

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **87102355.2**

51 Int. Cl. 4: **B08B 3/12 , C11D 3/37 ,
C11D 3/12 , C11D 17/04 ,
D06F 19/00**

22 Anmeldetag: **19.02.87**

30 Priorität: **01.03.86 DE 3606729**
27.03.86 DE 3610386

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.09.87 Patentblatt 87/37

64 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: **Giesen, Brigitte**
Böcklinstrasse 2
D-4000 Düsseldorf-Grafenberg(DE)
Erfinder: **Syldatk, Andreas, Dr.**
Am Nettchesfeld 25
D-4000 Düsseldorf 13(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 **Verfahren zum Waschen und/oder Reinigen von verschmutztem Textilgut.**

57 Das verschmutzte Textilgut wird in einer Waschflotte, die Tenside und gewünschtenfalls weitere, in Waschflotten übliche Bestandteile enthält, unter Ultraschalleinwirkung behandelt. Dabei enthält die Waschflotte zusätzlich unlösliche Fänger für Pigment-und/oder Fettschmutz, die manuell oder mechanisch vom gereinigten Gut abgetrennt werden können. Die Fänger sind polyquartäre Ammoniumverbindungen, die vorzugsweise an der Oberfläche unlöslicher Trägermaterialien immobilisiert vorliegen. In einer mehrstufigen Verfahrensweise werden im Anschluß an die Pigment-und Fettentfernung unter Verwendung von bleichend und/oder enzymatisch wirkenden Hilfsstoffen bleichbare und/oder enzymatisch beeinflussbare Verschmutzungen entfernt.

EP 0 235 686 A1

"Verfahren zum Waschen und/oder Reinigen von verschmutztem Textilgut"

Gegenstand der Erfindung ist ein neues Verfahren zum Waschen und/oder Reinigen von verschmutztem Textilgut durch Behandlung in einer tensidhaltigen Waschflotte. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur verbesserten Entfernung von Pigment-und/oder Fettanschmutzungen, die auch zusammen mit sogenannten Problemanschmutzungen vorliegen können, zu deren Beseitigung üblicherweise Wasch-und/oder Reinigungshilfsstoffe besonderer Art erforderlich sind. Die bekanntesten Beispiele hierfür sind die Mitverwendung von Bleichmitteln zur insbesondere oxidativen Bleiche von besonders resistenten Farbananschmutzungen sowie die Mitverwendung enzymatisch aktiver Waschhilfsstoffe, insbesondere der bekannten Waschmittelproteasen, zur Beseitigung beispielsweise von Anschmutzungen auf Eiweißbasis, wobei auch das erfindungsgemäße Verfahren von der Mitverwendung solcher zusätzlicher Reinigungshilfen Gebrauch machen kann.

Das neue Verfahren kann einstufig oder mehrstufig durchgeführt werden, wobei die Erfindung insbesondere die verbesserte mehrstufige Behandlung eines verschmutzten Textilgutes betrifft, das neben Pigment-und/oder Fettanschmutzungen wenigstens anteilsweise zusätzlich Problemanschmutzungen beispielsweise der zuvor genannten Art aufweist.

Kern der erfindungsgemäßen Lehre ist eine Erleichterung des Wasch-bzw. Reinigungsvorgangs am Textil durch Einwirkung von Ultraschall auf die mit dem verschmutzten Textil beladene Waschflotte. Die Reinigung von harten Oberflächen in wäßrigen und/oder organischen Waschbädern unter der Einwirkung von Ultraschall ist seit Jahrzehnten bekannt und im technischen Maßstab verwirklicht. Die Anwendung dieser Maßnahme auf das Waschen bzw. Reinigen von Textilien ist als Wunschvorstellung ebenfalls seit längerer Zeit bekannt. Für die Praxis brauchbare Vorschläge sind jedoch bis zum heutigen Tage nicht bekanntgeworden. Der wohl jüngste Vorschlag sieht die Behandlung des zu reinigenden Textilgutes mit Ultraschall in reinem Wasser bei Raumtemperatur vor, wobei das Wasser mit feinverteilter Luft begast wird. Die Überprüfung dieser Arbeitsmethodik an Textilproben mit den heute üblichen Standardverschmutzungen läßt jedoch auch bei mehrstündiger Einwirkung der Ultraschallbehandlung keine wesentlichen Reinigungseffekte erkennen.

Die Erfindung geht von der Aufgabe aus, die Möglichkeit der erleichterten Reinigung bzw. Wäsche unter Einwirkung von Ultraschall jetzt auch für verschmutztes Textilgut zu verwirklichen. Die Erfindung hat sich dabei insbesondere die Aufgabe gestellt, Gesetzmäßigkeiten zu erarbeiten, die sich für ein solches Ultraschall-Waschverfahren einerseits aus der besonderen Beschaffenheit des Textilgutes und andererseits der vielgestaltigen Natur möglicher Verschmutzungen an Textilien im täglichen Leben im Zusammenhang mit der Einwirkung von Ultraschall auf das Waschbad ergeben.

Die Lehre der Erfindung betrifft einerseits Elemente, die in der Stufe der Ultraschallwäsche zu berücksichtigen sind. Zum anderen betrifft die Lehre der Erfindung die sinnvolle Verbindung einer solchen Ultraschallwäsche mit an sich bekannten weiterführenden Maßnahmen der Textilwäsche bzw. -Reinigung, insbesondere zur Beseitigung von Restanteilen aus dem Bereich der sogenannten Problemanschmutzungen.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in seiner allgemeinsten Form ein Verfahren zum Waschen und/oder Reinigen von verschmutztem Textilgut durch Behandlung in einer tensidhaltigen Waschflotte, gewünschtenfalls unter Zusatz von weiteren Wasch-und/oder Reinigungshilfsstoffen, wobei das neue Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß die Ablösung von Pigment-und/oder Fettanschmutzungen wenigstens anteilsweise unter Einwirkung von Ultraschall vorgenommen und dabei mit einer Flotte gearbeitet wird, die in dieser Flotte wenigstens weitgehend unlösliche Fänger für die Aufnahme wenigstens eines Teils des abgelösten Pigment-und/oder Fettschmutzes enthält, wobei diese Fänger derart ausgestaltet sind, daß sie manuell und/oder mechanisch vom gereinigten Gut -und gewünschtenfalls auch von der Waschflotte -abgetrennt werden können.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren in der tensidhaltigen Waschflotte eingesetzten ungelösten und als Feststoffe vorliegenden Fänger für den unter der Einwirkung von Ultraschall abgelösten Pigment-und/oder Fettschmutz sind derartig ausgestaltet, daß sie unter den Waschbedingungen eine substantielle Rückübertragung der aufgenommenen Schmutzanteile auf das zu reinigende Textilgut verhindern. Einzelheiten hierzu werden im nachfolgenden ausführlich erläutert.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung insbesondere Maßnahmen, die im Rahmen einer Kombinationsbehandlung zweckmäßig sind, bei der die Ultraschallwäsche bevorzugt zur Ablösung von Pigment-und/oder Fettanschmutzungen zum Einsatz kommt, während dabei nicht oder nicht hinreichend beseitigte Problemanschmutzungen in getrennten Verfahrensschritten des Waschverfahrens behandelt werden. Insbesondere wird in dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Kombinations-

behandlung beschrieben, die unter Mitverwendung von enzymatisch und/oder bleichend wirkenden Wasch- bzw. Reinigungshilfen arbeitet. In einer im nachfolgenden ausführlich beschriebenen besonders bevorzugten Ausführungsform werden dabei die Bleiche und/oder die enzymatische Reinigung der verschmutzten Textilien wenigstens anteilsweise im Anschluß an eine vorgängige Ultraschallbehandlung zur Entfernung
 5 wenigstens des wesentlichen Anteiles der Pigment-und/oder Fettanschmutzung durchgeführt. Durch eine solche vorgängige Ultraschallwäsche werden die Bereiche der Problemanschmutzungen für die getrennte und gezielte Behandlung dieser Verschmutzungsanteile freigelegt. Es leuchtet ein, daß damit in einem entsprechenden Mehrstufenverfahren eine besonders wirkungsvolle und vereinfachte Beseitigung restlicher Problemverschmutzungen möglich wird.

10

Die Ultraschallwäsche

Aus den zahlreichen Problemen der Anwendung der Ultraschallwäsche auf verschmutztes Textilgut
 15 werden im folgenden zunächst die wichtigsten Parameter beschrieben, die entscheidenden Einfluß auf das Waschergebnis haben, im einschlägigen und vergleichbaren Stand der Technik zu Reinigungsverfahren unter Ultraschallanwendung an harten Oberflächen nicht beschrieben sind und dort auch nicht oder nur in weniger schwerwiegendem Ausmaß auftreten.

Die Untersuchungen der Anmelderin zur Ultraschallwäsche an Textilien haben gezeigt, daß sich die
 20 verfahrenserleichternden und verbessernden Auswirkungen des Ultraschalleinsatzes insbesondere auf die Entfernung der Pigment-und/oder Fettanschmutzungen richtet. Die Ablösung dieser Schmutztypen von den zu reinigenden Textilien wird durch Einsatz von Ultraschall unter geeigneten Verfahrensbedingungen derart gefördert, daß oftmals die praktisch vollständige Ablösung dieser Schmutzanteile bei bestenfalls mäßig erhöhten Temperaturen im Zeitraum von wenigen Minuten, ggf. sogar im Zeitraum von weniger als einer
 25 Minute, möglich ist. Das erfindungsgemäße Verfahren sieht dementsprechend in einer bevorzugten Ausführungsform den Einsatz von Ultraschall als Waschlilfe insbesondere in einer Verfahrensstufe vor, die sich auf die Beseitigung von Pigment-und/oder Fettanschmutzungen richtet, wobei nachfolgende Verfahrensstufen mit oder ohne Einsatz von Ultraschall vorgesehen sein können, in denen die hartnäckigeren Restanschmutzungen beseitigt werden.

Die erleichterte Ablösung von Pigment-und/oder Fettschmutz im Rahmen technischer Verfahren bei der
 30 Behandlung harter Oberflächen unter Einwirkung von Ultraschall ist auf das Gebiet der Textilwäsche nicht ohne weiteres übertragbar. Verantwortlich hierfür sind nicht-vergleichbare Ausgangsbedingungen von denen -ohne Anspruch auf Vollständigkeit -die folgenden aufgezählt seien: Die Beladung einer Waschflotte mit übereinander geschichtetem Textilgut schafft nicht nur die für die Ultraschall-Textilwäsche an sich bekannten
 35 Abschattungsprobleme, zu berücksichtigen ist insbesondere die an sich bekannte Fähigkeit und Bereitschaft des Textilmaterials, dispergierten Schmutz aus der Waschflotte wieder aufzunehmen. Diese aus der konventionellen Textilwäsche bekannte Problematik tritt unter den Bedingungen der Ultraschallwäsche in dem üblicherweise nicht gleichmäßig be- bzw. durchschallten, mit Textil erfüllten Waschbad sehr viel stärker auf. Der mögliche Vorteil der erleichterten Schmutzablösung unter Schalleinwirkung wird durch diesen
 40 Nachteil derart überkompensiert, daß sich schon daraus der Einsatz der Ultraschallwäsche bisher verbietet.

Weitere Schwierigkeiten können sich aus Luft einschließen ableiten, zu denen insbesondere Textilien auf Basis bzw. unter Mitverwendung von Fasern natürlichen Ursprungs neigen. Zu nennen ist hier insbesondere die Baumwolle, die sowohl im nichtveredelten aber auch im sogenannten veredelten Zustand
 45 -und hier auch im Rahmen der heute weit verbreiteten Mischgewebe -der Ultraschallreinigung schon bei der Ablösung von Pigment-und/oder Fettanschmutzungen hartnäckigen Widerstand leistet. Gegenüber der Reinigung der harten Oberfläche gilt für die Textilwäsche dabei noch die folgende erschwerende Bedingung: Die an sich beträchtlichen Krafteinwirkungen bzw. Erschütterungen aus dem Zusammenbrechen der bei Ultraschalleinwirkung durch Kavitation entstehenden Hohlräume, die ohnehin nur im Nahbereich wirken, werden vermutlich durch die elastische Struktur des Faserbündels im Textilgut zusätzlich so aufgefangen,
 50 daß ihre Übertragung in tiefer gelegene Bereiche der vielgliedrigen Fadenstruktur gehemmt ist. Schon für den Vorgang der Schmutzablösung liegen hier also ganz andere Ausgangsverhältnisse vor als bei der bekannten und technisch genutzten Reinigung harter Oberflächen unter Einwirkung von Ultraschall.

Für den Verfahrensschritt der Reinigung unter Einwirkung von Ultraschall an Textilmaterialien sieht die Erfindung als ein wesentliches Element die Mitverwendung von sogenannten Fängern für die Aufnahme
 55 wenigstens eines Teils des abgelösten Pigment-und/oder Fettschmutzes vor. Diese Fänger sind als solche in der Waschflotte unlöslich und liegen in einer solchen Form vor, daß sie manuell und/oder mechanisch vom gereinigten Gut und gewünschtenfalls von der eingesetzten Waschflotte abgetrennt werden können.

Als solche unlöslichen Fängersubstanzen kommen dabei insbesondere die entsprechenden Komponenten in Betracht, die in den älteren Anmeldungen P 35 45 990.5 (D 7478/7495), P 36 05 716.9 (D 7538) und insbesondere in der Patentanmeldung P 36 06 729.6 (D 7554) geschildert sind.

Eine erste und erfindungsgemäß besonders wichtige Klasse solcher Fängersubstanzen sind unlösliche und/oder auf entsprechend unlöslichen Feststoffträgern immobilisiert vorliegende polyfunktionelle quartäre Ammoniumverbindungen (PQAV), die insbesondere in Form ihrer unlöslichen bzw. immobilisierten PQAV/Tensid-Komplexe eingesetzt werden und im einzelnen in den älteren Anmeldungen und hier wieder insbesondere in der Anmeldung P 36 06 729.6 (D 7554) geschildert sind. Die Offenbarung der genannten älteren Anmeldungen und insbesondere der zuletzt genannten Anmeldung wird hiermit ausdrücklich auch zum Gegenstand der vorliegenden Erfindungsbeschreibung gemacht.

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 dem 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 Lehre der älteren Anmeldung P 36 05 716.9 (D 7538) wandelt den Einsatz solcher PQAV, die in wäßrigen Wasch- und Reinigungslösungen unlöslich sind und/oder auf in diesen wäßrigen Lösungen entsprechend unlöslichen Feststoffen immobilisiert vorliegen dahingehend ab, daß die neuen PQAV enthaltenden Hilfsmittel zur wenigstens anteilsweisen Regenerierung von schmutzbeladenen Reinigungsflotten insbesondere für deren nachfolgende Wiederverwendung eingesetzt werden. Es können nach der Lehre dieses Schutzrechtes insbesondere wäßrig-alkalische, gewünschtenfalls Tenside enthaltende Reinigungsflotten, insbesondere Waschlösungen aus der Textilwäsche der Regenerierung dergestalt unterworfen werden, daß entweder schon während der Textilwäsche und/oder im Anschluß daran die verschmutzte Reinigungsflotte mit der unlöslichen bzw. immobilisierten PQAV behandelt und dadurch wenigstens anteilsweise von solubilisiertem Schmutz, insbesondere Pigmentschmutz befreit wird. Die derart behandelte Waschlösung kann der Wiederverwendung -etwa im Rahmen der Textilwäsche zugeführt werden.

Die Verwendung entsprechender PQAV bzw. PQAV/Tensid-Komplexverbindungen als aus der Umsetzung von PQAV mit tensidischen Komponenten, insbesondere anionischen, amphoteren und/oder nichtionischen oberflächenaktiven Mitteln, als Schmutz absorbierende Abmagerungsmittel für die Absenkung des Bedarfs konventioneller Chemikalien in Wasch- und/oder Reinigungsmitteln ist Gegenstand der genannten Patentanmeldung P 36 06 729.6 (D 7554). Bei Mitverwendung solcher in der Waschflotte unlöslicher Fänger kann beispielsweise auf die Mitverwendung üblicher phosphathaltiger und/oder phosphatfreier Builder-Komponenten ganz oder teilweise verzichtet werden. Auch die Menge der Tensidkomponenten kann gegenüber der üblichen Einsatzmenge verringert werden. Möglich wird weiterhin beispielsweise der Verzicht auf die Mitverwendung üblicher Schmutztragemittel, beispielsweise von der Art der Carboxymethylcellulose. Auch auf die Mitverwendung üblicher Waschalkalien kann ganz oder teilweise verzichtet werden, denn es hat sich gezeigt, daß solche PQAV-basierte Schmutzfänger besonders wirkungsvoll im Neutral- bis -schwach-alkalischen-Bereich, d.h. z.B. von etwa pH 6 bis 9, vorzugsweise im Bereich von etwa 7 bis 8,5 eingesetzt werden können.

Auch für die Lehre der vorliegenden Erfindung gelten die nachfolgenden allgemeinen, insbesondere beispielhaft zu verstehenden Angaben der zitierten älteren Anmeldungen zu den einzusetzenden PQAV bzw. den sich daraus ableitenden PQAV/Tensid-Komplexen:

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

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
 5 allgemeinen eine stark verringerte Wasserlöslichkeit. Es bilden sich entsprechende Niederschläge, vergleiche hierzu beispielsweise die deutsche Offenlegungsschrift 22 42 914. Solche Aniontensidsalze von PQAV 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,
 10 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 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
 15 hinreichende Wasserlöslichkeit der PQAV gefordert. Die erfindungsgemäße Anwendung der PQAV fordert 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
 20 Textilwäsche unabdingbare Voraussetzung. Wird diese kritische erfindungsgemäße Vorbedingung nicht eingehalten, dann kehrt sich das Waschergebnis in sein Gegenteil um. In das Waschbad abgleitende 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
 25 wasserlöslichen PQAV-Komponenten dem erfindungsgemäßen Anwendungszweck zugeführt werden. Es ist dazu nämlich lediglich notwendig, die an sich wasserlöslichen und/oder wasserqueillbaren 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.

30 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.

35 Geeignete ursprünglich wasserlösliche oder auch wasserunlösliche PQAV im Sinne der Erfindung haben bevorzugt ein durchschnittliches Molgewicht von wenigstens etwa 200, vorzugsweise von wenigstens etwa 300 und insbesondere von wenigstens etwa 1000. Die obere Grenze der PQAV ist im Grunde bedeutungslos und liegt beispielsweise bei 50 Millionen, z.B. 10 Millionen. Verständlich ist das aus der erfindungsgemäß geforderten Bedingung der Unlöslichkeit der PQAV. Ist diese sichergestellt, sind dem
 40 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
 45 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®100
 50 und Marquat®550 (Quaternium 41).

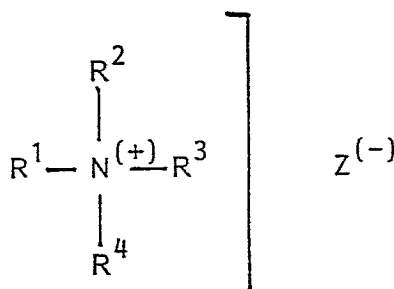
Weitere bevorzugt geeignete PQAV sind beispielsweise Celluloseether, deren Anhydroglucose-Einheiten über ;auAthersauerstoff gebundene Substituenten mit quartären Ammoniumgruppen tragen. Solche Polymeren sind z.B. aus der US-PS 3 472 840 bekannt. Ein Handelsprodukt mit dieser Struktur ist z.B. das Polymer-JR®400.

55 Weitere besonders geeignete kationische Polymeren sind z.B. die aus der US-PS 3 910 862 bekannten und z.B. unter der Handelsbezeichnung Gafquat®734 und 755 erhältlichen quartären Polyvinylpyrrolidon-Copolymerisate und die aus der US-PS 4 157 388 bekannten und z.B. unter der Handelsbezeichnung Mirapol®A15 erhältlichen quartären polymeren Harnstoffderivate. Geeignete Copoly-

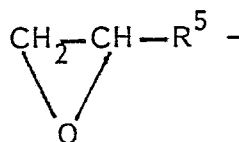
merisate mit polykationischem Charakter sind auch die in der offengelegten Europäischen Patentanmeldung O 153 146 beschriebenen Polyacrylamid-Copolymeren, die insbesondere neben wenigstens 50 Mol% Acrylamid-Einheiten bis zu 50 Mol% eines quaternisierten Aminoalkylesters von Acrylsäure oder Methacrylsäure 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 beabsichtigen 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.

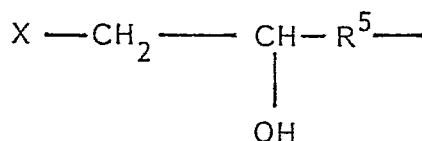
Galactomannane sind Polysaccharide, die in den Endospermzellen vieler Leguminosensamen vorkommen, die aber im industriellen Maßstab nur aus Johannesbrotkernmehl (locust bean gum), Guar-Gummi (guar gum) und Tara-Gummi (tara gum) gewonnen werden. Sie sind aufgebaut aus einer linearen Mannan-Hauptkette, 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

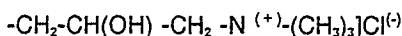


oder eine Halohydringruppe der Formel



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



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.

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.

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 Flächengebilde, z.B. ein Wirrfaservlies 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 wasserunlöslichen Einsatzmaterialien. Andere geeignete reaktive Quarternisierungsmittel 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.

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 Polyssacharidkomponenten 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 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 praktischen Einsatz im Waschverfahren kann der Verwendung solcher körniger beziehungsweise pulveriger 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 den Einsatz von formgestalteten quarternisierten 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 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.

Besondere praktische Bedeutung kann aber auch den Ausführungsformen zukommen, die einen 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.

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 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.

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, vorausgesetzt, daß sie sich in den Waschlösungen im übrigen inert verhalten. Geeignete organische Materialien können pflanzlichen Ursprungs sein. Bevorzugte anorganische Träger sind mineralische Substanzen natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs, die in Form feinteiliger Feststoffe vorliegen. Bevorzugt werden erfindungsgemäß PQAV-beschichtete Trägersubstanzen einer spezifischen Oberfläche von wenigstens etwa 0,5 m²/g eingesetzt, wobei insbesondere diese spezifische Oberfläche vorzugsweise wenigstens 1 m²/g beträgt. Unter spezifischer Oberfläche wird dabei der Flächenbereich verstanden, der mit PQAV belegt werden kann. Bestimmte hier besonders geeignete Mineralstoffe besitzen darüber hinausgehende Oberflächenbereiche im Inneren der Feststoffphase -sei es durch deren Porenstruktur oder durch deren Fähigkeit zur Quellung -die jedoch einer Belegung mit PQAV nicht oder nur begrenzt zugänglich sind. Die belegbare Außenfläche kann allerdings beträchtliche Werte erreichen, die bis in den Bereich von 100 m²/g oder auch darüber bis zu beispielsweise 300 m²/g führt. Als Beispiele für derart extreme für die Belegung mit PQAV zugängliche Oberflächen seien kolloidale Kiesel-säuren genannt.

Die maximalen Teilchengrößen der PQAV-beladenen Feinstteilchen liegen hier bevorzugt bei Werten nicht oberhalb etwa 100 µ, vorzugsweise nicht oberhalb etwa 40 µ -diese Zahlenwerte sind dabei auf die absoluten Teilchendurchmesser bezogen und bedeuten, daß alle oder wenigstens doch die überwiegende Mehrheit der vorliegenden Feinstteilchen diesen Rahmenbedingungen entsprechen. Für die Textilwäsche besonders zweckmäßig können Teilchen sein, die eine mittlere Teilchengröße (Volumenmittel) von höchstens etwa 10 µ aufweisen, wobei auch die absolute Teilchengröße wenigstens des überwiegenden Anteils aller Feststoffteilchen unterhalb dieses Wertes liegt.

Geeignete anorganische Träger sind insbesondere unlösliche und feinteilige Salze, Oxide, Silikate und dergleichen. Besonders geeignet sind beispielsweise Alumosilikate von der Art der Zeolithe oder zeolithartigen Verbindungen, insbesondere der heute in Waschmitteln im breiten Umfang eingesetzte Natriumzeolith A. An seiner Stelle kann Zeolith A aber auch in ausgetauschter Form z.B. als Calciumsalz Verwendung finden.

Eine besonders geeignete mineralische Trägerklasse sind quellfähige feinstteilige Stoffe von der Art der Tone und/oder der quellfähigen Schichtsilikate, insbesondere aus der Klasse der Smectite. Quellfähige anorganische Mineralien dieser Art zeichnen sich durch eine besonders große Oberfläche in gequollenem Zustand aus. Davon kann im Rahmen der Erfindung Gebrauch gemacht werden. Besonders geeignet sind hier die bekannten Smectit-Tone Montmorillonit, Hectorit und/oder Saponit. Geeignet sind aber auch vergleichbare synthetische Materialien nur beschränkter Quellfähigkeit wie sie beispielsweise in der älteren Anmeldung P 35 26 405.5 (D 7031) beschrieben sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden als Schmutz absorbierende Abmagerungsmittel unlösliche und/oder auf unlöslichen Trägern immobilisierte PQAV eingesetzt, deren -aus der Quaternisierungsreaktion ursprünglich vorhandenes -Gegenanion schon vor dem Einsatz in der Wasch-beziehungsweise Reinigungsflotte wenigstens anteilsweise durch oberflächenaktive Mittel ersetzt ist. Dabei kann es bevorzugt sein, entsprechende Umsetzungsprodukte zwischen ursprünglicher PQAV und den oberflächenaktiven Mitteln einzusetzen, bei denen wenigstens 50 Äquivalentprozent und insbesondere wenigstens etwa 80 Äquivalentprozent der quartären Ammoniumgruppierungen bezüglich ihres Gegenanions

durch Austausch mit den oberflächenaktiven Mitteln aktiviert sind. In der bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Aktivierung der quartären Ammoniumgruppierungen durch den Einsatz von wenigstens äquivalenten Mengen an PQAV einerseits und oberflächenaktivem Mittel andererseits in der Vorbereitungsstufe des Schmutz absorbierenden Abmagerungsmittels vorgenommen. Überschüsse der oberflächenaktiven Mittel schaden nicht und können sogar bevorzugt sein. Als oberflächenaktive Mittel werden hier insbesondere Tensidkomponenten verwendet, die zu einem solchen Austausch des ursprünglich vorhandenen Gegenanions befähigt sind. So kann das Gegenanion durch an sich bekannte anionische oberflächenaktive Mittel mit Tensidcharakter ersetzt sein.

Geeignete Mittel für eine Vorbehandlung der PQAV sind aber auch amphotere Tenside, etwa von der Art amphoterer oberflächenaktiver Mittel des Aminocarbonsäuretyps. Aber insbesondere auch die Vorbehandlung der unlöslichen PQAV mit Tensiden, die nicht als Anionenside oder amphotere Tenside anzusprechen sind, hat erfindungsgemäß wichtige Bedeutung. In Betracht kommen hier insbesondere als Aktivierungskomponenten nichtionische Tenside. Einzelheiten zu dieser bekannten Stoffklasse finden sich in der bereits zitierten Literaturstelle "Ullmann" a.a.O. Innerhalb dieser Gruppe kann neben den in heutigen Textilwaschmitteln üblichen Nonionics -insbesondere aus der Klasse der Kondensationsprodukte längerkettiger Alkohole, z.B. Fettalkohole, mit x Mol Ethylenoxid (x bevorzugt gleich oder größer 3, z.B. 3 bis 10) -auch waschaktiven Alkylglycosiden eine besondere Bedeutung zukommen. Wenn auch der Mechanismus für eine solche Aktivierung noch nicht geklärt ist, so gilt doch, daß durch eine Vorbehandlung der PQAV-Fänger mit Nonionics eine merkbare Wirkungssteigerung erzielt werden kann.

Die unlöslichen Fänger auf PQAV-Basis können -wie in den älteren Anmeldungen im einzelnen beschrieben -in Blatt-bzw. Folienform oder auch in Form eines mitverwendeten Tuches eingesetzt werden. Insbesondere wird es erfindungsgemäß aber bevorzugt, diese wesentlichen Hilfsstoffe in Form feinverteilter Feststoffe einzusetzen, die ihre disperse Feinverteilung in den Wasch-bzw. Reinigungsflotten ermöglichen, und damit sicherstellen, daß bei möglichst homogener Verteilung der Schmutz adsorbierenden PQAV jeder verschmutzte Bereich des zu reinigenden Gutes von der adsorptionsbereiten PQAV umspült ist. Der Transportweg eines abgelösten Schmutzteilechens von seinem ursprünglichen Platz an den erwünschten Deponieplatz auf der Fänger-Oberfläche wird auf diese Weise so kurz wie möglich gehalten. Durch die Bewegung und Durchmischung des zu reinigenden Gutes, die auch unter den Bedingungen der erfindungsgemäßen Einwirkung von Ultraschall bevorzugt miteingesetzt werden, können auf diese Weise auch ständig neue adsorptionsbereite PQAV-Flächen der Oberfläche des von Pigmentschmutz zu entladenden Gutes zur Verfügung gestellt werden. Hieraus wird die Einschränkung der jetzt noch geforderten Tensidleistung und die sich daraus ableitenden Überlegungen zur Auswahl und/oder Reduzierung der Tenside bzw. Tensidmenge verständlich.

Die erfindungsgemäß als heterogene Feststoffphase vorliegenden Fänger auf PQAV-Basis absorbieren 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 konventioneller Waschverfahren 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 dieser Ausführungsform 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. Eine besonders wichtige Ausführungsform wird im folgenden noch erörtert werden.

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.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden neben den Fängern auf PQAV-Basis 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. Für die hier betroffene Ausführungsform der Erfindung ist das Folgende wesentlich: Durch die erfindungsgemäß vorgesehene Mitverwendung unlöslicher polyanionischer Komponenten - die ebenso wie die zuvor erörterten Schmutz sammelnden Hilfsstoffe in manuell und/oder mechanisch abtrennbarer Form mitverwendet werden - gelingt es, eine unerwünschte gegenseitige Beeinflussung der mitverwendeten Hilfsstoffe auf PQAV-Basis und der hier erörterten polyanionischen Hilfsstoffe zu vermeiden. Beide Sammler sind derart räumlich voneinander getrennt als Feststoffphase vorgesehen, daß jeder dieser Hilfsstoffe seine reinigende Wirkung entfalten kann, ohne von den anderen ungelösten Hilfsstoffen 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.

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.

Wird mit Fängern gearbeitet, die die unlösliche Aktivkomponente - beispielsweise also den PQAV/Tensid-Komplex und/oder die stark oleophile Beschichtung - als oberflächliche Ausrüstung an sich inerter unlöslicher Feststoffe enthalten, so kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, diese aktiven oberflächlichen Ausrüstungen in möglichst dünner Schicht auf den unlöslichen Feststoffträgern vorzusehen. Hierdurch wird eine optimale Nutzung der schmutzsammelnden Aktivmassen sichergestellt. In diesem Zusammenhang kann es beispielsweise bevorzugt sein, mit Schichtdicken von PQAV bzw. PQAV/Tensid-Komplexen auf unlöslichen Trägern zu arbeiten, die den Bereich von etwa 100 μ nicht oder nicht wesentlich überschreiten. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden allerdings weitaus geringere Schichtdicken solcher immobilisiert vorliegenden PQAV-Sammler vorgesehen. Arbeitet man mit feinverteilten beschichteten Trägern, beispielsweise auf mineralischer Basis, hoher spezifischer Oberfläche, so kann hier die Dicke der PQAV enthaltenden Beschichtung bis in den Bereich monomolekularer Schichten reichen. Bevorzugt können dementsprechend Schichtdicken der Aktivsubstanz auf den Trägermaterialien im Bereich bis zu etwa 1 μ und darunter Verwendung finden.

Die Erfindung schafft insbesondere hier neue bisher nicht bekannte Möglichkeiten einer wirkungsvollen Wäsche bzw. Reinigung. Auch wenn man unterstellt, daß auf Grund der bisherigen Erkenntnisse zur Reinigung von Feststoffoberflächen unter Anwendung von Ultraschall die erleichterte Ablösung von Pigment- und/oder Fettansammlungen grundsätzlich bekannt gewesen ist, so war doch nicht zu erwarten, daß es unter den gleichen Bedingungen der Ultraschalleinwirkung gelingt, abgelöste und durch Tensidmitverwendung konditionierte Pigmentschmutz- und/oder Fettschmutzteilechen derart sicher auf der Oberfläche der erfindungsgemäß eingesetzten Fängersubstrate zu verankern, daß die Textilreinigung ohne wesentliche Rückübertragung der abgelösten Schmutzanteile auf das zu reinigende Textilgut erfolgt. Dabei können konventionellen Textilwäsche unbekannt sind. Hohe Weißheitsgrade bzw. hohe Remissionswerte des gewaschenen Textilguts werden unter den erfindungsgemäßen Bedingungen selbst dann erhalten, wenn die Waschlösung durch Aufnahme großer Schmutzmengen bereits tief dunkel gefärbt ist, vorausgesetzt, daß die Adsorptionskapazität der Fängerflächen noch nicht erschöpft ist.

Die im Waschmittel mit zuverwendende Menge an PQAV bzw. PQAV/Tensid-Komplex wird auf die zu erwartende Schmutzbeladung abgestimmt. Ist die nur einmalige Verwendung dieser Schmutzabsorber beabsichtigt, so reichen bereits geringste Mengen dieser Absorber, den üblicherweise beispielsweise in der Textilwäsche anfallenden Pigmentschmutz zu binden. PQAV-Komponenten der hier betroffenen Art sind in der Lage, das Gleiche bis zu einem Vielfachen ihres Gewichts an Pigmentschmutz zu binden - insbesondere bedingt durch die Spreitung der Fänger auf PQAV-Basis auf dem Trägersubstrat in dünnster Schicht.

Werden im Rahmen der Erfindung schmutzabsorbierende Fänger eingesetzt, die auf einem organischen und/oder anorganischen unlöslichen Träger eine Imprägnierung mit PQAV bzw. PQAV/Tensid-Komplex enthalten, dann kann es bevorzugt sein, die Menge dieser Imprägnierung -bezogen auf das Gesamtgewicht des imprägnierten Feststoffes -im Bereich von etwa 0,01 -20 Gew.-% und insbesondere im Bereich von
 5 etwa 0,1 -10 Gew.-% zu halten.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren vorgesehene Stufe der Textilreinigung unter Anwendung von Ultraschall, insbesondere zur Beseitigung von Pigment-und/oder Fettansammlungen, erfolgt in der bevorzugten Ausführungsform derart, daß das zu reinigende Gut wenigstens anteilsweise -bevorzugt vollständig - in die beschallte Flotte eingetaucht ist, wobei es wichtig sein kann, Maßnahmen vorzusehen, daß das
 10 eingetauchte Gut von anhaftenden, gasförmigen Anteilen -insbesondere von Lufteinschlüssen -weitgehend befreit ist.

Es kann im erfindungsgemäßen Verfahren unter Einsatz von Ultraschall von Vorteil sein, die Tendenz der Waschflotte zur Kavitationsbildung und Ultraschalleinwirkung dadurch zusätzlich anzuregen, daß eine hinreichende Menge feinteiliger Feststoffe gewissermaßen als Kavitationskerne wirksam werden können. Im
 15 erfindungsgemäßen Verfahren wird dieses die Reinigung fördernde Prinzip bereits durch die Mitverwendung feinstteiliger und in der Waschflotte bevorzugt homogen verteilter unlöslicher Fängersubstrate verwirklicht. Dabei ist von besonderer Bedeutung, daß diese feinstteiligen Feststoffe gerade auch in unmittelbarer Nachbarschaft zum zu reinigenden Textilgut vorliegen und damit kavitationsfördernd im Nahbereich der Verschmutzung wirksam werden können.

Die Temperatur der Waschflotte bei der Ultraschallbehandlung kann bis etwa 95 °C, liegt aber bevorzugt beträchtlich darunter und überschreitet üblicherweise Temperaturen von etwa 80 °C nicht. Eine wirkungsvolle Reinigung ist bei Raumtemperatur möglich. Die Absenkung der Verfahrenstemperatur in Richtung auf Raumtemperatur hin ist aus dem Gesichtspunkt der Förderung einer erwünschten Kavitationsbildung sogar bevorzugt. Auf der anderen Seite ist zu berücksichtigen, daß im erfindungsgemäßen
 25 Verfahren doch ein gewisses Zusammenspiel konventioneller Effekte der Textilreinigung mittels Tensiden und der an sich bekannten Wirkung der Ultraschallreinigung gegeben ist. Es hat sich als häufig zweckmäßig erwiesen, die Waschstufe der Ultraschallbehandlung im Temperaturbereich von etwa 30 bis etwa 70 °C und hier insbesondere im Temperaturbereich von etwa 35 bis etwa 50 °C durchzuführen.

Als Frequenzbereich kommt für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in der hier betroffenen Stufe der Ultraschallbehandlung der gesamte heute bekannte und auch teilweise in Reinigungsverfahren genutzte Bereich in Betracht. Besondere bevorzugte Frequenzen der Beschallung liegen im Bereich bis etwa 100 kHz, wobei üblicherweise die Untergrenze für den Ultraschall mit etwa 16 kHz angegeben wird. Besonders geeignet kann dementsprechend etwa ein Bereich von etwa 20 bis 60 kHz für die eingesetzte Schallfrequenz sein.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, das zu reinigende Textilgut während der Beschallungsstufe im Waschbad kontinuierlich und/oder diskontinuierlich zu bewegen, insbesondere umzuwälzen, zu stauchen und/oder zu dehnen. Hierdurch werden nicht nur Nachteile etwaiger Schattenbereiche ausgeglichen, auch der Abtrag von insbesondere Pigmentschmutz kann hierdurch deutlich beschleunigt werden.

Die Ausgestaltung der Beschallungsstufe im erfindungsgemäßen Verfahren bzw. der zur Durchführung dieser Verfahrensstufe geeigneten Vorrichtungen wird im allgemeinen durch eine Mehrzahl von Parametern beeinflusst. Als Beispiel seien genannt: Zusammensetzung und Auswahl des Waschmittelsystems, Größe und Beladungsgrad des Reinigungsbades, Betriebsbedingungen des Reinigungsbades, Zugänglichkeit, Haltbarkeit und Energieverbrauch der Beschallungselemente sowie erwarteter Belastungsgrad der Vorrichtung im Einsatz, beispielsweise im Sinne eines praktisch kontinuierlichen Gebrauchs im Gebiet der
 45 gewerblichen Reinigung oder lediglich periodischer Gebrauch im Bereich der persönlichen Haushaltswäsche.

Durch solche Überlegungen wird letztlich auch bei der Konstruktion der Reinigungsgeräte mitbestimmt, die Stufe der Reinigung unter Ultraschall mit einheitlicher Frequenz oder mit Mischfrequenzen und/oder mit gleitenden Frequenzen bei kontinuierlicher oder pulsierender Beschallung zu führen. Als Leistungsdichte haben sich auch für das Gebiet der Textilreinigung Werte bis zu etwa 10 W/cm² und insbesondere Werte
 50 im Bereich von etwa 0,5 bis 5 W/cm² als durchaus brauchbar und wirkungsvoll gezeigt, wobei der Leistungseintrag in ein Bad in Abhängigkeit von seiner Größe, beispielsweise im Bereich von wenigstens etwa 20 W bis zu einigen hundert W betragen kann. Für größere Bäder sind auch höhere Beträge geeignet. Bezogen auf jeweils 1 Liter Badevolumen können Werte bis etwa 25 W/l, insbesondere im Bereich bis etwa
 55 15 W/l, z.B. 5 bis 10 W/l besonders bevorzugt sein.

Befriedigende Waschergebnisse in der Ultraschallstufe werden häufig im Zeitraum von 0,5 bis 60 Minuten, insbesondere in 0,5 bis 15 Minuten erhalten, wobei ein Zeitraum von etwa 1 bis 15 Minuten, insbesondere etwa 1 bis 10 Minuten im allgemeinen die gewünschte Reinigungswirkung liefert.

5

Die weiteren Stufen des erfindungsgemäßen Reinigungsverfahrens

In der bevorzugten Ausführungsform sieht die Erfindung ein mehrstufiges Reinigungsverfahren vor, das neben der Ultraschallbehandlung unter Entfernung von Pigment-und/oder Fettansammlungen die Behandlung des zu reinigenden Textilgutes zur Beseitigung jetzt noch verbliebener Problemansammlungen vorsieht. Bevorzugt wird es dabei, diese zusätzlichen Arbeitsstufen wenigstens anteilsweise im Anschluß an die Ultraschallbehandlung durchzuführen. Der Vorteil dieses Arbeitens ist offensichtlich: Die Problemansammlungen liegen jetzt von Pigment-und Fettschmutz befreit vor und sind damit dem unmittelbaren und gezielten Angriff des jeweils eingesetzten Reinigungshilfsmittels zugänglich.

Die beiden wichtigsten zusätzlichen Reinigungshilfsmittel sind farbstoffvernichtende, insbesondere bleichende Zusatzstoffe sowie enzymatisch wirksame Waschhilfsmittel, insbesondere Waschmittelproteasen.

Bei einer solchen mehrstufigen Arbeitsweise können die einer ersten Ultraschallbehandlung nachfolgenden enzymatischen und/oder bleichenden Arbeitsstufen ebenfalls unter Ultraschallanwendung erfolgen, bevorzugt werden sie jedoch im zeitlichen Ablauf wenigstens anteilsweise ohne Anwendung von Ultraschall durchgeführt. Insbesondere gilt das für eine nachfolgende Arbeitsstufe mit enzymatischer Einwirkung. Fermente können bekanntlich sensitiv gegenüber der Einwirkung von Ultraschall bis hin zur Unwirksamkeit sein.

Weniger bedeutungsvoll sind diese Überlegungen für den Einsatz von Bleichmitteln zur Beseitigung von resistenten Farbanfärbungen. Es hat sich allerdings herausgestellt, daß die Bleiche durch Einsatz von Ultraschall im allgemeinen nicht so wesentlich gefördert wird, daß sich der zusätzliche Energieaufwand für diese Arbeitsstufe lohnt. Sinnvoller kann es sein, nachfolgend an die Entfernung des Pigment-und/oder Fettschmutzes ganz einfach Arbeitsstufen vorzusehen, in denen das teilgereinigte Textilgut jetzt der bleichenden und/oder enzymatischen Behandlung -gegebenenfalls unter Einstellung optimaler Arbeitstemperaturen für diese Verfahrensschritte -ausgesetzt wird. Dabei kann das zu behandelnde Textilgut in der Flotte gewünschtenfalls absatzweise oder kontinuierlich bewegt werden, obwohl nicht einmal diese Hilfsmaßnahme erforderlich ist. Generell gilt hier das bekannte Wissen konventioneller Reinigungsverfahren.

Die bleichende und/oder enzymatische Behandlung kann in der Ursprungsflotte durchgeführt werden, die den beladenen Schmutzfänger enthält. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung ist allerdings vorgesehen, die Flotte zur Durchführung dieser Verfahrensstufen wenigstens anteilsweise vom Schmutz-beladenen Fänger zu befreien. Das kann im einzelnen so erfolgen, wie es im Rahmen der genannten älteren Anmeldungen beschrieben ist. Die Flotte kann also beispielsweise über Trennstufen umgepumpt werden, in denen der schmutzbeladene ungelöste Fänger zurückgehalten wird.

Der Zusatz der bleichend und/oder enzymatisch wirkenden Waschhilfsmittel zur Flotte kann schon von Anfang an und/oder getrennt nach Abschluß der Stufe der Ultraschallbehandlung erfolgen. Insbesondere ultraschallsensitive Waschhilfsmittel werden bevorzugt nach Abschluß der ersten Beschallungsstufe dem Reinigungsbad zugesetzt.

In Zusammenhang mit diesen nachfolgenden Arbeitsstufen kann eine intermittierende, vorzugsweise jeweils kurze Ultraschallbehandlung vorgesehen sein. Hier bietet sich insbesondere eine entsprechende abschließende Beschallungsstufe an, die zweckmäßigerweise in Gegenwart ungelöster Fängeranteile mit noch freier Kapazität für Schmutzpartikel durchgeführt wird. Auf diese Weise kann sichergestellt werden, daß in einer solchen abschließenden Beschallungsphase auch noch die letzten Anteile an konditionierten Schmutzpartikeln aus dem Textil und aus dem Waschbad entfernt werden.

Ein wichtiges, an sich bekanntes Arbeitsmittel, das im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens jetzt aber wesentlich wirkungsvoller als bisher zum Einsatz kommen kann, ist die bleichende Behandlung von hartnäckigen Farbanfärbungen durch Einsatz von UV-Strahlung. Wird eine solche Arbeitsstufe beispielsweise an das Ende des mehrstufigen Waschverfahrens gelegt und wird insbesondere dafür auch noch die Klärung der Waschflotte von den schmutzbeladenen Fängerpartikeln vorgesehen, so kann hier in bisher nicht bekannter Effektivität von der bleichenden Wirkung einer solchen UV-Strahlung Gebrauch gemacht werden. Insgesamt dient eine solche Maßnahme erneut dem Ziel der Absenkung des Chemikalienbedarfs und insgesamt damit der Verringerung der Umweltbelastung durch die letztlich in das Abwassersystem abzulassende Waschflotte.

Beispiel

Es wurden Waschversuche mit unterschiedlichen Gewebeproben durchgeführt, die mit Standardschmutzungen versehen waren. Die Versuche wurden in einem Edelstahlbottich durchgeführt, der an
5 seinem Boden mit ultraschallerzeugenden Schwingelementen ausgerüstet war.

Im einzelnen galten für die Durchführung dieser Waschversuche die folgenden Angaben:

1. Fassungsvermögen des Waschbottichs: 4 l; auf die Waschflotte übertragene Ultraschallfrequenz:
35 kHz.

2. Zusammensetzung der Waschflotte:

10 0,6 g/l Talgalkoholsulfat (Sulfofon T55)

1 g/l alpha-Sulfo-C_{16/18}-Fettsäure-di-Natriumsalz

0,4 g/l Ölsäurediethanolamid (Comperlan VOD)

0,5 g/l Cosmedia Guar C261 (PQAV)-beschichteter Schichtsilikat im Sinne der P 35 45 990.5 (D
7478/7495)

15 pH 9, eingestellt mit NaOH

3. Mit Standardschmutz angeschmutzte eingesetzte Testgewebe:

Baumwolle, nicht ausgerüstet

Polyester-Baumwoll-Mischgewebe, veredelt

Polyester

20 Als Schmutz diente eine Mischung aus synthetischem Straßenstaub und synthetischem Hautfett.

4. Waschbedingungen in der ersten Verfahrensstufe zur Entfernung der Pigment-und/oder Fettan-
schmutzung:

Temperatur der Waschflotte: 41 °C;

Dauer der Beschallung: 5 Minuten;

25 kontinuierliche Beschallung während der ersten Waschstufe;

In der nachfolgenden Tabelle sind die untersuchten Standardtestgewebe, die zugehörigen Remissions-
werte des eingesetzten verschmutzten Gutes und die Remissionswerte des gereinigten Materials nach der
Ultraschallbehandlung zusammengefaßt.

Tabelle

Gewebe	Ausgangswert	Waschwert	
	(% Remission)	(% Remission)	(% Remission)
H-SH-B	27,7	60,6	32,9
40 H-SH-PBV	30,0	73,8	43,8
H-SH-P	29,5	84,5	55,0

Zur Entfernung enzymespezifischer Anschmutzungen wie z.B. EMPA Blut-Milch-Tusche auf nicht aus-
45 gerüsteter Baumwolle wurden der Flotte nachfolgend 70 mg/l einer Protease (Maxatase) zugesetzt und nach
Art eines Einweichvorganges einwirken gelassen. Zur Entfernung bleichbarer Verfleckungen (Tee, Rotwein)
wurden dem Waschbad in einem weiteren Schritt 0,2 bis 0,5 g/l einer Dipercarbonsäure
(Diperdodecandisäure) zugesetzt. Die Einwirkung des Bleichmittels wurde durch die Ultraschallmechanik
unterstützt und lieferte Ergebnisse, die den im Launderometer erzielbaren entsprachen.

Ansprüche

1. Verfahren zum Waschen und/oder Reinigen von verschmutztem Textilgut durch Behandlung in einer
55 tensidhaltigen Waschflotte, gewünschtenfalls unter Zusatz von weiteren Wasch-und/oder Reinigungshilfs-
stoffen unter Anwendung von Ultraschall dadurch gekennzeichnet, daß die Ablösung von Pigment-und/oder
Fettanschmutzungen wenigstens anteilsweise unter Einwirkung von Ultraschall vorgenommen und dabei mit

einer Flotte gearbeitet wird, die in dieser Flotte wenigstens weitgehend unlösliche Fänger für die Aufnahme wenigstens eines Teils des abgelösten Pigment-und/oder Fettschmutzes enthält, welche Fänger manuell und/oder mechanisch vom gereinigten Gut abgetrennt werden können.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mit ungelösten, als Feststoffe vorliegenden Fängern für Pigment-und/oder Fettschmutz gearbeitet wird, die unter den Waschbedingungen eine substantielle Rückübertragung der aufgenommenen Schmutzanteile verhindern.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß im Rahmen einer Kombinationsbehandlung unter Mitverwendung von enzymatisch und/oder bleichend wirkenden Wasch-bzw. Reinigungshilfen gearbeitet wird, wobei bevorzugt die Bleiche und/oder die enzymatische Reinigung wenigstens anteilsweise im Anschluß an die Ultraschallbehandlung zur Entfernung des Pigment-und/oder Fettschmutzes erfolgt.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 -3 dadurch gekennzeichnet, daß die Ultraschallbehandlung an einem in die Flotte ein getauchten Textilgut erfolgt, das von anhaftenden gasförmigen Anteilen, insbesondere Lufteinschlüssen, wenigstens weitgehend befreit ist.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 -4, dadurch gekennzeichnet, daß bei mehrstufiger Arbeitsweise die einer ersten Ultraschallbehandlung nachfolgenden enzymatischen und/oder bleichenden Arbeitsstufen ebenfalls unter Ultraschall-Anwendung, bevorzugt aber im zeitlichen Ablauf wenigstens anteilsweise ohne Anwendung von Ultraschall, durchgeführt werden.

6. Verfahren nach Ansprüchen 1 -5 dadurch gekennzeichnet, daß unlösliche Fänger für Pigment-und/oder Fettschmutz in flächiger Form, z. B. als Tuch, Blatt und/oder Folie, als Faser bzw. Faserbündel, insbesondere aber in Form feinverteilter Feststoffe eingesetzt werden, die bevorzugt weitgehend homogen in der Waschflotte verteilt sind.

7. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 6 dadurch gekennzeichnet, daß unlösliche feinstteilige Schmutzfänger eingesetzt werden, die aktive Oberflächen von wenigstens etwa 0,5 m²/g, insbesondere wenigstens etwa 1 m²/g aufweisen.

8. Verfahren nach Ansprüchen 1 -7 dadurch gekennzeichnet, daß Schmutzfänger eingesetzt werden, die organischen und/oder anorganischen -insbesondere mineralischen -Ursprungs sind und wenigstens an ihrer Oberfläche eine Pigment-und/oder Fettschmutz bindende Ausrüstung immobilisiert aufweisen.

9. Verfahren nach Ansprüchen 1 -8 dadurch gekennzeichnet, daß insbesondere zur Ablösung und Bindung von Pigment schmutz in der Waschflotte mit Aniontensiden und/oder nichtionischen Tensiden zusammen mit einem in der Waschflotte unlöslichen, polykationische Elemente enthaltenden Fänger gearbeitet wird.

10. Verfahren nach Ansprüchen 1 -9 dadurch gekennzeichnet, daß mit unlöslichen Schmutzfängern gearbeitet wird, die wenigstens an ihrer Oberfläche immobilisierte polyquartäre Ammoniumverbindungen - (PQAV) bzw. PQAV/Tensid-Komplexe aufweisen.

11. Verfahren nach Ansprüchen 1 -10 dadurch gekennzeichnet, daß als unlösliche Fänger feinteilige organische Feststoffe mit PQAV-beziehungsweise PQAV/Tensid-Komplexen modifizierter Oberfläche und/oder feinstteilige mineralische Feststoffe, z. B. unlösliche Metalloxide, -Carbonate, -Silikate und/oder -Alumosilikate eingesetzt werden, auf deren Oberfläche PQAV bzw. PQAV/Tensid-Komplexe immobilisiert aufgetragen sind.

12. Verfahren nach Ansprüchen 1 -11 dadurch gekennzeichnet, daß die zur Schmutzbindung eingesetzten Fänger die an der Oberfläche immobilisierten Ausrüstungen in dünner Schicht, bevorzugt bei Schichtdicken von nicht mehr als etwa 100 µ, insbesondere im Bereich von 1 µ und darunter aufweisen.

13. Verfahren nach Ansprüchen 1 -12 dadurch gekennzeichnet, daß die Ultraschallbehandlung bei Temperaturen bis etwa 80° C, bevorzugt im Bereich von etwa Raumtemperatur bis 70° C durchgeführt wird.

14. Verfahren nach Ansprüchen 1 -13 dadurch gekennzeichnet, daß die Ultraschallbehandlung mit Frequenzen im Bereich bis etwa 100 kHz, vorzugsweise im Bereich von etwa 20 -60 kHz durchgeführt wird.

15. Verfahren nach Ansprüchen 1 -14 dadurch gekennzeichnet, daß derart mehrstufig gearbeitet wird, daß der Zusatz von enzymatischen und/oder bleichenden Hilfsstoffen zum Waschbad vor und/oder bevorzugt wenigstens anteilsweise auch nach der anfänglichen Entfernung von Pigment-und/oder, Fettschmutz vorgesehen ist.

16. Verfahren nach Ansprüchen 1-15, dadurch gekennzeichnet, daß bei mehrstufigem Arbeiten die mit Pigment-und/oder Fettschmutz beladenen Fänger wenigstens anteilsweise von dem teilgereinigten Textilgut vor den nachfolgenden Reinigungsstufen abgetrennt werden.

17. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Textilgut in der Wäschlauge, insbesondere auch gerade schon während der Beschallungsstufe zur Entfernung des Pigment-und/oder Fettschmutzes, bewegt, z.B. umgewälzt wird.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE																	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)														
A	DE-A-2 525 443 (BOCO WÄSCHEDIENST) * Patentansprüche * -----	1	B 08 B 3/12 C 11 D 3/37 C 11 D 3/12 C 11 D 17/04 D 06 F 19/00														
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)														
			B 08 B C 11 D D 06 L D 06 F														
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.																	
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 02-06-1987	Prüfer GOLLER P.														
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</td><td>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : mündliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td></td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund		O : mündliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A : technologischer Hintergrund																	
O : mündliche Offenbarung																	
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze																	