

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **87103520.0**

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

22 Anmeldetag: **11.03.87**

30 Priorität: 05.04.86 DE 3611422 43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 14.10.87 Patentblatt 87/42 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 4019 Monheim(DE) Erfinder: Syldatk, Andreas Dr. Am Netthesfeld 25 D-4000 Düsseldorf 13(DE) Erfinder: Fues, Johann Friedrich Dr. Otto-Hahn-Strasse 157 D-4000 Düsseldorf(DE)
---	--

54 **Verfahren zur Reinigung verschmutzter fester Formteile.**

57 Zur Reinigung vor allem von Pigment-und Fettansammlungen werden die Formteile mit Ultraschall in Bädern behandelt, die weitgehend unlösliche Fänger für die Aufnahme des abgelösten Schmutzes enthalten. Dieser Prozeß kann mit weiteren Wasch-und Spülstufen, die ohne Ultraschalleinwirkung ablaufen, kombiniert sein.

EP 0 240 763 A1

"Verfahren zur Reinigung verschmutzter fester Formteile"

Die Erfindung betrifft Verbesserungen bei der Reinigung fester Werkstoffe bzw. Formteile durch deren Behandlung in einem Wasch-bzw. Reinigungsbad unter gleichzeitiger Einwirkung von Ultraschall auf die Badflüssigkeit und/oder das zu reinigende Gut. Die Beseitigung von insbesondere Pigment- und/oder Fettanschmutzungen von der Oberfläche fester Werkstücke bzw. Formteile in Wasch- und Reinigungsbädern unter gleichzeitigem Einsatz von Ultraschall zur erleichterten Schmutzablösung ist heute gesicherter Bestandteil der einschlägigen Verfahrenstechnik, wobei der gesamte Bereich nur gelegentlicher Reinigungsvorgänge - beispielsweise bei der Reinigung historischer Münzen - bis hin zum selbständigen Verfahrensschritt bei der kontinuierlichen großtechnischen Fertigung von beispielsweise Kraftfahrzeugen überstrichen wird. Zu den Gesetzmäßigkeiten, den Anlagen und Anwendungsgebieten der Ultraschall-Reinigungstechnik besteht eine beträchtliche Literatur, wobei als Veröffentlichungen aus der jüngeren Zeit genannt seien: R. Sievers "Anlagen und Anwendungsgebiete der Ultraschall-Reinigungstechnik" in Metall, Internationale Zeitschrift für Technik und Wirtschaft 35 (1981), 763 ff. sowie Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, Wiley-Interscience (1983), Band 23, 462 bis 479, insbesondere 463 bis 465.

Als wichtigste Verfahrenselemente gelten demnach auch noch heute die folgenden Bedingungen: Frequenzbereich etwa 20 bis 60 kHz, Verwendung von überwiegend piezokeramischen und magnetostriktiven Schwingern, Leistungsdichten im beschallten Volumen im Bereich von etwa 5 bis 15 W/l mit einzelnen erheblichen Abweichungen, hauptsächlich nach oben wie vor allem Verwendung von wäßrigen, insbesondere wäßrig-tensidischen Bädern und/oder organischen Lösungsmitteln als Waschflüssigkeit. Als organische Lösungsmittel werden vor allem chlorierte oder fluoridierte Kohlenwasserstoffe (CKW bzw. FKW) eingesetzt.

Die Erleichterung des Reinigungseffektes beruht im wesentlichen auf der Kavitation und den damit ausgelösten schockartigen extremen Druckschwankungen im unmittelbaren Nahbereich der verschmutzten Feststoffoberfläche. Dabei ist es bekannt, daß die Kavitation in wäßrigen Reinigungslösungen härter und wirksamer ist als in organischen Lösemitteln. Wegen der äußerst unterschiedlichen Arten von Verunreinigungen werden nach den bisherigen technischen Möglichkeiten jedoch je nach Verschmutzung entweder wäßrige und/oder organische Waschbäder eingesetzt. Organische Lösemittel eignen sich insbesondere zum Entfetten, hinterlassen aber nicht selten die ihrerseits entfetteten pigmentartigen Rückstände als trockenen, staubförmigen Belag auf der zu reinigenden Oberfläche. Wäßrige, hauptsächlich alkalische und gegebenenfalls tensidhaltige Waschbäder sind weniger zur Entfernung von Fettanschmutzungen sondern eher zur Ablösung von pigmentartigen Anschmutzungen oder bestenfalls zur Entfernung leicht emulgierbarer fettiger Beläge bzw. Rückstände auf der Feststoffoberfläche geeignet.

Sowohl für die wäßrigen wie für die organischen Wasch-bzw. Reinigungsmittel gilt, daß sich die Flüssigphase bei laufender Verwendung rasch mit dem abgewaschenen Schmutz anreichert, so daß ziemlich bald eine Schmutzkonzentration erreicht ist, die erneut zu Rückständen auf den zu reinigenden Oberflächen und damit nur noch zu unzureichender Reinigungsleistung führt. Insbesondere im kontinuierlichen Verfahren ist daher der ständige Ersatz der Waschbadflüssigphase durch frische Badflüssigkeit erforderlich. In den heute bekannten Anlagen kann das absatzweise oder kontinuierlich erfolgen. Dabei ist im allgemeinen eine Regeneration der Schmutz beladenen Flüssigphase vorgesehen. Dies gilt insbesondere für organische Waschflüssigkeiten, die im allgemeinen durch Destillation gereinigt und in das Verfahren zurückgeführt werden. Die Regenerierung wäßriger Waschbadflüssigkeiten erfordert häufig einen so beträchtlichen Aufwand, daß stattdessen verbrauchte Badflüssigkeit verworfen und durch frisch angesetzte wäßrige Badflüssigkeit ersetzt wird.

Die Lehre der Erfindung geht von der Aufgabe aus, die Reinigung formgestalteter Werkstoffteile und insbesondere die Reinigung der Oberfläche solcher Formteile von Pigment- und/oder Fettanschmutzungen in geeigneten Wasch- und Reinigungsbädern unter gleichzeitiger Einwirkung von Ultraschall in mehrfacher Hinsicht substantiell zu verbessern. So will beispielsweise die Erfindung die absatzweise oder kontinuierliche Regenerierung der Badflüssigkeiten auch und gerade während des Einsatzes dieser Bäder ermöglichen, ohne daß es einer Destillation der Badflüssigkeit bedarf. Die Vorteile der Neuentwicklung sollen dabei gleichermaßen für organische Badflüssigkeiten wie für wäßrige Bäder gelten, wobei sich die Erfindung in einer besonders wichtigen Ausführungsform die Aufgabe gestellt hat, den teilweisen oder bevorzugt vollständigen Verzicht auf organische Waschbäder auch und gerade dort zu ermöglichen, wo bisher der Einsatz von insbesondere CKW und/oder FKW als unverzichtbar angesehen worden ist. Aufgabe der Erfindung ist es weiterhin, mit wäßrigen Badflüssigkeiten unter vergleichsweise milden Arbeitsbedingungen von insbesondere pH-Wert und Verfahrenstemperatur wirkungsvoll zu reinigen, wobei auch schwierigste Reinigungsaufgaben im Neutralbereich und bei höchstens mäßig erhöhten Temperaturen in wäßrigen Wasch-bzw. Reinigungsbädern unter Einsatz von Ultraschall möglich sein sollen. In einer besonderen

Ausführungsform will schließlich die Erfindung die Abtrennung des Schmutzes aus der Badflüssigkeit dergestalt ermöglichen, daß im wesentlichen mit stationären Bädern bei absatzweisem oder kontinuierlichem Durchsatz von zu reinigenden formgestalteten Werkstoffen gearbeitet werden kann, ohne daß hierbei eine Erschöpfung der Reinigungskapazität der eingesetzten Waschbäder stattfindet. Weitere spezielle Aufgaben der Erfindung gehen aus der nachfolgenden Erfindungsbeschreibung hervor.

Gegenstand der Erfindung ist gemäß einer ersten Ausführungsform ein Verfahren zur Reinigung der Oberfläche fester formgestalteter Werkstoffe bzw. Formteile von insbesondere Pigment- und/oder Fettanschmutzungen durch deren Behandlung in einem Wasch- und Reinigungsbad unter wenigstens zeitweiser Einwirkung von Ultraschall, gewünschtenfalls in Verbindung mit weiteren Wasch- und/oder Spülstufen ohne Ultraschalleinwirkung, wobei das Kennzeichen des Verfahrens darin liegt, daß für die Ultraschallbehandlung Wasch- bzw. Reinigungsbäder eingesetzt werden, die sich durch einen Gehalt an in der Badflüssigkeit wenigstens weitgehend unlöslichen Fängern für die Aufnahme wenigstens eines Teils des abgelösten Schmutzes auszeichnen. Bevorzugt wird dabei mit unlöslichen Schmutzfängern gearbeitet, die von den gereinigten Werkstoffformteilen manuell und/oder mechanisch abgetrennt werden können. In einer besonders wichtigen Ausführungsform der Erfindung werden die unlöslichen Schmutzfänger in solcher Form eingesetzt, daß sie auch von der Flüssigphase des Wasch- bzw. Reinigungsbades manuell und/oder mechanisch abgetrennt werden können. Die ungelösten, als Feststoffe vorliegenden Fänger sind dabei bevorzugt so ausgestaltet, daß sie unter den Reinigungsbedingungen und insbesondere auch unter Einwirkung von Ultraschall eine substantielle Rückübertragung der aufgenommenen Schmutzanteile auf die zu reinigenden Feststoffoberflächen verhindern.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird in der Stufe der Reinigung unter Anwendung von Ultraschall mit wäßrigen Wasch- bzw. Reinigungsbädern gearbeitet, die wenigstens anteilsweise gelöste Tensidkomponenten enthalten. Dabei sind in der bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wäßrige tensidische Flotte, zu beseitigender Pigment- und/oder Fettschmutz sowie der mitverwendete, in der Waschflotte ungelöste Schmutzfänger derart aufeinander abgestimmt, daß der gesamte abgelöste Pigment- und/oder Fettschmutz - oder doch wenigstens der Hauptanteil hiervon - von dem ungelösten Schmutzfänger aufgenommen wird und über die Abtrennung dieser ungelösten Schmutzfängerphase von der Waschbadflüssigkeit aus der Reinigungsstufe ausgeschleust werden kann. Diese Abtrennung kann absatzweise oder kontinuierlich erfolgen. Sie kann in dieser Form während des Betriebes des Bades vorgenommen werden oder in einer Betriebspause bzw. an der aus dem Bad abgezogenen Flüssigphase durchgeführt werden. Einzelheiten hierzu werden aus dem folgenden ersichtlich.

Der Kernpunkt der erfindungsgemäßen Lehre liegt in dem folgenden: Das erfindungsgemäße Verfahren löst - unter der Mithilfe der durch Ultraschall ausgelösten Reinigungskräfte - die Verunreinigungen von der Oberfläche des zu reinigenden Gutes, beläßt es aber nicht bei diesem Arbeitsschritt. Gleichzeitig wird im erfindungsgemäßen Verfahren ein in der Waschflotte unlöslicher Fänger in Feststoffform vorgesehen, auf dessen Oberfläche sich der Schmutz wenigstens anteilsweise niederschlägt. Im erfindungsgemäßen Verfahren findet dementsprechend eine Übertragung des Schmutzes von einer abgebenden Feststoffoberfläche auf eine aufnehmende, getrennt angeordnete Feststoffoberfläche statt. Die Waschbadflüssigkeit dient jetzt im wesentlichen nur noch der Kavitationsbildung und damit der erleichterten Reinigung durch Ultraschalleinwirkung sowie dem Transport der abgelösten Schmutzanteile auf die Oberfläche des in getrennter Feststoffphase vorliegenden Schmutzfängers. Die Waschbadflüssigkeit selber wird dabei nicht verbraucht. Sie regeneriert sich unmittelbar in dem Ausmaße, in dem die von ihr aufgenommenen Schmutzanteile durch den Schmutzfänger aufgenommen werden.

Als technische Verschmutzungen sind insbesondere Pigmentanschmutzungen und/oder Fettanschmutzungen zu erwarten bzw. zu beseitigen. Die erfindungsgemäß eingesetzten Fängersysteme sind hierauf zugeschnitten. Sie können aus nur einer Substanz bestehen, die in der Lage ist, sowohl Pigmentschmutz wie Fettschmutz zu binden, insbesondere können aber auch unterschiedliche Fängersysteme zum Einsatz kommen, die einerseits mehr für die Bindung von Pigmentschmutz und andererseits mehr für die Bindung von Fettschmutz geeignet sind. Die entsprechenden Fängerfeststoffe können dabei im Gemisch miteinander eingesetzt werden, sie können aber auch getrennt voneinander in aufeinanderfolgenden Verfahrensstufen Verwendung finden. Besonders wichtig ist für die Lehre der Erfindung, daß unter diesen Bedingungen der Schmutzübertragung von einer Feststoffoberfläche zu einer anderen unter gleichzeitiger Regenerierung der Waschflüssigkeit die Verwendung wässriger Systeme möglich wird, gleichgültig, ob es sich um die Beseitigung von Pigmentanschmutzungen oder Fettanschmutzungen handelt. Das erfindungsgemäße Verfahren bedient sich hier des umfangreichen Wissens zum Waschen bzw. Reinigen mit wässrig-tensidischen Flotten sowohl aus dem Gebiet der technischen Reinigung wie aus dem Gebiet der Textilwäsche. Die erfindungsgemäß eingesetzten Fängersysteme sind insbesondere so ausgestaltet, daß sie die Schmutzfänger wenigstens an der Oberfläche der ungelösten Fangsysteme immobilisiert enthalten. Dabei

ist es insbesondere auch möglich, die erfindungsgemäß mitverwendeten Fängersysteme im Wasch-bzw. Reinigungsbad unmittelbar auch und gerade unter Ultraschalleinwirkung mit zu verwenden, ohne das hierdurch eine Rückübertragung des vom Fänger aufgenommenen Schmutzes auf die zu reinigenden Werkstoffe eintritt. Die erfindungsgemäße Lehre dehnt damit die Anwendung eines Arbeitsprinzips auf das Gebiet der Reinigung, insbesondere der technischen Reinigung, fester formgestalteter Werkstoffe unter Einwirkung von Ultraschall aus, das in einer Reihe älterer Anmeldungen der Anmelderin bevorzugt für das Waschen von Textilmaterialien unter an sich konventionellen Waschbedingungen geschildert wird. Verwiesen wird hierzu auf die älteren Anmeldungen DE 35 45 990.5 (D 7478/7495), DE 36 05 716.9 (D 7538) und DE 36 06 729.6 (D 7554). Die Anwendung dieses neuen Arbeitsprinzips auf das Gebiet der Textilwäsche unter Einsatz von Ultraschall insbesondere zur erleichterten Abtrennung von Pigment-und/oder Fettschmutzungen wird in der älteren Patentanmeldung DE 36 10 386.1 (D 7583) beschrieben. Die Offenbarung aller dieser genannten älteren Patentanmeldungen wird hiermit ausdrücklich auch zum Gegenstand der vorliegenden Offenbarung gemacht.

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

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 den Anmeldungen DE 36 06 729.6 (D 7554) und DE 36 10 386.1 (D 7583) geschildert sind.

Gegenstand der älteren Anmeldung DE 35 45 990.5 (D 7478/7495) ist die Verwendung von polyfunktionellen 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. 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.

Die Lehre der älteren Anmeldung DE 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 DE 36 06 729.6 (D 7554).

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 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, 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 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 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 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.

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 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 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.

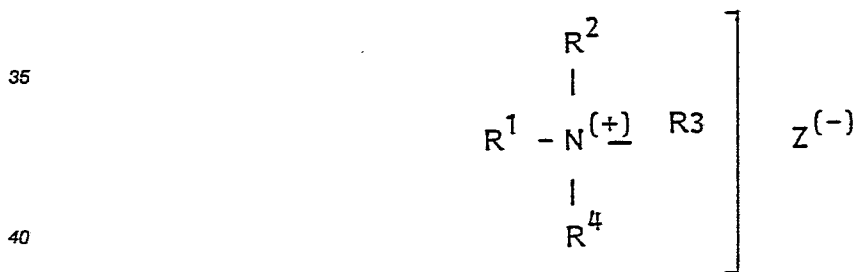
Bevorzugt geeignet können Homo- oder Mischpolymerisate mit zyklischen Einheiten sein, wie sie im einzelnen aus der US-PS 3 912 808 bekannt sind. Handelsprodukte dieser Struktur sind z.B. Merquat^(R) 100 und Marquat^(R) 550 (Quaternium 41).

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.

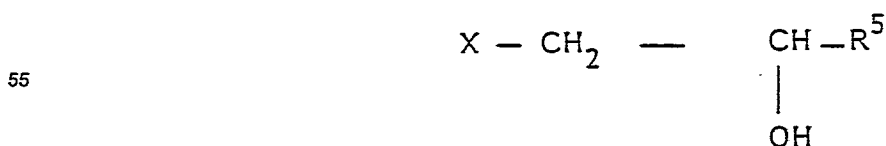
Galactomannane sind Polysaccharide, die in den Endospermzellen vieler Leguminosensamen vorkommen, die aber im industriellen Maßstab nur aus Johannesbrotkernmehl (locust bean gum), Guar-Gummi (guar gum) und Tara-Gummi (tara gum) gewonnen werden. Sie sind aufgebaut aus einer linearen Mannan-Hauptkette, bestehend aus beta-(1.4)-glycosidisch verknüpften Mannopyranose bausteinen, 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



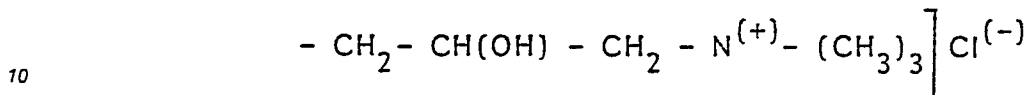
in der R¹, R² und R³ z. B. Methyl- oder Ethylgruppen und R⁴ eine Epoxyalkylgruppe der Formel



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.

Als Schmutzfänger für die erfindungsgemäß beschriebene Reinigungsstufe unter Einsatz von Ultraschall sind insbesondere entsprechende PQAV/Tensid-Komplexe geeignet, die sich aus der Umsetzung solcher PQAV-Komponenten mit einem oder mehreren Tensiden und zwar insbesondere Aniontensiden, amphoteren Tensiden und/oder nichtionischen Tensiden ableiten. Bei dieser Umsetzung wird möglicherweise das ursprünglich vorliegende Gegenanion der PQAV wenigstens anteilsweise durch oberflächenaktive Mittel ersetzt. Dabei kann es bevorzugt sein, entsprechende Umsetzungsprodukte zwischen ursprünglicher PQAV und den oberflächenaktiven Mitteln einzusetzen, bei denen wenigstens 50 Äquivalent-% und insbesondere wenigstens etwa 80 Äquivalent-% 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 vorbereitenden Herstellungsstufe des Schmutz absorbierenden Fängers vorgenommen. Überschüsse der oberflächenaktiven Mittel schaden im allgemeinen nicht und können sogar bevorzugt sein. So sind besonders aktive Fänger durch Einsatz einer mehrfachen Überschusses der Tensidkomponente über die stöchiometrisch benötigte Menge hinaus erhalten worden. Dieser Überschuß kann beispielsweise bis zum 10-fachen des stöchiometrisch errechneten Betrages oder auch mehr ausmachen und beispielsweise bis zum 1000-fachen dieses Betrages ausmachen. In einer besonders interessanten Ausführungsform sind Tenside in Mengen des 10-bis 500-fachen - bezogen auf die stöchiometrisch benötigte Menge - verwendet worden.

Als oberflächenaktive Mittel werden insbesondere Tensidkomponenten verwendet, die zu einem solchen Austausch befähigt sind. In quartären Ammoniumgruppierungen liegt bekanntlich - je nach Typ der Quarternisierungsreaktion - als Gegenanion üblicherweise z.B. Halogenid oder eine Niedrigalkylsulfatgruppierung vor. Erfindungsgemäß wird dieses Gegenion beispielsweise durch anionische Gruppierungen enthaltende Tenside oder entsprechend reagierende Tenside ersetzt. So kann das Gegenanion durch an sich bekannte anionische, amphotere und/oder nichtionische oberflächenaktive Mittel insbesondere durch entsprechende niedermolekulare Verbindungen mit Tensidcharakter ersetzt sein. An sich ist es bekannt, daß PQAV-Komponenten einer solchen Umsetzung mit insbesondere Aniontensiden zugänglich sind und dabei Fällungsprodukte mit verminderter Löslichkeit ausbilden. Von dieser bekannten Reaktion macht die Erfindung Gebrauch, denn es hat sich gezeigt, daß besonders aktive Schmutzabsorber dann vorliegen, wenn diese Umsetzung mit den Tensidkomponenten bereits vor dem Einsatz der Schmutz sammelnden Absorber in der Wasch-bzw. Reinigungslösung stattgefunden hat.

Sofern die Löslichkeit solcher PQAV/Tensid-Komplexe noch nicht hinreichend abgesenkt ist, so daß mit einer Rückübertragung dieser Komplexe auf das zu reinigende Gut gerechnet werden muß, kann durch Vernetzung der PQAV enthaltenden Imprägniermasse - beispielsweise mittels polyfunktioneller Vernetzungskomponenten - in an sich bekannter Weise der erwünschte unlösliche Zustand dieser Imprägniermasse erreicht werden.

Die unlöslichen Fänger auf PQAV-Basis können - wie in den älteren Anmeldungen im einzelnen beschrieben - in Form flächiger Träger mit großer Oberfläche z.B. 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 Stoffe einzusetzen, die ihre disperse Feinverteilung in den Wasch-bzw. Reinigungsflotten ermöglichen und damit sicherstellen, daß bei möglichst homogener Verteilung der Schmutz adsorbierenden Fängerkomponenten jeder verschmutzte Bereich des zu reinigenden Gutes von Fängersubstanz umspült ist. Der Transportweg eines abgelösten Schmutzteilechens von seinem ursprünglichen Platz an den gewünschten Deponieplatz auf der Fängeroberfläche wird auf diese

Weise so kurz wie möglich gehalten. Durch Bewegung und durch Mischung der Reinigungsflüssigkeit können auf diese Weise auch ständig neue adsorptionsbereite PQAV-Flächen der Oberfläche des von Pigmentschmutz zu entladenden Formteils zur Verfügung gestellt werden. Für die entsprechende Durchmischung kann die durch Ultraschall ausgelöste Bewegung des Gesamtbades bei hinreichender Schwefähigkeit des feinstteiligen Fängermaterials ausreichend sein, es kann aber auch eine zusätzliche Bewegung der Badflüssigkeit vorgesehen sein.

Die hier geschilderten Sachverhalte betreffen die Ausführungsform, in der die zu reinigenden Oberflächen bei Ultraschalleinwirkung in ständigem, unmittelbarem Kontakt mit dem Schmutzfänger gehalten werden. In einer weiteren, im folgenden noch geschilderten Ausführungsform ist es allerdings auch möglich, den Reinigungsvorgang unter Einwirkung von Ultraschall in Abwesenheit von insbesondere feinteiligem ungelöstem Schmutzfänger durchzuführen, stattdessen die unter Ultraschalleinwirkung abgelösten Schmutzanteile zunächst in der Flotte aufzunehmen und absatzweise oder kontinuierlich diese Flotte über getrennt gelagerte bzw. gehaltene Schmutzfänger zu leiten, um auf diese Weise die Flotte von Schmutz zu befreien, um dann bevorzugt anschließend die derart aufgefrischte Reinigungsflotte dem Reinigungsvorgang wieder zuzuführen.

Die erfindungsgemäß als heterogene Feststoffphase vorliegenden Fänger auf PQAV-Basis absorbieren aus der Schmutz beladenen Flotte insbesondere elektrostatisch geladene Anteile, beispielsweise entsprechend negativ geladenen Partikelschmutz. Daneben kann das PQAV-Feststoffmaterial aufgrund anderer Oberflächenkräfte aber auch reinigend bzw. Flotten entlastend bezüglich anderer Schmutzanteile wirken. Insbesondere sind die Fänger auf PQAV-Basis auch in der Lage, beträchtliche Mengen an Fettschmutz der Flotte zu entziehen. Zur Verstärkung der Reinigungswirkung kann es allerdings gerade in diesem Zusammenhang zweckmäßig sein, auch andere Stoffklassen als Schmutz absorbierende Fänger im Sinne der Erfindung einzusetzen oder zusammen mit den Fängern auf PQAV-Basis mitzuverwenden.

So werden in einer wichtigen Ausführungsform der Erfindung ebenfalls in heterogener Feststoffphase vorliegende Hilfsstoffe eingesetzt, die sich durch hohe Absorptionsefähigkeit für oleophile Verschmutzungen auszeichnen. Es ist bekannt, daß ausgewählte Kunststoffe, beispielsweise Polyethylen oder Polypropylen bzw. Polyurethane oder auch oberflächlich stark hydrophob ausgerüstete unlösliche Feststoffe beliebigen Ursprungs, die Fähigkeit haben, den unter Tensideinwirkung hydrophilisierten oleophilen Schmutzanteil aus einer tensidischen Waschflotte an sich zu ziehen und an ihrer Oberfläche festzuhalten. Gerade auf dem Gebiet der technischen Oberflächenreinigung von festen Formteilen kann die Bindung beträchtlicher Mengen an Fettschmutz eine wichtige Aufgabe sein. Bisher werden hierzu organische Lösungsmittel von der Art CKW und/oder FKW eingesetzt, die als Löser für den Fettschmutz wirken und in bisher bekannten Verfahren rasch einer üblicherweise destillativen Aufarbeitung zugeführt werden müssen, um die Reinigungswirkung des beschallten Bades aufrechtzuerhalten. Es ist auf der anderen Seite grundsätzliches Wissen des Fachmanns, daß Fettansammlungen auch mittels tensidhaltiger wäßriger Waschflotten abgelöst und in der Flotte aufgenommen werden können. In der bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, in der mit wäßrigen Wasch- bzw. Reinigungsflüssigkeiten gearbeitet wird, wird von diesem Arbeitsprinzip Gebrauch gemacht. Es werden dann ungelöste Fänger der geschilderten Art eingesetzt, die der mit Fettschmutz beladenen wäßrig-tensidischen Flotte den Fettschmutz entziehen.

In einer wichtigen Ausführungsform der Erfindung kann das gesamte Fängersystem auf Basis solcher überwiegend oleophile Verunreinigungen bindenden Systeme bestehen. Das wird dann möglich, wenn die von den festen Formteilen zu entfernenden Verschmutzungen ausschließlich oder weitaus überwiegend Fettansammlungen sind. Da gerade wieder im großtechnischen Bereich diese Voraussetzung verhältnismäßig selten gegeben ist, und in der Regel zusätzlich mit Pigmentansammlungen gerechnet werden muß, wird in der wichtigeren Ausführungsform der Erfindung zusammen mit solchen oleophilen Fängern wenigstens anteilsweise Fängersubstrat auf Basis von PQAV bzw. PQAV/Tensid-Komplexen mitverwendet.

Die Sammler für oleophilen Schmutz können beispielsweise in Form von Flocken, Fasern oder Fasergebilden wie Tüchern, Wirrfaserfliesen, Poromerellen und dgl. eingesetzt werden. Auch hier gilt, daß sie unmittelbar im Reinigungsbad im Kontakt mit der zu reinigenden Feststoffoberfläche Verwendung finden können und/oder daß ihre vom Reinigungsvorgang getrennte Lagerung bei absatzweisem oder kontinuierlichem Durchleiten der Reinigungsflotte zur Aufnahme des oleophilen Schmutzes möglich ist. Auf jeden Fall gilt auch bezüglich dieser Schmutzfänger die erfindungsgemäße Lehre, daß eine manuelle und/oder mechanische Trennung zwischen zu reinigendem Gut und Schmutzsammler und insbesondere auch zwischen Flüssigphase und Schmutzsammler sichergestellt ist.

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

- 5 Die erfindungsgemäß als Schmutz absorbierende Abmagerungsmittel eingesetzten unlöslichen Fänger auf PQAV-Basis werden bevorzugt als feinteiliger Feststoff eingesetzt, der in der Waschflotte während des Waschvorgangs dispergiert ist, nach Abschluß des Waschvorganges vom gewaschenen Gut abgezogen und gewünschtenfalls letztlich auch von der gereinigten Waschlauge abgetrennt werden kann, wie es im einzelnen in der genannten älteren Anmeldung DE 36 05 716.9 (D 7538) geschildert ist. Als unlösliche
- 10 Trägermaterialien für die Fixierung von PQAV bzw. PQAV/Tensidkomplexen 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 beispielsweise pflanzlichen Ursprungs sein. Bevorzugt sind allerdings anorganische Träger, wie sie im einzelnen in den genannten älteren Anmeldungen beschrieben sind. Es handelt sich dabei um mineralische Substanzen natürlichen und/oder synthetischen
- 15 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
- 20 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 10 m²/g und auch 50 m²/g erreichen oder überschreiten kann und bis in den Bereich von 100 m²/g oder auch noch darüber bis zu beispielsweise 300 m²/g führt. Als
- 25 Beispiele für derart extreme, für die Belegung mit PQAV zugängliche Oberflächen seien kolloidale Kieselsäuren genannt.

- Die maximalen Teilchengrößen der PQAV-beladenen Feinstteilchen liegen 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
- 30 Mehrheit der vorliegenden Feinstteilchen diesen Rahmenbedingungen entsprechen. Für die wirkungsvolle Reinigung 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
- 35 finden.

- Eine besonders geeignete mineralische Trägerklasse sind quellfähige feinstteilige Stoffe von der Art der
- 40 Tone und/oder der quellfähigen Schichtsilikate, insbesondere aus der Klasse der Smectite. Quellfähige anorganische Mineralien dieser Art zeichnen sich durch eine besonders große Oberfläche im gequollenen 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 und dabei insbesondere auch entsprechende synthetische Materialien mit nur beschränkter Quellfähigkeit wie sie beispielsweise in der älteren Anmeldung DE 35 26 405.5 (D
- 45 7031) beschrieben sind.

- Wird mit Fängern gearbeitet, die die unlösliche Aktivkomponente -beispielsweise also den PQAV/Tensid-Komplex und/oder die stark oleophile Beschichtung - als Oberflächen-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-
- 50 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
- 55 Schichtdicken solcher immobilisiert vorliegenden PQAV-Sammler vorgesehen. Arbeitet man mit feinverteilt-

ten 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.

- 5 Im erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, wirkungsvoll mit Bädern zu arbeiten, in denen die Kapazität der ungelösten Schmutzfänger zur Schmutzimmobilisierung auf dem Fänger schon weitgehend erschöpft aber noch nicht vollständig ausgelastet ist. Wichtig ist diese Ausführungsform insbesondere für ein kontinuierliches Reinigungsverfahren, bei dem mit stationären Beschallungsbädern gearbeitet wird, deren ungelöste Fängerphase absatzweise oder kontinuierlich regeneriert wird, während das zu reinigende
- 10 Gut ebenfalls absatzweise oder kontinuierlich durch die beschallte Reinigungsstufe geführt wird. Hier kann beispielsweise die Reinigung dergestalt erfolgen, daß die Badflüssigkeit zusammen mit schmutzbeladenem Fänger über eine Trennstufe umgepumpt wird, in der wenigstens Anteile des schmutzbeladenen Fängers abgetrennt werden, während freie Fängerkapazität dem Bad wieder zugeführt wird. In der anderen zuvor geschilderten Ausführungsform ist hier die Arbeitsweise dergestalt möglich, daß die zu reinigenden
- 15 Oberflächen nur mit der Waschlösung unter Schalleinwirkung behandelt werden und dabei der Schmutz zunächst in die Waschlösung überführt wird, woraufhin diese Waschlösung absatzweise und/oder kontinuierlich durch ein getrennt gelagertes Bett der Schmutzfänger geführt und hier wenigstens teilregeneriert wird. Allgemein gilt, insbesondere für kontinuierliche Verfahren der hier angesprochenen Art, daß mit Fängern gearbeitet werden kann, deren Kapazität zur Schmutzimmobilisierung auf dem Fänger zu etwa 20 bis etwa 98 %, vorzugsweise zu nicht mehr als etwa 95 % und insbesondere im Bereich von etwa 50 bis 90 % ausgelastet ist.

- Die im Zusammenhang mit den erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden Mengen an ungelöstem Fänger werden auf die zu erwartende Schmutzbelastung abgestimmt. Ist die nur einmalige Verwendung dieser Schmutzabsorber beabsichtigt, so reichen häufig bereits geringste Mengen der Fänger, sofern
- 25 lediglich geringfügige Verschmutzungen zu beseitigen sind. Im großtechnischen, insbesondere kontinuierlichen Reinigungsverfahren fallen jedoch vergleichsweise große Mengen an Pigment-und/oder Fettschmutz an, die zu beseitigen sind. Diesem Sachverhalt kann durch die insgesamt eingesetzte Menge an Fänger und/oder durch bevorzugt partielle Ausschleusung an verschmutzten Fängeranteilen und entsprechende Einschleusung frischer Fängeranteile begegnet werden. Insgesamt gilt, daß die Fänger der hier betroffenen
- 30 Art in der Lage sind, das Gleiche bis zu einem Vielfachen ihres Gewichts an Schmutz, insbesondere Pigment-und/oder Fettschmutz 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 beziehungsweise PQAV/Tensid-
- 35 Komplex oder eine entsprechende hydrophobe Ausrüstung zur Absorption von oleophilem Schmutz enthalten, dann kann es bevorzugt sein, die Menge dieser Imprägnierung -bezogen auf das Gesamtgewicht des imprägnierten Feststoffes - im Bereich von etwa 0,01 bis 20 Gewichtsprozent und insbesondere im Bereich von etwa 0,1 bis 10 Gewichtsprozent, bevorzugt im Bereich von etwa 0,1 bis 1 Gewichtsprozent zu halten.

- Die Verwendung der zuvor erwähnten quellfähigen Schichtsilikate der Smectitgruppe und insbesondere
- 40 die Verwendung von quellfähigem feinstteiligem Montmorillonit, Hectorit oder Saponit kann wie folgt modifiziert werden: Zur Schaffung einer möglichst großen, für die Aufnahme von PQAV/Tensid-Komplex bereiten Oberfläche empfiehlt sich die Vorquellung dieser quellfähigen Materialien. Diese Vorquellung ist in rein wäßriger Phase möglich. In einer besonderen Ausführungsform können jedoch die Innenbereiche der quellfähigen Materialien so ausgebildet werden, daß sie eine Zusatzfunktion im Rahmen der erfindungs-
- 45 gemäßen Schmutzsammler übernehmen. Es fällt in dieser Ausführungsform in die Lehre der Erfindung, die quellfähige Innenstruktur dieser Mineralstoffe mit einer oleophilen Beschichtung zu versehen und derart ausgerüstete Schichtsilikate zusätzlich auf der Außenfläche mit einer sehr dünnen Schicht an PQAV/Tensid-Komplex auszurüsten. Die oleophil ausgerüsteten Innenbereiche dieser Feststoffphase sind dann in der Lage, im Reinigungsvorgang abgelöste oleophile Schmutzanteile aufzusaugen und damit die Reinigungswir-
- 50 kung der Chemikalien weiter zu verstärken. Zur oleophilen Ausrüstung der Innenbereiche derart gequollener Schmutzsammler eignen sich beispielsweise monoquartäre Ammoniumverbindungen, die am quartären Stickstoffatom Kohlenwasserstoffreste begrenzter C-Zahl beispielsweise mit bis zu 18, vorzugsweise mit bis zu 12 C-Atomen aufweisen. Neben oder anstelle der vorgängigen oder nachträglichen Übersichtung solcher Schichtsilikate durch die PQAV/Tensid-Komplexe können entsprechend ausgerüstete Schichtsilikate
- 55 auch als Mischungskomponente zusammen mit den als Pigmentschmutzsammlern dienenden Feststoffen eingesetzt werden.

Die Temperatur der Waschflotte bei der Ultraschallbehandlung kann bis etwa 95 °C betragen, 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 Verfahren doch ein gewisses Zusammenspiel konventioneller Effekte der Reinigung 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, wobei auch hier wiederum bekannt ist, daß die Tendenz zur Kavitationsbildung und damit zur Auslösung der gewünschten Reinigungskräfte um so größer wird, je niedriger die Beschallungsfrequenz im hier genannten Bereich gewählt ist. Bekannt sind allerdings auch die Effekte weitaus höherer Frequenzen, z.B. bis zum MHz-Bereich, die sich insbesondere durch eine stärkere Materialdurchdringungsfähigkeit bzw. -Kraft auszeichnen - wenn hier auch an sich die Tendenz zur Förderung der Kavitationsbildung abnimmt.

Es kann zweckmäßig sein, das zu reinigende Gut während der Beschallungsstufe im Waschbad kontinuierlich und/oder diskontinuierlich zu bewegen. 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 Reinigungssystems, 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 kontinuierlichen gewerblichen Reinigung oder lediglich periodischer Gebrauch.

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 Werte bis zu etwa 50 W/cm², insbesondere bis zu etwa 10 W/cm² und bevorzugt Werte im Bereich von etwa 0,5 bis 5 W/cm² als durchaus brauchbar und wirkungsvoll gezeigt, wobei der Leistungseintrag in ein Bad beispielsweise im Bereich von wenigstens etwa 20 W bis zum kW-Bereich betragen kann. Für größere Bäder sind auch höhere Beträge geeignet.

Befriedigende Waschergebnisse in der Ultraschallstufe werden häufig im Zeitraum von 0,01 bis 60 Minuten, insbesondere in 0,1 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. Sonderfälle kürzerer Behandlungszeiten sind bekanntlich bei der insbesondere kontinuierlichen Reinigung schnelllaufender Artikel, z.B. Draht, gegeben.

Für das erfindungsgemäße Reinigungsverfahren und dabei insbesondere für die durch den Einsatz von Ultraschall erleichterte und beschleunigte Ablösung von Pigment- und/oder Fettansammlungen gelten im übrigen die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten wie sie für die Textilwäsche in den genannten älteren Patentanmeldungen und insbesondere in den Anmeldungen DE 36 06 729.6 (D 7554) und DE 36 10 386 (D 7583) beschrieben sind. Das Reinigungsmittelsystem zur Bewältigung des Pigmentschmutz- und/oder Fettschmutzproblems kann sich auf die geeignete Kombination der beiden folgenden Komponenten reduzieren: Hilfsmittel zur Ablösung der Schmutzverunreinigung von dem zu säubernden Gut sowie Schmutz aufnehmende unlösliche bzw. immobilisierte Fänger im Sinne der Erfindung.

Die Hilfsmittel zur Schmutzablösung und zur Übertragung des abgelösten Schmutzes auf den ungelösten Fänger sind Tenside. Ihre Beschaffenheit und Menge ist jetzt aber nicht mehr darauf abzustellen, daß diesen als Waschlösungsmittel eingesetzten Tensiden auch entscheidende Bedeutung für die Solubilisierung des abgelösten Pigmentschmutzes in der Flotte zukommt. Im einzelnen gelten hier die Angaben der genannten älteren Anmeldungen DE 36 06 729 (D 7554) und DE 36 10 386 (D 7583).

Im erfindungsgemäßen Verfahren kann die Reinigungsstufe unter Einsatz von Ultraschall in an sich bekannter Weise verbunden werden mit zusätzlichen Arbeitsstufen, beispielsweise einer Vorreinigung und /oder mit einer oder mehreren nachfolgenden Spül- und/oder Trocknungsstufen. So kann das wäßrig gereinigte Gut insbesondere in an sich bekannter Weise durch nachfolgende Behandlung in einem FKW-Bad energiesparend und fleckenfrei bei relativ niedriger Temperatur getrocknet werden. Verwiesen wird in diesem Zusammenhang beispielsweise auf die eingangs zitierte veröffentlichte Literatur.

Beispiel

10

Es werden Reinigungsversuche an komplex ausgeformten Kraftfahrzeug-Vergaserelementen durchgeführt, die durch mehrjährige Benutzung im praktischen Betrieb mit einer dicken, fest haftenden Öl-Pigmentverschmutzung überzogen sind. Dabei werden im gleichen Bad nacheinander 3 solcher Formteile mit der im folgenden beschriebenen wäßrigen Flotte unter Einwirkung von Ultraschall behandelt. Die Formteile sind dabei jeweils etwa zur Hälfte in die Badflüssigkeit getaucht.

15

Nachfolgend wird im verschmutzten Bad ein mit Standard-Anschmutzung (Staub/Hautfett) versehener Lappen auf Basis eines Polyestergewebes der Ultraschalleinwirkung ausgesetzt. Im einzelnen gilt:

1. Fassungsvermögen des Reinigungsbottichs: 4 l; auf die Reinigungsflotte übertragene Ultraschallfrequenz: 35 kHz

20

2. Zusammensetzung der Waschflotte:

0,5 g/l Fettalkoholethersulfat (2 EO) - "Texapon N25"

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

0,6 g/l PQAV/Tensid-beschichtetes Schichtsilikat der nachstehend angegebenen Zusammensetzung

1,5 g/l hydrophobierte Kieselsäure "Sipernat 50S"

25

Das PQAV/Tensid-beschichtete Schichtsilikat - der erfindungsgemäß eingesetzte unlösliche Fänger - war wie folgt aufgebaut:

unlöslicher Mineralstoff: quellfähiges Schichtsilikat "Dis-Thix-extra"

PQAV: Cosmedia Guar C261

30

Tensid: Texapon N25

Gewichtsverhältnis Schichtsilikat/PQAV: 20/1

Gewichtsverhältnis PQAV-beschichtetes Schichtsilikat/Tensid: 1/5

Die die vorstehend aufgezählten Bestandteile enthaltende wäßrige Flotte ist auf Basis Leitungswasser (16 °dH) erstellt.

35

3. Badbedingungen:

Temperatur: 48 °C

pH-Wert: 7 bis 7,5

Beschallungsdauer pro behandeltes Formteil: 20 Min.

40

Die der tief-dunkelgrauen Reinigungsflotte entnommenen Vergaser-Formteile werden mit Leitungswasser gespült und getrocknet.

Die getauchten Teile sind Oberflächen-rein. Die nicht-getauchten Teile sind unverändert verschmutzt.

Der Waschtest am Polyester-Lappen in der Schmutz-beladenen Flotte führt von einem Ausgangsremissionswert von 29,5 % zu einem Waschremissionswert von 80,0 %. Der gewaschene und gespülte

45

Testlappen ist rein weiß.

Ansprüche

50

1. Verfahren zur Reinigung der Oberfläche fester Formteile von insbesondere Pigment- und/oder Fettanschmutzungen durch deren Behandlung in einem Wasch- und Reinigungsbad unter wenigstens zeitweiser Einwirkung von Ultraschall, gewünschtenfalls in Verbindung mit Wasch- und/oder Spülstufen ohne Ultraschalleinwirkung dadurch gekennzeichnet, daß für die Ultraschallbehandlung mit einem Bad gearbeitet wird, das in diesem Bad wenigstens weitgehend unlösliche Fänger für die Aufnahme wenigstens eines Teils des abgelösten Schmutzes enthält.

55

2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß mit unlöslichen Schmutzfängern gearbeitet wird, die von den gereinigten Werkstoff-Formteilen - und gewünschtenfalls auch von der Reinigungsflüssigkeit - manuell und/oder mechanisch abgetrennt werden können.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2 dadurch gekennzeichnet, daß in der Stufe der Ultraschallbehandlung mit wäßrigen, gelöste Tensidkomponenten enthaltenden Bädern gearbeitet wird.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, daß mit ungelösten, als Feststoffe vorliegenden Fängern für Pigment-und/oder Fettschmutz gearbeitet wird, die unter den Wasch-bzw. 5 Reinigungsbedingungen eine substantielle Rückübertragung der aufgenommenen Schmutzanteile verhindern.
5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, daß die Schmutzfänger als flächiges oder feinteiliges Material eingesetzt werden und dabei bevorzugt aufgebracht sind auf flächige Träger mit großer Oberfläche, z.B. als immobilisierte Beschichtung auf Textilgut und/oder Schaumstoffmaterial 10 und/oder in Form einer entsprechenden Beschichtung auf feinteiligen Trägern eingesetzt werden, die in dem Wasch-und Reinigungsbad unlöslich sind.
6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, daß die Ultraschallbehandlung in wäßrigen Bädern erfolgt, deren pH-Wert im schwach sauren bis alkalischen Bereich liegen kann, wobei das Arbeiten im Neutralbereich (etwa pH 6 bis 8,5) bevorzugt sein kann.
- 15 7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, daß Schmutzfänger eingesetzt werden, die organischen oder anorganischen - insbesondere mineralischen - Ursprungs sind und wenigstens an ihrer Oberfläche eine Pigment-und/oder Fettschmutz bindende Ausrüstung immobilisiert aufweisen.
8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7 dadurch gekennzeichnet, daß in dem Wasch-und Reinigungsbad unlösliche polykationische, oleophile und/oder polyanionische Schmutzfänger eingesetzt werden, die wenig- 20 stens an ihrer Oberfläche eine entsprechende Ausrüstung immobilisiert enthalten.
9. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8 dadurch gekennzeichnet, daß Tensid und Schmutzfänger in dem Wasch-bzw. Reinigungsbad derart aufeinander abgestimmt werden, daß eine unmittelbare Übertragung des abgelösten Schmutzes auf die Fängeroberfläche ohne wesentliche Rückübertragung auf die zu reinigende Formteiloberfläche stattfinden kann.
- 25 10. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 9 dadurch gekennzeichnet, daß mit einem Bad gearbeitet wird, das wenigstens anteilsweise gelöste Aniontenside und/oder nichtionische Tenside zusammen mit einem unlöslichen, polykationische Elemente aufweisenden Fänger enthält.
11. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 10 dadurch gekennzeichnet, daß mit unlöslichen Schmutzfängern gearbeitet wird, die wenigstens an ihrer Oberfläche immobilisierte polyquartäre Ammoniumverbindungen 30 (PQAV) bzw. PQAV/Tensid-Komplexe aufweisen.
12. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 11 dadurch gekennzeichnet, daß als unlösliche Fänger feinstteilige mineralische Feststoffe, z.B. unlösliche Metalloxide, -Carbonate, -Silikate und/oder Alumosilikate eingesetzt werden, auf deren Oberfläche PQAV bzw. PQAV/Tensid-Komplexe und/oder entsprechende poly/tert.-Aminoverbindungen immobilisiert aufgetragen sind.
- 35 13. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 12 dadurch gekennzeichnet, daß die zur Schmutzbindung eingesetzten Fänger die an der Oberfläche immobilisierten Ausrüstungen in dünner Schicht, bevorzugt bei Schichtdicken von nicht mehr als 100 μ , insbesondere im Bereich von 1 μ und darunter, aufweisen.
14. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß unlösliche feinstteilige Schmutzfänger eingesetzt werden, die aktive Oberflächen von wenigstens etwa 0,5 m^2/g , insbesondere von 40 wenigstens etwa 1 m^2/g , aufweisen.
15. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 14 dadurch gekennzeichnet, daß in der Stufe der Schmutzablösung unter Ultraschalleinwirkung neben den unlöslichen Schmutzfängern zusätzliche Anteile feinstverteilter Feststoffe in der Bad flüssigkeit mitverwendet werden, die bevorzugt hydrophobiert sind oder hydrophobe Molekülanteile aufweisen.
- 45 16. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 15 dadurch gekennzeichnet, daß mit Wasch-bzw. Reinigungsbädern gearbeitet wird, die hydrophobierte feinstteilige Mineralstoffe z.B. entsprechend vorbehandelte Kieselsäure und/oder bei Verfahrenstemperatur der Ultraschallbehandlung schwerlösliche Tenside anteilsweise ungelöst enthalten.
17. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 16 dadurch gekennzeichnet, daß Tensidgemische eingesetzt 50 werden, die bei der Verfahrenstemperatur der Ultraschallbehandlung im wäßrigen Bad schwerlösliche Tenside zusammen mit gutlöslichen Tensiden enthalten.
18. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 17 dadurch gekennzeichnet, daß die Ultraschallbehandlung bei Temperaturen bis etwa 80 °C, bevorzugt im Bereich von etwa Raumtemperatur bis 70 °C durchgeführt wird.
- 55 19. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 18 dadurch gekennzeichnet, daß die Ultraschallbehandlung mit Frequenzen im Bereich bis etwa 100 kHz, vorzugsweise im Bereich von etwa 20 bis 60 kHz durchgeführt wird.

20. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 19 dadurch gekennzeichnet, daß mit statischen und/oder gleitenden Frequenzen bei kontinuierlicher und/oder pulsierender Beschallung gearbeitet wird, wobei auch Mischfrequenzen verwendet werden können.

21. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 20 dadurch gekennzeichnet, daß bei der Beschallung mit Leistungsdichten bis zu etwa 50 W/cm² gearbeitet wird, wobei bevorzugt Leistungsdichten bis zu etwa 15 W/cm² zum Einsatz kommen.

22. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 21 dadurch gekennzeichnet, daß mit stationären Beschallungsbädern gearbeitet wird, deren ungelöste Fängerphase absatzweise oder kontinuierlich regeneriert wird.

23. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 22 dadurch gekennzeichnet, daß die Badflüssigkeit zusammen mit Schmutz beladenem Fänger über eine Trennstufe umgepumpt wird, in der wenigstens Anteile des Schmutz beladenen Fängers abgetrennt werden, während freie Fängerkapazität dem Bad wieder zugeführt wird.

24. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 23 dadurch gekennzeichnet, daß mit ungelöste Schmutzfänger enthaltenden Bädern gearbeitet wird, deren Kapazität zur Schmutzimmobilisierung auf dem Fänger zu etwa 20 bis 95 %, vorzugsweise zu etwa 50 bis 90 %, ausgelastet ist.

25. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 24 dadurch gekennzeichnet, daß im kontinuierlichen Verfahren mit stationären Ultraschallbädern bei absatzweise oder kontinuierlicher Regenerierung der Fängerphase und absatzweisem oder kontinuierlichem Durchsatz der zu reinigenden Festkörper gearbeitet wird.

26. Abwandlung des Verfahrens nach Ansprüchen 1 bis 25 dadurch gekennzeichnet, daß man den Schmutzfänger wenigstens anteilsweise räumlich getrennt von den zu reinigenden Formteilen anordnet und die bevorzugt gelöste Tenside enthaltende Wasch- und Reinigungsflüssigkeit absatzweise oder kontinuierlich über den Schmutzfänger leitet, woraufhin die Flüssigphase bevorzugt dem Reinigungsverfahren wieder zugeführt 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-3 339 048 (NEA NUCLEAR ENGINEERING FÜR ANWENDUNGSTECHNIK) * Patentansprüche *	1	B 08 B 3/12 C 11 D 3/37 C 11 D 3/12 C 11 D 17/04														
A	FR-A-2 199 470 (WAVE ENERGY SYSTEM INC.) * Patentansprüche *	1															
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 101, Nr. 20, November 1984, Seite 124, Zusammenfassung Nr. 173491t, Columbus, Ohio, US; & DD-A-208 378 (VEB Petrolchemisches Kombinat Schwedt) 02-05-1984	1															
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)														
			C 11 D B 08 B														
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.																	
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 02-06-1987	Prüfer COLLER 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></td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</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		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
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																	
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																