

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 234 311
A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: **87101125.0**

(51)

Int. Cl. 4: **C11D 3/37**, **C11D 3/00**,
C11D 17/04, **D06M 13/46**

(22)

Anmeldetag: **27.01.87**

(30)

Priorität: **22.02.86 DE 3605716**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.09.87 Patentblatt 87/36

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
ES

(71)

Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf
Aktien**
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

(72)

Erfinder: **Meffert, Alfred, Dr.**
Marie-Curie-Strasse 10
D-4019 Monheim(DE)
Erfinder: **Syldatk, Andreas, Dr.**
Am Nettchesfeld 25
D-4000 Düsseldorf 13(DE)
Erfinder: **Giesen, Brigitte**
Böcklinstrasse 2
D-4000 Düsseldorf(DE)
Erfinder: **Wegener, Ingo**
Am Falder 20
D-4000 Düsseldorf 13(DE)
Erfinder: **Fues, Johann Friedrich, Dr.**
Otto-Hahn-Strasse 157
D-4000 Düsseldorf(DE)

(54)

Verwendung von unlöslichen Schmutzsammlern zur wenigstens teilweisen Regenerierung von
Wasch- und Reinigungslösungen.

(57)

Polyfunktionelle quartäre Ammoniumverbindungen (PQAV), die in wässrigen Wasch- und Reinigungslösungen unlöslich sind und/oder auf unlöslichen Feststoffen immobilisiert vorliegen, werden zur wenigstens teilweisen Reinigung von schmutzbeladenen wässrig/ tensidischen Wasch- und Reinigungsflotten verwendet. Nach Entfernen der PQAV, gegebenenfalls zusammen mit ihrem Träger aus den damit behandelten Flotten, lassen diese sich wiederverwenden.

EP 0 234 311 A1

"Verwendung von unlöslichen Schmutzsammlern zur wenigstens teilweisen Regenerierung von Wasch- und Reinigungslösungen"

Gegenstand der älteren Anmeldung P 35 45 990.5 (D 7478/7495) ist die Verwendung von polyfunktionalen quartären Ammoniumverbindungen (PQAV), die in wäßrig-tensidischen Wasch- bzw. Reinigungslösungen auch unter den Temperaturbelastungen des Waschvorgangs unlöslich sind und/oder auf in diesen wäßrigen Lösungen entsprechend unlöslichen Feststoffen nicht abwaschbar immobilisiert vorliegen, als Partikel-Schmutz sammelnder Reinigungsverstärker in wäßrig-tensidischen Wasch- bzw. Reinigungslösungen, der nach der Wäsche bzw. Reinigung von dem zu säubernden Gut manuell und/oder mechanisch abgetrennt werden kann. Beschrieben wird in dieser älteren Anmeldung insbesondere die Waschkraftverstärkung von üblichen wäßrig-alkalischen Textilwaschmittellösungen durch die Mitverwendung solcher PQAV-Schmutzsammler. Wenigstens ein beträchtlicher Anteil des bei der Textilwäsche solubilisierten Schmutzes insbesondere Pigmentschmutzes wird von den in Feststoffphase vorliegenden PQAV aufgenommen und damit letztlich von den ursprünglich verschmutzten und zu reinigenden Textilmaterial auf den Schmutzsammler übertragen. Im Waschergebnis kann auf diese Weise unter ausgewählten Bedingungen eine Erhöhung der Remissionswerte des gewaschenen Gutes eingestellt werden.

Die vorliegende Lehre weitet die neuartige Anwendung solcher PQAV dahingehend aus, daß Verbesserungen nicht nur bezüglich des Waschergebnisses am zu reinigenden Textil eingestellt werden, es werden darüber hinausgehend neue Möglichkeiten aufgezeigt, tensidische Wasch- und Reinigungsmittellösungen der geschilderten Art wirkungsvoller und rationeller einsetzen zu können. Die erfindungsgemäße Lehre schafft insbesondere die Möglichkeit der Wiederverwendung, gegebenenfalls einer mehrfachen Wiederverwendung der wässrigen Phase verschmutzter Reinigungsflotten, indem durch Behandlung dieser Flotten mit den in der genannten älteren Anmeldung geschilderten unlöslichen bzw. immobilisierten PQAV der in der Flotte solubilierte Schmutz wenigstens anteilsweise auf den ungelösten PQAV niedergeschlagen und damit die verschmutzte Reinigungsflotte wenigstens anteilsweise von ihrer Schmutzbelastung befreit wird. Die derart behandelte wässrige Flotte kann ganz oder anteilsweise der Wiederverwendung für neue Reinigungsoperationen zugeführt werden. Es leuchtet ein, daß hierdurch wichtige Vorteile in mehrfacher Hinsicht erzielt werden. Einerseits kann die Wirtschaftlichkeit solcher Reinigungsverfahren durch die Wiederverwendung von Chemikalienanteilen, die bisher zusammen mit dem abgelösten Schmutz in das Abwasser gegeben wurden, erhöht werden, zum anderen ist es auf diese Weise möglich, zu einer wirkungsvollen Reduktion der Umweltbelastung im Sinne des Gewässerschutzes durch verbrauchte Waschchemikalien zu kommen. Wenn auch ein gewisser Chemikalienverlust unvermeidlich ist - beispielsweise der Tensidanteil, der beim Spülen des gewaschenen Textilguts verloren geht - so gibt die Erfindung doch wichtige Vorteile im angegebenen Sinn. Während bisher die gesamte Chemikalienlast zusammen mit der Schmutzflotte dem Abwasser zugeführt wurde, wird nach der neuen Arbeitsweise ein wesentlicher Anteil als Feststoffphase immobilisiert, weitere gelöste Anteile können in der wässrigen Flotte im Kreislauf geführt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dementsprechend die Verwendung von PQAV, die in wässrigen Wasch- und Reinigungs lösungen wenigstens weitgehend unlöslich sind und/oder auf in diesen wässrigen Lösungen entsprechend unlöslichen Feststoffen immobilisiert vorliegen zur wenigstens anteilsweisen Reinigung von schmutzbeladenen wässrig-tensidischen Reinigungsflotten, wobei diese Vorgehensweise insbesondere für eine nachfolgende Wiederverwendung wenigstens eines Anteils der gereinigten Waschflotte vorgesehen ist. Das erfindungsgemäße Vorgehen eignet sich insbesondere für wässrig alkalische tensidhaltige Reinigungsflotten wie sie beispielweise als Waschflotten aus der Textilwäsche bekannt sind. Solche verschmutzten Waschflotten aus der Textilwäsche werden erfindungsgemäß mit den unlöslichen beziehungsweise unlöslich immobilisierten PQAV behandelt und damit durch Entfernung wenigstens eines Anteiles des suspendierten Schmutzes aus der verbrauchten Waschlösung regeneriert. Dadurch, daß die PQAV in Form unlöslicher Feststoffe beziehungsweise immobilisiert auf unlöslichen Feststoffen vorliegen und noch dazu in einer solchen Form eingesetzt werden, daß anschließend an die Reinigungsbehandlung eine manuelle und/oder mechanische Trennung zwischen schmutzbeladener PQAV-Feststoffphase und behandelter Waschflotte möglich ist, wird eine Kreislaufführung der Waschflotte unter Wiederverwendung in nachfolgenden Waschzyklen ermöglicht.

Es lassen sich zwei grundsätzliche Ausführungsformen für die erfindungsgemäße Reinigungsbehandlung, die auch miteinander verbunden sein können, vorsehen: In der ersten Ausführungsform werden die -schmutzsammelnden PQAV in heterogener Feststoffphase der Waschflotte bereits während ihres Einsatzes als Wasch- bzw. Reinigungslösung zugesetzt. Diese Ausführungsform ist bereits Gegenstand der genannten

älteren Anmeldung P 35 45 990 (D7478/7495). Jetzt wird allerdings nicht nur das gewaschene Gut von der Waschlauge und der schmutzsammelnden PQAV-Komponente abgetrennt, es wird auch noch eine Trennung zwischen Waschlauge und schmutzsammelnder PQAV-Komponente vorgesehen, wodurch die Wiederverwendbarkeit der tensidhaltigen Flüssigphase ermöglicht wird.

5 In der anderen grundlegenden Ausführungsform der Erfindung wird zunächst in üblicher Weise ein Wasch-beziehungsweise Reinigungsvorgang -beispielsweise also eine Textilwäsche -durchgeführt. Im Anschluß daran wird dann die verschmutzte Waschlauge der Regenerierung im erfindungsgemäßen Sinne unterworfen, woraufhin die wenigstens anteilsweise gereinigte Waschflotte ganz oder teilweise wiederverwendet werden kann.

10 Es lassen sich beliebige Kombinationen dieser beiden grundlegenden Prinzipien einstellen. Beispielhaft seien hier die folgenden Kombinationen genannt: Schon während des primären Wasch- und Reinigungsvorgangs sind der Waschflotte PQAV-Komponenten im Sinne der Erfindung beigemischt, nach Abtrennung des gewaschenen Gutes wird die benutzte Waschlauge einem zusätzlichen Reinigungsschritt mittels PQAV zugeführt. Nach einer weiteren Möglichkeit wird während des Waschprozesses absatzweise oder kontinuierlich ein Teilstrom der Waschlauge aus dem Waschvorgang abgezogen und über eine Verfahrensstufe geleitet, in der die Schmutzentladung mittels heterogener PQAV-Komponenten im Sinne der Erfindung stattfindet, woraufhin dieser Teilstrom ganz oder teilweise dem Waschprozeß wieder zugeführt werden kann. In dieser Variante kann im Hauptwaschverfahren von dem Prinzip der Mitverwendung heterogener PQAV-Komponenten Gebrauch gemacht werden, ebenso kann aber dieses Prinzip nur in dem abgezogenen Laugenteilstrom verwirklicht werden.

Entscheidend ist für diese und weitere denkbare Varianten der erfindungsgemäßen Lehre die neuartige technische Verwirklichung des folgenden Gedankens: Der Wasch- und Reinigungsvorgang, beispielsweise im Rahmen einer Textilwäsche, kann gedanklich in zwei Bereiche unterteilt werden. Der erste Bereich umfaßt das Aufbrechen und die Ablösung des Schmutzes vom verschmutzten Textilgut, der zweite Arbeitsbereich der eingesetzten Waschmittellauge stellt die Suspendierung des abgelösten Schmutzes in der Waschflüssigkeit sicher, so daß die möglichst vollständige Ausspülung des abgelösten Schmutzes ohne Redeposition auf dem Textil möglich wird. Insbesondere für die Sicherstellung dieses zweiten Wirkungsbereiches üblicher Textilwaschlaugen ist bisher die Mitverwendung beträchtlicher Überschüsse an chemischen Hilfsstoffen -zum Beispiel Tensiden, Co-Tensiden, Schmutztragemittel und dergleichen -erforderlich. In der erfindungsgemäßen Arbeitsweise können Überlegungen zu diesem Anteil des konventionellen Waschvorganges weitgehend entfallen. Der vom verschmutzten Textil abgelöste und suspendierte Schmutz wird über die Waschflotte unmittelbar an den PQAV-Schmutzfänger übertragen. Eine zusätzliche Verstärkung dieser Wirkung leitet sich aus der erfindungsgemäß geschaffenen Möglichkeit ab, die mit Rest-Chemikalien beladene Waschflotte nach ihrer Verwendung in dem Reinigungsvorgang und nach hinreichender Befreiung von vorliegenden Schmutzkomponenten in eine neue Charge des Waschverfahrens zurückzuführen. Soweit erforderlich sind absatzweise und/oder kontinuierlich verbrauchte Waschchemikalienanteile in den Kreislauf einzuspeisen. Gegenüber der konventionellen Arbeitsweise, die verschmutzte Waschlösung mit ihrem gesamten Chemikalienüberschuß zu verwerfen und in das Abwasser abzulassen, bringt die Erfindung gleichwohl wesentliche Verbesserungen.

40 Die erfindungsgemäß als heterogene Feststoffphase vorliegenden PQAV-Komponenten absorbieren aufgrund ihres kationischen Charakters aus der schmutzbeladenen Flotte insbesondere negativ geladene Anteile beispielsweise entsprechenden Partikelschmutz. Daneben kann das PQAV-Feststoffmaterial aufgrund anderer Oberflächenkräfte reinigend beziehungsweise reinigungsverstärkend wirken. In den im folgenden geschilderten wichtigen weiteren Ausführungsformen wird bewusst davon ausgegangen, daß in verschmutzten Waschflotten nicht nur negativ geladene Schmutzanteile zu entfernen sind.

Im Rahmen des üblichen Waschverfahrens werden beispielsweise vorliegende fettige oder ölige Anschmutzungen soweit hydrophilisiert, daß sie in der Waschlauge gelöst werden. In einer wichtigen Ausführungsform der Erfindung wird zusammen mit den schmutzsammelnden PQAV ebenfalls in heterogener Feststoffphase ein Hilfsstoff eingesetzt, der sich durch hohe Absorptionsfähigkeit für oleophile Verschmutzungen auszeichnet. Es ist bekannt, daß ausgewählte Kunststoffe, beispielsweise Polyethylen oder Polypropylen beziehungsweise Polyurethan oder auch oberflächlich stark hydrophob ausgerüstete unlösliche Feststoffe beliebigen Ursprungs, die Fähigkeit haben, den unter Tensideinwirkung hydrophilisierten oleophilen Schmutzanteil aus einer Waschflotte an sich zu ziehen und an ihrer Oberfläche festzuhalten. Zur wirkungsvollen Reinigung verschmutzter Waschflotten wird in einer Ausführungsform der Erfindung dieses Arbeitsprinzip miteingesetzt. Die Sammler für solchen oleophilen Schmutz können beispielsweise in

Form von Flocken, Fasern oder Fasergebilden wie Tüchern, Wirrfaservliesen Poromerellen und dergleichen eingesetzt werden. Wesentlich ist für diesen Bestandteil lediglich die zuvor für die PQAV-Reiniger angegebene Bedingung, daß eine manuelle und/oder mechanische Trennung zwischen Flüssigphase und dem in Feststoffphase vorliegenden Schmutzsammler sichergestellt ist.

5 Die Verwendung der oleophilen Schmutz sammelnden Hilfsstoffe kann gleichzeitig mit der Behandlung der Waschflotte durch PQAV und/oder getrennt hiervon erfolgen. Die Arbeitsbedingungen im einzelnen werden durch die Natur der Verschmutzung in der Waschflotte und die damit zu erwartende Belastung der Schmutz sammelnden Hilfsstoffe in Feststoffphase bestimmt.

10 In einer weiteren wichtigen Ausführungsform der Erfindung werden neben den polykationischen PQAV und den oleophilen Schmutz sammelnden Feststoffen auch noch in getrennter Feststoffphase vorliegende polyanionische Reinigungshilfsmittel mitverwendet. Polyanionische Komponenten in gelöster und/oder ungelöster Form spielen in heute üblichen Wasch- und Reinigungsmitteln eine beträchtliche Rolle. Sie werden beispielsweise als Builder bzw. Cobuilder für die Tenside eingesetzt. Ihnen kommt eine vielgestaltige Reihe von Aufgaben zu, wobei als Beispiel die Bindung der Calcium- und/oder Magnesiumionen aus der vorliegenden Wasserhärte genannt sei. Die hier betroffene Ausführungsform der Erfindung geht über diesen Stand der Technik hinaus:

Durch die erfindungsgemäße vorgesehene Mitverwendung unlöslicher polyanionischer Komponenten - die ebenso wie die zuvor erörterten Schmutz sammelnden Hilfsstoffe in manuell und/oder mechanisch abtrennbarer Form mitverwendet werden - gelingt die zusätzliche Entnahme solcher Schmutz beziehungsweise Beladungsanteile aus der verbrauchten Waschlösung, die positiv aufgeladen sind. Solche Bestandteile können beispielsweise im Rahmen der Farbstoffübertragung oder als Zersetzungsprodukte aus Bleichprozessen entstehen. Wichtig ist für die Lehre der Erfindung, daß eine negative Beeinflussung der mitverwendeten polykationischen Hilfsstoffe (PQAV) und der hier erörterten polyanionischen Hilfsstoffe nicht stattfinden kann. Beide Sammler sind derart räumlich voneinander getrennt in Feststoffphase vorgesehen, daß jeder dieser Hilfsstoffe seine reinigende Wirkung entfalten kann, ohne von dem gegenpolig ausgerüsteten Hilfsstoff substantiell beeinträchtigt zu werden.

Die erfindungsgemäße Lehre erfasst die gemeinsame Verwendung der PQAV-Hilfsstoffe und der polyanionischen unlöslichen Hilfsstoffe in Gegenwart oder auch in Abwesenheit der zuvor erörterten dritten Sammlerkomponente, die insbesondere für die Aufnahme des oleophilen Schmutzes aus der Waschlösung geeignet ist.

30 Als unlösliche polyanionische Feststoffphase sind insbesondere natürliche und/oder synthetische Feststoffe mit einer Mehrzahl von anionischen Säureresten geeignet. Als Beispiele genannt seien unlösliche Komponenten mit einem Gehalt an Carboxylgruppen, Sulfosäureresten, Phosphonsäuregruppierungen und dergleichen. Es ist bekannt, daß gerade Komponenten dieser Art eine starke Waschkraftverstärkung im primären Waschprozeß zugeschrieben wird. Die Verwendung von Verbindungen dieser Art als wasserlösliche Komponenten in Textilwaschmitteln ist heute weit verbreitet, gleichwohl bestehen gewisse Vorbehalte gegen ihren Einsatz. Die Lehre der Erfindung sieht in der hier diskutierten Ausführungsform die Mitverwendung solcher Komponenten in heterogener Feststoffphase und gleichzeitig in solcher Form vor, daß eine Abtrennung dieser Feststoffe mit funktionellen Gruppen von der Waschlösung möglich ist, so daß die unkontrollierte Abgabe entsprechender Verbindungen in das Abwasser von vornherein ausgeschlossen ist.

Zur Beschaffenheit der PQAV-Schmutzsammler gelten weitgehend die Angaben der genannten älteren Anmeldung P 35 45 990 (D 7478/7495). Deren Offenbarung wird hiermit ausdrücklich auch zum Gegenstand der Offenbarung der vorliegenden Erfindungsbeschreibung gemacht.

45 Grundsätzlich gilt, daß die erfindungsgemäß eingesetzten Schmutz sammler in jeder physikalischen Ausgestaltung Verwendung finden können, die eine Beladung mit Schmutzteilen erlaubt und gleichwohl die Möglichkeit einer manuellen und/oder mechanischen Abtrennung des ungelösten Materials von dem gewaschenen Gut und von der Reinigungsflotte erlaubt. In Betracht kommen insbesondere zwei physikalische Zustandsformen, nämlich der Einsatz der PQAV bzw. der entsprechend mit PQAV imprägnierten unlöslichen Feststoffmaterialien in Form von grösseren Raum-erfüllenden Formkörpern z.B. als 50 Flächengebilde, insbesondere als Blatt, Folie oder als Tuch beziehungsweise in Form von Filterkörpern und andererseits als feinteiliger Feststoff, der beispielsweise in der Waschflotte während des Waschvorgangs dispergiert sein kann, nach Abschluß des Waschvorgangs aber mit der Waschlauge abgezogen und damit von dem gewaschenen Gut und letztlich auch von der gereinigten Waschlauge abgetrennt wird.

55

Für das Gebiet der Textilwäsche, insbesondere für die maschinelle Textilwäsche lassen sich zwei konkrete Anwendungsformen der erfindungsgemäßen neuen Schmutzsammler beschreiben: Die Einarbeitung der erfindungsgemäßen Hilfsmittel, vorzugsweise in Form feiner Pulver in übliche Textilwaschmittel sowie andererseits die getrennte Behandlung der schmutzbeladenen Waschflotte in einem Feststoffbett der erfindungsgemäßen Hilfsmittel. Zu Einzelheiten der ersten Ausführungsform wird auf die ältere Anmeldung P 35 45 990 (D 7478/7495) verwiesen.

Die getrennte Behandlung der schmutzbeladenen Waschflotte in einem Reinigungsschritt im Sinne der Erfindung sieht beispielsweise das einmalige oder mehrfache Durchleiten der zu reinigenden Flüssigphase durch ein Feststofffilter vor, das die unlöslichen beziehungsweise auf unlöslichen Feststoffen immobilisierten PQAV enthält. Gleichzeitig damit oder in getrennten Reinigungsschritten können die zuvor erwähnten weiteren unlöslichen Hilfsstoffe auf Basis stark oleophiler Materialien beziehungsweise auf Basis polyanionischer Feststoffe zum Einsatz kommen.

Als unlösliche Trägermaterialien für die Fixierung von PQAV und damit für die Immobilisierung dieser Schmutz sammelnden Aktivkomponenten eignen sich beliebige unlösliche Materialien anorganischer und/oder organischer Art. Geeignete organische Materialien sind beispielsweise solche pflanzlichen Ursprungs, die mehr oder weniger stark feinteilig sein können. Als Beispiele eines besonders feinteiligen Materials sei Sägemehl genannt, ein Beispiel für geeignete Trägermaterialien pflanzlichen Ursprungs gröberer Beschaffenheit sind Pflanzenreste wie Stroh, Hobelspäne und dergleichen zu nennen. Diese Träger können einer Vorbehandlung zur Entfernung von solchen Anteilen unterworfen worden sein, die bei der nachfolgenden Behandlung in Waschmittellösungen zu Störungen Anlaß geben könnten.

Geeignete anorganische Träger sind insbesondere unlösliche und insbesondere feinteilige Salze, Oxide, Silikate und dergleichen. Dabei kann es sich um Substanzen natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs handeln. Besonders geeignet sind beispielsweise Alumosilikate von der Art der Zeolithe oder zeolithartigen Verbindungen insbesondere der heute in Waschmitteln in breitem Umfang eingesetzte Natriumzeolith A. An seiner Stelle kann Zeolith A aber auch in ausgetauschter Form z. B. als Kalziumsalz Verwendung finden.

Eine besonders geeignete mineralische Trägerklasse sind quellfähige feinsteilige Stoffe von der Art der Tone und/oder der quellfähigen Schichtsilikate insbesondere aus der Klasse der Smektitte. Quellfähige anorganische Mineralien dieser Art zeichnen sich durch eine besonders große Oberfläche im gequollenen Zustand aus. Das führt zu einer beträchtlichen Aktivierung der Reinigungswirkung der eingesetzten PQAV. Insgesamt kann es bevorzugt sein, unlösliche, mit PQAV beladene feinteilige Komponenten einzusetzen, deren Oberfläche wenigstens $1 \text{ m}^2/\text{g}$ und vorzugsweise wenigstens $2 \text{ m}^2/\text{g}$ beträgt. Die äußere Oberfläche von kristallinem Zeolith A in Waschmittelqualität liegt üblicherweise im Bereich von $3 - 4 \text{ m}^2/\text{g}$. Dieses Material kann als solches oder in Ionen ausgetauschter Form eine brauchbare Grundlage sein. Besonders geeignet können aber auch solche Materialien sein, die eine weitaus größere Oberfläche haben, wie sie beispielsweise im Fall der Smektitte insbesondere Montmorillorit, Hectorit und/oder Saponit gegeben ist. Spezifische Oberflächen dieser Materialien können bis in den Bereich von $700 \text{ m}^2/\text{g}$ oder auch noch darüber reichen. Hier sind dann gegebenenfalls besonders wirkungsvolle Hilfsstoffe für die Aufnahme des abgelösten Schmutzes gegeben.

Das Aufbringen und gleichzeitig die Aktivierung von PQAV-Verbindungen kann insbesondere dadurch gefördert werden, daß schon hier anionensidische Komponenten mitverwendet werden. Dabei kann das Anionensid in Abmischung mit der PQAV auf den zu überziehenden Träger aufgebracht werden, es ist aber auch möglich, zunächst den Träger mit PQAV zu beladen und den derart präparierten Träger anschließend mit der anionensidischen Verbindung zu behandeln. Möglich ist auch zunächst auf dem Träger einen anionensidischen Überzug auszubilden und PQAV darauf abzulagern. In allen Fällen zeigt sich, daß die Wirksamkeit derart präparierter Schmutzfänger substantiell verstärkt ist. Dabei wird in bevorzugter Ausführungsform die anionensidische Komponente wenigstens in solcher Menge eingesetzt, daß ein substantieller Anteil der quartären Ammoniumgruppen -beispielsweise wenigstens etwa 50 Molprozent -mit dem Anionensid in Reaktion treten können. Es kann bevorzugt sein, wenigstens etwa äquimolare Mengen an Anionensid und PQAV einzusetzen, und es ist in einer Ausführungsform der Erfindung möglich, das Anionensid in einem stöchiometrischen Überschuß über die zur Verfügung stehenden quartären Ammoniumgruppierungen hinaus zu verwenden. Besonders geeignete Anionenside für diesen Einsatzzweck sind beispielsweise entsprechende Alkoholsulfate und/oder Alkoholethersulfate, z. B. die bekannten Fettalkoholsulfate und/oder Fettalkoholethersulfate, die sich von natürlichen und/oder synthetischen Fettalkoholen mit insbesondere 10 -22 C-Atomen, insbesondere 12 -18 C-Atomen ableiten und als Ether-bzw. Polyetherzwischenengruppe entsprechende Reste des Ethylenglykols bzw. ringgeöffneten Ethylenoxids aufweisen.

Es ist weiterhin eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung, die PQAV-haltige Schicht auf dem unlöslichen Feststoff möglichst dünn auszubilden, sodaß also Mischungsverhältnisse von unlöslichem Träger und PQAV-haltiger Beschichtungsmasse gewählt werden, die eine möglichst optimale Spreitung der PQAV-haltigen Masse in dünnster Schicht auf der Oberfläche des unlöslichen Trägermaterials sicherstellt.

5 Begreiflicherweise wird bei dieser Ausgestaltung optimal Gebrauch gemacht von den quartären Ammoniumgruppen der suspendierte Schmutzteilechen sammelnden Komponente.

Zur Verstollständigung der Offenbarung werden nachfolgend die Angaben aus der mehrfach genannten älteren Anmeldung P 35 45 990 (D 7478/7495) angefügt, die auch im Rahmen des hier betroffenen technischen Handelns bedeutungsvoll sind und insbesondere die Beschaffenheit der PQAV-Schmutzsammler

10 betreffen.

Polyfunktionelle quartäre Ammoniumverbindungen (PQAV) sind im druckschriftlichen Stand der Technik und auch im Handel in vielgestaltigster Form beschrieben und bekannt. Ein wichtiges Einsatzgebiet für solche Verbindungen ist das Gebiet kosmetischer Präparate insbesondere zur Behandlung bzw. Konditionierung von Haar. Es ist ein bekanntes Charakteristikum der PQAV, daß sie zum Aufziehen auf Feststoffoberflächen befähigt sind, wobei diese Fähigkeit insbesondere auch in Gegenwart üblicher tensidischer Komponenten gegeben sein kann. Je nach Konstitution ist dabei das Aufziehvermögen und die Haftfestigkeit der PQAV auf der Feststoffunterlage unterschiedlich stark ausgeprägt. Im einzelnen spielt hier die jeweilige Konstitution der PQAV eine entscheidende Rolle. Für das Verhalten der PQAV unter der

15 Einwirkung wässrig-tensidischer Bäder kann allerdings auch die Interaktion mit insbesondere aniontensidischen Komponenten ausschlaggebende Bedeutung haben. Bei stöchiometrischen oder annähernd stöchiometrischen Mengen der aniontensidischen Komponenten bildet sich in aller Regel an der quartären Ammoniumgruppe das entsprechende Aniontensidsalz aus. Solche PQAV-Aniontensidsalze zeigen im allgemeinen eine stark verringerte Wasserlöslichkeit. Es bilden sich entsprechende Niederschläge, vergleiche hierzu beispielsweise die deutsche Offenlegungsschrift 22 42 914. Solche Aniontensidsalze von PQAV

20 sind als antistatische Mittel zum Aufbringen auf Fasern vorgeschlagen worden. Bekannt ist allerdings in diesem Zusammenhang weiterhin, daß durch Überschüsse, insbesondere beträchtliche Überschüsse des Aniontensids eine Wiederauflösung der primär ausgefällten PQAV/Aniontensidsalze bedingt sein kann, vergleiche hierzu die Veröffentlichung in "Seifen -Öle -Fette -Wachse" 1985, 529 bis 532 und 612 bis 614. Insbesondere im Reaktionsschaubild auf Seite 530 aaO wird die Bildung solubilisierter Micellsysteme des

25 Aniontensid/PQAV-Komplexes bei einem Überschuß der Aniontenside dargestellt.

Im allgemeinen handelt es sich bei diesen vorbekannten PQAV um Oligomere und/oder Polymere, die an ihrer oligomeren -bzw. polymeren Matrix eine Mehrzahl, bzw. eine Vielzahl von quartären Ammoniumgruppierungen aufweisen. Für den Einsatz auf dem Gebiet der Kosmetik wird im allgemeinen eine hinreichende Wasserlöslichkeit der PQAV gefordert. Die erfindungsgemäße Anwendung der PQAV fordert

35 demgegenüber die Unlöslichkeit der als Schmutzsammler eingesetzten Hilfsmittel auf PQAV-Basis in den wässrig-tensidischen Wasch-bzw. Reinigungslösungen. Die Unlöslichkeit der als Schmutzsammler eingesetzten PQAV-Komponenten im Sinne der Erfindung ist tatsächlich insbesondere für das Gebiet der Textilwäsche unabdingbare Voraussetzung. Wird diese kritische erfindungsgemäße Vorbedingung nicht eingehalten, dann kehrt sich das Waschergebnis in sein Gegenteil um. In das Waschbad abgleitende

40 lösliche PQAV-Anteile ziehen auf das zu waschende Textilgut auf und binden dort in unerwünschter Weise zusätzliche Pigmentschmutzbeträge.

Gleichwohl können in einer wichtigen Ausführungsform der Erfindung alle vorbekannten ursprünglich wasserlöslichen PQAV-Komponenten dem erfindungsgemäßen Anwendungszweck zugeführt werden. Es ist dazu nämlich lediglich notwendig, die an sich wasserlöslichen und/oder wasserquellbaren PQAV-Komponenten des Standes der Technik in die geforderte unlösliche Form zu überführen oder auf entsprechend wasserunlöslichen Trägern so zu fixieren und damit zu immobilisieren, daß sie während des Reinigungsvorganges von diesem Träger nicht abgewaschen werden.

Aus der umfangreichen einschlägigen Literatur seien die folgenden Druckschriften beispielhaft benannt, deren Offenbarung hiermit ausdrücklich auch zum Gegenstand der Offenbarung der vorliegenden Erfindungsbeschreibung zur Struktur der PQAV gemacht wird: US-PSen 3 589 978, 3 632 559, 3 910 862, 4 157 388, 4 240 450 und 4 292 212, GB-PS 1 136 842, DE-AS 27 27 255, sowie die darin benannte US-PS 3 472 840.

Geeignete ursprünglich wasserlösliche oder auch wasserunlösliche PQAV im Sinne der Erfindung haben bevorzugt ein durchschnittliches Molgewicht von wenigstens etwa 200, vorzugsweise von wenigstens

55 etwa 300 und insbesondere von wenigstens etwa 1000. Die obere Grenze der PQAV ist im Grunde bedeutungslos und liegt beispielsweise bei 10 Millionen oder auch bei weit höheren Werten. Verständlich ist das aus der erfindungsgemäß geforderten Bedingung der Unlöslichkeit der PQAV. Ist diese sichergestellt, sind dem Molekulargewicht nach oben keine Grenzen gesetzt.

Nach geeigneter, im folgenden geschilderter Aufbereitung für die Zwecke der Erfindung sind als zunächst wasserlösliche, dann aber auf einem unlöslichen Träger immobilisierte PQAV alle Polymeren geeignet, die entweder in der Polymerkette oder an die Polymerkette gebunden quartäre Ammoniumgruppen tragen. Solche quartären Ammoniumgruppen können sich auch von zyklisch gebundenem Stickstoff ableiten. Beispiele für solche quartäre Ammoniumgruppen sind entsprechende Glieder von 5- oder 6-gliedrigen Ringsystemen, z.B. von Morpholin-, Piperidin-, Piperazin- oder Indazol-Ringen. Zahlreiche Beispiele für solche wasserlöslichen PQAV sind z.B. in der US-PS 4 240 450 näher beschrieben.

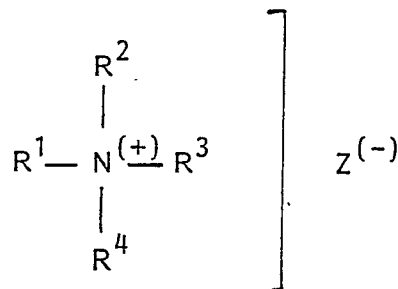
Bevorzugt geeignet können Homo- oder Mischpolymerisate mit zyklischen Einheiten sein, wie sie im einzelnen aus der US-PS 3 912 808 bekannt sind. Handelsprodukte dieser Struktur sind z.B. Merquat^(R)100 und Marquat^(R)550 (Quaternium 41).

Weitere bevorzugt geeignete PQAV sind beispielsweise Celluloseether, deren Anhydroglucose-Einheiten über Äthersauerstoff gebundene Substituenten mit quartären Ammoniumgruppen tragen. Solche Polymeren sind z.B. aus der US-PS 3 472 840 bekannt. Ein Handelsprodukt mit dieser Struktur ist z.B. das Polymer-JR^(R)400.

Weitere besonders geeignete kationische Polymeren sind z.B. die aus der US-PS 3 910 862 bekannten und z.B. unter der Handelsbezeichnung Gafquat^(R)734 und 755 erhältlichen quartären Polyvinylpyrrolidon-Copolymerisate und die aus der US-PS 4 157 388 bekannten und z.B. unter der Handelsbezeichnung Mirapol^(R)A15 erhältlichen quartären polymeren Harnstoffderivate. Geeignete Copolymerisate mit polykationischem Charakter sind auch die in der offengelegten Europäischen Patentanmeldung 0 153 146 beschriebenen Polyacrylamid-Copolymeren, die insbesondere neben wenigstens 50 Mol% Acrylamid-Einheiten bis zu 50 Mol% eines quaternisierten Aminoalkylesters von Acrylsäure oder Methacrylsäure enthalten. Diese Copolymeren sind wasserlöslich. Sie werden dort auf Tücher auf Basis von Cellulosefasern aufgebracht und ziehen dort aufgrund ihres natürlichen Ziehvermögens auf. Tücher dieser Art können ausgewaschen werden und sollen dann zusammen mit anionensidfreien Tensidsystemen zur Reinigung von harten Oberflächen, insbesondere zur Glasreinigung eingesetzt werden. Unter diesen Bedingungen zeichnen sie sich durch eine erhöhte Schmutzaufnahmefähigkeit aus. Für den erfindungsgemäß beabsichtigten Einsatz in üblichen tensidischen Wasch- und Reinigungsflotten, die noch dazu bei Temperaturbelastungen bis zu etwa 95 °C ausgesetzt sein können, sind allerdings die in der Druckschrift geschilderten Reinigungstücher ungeeignet. Nicht unbeträchtliche Anteile der zahlreichen in der Druckschrift geschilderten PQAV-Copolymeren gleiten in das Waschbad ab, ziehen auf das zu reinigende Gut auf und führen hier zu erhöhter Pigmentverschmutzung. Erst die nachfolgend noch geschilderte Umwandlung solcher PQAV in die erfindungsgemäß geforderte physikalische Zustandsform macht sie zu Hilfsmitteln im erfindungsgemäßen Sinne.

Als Ausgangsmaterial bevorzugt geeignete PQAV sind solche Verbindungen, die in fester Form Schwierigkeiten bei der Auflösung in Wasser bereiten. Solche kationischen Polymeren sind vor allem die beispielsweise aus der GB-PS 1 136 842 bekannten kationischen Polygalactomannan-Derivate.

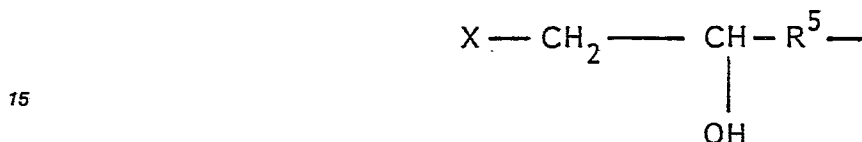
Galactomannane sind Polysaccharide, die in den Endospermzellen vieler Leguminosensamen vorkommen, die aber im industriellen Maßstab nur aus Johannesbrotkernmehl (locust bean gum), Guar-Gummi (guar gum) und Tara-Gummi (tara gum) gewonnen werden. Sie sind aufgebaut aus einer linearen Mannan-Hauptkette, bestehend aus beta-(1,4)-glycosidisch verknüpften Mannopyranosebausteinen, an die als Verzweigung einzelne Galactopyranose-Reste in alpha-(1,6)-glycosidischer Bindung fixiert sind. Die einzelnen Polygalactomannane unterscheiden sich hauptsächlich durch das Mannose-Glucose-Verhältnis. Die kationischen Derivate der Polygalactomannane werden hergestellt durch Umsetzung von Hydroxylgruppen des Polysaccharids mit reaktiven quartären Ammoniumverbindungen. Als reaktive quartäre Ammoniumverbindungen eignen sich z. B. solche der allgemeinen Formel



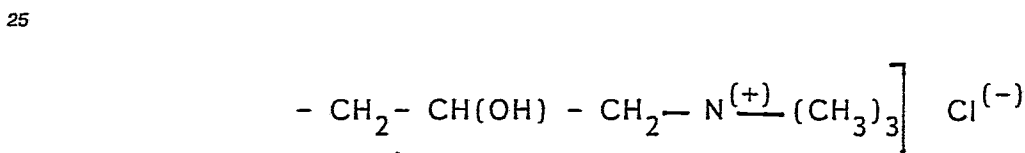
in der R¹, R² und R³ z. B. Methyl-oder Ethylgruppen und R⁴ eine Epoxyalkylgruppe der Formel



10 oder eine Halohydringruppe der Formel



20 bedeuten und in welchen R⁵ eine Alkylengruppe mit 1 -3 C-Atomen, X = Chlor oder Brom und Z ein Anion wie z. B. Chlorid, Bromid, Jodid oder Hydrogensulfat ist. Der Substitutionsgrad sollte wenigstens 0,01 und bevorzugt wenigstens 0,05 sein und liegt typischerweise zwischen 0,05 und 0,5. Ein besonders geeignetes quartäres Ammoniumderivat eines Polygalactomannans ist z. B. das Guar-hydroxypropyl-trimethylammoniumchlorid, welches an die Sauerstoffatome der Hydroxylgruppen des Polysaccharids gebundene kationische Gruppen der Formel



30 trägt. Solche kationischen Guar-Derivate sind z. B. unter der Handelsbezeichnung "Cosmedia Guar C 261" auf dem Markt. Der Substitutionsgrad (DS) von Cosmedia Guar C 261 liegt bei etwa 0,07. Auch die Handelsprodukte "Jaguar C-13" (DS = 0,11 -0,13) und "Jaguar C 13 S" (DS = 0,13) gehören diesem Typ an.

35 Für alle Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen neuen Reinigungsmittels gilt, daß die eingesetzten PQAV unter den Einsatzbedingungen unlöslich in der Waschlauge sind, so daß sich die Oberfläche des beliebig formgestalteten Mittels mit Schmutzpartikeln beladen kann und diese bis zum Abschluß des Prozesses festhält. Für die Gewinnung solcher unlöslichen PQAV stehen mehrere Möglichkeiten zur Verfügung. Bekannt ist es beispielsweise, wasserlösliche PQAV durch Reaktion mit wenigstens bifunktionellen Vernetzungsmitteln derart zu vernetzen, daß eine für die Zwecke der Erfindung hinreichende Wasserunlöslichkeit erreicht wird. Die Auswahl des jeweils geeigneten Vernetzungsmittels wird durch die im Einzelfall vorliegende Struktur der zu vernetzenden Verbindungen unter Berücksichtigung allgemeinen chemischen Fachwissens bestimmt.

45 Ein grundsätzlich anderer Weg, der letztlich aber zum gleichen Ergebnis führt, ist das nachträgliche Aufbringen von quartären Ammoniumgruppierungen auf die Oberfläche von vorzugsweise bereits formgestalteten, unlöslichen Träger-Verbindungen. So kann beispielsweise nach an sich bekannten Verfahren die Oberfläche von unlöslichen oder unlöslich gemachten, formgestalteten Naturstoffen und/oder entsprechenden Syntheseprodukten durch chemische Reaktion mit quartären Ammoniumgruppen ausgerüstet werden. Benutzt werden hierfür Verfahrensschritte, wie sie im Prinzip für die Herstellung wasserlöslicher und/oder wasserquellbarer PQAV aus der eingangs zitierten Literatur bekannt sind. Beispielhaft sei das wie folgt verdeutlicht: ein Flächegebilde, z.B. ein Wirtfaservlies bzw. ein gewebtes oder gewirktes Tuch auf Basis von Naturfasern und/oder Synthesefasern kann durch Reaktion mit einer Kupplungskomponente z. B. Epichlorhydrin und nachfolgender Reaktion mit einer basischen Stickstoffverbindung mit nachfolgender Quarternisierung zum gewünschten Schmutz sammelnden Flottenreiniger umgewandelt werden. Entsprechendes gilt für gekörntes oder pulverförmiges Gut aus natürlichen und/oder synthetischen wasser-

55

unlöslichen Einsatzmaterialien. Andere geeignete reaktive Quaternisierungsmittel sind die im Zusammenhang mit der bereits genannten GB-PS 1 136 842 beschriebenen quartären Ammoniumverbindungen mit einer reaktiven Epoxidgruppierung oder deren Umsetzungsprodukte mit Halogenwasserstoff unter Bildung der zugehörigen Halohydringruppe.

- 5 Besonders einfach zugängliche und preiswerte, in Wasch-beziehungsweise Reinigungsflotten der genannten Art unlösliche Ausgangsmaterialien für eine solche reaktive Oberflächenmodifizierung sind Naturstoffe von der Art der Cellulose, unlösliche Cellulosederivate und andere unlösliche oder unlöslich gemachte polyssacharidartige Naturstoffe beziehungsweise deren Derivate. Die Einführung quartärer Ammoniumgruppen enthaltender Reste verläuft hier problemlos, die als Träger eingesetzten Polyssacharid-
- 10 komponenten sind entweder von vornherein unlöslich -beispielsweise im Fall der Cellulose -oder durch einfache chemische Reaktionen, beispielsweise mit multifunktionellen Vernetzungsmitteln, leicht in den unlöslichen Zustand zu überführen. Entscheidend ist für die Lehre der Erfindung, daß es für die Eignung der Schmutzsammler vollständig ausreicht, wenn sich die quartären kationischen Gruppierungen an deren Oberfläche befinden, wenn auch das Vorliegen entsprechender Gruppen in tieferen Materialschichten nicht
- 15 ausgeschlossen ist. Gerade aus Gründen der Zugänglichkeit und des Preises wird solchen besonders einfach und kostensparend hergestellten Hilfsmitteln besondere Bedeutung zukommen.

- Dieser Gesichtspunkt kann bereits die Auswahl der Formgestaltung beeinflussen. Ein Granulat, beziehungsweise pulverförmiges Feststoffgut auf Basis von Naturstoffen, ist in der Regel leichter und damit billiger zu gewinnen als ein flächiges Gebilde etwa im Sinne gewebter oder gewirkter Tücher. Auch für den
- 20 praktischen Einsatz im Waschverfahren kann der Verwendung solcher körniger beziehungsweise pulvriger Hilfsmittel mit unlöslich ausgerüsteter polykationischer Oberfläche besondere Bedeutung zukommen. Wie schon im Zusammenhang mit der Lehre der GB-PS 1 136 842 aufgezeigt, führen bereits sehr geringe durchschnittliche Substitutionsgrade in der Oberfläche des Naturstoffs beziehungsweise Naturstoffderivats zu wirkungsvollen Ergebnissen im Sinne des erfindungsgemäßen Handels. So hat es sich beispielsweise für
- 25 den Einsatz von formgestalteten quaternisierten Polyssachariden beziehungsweise Polyssacharidderivaten als völlig hinreichend erwiesen, mit durchschnittlichen Substitutionsgraden nicht über 0,5, insbesondere nicht oberhalb von etwa 0,35 zu arbeiten. Besonders geeignet kann für die Reinigungsverstärkung im Rahmen der Textilwäsche ein durchschnittlicher Substitutionsgrad bis etwa 0,12 und vorzugsweise unterhalb 0,1 eingesetzt werden. Als Untergrenze wird im allgemeinen der durchschnittliche Substitutionsgrad im
- 30 Bereich von etwa 0,01 anzusehen sein, wobei besonders gute Ergebnisse im Bereich von etwa 0,015 bis 0,08 und insbesondere im Bereich von etwa 0,02 bis 0,07 erhalten werden können. Es ist erstaunlich, daß feine Cellulosepulver derart geringen Substitutionsgrades einen substantiellen Erhalt der Waschkraft, insbesondere in der Textilwäsche selbst bei mehrfacher Wiederverwendung der Waschflotte bewirken.

- Besondere praktische Bedeutung kann aber auch den Ausführungsformen zukommen, die einen
- 35 wasserunlöslichen Träger in flächiger oder gekörnter Form vorsehen, auf dessen Oberfläche durch hinreichende Fixierung PQAV in vorzugsweise dünner Schicht derart immobilisiert aufgebracht sind, daß sie während des Waschvorganges nicht in das Waschbad abgleiten.

- Es kann daher erwünscht sein, eine reaktive Anbindung der PQAV-Beschichtungsmasse an den unlöslichen Träger vorzusehen. Hier kann in an sich bekannter Weise wiederum eine chemische Anbindung
- 40 mittels bifunktionaler Kupplungskomponenten in Betracht kommen. Wichtig ist für eine erfindungsgemäße Ausführungsform aber auch der folgende Weg: die Verfestigung einer polymeren PQAV-Beschichtung auf einem formgestalteten Grundkörper kann dadurch gefördert werden, daß in bzw. an der Oberfläche des Grundkörpers anionische Gruppierungen ausgebildet werden bzw. vorliegen. Beispiele für solche anionischen Gruppierungen sind Carboxylgruppen, die beispielsweise durch Carboxymethylierung in die Oberfläche des Grundkörpers eingeführt werden können, oder andere Säuregruppierungen wie Sulfosäurereste. Weiterführende Angaben finden sich beispielsweise in der US-PS 3 694 364. Die kationische PQAV-Beschichtung bindet sich dann salzartig an diese Gegenionen der Matrix, so daß auf diese Weise der verfestigte Verbund zwischen unlöslichem Festkörper und aufgetragener PQAV-Schicht geschaffen wird. Lediglich beispielhaft für diese Ausführungsform sei ein Grundkörper auf Basis von Cellulosefasern
- 50 genannt, bei dem freie Carboxylgruppen in das Cellulosemolekül eingeführt worden sind. Möglich ist das beispielsweise auf zwei verschiedenen Wegen:

- durch physikalische Inkorporation von Carboxylgruppen tragenden Verbindungen in die Viskose, d.h. in eine als Cellulosexanthogenat gelöste Cellulose unter Bildung sogenannter inkorporierter Cellulosefasern oder
- 55 -durch chemische Umsetzung (Veretherung) der faserbildenden Cellulose der Carboxylgruppen tragenden Reagentien unter Bildung von einheitlich mit z.B. Carboxyalkylgruppen der Formel

$-(CH_2)_n -COOH$,

in der n einen Wert von 1 bis 3 haben kann, modifizierten Cellulosefasern.

- 5 Die physikalische Inkorporation Carboxylgruppen tragender Verbindungen in die Viskose wird z.B. durch Beimischen von Alkalisalzen von Acrylsäure-Homopolymerisaten, Acrylsäure-Methacrylsäure-Copolymerisaten, Methylvinylether-Maleinsäureanhydrid-Copolymerisaten, Alginsäure oder Carboxymethylcellulose zur Viskoselösung und anschließendes Verspinnen in üblicher Weise in ein Fällungsbad erreicht. Handelsprodukte auf Basis solcher Cellulosefasern als auch auf Basis der mit Carboxymethylgruppen modifizierten
- 10 Fasern sind für viele Anwendungszwecke erhältlich. In der hier geschilderten Ausführungsform werden solche Fasern bzw. daraus hergestellte Trägermaterialien mit einer unlöslichen PQAV-Schicht überzogen und damit für den Einsatzzweck unlösbar verbunden.

- Eine besonders einfache unlösliche Verbindung zwischen an sich inertem Träger und aufgetragener unlöslicher PQAV-Schicht kann durch die Verwirklichung des sogenannten Umhüllungsprinzips verwirklicht werden. Wird ein beispielsweise feinkörnig formgestalteter inerter unlöslicher Träger mit einer PQAV-Schicht
- 15 -am besten flächendeckend -umhüllt und diese PQAV-Schicht dann zum geforderten Zustand der Unlöslichkeit umgewandelt, so wird auch hier die untrennbare Vereinigung zwischen inertem Trägerkern und umhüllender PQAV-Schicht verwirklicht, selbst wenn keine besonderen Bindungskräfte zwischen diesen beiden Materialien bestehen. Die Umwandlung der PQAV-Schicht zum unlöslichen Material kann beispielsweise wieder auf chemischem Weg durch Vernetzung dieser umhüllenden Materialschicht erfolgen. Die
- 20 Anwendung dieses Umhüllungsprinzips ist begreiflicherweise nicht auf körnige Reinigungsverstärker eingeschränkt.

- Die quartäre Ammoniumgruppe in den erfindungsgemäß verwendeten PQAV-Komponenten enthält bevorzugt 1 bis 3 niedere Alkylreste mit jeweils 1 bis 6, insbesondere 1 bis 3 C-Atomen. Besondere
- 25 Bedeutung kann der quartären Ammoniumgruppierung zukommen, die 1 bis 3 Alkylreste aufweist und als Gegenion Reste solcher Säuren enthält, wie sie ohnehin im Waschprozeß üblicherweise zu erwarten sind. Als Beispiele für dieses Gegenion sind Chlorid und/oder Sulfat zu nennen, die sich allerdings in Gegenwart von Aniontensiden zur entsprechenden aniontensidischen Salzgruppe umwandeln, siehe hierzu die benannten Literaturstellen DE-OS 22 42 914 und "SFÖW" 1985, 530. Wie bereits angegeben, können solche
- 30 PQAV/Aniontensid-Salzgruppen im erfindungsgemäßen Reinigungsverstärker schon vor dessen Einbringen in die Flotte ausgebildet worden sein.

- In einer Abwandlung der bisher geschilderten Erfindung werden als Schmutz sammelnde Reinigungsverstärker unlösliche und/oder auf unlöslichen Feststoffen immobilisierte PQAV eingesetzt, in denen die für diese Stoffklasse charakteristischen quartären Ammoniumgruppierungen wenigstens anteilsweise durch
- 35 nicht-quaternisierte basische Aminogruppen und insbesondere durch tertiäre Aminogruppen ersetzt sind. Alle sonstigen Angaben zur Erfindungsbeschreibung gelten hier sinngemäß. Grundlage für diese Abwandlung ist die dieser Ausführungsform der Erfindung zugrunde liegende Feststellung, daß auch solche polykationischen Komponenten und insbesondere solche kationischen Polymerverbindungen für die Zwecke der Erfindung geeignet sind, die ihre Funktionsfähigkeit nicht oder nur anteilsweise aus quartären Ammoniumgruppierungen ansonsten aber aus basischen Aminogruppen ableiten. Die bevorzugte, nicht-quartäre
- 40 basische Aminogruppe ist die tertiäre Aminogruppe. Es hat sich gezeigt, daß polykationische Verbindungen auch dieser Art befähigt sind, sich mit suspendierten Schmutzpartikeln aus der Waschflotte zu beladen. Polykationische tertiäre Aminoverbindungen der hier betroffenen Art sind dann ebenfalls entweder selber als wenigstens weitgehend unlösliche Feststoffe oder aber als an sich lösliche bzw. quellbare Komponenten einzusetzen, die ihrerseits auf hinreichend unlöslichen Trägermaterialien immobilisiert bzw. unlöslich fixiert werden. Der Gehalt an quartären Ammoniumgruppen trägt hier bevorzugt wenigstens etwa 5 % bezogen auf die Summe von quartären und nichtquartären Basengruppen.
- 45

- Ein typisches Beispiel für polykationische Verbindungen dieser Art ist das GAF "Copolymer 937"^(R), das ein PVP-Dimethylaminoethylmethacrylat-Copolymer mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von
- 50 etwa 1.000.000 ist.

Der Einsatz von PQAV-Beschichtungen im engeren Sinn der echten polyfunktionellen quartären Ammoniumverbindungen in Abmischung mit den in diesem Sinne ganz oder teilweise abgewandelten polykationischen Verbindungen fällt in den Rahmen der Erfindung.

- Die jeweilige Einsatzmenge an Schmutz sammelnden PQAV im engeren oder weiteren Sinn der
- 55 Erfindungsbeschreibung wird durch die im Einzelfall jeweils vorliegenden und bestimmbaren Gegebenheiten bzw. Bedingungen bestimmt. Sie sind vom Fachmann durch einfache Versuche zu ermitteln. Bevorzugt wird die Menge der bei einem Waschgang eingesetzten Schmutz sammelnden PQAV derart gewählt, daß

wenigstens ein substantieller Anteil, beispielsweise also wenigstens etwa 50, vorzugsweise wenigstens etwa 75 % der Beladung der Waschflotte mit suspendierten Schmutzteilen von dem Schmutzsammler aufgenommen werden kann. Es ist im allgemeinen zweckmäßig, Formulierungen vorzusehen, die eine solche Menge an PQAV zur Verfügung stellen, daß überschüssige Kapazität der PQAV zur Verfügung steht.

- 5 Die Schmutzaufnahmefähigkeit der Schmutzsammler ist ihrerseits insbesondere wiederum bestimmt durch die Menge der im Einzelfall zur Verfügung gestellten funktionellen quartären Ammoniumgruppen bzw. der gleichwirkenden basischen Aminogruppen, insbesondere tertiäre Aminogruppierungen. Hier ist also der jeweilige Substitutionsgrad der eingesetzten PQAV zu berücksichtigen. Andererseits ist die Oberfläche der in der Waschlauge unlöslichen Reinigungs- bzw. Waschkraftverstärker eine weitere wichtige Variable, die in
- 10 die hier betroffenen Überlegungen eingeht. Begreiflicherweise kann es dementsprechend erfindungsgemäß bevorzugt sein, Zustandsformen des Schmutz sammelnden Reinigungsverstärkers zu wählen, die sich durch eine besonders große Oberfläche auszeichnen. Einerseits kommen hier hochdisperse Verteilungszustände in Betracht -beispielsweise Feststoffteilchen mit einer individuellen Teilchengröße bis etwa 1 mm und vorzugsweise unterhalb 100 μ , insbesondere unterhalb 40 μ und ganz besonders unterhalb etwa 10 μ ,
- 15 wie sie für die bekannten Waschmittel-BUILDER auf Basis von Zeolith A oder für feindisperse Kieselsäure bekannt sind. Hohe Oberflächen werden andererseits aber auch von Flächengebilden zur Verfügung gestellt, die aus Fasern bzw. Faserbündeln gebildet sind. Aus Kenntnis der hier im jeweiligen Einzelfall vorliegenden charakteristischen Kenngrößen für die erfindungsgemäß eingesetzten Arbeitsmittel und die zu erwartende Schmutzbelastung läßt sich dann leicht der Mindestbedarf an Schmutz sammelndem
- 20 Reinigungs- bzw. Waschkraftverstärker für den Einzelfall ermitteln.

Beispiele

- 25 Die Bestimmung der Waschkraft der in den nachfolgenden Beispielen eingesetzten Waschmittelformulierungen erfolgt an den bekannten künstlich angeschmutzten Testgeweben auf Basis unterschiedlicher Fasern und Anschmutzungen, die heute in der Praxis der Überprüfung und Entwicklung von Waschmittelformulierungen allgemein üblich und zum Teil käuflich zu erwerben sind oder von der Waschmittelindustrie nach eigenem Muster hergestellt werden. Bekannte Hersteller entsprechender käuflicher,
- 30 künstlich angeschmutzter Testgewebe sind EMPA, Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt, Unterstraße 11, CH-9001 St. Gallen; Wäscherei-Forschung Krefeld, WFK-Testgewebe -GmbH, Adlerstraße 44, D-4150 Krefeld; Testfabric Inc., 200 Blackford, Ave. Middlesex, N.J. USA.

- Soweit nicht anderes ausdrücklich angegeben, sind die Waschversuche zur Bestimmung des Primär-
- 35 Waschvermögens mit angeschmutzten Standard-Testgewebelappen auf Basis Polyester/Baumwolle-veredelt, mit Pigmenten und Hautfett angeschmutzt (H-SH-PBV), durchgeführt worden. Der Verschmutzungsgrad des unbehandelten Ausgangsmaterials und der gewaschenen Gewebeproben wird durch Messen des Remissionsgrades mit dem Elrephomat DSC 5 (Carl Zeiss, Oberkochen, BRD) bestimmt. Der in dieser Weise bestimmte Verschmutzungsgrad des eingesetzten PBV-Testgewebes beträgt 30,0 (% Remission).
- 40

Die Waschversuche werden im Launderometer vorgenommen. Die jeweiligen Arbeitsbedingungen sind im Zusammenhang mit den Beispielen angegeben.

45 Beispiel 1

Unveredelte weiße Baumwollappen (11 mal 13 cm, ca. 2 g schwer) werden mit jeweils 2 g der folgenden Wirkstofflösung beträufelt und anschließend mehrere Tage an der Luft getrocknet:

- 50 0,5 Gewichtsprozent PQAV (Cosmedia Guar C 261)
 53,6 Gewichtsprozent synthetisches Tensid auf Fettalkoholether (FAES) + Basis (15 % WAS, "Texapon N 25")
 0,2 Gewichtsprozent Konservierungsmittel auf Basis Brom-5-Nitro-1,3-Dioxan "Bronidox L")
 45,7 Gewichtsprozent Wasser

55

Diese PQAV enthalten Reinigungsverstärker und werden in Waschversuchen im Launderometer zur mehrmaligen Benutzung einer Waschflotte unter Standardwaschbedingungen mit standardisiertem Schmutzgewebe gemeinsam eingesetzt.

- 5 Waschmitteldosierung: 5 g eines handelsüblichen Standardwaschmittels/l

Launderometer-Bedingungen: 60 °C, 16 ° dh, 10 Stahlkugeln, 30 Minuten Waschen, 4 mal 30 Sekunden spülen

- 10 Flottenverhältnis: 1 : 30

Beladung: In einer ersten Versuchsserie werden zwei standardisierte Schmutzlappen (H-SH-PBV) zusammen mit zwei nicht ausgerüsteten Füllgewebestücken gewaschen.

- 15 In einem Parallelversuch werden zwei entsprechende standardisierte Schmutzlappen (H-SH-PBV) zusammen mit zwei Füllgeweben gewaschen, die mit der zuvor angegebenen PQAV-Rezeptur ausgerüstet sind.

- 20 Arbeits-und Vergleichs-Bedingungen: Nach Abschluß des ersten Waschganges wird das gewaschene Gut von der Waschlauge abgetrennt, die Waschlauge jedoch nicht verworfen sondern für eine nachfolgende Wäsche aufgehoben. Die bei der ersten Wäsche eingestellten Wasch-bzw. Aufhellungsergebnisse werden durch Bestimmung der Remissionswerte ermittelt.

- 25 In einer nachfolgenden zweiten Wäsche werden die beiden aus dem ersten Waschgang abgetrennten Waschlaugen unter Zusatz neuer standardisierter Schmutzgewebe und der mit dem ersten Waschgang vergleichbaren Anzahl an nicht angeschnitzten Füllgeweben gewaschen. Danach wird wiederum die Waschlauge vom gewaschenen Gut getrennt und die Aufhellung des gewaschenen Gutes durch Bestimmung der Remissionswerte gemessen.

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1

5	Flotte (1:30)	1	2
10	1. Wäsche Beladung	2 H-SH-PBV + 2 Füllgewebe	2 H-SH-PBV + 2 mit PQAV imprägnierte Füllgewebe
15	% Remission	68,7	73,2
20	Aussehen des Füllgewebes	weiss	dunkelgrau
25	2. Wäsche Beladung	2 H-SH-PBV + 2 Füllgewebe	2 H-SH-PBV + 2 Füllgewebe
30	% Remission	40,2	66,1
	Aussehen des Füllgewebes	weiss - hellgrau	weiss

Der Zahlenvergleich zeigt das folgende: In der zweiten Wäsche wird mit der verbrauchten jedoch durch Mitverwendung von PQAV gereinigten Waschlauge die nahezu gleiche Aufhellung erzielt wie in der ersten Wäsche ohne Mitverwendung der waschkraftverstärkenden PQAV.

Beispiel 2

In zwei Versuchsserien ("Serie 1" und "Serie 2") werden vergleichende Waschversuche im Launderometer durchgeführt. In übereinstimmenden Verfahrensbedingungen für alle Waschversuche sind die folgenden:

Launderometer, 60 °C, 16 °dH, Flottenverhältnis 1 : 30,
10 Stahlkugeln, H-SH-PBV-Gewebe (2 Schmutzlappen, 2 Fülllappen), 30 Minuten waschen, 4 mal 30 Sekunden spülen.

In beiden Serien wird mit drei unterschiedlichen Ansätzen gearbeitet:

a) 3 g/l eines handelsüblichen pulverförmigen Vollwaschmittels -in der nachfolgenden Tabelle 2 mit "WM" bezeichnet.

b) Waschflotte gemäß a), der 1,2 g (Aktivsubstanz)/l des Tensids auf FAES-Basis gemäß Beispiel 1 zugesetzt worden waren.

c) Waschflotte gemäß a), jetzt werden jedoch anstelle der 2 Füllgewebe 2 Baumwollappen mitverwendet, die gemäß den Angaben aus Beispiel 1 mit PQAV (Cosmedia Guar C 261) und dem Tensid auf FAES-Basis ("Texapon N 25") imprägniert worden waren. Die in dieser Form eingebrachte FAES-Tensidmenge entspricht der in der Waschflotte gemäß b) zugesetzten Tensidmenge, jetzt jedoch mit der Abwandlung, daß sie zusammen mit der PQAV als Imprägnierung auf den Baumwollappen vorliegt.

Die drei Waschflotten gemäß a), b) und c) werden bezüglich ihrer Waschwirkung in der Mehrfachwäsche, d.h. in fünf aufeinanderfolgenden Waschversuchen jeweils mit der gleichen Waschlauge, getestet. Frisch eingesetzt werden bei diesen fünf aufeinanderfolgenden Wäschen jeweils die zu reinigenden Schmutzgewebe H-SH-PBV.

- 5 Die an den gewaschenen Testlappen bestimmten Aufhellungswerte (%-Remission) sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengefaßt.

T a b e l l e 2

10

		WM	WM	WM	WM	WM	WM
				+ 1,2 g FAES	+ 1,2 g FAES	+Fänger	+Fänger
		Serie 1	Serie 2	Serie 1	Serie 2	Serie 1	Serie 2
15							
20							
	1. Wäsche	59,7	59,7	66,9	66,4	58,7	57,3
25	2. Wäsche	35,7	37,8	64,9	63,6	66,7	66,4
	3. Wäsche	32,9	33,8	55,3	52,1	64,3	63,6
30	4. Wäsche	32,1	33,7	44,3	43,9	50,1	60,2
	5. Wäsche	32,6	33,4	41,3	42,0	58,5	60,0
35							

40 Die erhaltenen Waschergebnisse unter Mitverwendung der als "Fänger" bezeichneten PQAV/tensidgetränkten Lappen sind auch bei der 5. Wiederverwendung der Waschflotte noch erstaunlich gut, während die Waschkraft der Waschflotten zu a) schon bei der 3. Wäsche den unteren Grenzwert erreicht hat. Der Zusatz von FAES-Tensid (Flotten b)) führt zwar zunächst zu einer Steigerung der Waschkraft, diese sinkt jedoch im Verlauf der fünf wiederholten Wäschen um ca. 25 Remissionseinheiten ab.

45 Beispiel 3

Es werden erneut serienmäßige Waschversuche unter den folgenden Standard-Bedingungen durchgeführt:

- 50 Launderometer, 30 °C, 16 °dH, Flotte 1 : 30, 10 Stahlkugeln, H-SH-PBV-Gewebe, 30 Minuten waschen, 4 mal 30 -Sekunden spülen

5 Wäschen mit der gebrauchten Waschflotte, aber jeweils neuen Testgeweben (2-H-SH-PBV/2 Füllgewebe)

- 55 In einer ersten Versuchsgruppe wird die Leistung verschiedener Waschflotten auf Basis eines pulverförmigen handelsüblichen Vollwaschmittels (im nachfolgenden mit "WMP" bezeichnet) bestimmt - Versuche a) bis g).

In einer vergleichbaren Versuchsserie wird das Verhalten entsprechender Waschflotten auf Basis eines handelsüblichen flüssigen Vollwaschmittels (als "WMF" bezeichnet) untersucht -Versuchsserie h) bis n).

Die eingesetzte PQAV ist feinkörnige Cellulose mit einem durchschnittlichen Substitutionsgrad (MS) von 0,05. Als zusätzliche aniontensidische Komponente wird wieder ein Fettalkoholethersulfat ("Texapon N 50") eingesetzt.

Die beiden Versuchsserien a) bis g) beziehungsweise h) bis n) sind dabei in sich noch wie folgt unterteilt:

Bestimmt werden zunächst die Blindwerte mit der reinen Waschmittelflotte a) beziehungsweise h). In einer ersten Versuchsgruppe werden dann die Zusatzstoffe (b bis d beziehungsweise i bis k) bei der ersten Wäsche zugesetzt und dann in den nachfolgenden Wäschen nicht mehr erneuert.

In einer zweiten Versuchsserie e) bis g) beziehungsweise l) bis n) werden den gebrauchten Waschflotten vor jeder Wäsche frische Zusatzstoffe zudosiert.

Im einzelnen gelten für die Waschflotten zu a) bis n) die folgenden Angaben:

15

T a b e l l e 3

20

a = 3 g WMP/I

b = 3 g WMP/I + 0,5 g (Aktivsubstanz = AS) FAES/I

c = 3 g WMP/I + 1 g PQAV/I

25

d = 3 g WMP/I + 0,5 g (AS) FAES/I + 1 g Eng PQAV/I

e = 3 g WMP/I + jede Wäsche: + 1 g PQAV/I

f = 3 g WMP/I + jede Wäsche: + 0,5 g (AS) FAES/I

30

g = 3 g WMP/I + jede Wäsche: + 0,5 g (AS) FAES/I

1 g PQAV/I

h = 3 g WMF/I

i = 3 g WMF/I + 0,5 g (AS) FAES/I

35

j = 3 g WMF/I + 1 g PQAV/I

k = 3 g WMF/I + 0,5 g (AS) FAES/I + 1 g PQAV/I

l = 3 g WMF/I + jede Wäsche: + 1 g PQAV/I

40

m = 3 g WMF/I + jede Wäsche: + 0,5 g (AS) FAES/I

n = 3 g WMF/I + jede Wäsche: + 0,5 g (AS) FAES/I

+ 1 g PQAV/I

45

Bei gemeinsamer Anwendung FAES + PQAV:
PQAV vorlegen, mit FAES als 10 %ige Lösung beträufeln, leicht Schütteln, 10 Minuten stehen lassen und anschließend der Waschmittelflotte zugeben.

50

Die erhaltenen Waschergebnisse -bestimmt als %-Remission -sind in der nachfolgenden Tabelle 4 zusammengefaßt.

55

Tabelle 4

55 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5

% Remission	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n
nach der														
1. Wäsche	49,9	54,3	55,3	55,9	55,0	53,9	56,4	48,3	55,5	51,1	56,2	51,5	55,9	56,8
2. Wäsche	30,8	39,6	39,1	43,5	42,7	51,9	52,5	43,8	49,2	50,9	53,9	52,6	54,3	56,7
3. Wäsche	29,1	31,5	34,0	35,7	35,6	47,0	51,7	35,8	40,4	38,1	42,4	40,3	51,7	54,5
4. Wäsche	27,4	28,2	31,5	34,5	30,8	46,5	50,5	31,7	35,9	34,8	36,8	36,5	48,4	49,6
5. Wäsche	27,1	28,1	30,0	32,2	29,6	46,1	49,9	29,6	33,4	31,2	33,7	34,9	46,0	49,3

Beispiel 4

In einer weiteren Reihe von Waschversuchen mit Wiederverwendung der gebrauchten Waschflotten werden in einer ersten Serie (1 bis 3) Waschflotten auf Basis des pulverförmigen Textilvollwaschmittels "WMP" und in einer zweiten Versuchsserie (4 bis 6) entsprechende Waschversuche auf Basis des flüssigen Vollwaschmittels "WMF" eingesetzt.

Auch hier wird die Waschleistung der reinen Waschmittelflotte verglichen mit einer entsprechenden Flotte, der eine vorbestimmte Menge Tensid zugesetzt worden ist und einer zweiten Vergleichsflotte, der PQAV plus Tensid zugesetzt worden ist.

Als PQAV wird im vorliegenden Fall feinkörnige Cellulose (durchschnittlicher Teilchendurchmesser nicht größer als 50 μ) mit einem durchschnittlichen Substitutionsgrad (MS) von etwa 0,1 eingesetzt. Das in dieser Versuchsserie mitverwendete Co-Tensid -Versuchsreihe 2/3 beziehungsweise 5/6 -ist ein Fettalkoholethoxy-lat ("Dehydol LT 7").

Die in allen Waschversuchen eingesetzten Arbeitsparameter sind wie folgt:

Launderometer, 30 °C, 16 °dH, Flotte 1 : 30, 10 Stahlkugeln, H-SH-PBV-Gewebe, 30 Minuten Waschen, 4 mal 30 Sekunden Spülen

6 Wäschen mit der gebrauchten Waschflotte, aber neuen Testgeweben (auf 2 H-SH-PBV/2 Füllgewebe).

Die Zusammensetzung der Waschflotten 1 bis 6 geht aus der nachfolgenden Tabelle 5 hervor.

T a b e l l e 5

1) 3 g WMP/l

2) 3 g WMP/l + 0,3 g Tensid/l

3) 3 g WMP/l + 0,3 g Tensid/l + 2 g PQAV/l

4) 3 g WMF/l

5) 3 g WMF/l + 0,3 g Tensid/l

6) 3 g WMF/l + 0,3 g Tensid/l + 2 g PQAV/l

Bei gemeinsamer Anwendung von Tensid und PQAV: PQAV vorlegen, mit Tensid (als 10 %ige Lösung) beträufeln, leicht schütteln und ca. 10 Minuten stehen lassen, anschließend die Waschmittelflotte zugeben.

Die erhaltenen Waschergebnisse -bestimmt als %-Remission -sind in der nachfolgenden Tabelle 6 zusammengefaßt.

T a b e l l e 6

5

% Remission	1)	2)	3)	4)	5)	6)
-------------	----	----	----	----	----	----

10

1. Wäsche	55,5	69,4	58,3	56,6	61,0	60,5
-----------	------	------	------	------	------	------

15

2. Wäsche	37,9	54,7	49,7	46,8	57,3	54,0
-----------	------	------	------	------	------	------

20

3. Wäsche	32,1	37,1	46,6	41,1	48,5	51,1
-----------	------	------	------	------	------	------

25

4. Wäsche	30,5	33,3	44,8	36,5	42,0	49,4
-----------	------	------	------	------	------	------

30

5. Wäsche	30,1	31,2	37,4	33,5	37,6	43,6
-----------	------	------	------	------	------	------

35

6. Wäsche	30,0	30,8	35,0	32,0	35,1	38,9
-----------	------	------	------	------	------	------

Interessant sind hier insbesondere die folgenden Ergebnisse:

Zwar wird durch Zugabe des Tensids alleine zur jeweiligen Waschmittelflotte zunächst eine beträchtliche Anhebung der Primärwaschkraft erreicht, diese sinkt aber bei wiederholtem Gebrauch der gleichen Waschflotte rasch ab. Die gemeinsame Verwendung von PQAV und Tensid in der jeweiligen Waschflotte verhindert zwar letztlich den Abfall der Waschkraft auch nicht, es ist jedoch eine verlängerte Stabilisierung noch deutlich angehobener Waschergebnisse zu beobachten. Daß letztlich auch hier die Waschkraft stark absinkt, verwundert nicht. Durch die wiederholte Entnahme des gewaschenen Gewebes und Neueinführung von frischem Textilmaterial werden unvermeidlich waschaktive Chemikalien aus der Flotte ausgetragen, so daß die schließlich eingetretene Verarmung an waschaktiven Komponenten zum Zusammenbruch der Waschkraft führen muß.

50 Beispiel 5

Cellulosepulver einer mittleren Teilchengröße unterhalb 50 μ wird auf einen mittleren Substitutionsgrad (MS) von 0,05 mit 3-Chlor-2-Hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid quaterniert.

In zwei Vergleichsreihen wird einmal mit einem handelsüblichen pulverförmigen Waschmittel ohne Zusatz der PQAV und in einer zweiten Versuchsreihe mit der entsprechenden Tensidflotte, jedoch unter Zusatz von 1 g quaternierter Cellulose/l gearbeitet.

Die Dosierung des handelsüblichen Textilwaschmittels beträgt in beiden Fällen 3 g/l. Die PQAV wird ohne vorherige Aktivierung mittels Tensidbehandlung der Waschflotte zugesetzt.

Die Arbeitsbedingungen sind wie folgt:

Launderometer, 60 °C, 16 dH, Flotte 1 : 30, 10 Stahlkugeln, H-SH-PBV-Gewebe, 30 Minuten waschen, 4 mal 30 Sekunden spülen.

6 Wäschen mit der gebrauchten Waschflotte, aber mit jeweils mit neuen Testgeweben (2 H-SH-PBV/2 Füllgewebe).

Die an den gewaschenen Testlappen bestimmten Aufhellungswerte -bestimmt als % Remission -sind in der nachfolgenden Tabelle 7 zusammengestellt.

T a b e l l e 7

% Remission	ohne Zusatz	+ PQAV
1. Wäsche	47,8	56,3
2. Wäsche	32,5	45,5
3. Wäsche	32,0	35,6
4. Wäsche	31,2	31,5
5. Wäsche	30,6	32,4
6. Wäsche	30,5	31,8

Auffallend ist hier die zunächst deutliche Waschkraftverstärkung durch Zusatz der PQAV in der ersten Wäsche, ein Ergebnis das in Übereinstimmung mit der Lehre der älteren Anmeldung P 35 45 990 (D 7478/7495) steht. Auch bei der zweiten Wäsche in Gegenwart der PQAV-Komponente wird noch ein recht brauchbares Waschergebnis erhalten, das annähernd dem der ersten Wäsche ohne PQAV-Zusatz entspricht. Dann fällt allerdings die Waschkraft auch der PQAV enthaltenden Flotte rasch ab. Unzweifelhaft wird hier zu berücksichtigen sein, daß die nicht mit tensidischen Komponenten vorbehandelte PQAV der Waschflotte in situ Tensid entzieht und damit zur vergleichsweise raschen Verarmung der Waschflotte an essentiellen Waschaktivstoffen führt. Immerhin ist tendenziell das Waschergebnis auch noch bei der fünften und sechsten Wäsche in Gegenwart von PQAV besser als ohne Zusatz dieses Hilfsstoffes.

Ansprüche

1. Verwendung von polyfunktionellen quartären Ammoniumverbindungen (PQAV), die in wäßrigen Wasch- und Reinigungslösungen unlöslich sind und/oder auf in diesen wäßrigen Lösungen entsprechend unlöslichen Feststoffen immobilisiert vorliegen, zur wenigstens anteilsweisen Reinigung von -
 5 schmutzbeladenen wässrig-tensidischen Wasch- und Reinigungsflotten insbesondere für deren nachfolgende Wiederverwendung.

2. Ausführungsform nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß suspendierten Partikelschmutz enthaltende wäßrigalkalische Reinigungsflotten, insbesondere verbrauchte Waschflotten aus der Textilwä-
 10 sche der Regenerierung mit den unlöslichen bzw. immobilisierten PQAV unterworfen werden.

3. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 und 2 dadurch gekennzeichnet, daß man die verschmutzten Reinigungsflotten während ihres Einsatzes als Wasch- bzw. Reinigungslösung und/oder im Anschluß daran der Regenerierung mit PQAV unterwirft und bevorzugt die so behandelten Flotten wenigstens anteilsweise der Wiederverwendung zuführt.

15 4. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, daß man die Schmutz sammelnden PQAV in wenigstens einer der folgenden Anwendungsformen einsetzt:

-Mitverwendung in der Reinigungsflotte während des Wasch- und Reinigungsvorgangs am zu reinigenden Gut,
 20

-absatzweise und/oder kontinuierliche Entnahme von Reinigungsflotte während des Reinigungsvorgangs, Regenerierung der entnommenen Flüssigphase mit PQAV und gewünschtenfalls Rückführung in den Reinigungsvorgang,

25 -Abtrennung der schmutzbeladenen Flotte vom gewaschenen Gut und nachfolgende Reinigung mit PQAV, bevorzugt zum Zweck der Wiederverwendung der Wasch- und Reinigungsflotte.

5. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, daß die Schmutz sammelnden PQAV der zu reinigenden Flotte in einer Form -z.B. als feinteiliger Feststoff -zuge setzt werden, die eine manuelle und/oder mechanische Trennung von der regenerierten Flotte ermöglicht und/oder daß man die
 30 zu reinigende verschmutzte Flotte durch ein z.B. in Filterform ausgebildetes Festbett der PQAV führt.

6. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, daß die Schmutz sammelnde PQAV als geschlossenes oder offenporiges Flächegebilde, z.B. als Blatt, Folie oder Tuch, als offenporig durchströmbarer Raumkörper, z.B. als austauschbares Festbett und/oder als feinteilig suspendierter, von der Flüssigphase abtrennbarer Feststoff eingesetzt wird.

35 7. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, daß eine gegebenenfalls wasserlösliche PQAV chemisch und/oder physikalisch unlöslich gebunden auf der Oberfläche eines unlöslichen Trägers eingesetzt wird.

8. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 7 dadurch gekennzeichnet, daß als feinteiliger anorganischer Träger für die PQAV natürliche und/oder synthetische wasserunlösliche Minerale und/oder
 40 feinteilige organische Feststoffe, z.B. pflanzlichen Ursprungs, verwendet werden.

9. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 8 dadurch gekennzeichnet, daß oligomere und/oder polymere PQAV eingesetzt werden, deren durchschnittliches Molgewicht vor ihrer gegebenenfalls erforderlichen Immobilisierung bevorzugt wenigstens etwa 300 beträgt und beispielsweise im Bereich von etwa 1000 bis 50 000 000 liegt.

45 10. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 9 dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich unlösliche Feststoffe mitverwendet werden, die eine hohe Absorptionsfähigkeit für oleophile Verschmutzungen, z.B. Öle und/oder Fette besitzen, wobei auch diese Feststoffe in einer Form mitverwendet werden, die ihre manuelle und/oder mechanische Abtrennung von der Reinigungsflotte ermöglichen.

11. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 10 dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich in den
 50 Reinigungsflotten unlösliche polyanionische Feststoffe in solcher Ausgestaltung mitverwendet werden, daß ihre manuelle und/oder mechanische Abtrennung von der wäßrigen Reinigungsflotte ermöglicht wird.

12. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 11 dadurch gekennzeichnet, daß als oleophiler Schmutzsammler stark oleophile Polymerfeststoffe z.B. in Form von Flocken, Fasern bzw. Fasergebilden oder Poromerellen eingesetzt werden.

55 13. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 12 dadurch gekennzeichnet, daß als polyanionischer Festkörper in der Reinigungsflotte unlösliche Feststoffe mit einer Mehrzahl von anionischen Gruppen, insbesondere Salz bildenden organischen und/oder anorganischen Säuregruppen eingesetzt werden.

14. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß unlösliche beziehungsweise immobilisierte PQAV eingesetzt werden, die zuvor mit Aniontensiden behandelt worden sind.

15. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß zur Vorbehandlung der PQAV den quartären Ammoniumgruppen wenigstens etwa stöchiometrisch entsprechende Mengen an
5 Aniontensiden, vorzugsweise aber Aniontenside im Überschuß eingesetzt worden sind.

16. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß sich die insbesondere feinteiligen Schmutzsammler von unlöslichen oder unlöslich gemachten Naturstoffen und/oder unlöslichen Syntheseprodukten ableiten, deren Oberfläche durch chemische Reaktion mit quartären Ammoniumgruppen ausgerüstet worden ist.

17. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Schmutzsammler von feinkörniger Cellulose beziehungsweise unlöslichen Cellulosederivaten und/oder anderen entsprechenden polysaccharidartigen Naturstoffen und/oder deren Derivaten ableiten.
10

18. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Schmutzsammler auf Basis gegebenenfalls modifizierter Naturstoffe einen durchschnittlichen PQAV-Substitutionsgrad nicht oberhalb 0,5, vorzugsweise nicht oberhalb 0,12, z.B. im Bereich von etwa 0,01 bis 0,08 aufweisen.
15

19. Abwandlung der Ausführungsformen nach Ansprüchen 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß neben oder anstelle der quartären Ammoniumgruppierungen in den unlöslichen und/oder nicht abwaschbaren immobilisierten schmutzsammelnden Hilfsmitteln basische Aminogruppen, insbesondere tertiäre Aminogruppen vorliegen.
20

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 10 1125

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	EP-A-0 021 011 (BASF AG) * Ansprüche 1-3 *	1	C 11 D 3/37 C 11 D 3/00 C 11 D 17/04 D 06 M 13/46
A	DE-A-2 731 080 (PROCTER & GAMBLE CO.) * Ansprüche 1, 4, 6, 8, 15 *	1,6	
A	EP-A-0 071 148 (HENKEL KGaA) * Ansprüche 1, 3, 10 *	1,6	
A	EP-A-0 115 252 (CIBA-GEIGY AG) * Zusammenfassung, Ansprüche 1, 2 *	1	
D,A	US-A-3 912 808 (P.E. SOKoL) * Ansprüche 1, 2 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 11 D 3/00 C 11 D 17/00 D 06 M 13/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 15-05-1987	Prüfer SCHULTZE D
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			