigkeiten.

[0017] Eine Broschüre von National Starch & Chemicals Company offenbart die Verwendung eines Acrylat/Styrol-Copolymers (H1200) in verschiedenen pulverförmigen oder flüssigen Reinigungsmitteln. Die speziellen isotropen Flüssigkeiten der Erfindung und die Fähigkeit, die Wiederabscheidungs-verhindernden Eigenschaften zu verbessern, sind nicht offenbart. Die Anmelder nehmen weiter von einer Veröffentlichung von R. Hodgetts et al. bei der Seise Portum und Waschmittel-Konferenz (SEPAWA) von Bad Durchheim (Deutschland) am 18.–20. Oktober 1995 Notiz. Diese Literaturstelle scheint nicht die Verwendung von H1200-Polymeren in isotropen Flüssigkeiten, geschweige denn die speziellen isotropen Zusammensetzungen der Erfindung zu offenbaren.

[0018] Wie nachstehend in mehr Einzelheit beschrieben werden wird, enthält eine bevorzugte Unterklasse der Zusammensetzung gemäß der Erfindung ein hydrophobes Öl.

[0019] Die Verwendung von Kohlenwasserstoff-Ölen und -Polymeren in Tensidsystemen kann beispielsweise im US-Patent Nr. 4,353,806 von Canter et al. und im US-Patent Nr. 4,561,991 von Herbots et al. gefunden werden. Jedoch sind die in dem oben erwähnten Stand der Technik offenbarten Polymere nicht die hydrophob modifizierten Polymere der Art, die in der vorliegenden Anmeldung erörtert werden. Weiter ist die Verwendung von hydrotropen Verbindungen im US-Patent Nr. 4,353,806 von Canter et al. nicht erörtert. Die Bedeutung der Verwendung der hydrophoben Komponente und ihre kritische Bedeutung bei der Polymerlöslichkeit ist bereits oben erörtert worden. Auch ist die Ölart, die im US-Patent 4,561,991 von Herbots et al. erörtert wird, auf Terpene und Benzylalkohol beschränkt. Die geeigneten Öle in der vorliegenden Offenbarung sind von einer anderen Art und werden in der nachstehenden Beschreibung und den nachstehenden Beispielen erörtert werden.

[0020] Die WO 95/14762 von Colgate Palmolive (Abstract beigefügt) lehrt eine Mikroemulsions-Zusammensetzung, die 0,1 bis 20 Gew.-% anionisches Tensid, 0,1–50 Gew.-% Co-Tensid, 0,1–10 Gew.-% „Fettfreisetzungsmittel“, bei dem es sich um eine Art hydrophob modifiziertes Copolymer mit einer durch I definierten

Struktur handelt (siehe Abstract), und 0,1–10 Gew.-% wasserunlöslichen Kohlenwasserstoff umfasst.

[0021] Das Copolymer, das durch die Formel I definiert ist, ist an jeder der monomeren Struktureinheit hydrophob modifiziert, d. h. das Molverhältnis von hydrophil zu hydrophob kann 1 : 1 oder sogar weniger sein. Im Gegensatz dazu liegt das Verhältnis der Copolymere der Erfindung im Bereich von etwa 10 bis etwa 40, d. h. es gibt weniger seitenständige hydrophobe Gruppen. Obwohl man nicht durch eine Theorie gebunden sein will, nehmen die Anmelder an, dass das Öl der Colgate-Anmeldung eine andere Funktion aufweisen muss als dasjenige der vorliegenden Erfindung, worin Öl benötigt wird, um die Hydrophobie zu verstärken und dadurch zu der Auflösung der Polymere beizutragen. Die Moleküle von Colgate, die bereits hoch hydrophob sind, erfordern keinen Zusatz von Öl, um die Auflösung weiter zu unterstützen.

[0022] Schließlich lehrt ein Artikel von Bagger-Jorgensen et al. in Langmuir 11: 1934–1941 (1995) eine Mikroemulsion, die ein nichtionisches Tensid-, Wasser- und Ölsystem umfasst, welches hydrophob modifiziertes Polyacrylat (HMPA) umfasst.

[0023] Während das HMPA dieser Literaturstelle sich in deren System löst, würde es sich nicht in einer voll formulierten Detergens-Zusammensetzung (d. h., die mindestens ein anionisches Tensid enthält) lösen. Das heißt, die Literaturstelle betrifft und lehrt nicht oder legt deshalb nicht nahe, dass Modifikationen vorgenommen werden müssen, um Polymere in Detergens-Zusammensetzungen löslich zu machen. Speziell lehrt die Erfindung, dass nicht nur ein definiertes Verhältnis von hydrophoben zu hydrophilen Gruppen vorliegen muss, sondern dass es ein oberes MG gibt (d. h. 20 000), dass hydrotrope Verbindungen anwesend sein müssen und dass Öl anwesend sein muss.

[0024] Zusätzlich lösen sich rein nichtionische aktive Systeme nicht in Flüssigkeiten, die Builder-Salze, wie Citrat, enthalten. Auch verhalten sich rein nichtionische Systeme schlecht bei teilchenförmigen Verschmutzungen.

[0025] Kurz gesagt, sind nicht alle Systeme gleich, und deshalb besteht eine große Kunst darin, genau zu definieren, welche Polymere und unter welchen Bedingungen Bestandteile verwendet werden müssen, um eine Löslichkeit sicherzustellen.

Kurze Zusammenfassung der Erfindung

[0026] Die Anmelder haben unerwartet gefunden, dass in isotropen flüssigen Zusammensetzungen, die (1) ein Tensid oder eine Mischung von Tensiden (z. B. Mischung von anionischen und nichtionischen Tensiden); (2) eine hydrotrope Komponente und (3) Elektrolyt umfassen, die Verwendung eines Polymers mit einem hydrophilen Grundgerüst (hydrophiles Grundgerüst aus nur einem Monomer, z. B. Acrylat, hergestellt), bei der ein kritisches Molverhältnis von hydrophilen Gruppen (z. B. des Grundgerüsts) zu hydrophoben „Ankern“ („Schwanz“) vorliegt, welche an dem Grundgerüst angebracht sind (oder, mit anderen Worten, das Molverhältnis von hydrophilen zu hydrophoben Monomeren), Lösungen liefert, die stabiler (z. B. klarer) sind und bessere Wiederabscheidungsverhindernde Eigenschaften aufweisen, als es anderenfalls bei ihnen der Fall wäre, wenn

- (1) das spezifische Polymer mit diesen Verhältnissen nicht verwendet würde; und
- (2) Variable der hydrotropen Komponente und des Elektrolyts (und bevorzugt Tensid-Variable) nicht erfüllt würden.

[0027] Für die Zwecke dieser Erfindung wurde gefunden, dass „trübe“ Formulierungen instabil sind und zur Phasentrennung neigen (d. h. innerhalb von 7 Tagen der Herstellung). Eine derartige Phasentrennung ist im Allgemeinen bei der Produktformulierung nicht annehmbar.

[0028] Die Anmelder haben auch gefunden, dass isotrope flüssige Zusammensetzungen, die (1) ein Tensid oder eine Mischung von Tensiden (z. B. eine Mischung von anionischen und nichtionischen Tensiden, bei denen mindestens ein anionisches erforderlich ist), (2) eine hydrotrope Komponente und (3) ein aliphatisches (gesättigtes oder ungesättigtes, gerades oder verzweigt-kettiges) Kohlenwasserstoff-Öl mit einem speziellen Molekulargewicht und/oder einer speziellen Kohlenstoffketten-Länge umfassen, die Verwendung eines Polymers mit einem hydrophilen Grundgerüst, bei dem ein kritisches Molverhältnis (d. h. unterhalb von 10) der hydrophilen Gruppe (des Grundgerüsts) zu hydrophoben „Ankern“, die an dem Grundgerüst angebracht sind (oder mit anderen Worten, das Molverhältnis von hydrophilen zu hydrophoben Monomeren), vorliegt, Lösungen liefert, die klarer sind als sie anderenfalls wären, wenn das kritische Molverhältnis und die kritischen Ölbedingungen nicht erfüllt würden.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0029] Die vorliegende Erfindung betrifft eine spezielle Klasse von isotropen Flüssigkeiten (d. h. mit speziellen Mengen und Arten von hydrotroper Verbindung, bevorzugten Tensiden und minimalem Elektrolyt), die spezielle Polymere enthalten, wobei die Polymere ein kritisches Molverhältnis der Zahl von hydrophilen „Grundgerüst-Gruppen“ (hydrophiles Grundgerüst mit einem einzigen Monomer) zur Zahl von hydrophoben „Anker“-

oder Schwanzgruppen aufweisen.

[0030] Wenn Polymere mit diesem kritischen Verhältnis von hydrophilen zu hydrophoben Gruppen zu den speziellen isotropen Zusammensetzungen gegeben werden, wurde unerwartet gefunden, dass die Zusammensetzungen viel stabiler (d. h. klarer) sind, verglichen damit, falls Polymere, die nicht dieses kritische Molverhältnis aufweisen (sowie die Zugabe einer hydrotroper Komponente und von Elektrolyt), zugesetzt worden wären. Obwohl man nicht durch eine Theorie gebunden sein will, wird angenommen, dass das niedrigere Verhältnis von hydrophilen Gruppen von hydrophoben Grundgerüst-Gruppen das Gesamtpolymer hydrophober macht, wodurch ermöglicht wird, dass sich die Polymere wegen der hydrophoben Wechselwirkung mit dem Kern der Tensid-Mizellen (der hydrophob ist) leichter lösen, was wiederum eine stabile (d. h. klare) Lösung anstelle einer trüben herstellt.

[0031] Die Verwendung einer einzigen monomeren Gruppe (d. h. Acrylat) für das hydrophile Grundgerüst macht das Molekül löslicher als ein hydrophiles Grundgerüst mit gemischten Monomeren.

[0032] Zusätzlich können die Menge und Art an hydrotroper Komponente, das Verhältnis von anionischen zu nichtionischen Tensiden und die Salzkonzentration die Löslichkeit des Polymers regieren. Wiederum tendieren, obwohl man nicht durch eine Theorie gebunden sein will, nichtionische hydrotrope Verbindungen, ein niedriges Verhältnis von anionischen zu nichtionischen Tensiden und höhere Elektrolyt- (was sowohl Salze als auch Builder einschließt) Konzentrationen dazu, die Löslichkeit der Polymere zu erhöhen, indem die Hydrophobie des Mizellenkerns erhöht wird, und sie sind deshalb bevorzugt. In der Tat ist die Verwendung von etwas hydrotrophen Verbindungen und etwas Elektrolyt erforderlich.

[0033] Weiter ist die isotrope Flüssigkeit gemäß der vorliegenden Erfindung eine Flüssigkeit, die spezielle Polymere mit einem kritischen Molverhältnis der Zahl der hydrophilen „Grundgerüst“-Gruppen zur Zahl der hydrophoben „Anker“-Gruppen enthält. Das kritische Molverhältnis liegt unterhalb von 10, bevorzugt unterhalb von 7.

[0034] Wenn Polymere mit dem für die Unterklasse definierten Verhältnis von hydrophilen zu hydrophoben Gruppen den speziellen isotropen Zusammensetzungen zugesetzt werden, wird auf unerwartete Weise gefunden, dass die Zusammensetzungen viel stabiler (d. h. klarer) sind, verglichen damit, wenn Polymere, die dieses kritische Molverhältnis nicht aufweisen, zugesetzt werden. Obwohl man nicht durch eine Theorie gebunden sein will, nimmt man an, dass das relativ niedrige Verhältnis das Gesamtpolymer hydrophober macht, wodurch sich wegen der hydrophoben Wechselwirkung zwischen dem Kern der Tensid-Mizellen (der hydrophob ist) die Polymere leichter lösen und dadurch eine stabile (d. h. klare) anstelle einer trüben Lösung ergeben. Andererseits gibt es, wenn das Verhältnis niedriger ist, kein Erfordernis für ein Öl, da die seitenständigen hydrophoben Gruppen auf jeden Fall ermöglichen würden, dass sich das Molekül löst. Ohne durch eine Theorie gebunden sein zu wollen, glaubt man, dass solche Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung bei Verhältnissen, die nicht so niedrig sein müssen (d. h. die Verbindungen müssen nicht so hydrophob sein) wie diejenigen des entsprechenden Falls ohne Öl, eine Klarheit zur Folge haben, da das Öl die Zusammensetzungen sogar noch hydrophober macht.

[0035] Demgemäß stellt die vorliegende Erfindung in einem ersten Aspekt eine isotrope flüssige Detergens-Zusammensetzung bereit, welche umfasst:

- (1) Tensid
- (2) eine hydrotrope Komponente;
- (3) Elektrolyt; und
- (4) ein Polymer mit
 - a) einem hydrophilen Grundgerüst, das Monomereinheiten umfasst, welche ausgewählt sind aus:
 - (i) einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten hydrophilen Monomeren, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus ungesättigten (C₁₋₆)-Säuren, Ethern, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen oder Estern; und/oder
 - (ii) einer oder mehreren polymerisierbaren hydrophilen cyclischen Monomereinheiten; und/oder
 - (iii) einem oder mehreren nicht-ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren hydrophilen Monomeren, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Glycerin und anderen mehrwertigen Alkoholen; wobei eines oder mehrere der Monomere gegebenenfalls mit einer oder mehreren Amino-, Amin-, Amid-, Sulfonat-, Sulfat-, Phosphonat-, Hydroxy-, Carboxyl- oder Oxidgruppen substituiert ist; und
 - (b) mindestens einem Monomer, das eine seitenständige hydrophobe Gruppe enthält, wobei das Polymer ein MG von 1 000 bis 20 000 aufweist; wobei das Molverhältnis der hydrophilen Monomere zu der oder den seitenständigen hydrophoben Gruppen (n) weniger als 10 beträgt.

[0036] Vorzugsweise umfasst die isotrope flüssige Detergens-Zusammensetzung gemäß der Erfindung weiter ein Kohlenwasserstoff-Öl mit 4 bis 19 Kohlenstoffen.

[0037] Vorzugsweise beträgt die Gesamtmenge an Tensid in Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung 1 bis 85 Gew.-%. Vorzugsweise beträgt die Gesamtmenge an hydrotroper Komponente 0,1 bis 25 Gew.-%. Vorzugsweise beträgt die Gesamtmenge an Polymer 0,1 bis 10 Gew.-%. Alle diese Mengen sind als

Gewichtsprozentsatz der Zusammensetzung als ganzer ausgedrückt.

[0038] Die isotropen Flüssigkeiten der Erfindung werden nachstehend in größerer Einzelheit dargelegt:

Aktives Detergens

[0039] Die Zusammensetzungen der Erfindung können ein oder mehrere oberflächenaktive Mittel enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus anionischen, nichtionischen, kationischen, ampholytischen und zwitterionischen Tensiden oder deren Mischungen. Die bevorzugten Tensid-Detergenzien zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung sind Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden, obwohl es sich versteht, dass jedes Tensid allein oder in Kombination mit irgendeinem anderen Tensid oder irgendwelchen anderen Tensiden verwendet werden kann.

Anionische Tensid-Detergenzien

[0040] Anionische oberflächenaktive Mittel, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind diejenigen oberflächenaktiven Verbindungen, die eine langkettige hydrophobe Kohlenwasserstoff-Gruppe in ihrer Molekülstruktur und eine hydrophile Gruppe enthalten, d. h. eine wasserlöslich machende Gruppe, wie eine Carboxylat-, Sulfonat- oder Sulfatgruppe oder deren entsprechende Säureform. Die anionischen oberflächenaktiven Mittel umfassen die wasserlöslichen Alkalimetall- (z. B. Natrium- und Kalium-) höheralkylarylsulfonate, -alkylsulfonate, -alkylsulfate und die Alkylpolyethersulfate. Sie können auch Fettsäure und Fettsäureseifen einschließen. Eine der bevorzugten Gruppen von anionischen oberflächenaktiven Mitteln sind die Alkalimetall-, Ammonium- oder Alkanolaminsalze von Höheralkylarylsulfonaten und die Alkalimetall-, Ammonium- oder Alkanolaminsalze von Höheralkylsulfaten. Bevorzugte Höheralkylsulfate sind diejenigen, in denen die Alkylgruppe 8 bis 26 Kohlenstoffatome, bevorzugt 12 bis 22 Kohlenstoffatome und bevorzugter 14 bis 18 Kohlenstoffatome enthält. Die Alkylgruppe in dem Alkylarylsulfonat enthält vorzugsweise 8 bis 16 Kohlenstoffatome und bevorzugter 10 bis 15 Kohlenstoffatome. Ein besonders bevorzugtes Alkylarylsulfonat ist das Natrium-, Kalium- oder Ethanolamin-(C₁₀- bis C₁₆)-benzolsulfonat, z. B. lineares Natriumdodecylbenzolsulfonat. Die primären und sekundären Alkylsulfate können hergestellt werden, indem man langkettige alpha-Olefine mit Sulfiten oder Bisulfiten, z. B. Natriumbisulfit, umsetzt. Die Alkylsulfonate können auch hergestellt werden, indem man langkettige normale Paraffin-Kohlenwasserstoffe mit Schwefeldioxid und Sauerstoff umsetzt, wie in den US-Patenten Nr. 2,503,280, 2,507,088, 3,372,188 und 3,260,741 beschrieben, um normale oder sekundäre Höheralkylsulfonate zu erhalten, die zur Verwendung als Tensid-Detergenzien geeignet sind.

[0041] Der Alkylsubstituent ist bevorzugt linear, d. h. normales Alkyl, jedoch können verzweigt-kettige Alkylsulfonate verwendet werden, obwohl sie bezüglich der Bioabbaubarkeit nicht so gut sind. Der Alkan-, d. h. Alkyl-Substituent kann am Ende sulfoniert sein oder kann z. B. an das 2-Kohlenstoffatom der Kette geknüpft sein, d. h. ein sekundäres Sulfonat sein. Es versteht sich in der Technik, dass der Substituent an jeden Kohlenstoff an der Alkylkette geknüpft sein kann. Die Höheralkylsulfonate können als die Alkalimetallsalze, wie Natrium und Kalium, verwendet werden. Die bevorzugten Salze sind die Natriumsalze. Die bevorzugten Alkylsulfonate sind die primären normalen Natrium- und Kalium-(C₁₀- bis C₁₈)-alkylsulfonate, wobei primäres normales C₁₀- bis C₁₅-Alkylsulfonatsalz bevorzugter ist.

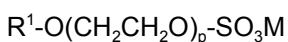
[0042] Mischungen von Höheralkylbenzolsulfonaten und Höheralkylsulfaten sowie Mischungen von Höheralkylbenzolsulfonaten und Höheralkylpolyethersulfaten können ebenfalls verwendet werden. Das Alkalimetall- oder Ethanolaminalkylarylsulfonat kann in einer Menge von 0 bis 70, bevorzugt 5 bis 50 und bevorzugter 5 bis 15 Gew.-% verwendet werden.

[0043] Das Alkalimetall- oder Ethanolaminsulfat kann in Mischung mit dem Alkylbenzolsulfonat in einer Menge von 0 bis 70, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-% verwendet werden.

[0044] Auch normale Alkyl- und verzweigt-kettige Alkylsulfate (z. B. primäre Alkylsulfate) können als die anionische Komponente verwendet werden.

[0045] Die Höheralkylpolyethoxysulfate, die gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden, können normales oder verzweigt-kettiges Alkyl sein und Niederalkoxygruppen enthalten, die 2 oder 3 Kohlenstoffatome enthalten. Die normalen Höheralkylpolyethersulfate sind insofern bevorzugt, als sie ein höheres Maß an Bioabbaubarkeit aufweisen als das verzweigt-kettige Alkyl, und die Niederpolyalkoxygruppen sind bevorzugt Ethoxygruppen.

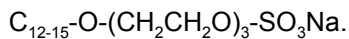
[0046] Die bevorzugten Höheralkylpolyethoxysulfate, die gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden, werden durch die Formel:



dargestellt, in der R¹ (C₈- bis C₂₀-), bevorzugt (C₁₀- bis C₁₈-) und bevorzugter (C₁₂- bis C₁₅-) Alkyl ist; p für 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6 und bevorzugter 2 bis 4 steht; und M ein Alkalimetall-, wie ein Natrium- und Kalium-,

oder ein Ammoniumkation ist. Die Natrium- und Kaliumsalze sind bevorzugt.

[0047] Ein bevorzugtes polyethoxyliertes Höheralkylsulfat ist das Natriumsalz eines Triethoxy-(C₁₂- bis C₁₅-)alkoholsulfats mit der Formel



[0048] Beispiele für geeignete Alkylethoxysulfate, die gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind normales oder primäres C₁₂₋₁₅-Alkyltriethoxysulfat, Natriumsalz; n-Decyldiethoxysulfat, Natriumsalz; primäres C₁₂-Alkyldiethoxysulfat, Ammoniumsalz; primäres C₁₂-Alkyltriethoxysulfat, Natriumsalz; primäres C₁₅-Alkyltetraethoxysulfat, Natriumsalz; gemischtes normales primäres C₁₄₋₁₅-Alkyl-gemischtes tri- und tetraethoxysulfat, Natriumsalz; Stearyl-pentaethoxysulfat, Natriumsalz; und gemischtes normales primäres C₁₀₋₁₈-Alkyltriethoxysulfat, Kaliumsalz.

[0049] Die normalen Alkylethoxysulfate sind leicht bioabbaubar und sind bevorzugt. Die Alkylpolyniederalkoxysulfate können in Mischungen miteinander und/oder in Mischungen mit den oben erörterten Höheralkylbenzolsulfonaten oder -alkylsulfaten verwendet werden.

[0050] Das Alkalimetallhöheralkylpolyethoxysulfat kann mit dem Alkylbenzolsulfonat und/oder mit einem Alkylsulfat in einer Menge von 0 bis 70, bevorzugt 5 bis 50 und bevorzugter 5 bis 20 Gew.-% der gesamten Zusammensetzung verwendet werden.

Nichtionisches Tensid

[0051] Nichtionische Tenside, die allein oder in Kombination mit anderen Tensiden mit der Erfindung verwendet werden, werden nachstehend beschrieben.

[0052] Wie es wohlbekannt ist, sind nichtionische Tenside durch die Anwesenheit einer hydrophoben Gruppe und einer organischen hydrophilen Gruppe gekennzeichnet und werden typisch durch die Kondensation einer organischen aliphatischen oder alkylaromatischen hydrophoben Verbindung mit Ethylenoxid (hydrophiler Natur) erzeugt. Typische geeignete nichtionische Tenside sind diejenigen, die in den US-Patenten Nr. 4,316,812 und 3,630,929 offenbart sind.

[0053] Gewöhnlich sind die nichtionischen Tenside polyalkoxylierte Lipophile, in denen das gewünschte hydrophil-lipophile Gleichgewicht aus der Addition einer hydrophilen Polyniederalkoxygruppe an eine lipophile Einheit erhalten wird. Eine bevorzugte Klasse von nichtionischen Detergenzien sind die alkoxylierten Alkanole, in denen das Alkanol 9–18 Kohlenstoffatome aufweist und die Anzahl der Mol an Alkylenoxid (mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen) 3 bis 12 beträgt. Es wird bevorzugt, von solchen Materialien diejenigen zu verwenden, in denen das Alkanol ein Fettalkohol mit 9 bis 11 oder 12 bis 15 Kohlenstoffatomen ist und die 5 bis 8 oder 5 bis 9 Alkoxygruppen pro Mol enthalten.

[0054] Beispielhaft für solche Verbindungen sind diejenigen, in denen das Alkanol 10 bis 15 Kohlenstoffatome aufweist und die etwa 5 bis 9 Ethylenoxidgruppen pro Mol enthalten, z. B. Neodol 25-9 und Neodol 23-6.5, welche Produkte sind, die von Shell Chemical Company, Inc. hergestellt werden. Das erstere ist ein Kondensationsprodukt einer Mischung von höheren Fettalkoholen mit durchschnittlich 12 bis 15 Kohlenstoffatomen und etwa 9 Mol Ethylenoxid und das letztere ist eine entsprechende Mischung, in der der Kohlenstoffatom-Gehalt des Höherfettalkohols 12 bis 13 beträgt und die Zahl der anwesenden Ethylenoxidgruppen durchschnittlich etwa 6,5 beträgt. Die höheren Alkohole sind primäre Alkanole.

[0055] Eine weitere Unterklasse von alkoxylierten Tensiden, die verwendet werden kann, enthält eine genaue Alkylkettenlänge anstelle einer Alkylkettenverteilung der oben beschriebenen alkoxylierten Tenside. Typisch werden diese als Alkoxylate mit engem Bereich bezeichnet. Beispiele dafür schließen die Neodol-1[®]-Reihe von Tensiden ein, die von Shell Chemical Company hergestellt wird.

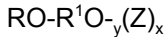
[0056] Andere nützliche nichtionische Tenside werden durch die kommerziell wohlbekannte Klasse von nichtionischen Tensiden repräsentiert, die unter der eingetragenen Marke Plurafac von BASF verkauft wird. Die Plurafacs sind die Reaktionsprodukte eines linearen höheren Alkohols und einer Mischung von Ethylen- und Propylenoxid, die eine gemischte Kette aus Ethylenoxid und Propylenoxid enthalten, welche durch eine Hydroxylgruppe endgestoppt ist. Beispiele umfassen (C₁₃- bis C₁₅-)-Fettalkohol, der mit 6 Mol Ethylenoxid und 3 Mol Propylenoxid kondensiert ist, (C₁₃-C₁₅-)-Fettalkohol, der mit 7 Mol Propylenoxid und 4 Mol Ethylenoxid kondensiert ist, (C₁₃-C₁₅-)-Fettalkohol, der mit 5 Mol Propylenoxid und 10 Mol Ethylenoxid kondensiert ist, und Mischungen von irgendwelchen der obigen.

[0057] Eine weitere Gruppe von flüssigen nichtionischen Tensiden ist im Handel von Shell Chemical Company, Inc. unter der eingetragenen Marke Dobanol oder Neodol erhältlich: Dobanol 91-5 ist ein ethoxylierter (C₉-C₁₁-)-Fettalkohol mit durchschnittlich 5 Mol Ethylenoxid, und Dobanol 25-7 ist ein ethoxylierter (C₁₂-C₁₅-)-Fettalkohol mit durchschnittlich 7 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol.

[0058] In den Zusammensetzungen dieser Erfindung schließen bevorzugte nichtionische Tenside die primären (C₁₂-C₁₅-)-Fettalkohole mit relativen engen Gehalten an Ethylenoxid im Bereich von etwa 6 bis 9 Mol und

die (C₉-C₁₁)-Fettalkohole ein, die mit etwa 5–6 Mol Ethylenoxid ethoxyliert sind.

[0059] Eine weitere Klasse von nichtionischen Tensiden, die gemäß dieser Erfindung verwendet werden kann, sind Glycosid-Tenside. Glycosid-Tenside, die zur Verwendung gemäß der vorliegenden Erfindung geeignet sind, schließen diejenigen mit der Formel:



ein, in der R ein einwertiger organischer Rest ist, der etwa 6 bis etwa 30 (vorzugsweise etwa 8 bis etwa 18) Kohlenstoffatome enthält; R¹ ein zweiwertiger Kohlenwasserstoff-Rest ist, der etwa 2 bis etwa 4 Kohlenstoffatome enthält; O ein Sauerstoffatom ist; y eine Zahl ist, die einen durchschnittlichen Wert von 0 bis etwa 12 aufweisen kann, die aber am bevorzugtesten 0 ist; Z eine Einheit ist, die von einem reduzierenden Saccharid abstammt, das 5 oder 6 Kohlenstoffatome enthält; und x eine Zahl mit einem durchschnittlichen Wert von 1 bis etwa 10 (vorzugsweise etwa 1 ½ bis etwa 10) ist.

[0060] Eine besonders bevorzugte Gruppe von Glycosid-Tensiden zur Verwendung bei der Durchführung dieser Erfindung schließt diejenigen der obigen Formel ein, in der R ein einwertiger organischer Rest (linear oder verzweigt) ist, der etwa 6 bis etwa 18 (insbesondere etwa 8 bis etwa 18) Kohlenstoffatome enthält; y für 0 steht; Z Glucose oder eine Einheit ist, die davon abgeleitet ist; x eine Zahl mit einem durchschnittlichen Wert von 1 bis etwa 4 (vorzugsweise etwa 1 ½ bis 4) ist.

[0061] Nichtionische Tenside, die verwendet werden können, schließen Polyhydroxyamide, wie im US-Patent Nr. 5,312,954 von Letton et al. erörtert, und Aldobionamide ein, wie im US-Patent 5,389,279 von Au et al. offenbart.

[0062] Im allgemeinen umfassen nichtionische Tenside 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugter 5 bis 25 Gew.-% der Zusammensetzung.

[0063] Mischungen von 2 oder mehr der nichtionischen Tenside können verwendet werden.

Kationische Tenside

[0064] Viele kationische Tenside sind in der Technik bekannt, und beinahe jedes kationische Tensid, das mindestens eine langkettige Alkylgruppe mit etwa 10 bis 24 Kohlenstoffatomen aufweist, ist in der vorliegenden Erfindung geeignet. Derartige Verbindungen sind in „Cationic Surfactants“, Jungermann, 1970, beschrieben.

[0065] Spezielle kationische Tenside, die als Tenside in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind in Einzelheiten im US-Patent Nr. 4,497,718 beschrieben.

[0066] Wie bei den nichtionischen und anionischen Tensiden können die Zusammensetzungen der Erfindung kationische Tenside allein oder in Kombination mit irgendeinem der anderen in der Technik bekannten Tenside verwendet werden. Natürlich kann die Zusammensetzung überhaupt keine kationischen Tenside enthalten.

Amphotere Tenside

[0067] Ampholytische synthetische Tenside können breit als Derivate von aliphatischen oder aliphatische Derivaten von sekundären und tertiären heterocyclischen Aminen beschrieben werden, in denen der aliphatische Rest geradkettig oder verzweigt sein kann und in denen einer der aliphatischen Substituenten etwa 8 bis 18 Kohlenstoffatome enthält und mindestens einer eine anionische wasserlösliche Gruppe, z. B. Carboxylat, Sulfonat, Sulfat, enthält. Beispiele für Verbindungen, die unter diese Definition fallen, sind Natrium-3-(dodecylamino)propionat, Natrium-3-(dodecylamino)propan-1-sulfonat, Natrium-2-(dodecylamino)ethylsulfat, Natrium-2-(dimethylamino)octadecanoat, Dinatrium-3-(N-carboxymethyldodecylamino)propan-1-sulfonat, Dinatriumoctadecyliminodiacetat, Natrium-1-carboxymethyl-2-undecylimidazol und Natrium-N,N-bis(2-hydroxyethyl)-2-sulfato-3-dodecoxypropylamin. Natrium-3-(dodecylamino)propan-1-sulfonat ist bevorzugt.

[0068] Zwitterionische Tenside können breit als Derivate von sekundären und tertiären Aminen, Derivate von sekundären und tertiären heterocyclischen Aminen oder Derivate von quaternären Ammonium-, quaternären Phosphonium- oder tertiären Sulfonium-Verbindungen beschrieben werden. Das kationische Atom in der quaternären Verbindung kann Teil eines heterocyclischen Rings sein. In allen diesen Verbindungen liegen mindestens eine geradkettige oder verzweigte aliphatische Gruppe, die etwa 3 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, und mindestens ein aliphatischer Substituent vor, der eine aliphatische wasserlösliche Gruppe (z. B. Carboxy, Sulfonat, Sulfat, Phosphat oder Phosphonat) enthält.

[0069] Spezielle Beispiele für zwitterionische Tenside, die verwendet werden können, sind im US-Patent Nr. 4,062,647 angegeben.

Menge an aktivem Detergens

[0070] Die verwendete Menge an aktivem Detergens kann von 1 bis 85 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%

variieren.

[0071] Wie bemerkt, sind die bevorzugten Tensidsysteme der Erfindung Mischungen von anionischen und nichtionischen Tensiden.

[0072] Besonders bevorzugte Systeme umfassen beispielsweise Mischungen von linearen Alkylarylsulfonaten (LAS) und linearen alkoxylierten (z. B. ethoxylierten) Sulfaten (AES) mit alkoxylierten nichtionischen Tensiden beispielsweise im Verhältnis 1 : 2 : 1 (d. h. 3 : 1 anionisch zu nichtionisch).

[0073] In einer Ausführungsform der Erfindung haben die Anmelder das Verhältnis von anionischem Tensid (wie LAS oder AES) relativ zu nichtionischem Tensid erhöht. Obwohl man nicht durch eine Theorie gebunden sein will, scheint dies die Zusammensetzungen weniger hydrophob zu machen und macht deshalb die Zusammensetzungen weniger stabil (z. B. löst sich Polymer nicht so leicht in den Mizellen, vielleicht weil die Mizellen weniger hydrophob sind).

[0074] Vorzugsweise sollte das nichtionische Tensid als Prozentsatz eines anionischen/nichtionischen Systems mindestens 20%, bevorzugt mindestens 25% bis zu etwa 75% des gesamten Tensidsystems umfassen. Ein besonders bevorzugtes Tensidsystem umfasst anionisches : nichtionisches Tensid in einem Verhältnis von 3 : 1.

[0075] Die Zusammensetzungen der Erfindung sind alle unstrukturierte isotrope Zusammensetzungen.

[0076] Die Detergens-Zusammensetzungen der Erfindung sind auch bevorzugt pH-Sprung-Zusammensetzungen. Eine pH-Sprung-Vollwaschmittelflüssigkeit (HDL) ist eine flüssige Detergens-Zusammensetzung, die ein System von Komponenten enthält, die so ausgelegt sind, dass sie den pH der Waschflüssigkeit einstellen. Um die erforderlichen pH-Charakteristiken zu erzielen, kann ein pH-Sprungsystem in dieser Erfindung verwendet werden, um den pH des Produkts für die Enzymstabilität in Mehrfach-Enzymsystemen (z. B. Protease- und Lipase-Systemen) niedrig zu halten, jedoch zu ermöglichen, dass er beim Waschen für die Waschkraft-Wirksamkeit mäßig hoch wird. Ein derartiges System ist Borax·10H₂O/Polyol. Das Boration und gewisse cis-1,2-Polyole komplexieren, wenn sie konzentriert werden, was eine Verringerung des pH verursacht. Bei der Verdünnung dissoziiert der Komplex, wobei freies Borat freigesetzt wird, was den pH anhebt. Beispiele für Polyole, welche diesen Komplexierungsmechanismus mit Borax zeigen, schließen Brenzkatechin, Galacitol, Fructose, Sorbit und Pinacol ein. Aus wirtschaftlichen Gründen ist Sorbit das bevorzugte Polyol.

[0077] Sorbit oder ein äquivalente Komponente (d. h. oben angegebene 1,2-Polyole) wird in der pH-Sprungformulierung in einer Menge von etwa 1 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 15 Gew.-% der Zusammensetzung verwendet.

[0078] Borat oder ein Borverbindung wird in der pH-Sprung-Zusammensetzung in einer Menge von etwa 0,5 bis 10,0 Gew.-% der Zusammensetzung, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, verwendet.

Hydrotrope Verbindungen

[0079] Ein weiterer Bestandteil, der von der vorliegenden Erfindung gefordert wird, sind hydrotrope Verbindungen. Allgemein unterstützt die Zugabe von hydrotropen Verbindungen die Einverleibung höherer Mengen an Tensiden in isotrope flüssige Detergenzien, als dies aufgrund der Phasentrennung von Tensiden aus der wässrigen Phase anderenfalls möglich wäre. Hydrotrope Verbindungen gestatten auch eine Änderung der Verhältnisse von verschiedenen Arten von Tensiden, nämlich anionischen, nichtionischen, kationischen und zwitterionischen, ohne dass man auf das Problem der Phasentrennung stößt. Demgemäß erhöhen sie die Formulierungsflexibilität. Hydrotrope Verbindungen funktionieren durch einen der folgenden Mechanismen: i) sie erhöhen die Löslichkeit des Tensids in der wässrigen Phase durch Änderung des Lösungsvermögens der wässrigen Phase; kurzkettige Alkohole, wie Ethanol, Isopropanol und auch Glycerin und Propylenglycol, sind Beispiele in dieser Klasse; und ii) sie verhüten die Bildung von flüssigkristallinen Phasen von Tensiden, indem sie die Packung der Kohlenwasserstoff-Ketten der Tenside in den Mizellen aufbrechen; Alkalimetallsalze von Alkylarylsulfonaten, wie Xylolsulfonat, Cumolsulfonat, und Alkylaryldisulfonaten, wie die DOWFAX®-Familie von hydrotropen Verbindungen, die von Dow Chemicals auf dem Markt ist, sind Beispiele in dieser Klasse.

[0080] Obwohl man normalerweise erwarten würde, dass hydrotrope Verbindungen der zweiten erwähnten Gruppe (Gruppe II) die Löslichkeit von Polymer erhöhen würden, wurde unerwartet gefunden, dass die Zugabe von Alkylarylsulfonaten bei Konzentrationen, die üblicherweise in flüssigen Detergenzien verwendet werden (ca. 1 bis 15 Gew.-%) eine Verringerung der Löslichkeit der hydrophob modifizierten Polymere der vorliegenden Erfindung verursachten. Obwohl man nicht durch eine Theorie gebunden sein will, nehmen die Anmelder an, dass diese hydrotropen Verbindungen der Gruppe II tatsächlich dazu tendieren, die Hydrophobie des Kerns der Tensid-Mizellen zu verringern, wodurch die Wechselwirkung zwischen den hydrophoben Gruppen des hydrophob modifizierten Polymers und der Mizelle verringert wird. Demgemäß ist, je gewichtseffizienter die hydrotrope Verbindung (d. h. diese zweite Klasse von hydrotropen Verbindungen) ist, umso größer die Abnahme der Hydrophobie der Mizellen und als Folge umso niedriger die Löslichkeit des hydrophob modifizierten Polymers. Demgemäß verringert eine gewichtseffizientere hydrotrope Verbindung (z. B. eine hydrotrope Verbindung wie Cumolsulfonat, die bei einem gegebenen Tensidsystem eine bessere hydrotrope Verbindung ist)

die Löslichkeit des Polymers, während eine weniger gewichtseffiziente hydrotrope Verbindung (z. B. Xylolsulfonat) die Löslichkeit erhöht.

[0081] Mit anderen Worten, während der gewöhnliche Fachmann intuitiv die gewichtseffizienten hydrotropen Verbindungen der obigen Klasse II bevorzugen würden, sind die bevorzugten hydrotropen Verbindungen dieser Erfindung die weniger gewichtseffizienten, aber löslichkeitserhöhenden hydrotropen Verbindungen der Klasse I.

[0082] Die hydrotrope Komponente in der Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung ist ein Polyol, das auch als Enzymstabilisator wirken kann und aus Propylenglycol, Ethylenglycol, Glycerin, Sorbit, Mannit und Glucose und deren Mischungen ausgewählt ist.

[0083] Diese würden herkömmlich nicht als gute hydrotrope Verbindungen angesehen werden, aber, wie oben bemerkt, verringern diese Verbindungen die Hydrophobie der Mizellen nicht so stark, wodurch sie ermöglichen, dass sich hydrophob modifizierte Polymere besser lösen.

[0084] Vorzugsweise sind die hydrotropen Verbindungen in einer Menge von 1 bis 25 Gew.-%, bevorzugter 1 bis 10 Gew.-% der Zusammensetzung vorhanden.

Öle

[0085] Gewisse Zusammensetzungen der Erfindung enthalten weiter ein aliphatisches Kohlenwasserstoff-Öl, von dem man annimmt, dass es die Zusammensetzungen hydrophober macht und so zur Stabilität (d. h. Klarheit) der Lösung beiträgt.

[0086] Die aliphatische Gruppe ist ein gesättigter oder ungesättigter, gerader oder verzweigt-kettiger Kohlenwasserstoff mit 4 bis 19, bevorzugt 8 bis 18 Kohlenstoffatomen. Das Molekulargewicht dieser Öle beträgt im Allgemeinen 50 bis 300.

[0087] Beispiele für ein derartiges Öl umfassen, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, Heptane, Optane, Nonane, Decane bis C₁₈; Olefine, wie Octene, Nonene bis C₁₈; und alle isomeren Abwandlungen (z. B. Isooctan) derselben.

[0088] Das Öl kann in Mengen verwendet werden, die von etwa 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10, bevorzugter 0,5 bis 5 Gew.-% der Zusammensetzung variieren.

Builder/Elektrolyte

[0089] Builder, die gemäß dieser Erfindung verwendet werden können, schließen herkömmliche anorganische oder organische alkalische Waschkraft-Builder ein, die in Mengen von etwa 0,1 bis etwa 20 Gew.-% der Zusammensetzung, vorzugsweise 1,0 bis etwa 10 Gew.-%, bevorzugter 2 bis 5 Gew.-% verwendet werden sollten.

[0090] Als Elektrolyt kann jedes wasserlösliche Salz verwendet werden. Bei dem Elektrolyt kann es sich auch um einen Waschkraft-Builder handeln, wie den anorganischen Builder Natriumtripolyphosphat, oder es kann sich um einen nicht-funktionellen Elektrolyten handeln, wie Natriumsulfat oder -chlorid. Bevorzugt umfasst der anorganische Builder den ganzen oder einen Teil des Elektrolyt(en). Das heißt, der Ausdruck „Elektrolyt“ umfasst sowohl Builder als auch Salze.

[0091] Beispiele für geeignete anorganische alkalische Waschkraft-Builder, die verwendet werden können, sind wasserlösliche Alkalimetallphosphate, -polyphosphate, -borate, -silicate und auch -carbonate. Spezielle Beispiele für derartige Salze sind Natrium- und Kaliumtriphosphat, -pyrophosphate, -orthophosphate, -hexametaphosphate, -tetraborate, -silicate und -carbonate.

[0092] Beispiele für geeignete organische alkalische Waschkraft-Buildersalze sind (1) wasserlösliche Aminopolycarboxylate, z. B. Natrium- und Kaliummethyldiamintetraacetate, Nitrilotriacetate und N-(2-Hydroxyethyl)nitrilodiacetate; (2) wasserlösliche Salze von Phytinsäure, z. B. Natrium- und Kaliumphytate (siehe das US-Patent Nr. 2,379,942); (3) wasserlösliche Polyphosphonate, insbesondere einschließlich der Natrium-, Kalium- und Lithiumsalze von Ethan-1-hydroxy-1,1-diphosphonsäure; der Natrium-, Kalium- und Lithiumsalze von Methyldiphosphonsäure; der Natrium-, Kalium- und Lithiumsalze von Ethyldiphosphonsäure; und der Natrium-, Kalium- und Lithiumsalze von Ethan-1,1,2-triphosphonsäure. Weitere Beispiele umfassen die Alkalimetallsalze von Ethan-2-carboxy-1,1-diphosphonsäure, Hydroxymethandiphosphonsäure, Carboxyldiphosphonsäure, Ethan-1-hydroxy-1,1,2-triphosphonsäure, Ethan-2-hydroxy-1,1,2-triphosphonsäure, Propan-1,1,3,3-tetrakisphosphonsäure, Propan-1,1,2,3-tetrakisphosphonsäure und Propan-1,2,2,3-tetrakisphosphonsäure; (4) wasserlösliche Salze von Polycarboxylat-Polymeren und -Copolymeren, wie im US-Patent Nr. 3,308,067 beschrieben.

[0093] Zusätzlich können Polycarboxylat-Builder zufriedenstellend verwendet werden, einschließlich wasserlöslicher Salze von Mellithsäure, Citronensäure und Carboxymethoxybernsteinsäure, Salzen von Polymeren von Itaconsäure und Maleinsäure, Tartratmonosuccinat, Tartratdisuccinat und deren Mischungen (TMS/TDS).

[0094] Gewisse Zeolithe oder Aluminiumsilicate können verwendet werden. Ein derartiges Aluminiumsilicat,

das in den Zusammensetzungen der Erfindung nützlich ist, ist eine amorphe wasserunlösliche hydratisierte Verbindung der Formel $\text{Na}_x(\text{yAlO}_2 \cdot \text{SiO}_2)$, worin x eine Zahl von 1,0 bis 1,2 ist und y 1 ist, wobei das amorphe Material weiter durch eine Mg^{++} -Austauschkapazität von etwa 50 mg Äq. CaCO_3/g und einen Teilchendurchmesser von etwa 0,01 Mikrometern bis etwa 5 Mikrometer gekennzeichnet ist. Dieser Ionenaustausch-Builder ist vollständiger im britischen Patent Nr. 1,470,250 beschrieben.

[0095] Ein zweites wasserunlösliches synthetisches Aluminiumsilicat-Ionenaustauschmaterial, das hierin nützlich ist, ist kristalliner Natur und weist die Formel $\text{Na}_z[(\text{AlO}_2)_y \cdot (\text{SiO}_2)]x\text{H}_2\text{O}$ auf, worin z und y ganze Zahlen von mindestens 6 sind; das Molverhältnis von z zu y im Bereich von 1,0 bis etwa 0,5 liegt und x eine ganze Zahl von etwa 15 bis etwa 264 ist; wobei das Aluminiumsilicat-Ionenaustauschmaterial einen Teilchengrößen-Durchmesser von etwa 0,1 Mikrometern bis etwa 100 Mikrometer; eine Calcium-Ionenaustauschkapazität auf wasserfreier Basis von mindestens 200 mg Äquivalent CaCO_3 -Härte pro Gramm; und eine Calcium-Austauschrate auf wasserfreier Basis von mindestens 2 Grain/Gallone/Minute/Gramm aufweist. Diese synthetischen Aluminiumsilicate sind vollständiger im britischen Patent Nr. 1,429,143 beschrieben.

[0096] Allgemein sind, je mehr Elektrolyt verwendet wird, die Mizellen umso hydrophober und gemäß dem, was die Anmelder als den theoretischen Mechanismus der Erfindung annehmen, umso besser für die Lösung des hydrophob modifizierten Polymers.

Enzyme

[0097] Ein oder mehrere Enzyme, wie nachstehend in Einzelheit beschrieben, können in den Zusammensetzungen der Erfindung verwendet werden.

[0098] Wenn eine Lipase verwendet wird, kann das lipolytische Enzym entweder eine Pilz-Lipase, die von *Humicola lanuginosa* und *Thermomyces lanuginosus* erzeugbar ist, oder eine Bakterien-Lipase sein, die eine positive immunologische Kreuzreaktion mit dem Antikörper der Lipase zeigt, der von dem Mikroorganismus *Chromobacter viscosum* var. *lipolyticum* NRRL B-3673 erzeugt wird. Dieser Mikroorganismus ist in der niederländischen Patentschrift 154,269 von Toyo Jozo Kabushiki Kaisha beschrieben worden und ist beim Fermentation Research Institute, Agency of Industrial Science and Technology, Ministry of International Trade and Industry, Tokyo, Japan, hinterlegt worden und der permanenten Sammlung unter der Nummer KO Hatsu Ken Kin Ki 137 hinzugefügt worden und ist für die Öffentlichkeit am United States Department of Agriculture, Agricultural Research Service, Northern Utilization and Development Division at Peoria, Illinois, USA, unter der Nr. NRRL B-3673 erhältlich. Die Lipase, die von diesem Mikroorganismus erzeugt wird, ist im Handel von Toyo Jozo Co., Tagata, Japan, erhältlich und wird nachstehend als "TJ-Lipase" bezeichnet. Diese Bakterien-Lipasen sollten unter Verwendung des wohlbekannten Standard-Immundiffusionsverfahrens gemäß Ouchterlony (*Acta. Med. Scand.*, 133, Seiten 76–79 (1950)) eine positive immunologische Kreuzreaktion mit dem TJ-Lipase-Antikörper zeigen.

[0099] Die Herstellung des Antiserums wird wie folgt durchgeführt:

[0100] Gleiche Volumina von 0,1 mg/ml Antigen und von Freund-Adjuvans (komplett oder inkomplett) werden gemischt, bis eine Emulsion erhalten wird. Zwei weiblichen Kaninchen werden 2 ml-Proben der Emulsion gemäß dem folgenden Schema injiziert:

Tag 0:	Antigen in komplettem Freund-Adjuvans
Tag 4:	Antigen in komplettem Freund-Adjuvans
Tag 32:	Antigen in inkomplettem Freund-Adjuvans
Tag 60:	Auffrischung von Antigen in inkomplettem Freund-Adjuvans

[0101] Das Serum, das den erforderlichen Antikörper enthält, wird durch Zentrifugation des geronnenen Bluts, das am Tag 67 abgenommen wurde, hergestellt.

[0102] Der Titer des Anti-TJ-Lipase-Antiserums wird durch Überwachung der Fällung von seriellen Verdünnungen von Antigen und Antiserum gemäß dem Ouchterlony-Verfahren bestimmt. Eine 2^5 -Verdünnung von Antiserum war die Verdünnung, die immer noch eine sichtbare Fällung mit einer Antigenkonzentration von 0,1 mg/ml ergab.

[0103] Alle Bakterien-Lipasen, die eine positive immunologische Kreuzreaktion mit dem TJ-Lipase-Antikörper zeigen, wie vorstehend beschrieben, sind Lipasen, die in dieser Ausführungsform der Erfindung geeignet sind. Typische Beispiele dafür sind die Lipase aus *Pseudomonas fluorescens* IAM 1057, erhältlich von Amano Pharmaceutical Co., Nagoya, Japan, unter der eingetragenen Marke Amano-P-Lipase, die Lipase aus *Pseudomonas fragi* FERM P 1339 (erhältlich unter der eingetragenen Marke Amano-B), die Lipase aus *Pseudomonas nitroreducens* var. *lipolyticum* FERM P1338, die Lipase aus *Pseudomonas* sp., erhältlich unter der eingetragenen Marke Amano CES, die Lipase aus *Pseudomonas cepacia*, Lipasen aus *Chromobacter viscosum*, z. B. *Chromobacter viscosum* var. *lipolyticum* NRRL B-3673, im Handel erhältlich von Toyo Jozo Co., Tagata, Japan,

- und weiter *Chromobacter viscosum*-Lipasen von U.S. Biochemical Corp. USA und Diosynth Co., Niederlande, und Lipase aus *Pseudomonas gladioli*.
- [0104] Ein Beispiel für eine Pilz-Lipase, wie oben definiert, ist die Lipase aus *Humicola lanuginosa*, erhältlich von Amano unter der eingetragenen Marke Amano CE, die Lipase aus *Humicola lanuginosa*, wie in der oben erwähnten europäischen Patentanmeldung 0 258 068 (NOVO) beschrieben, sowie die Lipase, die durch Klonieren des Gens aus *Humicola lanuginosa* und Expressieren dieses Gens in *Aspergillus oryzae* erhalten wird und im Handel von NOVO Industri A/S unter der eingetragenen Marke "Lipolase" erhältlich ist. Diese Lipolase ist eine bevorzugte Lipase zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung.
- [0105] Während verschiedene spezielle Lipase-Enzyme oben beschrieben worden sind, versteht es sich, dass jede Lipase, welche der Zusammensetzung die gewünschte lipolytische Aktivität verleihen kann, verwendet werden kann, und es ist nicht beabsichtigt, dass die Erfindung in irgendeiner Weise durch eine spezielle Wahl des Lipase-Enzyms beschränkt ist.
- [0106] Die Lipasen dieser Ausführungsform der Erfindung werden in die flüssige Detergens-Zusammensetzung in einer solchen Menge eingeschlossen, dass die End-Zusammensetzung ein lipolytische Enzymaktivität von 100 bis 0,005 LE/ml im Waschzyklus, vorzugsweise 25 bis 0,05 LE/ml aufweist, wenn die Formulierung in einer Menge von etwa 0,1–10, bevorzugter 0,5–7, am bevorzugtesten 1–2 g/Liter eindosiert wird.
- [0107] Eine Lipase-Einheit (LE) ist die Menge an Lipase, die 1 µMol titrierbare Fettsäure pro Minute in einem pH-Stat unter den folgenden Bedingungen erzeugt: Temperatur 30°C; pH = 9,0; Substrat ist eine Emulsion von 3,3 Gew.-% Olivenöl und 3,3% Gummi arabicum, in Anwesenheit von 13 mMol/l Ca²⁺ und 20 mMol/l NaCl in 5 mMol/l Tris-Puffer.
- [0108] Natürlich können Mischungen der obigen Lipasen verwendet werden. Die Lipasen können in ihrer nicht-gereinigten Form oder in einer gereinigten Form verwendet werden, z. B. gereinigt mit Hilfe der wohlbekannten Absorptionsverfahren, wie Phenylsepharose-Absorptionstechniken.
- [0109] Wenn eine Protease verwendet wird, kann das proteolytische Enzym pflanzlichen, tierischen oder Mikroorganismus-Ursprungs sein. Vorzugsweise ist es letztgenannten Ursprungs, was Hefen, Pilze, Schimmelpilze und Bakterien einschließt. Besonders bevorzugt sind Proteasen vom Bakterien-Subtilisin-Typ, erhalten z. B. aus speziellen Stämmen von *B. subtilis* und *B. licheniformis*. Beispiele für geeignete, kommerziell erhältliche Proteasen sind Alcalase, Savinase, Esperase, alle von NOVO Industri A/S; Maxatase und Maxacal von Gist-Brocades; Kazusase von Showa Denko; BPN und BPN'-Proteasen; Optimase von Solvay usw. Die Menge an proteolytischem Enzym, die in der Zusammensetzung eingeschlossen wird, liegt im Bereich von 0,05–50 000 GE/mg, vorzugsweise 0,1 bis 50 GE/mg, bezogen auf die End-Zusammensetzung. Natürlich können Mischungen von verschiedenen proteolytischen Enzymen verwendet werden.
- [0110] Während verschiedene spezielle Enzyme oben beschrieben worden sind, versteht es sich, dass jede Protease, welche der Zusammensetzung die gewünschte proteolytische Aktivität verleihen kann, verwendet werden kann, und diese Ausführungsform der Erfindung ist auf keine Weise durch die spezielle Wahl des proteolytischen Enzyms beschränkt.
- [0111] Es versteht sich, dass zusätzlich zu Lipasen oder Proteasen andere Enzyme, wie Cellulasen, Oxidasen, Amylasen, Peroxidasen und dergleichen, die in der Technik wohlbekannt sind, ebenfalls mit der Zusammensetzung der Erfindung verwendet werden können. Die Enzyme können zusammen mit Cofaktoren verwendet werden, die erforderlich sind, um die Enzymaktivität zu fördern, d. h. sie können in Enzymsystemen verwendet werden, falls erforderlich. Es sollte auch verstanden werden, dass Enzyme mit Mutationen an verschiedenen Positionen (z. B. Enzyme, die für eine Leistungs- und/oder Stabilitätsverbesserung gentechnisch verändert wurden) ebenfalls von der Erfindung in Betracht gezogen werden. Ein Beispiel für ein im Handel erhältliches gentechnisch verändertes Enzym ist Durazym[®] von Novo.
- [0112] Das Enzym-Stabilisierungssystem kann Calciumion; Borsäure; Propylenglycol und/oder kurzkettige Carbonsäuren umfassen. Die Zusammensetzung enthält vorzugsweise etwa 0,01 bis etwa 50, bevorzugt etwa 0,1 bis etwa 30, bevorzugter etwa 1 bis etwa 20 Millimol Calciumion pro Liter.
- [0113] Wenn Calciumion verwendet wird, sollte die Menge an Calciumion so gewählt werden, dass immer eine minimale Menge vorliegt, die für das Enzym nach Zulassen der Komplexbildung mit Buildern usw. in der Zusammensetzung verfügbar ist. Jedes wasserlösliche Calciumsalz kann als Quelle von Calciumion verwendet werden, einschließlich Calciumchlorid, Calciumformiat, Calciumacetat und Calciumpropionat. Eine geringe Menge an Calciumion, im Allgemeinen von etwa 0,05 bis etwa 2,5 Millimol pro Liter, ist aufgrund von Calcium in der Enzymaufschlammung und dem Formelwasser häufig ebenfalls anwesend.
- [0114] Ein weiterer Enzymstabilisator, der verwendet werden kann, ist Propionsäure oder ein Propionsäuresalz, das Propionsäure bilden kann. Wenn verwendet, kann dieser Stabilisator in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 15 Gew.-% der Zusammensetzung verwendet werden.
- [0115] Bei einem weiteren bevorzugten Enzymstabilisator handelt es sich um Polyole, die nur Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffatome enthalten. Sie enthalten bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatome und 2 bis 6 Hydroxygruppen. Beispiele umfassen Propylenglycol (insbesondere 1,2-Propandiol, das bevorzugt ist), Ethylenglycol, Glycerin, Sorbit, Mannit und Glucose. Das Polyol liegt im Allgemeinen zu etwa 0,1 bis 25 Gew.-%, vor-

zugsweise etwa 1,0 bis etwa 15, bevorzugter etwa 2 bis etwa 8 Gew.-% der Zusammensetzung vor.

[0116] Die Zusammensetzung hierin kann auch gegebenenfalls etwa 0,25 bis etwa 5, am bevorzugtesten etwa 0,5 bis etwa 3 Gew.-% Borsäure enthalten. Die Borsäure kann, wird aber bevorzugt nicht, von einer Verbindung gebildet werden, die in der Zusammensetzung Borsäure bilden kann. Borsäure wird bevorzugt, obwohl andere Verbindungen, wie Boroxid, Borax und andere Alkalimetallborate (z. B. Natriumortho-, -meta- und -pyroborat und Natriumpentaborat) geeignet sind. Substituierte Borsäure (z. B. Phenylboronsäure, Butanboronsäure und eine p-Bromphenylboronsäure) können ebenfalls anstelle von Borsäure verwendet werden.

[0117] Ein bevorzugtes Stabilisierungssystem ist ein Polyol in Kombination mit Borsäure. Vorzugsweise beträgt das Gewichtsverhältnis von Polyol zu Borsäure mindestens 1, bevorzugter mindestens 1,3.

[0118] Ein weiteres bevorzugtes Stabilisierungssystem ist das pH-Sprungsystem, wie es im US-Patent Nr. 5,089,163 von Aronson et al. gelehrt wird.

Fakultative Bestandteile

[0119] Zusätzlich zu den oben erwähnten Enzymen kann eine Anzahl von anderen fakultativen Bestandteilen verwendet werden.

[0120] Alkalinitätspuffer, die den Zusammensetzungen der Erfindung zugesetzt werden können, schließen Monoethanolamin, Triethanolamin und Borax ein.

[0121] Andere Materialien, wie Tone, insbesondere der wasserunlöslichen Arten, können nützliche Zusätze in Zusammensetzungen dieser Erfindung sein. Besonders nützlich ist Bentonit. Dieses Material ist hauptsächlich Montmorillonit, bei dem es um ein hydratisiertes Aluminiumsilicat handelt, in dem etwa 1/6 der Aluminiumatome durch Magnesiumatome ersetzt sein können und mit dem variierende Mengen von Wasserstoff, Natrium, Kalium und Calcium locker vereinigt sind. Der Bentonit in seiner gereinigteren Form (d. h. frei von jeglichem Probenstaub und Sand), die für Detergenzien geeignet ist, enthält mindestens 50% Montmorillonit, und so beträgt seine Kationenaustausch-Kapazität mindestens etwa 50 bis 75 mÄq pro 100 g Bentonit. Besonders bevorzugte Bentonite sind die Wyoming oder Western U.S.-Bentonite, die als Thixo-jels 1, 2, 3 und 4 von Georgia Kaolin Co. verkauft werden. Es ist bekannt, dass diese Bentonite Textilien weich machen, wie im britischen Patent Nr. 401,413 von Marriott und im britischen Patent Nr. 461,221 von Marriott und Guam beschrieben.

[0122] Zusätzlich können verschiedene andere Detergens-Zusätze oder -Hilfsstoffe in dem Detergens-Produkt anwesend sein, um ihm zusätzliche gewünschte Eigenschaften, entweder funktioneller oder ästhetischer Natur, zu verleihen.

[0123] Verbesserungen der physikalischen Stabilität und Antiabsetz-Eigenschaften der Zusammensetzung können durch den Zusatz einer geringen wirksamen Menge eines Aluminiumsalzes einer höheren Fettsäure, z. B. Aluminiumstearat, zu der Zusammensetzung erzielt werden. Das Aluminiumstearat-Stabilisierungsmittel kann in einer Menge von 0 bis 3%, bevorzugt 0,1 bis 2,0% und bevorzugter 0,5 bis 1,5% zugesetzt werden.

[0124] Es können auch geringere Mengen an Schmutz-Suspendierungs- oder -Wiederabscheidungs-verhindernden Mitteln eingeschlossen werden, z. B. Polyvinylalkohol, Fettamide, Natriumcarboxymethylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose. Ein bevorzugtes Wiederabscheidungs-verhinderndes Mittel ist Natriumcarboxymethylcellulose mit einem 2 : 1-Verhältnis von CM/MC, welche unter der eingetragenen Marke Relatin DM 4050 verkauft wird.

[0125] Optische Aufheller für Baumwoll-, Polyamid- und Polyesterstoffe können verwendet werden. Geeignete optische Aufheller umfassen Tinopal LMS-X, Stilben-, Triazol- und Benzidinsulfon-Verbindungen, insbesondere sulfoniertes substituertes Triazinylstilben, sulfoniertes Naphthotriazolstilben und Benzidinsulfon, am bevorzugtesten sind Stilben- und Triazol-Kombinationen. Ein bevorzugter Aufheller ist der Stilben-Aufheller N4, der ein Dimorpholindianilinosulfonat ist.

[0126] Schaumverhütungsmittel, z. B. Silikon-Verbindungen, wie Silicane L7604, können ebenfalls in geringen wirksamen Mengen zugesetzt werden.

[0127] Bakterizide, z. B. Tetrachlorsalicylanilid und Hexachlorophen, Fungizide, Farbstoffe, Pigmente (in Wasser dispergierbar), Konservierungsmittel, z. B. Formalin, Ultraviolett-Absorptionsmittel, Antivergilbungsmittel, wie Natriumcarboxymethylcellulose, pH-Modifikationsmittel und pH-Puffer, Farbsicherheits-Bleichmittel, Parfüm und Farbstoffe und Bläuungsmittel, wie Irganon Blue L2D, Detergent Blue 472/572 und Ultramarinblau, können verwendet werden.

[0128] Schmutzfreisetzung-Polymere und kationische Weichmachermittel können ebenfalls verwendet werden.

Polymer

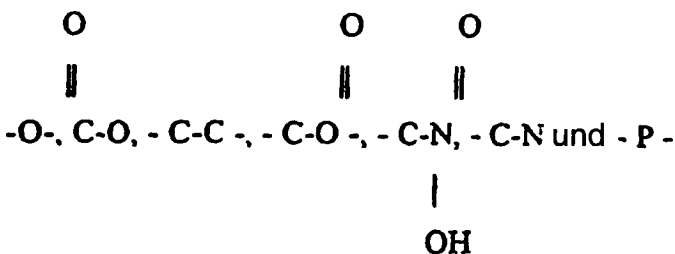
[0129] Das Polymer, das in der Zusammensetzung der Erfindung verwendet wird, ist, wie oben angemerkt, früher in strukturierten (d. h. lamellaren) Zusammensetzungen verwendet worden, wie denjenigen, die im

US-Patent Nr. 4,147,576 von Montague et al. beschrieben sind. Dies ist der Fall, weil das Polymer die Einverleibung größerer Mengen an Tensiden und/oder Elektrolyten, als sie anderenfalls mit dem Erfordernis für ein stabiles Produkt mit niedriger Viskosität kompatibel wären, sowie die Einverleibung, falls gewünscht, größerer Mengen an anderen Bestandteilen ermöglicht, gegenüber welchen lamellare Dispersionen hoch stabilitäts-empfindlich sind.

[0130] Allgemein umfasst das Polymer eine „Grundgerüst“-Komponente, die ein Monomer (einziges Monomer) ist, wie nachstehend erörtert, und einen „Schwanz“-Teil, der ein zweites Monomer ist, welches hydrophober Natur ist (z. B. Laurylmethacrylat oder Styrol).

[0131] Das hydrophile Grundgerüst ist allgemein eine lineare, verzweigte oder hoch vernetzte molekulare Zusammensetzung, die eine Art einer relativ hydrophilen Monomer-Einheit enthält, wobei das Monomer vorzugsweise ausreichend löslich ist, um eine mindestens 1 gew.-%ige Lösung zu bilden, wenn es in Wasser gelöst wird. Die einzige Beschränkung der Struktur des hydrophilen Grundgerüsts ist, dass ein Polymer, das dem hydrophilen Grundgerüst entspricht, welches aus den monomeren Grundgerüst-Bestandteilen hergestellt ist, relativ wasserlöslich ist (Löslichkeit in Wasser bei Umgebungstemperatur und bei einem pH von 3,0 bis 12,5 beträgt bevorzugt mehr als 1 g/l). Das hydrophile Grundgerüst ist auch bevorzugt vorwiegend linear, z. B. macht die Hauptkette des Grundgerüsts mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt mehr als 75 Gew.-%, am bevorzugtesten mehr als 90 Gew.-% aus.

[0132] Das hydrophile Grundgerüst ist aus einer Monomer-Einheit zusammengesetzt, die aus einer Vielfalt von Einheiten ausgewählt ist, die für eine Polymerherstellung verfügbar sind und durch irgendwelche chemischen Verknüpfungen verknüpft sind, einschließlich



[0133] Vorzugsweise sind die hydrophoben Seitenketten ein Teil einer Monomer-Einheit, die dem Polymer durch Copolymerisation von hydrophoben Monomeren und dem hydrophilen Monomer, das das Grundgerüst aufbaut, einverleibt wird. Eine „Schwanz“-Gruppe umfasst vorzugsweise eine Monomer-Einheit, welche die hydrophoben Seitenketten umfasst und dem „Schwanz“-Monomer einverleibt sind. Das Polymer wird hergestellt, indem man hydrophobe Monomere (Schwanzgruppe, die hydrophobe Gruppen umfasst) und das hydrophile Monomer, welches das Grundgerüst aufbaut, copolymerisiert. Die hydrophoben Seitenketten schließen vorzugsweise diejenigen ein, die, wenn sie aus ihrer Verknüpfung isoliert werden, relativ wasserunlöslich sind, d. h. vorzugsweise weniger als 1 g/l, bevorzugt weniger als 0,5 g/l, am bevorzugtesten weniger als 0,1 g/l der hydrophoben Monomere lösen sich in Wasser bei Umgebungstemperatur bei einem pH von 3,0 bis 12,5.

[0134] Vorzugsweise sind die hydrophoben Einheiten aus Siloxanen, gesättigten und ungesättigten Alkylketten, z. B. mit 5 bis 24 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 6 bis 18, am bevorzugtesten 8 bis 16 Kohlenstoffatomen ausgewählt und gegebenenfalls über eine Alkoxylen- oder Polyalkoxylen-Verknüpfung, z. B. eine Polyethoxy-, Propoxy- oder -butyloxy- (oder Mischungen derselben) Verknüpfung mit 1 bis 50 Alkoxygruppen, an das hydrophile Grundgerüst gebunden. Alternativ kann die hydrophobe Seitenkette aus relativ hydrophoben Alkoxygruppen, z. B. Butylenoxid, und/oder Propylenoxid, in Abwesenheit von Alkyl- oder Alkenylgruppen zusammengesetzt sein. Eine weitere bevorzugte hydrophobe Gruppe schließt Styrol ein.

[0135] Monomer-Einheiten, welche das hydrophile Grundgerüst bilden, umfassen:

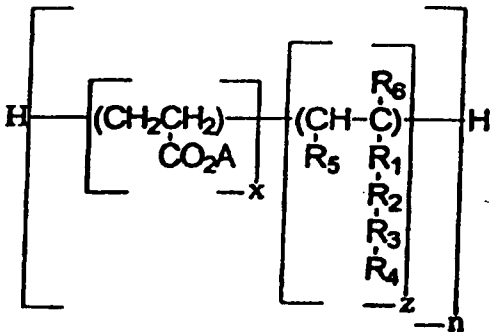
- (1) ungesättigte, bevorzugt mono-ungesättigte (C_{1-6})-Säuren, Ether, Alkohole, Aldehyde, Ketone oder Ester, wie Monomere von Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Vinylmethylether, Vinylsulfonat oder Vinylalkohol, durch Hydrolyse von Vinylacetat erhalten, Acrolein;
- (2) cyclische Einheiten, die ungesättigt sind oder anderen Gruppen umfassen, die Verknüpfungen zwischen Monomeren bilden können, wie Saccharide und Glucoside, Alkoxy-Einheiten und Maleinsäureanhydrid;
- (3) Glycerin oder andere gesättigte Polyalkohole.

[0136] Monomere Einheiten, die sowohl das hydrophile Grundgerüst als auch die hydrophobe Seitenkette umfassen, können mit Gruppen wie Amino-, Amin-, Amid-, Sulfonat-, Sulfat-, Phosphonat-, Phosphat-, Hydroxy-, Carboxyl- und Oxidgruppen substituiert sein.

[0137] Das hydrophile Grundgerüst ist aus einer einzigen Einheit zusammengesetzt. Das Grundgerüst kann auch geringe Mengen an relativ hydrophoben Einheiten enthalten, wie diejenigen, die von Polymeren mit einer Löslichkeit von weniger als 1 g/l in Wasser abgeleitet sind, vorausgesetzt, dass die Gesamtlöslichkeit des Polymers die oben erörterten Anforderungen erfüllt. Beispiele umfassen Polyvinylacetat oder Polymethylme-

thacrylat.

[0138] Das Polymer weist vorzugsweise die folgende Formel auf:



in der z für 1 steht; x : z (d. h. hydrophiles Grundgerüst zu hydrophobem Schwanz) weniger als 10 beträgt; in der die Monomer-Einheiten in statistischer Reihenfolge vorliegen können; und n mindestens 1 ist; R₁ für -CO-O-, -O-, -O-CO-, -CH₂-, -CO-NH- steht oder abwesend ist;

R₂ 1 bis 50 unabhängig ausgewählte Alkylenoxygruppen darstellt, vorzugsweise Ethylenoxid- oder Propylenoxidgruppen, oder abwesend ist, vorausgesetzt, dass, wenn R₃ abwesend ist und R₄ ein Wasserstoffatom darstellt oder nicht mehr als 4 Kohlenstoffatome enthält, R₂ eine Alkylenoxygruppe mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen enthalten muss;

R₃ eine Phenylen-Verknüpfung darstellt oder abwesend ist;

R₄ Wasserstoff oder eine (C₁₋₂₄)-Alkyl- oder (C₂₋₂₄)-Alkenylgruppe darstellt, mit den Maßgaben, dass

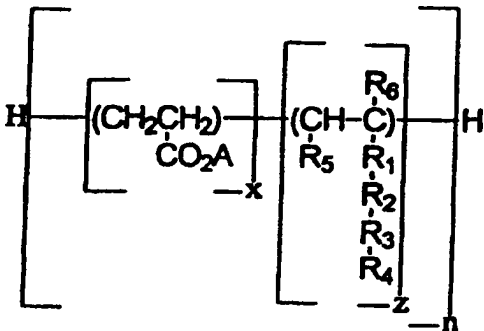
(a) wenn R₁ für -O-CO- steht, R₂ und R₃ abwesend sein müssen und R₄ mindestens 5 Kohlenstoffatome enthalten muss;

(b) wenn R₂ abwesend ist, R₄ nicht Wasserstoff ist, und wenn R₃ abwesend ist, R₄ mindestens 5 Kohlenstoffatome enthalten muss;

R₅ Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel -COOA darstellt;

R₆ Wasserstoff oder (C₁₋₄)-Alkyl darstellt; und A unabhängig aus Wasserstoff, Alkalimetallen, Erdalkalimetallen, Ammonium und Aminbasen und C₁₋₄ ausgewählt ist.

[0139] Alternativ kann die Gruppe



(durch z definiert) eine substituierte Benzolgruppe sein, wie beispielsweise Styrol. Die vorliegende Erfindung ist auf die Beobachtung gerichtet, dass, wenn Polymere, wie die oben beschriebenen (auf dem Gebiet der „strukturierten Flüssigkeiten“ als Entflockungs- oder haftungsaufhebende Polymere bekannt) in isotropen Flüssigkeiten verwendet werden, und dass, wenn weiter ein kritisches Verhältnis von hydrophilen Gruppen zu hydrophoben Gruppen vorliegt (sowie erforderliche Mengen an hydrotroper Verbindung und Elektrolyt; und bevorzugte verwendete hydrotrope Verbindungen und Tenside), die Flüssigkeiten weit stabiler sind (d. h. sie gehen keine Phasentrennung ein und werden nicht trüb, sondern bleiben klar), als wenn diese erforderlichen oder bevorzugten Variablen nicht erfüllt werden.

[0140] Spezieller wird, wenn das Molverhältnis von hydrophilem zu hydrophobem Monomer weniger als 10 (d. h. 0,5 bis 10), bevorzugt weniger als 7 bis 1 (d. h. bevorzugt größer oder gleich 1) ist, eine isotrope Flüssigkeit, die anderenfalls instabil (weniger klar) trüb wäre, klar. Minimale Mengen an hydrotroper Komponente und Elektrolyten sind erforderlich. Es ist möglich, eine optimale Klarheit zu erzielen, wenn die Bedingungen geeignet gehandhabt werden.

[0141] Während man nicht durch eine Theorie gebunden sein will, wird angenommen, dass es einen Zusammenhang zwischen der Hydrophobie (die mit der Ladungsdichte in Beziehung steht), den Mizellen, welche durch die Art von verwendetem Tensidsystem und des Systems der hydrotrophen Komponente reguliert wird,

sowie der Elektrolytmenge gibt. Höhere Verhältnisse von anionischem zu nichtionischem Tensid (mehr LAS oder AES gegenüber Alkoholethoxylat) sowie von anionischen zu nichtionischen hydrotropen Verbindungen (mehr Cumolsulfonat gegenüber Propylenglycol) zeigen die Tendenz, die Mizelle weniger hydrophob (mehr geladen) zu machen, wodurch die Löslichkeit des hydrophoben modifizierten Polymers verringert wird. Weiter erhöht die Verringerung der Salzmenge die Ladung auf der Mizelle (indem weniger Gegenionen bereitgestellt werden, um die Ladung auf den Mizellen zu neutralisieren), wodurch sie hydrophiler gemacht wird und wiederum die Löslichkeit des Polymers verringert.

[0142] Der zweite Aspekt der vorliegenden Erfindung beruht auf der Beobachtung, dass, wenn derartige Polymere (auf dem Gebiet der „strukturierten Flüssigkeiten“ auch als Entflockungs- oder haftungsaufhebende Polymere bekannt) in isotropen Flüssigkeiten verwendet werden und wenn weiter ein kritisches Verhältnis von hydrophiler Gruppe zu hydrophoben Gruppen vorliegt und Öl zugesetzt wird, die Flüssigkeiten stabiler sind (d. h. sie gehen keine Phasentrennung ein und werden nicht trüb, sondern bleiben klar), als wenn diese kritische Bedingung nicht eingehalten wird.

[0143] Spezieller wird, wenn das Molverhältnis im Bereich von unter 10, vorzugsweise unter 7 liegt, eine isotrope Flüssigkeit, die anderenfalls instabil (weniger klar) wäre, klar.

[0144] Das Polymer sollte in einer Menge verwendet werden, die 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,25 bis 5 Gew.-% der Zusammensetzung umfasst.

[0145] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter klären und sollen die Erfindung auf keine Weise beschränken.

[0146] Alle Prozentsätze sind Gewichtsprozentsätze, falls nicht anders angegeben.

Materialien

[0147] Tenside: Lineare Alkylbenzolsulfonsäure (LAS-Säure) wurde von Vista Chemicals erworben; Alkoholethoxysulfat (AES Neodol 25-3S) und ethoxylierte Alkohole (Neodol 25-9) wurden von Shell Chemicals erworben.

[0148] Polymere: Hydrophob modifizierte Polymere auf Acrylat- und Acrylat/Laurylmethacrylat-Basis (haftungsaufhebende Polymere) mit verschiedenen Molekulargewichten, die verschiedene Verhältnisse von hydrophoben Gruppen mit Schwänzen pro Molekül enthielten, wurden bei National Starch and Chemicals synthetisiert und charakterisiert; und hydrophob modifizierte Polymere auf Acrylat/Styrol-Basis, wie N100 und H1300 von National Starch and Chemicals.

[0149] Hydrotrope Verbindungen: Natriumcumolsulfonat (SCS) und Natriumxyloisulfonat (SXS) wurden von Stepan Chemicals geliefert, und Propylenglycol wurde von Fisher Scientific erworben.

[0150] Öle: Kohlenwasserstoff-Öle werden von Fisher Scientific und Aldrich geliefert, und Shell Sol 71 ist ein gesättigtes (C₁₂-C₁₄)-Kohlenwasserstoff-Öl von Shell.

[0151] Andere Reagenzien: Sorbit wurde als 70 gew.-%ige wässrige Lösung von ICI Americas geliefert, Natriumborat·10H₂O, Natriumcitrat·2H₂O und Glycerin wurden von Fisher Scientific erworben.

[0152] Verfahren: Die Formulierungen wurden hergestellt, indem man zu Wasser in einem Becherglas Natriumcitrat, Sorbit, Borat, hydrotrope Komponente und Natriumhydroxid gab und bei 35–50°C rührte, bis die Lösung klar wurde. Diesem folgte die Zugabe von LAS-Säure und Neodol 25-9. Die Mischung wurde dann auf 25°C abgekühlt, und die gewünschte Menge an Neodol 25-3S (59% AES) wurde dazugegeben. Die erforderliche Menge an Polymer wurde dann bei Raumtemperatur (18 bis 23°C) zu der Grundformulierung gegeben.

[0153] Die folgende Grundformulierung wurde in den Beispielen 1–10 der Erfindung verwendet.

Grundformulierung		
<u>Komponente</u>	<u>Gew.-%</u>	<u>Bemerkungen</u>
Natriumalkylbenzolsulfonat (LAS)	2,6 – 23,0	anionisches Tensid
Akohoethoxysulfat C ₁₂ – C ₁₅ , 3EO (AES)	2,6 – 23,0	anionisches Tensid
Alkohoethoxylat C ₁₂ – C ₁₅ , 9EO	2,6 – 23,0	nichtionisches Tensid
Natriumcitrat·2H ₂ O	0 – 5,0	Builder
Natriumborat·10H ₂ O	4,0	Enzymstabilisator
Sorbitol (70 % aktiv)	6,4	Enzymstabilisator
Glycerin	2,7	Enzymstabilisator
Propylenglycol/Cumolsulfonat/Xylolsulfonat	1,0 – 4,0	Hydrotrope Komponente
Polymer (hydrophob modifiziert)*	0,0 – 2,0	Wiederabscheidungs- verhinderndes Mittel
deionisiertes Wasser	Rest	

Fußnoten

Gesamt-Tensidkonzentration = 28 bis 30 Gew.-%

Siehe die US 5,089,163 von Aronson et al. z. B. hinsichtlich der Enzymstabilisierung Acrylat/Laurylmethacrylat-Polymer mit variierenden Molekulargewichten

Beispiel 1

[0154] Löslichkeit von hydrophob modifizierten Polymeren in Grundformulierung, die 2,5 Gew.-% Citrat; Propylenglycol; und LAS, LES und Neodol 25-9 im Verhältnis 1 : 2 : 1 enthält.

Polymer	Hydrophobe Anker/Molekül	MG Dalton	Molverhältnis von Grundgerüstgruppe (z.B. Acrylat) zu Monomer mit Schwanzgruppe (z.B. Laurylmethacrylat)	Konz. Gew.-%	Aussehen
Haftungsaufhebendes Polymer*	0,9	9 150	105,4	0,78 1,30	Trüb Trüb
Haftungsaufhebendes Polymer	2,0	7 500	37,2	1,0	Trüb
Haftungsaufhebendes Polymer	1,3	3 800	28,4	1,00	Trüb
Haftungsaufhebendes Polymer	1,8	3 560	18,3	0,9 1,5	Trüb Trüb
Haftungsaufhebendes Polymer	3,4	6 100	16,4	0,83 1,38	Trüb Trüb
Haftungsaufhebendes Polymer	2,8	2 370	6,3	0,99 1,65	Klar Klar

[0155] Dieses Beispiel zeigt, dass die Klarheit der Flüssigkeit von dem Molverhältnis zwischen der Zahl der hydrophilen Grundgerüst-Monomeren und der hydrophoben Schwanzgruppen (ebenfalls an Monomeren angebracht) abhängt. Polymere mit einem Verhältnis unterhalb von 10, vorzugsweise unterhalb von 7, erzeugen eine klare Flüssigkeit, während diejenigen mit einem Verhältnis über 20 eine trübe Flüssigkeit erzeugen. Je niedriger der Wert des oben definierten Molverhältnisses ist, desto hydrophober ist das Polymer. Obwohl man

nicht durch eine Theorie gebunden sein will, nimmt man an, dass Polymere, die hydrophober sind, klare Flüssigkeiten erzeugen, da sie aufgrund der hydrophoben Wechselwirkung mit dem Kern der Tensid-Mizellen, der ebenfalls hydrophob ist, leichter löslich sind.

Acrylat/Laurylmethacrylat

Beispiel 2

[0156] Löslichkeit von hydrophob modifizierten Polymeren in der Grundformulierung, die gleich wie in Beispiel 1 ist, aber 3,75 Gew.-% Citrat enthält.

Polymer	Hydrophobe Anker/Molekül	MG Dalton	Molverhältnis von Grundgerüstgruppe (z.B. Acrylat) zu Monomer mit Schwanzgruppe (z.B. Laurylmethacrylat)	Konz. Gew.-%	Aussehen
Haftungsaufhebendes Polymer	0,9	9 150	105,4	0,78 1,30	Trüb Trüb
Haftungsaufhebendes Polymer	2,0	7 500	37,2	0,75 1,25	Trüb Trüb
Haftungsaufhebendes Polymer	1,3	3 800	28,4	1,00 1,67	Trüb Trüb
Haftungsaufhebendes Polymer	1,8	3 560	18,3	0,9 1,5	Trüb Trüb
Haftungsaufhebendes Polymer	3,4	6 100	16,4	0,83 1,38	Trüb Trüb
Haftungsaufhebendes Polymer	2,8	2 370	6,3	0,99 1,65	Klar Klar

[0157] Wie in Beispiel 1 hängt die Klarheit der Flüssigkeit von dem Verhältnis zwischen der Zahl der hydrophilen Grundgerüst-Monomeren und der hydrophoben Schwanzgruppen ab. Wie die Formulierungen, die nur 2,5 Gew.-% Natriumcitrat·2H₂O enthalten, sind Formulierungen, die 3,75 Gew.-% Natriumcitrat, Polymer mit einem Verhältnis von hydrophil zu Schwanz unterhalb von 10, vorzugsweise unterhalb von 7 enthalten, klar, und diejenigen über 10 sind nicht klar.

Beispiel 3

[0158] Die Löslichkeit von hydrophob modifizierten Polymeren in der Grundformulierung, die 2,5 Gew.-% Citrat und Cumolsulfonat („klassische“ hydrotrope Verbindung) und LAS, LES und Neodol im Verhältnis 1 : 2 : 1 enthält

Polymer	Hydrophobe Anker/Molekül	MG Dalton	Molverhältnis von Grundgerüstgruppe (z.B. Acrylat) zu Monomer mit Schwanzgruppe (z.B. Laurylmethacrylat)	Konz. Gew.-%	Aussehen		
					4 Gew.-%	2,5 % SCS	1 % SCS
Haftungsaufhebendes Polymer	0,9	9 150	105,4	0,78 1,30	Trüb Trüb		
Haftungsaufhebendes Polymer	1,3	3 800	28,4	1,00 1,67	Trüb Trüb		
Haftungsaufhebendes Polymer	1,8	3 560	18,3	0,9 1,5	Trüb Trüb		
Haftungsaufhebendes Polymer	3,4	6 100	16,4	0,83 1,38	Trüb Trüb		
Haftungsaufhebendes Polymer	2,8	2 370	6,3	0,99 1,65	Trüb Trüb	Trüb Trüb	Klar Klar

[0159] In Formulierungen, die Cumolsulfonat anstelle von Propylenglycol (vergleiche mit Beispiel 1) enthalten, erzeugen Polymere mit einem Molverhältnis zwischen der Zahl von hydrophilen Grundgerüst-Monomeren und der Zahl von hydrophoben Schwanzgruppen pro Molekül von weniger als 20, vorzugsweise weniger als 17 eine instabile/trübe Flüssigkeit oberhalb einer Cumolsulfonat-Konzentration von 1,0 Gew.-%. Es sollte bemerkt werden, dass in Formulierungen, die 2,5 Gew.-% Natriumcitrat·2H₂O und Propylenglycol (anstelle von Cumolsulfonat, siehe Beispiel 1) enthalten, Polymer mit dem oben definierten Verhältniswert von unter 10, vorzugsweise unter 7, eine klare Flüssigkeit erzeugte. Man nimmt an, dass dies der Fall ist, weil der Kern der Mizellen, die in Anwesenheit von Cumolsulfonat gebildet werden, weniger hydrophob ist als derjenige, der in Anwesenheit von Propylenglycol gebildet wird. Demgemäß ist Propylenglycol bevorzugt.

Beispiel 4

[0160] Löslichkeit von hydrophob modifizierten Polymeren in Grundformulierung, die 2,5 Gew.-% Citrat, Xyloisulfonat (SXS) und LAS, Les und Neodol im Verhältnis 1 : 2 : 1 enthält.

Polymer	Hydrophobe Anker/Molekül	MG Dalton	Molverhältnis von Grundgerüstgruppe (z.B. Acrylat) zu Monomer mit Schwanzgruppe (z.B. Laurylmethacrylat)	Konz. Gew.-%	Aussehen		
					4 Gew.-% SXS	2,5 Gew.-% SXS	1 Gew.-% SXS
Haftungsaufhebendes Polymer	0,9	9 150	105,4	0,78 1,30	Trüb Trüb		
Haftungsaufhebendes Polymer	1,3	3 800	28,4	1,00 1,67	Trüb Trüb		
Haftungsaufhebendes Polymer	1,8	3 560	18,3	0,9 1,5	Trüb Trüb		
Haftungsaufhebendes Polymer	3,4	6 100	16,4	0,83 1,38	Trüb Trüb		
Haftungsaufhebendes Polymer	2,8	2 370	6,3	0,99 1,65	Trüb Trüb	Klar Trüb	Klar Klar

[0161] Im Fall von Xylolsulfonat anstelle von Cumolsulfonat (vergleiche Beispiel 3) begann sich die Zusammensetzung selbst bei 2,5 Gew.-% Xylolsulfonat zu klären.

[0162] Obwohl man nicht durch eine Theorie gebunden sein will, nimmt man an, dass dies der Fall ist, weil Cumolsulfonat eine „gewichtseffizientere“ hydrotrope Verbindung (d. h. eine bessere hydrotrope Verbindung) ist, die tatsächlich so wirkt, dass die Lösung weniger hydrophob gemacht wird. Dies hat wiederum eine schlechtere Löslichkeit zur Folge, da das hydrophob modifizierte Polymer eine größere Hydrophobie bevorzugt. Das Xylolsulfonat, das weniger effizient ist, hält die Lösung hydrophober und macht deshalb das Polymer löslicher.

Beispiel 5

[0163] Löslichkeit von hydrophob modifizierten Polymeren in Grundformulierung, die Propylenglycol und LAS, LES und Neodol 25 im Verhältnis 1 : 2 : 1 enthält.

[0164] Polymer: Haftungsaufhebende Art mit MG = 2370 Daltons; hydrophobe Anker/Molekül = 2,8; hydrophiles Grundgerüst : Schwanz = 6,3

Citrat-Konzentration Gew.-%	Aussehen
0,0	Trüb
2,5	Klar
3,75	Klar

[0165] Dieses Beispiel soll zeigen, dass, falls kein Elektrolyt (Citrat) in den Beispielen 1 und 2 (2,5 Gew.-% bzw. 3,75 Gew.-%, die in diesen Beispielen verwendet wurden) verwendet worden wäre, die Zusammensetzung trüb gewesen wäre (d. h. die Polymere lösen sich nicht darin).

[0166] So zeigt das Beispiel, dass etwas Elektrolyt erforderlich ist.

Beispiel 6

[0167] Löslichkeit von hydrophob modifizierten Polymeren in Grundformulierung, die Propylenglycol, 0,0

Gew.-% Citrat und LAS, AES und Neodol 25-9 im Verhältnis 1 : 1 : 8 enthält.

Polymer	Hydrophobe Anker/Molekül	MG Dalton	Konz. Gew.-%	Aussehen
Haftungsaufhebendes Polymer	0,9	9 150	0,78	Trüb
			1,30	Trüb
Haftungsaufhebendes Polymer	2,0	7 500	0,75	Trüb
			1,25	Trüb
Haftungsaufhebendes Polymer	1,3	3 800	1,00	Trüb
			1,67	Trüb
Haftungsaufhebendes Polymer	1,8	3 560	0,9	Trüb
			1,5	Trüb

Haftungsaufhebendes Polymer	3,4	6 100	0,83	Trüb
			1,38	Trüb
Haftungsaufhebendes Polymer	2,8	2 370	0,99	Klar
			1,65	Trüb

[0168] Dieses Beispiel zeigt, dass, wenn das Verhältnis des nichtionischen Tensids erhöht wird, eine Klarheit erhalten werden kann, selbst wenn es auf andere Weise nicht möglich wäre.

[0169] Obwohl man nicht durch eine Theorie gebunden sein will, nimmt man an, dass dies der Fall ist, weil Zusammensetzungen mit hohen Mengen an nichtionischem Tensid hydrophober sind als Zusammensetzungen mit hohen Mengen an anionischem Tensid. Dies wiederum macht das hydrophob modifizierte Polymer löslicher.

Beispiel 7

[0170] Löslichkeit von hydrophob modifizierten Polymeren in Grundformulierung, die Propylenglycol, 0,0 Gew.-% Citrat und LAS, LES und Neodol 25-9 im Verhältnis 8 : 1 : 1 enthält.

Polymer	Hydrophobe Anker/Molekül	MG Dalton	Molverhältnis von Grundgerüstgruppe (z.B. Acrylat) zu Monomer mit Schwanzgruppe (z.B. Laurylmethacrylat)	Konz. Gew.-%	Aussehen
Haftungsaufhebendes Polymer	0,9	9 150	105,4	0,78	Trüb
				1,30	Trüb
Haftungsaufhebendes Polymer	2,0	7 500	37,2	0,75	Trüb
				1,25	Trüb
Haftungsaufhebendes Polymer	1,3	3 800	28,4	1,67	Trüb
Haftungsaufhebendes Polymer	1,8	3 560	18,3	0,9	Trüb
				1,5	Trüb
Haftungsaufhebendes Polymer	3,4	6 100	16,4	0,83	Trüb
				1,38	Trüb
Haftungsaufhebendes Polymer	2,8	2 370	6,3	0,99	Trüb
				1,65	Trüb

[0171] Obwohl man nicht durch eine Theorie gebunden sein will, nehmen die Anmelder an, dass im Gegensatz zu Beispiel 6 hohe Mengen an anionischem Tensid die Hydrophobie der Zusammensetzung nicht erhöhen und deshalb die Zusammensetzungen trüb bleiben.

Beispiel 8

[0172] Löslichkeit von hydrophob modifizierten Polymeren in Grundformulierung, die 0,0 Gew.-% Citrat und LAS, LES und Neodol 25-9 im Verhältnis 1 : 8 : 1 enthält

Polymer	Hydrophobe Anker/Molekül	MG Dalton	Molverhältnis von Grundgerüstgruppe (z.B. Acrylat) zu Monomer mit Schwanzgruppe (z.B. Laurylmethacrylat)	Konz. Gew.-%	Aussehen
Haftungsaufhebendes Polymer	0,9	9 150	105,4	0,78 1,30	Trüb Trüb
Haftungsaufhebendes Polymer	2,0	7 500	37,2	0,75 1,25	Trüb Trüb
Haftungsaufhebendes Polymer	1,3	3 800	28,4	1,00 1,67	Trüb Trüb
Haftungsaufhebendes Polymer	1,8	3 560	18,3	0,9 1,5	Trüb Trüb
Haftungsaufhebendes Polymer	3,4	6 100	16,4	0,83 1,38	Trüb Trüb
Haftungsaufhebendes Polymer	2,8	2 370	6,3	0,99 1,65	Trüb Trüb

[0173] Wie in Beispiel 7 nimmt man an, dass Lösungen mit höheren Mengen an anionischem Tensid nicht so hydrophob sind und sich demgemäß die Polymere nicht leicht lösen.

Beispiel 9

[0174] Formulierungen mit und ohne Acrylat/Laurylmethacrylat-Copolymer (MG 4 500, Acrylat/Laurylmethacrylat-Verhältnis = 18,3) wurden bezüglich der Leistung der Fleckenentfernung bei schmutzigen Motorölflecken bewertet.

[0175] Die bei der Bewertung verwendeten Formulierungen sind in der nachstehenden Tabelle angeführt:

Bestandteil	Formulierung 1	Formulierung 2
Alkoholethoxysulfat, C ₁₂ – C ₁₅ , 3EO	14,0	14,0
Natriumalkylbenzolsulfonat, C ₁₁ – C ₁₅	8,0	8,0
Alkoholethoxylat, C ₁₂ – C ₁₅ , 9EO	8,0	8,0
Natriumcitratdihydrat	5,0	5,0
Propylenglycol	4,0	4,0
Natriumboratpentahydrat	3,1	3,1
Sorbitol	4,5	4,5
Ethanol	2,3	2,3
Glycerin	2,7	2,7
Enzyme	1,1	1,1
Acrylat/Laurylmethacrylat-Copolymer	0,0	2,0
geringere Bestandteile (Fluoreszenz-Farbstoff, Parfüm, Färbemittel, Konservierungsmittel)	> 0,5	> 0,5
Wasser	auf 100 %	auf 100 %

[0176] Stoffproben wurden in einem farbstofffreien, kommerziellen flüssigen Waschmittel fünfmal vorgewaschen, um das Material zu altern, Spinnöle zu entfernen und das Absorptionsvermögen des Stoffs zu erhöhen. Die Baumwoll-Stoffproben waren vom Typ TIC429 (Textile Innovators, Inc.); 50/50 Polyester/Baumwoll-Mischung-Stoffproben waren vom Typ TIC7403 (Textile Innovators, Inc.); Polyester-Stoffproben waren vom Typ TF730 (Textile Fabrics, Inc.).

[0177] Vier identische Stoffproben wurden pro Stoff pro Formulierung befleckt, was insgesamt 8 Stoffproben pro Stoff ergab. Eine abgemessene Menge an schmutzigem Motoröl (10 Tropfen pro Baumwoll-Stoffprobe, 11 pro Polyester-/Baumwoll-Mischung-Stoffprobe und 25 pro Polyester-Stoffprobe) wurde auf die Stoffproben in einem Kreis mit zwei Inch Durchmesser im Zentrum der Stoffprobe aufgebracht. Es wurde Sorgfalt darauf angewendet, um sicherzustellen, dass das Öl die gesamte Kreisfläche gleichförmig bedeckte. Man ließ die Flecken 1 Stunde altern.

[0178] 6,5 g jeder Formulierung wurde pro befleckte Stoffprobe aufgebracht und 30 Minuten stehengelassen.

[0179] Die Testformulierungen (0,4 Becher) wurden dann zu einer gefüllten (95°F, 120 ppm, 2 : 1 Ca : Mg) Standard-Topladewaschmaschine (Lady Kenmore, Modell 80 Vollwaschmaschine von Sears, Roebuck & Co.) gegeben und eine Minute mischen gelassen. Die Maschine wurde dann angehalten, und die verschmutzten Teststoffe, die mit der Testformulierung behandelt waren, wurden dazugegeben (4 jeweils aus Baumwolle, 50/50 Baumwolle/Polyester-Mischung und Polyester). Man ließ die Stoffe mit dem Baumwoll-/strapazierfähigen Waschgang der Waschmaschine weiter waschen, dann wurden sie in einem statischen Trockner getrocknet. Die Fleckenentfernung wurde bewertet, indem man die L,a,b-Ablesungen vor der Befleckung und nach dem Waschen verglich. Die Werte wurden auf einem Gardner-Reflektometer ohne Ultraviolettlicht abgelesen. Die Ergebnisse sind als Fleckenentfernungs-Indizes ausgedrückt, wobei der Fleckenentfernungs-Index (SRI) als

$$\text{SRI} = 100 - [(L_c - L_w)^2 + (a_c - a_w)^2 + (b_c - b_w)^2]^{1/2}$$

berechnet wird, worin die Indizes c und w die sauberen Stoffproben (vor dem Beflecken) bzw. die gewaschenen Stoffproben darstellen.

L = Helligkeitsindex-Unterschied

a, b = Farbmesszahlindex-Unterschied

(Colorguard System 2000 Colorimeter Operators Manual – BYK Gardner Inc., Silver Springs, Maryland, U.S. 20910)

[0180] Die Ergebnisse für die zwei Formulierungen sind wie folgt:

Formulierung Nr.	Fleckenentfernungs-Index		
	Baumwolle	Baumw./Poly.- Mischung	Polyester
1	67,77	57,65	37,91
2	69,30	60,00	37,99
Kleinster sign. Unt. (95 % Konfidenzintervall)	0,38	0,89	1,87
Fleckenentfernungs-Vorteil von Polymer	2,53	2,35	0,08

[0181] Demgemäß entfernt die Formulierung 2, die Acrylat/Laurylmethacrylat-Copolymer enthält, die Flecken auf Baumwolle und auf der Poly/Baumwoll-Mischung klar besser als die Formulierung ohne Polymer.

Beispiel 10

[0182] Die folgenden Formeln wurden bezüglich Wiederabscheidungsverhindernden Verhaltens getestet. Das getestete Polymer war ein Acrylat/Styrol-Copolymer mit MG 3 500 und einem Acrylat/Styrol-Verhältnis von 1,5.

Bestandteil	Formulierung 1	Formulierung 2
Alkoholethoxysulfat, C ₁₂ – C ₁₅ , 3EO	14,0	14,0
Natriumalkylbenzolsulfonat, C ₁₁ – C ₁₅	8,0	8,0
Alkoholethoxylat, C ₁₂ – C ₁₅ , 9EO	8,0	8,0
Natriumcitratdihydrat	5,0	5,0
Propylenglycol	6,7	6,7
Natriumboratpentahydrat	3,1	3,1
Sorbitol	4,5	4,5
Ethanol	1,5	1,5
Enzyme	1,1	1,1
Acrylat/Styrol-Copolymer	0,0	2,0
geringere Bestandteile (Fluoreszenz-Farbstoff, Parfüm, Färbemittel, Konservierungsmittel)	> 0,5	> 0,5
Wasser	auf 100 %	auf 100 %

[0183] Beide Formulierungen waren klar und stabil.

[0184] Verschmutzte Stoffproben wurden wie oben beschrieben hergestellt. Unverschmutzte Stoffproben waren aus den gleichen Materialien, wie für die verschmutzten Stoffproben beschrieben, und wurden vor der Verwendung durch dasselbe Verfahren vorgewaschen, das für die verschmutzten Stoffproben verwendet wurde.

[0185] Testformulierungen (0,4 Becher) wurden zu einer gefüllten (95°F, 120 ppm Härte, 2 : 1 Ca : Mg) Standard-Topladewaschmaschine (Lady Kenmore Model 80 Vollwaschmaschine von Sears, Roebuck & Co.) gegeben und 1 Minute mischen gelassen. Die Maschine wurde dann angehalten, und Teststoffe (durch das im vorigen Beispiel beschriebene Verfahren verschmutzt) wurden dazugegeben (4 jeweils aus Baumwolle, 50/50 Baumwolle/Polyester-Mischung und Polyester). Die Waschmaschine wurde wieder gestartet und 90 Sekunden rühren gelassen. Dann wurden die unverschmutzten Stoffe dazugegeben (3 jeweils aus Baumwolle, Mischung und Polyester; Baumwolle zuerst, dann Mischung, dann Polyester), ohne die Waschmaschine anzuhalten. Man fuhr dann fort, die Stoffe mit dem Baumwoll-/strapazierfähigen Waschgang der Waschmaschine zu wa-

schen, dann wurden sie in einem statischen Trockner getrocknet.

[0186] Da die Abscheidung des Öls auf dem sauberen Stoff ungleichmäßig war, konnte sie nicht durch das Reflexionsvermögens-Verfahren quantitativ bestimmt werden, das im vorigen Beispiel beschrieben wurde. Statt dessen wurde die Abscheidung von Öl auf den Stoffen visuell beurteilt, und eine „Punktezah!“ wurde den gewaschenen Stoffproben von jedem Produkt zugeordnet. Die „Punktezah!“ war eine Zahl zwischen 0 (keine Abscheidung) bis 5 (umfangreiche Abscheidung). Die mitgeteilten „Punktezah!“ sind Durchschnitte aller Tücher aus dem Stoff pro Testformulierung. Es wurde wenig Abscheidung auf Baumwoll- oder Poly/Baumwoll-Mischungsstoffproben bei jeder Formulierung gefunden. Bei den Polyester-Stoffproben waren die Punktezah!“:

Formulierung Nr.	Abscheidungs-Punktezah!“ auf Polyester
1	3
2	1

[0187] Die Ergebnisse zeigen an, dass die Formulierung 2 mit dem Acrylat/Styrol-Copolymer verbesserte Wiederabscheidungs-verhindernde Eigenschaften gegenüber der Formulierung ohne Polymer (Formulierung 1) aufweist. Beide Formulierungen sind klar und stabil, demgemäß kann das Polymer, das ein Acrylat/Styrol-Verhältnis von 1,5 aufweist, in dieser Formulierung stabilisiert werden.

[0188] Die folgende Grundformulierung wurde in den Beispielen 11–17 der Erfindung verwendet.

Grundformulierung		
<u>Komponente</u>	<u>Gew.-%</u>	<u>Bemerkungen</u>
LAS-Säure	2,6 – 21,0	Anionisches Tensid
Neodol 25-3S (59 % aktives AES)	4,7 – 38,0	Anionisches Tensid
Neodol 25-9	2,6 – 23,0	Nichtionisches Tensid
Natriumhydroxid (50%-ig wässr.)	0,65 – 5,3	Alkali
Natriumcitrat·2H ₂ O	0 – 5,0	Builder
Natriumborat·102H ₂ O	4,0	Enzymstabilisator
Sorbit (70%-ig aktiv)	6,4	Enzymstabilisator
Glycerin	2,7	Enzymstabilisator
Propylenglycol/Cumolsulfonat	4,0	Hydrotrope Komponente
Polymer (hydrophob modifiziert)	0,0 – 2,0	Wiederabscheidungs-verhinderndes Mittel
Öl	0,1 – 3,0	Löslich machendes Mittel
Deionisiertes Wasser	Rest	

Anmerkungen

- i) Gesamt-Tensidkonzentration = 28 Gew.-%
- ii) Alkali wird zugesetzt, um LAS-Säure zu neutralisieren; das Verhältnis von Alkali (50%-ige wässr. Lösung) zu LAS-Säure wird konstant bei 0,25 gehalten.
- iii) siehe beispielsweise das US-Patent 5,089,163 von Aronson et al., hiermit durch Bezugnahme in die vorliegende Anmeldung aufgenommen, bezüglich Enzymstabilisatoren.
- iv) die Kontrolle wies kein Öl auf.

Beispiel 11

[0189] Die Löslichkeit von hydrophob modifizierten Polymeren in Grundformulierung, die 2,5 Gew.-% Citrat und Propylenglycol und LAS, AES und Neodol 25-9 im Verhältnis 1 : 2 : 1 enthält

Polymer	Hydrophobe Anker/Molekül	MG Dalton	Molverhältnis von Grundgerüstgruppe (z.B. Acrylat) zu Monomer mit Schwanzgruppe (z.B. Laurylmethacrylat)	Polymer-Konz. Gew.-%	Aussehen		
					Kein Öl	n-Heptan	Shell Sol 71
Haftungs-aufhebendes Polymer*	0,9	9 150	105,4	0,78	Trüb	Trüb	Trüb
				1,30	Trüb	-	Trüb
Haftungs-aufhebendes Polymer	2,0	7500	37,2	1,0	Trüb	Trüb	Trüb
Haftungs-aufhebendes Polymer	1,3	3 800	28,4	1,00	Trüb	Trüb	Trüb
Haftungs-aufhebendes Polymer	1,8	3 560	18,3	0,9	Trüb	Klar	Trüb
				1,5	Trüb	Trüb	Trüb
Haftungs-aufhebendes Polymer	3,4	6 100	16,4	0,83	Trüb	Klar	Trüb
				1,38	Trüb	Trüb	Trüb
Haftungs-aufhebendes Polymer	2,8	2 370	6,3	0,99	Klar	Klar	Klar
				1,65	Klar	Klar	Klar

* Acrylat/Laurylmethacrylat-Polymer mit variierenden Molekulargewichten

[0190] Dieses Beispiel zeigt, dass die Klarheit der Flüssigkeit (d. h. Stabilität) von dem Molverhältnis zwischen der Zahl an hydrophilen Monomeren und hydrophoben Ankern/Monomere abhängt. Polymer mit einem Verhältnis unterhalb von 10 erzeugt eine klare Flüssigkeit (unabhängig davon, ob Öl zugesetzt ist oder nicht), während diejenigen mit einem Verhältnis über 20 eine trübe Flüssigkeit erzeugen. Je niedriger der Wert des oben definierten Verhältnisses ist, desto hydrophober ist das Polymer. Obwohl man nicht von einer Theorie gebunden sein will, nimmt man an, dass Polymere, die hydrophob sind, klare Flüssigkeiten erzeugen, da sie aufgrund der hydrophoben Wechselwirkung mit den Kern der Tensid-Mizellen, die ebenfalls hydrophob sind, leichter gelöst werden.

[0191] Dieses Beispiel zeigt, dass Öl die Klarheit verbesserte, wenn bei relativ niedrigen Verhältnissen die Zusammensetzung trüb war. So begann beispielsweise selbst bei einem Verhältnis von 10 bis 20 die Zugabe des Öls eine Klärung zu initiieren, während dies klar bis zu einem Verhältnis von unter 10 nicht begann, wenn kein Öl verwendet wurde.

Beispiel 12

[0192] Löslichkeit von hydrophob modifizierten Polymeren in Grundformulierung, gleich wie in Beispiel 11,

das aber 3,75 Gew.-% Citrat und Propylenglycol enthält

Polymer	Hydrophobe Anker/ Molekül	MG Dalton	Molverhältnis von Grund- gerüstgruppe (z.B. Acrylat) zu Monomer mit Schwanz- gruppe (z.B. Laurylmeth- acrylat)	Polymer- Konz. Gew.-%	Aussehen		
					Kein Öl	n- Hep- tan	Shell Sol 71
Haftungs- aufheben- des Polymer	0,9	9 150	105,4	0,78	Trüb	Trüb	Trüb
				1,30	Trüb	-	Trüb
Haftungs- aufheben- des Polymer	2,0	7 500	37,2	0,75	Trüb	Trüb	Trüb
				1,25	Trüb	Trüb	Trüb
Haftungs- aufheben- des Polymer	1,3	3 800	28,4	1,00	Trüb	Trüb	Trüb
				1,67	Trüb	Trüb	Trüb
Haftungs- aufheben- des Polymer	1,8	3 560	18,3	0,9	Trüb	Klar	Klar
				1,5	Trüb	-	-
Haftungs- aufheben- des Polymer	3,4	6 100	16,4	0,83	Trüb	Trüb	Klar
				1,38	Trüb	Trüb	Klar
Haftungs- aufheben- des Polymer	2,8	2 370	6,3	0,99	Klar	Trüb	Klar
				1,65	Klar	Klar	Klar

[0193] Wie in Beispiel 11 hängt die Klarheit der Flüssigkeit von dem Molverhältnis zwischen der Zahl der hydrophilen Monomeren und der Zahl der hydrophoben Anker pro Molekül ab. Wie in Formulierungen, die 2,5 Gew.-% Natriumcitrat·2H₂O enthalten, sind Formulierungen, die Polymer mit dem oben definierten Verhältnis von weniger als etwa 10 enthalten, klar und sind diejenigen, die Polymere mit einem Verhältnis über etwa 20 enthalten, nicht klar.

[0194] Auch zeigt dieses Beispiel wiederum, dass bei Zugabe von Öl eine Klärung bei einem viel niedrigeren Verhältnis begann, als es anderenfalls benötigt würde, wenn kein Öl vorhanden wäre. In diesem Fall war das Shell Sol 71 n-Heptan klar überlegen, da eine Trübung mit n-Heptan bei dem Verhältnis 16,4 wieder auftrat.

Beispiel 13

[0195] Löslichkeit von hydrophob modifizierten Polymeren in Grundformulierung, die 3,75 Gew.-% Citrat (wie Beispiel 12), aber Cumolsulfonat anstelle von Propylenglycol enthält

Polymer	Hydrophobe Anker/ Molekül	MG Dalton	Molverhältnis von Grundgerüstgruppe (z.B. Acrylat) zu Monomer mit Schwanzgruppe (z.B. Laurylmethacrylat)	Konz. Gew.-%	Aussehen		
					Kein Öl	n-Heptan	Shell Sol 71
Haftungsaufhebendes Polymer	0,9	9 150	105,4	0,78	Trüb	Trüb	Trüb
				1,30	Trüb	Trüb	Trüb
Haftungsaufhebendes Polymer	1,3	3 800	28,4	1,00	Trüb	Trüb	Trüb
				1,67	Trüb	Trüb	Trüb
Haftungsaufhebendes Polymer	1,8	3 560	18,3	0,9	Trüb	Klar	Trüb
				1,5	Trüb	Trüb	Trüb
Haftungsaufhebendes Polymer	3,4	6 100	16,4	0,83	Trüb	Trüb	Klar
				1,38	Trüb	Trüb	Klar
Haftungsaufhebendes Polymer	2,8	2 370	6,3	0,99	Trüb	Klar	Klar
				1,65	Trüb	Klar	Klar

[0196] In Formulierungen, die Cumolsulfonat anstelle von Propylenglycol (PPG) enthalten, erzeugen selbst Polymere mit einem Molverhältnis zwischen der Zahl der hydrophilen Monomeren und der Zahl der hydrophoben Anker pro Molekül von weniger als 10 eine trübe (instabile) Flüssigkeit. In der Formulierung, die 3,75 Gew.-% Natriumcitrat:2H₂O und Propylenglycol (anstelle von Cumolsulfonat) enthält, erzeugt Polymer mit dem oben definierten Verhältniswert von unter 10 eine klare Flüssigkeit. Man glaubt, dass dies der Fall ist, da der Kern der Mizellen, die in Anwesenheit von Cumolsulfonat gebildet werden, weniger hydrophob ist als bei denjenigen, die Propylenglycol enthalten.

[0197] Jedoch wurde wiederum, als Öle zugesetzt wurden, bei Verhältnissen unterhalb von 10 eine Klarheit erhalten, selbst wenn das weniger hydrophobe Cumolsulfonat anstelle von Propylenglycol verwendet wurde (sowohl bei n-Heptan als auch bei Shell Sol 71). Weiter brachte die Verwendung von Shell Sol 71 eine Klarheit selbst bei Verhältnissen mit Werten von 16,4. Wiederum ist die allgemeine Überlegenheit der Ölzugabe klar gezeigt.

Beispiel 14

[0198] Löslichkeit von hydrophob modifizierten Polymeren in Grundformulierung, die Propylenglycol, 0,0 Gew.-% Citrat und LAS, AES und Neodol 25-9 im Verhältnis 8 : 1 : 1 enthält

Polymer	Hydrophobe Anker/ Molekül	MG Dalton	Molverhältnis von Grund- gerüstgruppe (z.B. Acrylat) zu Monomer mit Schwanzgrup- pe (z.B. Lauryl- methacrylat)	Konz. Gew.-%	Aussehen		
					Kein Öl	n-Hep- tan	Shell Sol 71
Haftungs- aufheben- des Polymer	0,9	9 150	105,4	0,78	Trüb	Trüb	Trüb
				1,30	Trüb	Trüb	Trüb
Haftungs- aufheben- des Polymer	2,0	7 500	37,2	0,75	Trüb	Trüb	Trüb
				1,25	Trüb	Trüb	Trüb
Haftungs- aufheben- des Polymer	1,3	3 800	28,4	1,00	Trüb	Trüb	Trüb
				1,67	Trüb	Trüb	Trüb
Haftungs- aufheben- des Polymer	1,8	3 560	18,3	0,9	Trüb	Trüb	Klar
				1,5	Trüb	Trüb	Klar
Haftungs- aufheben- des Polymer	3,4	6 100	16,4	0,83	Trüb	Trüb	Klar
				1,38	Trüb	Trüb	Klar
Haftungs- aufheben- des Polymer	2,8	2 370	6,3	0,99	Trüb	Trüb	Klar
				1,65	Trüb	Trüb	Trüb

[0199] In diesem Beispiel erzeugte das Polymer mit einem Molverhältnis zwischen der Zahl der hydrophilen Monomeren und der Zahl der hydrophoben Anker pro Molekül unterhalb von 10 eine trübe Flüssigkeit, obwohl die Flüssigkeit, die Propylenglycol und LAS, AES und Neodol 25-9 im Verhältnis 1 : 2 : 1 enthielt, eine klare Flüssigkeit erzeugte, wenn Polymere mit dem oben definierten Verhältnis unter 10 zugesetzt wurden (siehe Beispiel 11). Analog zu dem Beispiel der Zusammensetzung, die Cumolsulfonat enthielt (Beispiel 13), sind die Mizellen, die eine hohe LAS-Konzentration enthalten, weniger hydrophob (und wechselwirken deshalb vermutlich nicht gut mit hydrophobem Polymer).

[0200] Was die Ölzugabe betrifft, verbesserte die Zugabe von Shell-Sol klar die Klarheit, selbst bei Verhältnissen, die so hoch sind wie 18,3, während n-Heptan die Klarheit nicht verbesserte.

Beispiel 15

[0201] Löslichkeit von hydrophob modifizierten Polymeren in Grundformulierung, die 0,0 Gew.-% Citrat und LAS, AES und Neodol 25-9 im Verhältnis 1 : 8 : 1 enthält

Polymer	Hydrophobe Anker/ Molekül	MG Dalton	Molverhältnis von Grundgerüstgruppe (z.B. Acrylat) zu Monomer mit Schwanzgruppe (z.B. Laurylmethacrylat)	Polymer- Konz. Gew.-%	Aussehen		
					Kein Öl	n-Heptan	Shell Sol 71
Haftungs- aufhebendes Polymer	0,9	9 150	105,4	0,78	Trüb	Trüb	Trüb
				1,30	Trüb	Trüb	Trüb
Haftungs- aufhebendes Polymer	2,0	7 500	37,2	0,75	Trüb	Trüb	Trüb
				1,25	Trüb	Trüb	Trüb
Haftungs- aufhebendes Polymer	1,3	3 800	28,4	1,00	Trüb	Trüb	Trüb
				1,67	Trüb	Trüb	Trüb
Haftungs- aufhebendes Polymer	1,8	3 560	18,3	0,9	Trüb	Trüb	Trüb
				1,5	Trüb	Trüb	Trüb
Haftungs- aufhebendes Polymer	3,4	6 100	16,4	0,83	Trüb	Trüb	Trüb
				1,38	Trüb	Trüb	Trüb
Haftungs- aufhebendes Polymer	2,8	2 370	6,3	0,99	Trüb	Klar	Trüb
				1,65	Trüb	Klar	Trüb

[0202] In diesem Beispiel erzeugte das Polymer mit einem Molverhältnis zwischen der Zahl der hydrophilen Monomeren und der Zahl der hydrophoben Anker pro Molekül unterhalb von 10 eine trübe Flüssigkeit, obwohl die Flüssigkeit, die Propylenglycol und LAS, AES und Neodol 25-9 im Verhältnis 1 : 2 : 1 enthielt, eine klare Flüssigkeit erzeugte, wenn Polymere mit dem oben definierten Verhältnis von unterhalb von 10 zugesetzt wurden (gleich wie in Beispiel 14). Man glaubt wiederum, dass dies der Fall ist, weil die Mizellen, die eine hohe AES-Konzentration enthalten, weniger hydrophob sind.

[0203] Was den Özusatz in diesem Beispiel betrifft, verbesserte die Zugabe von Heptan die Klarheit (d. h. bei einem Verhältnis von unter etwa 10).

Beispiel 16

[0204] Löslichkeit von hydrophob modifizierten Polymeren in Grundformulierung, die Propylenglycol, 0,0 Gew.-% Citrat und LAS, AES und Neodol 25-9 im Verhältnis 1 : 1 : 8 enthält

Polymer	Hydrophobe Anker/ Molekül	MG Dalton	Molverhältnis von Grundgerüstgruppe (z.B. Acrylat) zu Monomer mit Schwanzgruppe (z.B. Laurylmethacrylat)	Polymer-Konz. Gew.-%	Aussehen		
					Kein Öl	n-Heptan	Shell Sol 71
Haftungsaufhebendes Polymer	0,9	9 150	105,4	0,78	Trüb	Trüb	Trüb
				1,30	Trüb	Trüb	Trüb
Haftungsaufhebendes Polymer	2,0	7 500	37,2	0,75	Trüb	Trüb	Trüb
				1,25	Trüb	Trüb	Trüb
Haftungsaufhebendes Polymer	1,3	3 800	28,4	1,00	Trüb	Trüb	Trüb
				1,67	Trüb	Trüb	Trüb

Haftungsaufhebendes Polymer	1,8	3 560	18,3	0,9	Trüb	Trüb	Trüb
				1,5	Trüb	Trüb	Trüb
Haftungsaufhebendes Polymer	3,4	6 100	16,4	0,83	Trüb	Trüb	Trüb
				1,38	Trüb	Trüb	Trüb
Haftungsaufhebendes Polymer	2,8	2 370	6,3	0,99	Klar	Klar	Klar
				1,65	Trüb	Klar	Klar

[0205] Diese Formulierung ist der Formulierungen ähnlich, die LAS, AES und Neodol 25-9 im Verhältnis 1 : 2 : 1 enthält (Beispiel 11), indem sie selbst bei Zugabe von Polymeren mit einem Molverhältnis zwischen der Zahl der hydrophilen Monomeren und der Zahl der hydrophoben Anker pro Molekül von unterhalb 10 eine klare Flüssigkeit erzeugte. Dies beruht wiederum auf der Tatsache, dass Mizellen, die hohe Mengen an nichtionischen Tensiden (Neodol 25-9) enthalten, hydrophober sind als diejenigen, die hohe Mengen an anionischen Tensiden enthalten. Je hydrophober die Mizellen sind, desto höher ist die Wechselwirkung zwischen der Mizelle und dem hydrophob modifizierten Polymer und desto besser ist die Chance, eine klare Flüssigkeit zu erzeugen.

[0206] Die Zugabe von Öl half hier nur bei einem Verhältnis von 6,3 und einem Konzentrationsniveau von 1,65.

Beispiel 17

Grundformulierung		
Komponente	Gew.-%	
LAS-Säure	2,6 – 21,0	Anionisches Tensid
Noedol 25-3 (AES)	4,7 – 38,0	Anionisches Tensid
Neodol 25-9	2,6 – 23,0	Nichtionisches Tensid
Natriumhydroxid (50 % aktiv)	0,65 – 5,3	Alkali
Natriumcitrat·2H ₂ O	0 – 7	Builder

Natriumborat·10H ₂ O	4,0	Enzymstabilisator
Sorbit (70 % aktiv)	6,4	Enzymstabilisator
Glycerin	2,7	Enzymstabilisator
Propylenglycol/Cumolsulfonat	4,0	Hydrotrope Komponente
Polymer (hydrophob modifiziert)	0,0 – 2,0	Wiederabscheidungs- verhinderndes Mittel
Öl	0,0 – 3,0	Polymer-Löslichmachung
Deionisiertes Wasser	Rest	Mittel

Bemerkungen

- i) Gesamt-Tensidkonzentration = 28 Gew.-%
 ii) Alkali wird zugesetzt, um LAS-Säure zu neutralisieren; das Verhältnis von Alkali (50%-ige wässr. Lösungen) zu LAS-Säure wird bei 0,25 gehalten.

SPEZIELLE FORMULIERUNG

Komponente	Gew.-%
LAS-Säure	7,5
Neodol 25-3 (AES 25-3S)	23,7
Neodol 25-9	8,0
Natriumhydroxid (50%-ig wässr.)	1,9
Natriumcitrat·2H ₂ O	5,0
Natriumborat·10H ₂ O	4,0
Sorbit (70%-ig wässr.)	6,4
Glycerin	2,7
Propylenglycol	4,0
Öl	0,0 – 3,0
Deionisiertes Wasser	Rest

[0207] Die Anmelder testeten dann verschiedene Öle in den speziellen Formulierungen, wie nachstehend gezeigt.

Name	Öl-Kettenlänge	Typ	Menge, Gew.-%		
			1,0	2,0	3,0
n-Heptan	C ₇	Aliphatisch – gesättigt	lösl.	lösl.	unlös.
Toluol	C ₇	Aromatisch	lösl.	unlös.	unlös.
1-Octen	C ₈	Aliphatisch - ungesättigt	lösl.	lösl.	lösl.
Octan	C ₈	Aliphatisch – gesättigt	lösl.	lösl.	lösl.
Dodecan	C ₁₂	Aliphatisch – gesättigt	lösl.	lösl.	lösl.
Shell Sol 71	C ₁₂₋₁₄	Aliphatisch – gesättigt	lösl.	lösl.	lösl.
Tetradecan	C ₁₄	Aliphatisch – gesättigt	lösl.	lösl.	lösl.
Hexadecan	C ₁₆	Aliphatisch – gesättigt	lösl.	lösl.	lösl.
Octadecan	C ₁₈	Aliphatisch – gesättigt	lösl.	lösl.	lösl.
Eicosan	C ₂₀	Aliphatisch – gesättigt	unlös.	unlös.	unlös.
Docosan	C ₂₂	Aliphatisch – gesättigt	unlös.	unlös.	unlös.
Sojabohnen-Öl	C _{12-C18} - Fettsäuren	Fettsäure	unlös.	unlös.	unlös.

[0208] Dieses Beispiel zeigt, daß nur aliphatische Kohlenwasserstoffe im Bereich von C₇-C₁₈ löslich sind.

Patentansprüche

1. Isotrope flüssige Detergens-Zusammensetzung, umfassend:

- (1) Tensid
- (2) eine hydrotrope Komponente, ausgewählt aus Propylenglycol, Ethylenglycol, Glycerin, Sorbit, Mannit, Glucose und deren Mischungen;
- (3) Elektrolyt; und
- (4) Polymer mit
 - (a) einem hydrophilen Grundgerüst, das Monomer-Einheiten umfasst, die ausgewählt sind aus:
 - (i) einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten hydrophilen Monomeren, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus ungesättigten (C_{1,6})-Säuren, Ethern, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen oder Estern; und/oder
 - (ii) einer oder mehreren polymerisierbaren hydrophilen cyclischen Monomer-Einheiten; und/oder
 - (iii) einem oder mehreren nicht ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren hydrophilen Monomeren, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Glycerin und anderen mehrwertigen Alkoholen; wobei ein oder mehrere der Monomere gegebenenfalls mit einer oder mehreren Amino-, Amin-, Amid-, Sulfonat-, Sulfat-, Phosphonat-, Hydroxy-, Carboxyl- oder Oxidgruppen substituiert sind;
 - (b) mindestens einem Monomer, das eine seitenständige hydrophobe Gruppe aufweist; wobei das Polymer ein MG von 1000 bis 20000 aufweist; wobei das Molverhältnis der hydrophilen Monomere zu der oder den seitenständigen hydrophoben Gruppe(n) weniger als 10 beträgt.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, umfassend:

- (a) 1 bis 85 Gewichts-% des Tensids;
- (b) 0,1 bis 25 Gewichts-% der hydrotropen Komponente; und
- (c) 0,1 bis 10 Gewichts-% des Polymers.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, weiter umfassend ein Kohlenwasserstoff-Öl mit 4 bis 19 Kohlenstoffatomen.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, in der das Kohlenwasserstoff-Öl ein (C₁₀-C₁₆)-Alkan umfasst.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 3 oder Anspruch 4, in der die Menge an hydrotroper Komponente 0,1 bis 25 Gewichts-% der Gesamtzusammensetzung beträgt.

6. Zusammensetzung nach irgendeinem vorangehenden Anspruch, in der das Tensid eine Mischung aus anionischen und nichtionischen Tensiden umfasst.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, in der die Tenside in einem Verhältnis anionisch zu nichtionisch von etwa 3 : 1 und darunter verwendet werden.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen