

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
14. Januar 2016 (14.01.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/005462 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C11D 11/00 (2006.01) *D06F 35/00* (2006.01)
C11D 17/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/065626

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. Juli 2015 (08.07.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2014 213 314.9 9. Juli 2014 (09.07.2014) DE

(71) Anmelder: **HENKEL AG & CO. KGAA** [DE/DE];
Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder: **SCHMIEDEL, Peter**; Am Dammsteg 44,
40591 Düsseldorf (DE). **DREJA, Michael**; Gut
Vellbrüggen 10, 41469 Neuss (DE). **NITSCH, Christian**;
Otto-Hahn-Str. 185, 40591 Düsseldorf (DE). **KESSLER,**
Arnd; Schellberg 17, 40789 Monheim am Rhein (DE).
LUNEAU, Benoit; Johann-Peter-Melchior-Str. 40, 40885
Ratingen (DE). **STREY, Reinhard**; Pfäuenstr. 9, 41540
Dormagen (DE). **KLEMMER, Anna**; Sonnenweg 31,
51465 Bergisch Gladbach (DE). **BASTIGKEIT,**
Thorsten; Gennebrecker Str. 248, 42279 Wuppertal (DE).
MÜLLER-KIRSCHBAUM, Thomas; Spichernstr. 24,
42699 Solingen (DE). **BODE, Nicole**; Wagnerstr. 3, 40212

Düsseldorf (DE). **SPILL, Iwona**; Orchideenweg 9, 12357
Berlin (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)



WO 2016/005462 A1

(54) **Title:** WASHING LIQUID AND WASHING METHOD

(54) **Bezeichnung:** WASCHFLOTTE UND WASCHVERFAHREN

(57) **Abstract:** The invention relates to an aqueous washing liquid in a device for cleaning soiled textile substrates containing a plurality of water-insoluble solid particles and a liquid phase, which contains a microemulsion, and to a textile washing method using said type of washing liquid.

(57) **Zusammenfassung:** Gegenstand der Erfindung sind eine wässrige Waschflotte in einer Vorrichtung zur Reinigung von verschmutzten textilen Substraten enthaltend eine Vielzahl von wasserunlöslichen festen Teilchen und eine Flüssigphase, die eine Mikroemulsion enthält, sowie ein Textilwaschverfahren unter Einsatz einer derartigen Waschflotte.

WASCHFLOTTE UND WASCHVERFAHREN

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Textilwaschverfahren, welches unter Ausbildung einer Mikroemulsion oder eines Mikroemulsionssystems durchgeführt wird, und die dabei zum Einsatz kommende Waschflotte.

Es ist ein lange bestehendes Bedürfnis, Fettansammlungen effektiv entfernen zu können. Daher zielt in der Regel jedes Waschverfahren darauf ab, zumindest hydrophobe Anteile der Ansammlungen zu entfernen. Um dann die Aufnahme der hydrophoben Anteile der Ansammlungen in die Waschlauge zu bewirken, muss eine thermodynamisch attraktive Umgebung für diese Ansammlungen geschaffen werden.

Der Stand der Technik bietet hierfür unterschiedliche Lösungen an. Ein Verfahren zur Reinigung und Imprägnierung von Funktionstextilien wird in der internationalen Patentanmeldung WO 2006/066986 A1 beschrieben, wobei zunächst die Textilien mit einer sogenannten kurzen Flotte, d.h. einer Flotte, welche ein Verhältnis des Gewichts der Menge trockenen Textils zum Gewicht der Wassermenge von größer 1:8 aufweist, benetzt werden und anschließend eine vorbestimmte Menge eines hydrophoben Wirkstoffs mittels Wasser aus der Waschmittelvorratskammer in den Laugenbehälter eingespült und mit den befeuchteten Textilien in Kontakt gebracht wird. Gemäß WO 2010/031675 wird die Ausrüstungszusammensetzung in Form feiner Tröpfchen (Spray) auf den vorbefeuchteten Wäscheposten aufgesprüht.

Aus der WO 2005/003268 ist ein Waschverfahren bekannt, in welchem das Waschmittel in weniger Wasser dispergiert wird als bei herkömmlichen Verfahren und die Wäsche somit bei einem größeren Verhältnis der Menge des trockenen Textils zur Menge Wasser mit einer weniger stark verdünnten Waschflotte kontaktiert wird. An die Waschmittelformulierung selber werden keine speziellen Anforderungen gestellt. Das Verhältnis des Gewichts der Menge der trockenen Wäsche zum Gewicht der Wassermenge beträgt 1:2 bis 4:1.

Aus der WO 2013/134168 A ist ein Waschverfahren bekannt, in welchem in mindestens 2 aufeinanderfolgenden Unterwaschzyklen die Wäsche im ersten Unterwaschzyklus mit einer konzentrierteren Waschmittelzusammensetzung behandelt wird als in einem zweiten

Unterwaschzyklus. Ein Waschzyklus ist dabei der Zeitraum von der Erstellung einer Waschflotte bis zum Entfernen der Waschflotte aus der Waschmaschine. Ein Waschzyklus kann in Unterwaschzyklen unterteilt sein, wobei am Ende des ersten Unterwaschzyklus die Waschflotte nicht entfernt, zu Beginn des zweiten Zyklus aber neues, zusätzliches Wasser in die bereits existierende Waschflotte eingespeist wird. Dabei ist es bevorzugt, dass der erste Unterwaschzyklus länger dauert als der zweite. An die Waschmittelformulierung selber werden keine speziellen Anforderungen gestellt.

Die WO 2012/048911 A offenbart ein Waschverfahren in einer Waschmaschine, wobei die Reinigungsmittel und ggf. verschiedene Reinigungsmittel oder Komponenten hiervon in den Innenraum der Waschmaschine versprüht werden. Das Verfahren und die Steuerung der Maschine sind so ausgerichtet, dass wesentlicher weniger Wasser beim Reinigen wie auch beim Spülen verbraucht wird als bei herkömmlichen Verfahren. Weitere Anforderungen an die Reinigungsmittel mit Ausnahme der Eigenschaft, dass diese versprühbar sein müssen, werden nicht gestellt.

Es ist bekannt, dass Mikoemulsionen thermodynamisch stabile Emulsionen sind und extrem niedrige Grenzflächenspannungen aufweisen. Der Fachmann weiß außerdem, dass zur Ablösung von Schmutz die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und der Fettkomponente der Anschmutzung erniedrigt werden muss.

Die WO 2013/110682 A beschreibt Reinigungsmittel insbesondere für das manuelle Geschirrspülen, aber auch zur Vorbehandlung von Wäsche, wobei die Mittel 1 bis 50 Gew.-% anionische Tenside und 1 bis 36 Gew.-% Salze enthalten und welche bei Kontakt mit Ölen und/oder Fetten spontan eine Mikroemulsion bilden. Weiterhin werden Mikroemulsionen beschrieben, welche 1 bis 50 Gew.-% Aniontenside, 1 bis 36 Gew.-% Salze, 10 bis 80 Gew.-% Wasser sowie 10 bis 80 Gew.-% mindestens eines Triglycerids oder einer Mischung eines Triglycerids und einem oder mehreren Bestandteilen aus der Gruppe bestehend aus Wachsen, Lipiden, Terpenen, Triterpenen und Fettsäuren enthalten. Die Bildung der Mikroemulsion erfolgt in situ mit den auf der zu reinigenden Oberfläche befindlichen Triglyceriden oder Triglycerid enthaltenden Mischungen.

Aus dem US-amerikanischen Patent US-A 6121220 sind saure Reinigungsmittel für harte Oberflächen bekannt, die in Form einer Mikroemulsion vorliegen können. Eine Anwendung derartiger Emulsionen in einer Waschmaschine wird nicht empfohlen.

Die Patentanmeldungen EP 0160762 A und WO 95/27035 A schlagen O/W-Mikroemulsionen als Waschmittel vor.

In der deutschen Patentanmeldung DE 10129517 A wird vorgeschlagen, Mikroemulsionen aus Wasser, einer oder mehrerer hydrophoben Komponenten und nichtionischen Tensiden auf Zuckerbasis als Fleckvorbehandlungsmittel für Textilien oder zum Reinigen von harten Oberflächen anzuwenden. Die Eignung dieser Mikroemulsionen für den Einsatz in Waschmaschinen wird nicht beschrieben.

EP-A-1371718 offenbart polymere Nanopartikel mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 1 bis 10 nm, die als Gewebepflegezusätze in Waschmittelrezepturen zur Verbesserung der Eigenschaften wie beispielsweise Erweichung, Faltenresistenz, Schmutz- und Fleckenentfernung, Soil-Release, Farbübertragung, Farbstoff-Fixierung, statische Kontrolle und Anti-Schaumbildung enthalten, geeignet sind. Die Nanopartikel können mit Silikonverbindungen in der Waschmittelformulierung verwendet werden, oder können mit Silikongruppen funktionalisiert werden, um deutlich verschiedene Textilpflegeeigenschaften der Zubereitungen zu erweitern.

US-A-4655952 lehrt ein Reinigungsmittel und ein Verfahren zu seiner Herstellung, das Detergens für textile Oberflächen, insbesondere von textilen Bodenbelägen. Das Produkt enthält einen pulverisierten, porösen Träger eines geschäumten, plastifizierten Harnstoff-Formaldehyd-Harzschaum, der mit Reinigungsmittel angereichert ist, und enthält ein wasserhaltiges Tensid, das auf das Trägermaterial, wobei das Wasser in dem Trägermaterial vollständig homogen haftet.

JP-A-04241165 betrifft die Behandlung eines gefärbten Naturfasermaterial mit einem Aussehen ähnlich der eines stone-washed Stoff unter Vermeidung der Mängel der stone-wash-Behandlung und offenbart die Behandlung von indigo-gefärbtem Denim Kleidung durch Rühren und Waschen in Wasser oder in einer wässrigen Lösung eines Detergens unter Reibungskontakt mit Vollgummikugeln enthält und 10-50 Gew.-% eines Schleifmittels wie MgO mit einer Teilchengröße von 60-200 mesh.

DE-A-1 900 002 offenbart feste Wasch- und Reinigungsmittel, oberflächenaktive Substanzen, Waschen, nicht-oberflächenaktive Reinigungssalze und Waschzusätze, die Polymere von Vinylverbindungen mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von weniger als 1 mm enthalten.

WO-A-01/71083 offenbart eine Waschmaschine, die eine Trommel zur Aufnahme von zu waschenden Artikeln aufweist, wobei die Trommel mindestens zwei drehbare Trommelabschnitte und einen Antrieb aufweist, die Trommel eine Vielzahl von unterschiedlichen Trommel Modi, einschließlich eines Modus umfasst, in der die drehbaren Trommelteile angetrieben werden, um eine relative Drehung zwischen ihnen zu bewirken. Eine Steuerung steuert das Gerät, um eine

Vielzahl von unterschiedlichen Spülprogrammen auszuführen, wobei jedes Waschprogramm einen zugehörigen Trommelmodus aufweist.

WO 2010/094959 A1 betrifft die Reinigung von Substraten unter Verwendung eines lösungsmittelfreien Reinigungssystems, das die Verwendung von nur geringen Mengen an Wasser benötigt. Ganz besonders beschäftigt sich die Schrift mit der Reinigung von Textilfasern mit Hilfe eines solchen Systems, und stellt eine Vorrichtung zur Verwendung in diesem Zusammenhang bereit.

WO-A-2007/128962 ermöglicht die effiziente Trennung des Substrats von den Polymerteilchen nach Abschluss des Reinigungsprozesses und beschreibt ein Design zur Verwendung von zwei internen Trommeln.

Schließlich offenbart die WO 2011/073062 A bikontinuierliche Mikroemulsionssysteme, welche als Fleckvorbehandlungsmittel geeignet sind und im Hauptwaschgang bei neutralem pH-Wert feste und verfestigte Fettansammlungen zu lösen imstande sind.

Anwendern von Wasch- und Reinigungsprozessen, sowohl im privaten, als auch im gewerblichen Bereich, ist es intuitiv geläufig, dass zur Entfernung starker Verschmutzungen die Anwendung einer konzentrierten Reinigungsflotte mit anschließender Verdünnung zu einem besseren Reinigungsergebnis führt als die sofortige Anwendung einer verdünnten Reinigerlösung. Die Beispiele hierfür sind zahlreich:

1. Zum Haarewaschen wird Shampoo in konzentrierter Form in die Haare gegeben. Erst nach Einwirkung der konzentrierten Lösung wird verdünnt und ausgespült.
2. Zum Waschen stark verschmutzter Hände werden Handwaschprodukte (beispielsweise Gelees oder Pasten, auch Flüssigseife) im Markt angeboten, die in konzentrierter Form eingerieben werden. Erst wenn sich das Reinigungsprodukt mit der (ölgigen) Anschmutzung innig vermischt hat, wird verdünnt. Diese Produkte können ihre Wirkung nicht entfalten, wenn sie gleich verdünnt angewendet werden, z.B. in ein Waschbecken gegeben werden.
3. Beim Geschirrspülen z.B. stark fettiger Pfannen gibt der Anwender intuitiv einige Tropfen reines Spülmittel auf den Schwamm oder direkt in die Pfanne. Das Reinigungsergebnis ist dann besser bzw. einfacher als in der verdünnten Anwendung im Spülbecken.

4. Bei gewerblichen Reinigungsprozessen, z.B. einer KFZ-Motorwäsche wird der (öl-) verschmutzte Gegenstand zunächst mit einem Reinigerkonzentrat eingesprüht, welches dann nach inniger Vermischung mit dem Öl der Anschmutzung, z.B. mit einem Hochdruckreiniger verdünnt und entfernt wird.

Anders ist die Situation bei einer herkömmlichen Textilwäsche. Hier kommt die Waschflotte sofort in relativ hoher Verdünnung zur Anwendung. Der Vorteil in der Reinigungsleistung, der sich durch die Einwirkung einer konzentrierten Tensidlösung ergibt, wird hier nicht genutzt.

Ohne an eine Theorie gebunden sein zu wollen, ist der kolloid- und grenzflächenchemische Hintergrund der höheren Reinigungsleistung einer konzentrierten Tensidlösung im Phasenverhalten von Wasser/Tensid/Ölmischungen und der daraus resultierenden Grenzflächenspannung zwischen Wasser- und Ölphasen zu suchen. Wie in der noch nicht veröffentlichten DE 10 2014 202 990 dargestellt ist, können bestimmte Tensidsysteme bei höheren Konzentrationen W/O-Emulsionen (Winsor II-Systeme) bilden. Bei Verdünnung wird ein Dreiphasenbereich mit einer Mikroemulsion, einer Excess-Ölphase und einer Excess-Wasserphase durchlaufen, der sich durch eine extrem niedrige Grenzflächenspannung und damit durch ein hohes Fett-Solubilitätsvermögen auszeichnet. Bei weiterer Verdünnung schlägt der Emulsionstyp um zu einer O/W-Emulsion (Winsor I-System). In diesem Zustand befindet sich für gewöhnlich eine verdünnte Waschflotte.

Bei der Lehre der vorgenannten Schrift wurde durch die Verwendung des Winsor II-Systems statt einer einphasigen Mikroemulsion bereits eine erhebliche Einsparung an Tensid erreicht. Selbstverständlich kann die gleiche Reinigungsleistung auch von einer einphasigen Mikroemulsion erreicht werden, dann aber mit einem wesentlich höheren Eintrag an Tensiden.

Hier wird als Verkaufsprodukt ein Konzentrat vorgeschlagen, das bei einer gewissen Verdünnung auf eine sogenannte "kurze Flotte" ein Winsor II-System ergibt, und damit eine verbesserte Waschleistung an fettigen Anschmutzungen ergibt. Dieses Winsor II-System kann in einer frühen Phase des Waschganges, gewissermaßen als "Vollflächen-Vorbehandlung" unter geringer Durchfeuchtung der Textilien und ohne das Vorhandensein freier Waschflotte auf die fettigen Anschmutzungen einwirken und sich mit ihnen innig vermischen. Es wird in einer späteren Phase des Waschganges dann unter Durchlaufen des Dreiphasengebietes zu einem Winsor I-System weiterverdünnt welches dem Wegspülen des solubilisierten Fettschmutzes dient. Die maschinentechnische Herausforderung bei der Umsetzung dieser Lehre der besteht darin, die geringe Flüssigkeitsmenge der "kurzen Flotte" gleichmäßig auf die Textilien in einer Waschladung

zu verteilen. In bisherigen Prototypen wurde diese kurze Flotte auf die Waschlading mit einer Sprühvorrichtung aufgesprüht. Solche Maschinen stehen jedoch kommerziell nicht zur Verfügung.

Neuerdings stehen jedoch alternative Verfahren zur Verfügung, eine geringe Flüssigkeitsmenge auf eine Textilladung gleichmäßig aufzubringen. Als Beispiel sind hier Polyamidflakes zu nennen, die sich durch ein hohes Schmutzaufnahmevermögen auszeichnen und die im Stande sind, eine geringe Flüssigkeitsmenge in der Waschlading umzuverteilen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es somit, eine Waschflotte bereitzustellen, welche in Form einer kurzen Flotte durch wasserunlösliche feste Teilchen umverteilt werden kann.

Ferner ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung durch die Kombination dieser Mittel einen Waschgang unter Verwendung der wasserunlöslichen Teilchen effizienter zu machen, insbesondere den Wasserverbrauch zu reduzieren.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich Mikroemulsionen in Verbindung mit einer Umverteilung durch wasserunlösliche feste Teilchen in vorteilhafter Weise in einem Waschgang als Waschmedium einsetzen lassen. Durch die Teilchen lassen sich die üblichen Nachteile von Mikroemulsionen vermeiden, z.B. der hohe Bedarf an Tensiden oder die schwierige Umverteilung einer geringen Flüssigkeitsmenge in der Waschlading.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass sich gegenüber einem marktüblichen Waschmittel eine höhere Waschwirkung erzielen lässt, wenn die im Waschgang in Verbindung mit den wasserunlöslichen, festen Teilchen aufgebrachte Waschlösung (die o.g. „kurze Flotte“) eine Mikroemulsion darstellt oder sie ein Tensidsystem enthält, das mit Öl spontan eine Mikroemulsion bilden kann.

Unter einer Mikroemulsion versteht man in der Fachliteratur eine thermodynamisch stabile Mischung aus Wasser, Öl(en) und Amphiphil(en). Die Mikrostruktur kann wie bei Emulsionen üblich O/W oder W/O sein. Bei Mikroemulsionen findet man darüber hinaus auch bikontinuierliche Strukturen. Meistens sind Mikroemulsionen klar, da ihre Tröpfchengröße im nm-Bereich deutlich unterhalb der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes liegt. Die Klarheit wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch als Indikator für das Vorliegen einer Mikroemulsion in einer Wasser/Öl/Amphiphilmischung gewertet.

Nach Winsor können Mikroemulsionssysteme bestehend aus einer Wasserkomponente, einer Ölkomponente und einem Amphiphil gemäß ihrer Phasengleichgewichte in 4 Typen unterteilt werden.

Bei einem Mikroemulsionssystem vom Winsor Typ I ist das Tensid vor allem in Wasser und in einer O/W-Mikroemulsionsform löslich. Es besteht aus einer tensidreichen wässrigen Phase (O/W-Mikroemulsion) und einer überschüssigen, aber tensidarmen Ölphase.

Bei einem Mikroemulsionssystem vom Winsor Typ II ist das Tensid vor allem in einer Ölphase und in einer W/O-Mikroemulsionsform löslich. Sie besteht aus einer tensidreichen Ölphase (W/O-Mikroemulsion) und einer überschüssigen, aber tensidarmen wässrigen Phase.

Ein Mikroemulsionssystem vom Winsor Typ III stellt eine häufig bikontinuierliche Mikroemulsion dar, die auch Mittelphasen-Mikroemulsion genannt wird, aus einer tensidreichen mittleren Phase, welche mit einer tensidarmen wässrigen Phase wie auch einer tensidarmen Ölphase koexistiert.

Ein Mikroemulsionssystem vom Winsor Typ IV hingegen ist eine einphasige homogene Mischung und stellt im Gegensatz zu den Winsor Typen I bis III, die aus 2 oder 3 Phasen bestehen, von denen nur eine Phase eine Mikroemulsion darstellt, insgesamt eine Mikroemulsion dar. Es bedarf in der Regel hoher Tensidkonzentrationen, um diese Einphasigkeit zu erlangen, während bei Mikroemulsionssystemen vom Winsor Typ I und Typ II deutlich geringere Tensidkonzentrationen erforderlich sind, um zu einem stabilen Phasengleichgewicht zu kommen. Aus diesem Grund werden Mikroemulsionen vom Winsor Typ IV zwar häufig in der Patentliteratur beschrieben, kommen jedoch selten oder gar nicht in häuslichen Maschinenwaschprozessen zum Einsatz. Die große erforderliche Tensidmenge macht einen solchen Prozess unwirtschaftlich und ist auch nicht zuletzt wenig umweltfreundlich.

In Verbindung mit den wasserunlöslichen, festen Partikeln, werden die erforderliche Flüssigkeitsmenge und der Stoffeinsatz eines solchen Systems jedoch erheblich reduziert, so dass die letzteren Nachteile überwunden werden und eine einphasige Mikroemulsion (Winsor IV) in Verbindung mit den wasserunlöslichen festen Partikeln eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung darstellt.

Nach Bancroft ist der Emulsionstyp sowohl vom Emulgator als auch davon abhängig, in welcher Phase sich der Emulgator, beispielsweise ein Tensid oder verschiedene Tenside, löst. Werden wasserlösliche, also hydrophile Emulgatoren, beispielsweise Aniontenside, eingesetzt, so entstehen O/W-Emulsionen. Aber Aniontenside können durch Zusatz von Elektrolyten durch

elektrostatische Abschirmung der hydrophilen Kopfgruppe der Aniontenside hydrophober gemacht werden, so dass W/O-Emulsionen erreicht werden. So ist es möglich, durch Zusatz von Salzen eine Phaseninversion durchzuführen und eine O/W-Emulsion mit Aniontensid als Emulgator in eine W/O-Emulsion zu überführen. Diese kann dann mit dem fett- und öartigen Schmutz in Wechselwirkung treten, sich mit dem Schmutz auf der Faser vermischen, wodurch die Grenzflächenspannung zwischen den vorhandenen fett- und öartigen Anschmutzungen und der Wasserphase erniedrigt wird. Durch ein Verdünnen der Emulsion wird dann die Salzkonzentration herabgesetzt, die Abschirmung der ionischen Kopfgruppe des Aniontensids wird schwächer und das Aniontensid dadurch wieder hydrophiler. Der fett- und öartige Schmutz kann dadurch zusammen mit der Mikroemulsion besser vom Textil abgelöst und in der wässrigen Flotte dispergiert und letztendlich mit der wässrigen Flotte abtransportiert werden.

Ebenso wird das Verhalten der Emulgatoren durch die Temperatur beeinflusst.

Werden hydrophobe Emulgatoren, beispielsweise nichtionische Tenside, eingesetzt, so entstehen W/O-Emulsionen. Eine Zugabe von Salz ist dabei nicht erforderlich. Durch höhere Anwendungstemperaturen werden die Niotenside hydrophober und können noch besser mit fett- und öartigem Schmutz in Wechselwirkung treten. Wird beim Verdünnen der Flotte die Temperatur wieder herabgesetzt, so werden die Niotenside wieder hydrophiler, der fett- und öartige Schmutz kann dadurch besser vom Textil abgelöst und in der wässrigen Flotte dispergiert und letztendlich mit der wässrigen Flotte abtransportiert werden.

So können durch Temperaturregelungen und/oder Zugabe von Salzen gezielt Phaseninversionen erreicht werden.

Unter einem zur Bildung einer Mikroemulsion fähigen Tensidsystem wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein wässriges Tensidsystem verstanden, das eine größere Menge an Öl zu solubilisieren vermag, ohne dass Trübungen erkennbar sind. Ein solches System enthält im Rahmen der vorliegenden Erfindung weniger als 5 Gew.-% Amphiphil, bevorzugt weniger als 4 Gew.-% Amphiphil, besonders bevorzugt weniger als 3 Gew.-% Amphiphil und ist imstande, mehr als 0,25 Gew.-%, bevorzugt mehr als 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 1 Gew.-% eines Öls klar zu solubilisieren. Üblicherweise zeichnen sich solche Systeme durch eine besonders niedrige Grenzflächenspannung gegenüber dem betreffenden Öl aus. Bevorzugt sind Grenzflächenspannungen < 5 mN/m, besonders bevorzugt < 3 mN/m und ganz besonders bevorzugt < 1 mN/m.

Die erfindungsgemäße Mikroemulsion enthält dabei

- Tenside: Nichtionische Tenside, anionische Tenside, kationische Tenside und/oder, amphotere Tenside. In einer besonderen Ausführungsform enthält das Tensidsystem der Mikroemulsion lineares Alkylbenzolsulfonat. Die Konzentrationen betragen dabei weniger als 5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 4 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 3 Gew.-%. Je niedriger die erforderliche Konzentration zur Bildung einer Mikroemulsion ist, umso effizienter ist das Tensidsystem und damit umso vorteilhafter.
- Optional Öle in Konzentrationen < 10 Gew.-%, bevorzugt < 5 Gew.-%, besonders bevorzugt < 3 Gew.-%. Unter Ölen sollen hier im Wesentlichen mit Wasser unmischbare Öle verstanden werden. Sie dienen insbesondere zur Anlösung fettiger Anschmutzungen. Es können Alkane eingesetzt werden, bevorzugt sind biologisch abbaubare Öle mit Ether- oder Estergruppen. Auch ist der Einsatz von Terpenen möglich. Ein bevorzugtes Öl ist z.B. Dioctylether. Übliche Parfümöle, die mit dem Ziel der Beduftung der Wäsche zugesetzt werden, sollen hier nicht als Ölkomponente im Sinne der Erfindung gewertet werden.
- Optional Salze in Konzentrationen von 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 0 Gew.-% bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0 bis 3 Gew.-%
- Optional Cotenside. Cotenside sind Amphiphile, die aufgrund ihres Molekülbaus selbst keine tensidtypischen Mizellen bilden, jedoch in die mizellare Struktur üblicher Tenside eingebaut werden und deren Morphologie sowie die Grenzflächeneigenschaften beeinflussen. Cotenside sind beispielsweise mittellangkettige Fettalkohole (Pentanol bis Dodecanol), aliphatische oder aromatische Alkoholethoxylate mit niedrigem EO-Grad (z.B. Fettalkohlethoxylate mit 1-3 EO, Phenoxyetanol), Monoglyceride oder Glycerinether, (z.B. Ethylhexylglycerid) etc.
- Optional amphiphile Polymere. Diese dienen der Effizienzsteigerung des Tensidsystems, d.h. dessen minimaler Konzentration oberhalb derer eine Mikroemulsion gebildet werden kann.
- Weitere übliche Waschmittelinhaltsstoffe, allen voran Enzyme, Bleichmittel, Buildersubstanzen, Komplexbildner, wasserlösliche Lösungsmittel, optische Aufheller, Duftstoffe etc.
- Hilfsstoffe z.B. Stabilisatoren, Rheologiemodifizierer, Farbstoffe etc.

In einer besonderen Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Mikroemulsion Salze, jedoch kein Cotensid.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Mikroemulsion Cotensid, jedoch keine Salze abgesehen von den üblichen, in Waschmitteln enthaltenen Mengen. In einer weiteren besonderen Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Mikroemulsion sowohl Salze als auch Cotenside.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit eine wässrige Waschflotte in einer Vorrichtung zur Reinigung von verschmutzten textilen Substraten enthaltend eine Vielzahl von wasserunlöslichen festen Teilchen und eine Flüssigphase, dadurch gekennzeichnet, dass die Flüssigphase eine Mikroemulsion enthält.

Weitere Ausführungsformen finden sich in den unabhängigen Ansprüchen sowie in den davon abhängigen Ansprüchen.

Da der Zusatz einer Ölkomponente im Rahmen der vorliegenden Erfindung zwar vorteilhaft, aber optional ist, bedeutet der Ausdruck "Mikroemulsion" in diesem Zusammenhang immer, dass das System imstande ist, mit den Fett- und Ölkomponenten der Anschmutzung eine Mikroemulsion zu ergeben, also ein "mikroemulsionsfähiges" System zu ergeben. Das Waschmedium als solches kann in diesem Fall auch als eine "Mikroemulsion ohne Ölkomponente" betrachtet werden, insbesondere, wenn eine gegebenenfalls ausreichende Menge an Öl bereits aus dem textilen Substrat kommend in der Waschflotte vorliegt.

Aus Gründen der Bequemlichkeit würde man dem Verbraucher nicht direkt eine solche Mikroemulsion an die Hand geben. Diese enthält zwar eine beträchtliche Tensidkonzentration, jedoch immer noch eine hohe Menge an Wasser, so dass der Verbraucher große Gebinde tragen müsste, die zudem eines hohen Verpackungsaufwandes bedürften. Daher würde man dem Verbraucher ein wasserarmes Konzentrat an die Hand geben, welches beim Ansetzen mit Wasser, beispielsweise in einer entsprechenden Verdünnungsvorrichtung in der Maschine, in einer Weise verdünnt wird, dass eine einphasige Mikroemulsion entsteht.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird somit vorzugsweise ein Konzentrat eingesetzt, das folgende Bestandteile enthält:

- 5 bis 80 Gew.-% Tenside
- Optional ein Cotensid. Cotenside sind amphiphile Verbindungen, die aufgrund ihrer geringen Löslichkeit oder anderer Eigenschaften im binären System keine Mizellen bilden, jedoch in die Mizellen und Grenzflächenfilme eines üblichen Tensidsystems eingelagert werden und diese in ihren Eigenschaften verändern. Beispiele sind Fettalkohole, Fettsäuren in protonierter Form, Partialglyceride, niedrigethoxylierte nichtionische Tenside
- Optional Salze in Mengen von 0 Gew.-% bis 70 Gew.-%
- Optional 0 bis 60 Gew.-% einer Ölkomponente
- Wasser
- Weitere übliche Waschmittelinhaltsstoffe

und welches bei Verdünnung mit Wasser um einen Faktor von 2 bis 20 eine einphasige Mikroemulsion ergibt.

Um die Nachteile der einphasigen Mikroemulsion, d.h. den hohen Tensideintrag, auch in Kombination mit wasserunlöslichen festen Teilchen zu vermeiden, kann auch im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Lehre der obengenannten, noch nichtveröffentlichten Patentanmeldung DE 10 2014 202 990 genutzt werden, d.h. es ist nicht der Einsatz einer einphasigen Mikroemulsion erforderlich, sondern ein Zweiphasensystem vom Typ Winsor II, das bei Verdünnung ein Dreiphasensystem durchläuft (Winsor II) und schließlich in einem Zweiphasensystem vom Winsor I-Typ endet.

Wesentlich im Sinne der vorliegenden Erfindung ist somit der Einsatz eines Systems vom Winsor II-Typ gemäß der Lehre der genannten Patentanmeldung der Verbindung mit wasserunlöslichen festen Teilchen (Partikeln) in einem Waschgang.

Analog zu den einphasigen Mikroemulsionen gilt auch hier, dass als Verkaufsprodukt ein wasserärmeres Konzentrat vorteilhaft ist.

Dementsprechend ist ein Konzentrat bestehend aus

- 1 bis 80 Gew.-%, insbesondere 2 bis 35 Gew.-% Tensid
- optional einem Cotensid
- Salze in Mengen von 20 Gew.-% bis 70 Gew.-%
- 2 bis 60 Gew.-% einer Ölkomponente
- Wasser
- weiteren üblichen Waschmittelinhaltsstoffe

besonders bevorzugt.

Insbesondere im Bereich der gewerblichen Wäscherei ist jedoch der direkte Einsatz von Mikroemulsionen bzw. Winsor II-Systemen, die zusammen mit den wasserunlöslichen, festen Teilchen die erfindungsgemäße Waschflotte bilden, ohne weiteres möglich. Der Vorteil des direkten Einsatzes der Mikroemulsion liegt darin, dass in der Waschmaschine keine definierte Verdünnung des erfindungsgemäßen Konzentrats stattfinden muss. Der typische Nachteil, dass eine große Wassermenge transportiert werden muss, spielt in der gewerblichen Wäscherei u.U. keine so große Rolle, da dort geeignete Förder- und Transportmedien zur Verfügung stehen und eine Handhabung größerer Flüssigkeitsmengen in Tanks, Fässern oder Kanistern ohne weiteres möglich ist.

Selbstverständlich kann auch, insbesondere im Bereich der gewerblichen Wäscherei, die Verdünnung des erfindungsgemäßen Konzentrats zur eigentlichen erfindungsgemäßen Mikroemulsion, die zusammen mit den wasserunlöslichen, festen Teilchen die erfindungsgemäße Waschflotte bildet, in einer externen, von der eigentlichen Waschmaschine räumlich getrennten Vorrichtung erfolgen, und die Mikroemulsion oder das Winsor II System anschließend in den Wäschebehandlungsraum der Waschmaschine eingebracht werden.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung umfasst ein Verfahren zum Reinigen eines verschmutzten textilen Substrats, wobei das Verfahren die Behandlung des Substrats mit einer Formulierung einschließt, die eine Vielzahl von wasserunlöslichen festen Teilchen umfasst, bei dem die Teilchen gegebenenfalls nach einer Regeneration mit oder ohne Einsatz der erfindungsgemäßen Mikroemulsionen in weiteren Reinigungsverfahren gemäß dem Verfahren wiederverwendet werden.

Das Substrat umfasst textile Substrate, jedes gegebenenfalls aus einer Vielzahl von Materialien, die entweder eine natürliche Faser, wie Baumwolle, oder synthetische Textilfasern, beispielsweise Nylon 6,6 oder ein Polyester sein können.

Die wasserunlöslichen festen Teilchen können anorganischer oder organischer Natur sein. Bei den festen Teilchen sind beispielsweise Zeolithe, Tone oder Keramik besonders bevorzugt. Die Teilchen können eine gewisse Hydrophilie aufweisen, um eine Benetzung mit der Waschflotte zu ermöglichen.

Die organischen wasserunlöslichen festen Teilchen können eine beliebige Vielzahl unterschiedlicher Polymere umfassen. Insbesondere bevorzugt werden Polyalkene wie Polyethylen und Polypropylen, Polyester und Polyurethane. Bevorzugt werden jedoch die Polymerteilchen aus Polyamid, ganz besonders Teilchen aus Nylon, am meisten bevorzugt in der Form von Nylon-Chips. Die Polyamide sind besonders wirksam für wässrige Flecken/Schmutzentfernung, während Polyalkene besonders nützlich für die Entfernung von ölhaltigen Flecken sind. Gegebenenfalls können Copolymere der obigen polymeren Materialien für die Zwecke der Erfindung eingesetzt werden.

Verschiedene Nylon Homo- oder Co-Polymere können verwendet werden, einschließlich Nylon 6 und Nylon 6,6. Vorzugsweise umfasst das Polyamid Nylon 6,6-Homopolymer mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht im Bereich von 5.000 bis 30.000 Dalton, vorzugsweise 10.000 bis 20.000 Dalton, am meisten bevorzugt von 15.000 bis 16.000 Dalton.

Die wasserunlöslichen festen Teilchen beziehungsweise Granulate, Partikel oder Formkörper sind von einer solchen Form und Größe, die eine gute Fließfähigkeit und engen Kontakt mit dem textilen Substrat ermöglicht. Bevorzugte Formen der Teilchen schließen Kugeln und Würfel ein, aber die bevorzugte Teilchenform ist zylindrisch. Die Teilchen sind vorzugsweise so bemessen, dass sie jeweils ein Durchschnittsgewicht in dem Bereich von 20-50 mg, vorzugsweise 30-40 mg haben. Im Falle der am meisten bevorzugten zylindrisch geformten Teilchen beträgt der bevorzugte durchschnittliche Teilchendurchmesser 1,5 bis 6,0 mm, besonders bevorzugt 2,0 bis 5,0 mm, am meisten bevorzugt 2,5 bis 4,5 mm, während die Länge der zylindrischen Teilchen ist bevorzugt im Bereich von 2,0 bis 6,0 mm, besonders bevorzugt 3,0 bis 5,0 mm und am meisten bevorzugt im Bereich von 4,0 mm beträgt.

Vor der Reinigung kann das textile Substrat, vorzugsweise durch Benetzen mit Wasser oder aber direkt mit der erfindungsgemäßen Mikroemulsion, befeuchtet werden, um eine zusätzliche Verbesserung für die Waschflotte bereitzustellen und dadurch eine Verbesserung der Transporteigenschaften innerhalb des Systems zu ermöglichen (Vorbehandlung). Dadurch wird eine effizientere Übertragung von waschaktiven Substanzen bzw. der erfindungsgemäßen Mikroemulsion auf das Substrat erreicht und die Entfernung von Verschmutzungen und Flecken aus dem Substrat erleichtert. Vorzugsweise wird die Benetzungsbehandlung durchgeführt, um ein Substrat zu Flüssigphasen-Gewichtsverhältnis von 1 : 0,1 bis 1 : 5 zu erreichen; mehr bevorzugt liegt das Verhältnis zwischen 1 : 0,2 und 1 : 2 liegt, wobei besonders günstige Ergebnisse mit in Verhältnissen wie 1 : 0,2, 1:1 und 1:2 erzielt werden. Jedoch können in einigen Fällen erfolgreiche Ergebnisse mit dem Substrat zu Flüssigphasen-Verhältnisse von bis 1 : 50 erreicht werden, obwohl solche Verhältnisse im Hinblick auf die erheblichen Mengen an Abwasser, die erzeugt werden, nicht bevorzugt sind. Der Anteil der Flüssigphase der Waschflotte besteht sich als der Anteil der gesamten Waschflotte inklusive der wasserunlöslichen festen Teilchen, der erhalten wird, wenn man die wasserunlöslichen festen Teilchen mittels Zentrifugieren von 8 kg der die festen wasserunlöslichen Teilchen enthaltenden Waschflotte für 5 Minuten in einer Zentrifuge mit horizontal montiertem zylindrischen Drehkörper von 515 mm Innendurchmesser und 370 mm innerer Tiefe bei 1400 Umdrehungen pro Minute von dem flüssigen Anteil abtrennt.

Das Gewichtsverhältnis der wasserunlöslichen festen Teilchen zum textilen Substrat beträgt im Allgemeinen 0,1:1 bis 10:1 Gewichtsteile, insbesondere 0,5 :1 bis 5:1 Gewichtsteile. Dabei wird der Anteil der wasserunlöslichen festen Teilchen als Gewicht der Teilchen im trockenen Zustand, d.h. nach 24-stündiger Lagerung bei 21°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 65%, bestimmt.

Erfindungsgemäß können die wasserunlöslichen festen Teilchen vor dem Einsatz mit dem oben beschriebenen Konzentrat nach an sich bekannten Verfahren beschichtet werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Textilwaschverfahren in einer Waschmaschine unter Einsatz einer wasserunlösliche Teilchen enthaltenden Waschflotte, wie oben definiert, insbesondere in einer Waschmaschine mit einem Waschzyklus, der dadurch gekennzeichnet ist, dass

- der zu reinigende Wäscheposten in den Wäschebehandlungsraum der Waschmaschine gelegt wird;
- ein erfindungsgemäßes Konzentrat in eine separate, räumlich vom Waschmittelbevorratungsraum der Waschmaschine getrennte Verdünnungsvorrichtung gegeben wird;
- alternativ hierzu das erfindungsgemäße Konzentrat direkt in den Wäschebehandlungsraum der Waschmaschine gegeben wird, beispielsweise über eine Beschichtung der wasserunlöslichen, festen Partikel
- ein Verdünnung auf eine "kurzen Flotte" erfolgt, die zusammen mit wasserunlöslichen festen Teilchen in den Wäschebehandlungsraum der Waschmaschine transportiert wird, wobei die kurze Flotte eine einphasige Mikroemulsion oder ein zweiphasiges System vom Winsor Typ II darstellt ;
- alternativ hierzu die erfindungsgemäße Mikroemulsion oder das erfindungsgemäße Winsor II-System direkt eingesetzt wird.#
- eine Wechselwirkung der kurzen Flotte (einphasige Mikroemulsion oder Winsor Typ II) und der Partikel mit dem im Wäscheposten vorhandenen Schmutz, stattfindet wodurch eine Entspannung des fett- und ölartigen Schmutzes auf der Faser bewirkt wird;
- Verdünnen der kurzen Flotte mit Wasser, wobei die Mikroemulsionen oder das Winsor II System in einen Winsor I Zustand übergehen mit anschließendem Ausspülen.
- Abtransport der Teilchen.

Das erfindungsgemäße Konsumentenprodukt, aus dem die erfindungsgemäße Waschflotte, insbesondere in einer Waschmaschine, welche über eine Kurzflottenwaschtechnik verfügt, hergestellt werden kann, stellt ein ein- oder mehrphasiges Konzentrat dar, welches bei Raumtemperatur beispielsweise granulär, flüssig, gelförmig oder pastös sein kann aber auch in Form eines Formkörpers (Stückig, Tablette o.Ä.). Die Lehre der Erfindung macht sich zunutze, dass die in der Waschmaschine zur Anwendung gelangende Waschmittelzusammensetzung eine einphasige Mikroemulsion oder ein Mikroemulsionssystem vom Winsor Typ II darstellen soll, das Konzentrat, welches das Konsumentenprodukt darstellt, jedoch nicht bereits in Form einer Mikroemulsion oder eines Mikroemulsionssystems vom Winsor Typ II vorliegen muss. Für die

Zwecke der Erfindung ist es ausreichend, wenn das Konzentrat beim Verdünnen mit Wasser und insbesondere in einer Waschmaschine in ein Mikroemulsionssystem vom Winsor Typ II überführt werden kann. Es kann jedoch von Vorteil sein, wenn auch das Konzentrat bereits als Mikroemulsionssystem vom Winsor Typ II vorliegt. Ebenso kann es bevorzugt sein, wenn das Konzentrat als Mikroemulsion vom Winsor Typ IV vorliegt, wenn sich diese bei der Erstellung der Waschflotte in ein Mikroemulsionssystem vom Winsor Typ II umwandeln lässt. Da ein Mikroemulsionssystem vom Winsor Typ II zweiphasig ist, kann es im Interesse einer gleichmäßigen Verteilung der kurzen Flotte auf dem Waschgut zweckmäßig sein, dass das Konzentrat aus einem Mikroemulsionssystem des Winsor Typs II bei der Anwendung nicht makroskopisch getrennt vorliegt, sondern die Applikation in einer Weise erfolgt, dass eine Emulsion aus den beiden Phasen des Winsor Typ II Systems aufgebracht wird. Eine derartige Emulsion kann beispielsweise durch entsprechendes Vermischen, insbesondere Rühren des Mikroemulsionstyps vor der Applikation auf das Waschgut erfolgen.

Unter Kurzflottenwaschtechnik wird im Sinne der Erfindung das Vorsehen eines ersten Unterwaschzyklus verstanden, in welchem der erste Kontakt des Textils oder Wäschepostens mit der Waschflotte erfolgt, wobei das Verhältnis des Gewichts des trockenen Textils oder Wäschepostens zur Flüssigphase der erfindungsgemäßen Waschflotte mindestens 1:8 beträgt, vorzugsweise aber eine kurze Flotte zur Anwendung gelangt, in der das Verhältnis des Gewichts des trockenen Textils oder Wäschepostens zur Flüssigphase der Flotte mindestens 1:4, insbesondere nicht kleiner als 1:2 ist, beispielsweise 1:2 bis 4:1, vorteilhafterweise 1:2 bis 2:1 beträgt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung stellt das Waschverfahren, das mit der erfindungsgemäßen Waschflotte bestehend aus einer Vielzahl von wasserunlöslichen festen Teilchen arbeitet, eine ganz besonders bevorzugte Ausführungsform der Kurzflottenwaschtechnik dar.

Erfindungsgemäß besteht die im ersten Unterwaschzyklus zum Einsatz kommende wässrige Flotte aus einer einphasigen Mikroemulsion oder einem Mikroemulsionssystem vom Winsor Typ II. In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung wird die Obergrenze des Gewichtsverhältnisses des trockenen Textils oder Wäschepostens zur wässrigen Flotte vom Winsor Typ II dadurch beschränkt, dass sichergestellt sein soll, dass der gesamte Wäscheposten während des ersten Unterwaschzyklus vollständig durchfeuchtet werden kann. Denn nur dann ist sichergestellt, dass die Mikroemulsion mit allen Verschmutzungen in Wechselwirkung treten kann. Die Untergrenze des Gewichtsverhältnisses des trockenen Textils oder Wäschepostens zur Flüssigphase der Flotte vom Winsor Typ II oder der einphasigen Mikroemulsion wird in bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung dadurch gegeben, dass bei der Anwendung in der Waschmaschine so wenig wie möglich „freie Flotte“, also so wenig wie möglich überschüssige Flotte, welche nicht von dem Textil

oder dem Wäscheposten im ersten Unterwaschzyklus aufgesaugt werden kann und im Laugensumpf der Waschmaschine verbleibt, vorhanden ist. Ganz besonders bevorzugt ist aus diesem Grund ein Gewichtsverhältnis des trockenen Textils oder Wäschepostens zur wässrigen Flotte von 1:2 bis 1:1, insbesondere von nicht kleiner als 1:1,5.

Das Konzentrat enthält vorzugsweise Tenside, welche nach Verdünnung in der einphasigen Mikroemulsion oder dem Mikroemulsionssystem vom Winsor Typ II als Emulgatoren dienen. Bevorzugt sind in den Konzentraten und den Mikroemulsionen anionische und/oder nichtionische Tenside, wobei eine Kombination aus anionischen und nichtionischen Tensiden im Hinblick auf die Entfernung verschiedenster Anschmutzungen besonders vorteilhaft ist. Der Gehalt der Konzentrate an Tensiden und insbesondere an einer Kombination aus anionischen und nichtionischen Tensiden beträgt vorzugsweise 1 bis 80 Gew.-%, insbesondere 5 bis 30 Gew.-%.

Die in der Kurzflottenwaschtechnik zum Einsatz kommenden Mikroemulsionen bzw. Mikroemulsionssysteme vom Winsor Typ II weisen in der Regel mindestens 0,05 Gew.-% an Tensiden, insbesondere an einer Kombination aus anionischen und nichtionischen Tensiden auf. Bevorzugt sind hier Gehalte von mindestens 0,2 Gew.-%, vorzugsweise von 0,3 bis maximal 15 Gew.-%, insbesondere an einer Kombination aus anionischen und nichtionischen Tensiden.

Geeignete anionische Tenside umfassen Alkylbenzolsulfonsäuresalze, Olefinsulfonsäuresalze, C₁₂₋₁₈-Alkansulfonsäuresalze, Fettalkoholsulfat, Fettalkoholethersulfate, aber auch Fettsäureseifen oder eine Mischung aus zwei oder mehr dieser anionischen Tenside. Von diesen anionischen Tensiden sind Alkylbenzolsulfonsäuresalze, Fettalkohol(ether)sulfate und Mischungen daraus besonders bevorzugt.

Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂₋₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch C₁₂₋₁₈-Alkansulfonate und die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Salze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxo-Alkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen

bevorzugt. Aus waschtechnischem Interesse sind die C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate sind geeignete anionische Tenside.

Auch Fettalkoholethersulfate, wie die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇₋₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉₋₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, insbesondere C₁₂₋₁₄-Fettalkohole mit 2 EO sind geeignet.

Weitere geeignete anionische Tenside sind Fettsäureseifen. Geeignet sind gesättigte und ungesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, (hydrierten) Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern-, Olivenöl- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische. Vorzugsweise beträgt der Gehalt der Konzentrate an Fettsäureseifen 0 bis 5 Gew.-%.

Die anionischen Tenside einschließlich der Fettsäureseifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Magnesium- oder Ammoniumsalze vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natriumsalze und/oder Ammoniumsalze vor. Zur Neutralisation einsetzbare Amine sind vorzugsweise Cholin, Triethylamin, Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Methylethylamin oder eine Mischung daraus, wobei Monoethanolamin bevorzugt ist.

Geeignete nichtionische Tenside umfassen alkoxylierte Fettalkohole, alkoxylierte Oxo-Alkohole, alkoxylierte Fettsäurealkylester, Fettsäureamide, alkoxylierte Fettsäureamide, Polyhydroxyfettsäureamide, Alkylphenolpolyglycolether, Aminoxide, Alkylpolyglucoside und Mischungen daraus.

Als alkoxylierte Fettalkohole werden vorzugsweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 2 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear ist. Insbesondere sind Alkoholethoxylate mit 12 bis 18 C-Atomen, zum Beispiel aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 5 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 2 EO, 3 EO, 4 EO oder 7 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO, C₁₆₋₁₈-Alkohole mit 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen. Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO. Es ist besonders bevorzugt, dass ein C₁₂₋₁₈-Alkohol, insbesondere ein C₁₂-C₁₄-Alkohol oder ein C₁₃-Alkohol mit durchschnittlich 2 EO oder 3 EO als nichtionisches Tensid eingesetzt wird.

Neben den reinen Ethylenoxid-Addukten sind aber auch entsprechende Propylenoxidaddukte, insbesondere auch EO/PO-Mischaddukte vorteilhaft mit besonderer Bevorzugung von C₁₆-C₁₈-Alkylpolyglykolethern mit jeweils 2 bis 8 EO- und PO-Einheiten. In einigen Ausführungsformen sind auch EO/BO-Mischaddukte und sogar EO/PO/BO-Mischaddukte bevorzugt. Zu den besonders bevorzugten EO/PO-Mischaddukten zählen C₁₆-C₁₈-Fettalkohole mit weniger PO- als EO-Einheiten, insbesondere C₁₆-C₁₈-Fettalkohole mit 4 PO und 6 EO oder C₁₆-C₁₈-Fettalkohole mit 2 PO und 4 EO.

Die angegebenen Alkoxylierungsgrade (EO = Ethylenoxid; PO = Propylenoxid; BO = Butylenoxid) stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf.

Wie bereits oben dargestellt sind anorganische Salze nicht zwingend erforderlich, um einphasige Mikroemulsionen oder Mikroemulsionen vom Winsor Typ II herstellen zu können. Allerdings sind Konzentrate, insbesondere aniontensidhaltige Konzentrate bevorzugt, welche ein oder mehrere anorganische Salze enthalten. Bevorzugte anorganische Salze sind dabei Alkalimetallsulfate und Alkalimetallhalogenide, insbesondere -chloride, sowie Alkalimetallcarbonate. Ganz besonders bevorzugte anorganische Salze sind Natriumsulfat, Natriumhydrogensulfat, Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat und Mischungen aus diesen. Der Gehalt der Konzentrate an einem oder mehreren anorganischen Salzen beträgt vorzugsweise 0 bis 70 Gew.-%. In den Mikroemulsionen oder Mikroemulsionssystemen vom Winsor Typ II beträgt der Gehalt an einem oder mehreren anorganischen Salzen 0 bis 20 Gew.-% und vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%, wobei sich Konzentrationen von 8 bis 12 Gew.-% als besonders bevorzugt herausgestellt haben.

In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung enthalten die Konzentrate auch ein oder mehrere Zusatzöle. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einem Zusatzöl, welches zusätzlich und bewusst zu den auf den zu waschenden Textilien vorhandenen fett- und ölartigen Anschmutzungen eingesetzt wird, im Prinzip jede nicht mit Wasser mischbare oder in Kombination mit Wasser 2 Phasen ausbildende organische nicht-tensidische Flüssigkeit verstanden, welche selber über ein Fettlösevermögen verfügt. Insbesondere sind solche Zusatzöle bevorzugt, die nicht nur ein gutes Fettlösevermögen aufweisen, sondern auch biologisch abbaubar und geruchlich akzeptabel sind. Besonders bevorzugte Konzentrate weisen als Zusatzöl Dioctylether, Ölsäure, Limonen, niedermolekulare Paraffine und/oder niedermolekulare Silikonöle, beispielsweise auch das aus der chemischen Reinigung bekannte Lösungsmittel Cyclosiloxan D5, auf. Auch aromatische Lösungsmittel wie Toluol sind selbstverständlich effektive Zusatzöle für die hier angegebenen Zwecke; auf sie wird aber aus toxikologischen Gründen in der Regel verzichtet. Der

Gehalt der Konzentrate an einem oder mehreren Zusatzölen beträgt vorzugsweise 0 bis 60 Gew.-% und insbesondere 2 bis 50 Gew.-%.

Der Einsatz eines oder mehrerer Zusatzöle in dem erfindungsgemäßen Konzentrat hat mehrere Vorteile. Zunächst funktionieren Zusatzöle als Lösungsmittel für die Fette, welche bei den Anwendungstemperaturen in der Waschmaschine in fester Form vorliegen. Außerdem ist der öl- und fettartige Schmutz auf der Wäsche in der Regel nicht genau definiert. Es ist daher nicht von vornherein bekannt, welche Tenside in der W/O-Emulsion enthalten sein müssen, um tatsächlich mit dem Schmutz derart in Wechselwirkung zu treten, dass dieser entspannt wird und aus dem Textil herausgespült werden kann. Hinzu kommt, dass ohne das Vorhandensein von Zusatzölen der fett- und ölarartige Schmutz auf den Textilien das Mikroemulsionssystem aus dem Gleichgewicht bringen könnte. Wird aber von vornherein im Konzentrat eine zusätzliche hydrophobe Komponente wie oben definiert (Zusatzöl) eingesetzt, so ist der Einfluss des fett- und ölarartigen Schmutzes auf der Wäsche auf das Gleichgewicht der Mikroemulsion vernachlässigbar und die Wahrscheinlichkeit einer gewünschten Wechselwirkung und Entspannung des Schmutzes auf der Textilfaser wird deutlich erhöht.

In den zu erstellenden einphasigen Mikroemulsionen oder Mikroemulsionssystemen vom Winsor Typ II beträgt der Gehalt an einem oder mehreren Zusatzölen vorzugsweise 0 bis 20 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 15 Gew.-%, wobei sich Konzentrationen von 1 bis 12 Gew.-% als besonders bevorzugt herausgestellt haben.

Insbesondere lassen sich aus den erfindungsgemäßen Konzentraten durch Verdünnen mit Wasser Mikroemulsionssysteme vom Winsor Typ II herstellen, welche 0,1 bis 5 Gew.-% Tenside, vorteilhafterweise 0,2 bis 1 Gew.-% Tenside unter besonderer Bevorzugung von weniger als 0,1 Gew.-% Tensiden, und 0,5 bis 5 Gew.-%, vorteilhafterweise 1 bis 3 Gew.-% Zusatzöle enthalten. Unter weiterer Bevorzugung weisen die vorgenannten Mikroemulsionssysteme vom Typ Winsor 2 80 bis 94,6 Gew.-% Wasser und 0 bis 15 Gew.-% anorganische Salze, vorzugsweise 1 bis 12 Gew.-% anorganische Salze, insbesondere 5 bis 10 Gew.-% anorganische Salze auf.

In weiteren Ausführungsformen ist es bevorzugt, dass die Konzentrate anorganische Salze und/oder Zusatzöle aufweisen. Es hat sich dabei als besonders vorteilhaft erwiesen, insbesondere wenn anionische und nichtionische Tenside in den Konzentraten enthalten sind, dass die Konzentrate sowohl ein oder mehrere anorganische Salze als auch ein oder mehrere Zusatzöle aufweisen. Das Gewichtsverhältnis anorganisches Salz zu Zusatzöl kann in Abhängigkeit von den eingesetzten Tensiden in einem breiten Rahmen variieren. Besonders bevorzugte Zusatzöle, die in

Kombination mit anorganischen Salzen vorliegen, sind Di-Ether. Mit besonderem Vorteil kommt dabei Di-n-Octylether zum Einsatz.

Darüber hinaus kann das Konzentrat ferner mindestens eine, vorzugsweise zwei oder mehr aus der folgenden Gruppe ausgewählte Bestandteile enthalten: Gerüststoffe, Bleichmittel, Elektrolyte, nichtwässrige, aber mit Wasser mischbare Lösungsmittel, Enzyme, pH-Stellmittel, Parfüme, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Hydrotrope, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farbübertragungsinhibitoren, antimikrobielle Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Konservierungsmittel, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Bittermittel, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel, weichmachende Komponenten sowie UV-Absorber.

Als Gerüststoffe, die in dem Konzentrat enthalten sein können, sind insbesondere Silikate, Aluminiumsilikate (insbesondere Zeolithe), Carbonate, Salze organischer Di- und Polycarbonsäuren sowie Mischungen dieser Stoffe zu nennen.

Organische Gerüststoffe, welche in dem Konzentrat vorhanden sein können, sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Als Gerüststoffe sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet. Dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, zum Beispiel solche mit einer relativen Molekülmasse von 600 bis 750.000 g / mol. Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 1.000 bis 15.000 g / mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 1.000 bis 10.000 g / mol, und besonders bevorzugt von 1.000 bis 5.000 g / mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Geeignet sind weiterhin copolymeren Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

In den flüssigen Waschmitteln werden aber bevorzugt lösliche Gerüststoffe, wie beispielsweise Citronensäure, oder Acrylpolymeren mit einer Molmasse von 1.000 bis 5.000 g / mol eingesetzt.

Den Mikroemulsionssystemen bzw. dem Konzentrat, das zur Herstellung der Mikroemulsionen dient, können zusätzlich zu den Zusatzölen nichtwässrige Lösungsmittel zugesetzt werden, die mit Wasser mischbar sind. Geeignete nichtwässrige Lösungsmittel umfassen ein- oder mehrwertige Alkohole, Alkanolamine oder Glykolether. Beispielsweise werden die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propandiol, Butandiol, Methylpropandiol, Glycerin, Diglykol, Propyldiglycol, Butyldiglykol, Hexylenglycol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykolmethylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethylether, Propylenglykolethylether, Propylenglykolpropylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmonoethylether, Methoxytriglykol, Ethoxytriglykol, Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol sowie Mischungen dieser Lösungsmittel. Hierbei ist aber zu berücksichtigen, dass Art und Menge der nicht-wässrigen, aber mit Wasser mischbaren Lösungsmittel so ausgewählt sein müssen, dass bei Erstellung der kurzen Flotte ein Mikroemulsionssystem vom Winsor Typ II entstehen kann.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kommen wasserfreie oder zumindest nahezu wasserfreie Konzentrate zum Einsatz, in denen vorzugsweise im Wesentlichen nur so viel Wasser enthalten ist, wie durch die zu ihrer Herstellung verwendeten Rohstoffe eingeschleppt wird, ohne dass aktiv Wasser zugegeben wird. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter nahezu wasserfrei verstanden, dass der Gehalt an Wasser in den Konzentraten nicht mehr als 2 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 1 Gew.-% beträgt. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegen die Konzentrate in Form einer wasserfreien Paste vor, welche Tenside, insbesondere eine Mischung aus anionischen und nichtionischen Tensiden enthält. Vorteilhafterweise liegt der Tensidgehalt, insbesondere der Mischung aus anionischen und nichtionischen Tensiden, in den wasserfreien Pasten in denselben Bereichen wie bei den wasserhaltigen Konzentraten. Analoges gilt auch für die übrigen Bestandteile der Konzentrate. An Stelle des Wassers können die Pasten in bevorzugten Ausführungsformen zusätzliche feinteilige Feststoffe, beispielsweise Aluminosilikate, wie Zeolithe oder Smektite oder Bentonite, oder auch Kieselsäuren, beispielsweise vom Typ der Aerosile® enthalten. Diese feinteiligen Zusatzstoffe beeinflussen die Phasengrenzen und die Stabilität der aus den Pasten herzustellenden Mikroemulsionssysteme vom Winsor Typ II nicht wesentlich.

Die erfindungsgemäßen Konzentrate können nach jedem beliebigen und aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren hergestellt werden.

Es ist außerdem bevorzugt, die erfindungsgemäßen Konzentrate in Form von Einmalportionen anzubieten. Hierzu zählen insbesondere Behälter aus wasserlöslichen Materialien, welche mit den erfindungsgemäßen Konzentraten befüllt sind. Besonders bevorzugt sind Einkammer- oder Mehrkammerbehälter, vor allem aus Polyvinylalkohol oder Polyvinylalkoholderivaten oder Copolymeren mit Vinylalkohol oder Vinylalkohol-Derivaten als Monomer. Diese Einmalportionen stellen sicher, dass die für die Erstellung des Mikroemulsionssystems vom Winsor Typ II und für die damit verbundene entsprechende Leistung richtige Menge des erfindungsgemäßen Konzentrats in dem ersten Unterwaschzyklus zum Einsatz gelangt. Gegebenenfalls können in Abhängigkeit von der Menge des zu waschenden Textils oder Wäschepostens auch mehrere Einmalportionen zum Einsatz kommen.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung sieht vor, dass die Konzentrate in auf einen Träger aufgranulierter Form vorliegen. Als Trägermaterialien kommen die aus dem Stand der Technik zu Waschmitteln bekannten Trägermaterialien in Frage. Insbesondere bevorzugt sind Inhaltstoffe von Waschmitteln wie Gerüststoffe und Alkaligeber, beispielsweise Alkalicarbonate oder Zeolithe, oder Bleichmittel wie Percarbonate oder Enzymgranulate, aber auch Natriumsulfate oder Silikate und insbesondere solche Substanzen, welche ein hohes Aufnahmevermögen für Flüssigkeiten aufweisen, beispielsweise Kieselsäuren. Derartige aufgranulierte Produkte können außerdem mit feinteiligen Materialien abgedudert sein, welche zu diesem Zweck aus dem Stand der Technik bekannt sind. Besonders bevorzugt sind Kieselsäuren, Zeolithe oder andere Aluminosilikate, aber auch Mischungen aus Kieselsäuren und Zeolithen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines wie oben beschriebenen Konzentrats zur Ausbildung einer kurzen Flotte eines Mikroemulsionssystems vom Winsor Typ II. Alle Sachverhalte und Ausführungsformen, die für die Konzentrate beschrieben wurden, besitzen auch für die Verwendung Gültigkeit.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Textilwaschverfahrens setzt man eine Waschmaschine, insbesondere eine Haushaltswaschmaschine, mit einem Waschzyklus mit mindestens zwei aufeinanderfolgenden Unterwaschzyklen ein, wobei

- im ersten Unterwaschzyklus eine kurze Flotte im Wäschebehandlungsraum der Waschmaschine vorliegt,
- eine Wechselwirkung der kurzen Flotte mit dem im Wäscheposten vorhandenen Schmutz im ersten Unterwaschzyklus stattfindet, wodurch die Grenzflächenspannung zwischen den vorhandenen fett- und ölartigen Anschmutzungen und der Wasserphase erniedrigt wird,

- anschließend in mindestens einem weiteren Unterwaschzyklus die Flotte mit Wasser bis zur Ausbildung einer langen Flotte verdünnt wird,
- dabei der Schmutz vom Wäscheposten gelöst wird und
- zum Ende des letzten Unterwaschzyklus der Schmutz zusammen mit der langen Flotte aus dem Wäschebehandlungsraum abtransportiert wird.

Diese Ausgestaltung des Verfahrens sieht vor, dass ein Waschzyklus mit mindestens 2 aufeinanderfolgenden Unterwaschzyklen durchgeführt wird. Ein Waschzyklus ist dabei der Zeitraum von der Erstellung einer ersten Waschflotte bis zum Entfernen der Waschflotte aus der Waschmaschine. Der Waschzyklus ist in mindestens zwei Unterwaschzyklen unterteilt, wobei am Ende des ersten bis vorletzten Unterwaschzyklus die Waschflotte nicht entfernt wird. In der bevorzugten Ausführungsform, welche einen Waschzyklus mit 2 aufeinanderfolgenden Unterwaschzyklen vorsieht, wird zu Beginn des ersten Unterwaschzyklus die kurze Flotte in Form einer Mikroemulsion oder eines Mikroemulsionssystems vom Winsor Typ II gebildet oder im Falle, dass das eingesetzte Konzentrat bereits als Mikroemulsionssystem vom Winsor Typ II vorlag, beibehalten, während zu Beginn des zweiten Unterwaschzyklus neues, zusätzliches Wasser in die bereits existierende Waschflotte unter Ausbildung einer langen Flotte eingespeist wird. Bei dieser Verdünnung, die auch als ein erster Spülschritt angesehen werden kann, findet ein Brechen der einphasigen Mikroemulsion oder eine Phaseninversion des Winsor II-Systems statt und es entsteht in der Regel eine Winsor I-Emulsion.

Ein erfindungsgemäßes Verfahren wird vorzugsweise in einer Waschmaschine, welche eine Kurzflottenwaschtechnik ermöglicht, ausgeführt. Die oben bereits getroffenen Aussagen zur Kurzflottenwaschtechnik und zur kurzen Flotte gelten entsprechend. Die in Frage kommenden Maschinen erlauben den Einsatz von Konzentraten oder aufgranulierten Konzentraten zur Erstellung einer kurzen Flotte in der Maschine. Besonders bevorzugt sind hierbei Waschmaschinen, in denen die kurze Flotte durch eine Vielzahl an wasserunlöslichen, festen Teilchen umverteilt wird.

Da ein Mikroemulsionssystem vom Winsor Typ II zweiphasig ist, wird ein Verfahren bevorzugt, welches im Interesse einer gleichmäßigen Verteilung der kurzen Flotte auf dem Wäscheposten vorsieht, dass das Mikroemulsionssystem des Winsor Typs II während der Applikation nicht makroskopisch getrennt vorliegt, sondern als Emulsion der beiden Phasen in den Wäschebehandlungsraum eingebracht und auf den Wäscheposten aufgebracht wird. Diese temporäre Emulsion kann beispielsweise durch kräftiges Mischen, insbesondere durch Rühren gebildet werden.

In einer besonderen Ausführungsform misst die Maschine das Gewicht des trockenen Textils oder Wäschepostens und führt die zur Ausbildung der kurzen Flotte erforderliche Menge Wasser zu. Dieses wird mit den erfindungsgemäßen Konzentraten in der oben genannten Mischvorrichtung oder direkt im Wäschebehandlungsraum der Maschine unter Ausbildung einer einphasigen Mikroemulsion oder eines Mikroemulsionssystems vom Winsor Typ II vermischt. Ebenfalls können in einer besonderen Ausführungsform die wasserunlösliche, festen Teilchen, die zusammen mit der kurzen Flotte die erfindungsgemäße Waschflotte bilden, mit den erfindungsgemäßen Konzentraten vorab beschichtet sein. In oder außerhalb der Waschtrommel wird anschließend die zur Entstehung des Mikroemulsionssystems erforderliche Wassermenge zudosiert, um eine temporäre Emulsion des an und für sich zweiphasigen Mikroemulsionssystems vom Winsor Typ II herstellen zu können, kann es bevorzugt sein, dass die Maschine einen Raum vorsieht, in welchem eine temporäre Emulsion aus dem Konzentrat und dem zugeleiteten Wasser gebildet werden kann. Dies kann durch das Vorsehen einer Mischvorrichtung, vorzugsweise einer Rührvorrichtung in diesem Mischraum unterstützt werden. Dabei kann es sich bei dem Mischraum zur Herstellung einer temporären Emulsion um die Einspülspülkammer einer Waschmaschine, insbesondere einer Haushaltswaschmaschine, aber auch um einen zusätzlichen Raum in der Maschine, insbesondere der Haushaltswaschmaschine, handeln.

Es ist weiterhin bevorzugt, dass die Maschine nach der Gewichtsbestimmung des Wäschepostens dessen Gewicht für den Verbraucher oder den gewerblichen Anwender ablesbar anzeigt, so dass der Verbraucher die entsprechende Menge des Konzentrats dosieren kann. Die entsprechenden Dosiermengen der Konzentrate in Abhängigkeit von dem Gewicht des Wäschepostens, welche zur Ausbildung des Mikroemulsionssystems vom Winsor Typ II erforderlich sind, können vom Verbraucher auf der Umverpackung der Konzentrate abgelesen werden und/oder werden bei einer entsprechend programmierbaren Maschine durch die Maschine selber angegeben.

Da eine freie Waschflotte, also Flotte, die nicht vom Wäscheposten aufgesaugt werden kann oder sich in den Zwischenräumen der wasserunlösliche, festen Teilchen befindet und im Laugensumpf der Maschine verbleibt eine unnötige Verdünnung des Systems und gegebenenfalls sogar eine Verschlechterung des Waschergebnisses zur Folge hätte, sieht das erfindungsgemäße Verfahren vor, dass so wenig wie möglich freie Flotte entsteht. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn im ersten Unterwaschzyklus ein Verhältnis des Gewichts des trockenen Textils oder Wäschepostens zu der kurzen Flotte von mindestens 1:8, vorzugsweise von mindestens 1:4, insbesondere von nicht kleiner als 1:2, beispielsweise von 1:2 bis 4:1 ausgebildet wird. Insbesondere ist es bevorzugt, wenn im ersten Unterwaschzyklus ein Verhältnis des Gewichts des trockenen Textils oder Wäschepostens zur kurzen Flotte nicht kleiner als von nicht kleiner als 1:1,5 ausgebildet wird. In besonderen Verfahren kann dieses Verhältnis 1:1,2 bis 1,2:1, idealerweise auch 1:1 betragen.

Die gleichmäßige Verteilung der kurzen Flotte auf dem Wäscheposten erfolgt in der Waschmaschine durch die Vielzahl an wasserunlöslichen, festen Partikeln, die zusammen mit der Flüssigkeit und dem Wäscheposten umgewälzt werden. Zur Einbringung der kurzen Flotte in den Wäschebehandlungsraum kann auch vorzugsweise ein Spritz-, Sprüh- oder Umpumpsystem, beispielsweise eine Umwälzpumpe zum Einsatz kommen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein Verfahren vorgeschlagen, welches ein Verhältnis des Gewichts des trockenen Textils oder Wäscheposten zur kurzen Flotte von 1:2 bis 1:1,5 vorsieht, wobei die Verteilung der kurzen Flotte mittels einer Umwälzpumpe erfolgt.

Zum Ende des ersten Unterwaschzyklus wird, in einer bevorzugten Ausführungsform die Waschflotte, die Erfindungsgemäß die wasserunlöslichen, festen Teilchen einschließt, nicht entfernt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden am Ende des ersten Unterwaschganges zwar eine eventuell vorhandene freie Flotte, d.h. eine Flotte, die nicht in den Textilien oder den Zwischenräumen der wasserunlöslichen, festen Teilchen gebunden ist, entfernt, nicht aber die Teilchen selbst.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden zum Ende des ersten Unterwaschzyklus die wasserunlöslichen, festen Partikel aus dem Wäschebehandlungsraum der Maschine entfernt und in ein Reservoir außerhalb des Wäschebehandlungsraumes gebracht.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden am Ende des ersten Unterwaschzyklus die wasserunlöslichen festen Partikel aus dem Wäschebehandlungsraum entfernt und durch andere, die nicht mit der kurzen Flotte beaufschlagt sind, ersetzt. Auf diese Weise können Teile der kurzen Flotte mehrfach verwendet werden.

Zum Beginn des zweiten Unterwaschzyklus erfolgt eine zusätzliche Einspeisung von Wasser, was letztendlich zur Ausbildung einer Flotte führt, wie sie von herkömmlichen Waschverfahren bekannt ist. Diese am weitesten verdünnte Flotte wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung - zur besseren Unterscheidung von der kurzen Flotte - lange Flotte genannt. Die lange Flotte kann im Sinne der vorliegenden Erfindung auch als das Ergebnis eines ersten Spülganges entstehen. Die Flotte, welche die Verdünnungsstufen der kurzen Flotte bis hin zu langen Flotte umfasst, wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung Verdünnungsflotte genannt. Während der Verdünnung der kurzen Flotte bis zur Ausbildung der langen Flotte wird die Konzentration des Waschmittels in der Flotte herabgesetzt. Zudem wird in einer bevorzugten Ausführungsform durch die Verdünnung der

Konzentration des bevorzugt enthaltenen Salzes die Hydrophilie und Wasserlöslichkeit eines bevorzugt enthaltenen nichtionischen Tensids erhöht. Hierdurch wird eine Phaseninversion hervorgerufen, wobei zunächst ein Mikroemulsionssystem vom Winsor Typ III und zuletzt bei weiterer Verdünnung ein Emulsionssystem vom Winsor Typ I ausgebildet wird. Ohne sich auf die Theorie beschränken zu wollen, geht die Anmelderin davon aus, dass die Ausbildung des Mikroemulsionssystems vom Winsor Typ III für die verbesserte Ablösung des durch das Mikroemulsionssystem vom Winsor Typ II entspannten Schmutzes verantwortlich ist. Der Fachmann weiß, dass die Grenzflächenspannung im Dreiphasengebiet des Mikroemulsionssystems vom Winsor Typ III sehr niedrig ist. Ebenso ist bekannt, dass niedrige Grenzflächenspannungen das Ablösen von Fett fördern. Ein weiterer Vorteil der niedrigen Grenzflächenspannungen der Mikroemulsionssysteme vom Winsor Typ III ist, dass durch die bessere Fettlösekraft weniger Tensid eingesetzt werden kann als bei einphasigen Mikroemulsionen vom Winsor Typ IV, wodurch das Verfahren wirtschaftlicher umweltfreundlicher gestaltet werden kann. Das Zusammenspiel des Mikroemulsionssystems vom Winsor Typ II in der kurzen Flotte im ersten Unterwaschzyklus und den Mikroemulsionssystemen vom Winsor Typ III und vom Winsor Typ I in dem zweiten Unterwaschzyklus oder den weiteren Unterwaschzyklen führt dann zu den besonders guten Waschergebnissen.

Dennoch sind auch Waschflotten bestehend aus den wasserunlöslichen, festen Teilchen und einer einphasigen Flüssigphase vom Winsor Typ IV Gegenstand der vorliegenden Erfindung, da die Kombination mit den Teilchen viele Nachteile der einphasigen Winsor IV-Mikroemulsion in einem herkömmlichen Waschverfahren überwindet.

Wie bereits beschrieben, wird der zweite Unterwaschzyklus durch die Zuleitung von Wasser gestartet, wodurch die kurze Flotte verdünnt wird. Erfolgt die restliche Zugabe des Wassers bis zur endgültigen Verdünnung und damit Ausbildung der langen Flotte ohne weitere zeitliche Unterbrechung, so findet die Phaseninversion über das Mikroemulsionssystem vom Winsor Typ III bis hin zum Mikroemulsionssystem vom Winsor Typ I in dem zweiten Unterwaschzyklus statt.

Es kann jedoch von Vorteil sein, wenn die Verdünnung der kurzen Flotte bis zur langen Flotte in einzelnen Stufen erfolgt, also mit Unterbrechungen der Wasserzugabe erfolgt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird also ein Textilwaschverfahren wie oben beschrieben durchgeführt, bei welchem die Phaseninversion während des zweiten Unterwaschzyklus oder während der weiteren Unterwaschzyklen erfolgt, wobei zunächst ein Mikroemulsionssystem vom Winsor Typ III und zuletzt vom Winsor Typ I ausgebildet wird. Insbesondere bevorzugt ist ein Verfahren, welches durch das Durchlaufen von mindestens 3 Unterwaschzyklen gekennzeichnet ist, wobei der zweite Unterwaschzyklus die Herstellung eines

Mikroemulsionssystem vom Winsor Typ III als Verdünnungsflotte und der dritte Unterwaschzyklus das Waschverfahren mit der langen Flotte, also der endgültigen Menge des eingeleiteten Wassers, gegebenenfalls bis zum Abtransport der langen Flotte umfasst. Der zweite Unterwaschzyklus kann mehrere Stufen umfassen, welche verschiedene Verdünnungsstufen darstellen, wobei jedoch in allen Stufen ein Mikroemulsionssystem vom Winsor Typ III vorliegt. Sobald die Verdünnung so weit fortgeschritten ist, dass die Phaseninversion zum Winsor Typ I erfolgt, beginnt der dritte Unterwaschzyklus. Eine weitere Zugabe von Wasser in diesem dritten Unterwaschzyklus ist selbstverständlich möglich, aber weder aus Leistungsgründen erforderlich noch aus ökologischen oder ökonomischen Gründen erstrebenswert und daher nicht bevorzugt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird im ersten Unterwaschzyklus und insbesondere nur im ersten Unterwaschzyklus die Heizung der Maschine eingeschaltet, während die Heizung im zweiten Unterwaschzyklus und - falls vorhanden - weiteren Unterwaschzyklen und in gegebenenfalls nachfolgenden Spülzyklen vorzugsweise ausgeschaltet ist.

Alternativ kann der Maschine auch durch eine interne oder externe Heizvorrichtung erwärmtes Wasser zur Herstellung der Mikroemulsionssysteme der kurzen Flotte zugeführt werden, welches im Laufe des ersten Unterwaschzyklus abkühlt. Die Verdünnung zur langen Flotte erfolgt dann vorzugsweise mit kaltem Wasser. Dies hat insbesondere dann Vorteile, wenn die einphasige Mikroemulsion oder das Mikroemulsionssystem vom Winsor Typ II in der kurzen Flotte Niotenside enthält. Niotenside werden mit steigender Temperatur hydrophober, mit sinkender Temperatur hydrophiler. Die aufgeheizten Niotenside bewirken eine höhere Hydrophobie der kurzen Flotte, wodurch die Wechselwirkung mit fett- und ölarbigem Schmutz und dessen Entspannung auf den Textilien verbessert wird, während die Niotenside in der sich abkühlenden Verdünnungsflotte und der kälteren langen Flotte hydrophiler werden und sich von dem Wasser zusammen mit dem Schmutz besser ausspülen und abtransportieren lassen. In diesem bevorzugten Verfahren wird also das Brechen der Mikroemulsion bzw. die Phaseninversion vom Winsor II System zum Winsor I System, die ansonsten nur durch die Verdünnung ausgelöst werden, noch durch die Temperaturführung des Prozesses unterstützt.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird daher vorgesehen, dass der erste Unterwaschzyklus bei Temperaturen von 10 bis 60 °C, vorzugsweise von mindestens 20 bis 40 °C durchgeführt wird.

Zusätzlich weist das Verfahren den Vorteil auf, dass Aufheizenergie im Gegensatz zu herkömmlichen Verfahren nur im ersten Unterwaschzyklus verbraucht wird. Da der erste

Unterwaschzyklus nur eine kurze Flotte beinhaltet, wird hierdurch im Gegensatz zu herkömmlichen Verfahren, in welchen eine lange Flotte, also eine größere Menge an wässriger Flotte aufgeheizt werden muss, Energie eingespart.

Schließlich wird der Schmutz zusammen mit der langen Flotte gegebenenfalls nach dem Durchlaufen weiterer Unterwaschzyklen abtransportiert und aus dem Wäschebehandlungsraum der Waschmaschine entfernt.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung ist eine Vorrichtung zur Reinigung von verschmutzten textilen Substraten umfassend eine Vielzahl von wasserunlöslichen festen Teilchen, ein Reservoir zur Aufnahme der Teilchen innerhalb oder außerhalb der Vorrichtung und eine erfindungsgemäße Waschflotte.

Wesentliches Merkmal der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist das Vorhandensein der obengenannten wasserunlöslichen festen Teilchen, und ein Reservoir für die Teilchen. Die erfindungsgemäße Vorrichtung weist typischerweise eine Klapptür in einem Gehäuse auf, um Zugang zum Inneren der Waschtrommel zu ermöglichen, um ein im Wesentlichen geschlossenes System bereitzustellen. Vorzugsweise schließt die Tür ein Fenster der stationären zylindrischen Trommel, die drehbar in einer weiteren Trommel gelagert ist, auf, während die drehbar gelagerte Zylindertrommel vertikal innerhalb des Gehäuses angebracht ist. Folglich wird eine Frontladeeinrichtung bevorzugt. Alternativ kann die stationäre zylindrische Trommel vertikal innerhalb des Gehäuses angebracht sein und die Zugriffseinrichtung sich in der Oberseite der Vorrichtung befinden.

Die Vorrichtung ist geeignet, um einen Kontakt der Teilchen und der erfindungsgemäßen Waschflotte mit dem verschmutzten Substrat bereitzustellen. Idealerweise sollten diese Teilchen wirksam zirkuliert werden, um eine effektive Reinigung zu fördern.

Erfindungsgemäß umfasst die Vorrichtung wenigstens ein Reservoir, insbesondere mit einer entsprechenden Steuerung, für die wasserunlöslichen festen Teilchen, das sich beispielsweise innerhalb der Waschmaschine befindet und geeignet ist, um den Fluss der Teilchen innerhalb der Waschmaschine zu steuern und die Teilchen zur Regenerierung beinhaltet.

Darüber hinaus hat es sich gezeigt, dass durch die Massnahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens die Regenerierung der wasserunlöslichen festen Teilchen möglich ist, und die Teilchen in dem Reinigungsverfahren zufriedenstellend erneut verwendet werden können, obwohl eine gewisse Verschlechterung in der Leistung im allgemeinen nach drei Verwendungen der Teilchen

zu beobachten ist. Bei erneuter Verwendung der Teilchen werden optimale Ergebnisse erzielt, wenn diese erneut vor Wiedergebrauch mit dem Konzentrat beschichtet sind.

Die Regenerierung der wasserunlöslichen festen Teilchen kann in an sich bekannter Weise erfolgen, wie sie beispielsweise in der WO 2012/ 035342A1 beschrieben ist. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung erfolgt die Regenerierung durch Einbringen der Teilchen gegebenenfalls mit dem Waschmittel in die Entfärbungseinrichtung beispielsweise in einem separaten Spülgang, gegebenenfalls durch Zusatz von Reinigungsmitteln, die auch von aggressiver Natur sein können. Die Temperatur des Regenerierungsschrittes ist unabhängig von der Waschttemperatur, wenn das textile Substrat vor der Regenerierung aus der Waschmaschine entnommen wurde. Weiterhin können die üblichen Waschmittelrohstoffe zum Einsatz kommen.

Beispiele:

Beispiel 1:

In Tabelle 1 (Rezeptur-Nummern 2 bis 7) sind Mikroemulsionen und zur Bildung von Mikroemulsionen befähigte Tensidsysteme beschrieben, die zusammen mit wasserunlöslichen festen Teilchen in einem erfindungsgemäßen Textilwaschverfahren eingesetzt werden können:

Tabelle 1:

Rezeptur-Nr.		1	2	3	4	5	6	7
	% AS	%	%	%	%	%	%	%
Cetiol®OE	100			1,00		1,00		1,00
Dehydol® LT7	100	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35
Maranil® A55	58	1,65	1,65	1,65	1,65	1,65	1,65	1,65
Hexanol	100		2,00	2,00	2,50	2,50	3,00	3,00
Wasser	100	97,00	95,00	94,00	94,50	93,50	94,00	93,00
Salz (NaCl)	100							

Cetiol®OE: Dicaprylether

Dehydol® LT7: Nichtionisches Tensid, C12/18+7EO, BASF

Maranil® A55: Lineares Alkylbenzolsulfonat (LAS)

Die Mengen sind in Gewichstprozent bezogen auf das gesamte Mittel angegeben und beziehen sich auf den Aktivstoffgehalt (% AS) der genannten Inhaltsstoffe.

Bei diesen Systemen dient das Cotensid Hexanol dazu, in die einphasige Mikroemulsionsphase zu gelangen. Salz ist hier nicht erforderlich. Die Ölkomponente ist Cetiol® OE. Diese Formulierungen, die aus einem ebenso erfindungsgemäßen Konzentrat durch Verdünnung mit Wasser erhalten werden, werden direkt in einem Waschgang zusammen mit Polyamidteilchen als Reinigungsmedium eingesetzt. Sie sind auch in Gegenwart des Öls einphasig und klar, was im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Indikator für das Vorliegen einer Mikroemulsion gewertet wird.

Als nicht erfindungsgemäßes Vergleichsbeispiel dient in der obigen Tabelle die Rezeptur 1 ohne Cotensid. Diese enthält nur eine traditionelle Tensidmischung bestehend aus LAS und einem nichtionischen Tensid.

Patentansprüche

1. Wässrige Waschflotte in einer Vorrichtung zur Reinigung von verschmutzten textilen Substraten, enthaltend eine Vielzahl von wasserunlöslichen festen Teilchen und eine Flüssigphase, dadurch gekennzeichnet, dass die Flüssigphase eine Mikroemulsion enthält.
2. Waschflotte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Flüssigphase
 - a) aus einer Mikroemulsion besteht oder
 - b) zwei oder mehrphasig ist.
3. Waschflotte nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Flüssigphase
 - a) eine 2-phasige Winsor II-Phase umfasst, oder daraus besteht oder
 - b) eine Winsor III-Phase umfasst oder daraus besteht.
4. Waschflotte nach einem der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, dass die Flüssigphase der Waschflotte durch Verdünnung eines ein- oder mehrphasigen Konzentrats hergestellt ist.
5. Waschflotte nach Anspruch 4 dadurch gekennzeichnet, dass das Konzentrat
 - a) Tenside, insbesondere eine Kombination aus anionischen und nichtionischen Tensiden, vorzugsweise in Mengen von 1 bis 80 Gew.-%, enthält, und/oder
 - b) ein oder mehrere anorganische Salze, vorzugsweise Natriumsulfat, insbesondere in Mengen bis zu 70 Gew.-%, enthält, und/oder
 - c) ein oder mehrere Zusatzöle, vorzugsweise Di-Ether, insbesondere Di-n-Octylether, insbesondere in Mengen bis zu 60 Gew.-%, enthält.
6. Waschflotte nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Konzentrat eine im Wesentlichen wasserfreie Paste umfasst und Tenside, insbesondere eine Mischung aus anionischen und nichtionischen Tensiden, enthält.
7. Waschflotte nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Konzentrat sich durch Verdünnen mit Wasser in eine einphasige Mikroemulsion oder in ein Mikroemulsionssystem vom Winsor Typ 2 überführen lässt, welches 0,5 bis 5 Gew.-% Tenside und 0 bis zu 5 Gew.-% Zusatzöle sowie vorzugsweise 80 bis 94,6 Gew.-% Wasser und 0 bis zu 15 Gew.-% anorganische Salze enthält.

8. Waschflotte nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von textilem Substrat zu Flüssigphase im Bereich von 1 : 0,1 bis 1 : 5 liegt.
9. Waschflotte nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserunlöslichen festen Teilchen
- anorganischer Natur sind, insbesondere Zeolithe, Tone und/oder Keramik umfassen, und/oder
 - organischer Natur sind, insbesondere Polymerteilchen umfassen.
10. Waschflotte nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerteilchen Polyalkane, Polyester, Polyurethane und/oder Polyamide einschließlich deren Copolymere, insbesondere ein Nylon 6.6 Homopolymer mit einer mittleren Molmasse von 5.000 bis 30.000 Dalton, enthalten.
11. Waschflotte nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserunlöslichen festen Teilchen jeweils ein durchschnittliches Gewicht im Bereich von 20 bis 50 mg aufweisen.
12. Textilwaschverfahren in einer Waschmaschine unter Einsatz einer Waschflotte, wie in einem der Ansprüche 1 bis 11 definiert.
13. Textilwaschverfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass in einem Waschzyklus mit mindestens zwei aufeinanderfolgenden Unterwaschzyklen der zu reinigende Wäscheposten in den Wäschebehandlungsraum der Waschmaschine eingebracht wird, das Konzentrat in einen Waschmittelbevorratungsraum der Waschmaschine gegeben und im ersten Unterwaschzyklus unter gleichzeitiger Ausbildung einer kurzen Flotte in den Wäschebehandlungsraum der Waschmaschine transportiert, insbesondere eingesprüht oder gepumpt, wird, wobei als kurze Flotte eine einphasige Mikroemulsion oder ein Mikroemulsionssystem vom Winsor Typ 2 ausgebildet oder beibehalten wird, eine Wechselwirkung der kurzen Flotte des Winsor Typs 2 mit dem im Wäscheposten vorhandenen Schmutz im ersten Unterwaschzyklus stattfindet, wodurch eine Entspannung des fett- und ölartigen Schmutzes auf der Faser bewirkt wird, anschließend in mindestens einem weiteren Unterwaschzyklus die Flotte mit Wasser verdünnt und bis zur Ausbildung einer langen Flotte weiter mit Wasser verdünnt wird, wobei der Schmutz vom Wäscheposten gelöst wird, und zum Ende des letzten Unterwaschzyklus der Schmutz zusammen mit der langen Flotte aus dem Wäschebehandlungsraum abtransportiert wird.

14. Textilwaschverfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Mikroemulsionssystem des Winsor Typs 2 während der Applikation nicht makroskopisch getrennt vorliegt, sondern als Emulsion der beiden Phasen des Mikroemulsionssystems vom Winsor Typ 2 in den Wäschebehandlungsraum der Maschine eingebracht und auf den Wäscheposten aufgebracht wird
15. Textilwaschverfahren nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass im ersten Unterwaschzyklus ein Gewichtsverhältnis des verschmutzten trockenen textilen Substrats oder Wäschepostens zu der kurzen Flotte von nicht kleiner als 1:2, insbesondere von nicht kleiner als 1:1,5 ausgebildet wird.
16. Textilwaschverfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass während des auf den ersten Unterwaschzyklus folgenden Unterwaschzyklus oder der auf den ersten Unterwaschzyklus folgenden weiteren Unterwaschzyklen eine Phaseninversion erfolgt, wobei zunächst ein Mikroemulsionssystem vom Winsor Typ 3 und zuletzt vom Winsor Typ 1 ausgebildet wird.
17. Textilwaschverfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 3 Unterwaschzyklen durchlaufen werden, wobei der zweite Unterwaschzyklus die Herstellung eines Mikroemulsionssystems vom Winsor Typ 3 als Verdünnungsflotte und der dritte Unterwaschzyklus das Waschverfahren mit der langen Flotte, also der endgültigen Menge des eingeleiteten Wassers, gegebenenfalls bis zum Abtransport der langen Flotte umfasst.
18. Verwendung einer Vielzahl von wasserunlöslichen festen Teilchen und eines Waschmittels, das ein ein- oder mehrphasiges nicht-festes Konzentrat für den Einsatz als Textilwaschmittel aufweist, wobei das Konzentrat geeignet ist, beim Verdünnen in einer kurzen Flotte eine einphasige Mikroemulsion oder ein Mikroemulsionssystem vom Winsor Typ 2 zu ergeben, zur Reinigung von verschmutzten textilen Substraten durch Inkontaktbringen des Waschmittels und den Teilchen mit dem textilen Substrat.
19. Verwendung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass man die Waschflotte mit Wasser in einem separaten Schritt oder als ersten Ausspülschritt verdünnt.
20. Verfahren zur Regenerierung einer Vielzahl von verschmutzten wasserunlöslichen festen Teilchen wie in einem der Ansprüche 9 bis 11 definiert unter Einsatz einer einphasigen Mikroemulsion, eines Mikroemulsionssystems vom Winsor Typ II oder eines Konzentrats, wie in einem der Ansprüche 4 bis 7 definiert, durch Inkontaktbringen der Teilchen mit dem Konzentrat.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/065626

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C11D11/00 C11D17/00 D06F35/00
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C11D D06F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 5 281 354 A (FABER ROBERT D [US]) 25 January 1994 (1994-01-25) claims; examples -----	1,2,4-7, 9,11 20
X	WO 92/03528 A1 (R & C PRODUCTS PTY LTD [AU]; COMMW SCIENT IND RES ORG [AU]) 5 March 1992 (1992-03-05) claims; examples -----	1,2,4-7, 9,11
X	US 6 511 954 B1 (WILBUR WESLEY S [US] ET AL) 28 January 2003 (2003-01-28) claims; examples -----	1,2,4-6, 9,11
X	DE 10 2009 046170 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 5 May 2011 (2011-05-05) claims; examples -----	18
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 8 September 2015	Date of mailing of the international search report 28/09/2015
---	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Pffannenstein, Heide
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/065626

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2012/035342 A1 (BURKINSHAW STEPHEN MARTIN [GB]; JENKINS STEPHEN DEREK [GB]; KENNEDY FR) 22 March 2012 (2012-03-22) paragraph [0015]; claims; examples -----	20
X	US 2008/200565 A1 (HARWELL JEFFREY H [US] ET AL) 21 August 2008 (2008-08-21) paragraphs [0058] - [0059]; claims; examples	20
Y	----- WO 2011/128680 A2 (XEROS LTD [GB]) 20 October 2011 (2011-10-20) paragraph [0004]; claims; examples	1-20
Y	----- WO 2011/128680 A2 (XEROS LTD [GB]) 20 October 2011 (2011-10-20) paragraph [0004]; claims; examples	1-19
Y	----- TRI T PHAN ET AL: "Microemulsion-Based Vegetable Oil Detergency Using an Extended Surfactant", JOURNAL OF SURFACTANTS AND DETERGENTS, SPRINGER, BERLIN, DE, vol. 13, no. 3, 1 July 2010 (2010-07-01), pages 313-319, XP001555826, ISSN: 1097-3958, DOI: 10.1007/S11743-010-1184-9 the whole document	1-19
Y	----- WO 2011/073062 A1 (UNILEVER NV [NL]; UNILEVER PLC [GB]; UNILEVER HINDUSTAN [IN]) 23 June 2011 (2011-06-23) cited in the application claims; examples	1-19
Y	----- EP 0 160 762 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]; PROCTER & GAMBLE EUROP [BE]) 13 November 1985 (1985-11-13) cited in the application claims; examples -----	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/065626

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 5281354	A	25-01-1994	CA 2063848 A1 US 5281354 A	25-04-1993 25-01-1994
WO 9203528	A1	05-03-1992	NONE	
US 6511954	B1	28-01-2003	CA 2363353 A1 US 6511954 B1	15-05-2003 28-01-2003
DE 102009046170	A1	05-05-2011	DE 102009046170 A1 EP 2494020 A1 WO 2011051140 A1	05-05-2011 05-09-2012 05-05-2011
WO 2012035342	A1	22-03-2012	AU 2011303606 A1 CA 2812152 A1 CN 103210076 A EP 2616533 A1 JP 2013543428 A KR 20130113450 A US 2013167882 A1 WO 2012035342 A1	04-04-2013 22-03-2012 17-07-2013 24-07-2013 05-12-2013 15-10-2013 04-07-2013 22-03-2012
US 2008200565	A1	21-08-2008	NONE	
WO 2011128680	A2	20-10-2011	AU 2011239763 A1 AU 2011239767 A1 CA 2795874 A1 CA 2795897 A1 CN 102933761 A CN 103003485 A EP 2558635 A1 EP 2558636 A2 EP 2677075 A1 JP 2013527780 A JP 2013529260 A JP 2015145003 A KR 20130043103 A KR 20130043108 A NZ 602922 A RU 2012143838 A RU 2012147808 A US 2013061404 A1 US 2013117942 A1 WO 2011128676 A1 WO 2011128680 A2	08-11-2012 01-11-2012 20-10-2011 20-10-2011 13-02-2013 27-03-2013 20-02-2013 20-02-2013 25-12-2013 04-07-2013 18-07-2013 13-08-2015 29-04-2013 29-04-2013 20-12-2013 20-05-2014 20-05-2014 14-03-2013 16-05-2013 20-10-2011 20-10-2011
WO 2011073062	A1	23-06-2011	AR 079468 A1 CN 102753668 A EP 2513277 A1 RU 2012129995 A WO 2011073062 A1	25-01-2012 24-10-2012 24-10-2012 27-01-2014 23-06-2011
EP 0160762	A1	13-11-1985	CA 1230534 A1 DE 3477019 D1 EG 16585 A EP 0160762 A1 ES 8605572 A1 FI 843160 A GR 80087 B	22-12-1987 13-04-1989 30-10-1994 13-11-1985 01-09-1986 08-10-1985 30-10-1984

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/065626

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		IE 57629 B1	10-02-1993
		JP H0633425 B2	02-05-1994
		JP S60212499 A	24-10-1985
<hr/>			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C11D11/00 C11D17/00 D06F35/00 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C11D D06F		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 281 354 A (FABER ROBERT D [US]) 25. Januar 1994 (1994-01-25)	1,2,4-7, 9,11
Y	Ansprüche; Beispiele	20

X	WO 92/03528 A1 (R & C PRODUCTS PTY LTD [AU]; COMMW SCIENT IND RES ORG [AU]) 5. März 1992 (1992-03-05)	1,2,4-7, 9,11
	Ansprüche; Beispiele	

X	US 6 511 954 B1 (WILBUR WESLEY S [US] ET AL) 28. Januar 2003 (2003-01-28)	1,2,4-6, 9,11
	Ansprüche; Beispiele	

X	DE 10 2009 046170 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 5. Mai 2011 (2011-05-05)	18
	Ansprüche; Beispiele	

	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
8. September 2015	28/09/2015	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Pffannenstein, Heide	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 2012/035342 A1 (BURKINSHAW STEPHEN MARTIN [GB]; JENKINS STEPHEN DEREK [GB]; KENNEDY FR) 22. März 2012 (2012-03-22) Absatz [0015]; Ansprüche; Beispiele -----	20
X	US 2008/200565 A1 (HARWELL JEFFREY H [US] ET AL) 21. August 2008 (2008-08-21)	20
Y	Absätze [0058] - [0059]; Ansprüche; Beispiele -----	1-20
Y	WO 2011/128680 A2 (XEROS LTD [GB]) 20. Oktober 2011 (2011-10-20) Absatz [0004]; Ansprüche; Beispiele -----	1-19
Y	TRI T PHAN ET AL: "Microemulsion-Based Vegetable Oil Detergency Using an Extended Surfactant", JOURNAL OF SURFACTANTS AND DETERGENTS, SPRINGER, BERLIN, DE, Bd. 13, Nr. 3, 1. Juli 2010 (2010-07-01), Seiten 313-319, XP001555826, ISSN: 1097-3958, DOI: 10.1007/S11743-010-1184-9 das ganze Dokument -----	1-19
Y	WO 2011/073062 A1 (UNILEVER NV [NL]; UNILEVER PLC [GB]; UNILEVER HINDUSTAN [IN]) 23. Juni 2011 (2011-06-23) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele -----	1-19
Y	EP 0 160 762 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]; PROCTER & GAMBLE EUROP [BE]) 13. November 1985 (1985-11-13) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele -----	1-19

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/065626

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
US 5281354	A	25-01-1994	CA 2063848 A1 US 5281354 A	25-04-1993 25-01-1994
WO 9203528	A1	05-03-1992	KEINE	
US 6511954	B1	28-01-2003	CA 2363353 A1 US 6511954 B1	15-05-2003 28-01-2003
DE 102009046170	A1	05-05-2011	DE 102009046170 A1 EP 2494020 A1 WO 2011051140 A1	05-05-2011 05-09-2012 05-05-2011
WO 2012035342	A1	22-03-2012	AU 2011303606 A1 CA 2812152 A1 CN 103210076 A EP 2616533 A1 JP 2013543428 A KR 20130113450 A US 2013167882 A1 WO 2012035342 A1	04-04-2013 22-03-2012 17-07-2013 24-07-2013 05-12-2013 15-10-2013 04-07-2013 22-03-2012
US 2008200565	A1	21-08-2008	KEINE	
WO 2011128680	A2	20-10-2011	AU 2011239763 A1 AU 2011239767 A1 CA 2795874 A1 CA 2795897 A1 CN 102933761 A CN 103003485 A EP 2558635 A1 EP 2558636 A2 EP 2677075 A1 JP 2013527780 A JP 2013529260 A JP 2015145003 A KR 20130043103 A KR 20130043108 A NZ 602922 A RU 2012143838 A RU 2012147808 A US 2013061404 A1 US 2013117942 A1 WO 2011128676 A1 WO 2011128680 A2	08-11-2012 01-11-2012 20-10-2011 20-10-2011 13-02-2013 27-03-2013 20-02-2013 20-02-2013 25-12-2013 04-07-2013 18-07-2013 13-08-2015 29-04-2013 29-04-2013 20-12-2013 20-05-2014 20-05-2014 14-03-2013 16-05-2013 20-10-2011 20-10-2011
WO 2011073062	A1	23-06-2011	AR 079468 A1 CN 102753668 A EP 2513277 A1 RU 2012129995 A WO 2011073062 A1	25-01-2012 24-10-2012 24-10-2012 27-01-2014 23-06-2011
EP 0160762	A1	13-11-1985	CA 1230534 A1 DE 3477019 D1 EG 16585 A EP 0160762 A1 ES 8605572 A1 FI 843160 A GR 80087 B	22-12-1987 13-04-1989 30-10-1994 13-11-1985 01-09-1986 08-10-1985 30-10-1984

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/065626

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
		IE 57629 B1	10-02-1993
		JP H0633425 B2	02-05-1994
		JP S60212499 A	24-10-1985
