

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer: **0 207 366**
B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45)

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
06.12.89

(51)

Int. Cl. 4: **D 06 L 1/10**

(21)

Anmeldenummer: **86108285.7**

(22)

Anmeldetag: **18.06.86**

(54)

Verfahren zur Filtration von Flotten in der Chemischreinigung und dabei verwendete Filterhilfsmittel in Form präparierter Schichtsilikate.

(30)

Priorität: **27.06.85 DE 3522932**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.01.87 Patentblatt 87/2

(45)

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
06.12.89 Patentblatt 89/49

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
DE

(56)

Entgegenhaltungen:
EP-A-0 035 198
WO-A-83/01206
US-A-4 386 010

CHEMICAL ABSTRACTS, Band 75, Nr. 24, 13.
Dezember 1971, Seite 232, Zusammenfassung Nr.
144229c, Columbus, Ohio, US; M. TARMASSO et
al.: "Gas chromatographic use and surface
properties of dimethyldioctadecylammonium
derivatives of mica-type layer silicates capable of
swelling", & KOLLOID-Z. Z. POLYM. 1971, 245(2),
580-18

(73)

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

(72)

Erfinder: **Grünwälder, Werner, Feuerbachstrasse**
63, D-5657 Haan (DE)
 Erfinder: **Schäfer, Margarete, Locher Weg 13,**
D-4018 Langenfeld (DE)
 Erfinder: **Wichelhaus, Winfried, Dr., Stifterstrasse**
3, D-4020 Mettmann (DE)
 Erfinder: **von Rybinski, Wolfgang, Dr., Johannes-**
Hesse- Strasse 31, D-4000 Düsseldorf (DE)

EP 0 207 366 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Filtration von organische Lösungsmittel enthaltenden Flotten in der Chemischreinigung. Sie betrifft außerdem bei der Filtration dieser Flotten verwendete Filterhilfsmittel.

In der Chemischreinigung werden Verschmutzungen von Textilien und Lederwaren durch überwiegend organische Lösungsmittel enthaltende Reinigungsflotten abgelöst. Um die Lösungsmittel wiederverwenden zu können, müssen aus ihnen die abgelösten Schmutzstoffe, die entweder dispergiert oder in den organischen Lösungsmitteln gelöst sind, möglichst vollständig entfernt werden, ohne daß dabei wesentliche Veränderungen in der Zusammensetzung der Reinigungsflotten auftreten.

In derartigen Verfahren zur Reinigung von Lösungsmitteln aus der Chemischreinigung müssen in einem ersten Schritt alle filtrierbaren, d.h. nicht gelösten Verunreinigungen aus dem Lösungsmittel entfernt werden.

Dies geschieht normalerweise in Filtern, die mit Kieselgur beschickt werden. In solchen Kieselgur-Filtern werden jedoch nur ungelöste Verschmutzungen aus den Reinigungsflotten abfiltriert.

Werden Filterpatronen (Kartuschenfilter) für die Filtration der verschmutzten Reinigungsflotten verwendet, so ist das Filtrationsresultat deutlich besser. Die Kartuschen derartiger Filter enthalten Aktivkohle oder Gemische aus Aktivkohle und aktivierter Tonerde (Bentonit). Derartige Stoffe haben nicht nur eine außergewöhnlich große Oberfläche, sondern zeigen auch eine gute Adsorptionswirkung gegenüber gelösten Verschmutzungen. Die damit gefilterten Reinigungsflotten sind daher deutlich sauberer als die durch Kieselgurfilter filtrierten, so daß der Zeitpunkt einer nachfolgenden Destillation der Reinigungsflotten hinausgezögert werden kann. Derartige Kartuschenfilter werden beispielsweise in der aktuellen FCR-Information Nr. 174 der Forschungsstelle Chemischreinigung, erschienen im Juli 1977, beschrieben.

Nachteilig bei derartigen Adsorptionsfiltern wirkt sich jedoch der Tensidgehalt bestimmter Reinigungsflotten aus. Derartige Tenside, die beispielsweise aus der Vordetachur stammen, werden ungenügend adsorbiert. Dies führt zu einer Anreicherung von Vordetachurmitteln und Reinigungsverstärkern in den Reinigungsflotten. Sogenannte "Ränder" an dünnen Textilien, wie beispielsweise Futterstoffen oder leichter Oberbekleidung, sind die unmittelbare Folge (vgl. WRP, Heft 6/1982, Seite 8 f).

Deutliche Verbesserungen der oben beschriebenen Kieselgurfilter erbringen in der DE-OS-3 007 633 beschriebene Filter, die ganz oder teilweise aus feinteiligen, wasserunlöslichen Alkalimetall-Aluminiumsilikaten (Zeolithen) bestehen. Derartige Zeolithfilter werden zum Teil in Kombination mit Kieselgurfiltern verwendet und machen vor allem auch eine Entfernung gelöster Säurespuren aus den Reinigungsflotten möglich. Eine Destillation der Lösungsmittelgemische ist jedoch aufgrund zahlreicher gelöster Schmutzstoffe unumgänglich.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die in der Chemischreinigung verwendeten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische durch eine verbesserte Filtration von gelösten Verschmutzungen, Geruchs- und Farbstoffen, Vordetachurmitteln und Reinigungsverstärkern weitgehend zu befreien, so daß eine Destillation des Lösungsmittels nur in großen Abständen notwendig ist.

Die Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Filtration von organische Lösungsmittel enthaltenden Flotten in der Chemischreinigung unter Verwendung silikatischer Filterhilfsmittel, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man natürliche und/oder synthetische Schichtsilikate mit einer Austauschkapazität für Kationen nicht unter 30 meq/100 g Schichtsilikat mit einer oder mehreren Ammoniumverbindungen der allgemeinen Formel (I)



in der

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für Wasserstoff, Alkyl- oder Alkenylgruppen stehen oder zwei oder drei der Reste R^1 bis R^4 unter Einschluß des Stickstoffatoms zu einem aliphatischen oder aromatischen heterocyclischen Ringsystem geschlossen sein können, wobei die jeweiligen Alkyl- oder Alkenylgruppen verzweigt oder unverzweigt sein können und Cycloalkylgruppen, Arylgruppen, Etherbindungen, Aminbindungen, Amidbindungen und Esterbindungen enthalten können und durch Hydroxylgruppen oder Halogenid substituiert sein können und eine Zahl von C-Atomen im Bereich von 1 bis 18 aufweisen und die Gesamtzahl der C-Atome im Kation oberhalb von 12 liegt und X^- für Anionen wasserlöslicher Säuren mit einer Dissoziationskonstante über 10^{-5} steht, in einer Menge von 2 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des modifizierten Schichtsilikats, präpariert, Anschwemm- oder Kartuschenfilter mit derartig präparierten Schichtsilikaten allein oder in Kombination mit Kieselgur und/oder Aktivkohle beschickt und in der Chemischreinigung verwendete Lösungsmittelgemische über derartige Filter filtriert.

Die Erfindung betrifft außerdem Filterhilfsmittel zur Verwendung in der Filtration von Reinigungsflotten aus der Chemischreinigung, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie mit Ammoniumverbindungen der obigen allgemeinen Formel (I) in einer Menge von 2 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des modifizierten Schichtsilikats, präparierte natürliche und/oder synthetische Schichtsilikate in Kombination mit Kieselgur und/oder Aktivkohle umfassen.

Als Schichtsilikate sind zahlreiche Silikatmaterialien natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs geeignet. In dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet man insbesondere glimmerartige Schichtsilikate mit Dreischicht-Struktur aus der Gruppe der Smectite, doch eignen sich auch Vermiculite und die zu den nicht glimmerartigen Schichtsilikaten zählenden Natriumphyllosilikate. Zu den Smectiten zählen der Montmorillonit, der Saponit, der Beidellit und der Hectorit; Beispiele für Phyllosilikate sind Kenyait, Magadiit, Makatit und Kanemit. Vorzugsweise verwendet man Bentonite mit einem hohen Gehalt an Montmorillonit oder Hectorit, wobei natürliche Bentonite in unbehandelter Form oder gegebenenfalls in einer mit Säuren oder Alkalien zur Reinigung und Entfernung von

störenden Kationen in an sich bekannter Weise vorbehandelten Form eingesetzt werden.

Die wichtigste Kenngröße der verwendbaren Schichtsilikat-Materialien ist ihre Austauschkapazität für Kationen. Erfindungsgemäß sollte diese Größe den Wert von 30 meq/100 g Schichtsilikat nicht unterschreiten. Besonders bevorzugt sind solche Smectit-Tonminerale, deren Kationen-Austauschkapazität zwischen 50 und 120 meq/100 g Schichtsilikat liegt.

Natürliche und/oder synthetische Schichtsilikate mit den genannten Eigenschaften werden nach an sich bekannten Methoden mit einer oder mehreren langkettigen Ammoniumverbindungen der oben genannten allgemeinen Formel (I) in einer Menge von 2 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des modifizierten Schichtsilikats, präpariert. Dies kann beispielsweise dadurch geschehen, daß man die entsprechenden Silikate mit Lösungen der gewünschten Ammoniumverbindungen behandelt und dadurch einen Austausch von Alkalimetall-Kationen der Schichtsilikate gegen die Ammonium-Kationen erreicht. Bevorzugt werden die Schichtsilikate mit Mengen an Ammoniumverbindungen im Bereich von 5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 10 bis 25 Gew.-%, präpariert.

Für das erfindungsgemäße Verfahren der Filtration von Flotten aus der Chemischreinigung haben sich insbesondere Ammoniumverbindungen der allgemeinen Formel (I) bewährt, deren Gesamtzahl von C-Atomen im Bereich zwischen 14 und 38 liegt. Von diesen wiederum werden die quaternären Ammoniumverbindungen besonders bevorzugt; d.h., Verbindungen, in denen keiner der Reste R^1 bis R^4 Wasserstoff ist. In der allgemeinen Formel (I) sind dabei entsprechend einer weiteren bevorzugten Ausführungsform Verbindungen besonders geeignet, in denen mindestens zwei der organischen Reste R für einen Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen und einer oder zwei der organischen Reste R für einen Alkylrest mit 9 bis 18 C-Atomen stehen. Das Anion X^- steht für Anionen wasserlöslicher Säuren mit einer Dissoziationskonstante über 10^{-5} , vorzugsweise für Chlorid, Bromid, Acetat, Hydrogensulfat oder Hydrogenphosphat, insbesondere aber für Chlorid. Besonders bewährt für die Präparation der natürlichen und/oder synthetischen Schichtsilikate haben sich Lauryltrimethylammoniumchlorid und Distearyltrimethylammoniumchlorid. Es sind jedoch auch andere, beispielsweise aromatische Reste R enthaltende quaternäre Ammoniumsalze mit Vorteil verwendbar, wie beispielsweise Cetyltrimethylbenzylammoniumchlorid. Als Beispiel für quaternäre Ammoniumsalze der allgemeinen Formel (I), in der die organischen Reste R unter Ein-schluß des Stickstoffatoms zu einem heterocyclischen Ringsystem geschlossen sein können, wird Laurylpyridiniumchlorid genannt.

Die mit den genannten Ammoniumverbindungen präparierten natürlichen und/oder synthetischen Schichtsilikate werden für das erfindungsgemäße Verfahren als Beschickung von Anschwemm- oder Kartuschenfiltern verwendet, wobei Kartuschenfilter besonders bevorzugt werden. Die Beschickung kann entweder ausschließlich aus den genannten präparierten Schichtsilikaten bestehen oder, vorzugsweise, Zumischungen von herkömmlichen weiteren Filterhilfsmitteln, beispielsweise Kieselgur und/oder Aktivkohle, enthalten. Werden Mischungen aus Kieselgur/Schichtsilikat oder Aktivkohle/Schichtsilikat verwendet, so beträgt das Mischungsverhältnis der genannten Komponenten 80 : 20 bis 50 : 50, besonders bevorzugt 70 : 30 bis 50 : 50.

Die beschriebenen Filterhilfsmittel sind zur Verwendung in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Filtration von organische Lösungsmittel enthaltenden Flotten in der Chemischreinigung wesentlich besser geeignet als herkömmliche Adsorptionsfilter, die Kieselgur, Aktivkohle, Zeolithe oder Mischungen dieser Materialien enthalten. Insbesondere dann, wenn als verschmutzte Lösungsmittel in den Reinigungsflotten Trichlorethylen, 1,1,1-Trichlorethan, Perchlorethylen, Monofluortrichlormethan, Trifluortrichlorethan oder Mischungen der genannten Lösungsmittel anfallen, bringt der Einsatz der genannten Filterhilfsmittel große Vorteile. Die Reinigungsflotten können fast vollständig von gelösten Verschmutzungen, Geruchs- und Farbstoffen, Vordetachurmitteln und Reinigungsverstärkern befreit werden. Die nach herkömmlichen Filtrationsverfahren häufig erforderliche Destillation der Lösungsmittel ist nur noch sehr viel seltener notwendig. Damit können nicht nur Lösungsmittel eingespart werden, sondern auch die Energiekosten merklich gesenkt werden. Stets zeichnen sich dabei die Filterhilfsmittel, die aus einer Mischung von Schichtsilikat mit Kieselgur oder Aktivkohle bestehen, durch besonders universelle Reinigungseigenschaften aus.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel für die Herstellung präparierter Schichtsilikate

In einem Rührbehälter wurden 500 g Laponite RD (synthetischer Hectorit der Fa. Laporte Ind.) in 10 l entionisiertem Wasser dispergiert und auf 60°C aufgeheizt. Es bildete sich ein klares, thixotropes Gel. Unter kräftigem Rühren wurden 425 g Dehyquart LT (Lauryltrimethylammoniumchlorid in Wasser gelöst, ca. 35 % Aktivsubstanz, Fa. Henkel) langsam zugegeben, wobei der organisch modifizierte Hectorit ausflockte. Zur vollständigen Umsetzung wurde 30 Minuten lang nachgerührt. Der organisch modifizierte Hectorit wurde auf einer Filternutsche abgesaugt, mit 2 l entionisiertem Wasser gewaschen und bei 75°C im Umlufttrockenschrank getrocknet. Das Produkt hatte einen Kohlenstoffgehalt von 17,3 %, entsprechend ca. 27 % Lauryltrimethylammoniumchlorid.

Beispiel 1

Eine Reinigungsflotte, deren organischer Lösungsmittel-Bestandteil Trifluortrichlorethan war, enthielt 5 g pro Liter Talgfettsäure und einen anionaktiven Reinigungsverstärker der die folgende Zusammensetzung hatte:

- 5 40 % Natrimdodecylbenzolsulfonat,
 10 % Kaliumpetrolsulfonat,
 10 % Isopropanol,
 20 % Spindelöl und
 20 % Wasser.

Der Reinigungsverstärker war in einer Menge von 7 g pro Liter Reinigungsflotte gelöst.

- 10 Zur Bestimmung der Adsorption von Fettsäuren und Reinigungsverstärker wurde die Reinigungsflotte im Kreislauf über ein Kartuschenfilter gepumpt, das als Filterhilfsmittel ein Gemisch aus
- 60 % gekörnte Aktivkohle (Teilchendurchmesser 1,5 mm) und
 40 % eines präparierten Schichtsilikates enthielt.

- 15 Bei dem Schichtsilikat handelte es sich um einen Hectorit, der mit 27 Gew.-% Lauryltrimethylammoniumchlorid beladen war.

Nach zweistündiger Filtration wurde eine Probe der gereinigten Flotte entnommen und der Gehalt an Fettsäure sowie der rückständige Feststoffgehalt bestimmt. Die Ergebnisse sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

20 Vergleichsbeispiel 1

Die in Beispiel 1 beschriebene Reinigungsflotte wurde im Kreislauf über ein Kartuschenfilter gepumpt, das

- 25 60 % gekörnte Aktivkohle (Teilchendurchmesser 1,5 mm) und
 40 % unbeladenen Hectorit enthielt. Unter gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 wurde eine Flottenprobe entnommen und der Gehalt an Fettsäure und Feststoffen bestimmt. Die Ergebnisse sind Tabelle 1 zu entnehmen.

- 30 Wie ein Vergleich von Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1 zeigt, konnten der Fettsäuregehalt und der Feststoffgehalt der Reinigungsflotte bei Verwendung des beladenen Schichtsilikats stark reduziert werden, der Reinigungsverstärker konnte sogar vollständig aus der Flotte entfernt werden. Das unbeladene Schichtsilikat zeigte in allen drei Fällen schlechtere Ergebnisse.

35 Beispiel 2

Eine als organisches Lösungsmittel überwiegend Monofluortrichlormethan enthaltende Reinigungsflotte enthielt als gelöste Verunreinigungen Stearinsäure in einer Menge von 10 g pro Liter und einen nichtionogenen Reinigungsverstärker der nachfolgenden Zusammensetzung in einer Menge von 5 g pro Liter:

- 40 10 % Nonylphenol + 6 EO;
 25 % Cetylalkohol + 9 EO;
 15 % Alkanolamid;
 15 % Butylglycol;
 45 15 % Weißöl und
 20 % Wasser.

- 50 Eine derartige Reinigungsflotte wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, zwei Stunden lang durch ein Filter im Kreislauf gepumpt, das als Filterhilfsmittel mit einer Mischung aus

- 80 % Aktivkohle und
 20 % Bentonit

beschickt war. Das Schichtsilikat war mit 60 Gew.-% Distearyltrimethylammoniumchlorid beladen.

- 55 Nach Abschluß der Filtration wurde eine Probe der Flotte zur Bestimmung des Gehalts an Fettsäure, Reinigungsverstärker und Festsubstanz entnommen. Die Ergebnisse sind Tabelle 1 zu entnehmen.

60 Vergleichsbeispiel 2

Eine wie in Beispiel 2 beschriebene zusammengesetzte Reinigungsflotte wurde mit Hilfe eines Filters gereinigt, das

- 80 % Aktivkohle und
 20 % unbeladenen Bentonit als Filtrationshilfsmittel enthielt.

65

Bei gleichen Versuchsbedingungen wie in Beispiel 2 wurden nach der Filtration Proben der Reinigungsflotte zur Bestimmung der in Beispiel 2 genannten Komponenten entnommen; die Ergebnisse sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Ein Vergleich von Beispiel 2 mit dem Vergleichsbeispiel 2 ergibt, daß die Filtration mit dem präparierten Schichtsilikat zu wesentlich besseren Filtrationsergebnissen führte; die Mengen an gelösten Verunreinigungen betrugen nur einen Bruchteil der Verunreinigungen nach der Filtration mit nicht präpariertem Schichtsilikat.

Beispiel 3

Aus einer wie üblich betriebenen Reinigungsanlage wurde eine stark verschmutzte und verfärbte Probe der Reinigungsflotte entnommen, die zusätzlich mit 8 g Ölsäure und 5 g eines wie nachfolgend beschrieben zusammengesetzten Reinigungsverstärkers pro Liter Reinigungsflotte angereichert wurde:

30 % Laurylpyridiniumchlorid;
15 % Isopropanol;
15 % Butylglycol;
20 % Perchlorethylen und
20 % Wasser.

Die Reinigungsflotte enthielt als organischen Lösungsmittelanteil überwiegend Perchlorethylen.

Die Reinigungsflotte wurde 45 min im Kreislauf filtriert. Dabei wurde ein Anschwemm-Kerzenfilter (Laborausführung) verwendet, das mit

70 g Kieselgur und
30 g Montmorillonit, präpariert mit 15 Gew.-% Benzylcetyldimethylammoniumchlorid beschickt war.

Vor und nach der Filtration wurde zur Bestimmung des Fettsäuregehalts, des Reinigungsverstärkergehalts und des Feststoffgehalts eine Probe der Flotte entnommen; außerdem wurde die Anfärbung der Flottenproben untersucht (Lovibond-Verfahren (Rot- bzw. Gelb-Töne), (1 Zoll-Küvette). Die Ergebnisse sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Vergleichsbeispiel 3

Unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 3 wurde bei der Filtration ein Anschwemm-Filter verwendet, das mit 100 g Kieselgur beschickt war. Die Ergebnisse sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Vergleichsbeispiel 4

Unter den in Beispiel 3 beschriebenen Bedingungen wurde ein Anschwemm-Filter verwendet, das mit 70 g Kieselgur und 30 g gepulverter Aktivkohle beschickt war. Die Ergebnisse sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Ein Vergleich der Beispiele 3 und Vergleichsbeispiele 3 und 4 zeigt, daß mit dem mit quaternären Ammoniumverbindungen beschickten Schichtsilikat deutlich bessere Filtrationsergebnisse erzielt wurden als mit Filtern, die als Filterhilfsmittel Kieselgur oder Kieselgur-Aktivkohle-Gemische enthielten. Dies zeigt sich insbesondere auch an den Farbuntersuchungen: Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren filtrierte Reinigungsflotten waren fast farblos, während sich die gelösten Farbstoffe mit herkömmlichen Filtrationsverfahren nur zu einem kleinen Teil entfernen ließen.

Tabelle 1

Beispiel	Fettsäuregehalt in g/l		Reinigungsverstärker-Konzentration in g/l		Feststoffgehalt g/l		Farbe			
	vorh.	nachh.	vorh.	nachh.	vorh.	nachh.	Lovibond		1Küvette	
							vorher	nachher	vorher	nachher
							rot	gelb	rot	gelb
1	5	1	7	0	9.9	1.0	-	-	-	-
V1*	5	4	7	5	9.9	7.5	-	-	-	-
2	10	1	5	0	13.25	1.0	-	-	-	-
V2*	10	8	5	4	13.25	10.6	-	-	-	-
3	8	3	5	0	9.5	3.0	2.4	6.1	0.8	1.8
V3*	8	7	5	4	9.5	8.2	2.4	6.1	2.1	5.8
V4*	8	6	5	3	9.5	6.9	2.4	6.1	1.8	5.2

*V = Vergleichsbeispiel

Beispiel 4

In einer praxisüblichen Reinigungsanlage (Fassungsvermögen: 4 kg Reinigungsgut) mit integriertem Adsorptionsfilter wurden in zwei Testreihen jeweils 300 kg Textilien im Einbad-Verfahren gereinigt. Die Reinigungsflotte enthielt als organisches Lösungsmittel 1,1,1-Trichlorethan. Als Reinigungsverstärker wurde dem verwendeten Lösungsmittel folgende Zusammensetzung in einer Menge von 0,5 %, bezogen auf das Gewicht der Reinigungsware, zugesetzt:

- 25 % Dodecylbenzolsulfonat (Triethanolaminsalz);
- 15 % Cetylstearylalkohol + 10 EO;
- 15 % Ethylenglycol;
- 30 % Mineralöl und
- 15 % Wasser.

Um einen Vergleich der Lösungsmittelqualität und der Qualität des mit diesem Lösungsmittel bewirkten Reinigungsvorgangs zu ermöglichen, wurde einerseits das Lösungsmittel über ein Filter gereinigt, das mit einem Filterhilfsmittel, bestehend aus

- 50 % Aktivkohle und
- 50 % eines Schichtsilikates, beladen mit 18 % Laurylpyridiniumchlorid,

beschickt war, andererseits zum Vergleich über ein Filter, das mit

- 50 % Aktivkohle und
- 50 % desselben Schichtsilikats

beschickt war, das jedoch keinen Zusatz einer quaternären Ammoniumverbindung enthielt. Die Reinigungsflotten wurden nach der letzten Charge ausdestilliert.

Außerdem wurden aus beiden Reinigungsflotten Lösungsmittelproben entnommen und die Textilien der letzten Charge hinsichtlich des Geruches und der Streifenbildung beurteilt. Die Resultate sind der nachfolgenden Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2

Verfahren	Lösungsmittel-Beurteilung			Waren-Beurteilung	
	Festrückstand	Farbe Lovibond (1 Zoll Küvette) rot gelb		Geruch	Streifenbildung
herkömmliches	2 %	2.1	5.4	ranzig	ja
gemäß der Erfindung	0.5 %	0.95	2.0	neutral	nein

Ergebnis: Bei dem herkömmlichen Reinigungsverfahren unter Filtration mit einem nicht-präparierten Aktivkohle-/Schichtsilikat-Filter erhält man aufgrund des hohen Rückstandes an Feststoffen und der damit verbundenen relativ dunklen Farbe der Reinigungsflotte Reinigungsgut, das Streifen aufweist und außerdem unangenehm riecht. Um diese Nachteile vermeiden zu können, hätte die Reinigungsflotte schon nach einer erheblich geringeren Zahl von Reinigungsvorgängen destilliert werden müssen, wobei das Filter auszutauschen war.

Im Gegensatz dazu ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren der Lösungsmittelzustand gut, und die Reinigungsware fällt einwandfrei aus. Eine Destillation der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren filtrierten Reinigungsflotte wäre zu diesem Zeitpunkt noch nicht notwendig gewesen.

Beispiel 5

Es wurde eine Reinigungs-Testflotte angesetzt, die als organisches Lösungsmittel Trichlorethylen enthielt, das mit 10 g Talgfettsäure pro Liter organisches Lösungsmittel versetzt war. Das Lösungsmittel war außerdem durch Ablösung einer textilen Naphtholfarbe stark rot gefärbt. Es wurde zwei Stunden im Kreislauf durch ein Filter gepumpt, das ausschließlich mit einem Hectorit beschickt war, der als quaternäre Ammoniumverbindung Lauryltrimethylammoniumchlorid in einer Menge von 5 Gew.-% enthielt. Nach der Filtration wurden von der Testflotte Proben entnommen und auf ihren Fettsäuregehalt sowie ihr Farbverhalten untersucht. Die Ergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle 3 zu entnehmen.

Vergleichsbeispiel 5

Unter den in Beispiel 5 beschriebenen Testbedingungen wurde die Reinigungsflotte durch ein Filter gepumpt, das mit

- 5 70 % Kieselgur und
 30 % gepulverter Aktivkohle

beschickt war. Nach Ablauf der Filtrierzeit wurden Proben der Reinigungsflotte entnommen und im Vergleich zur Ausgangsprobe beurteilt. Die Ergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3

15	Verfahren (Beispiel)	Fettsäuregehalt		Flottenfärbung	
		vorher	nachher	vorher	nachher
	gem. der Erfindung (5)	10 g/l	0,8 g/l	dunkelrot	farblos
20	herkömm- liches (V5*)	10 g/l	6,2 g/l	dunkelrot	rosa

V* = Vergleichsbeispiel

Ergebnis: Die erhebliche Reduktion des Fettsäure- und besonders des Farbstoffgehaltes macht die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens deutlich.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Filtration von organische Lösungsmittel enthaltenden Flotten in der Chemischreinigung unter Verwendung silikatischer Filterhilfsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) natürliche und/oder synthetische Schichtsilikate mit einer Austauschkapazität für Kationen nicht unter 30 meq/100 g Schichtsilikat mit einer oder mehreren Ammoniumverbindungen der allgemeinen Formel (I)



in der

R¹, R², R³ und R⁴ für Wasserstoff, Alkyl- oder Alkenylgruppen stehen oder zwei oder drei der Reste R¹ bis R⁴ unter Einschluß des Stickstoffatoms zu einem aliphatischen oder aromatischen heterocyclischen Ringsystem geschlossen sein können, wobei die jeweiligen Alkyl- oder Alkenylgruppen verzweigt oder unverzweigt sein können und Cycloalkylgruppen, Arylgruppen, Etherbindungen, Aminbindungen, Amidbindungen und Esterbindungen enthalten können und durch Hydroxylgruppen oder Halogenid substituiert sein können und eine Zahl von C-Atomen im Bereich von 1 bis 18 aufweisen und die Gesamtzahl der C-Atome im Kation oberhalb von 12 liegt und X⁻ für Anionen wasserlöslicher Säuren mit einer Dissoziationskonstante über 10⁻⁵ steht, in einer Menge von 2 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des modifizierten Schichtsilikats, präpariert,

- (b) Anschwemm- oder Kartuschenfilter mit nach Schritt (a) präparierten Schichtsilikaten allein oder in Kombination mit Kieselgur und/oder Aktivkohle beschickt und
 (c) in der Chemischreinigung verwendete Lösungsmittelgemische über die präparierten Filter filtriert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man glimmerartige Schichtsilikate mit Dreischichtstruktur aus der Gruppe der Smectite verwendet.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Bentonite mit einem hohen Gehalt an Montmorillonit verwendet.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Bentonite mit einem hohen Gehalt an Hectorit verwendet.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Smectit-Mineralen verwendet, deren Austauschkapazität für Kationen im Bereich zwischen 50 und 120 meq/100 g Schichtsilikat liegt.

6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Schichtsilikate verwendet, die mit 5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mit 10 bis 25 Gew.-%, einer Ammoniumverbindung der allgemeinen Formel (I) präpariert sind.

7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Präparierung der Schichtsilikate quaternäre Ammoniumverbindungen der allgemeinen Formel (I) verwendet, deren Reste R¹ bis R⁴ eine Gesamtzahl der C-Atome im Bereich von 14 bis 38 aufweisen.

8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als quaternäre Ammoniumsalze Verbindungen der allgemeinen Formel (I) verwendet, in der mindestens zwei Reste R für je einen Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen und einer oder zwei Reste R für einen Alkylrest mit 9 bis C-Atomen und X⁻ für Chlorid stehen, besonders bevorzugt Lauryltrimethylammoniumchlorid oder Distearyl dimethylammoniumchlorid.

9. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man Filter verwendet, die mit Mischungen von Kieselgur/Schichtsilikat oder Aktivkohle/Schichtsilikat im Mischungsverhältnis 80 : 20 bis 50 : 50, bevorzugt im Mischungsverhältnis 70 : 30 bis 50 : 50, beschickt werden.

10. Filterhilfsmittel zur Verwendung in der Filtration von Reinigungsflotten aus der Chemischreinigung, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit Ammoniumverbindungen der allgemeinen Formel (I)



in der

R¹, R², R³ und R⁴ für Wasserstoff, Alkyl- oder Alkenylgruppen stehen oder zwei oder drei der Reste R¹ bis R⁴ unter Einschluß des Stickstoffatoms zu einem aliphatischen oder aromatischen heterocyclischen Ringsystem geschlossen sein können, wobei die jeweiligen Alkyl- oder Alkenylgruppen verzweigt oder unverzweigt sein können und Cycloalkylgruppen, Arylgruppen, Etherbindungen, Aminbindungen, Amidbindungen und Esterbindungen enthalten können und durch Hydroxylgruppen oder Halogenid substituiert sein können und eine Zahl von C-Atomen im Bereich von 1 bis 18 aufweisen und die Gesamtzahl der C-Atome im Kation oberhalb von 12 liegt und X⁻ für Anionen steht, in einer Menge von 2 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des modifizierten Schichtsilikats, präparierte, natürliche und/oder synthetische Schichtsilikate mit einer Austauschkapazität für Kationen nicht unter 30 meq/100 g Schichtsilikat in Kombination mit Kieselgur und/oder Aktivkohle umfassen.

Claims

1. A process for the filtration of liquors containing organic solvents in dry cleaning using silicate-based filtration aids, characterized in that

- (a) natural and/or synthetic layer silicates having an exchange capacity for cations of no less than 30 meq/100 g layer silicate are prepared with one or more ammonium compounds corresponding to the following general formula



in which

R¹, R², R³ and R⁴ represent hydrogen, alkyl or alkenyl groups or two or three of the substituents R¹ to R⁴ may be closed with inclusion of the nitrogen atom to form an aliphatic or aromatic heterocyclic ring system; the respective alkyl or alkenyl groups may be branched or unbranched and may contain cycloalkyl groups, aryl groups, ether bonds, amine bonds, amide bonds, and ester bonds and may be substituted by hydroxyl groups or halide and contain from 1 to 18 C-atoms and the total number of C-atoms in the cation is greater than 12, and X⁻ represents anions of water-soluble acids having a dissociation constant of greater than 10⁻⁵, in a quantity of from 2 to 60 % by weight with respect to the total weight of the modified layer silicate,

- (b) settling filters or cartridge filters are charged with layer silicates prepared in accordance with step (a) either on their own or in combination with kieselguhr and/or active carbon and
(c) solvent mixtures used in dry cleaning are filtered through the prepared filters.

2. A process as claimed in claim 1, characterized in that mica-like layer silicates having a three-layer structure from the smectite group are used.

3. A process as claimed in claim 1 or 2, characterized in that bentonites having a high montmorillonite content are used.

4. A process as claimed in claims 1 or 2, characterized in that bentonites having a high hectorite content are used.

5. A process as claimed in claims 1 to 4, characterized in that smectite minerals having a cat ion exchange capacity of from 50 to 120 meq/100 g layer silicate are used.

6. A process as claimed in claims 1 to 5, characterized in that layer silicates prepared with from 5 to 30 % by weight and preferably with from 10 to 25 % by weight of an ammonium compound corresponding to general formula (I) are used.

5 7. A process as claimed in claims 1 to 6, characterized in that quaternary ammonium compounds corresponding to general formula (I) in which the substituents R^1 to R^4 have a total number of C-atoms of from 14 to 38 are used for preparing the layer silicates.

10 8. A process as claimed in claims 1 to 7, characterized in that the quaternary ammonium salts used are compounds corresponding to general formula (I), in which at least two substituents R each represent a C_1 - C_3 alkyl group and one or two substituents R represent(s) a C_9 - C_{18} alkyl group and X^- represents chloride, preferably lauryltrimethylammonium chloride or distearyltrimethylammonium chloride.

15 9. A process as claimed in claims 1 to 8, characterized in that filters charged with mixtures of kieselguhr and layer silicate or active carbon and layer silicate having a mixing ratio of from 80 : 20 to 50 : 50 and preferably from 70 : 30 to 50 : 50 are used.

20 10. Filtration aids for use in the filtration of cleaning liquors from dry cleaning, characterized in that they comprise natural and/or synthetic layer silicates prepared with ammonium compounds corresponding to the following general formula



25 in which R^1 , R^2 , R^3 and R^4 represent hydrogen, alkyl or alkenyl groups or two or three of the substituents R^1 to R^4 may be closed with inclusion of the nitrogen atom to form an aliphatic or aromatic heterocyclic ring system; the respective alkyl or alkenyl groups may be branched or unbranched and may contain cycloalkyl groups, aryl groups, ether bonds, amine bonds, amide bonds and ester bonds and may be substituted by hydroxyl groups or halide and contain from 1 to 18 C-atoms and the total number of C-atoms in the cation is greater than 12, and X^- represents anions in a quantity of from 30 2 to 60 % by weight with respect to the total weight of the modified layer silicate and having a cation exchange capacity of no less than 30 meq/100 g layer silicate in combination with kieselguhr and/or active carbon.

Revendications

35 1. Procédé de filtration des bains contenant des solvants organiques dans le nettoyage à sec, en utilisant des adjuvants de filtration silicatiques, caractérisé en ce que

40 (a) l'on prépare des silicates naturels et/ou synthétiques stratifiés possédant une capacité échangeuse de cations non inférieure à 30 meq/100 g de silicate stratifié avec un ou plusieurs composés ammonium de la formule générale (I)



45 dans laquelle R^1 , R^2 , R^3 et R^4 présentent l'hydrogène, des groupements alkyle ou alcényle ou dans laquelle deux ou trois des résidus R^1 à R^4 , y compris l'atome d'azote peuvent être fermés en une combinaison cyclique aliphatique ou aromatique hétérocyclique, dans laquelle les groupements alkyle ou alcényle respectifs peuvent être ramifiés ou non ramifiés et renfermer des groupements cycloalkyle et aryle, des liaisons éther, amine, amide et ester, peuvent être substitués par des groupements hydroxyle ou halogéno et comportent un nombre d'atomes de carbone compris dans l'intervalle de 1 à 18, le nombre total d'atomes de carbones dans le cation étant supérieur à 12, et dans laquelle X^- représente des anions d'acides hydrosolubles dont la constante de dissociation est supérieure à 10^{-5} , dans une proportion de 2 à 60 % en poids par rapport au poids total du silicate stratifié modifié; en ce que

55 (b) l'on charge un filtre à couche ou à cartouche de silicates stratifiés préparés selon l'étape (a), seuls ou en association avec de la diatomite et/ou du charbon actif, et en ce que
(c) l'on fait transiter par le filtre préparé des mélanges de solvants utilisés dans le nettoyage à sec.

60 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise des silicates stratifiés micaciques à triple couche du groupe de la smectite.

65 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on utilise de la bentonite à teneur élevée en montmorillonite.

4. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on utilise de la bentonite à teneur élevée en hectorite.

5. Procédé selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on utilise des minéraux de smectite dont la capacité échangeuse de cations est comprise dans l'intervalle de 50 à 120 meq/100 g de silicate stratifié.

6. Procédé selon les revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on utilise des silicates stratifiés qui sont préparés avec 5 à 30 % en poids, en particulier de préférence avec 10 à 25 % en poids d'un composé ammonium de la formule générale (I).

7. Procédé selon les revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on utilise pour la préparation des silicates stratifiés des composés ammonium quaternaire de la formule générale (I), dont les résidus R^1 à R^4 présentent un nombre total d'atomes de carbone compris dans l'intervalle de 14 à 38.

8. Procédé selon les revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on utilise en tant que sels d'ammonium quaternaire des composés de la formule générale (I), dans laquelle au moins deux résidus R représentent chacun un résidu alkyle comportant 1 à 3 atomes de carbone, un ou deux résidus R représentent un résidu alkyle comportant 9 à 18 atomes de carbone et X^- représente un chlorure, en particulier de préférence un chlorure de triméthylammonium laurique ou un chlorure de diméthylammonium distéarlique.

9. Procédé selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on utilise des filtres qui sont chargés de mélanges de diatomite et de silicate stratifié ou de charbon actif et de silicate stratifié, dans un rapport de mélange compris dans l'intervalle de 80 : 20 à 50 : 50, de préférence dans l'intervalle de 70 : 30 à 50 : 50.

10. Adjuvants de filtration pour utilisation dans la filtration des bains de nettoyage à sec, caractérisés en ce qu'ils comprennent des silicates naturels et/ou synthétiques stratifiés possédant une capacité échangeuse de cations non inférieure à 30 meq/100 g de silicate stratifié en association avec de la diatomite et/ou du charbon actif, préparés avec des composés ammonium de la formule générale (I)



dans laquelle

R^1 , R^2 , R^3 et R^4 représentent l'hydrogène, des groupements alkyle ou alcényle ou dans laquelle deux ou trois des résidus R^1 à R^4 , y compris l'atome d'azote peuvent être fermés en une combinaison aliphatique ou aromatique hétérocyclique, dans laquelle les groupements alkyle ou alcényle respectifs peuvent être ramifiés ou non ramifiés et renfermer des groupements cycloalkyle, aryle, des liaisons éther, amine, amide et ester, peuvent être substitués par des groupements hydroxyle ou halogéno et comportent un nombre d'atomes de carbone compris dans l'intervalle de 1 à 18, le nombre total d'atomes de carbones dans le cation étant supérieur à 12, et dans laquelle X^- représente des anions, dans une proportion de 2 à 60 % en poids par rapport au poids total du silicate stratifié modifié, en association avec de la diatomite et/ou du charbon actif.