

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-508180

(P2004-508180A)

(43) 公表日 平成16年3月18日(2004.3.18)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
BO1D 39/00	BO1D 39/00	B 4D019
BO1D 39/16	BO1D 39/16	A 4L031
BO1D 39/18	BO1D 39/18	4L033
DO6M 11/79	DO6M 11/79	
DO6M 13/395	DO6M 13/395	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 53 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2002-525252 (P2002-525252)	(71) 出願人	590000950 ポール・コーポレーション PALM CORPORATION アメリカ合衆国ニューヨーク州11548 、イースト・ヒルズ、ノーザン・ブルヴァ ード 2200
(86) (22) 出願日	平成13年9月6日 (2001.9.6)	(74) 代理人	100089705 弁理士 社本 一夫
(85) 翻訳文提出日	平成15年3月7日 (2003.3.7)	(74) 代理人	100076691 弁理士 増井 忠式
(86) 国際出願番号	PCT/DE2001/003483	(74) 代理人	100075270 弁理士 小林 泰
(87) 国際公開番号	W02002/020635	(74) 代理人	100080137 弁理士 千葉 昭男
(87) 国際公開日	平成14年3月14日 (2002.3.14)		最終頁に続く
(31) 優先権主張番号	100 44 218.8		
(32) 優先日	平成12年9月7日 (2000.9.7)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR) , AU, JP, US		

(54) 【発明の名称】 フィルター層におけるポリイソシアネート樹脂の使用

(57) 【要約】

本発明は、湿潤強力フィルター、特に、高度の膨潤容量を有するデプスフィルターに関する。該フィルターは、その表面上に化学結合されたポリイソシアネートを有するセルロース繊維を含み、かつ、空隙を有する開放気孔フィルターマトリックスを含む。態様の好ましい形態によると、該フィルターマトリックスは、その空隙中に微細に分散された微粒子を含む。また、本発明は、このタイプのフィルターを製造する方法と、食品、飲料及び医薬品工業におけるその使用にも関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

湿潤強力仕上げを有するフィルター、特に、セルロース繊維を含み、かつ開放気孔空隙容量を有するフィルターマトリックスを含み、該セルロース繊維がその表面上に化学的に結合されたポリイソシアネートを有することを特徴とする、高度の膨潤容量を有するデプスフィルター。

【請求項 2】

該セルロース繊維が、ポリイソシアネートによって互いに結合されていることを特徴とする請求項 1 記載の親水性フィルター。

【請求項 3】

該フィルターマトリックスが、その空隙容量中に細かく分散された微粒子を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 2 のいずれか一つに記載のフィルター。

【請求項 4】

該微粒子が、ポリアクリレート、カルボキシメチルセルロース、多孔質珪藻土、シリカゲル、ポリイソシアネート、多糖類、アクリルアクリレート、澱粉、カルボキシメチル澱粉、酸化澱粉及び / 又はイオン交換体を含むことを特徴とする請求項 3 記載のフィルター。

【請求項 5】

該フィルターが、該フィルター層中に、5 ~ 70 %、好ましくは 20 ~ 60 % の量で少なくとも 1 種類の追加のフィルター成分を含むことを特徴とする請求項 4 記載のフィルター。

【請求項 6】

該フィルターが、該フィルター層の総含量を基準として、ポリイソシアネートを 0.01 ~ 10 重量 % 含むことを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか一つに記載のフィルター。

【請求項 7】

該ポリイソシアネートが、親水性ポリイソシアネートであることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一つに記載のフィルター。

【請求項 8】

該ポリイソシアネートが、カチオンポリイソシアネートであることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか一つに記載のフィルター。

【請求項 9】

該セルロース繊維及び / 又は該フィルターを、層形成前にポリイソシアネートで処理することを特徴とする、改良された濾過特性及び膨潤特性を有する該セルロース繊維を含む永久湿潤強力仕上げを用いて、特に、請求項 1 ~ 8 のいずれか一つに記載されているようにして該フィルターを製造する方法。

【請求項 10】

該セルロース繊維を、ポリイソシアネートを有する懸濁液で処理することを特徴とする請求項 9 記載の方法。

【請求項 11】

セルロース繊維の水性懸濁液を調製する工程、ポリイソシアネート濃度 0.0001 重量 % ~ 0.5 重量 % 及び固体濃度 1 重量 % ~ 5 重量 % の 1 種類以上のポリイソシアネートで懸濁セルロース繊維の表面を処理する工程、層を形成させる工程、及びそのようにして得られた層を乾燥させる工程を含む請求項 9 又は請求項 10 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 12】

食品、飲料、化学製剤及び医薬製剤を製造するための請求項 1 ~ 8 のいずれか一つに記載のフィルターの使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、フィルター、特に、湿潤強力仕上げ (wet-strength finish) が施されているにもかかわらず、依然として優れた膨潤性を有する、セルロースから作られたデプスフィルター (depth filters) に関する。更に、本発明は、

10

20

30

40

50

前記フィルターを製造する方法及び使用する方法にも関する。

【0002】

テクニカルプロセス、特に遠心分離を伴う大規模プロセスでは、固体及び/又は懸濁された物質を液体から分離するために、フィルターが用いられる。しばしば、セルロース繊維から成るフェルト又は布から作られたフィルターが用いられる。前記フィルターでは、これらの繊維布の強度は、個々の繊維を撚り合せることによってのみならず、なかならず、電荷相互作用によって、特に、繊維を一緒に保持する水素結合によって生じる。前記フィルターを水性媒体で用いる場合、水分子が、イオン性基の間に押し通り、その結果として、セルロース布の膨潤及び強度の低下が起り、それによりフィルター構造も変化する。乾燥フィルター層のシート構造における不均質性（例えば、フィルター層製造中の凝集に因る）は、経験から考えて、水を吸収（膨潤）することによって増大し、またその不均質性によって引き起こされる繊維の異なる移動性に起因してシート構造中において欠陥が増加するので、フィルター層に濾過特性が付与される。テクニカルプロセスにおけるフィルターの膨潤は、フィルター設備の密封にかなり寄与することから特に望ましいが、力学的応力に耐える強度又は能力の低下により、フィルターの有効寿命が短縮し、フィルターをより頻繁に交換する必要が生じ、その結果として製造プロセスが頻繁に中断されるので、極めて望ましくない。望ましい膨潤と望ましくない強度の低下の双方が、同じ化学物理的プロセスによって引き起こされるが、当業者は、良好な膨潤容量と同時に十分な湿潤強さを有するフィルターを製造しようと努力している。また、フィルター層において非常に均一なフィルター構造を堆積させて、フィルター層の濾過特性を向上させることも特に望ましい。

10

20

【0003】

而して、セルロース繊維に関して顕著な電荷相互作用を示すポリエチレンイミン及び/又はポリビニルアミンを用いて湿潤強力仕上げを有する前記セルロースフィルターを提供しようとする試みが既に成されてきた。しかしながら、そのようなフィルターは、高度な湿潤強さを得るには高い電荷密度を要し、その場合、今度は、望んでいない吸着に因り濾過収率が低下するという短所を有する。更に、前記フィルター製造中に起こる高度の電荷相互作用により、セルロース繊維パルプにおいて凝集が増加し、その結果、不均質なフィルター層が生じ、それにより、濾過効率、特に前記フィルターの分離効率が損なわれる。更に、その場合、電荷相互作用のみに基づく繊維・繊維結合も、再び水によって部分的に破壊されるので、使用中に湿潤強さが急速に低下する。更に、そのように仕上げられたフィルターは、洗い出し（wash-out）効果、すなわち湿潤強力仕上げの分解生成物が濾液中に再び見出されるような湿潤強力仕上げの洗い出しを示す。それは極めて望ましくなく、特に食品及び医薬品の製造においては極めて望ましくない。

30

【0004】

而して、ポリアミン及び/又はポリアミドアミンエピクロロヒドリン樹脂を用いて、セルロース繊維を含むフィルターに対して湿潤強力仕上げを付与しようとする試みが既に成されている。メラミン・ホルムアルデヒド樹脂も、前記フィルター材料の湿潤強さを増大させるためにしばしば用いられる。しかしながら、前記仕上げを有する樹脂は、塩素化合物（ポリアミドアミンエピクロロヒドリン樹脂）を遊離するか、又はメラミン・ホルムアルデヒド樹脂の場合には、熱及び水分の作用下でホルムアルデヒドが遊離されて増加し、その結果として、悪臭が発生するだけでなく、濾液も汚染される。更に、上記プロセスにより、化学的架橋により引き起こされる架橋によって湿潤強力仕上げが提供されるフィルターは、満足な膨潤挙動を示さない。更に、湿潤強力仕上げは、時間と共に化学的に分解して、湿潤強さが使用過程で低下する。

40

【0005】

製紙業では、ペーパープレス（paper press）において、加圧下で、ポリイソシアネート樹脂を用いて紙にサイズを塗ることは公知であり、その結果として、同様に、紙の湿潤強さが増大する。スクリーン上に繊維を沈殿させた（シート形成）後、更に、得られた紙のウェブに120kPa以下の圧力を加える2つのロール間に存在するプレス区画

50

において紙のウェブの水気を更に切り且つ圧縮する。それによって、紙の中の繊維・繊維結合が増加し、大いに強度が増す。更に、紙表面が滑らかになり、書込みが更にし易くなる。通常、非研削状態で長さ0.6~1.3mm、及び繊維直径15~20 μ mを有する短セルロース繊維は、お互いの中にプレスされ、紙を作るために用いられる。短セルロース繊維は、軽く研削する短繊維化研削によって加工し、ペーパープレスにおいて熱の作用下で互いに結合させる。

【0006】

上記プロセスは、例えばDE-A42 11 480、WO 97/13033、EP-A-0 582 166及びWO 96/38629で説明されている。これらすべてのプロセスの目的は、吸着可能な有機ハロゲン(AOX)が工業排水中に排出されるのを防止すること、また紙及び工業排水サイクルにおいてこれらの物質が富化するのを防止することである。このタイプのサイジングにより、湿潤強力紙(wet-strength paper)が得られる。既に、製紙業では、製品の湿潤強さが乾燥強度の少なくとも15%である場合に、その製品を湿潤強力品と呼んでいる。

10

【0007】

しかしながら、例えばプレス作業、ゼラチン化澱粉誘導体の添加又は表面のサイジングのような強度を増大させるために製紙業で通常用いられる処置は、その処置によって、フィルター層にとって必要な透過性及び多孔性が実質的に破壊されるので、フィルター層の製造においては論外である。

【0008】

しかしながら、フィルターを製造する場合、紙とは対照的に、互いに密接に並んでいる高密度充填され結合された短セルロース繊維は存在しておらず、その代わりに、より大きな繊維直径を有する実質的により長い繊維が結合して、その容量の約80%が開放気孔空隙容量から通常成っている網状構造を形成する。このようにしてのみ、濾過のために要求されるフィルター層の透過性を保証することができ、それと同時に、濾過活性フィルター材料(例えば、多孔質珪藻土)を、フィルターマトリックス中で大量に結合させることができる。更に、経験から、そのような開放フィルター層の強度は、長繊維を用いることによって向上する。

20

【0009】

DE 42 23 604では、1種又は複数種の水不溶性ポリマー又はポリマー誘導体が溶解されている均質な有機ポリマー(イソシアネート基又はブロックイソシアネート基を含むことができる)溶液を含浸させることによって、セルロース、紙、わら又はそれらの誘導体から成る成形品又は圧縮成形組成物に対して湿潤強さを付与する方法が説明されている。該ポリマー又はそれらの誘導体は、油中水エマルジョンの油相中に溶解させることもできる。

30

【0010】

湿潤強さは、含浸によってポリマーで疎水化されているセルロースの成形品又は圧縮成形組成物で仕上げて、複合繊維構造中への水の含浸を完全に防止又は少なくとも劇的に制限することによって、達成される。しかしながら、水の侵入を防止する前記成形品は、液体が疎水化層を湿潤させず、而して殆どマイクロメートル及びサブマイクロメートル範囲のフィルター細孔内に浸透できないので、水溶液の濾過には適さない。更に、前記成形品は、膨潤挙動を示さず、また成形品全体を完全に強化しない。

40

【0011】

本発明の目的は、有効寿命がかなり長く、且つ未処理製品と比較して同じか又はほんのわずかに低い膨潤能力を示す、湿潤強力仕上げを有する利用可能なフィルターを作ることである。

【0012】

本発明の更なる目的は、膨潤容量が増大したにもかかわらず、他の湿潤強力樹脂(例えば、ポリアミドアミンエピクロロヒドリン樹脂、メラミン・ホルムアルデヒド樹脂)を用いる技術状態にしたがって製造されるフィルターに比べて、より良好な濾過効率も有する利

50

用可能なフィルターを作ることである。最終的に、湿潤強力仕上げを有する従来の公知のフィルターに比べて、有意に長い有効寿命を有するフィルターを利用できるようにしなければならない。更に、前記フィルターはブリードしない、すなわち、濾過生成物中にフィルターの湿潤強力仕上げを放出しない。また、最終的に、フィルターは、温度が上昇した条件下で用いる場合、安定した状態を維持し且つ上記特性を保持していなければならない。

【0013】

本発明にしたがって、上記目的は、フィルターマトリックスのセルロース繊維をポリイソシアネートで処理して、膨潤能力を向上させることによって達成される。その処理は、特に、フィルター層を形成する前に、且つ都合良くは、懸濁液中又は懸濁マッシュ (suspended mash) 中で行う。

10

【0014】

フィルター、特にデプスフィルターは、紙と比較して、通常は、単位面積あたり実質的により重い重量、すなわち $200 \sim 3,500 \text{ g/m}^2$ を有する。更に、フィルターは、しばしば、無機フィルター活性物質 (inorganic filter-active substance) を最大70重量%まで含む。

【0015】

本発明によるフィルターは、層質量を基準として、ポリイソシアネートを、通常は0.01~10重量%、好ましくは0.1~5重量%、特に0.5~3重量%含み、また、ほんの2重量%未満又は0.05~2重量%の量でも通常は充分である。多くの場合において、0.1~1.2重量%の量が有利であることが分かった。本明細書において、層質量 (layer mass) という用語は、層中に含まれるすべての材料、例えばセルロース、多孔質珪藻土及びパーライトなどを包含している。本発明にしたがって、これらの量を用いた場合、好ましくは、繊維が互いに接触しかつ繊維が互いに結合する接触点においてのみポリイソシアネートが供給され、その場合でも繊維ネットの膨潤能力が維持されていることを発見した。

20

【0016】

しかしながら、原則として、本発明にしたがって、繊維懸濁液が十分に希釈されている場合には、大量のポリイソシアネートを用いることもできる。その場合、表面又は表面の部分又は繊維の点にイソシアネートが供給されるだけでなく、小さな懸濁されたポリマー粒子が生成され、追加のフィルター成分又は補助濾過剤として、フィルターマトリックスの空隙容量中に均一に分散されて埋め込まれ得る。

30

【0017】

本発明にしたがって、例えばWO 96/38629、WO 97/13033及びEPA-564912で説明されているように、親水性ポリイソシアネートが、好ましくはこの目的に用いられる。

【0018】

本発明にしたがって、ポリイソシアネートは、通常は、当業者には公知であって、市販のポリイソシアネートから製造できるエマルジョン (水中油) の形態で用いる。通常は、水分散性ポリイソシアネート又はそれらの混合物を、通常は水中20重量%以下、好ましくは10重量%以下の濃度で、有利には500nm以下の粒径を有する微粒子分散として、希釈形態で用いるか又はマッシュに添加する。繊維を処理するマッシュでは、ポリイソシアネート樹脂の濃度は、所望の結合効果が達成される限りにおいては、自由に選択できる。それは、より濃い濃度では、繊維懸濁液の希釈と、マトリックスにおいて補助濾過剤として組み込むことができる固体樹脂粒子の同時形成とによっても達成できる。懸濁液では、0.0001重量%~0.5重量%又は0.00015重量%~0.45重量%の樹脂量又は樹脂濃度が、通常は有利であることが分かったが、好ましくは、マッシュでは、0.0015重量%~0.23重量%、特に0.0075重量%~0.14重量%で樹脂を用いる。存在している原料、すなわち繊維及び任意の他の固体補助剤の濃度は、懸濁マッシュでは、好ましくは固形分1.5重量%~4.5重量%である。

40

50

【0019】

本発明によるセルロース繊維は、主として、2mm超、好ましくは2～4mm、特に2.5～4mmの長さ及び（非研削状態で）25 μ m超、好ましくは30 μ m超の繊維直径を有する長繊維から製造される（セルロースの割合30%～100%、好ましくは50%超）。それらは、長期安定性を示し、好ましくは、製造プロセスにおいてフィブリル化するように研削する。その場合、部分的には最大80°SRまでの大きな研削角度で行う。

【0020】

本発明によるフィルターは、好ましくは、フィルターマトリックス中に、追加のフィルター成分、例えば多糖類、セルロース誘導体、例えば酢酸セルロース、アガロース及びそれらの誘導体、デキストラン及びキトサン、及びそれらの誘導体、及び、特に、無機粒子、例えば天然シリケート化合物、例えば多孔質珪藻土、積層シリケート、パーライト、キセロゲル、長石、ゼオライト、モンモリロナイト、モレキュラーシーブ及びイオン交換体、活性炭、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸カルシウム、タルカムパウダー及び、合成有機ポリマー粒子（特に、上記の反応性湿潤強力樹脂から成っていても良い）、ポリビニルピロリドン（PVP又はPVPP）及び澱粉及び澱粉誘導体、例えば酸化澱粉及びアルキル化澱粉及び合成繊維材料、例えばポリエチレン、ポリプロピレンを含む。フィルターは、フィルターの総含量を基準として、これらのフィルター成分を最大70重量%まで含むことができる。

10

【0021】

驚くべきことに、本発明によるフィルター層は、市販の湿潤強力樹脂で仕上げられた他のフィルター層に比べて、より良好な濾過効率を有することを見出した。濾過効率は、かなりの程度までフィルター層の透過性及び浄化効果と関係があり、また規定された濾過条件下で量的に記述できる。

20

【0022】

良好な濾過効率のために重要な前提条件は、フィルター層中において、すべてのフィルター成分が、できる限り均質に分散していることである。しかしながら、フィルター層を製造する湿潤区画で起こる例えば凝集のような不均質は、カチオン湿潤強力樹脂の使用に起因しているため、完全に回避できない。不均質であることにより、均質なシート構造が損なわれるが、不均質であることは、必要な湿潤強さのためには絶対的に必要である。フレークは、カチオン湿潤強力樹脂とその後の凝集とによる電荷の破壊の結果として起こる、フィルター材料パルプ中に存在する負に帯電した繊維及び微細材料の不安定化によって創り出される。

30

【0023】

改良された濾過効率に関する更なる追加の説明は、フィルター層中にある濾過活性フィルター成分によって保持される非常に小さな硬化ポリマー粒子を自己架橋（水性懸濁液中で可能な副反応）させることによって、小さなエマルジョン液滴の形態で水中に存在する反応性ポリイソシアネートを作ることができ、その結果、全体として利用可能で受容可能な濾過活性表面が増大し、本発明によるフィルター層の濾過効果が良い方向で影響を受けるという事実に認められる。良好な膨潤特性にもかかわらず、本発明によるフィルター層の特徴は、水による湿潤挙動が遅いことである。紙の仕上げ時のカチオン保持剤（cationic retention agent）と関連があるアニオン性修飾ポリイソシアネートに関して、この疎水化は既に説明されている（EP 0 828 890 B1）。この効果は、フィルター層を製造するときにカチオン性修飾ポリイソシアネートを用いることによって起こり、特に、ポリイソシアネートの量を増加させ、かつ焼戻しフィルター材料パルプ（20～60、好ましくは30～45）における樹脂の滞留時間をより長く（5～180分、好ましくは30～90分）することによって起こることを見出した。フィルター材料パルプにおけるポリイソシアネート樹脂のより長い滞留時間及び温度は、本発明によるフィルター層の水に関する湿潤挙動を低下させるように、ポリイソシアネートの予備架橋及び保持に影響を及ぼすと考えられる。

40

【0024】

50

原則として、フィルター材料パルプにおけるポリイソシアネートのより長い滞留時間及び反応時間と同様に、ポリイソシアネートの電荷が増加すると、フィルター層の疎水化の増大が促進されることが分かった。温度の上昇によっても、フィルター層の疎水化が促進される。この効果は、懸濁液における繊維濃度を低下させることによって打ち消すことができる。

【0025】

フィルター層を貯蔵することによって生じる問題はこれまで起きていないが、この疎水化によって、フィルター層の空気中の湿気からの水の吸収が低下するので、湿度貯蔵寿命が延びることを見出した。

【0026】

更に、フィルターによる水の吸収が低下すると、微生物による汚染に対するフィルター材料の感受性が実質的に低下し、またフィルター層の望ましくない波動が減少することを見出した。更に、化学分解過程も、水の吸収が低下することによって、減速される。

【0027】

湿潤挙動の特徴は、製紙工業においてサイジングの程度を決定する場合のように、水溶液の浸透に対するフィルター表面の耐性によって記述される（実施例5に示してある）。

【0028】

また、本発明は、上記フィルター層を形成させる前にポリイソシアネートでセルロース繊維を処理することを特徴とする、上記フィルター層を製造する方法にも関する。本発明では、セルロース繊維は、懸濁媒体中に懸濁させ、その懸濁状態において、1種又は複数種のポリイソシアネートで処理する。好ましい懸濁媒体は、水性媒体であるが、有機成分を含む懸濁媒体、例えば油中水エマルジョン又は水中油エマルジョンを用いることもできる。セルロース繊維の処理では、繊維の表面又は繊維の部分又は繊維の点形状領域を、好ましくはポリイソシアネートで処理する。ポリイソシアネートは、繊維の表面に位置している官能基と直接に共有結合的に架橋させることもでき、また非共有結合で前記表面に吸着させて結合させることもできる。前記の結合は、熱処理によって有利に達成される。このように処理された懸濁セルロース繊維を続いて沈殿させ、通常は、懸濁剤を除去することによって、層を、特に開放気孔層を形成させて、フィルターマトリックスを製造する。その場合、ポリイソシアネートは、マトリックス中に通常は均一に分散させる。そのような濾過層を作る一般的な方法は、担体スクリーン上に、吸引によって懸濁媒体を引き取る方法である。そのようにして得られた層を、続いて、80 超、有利には80~200、好ましくは100~180、特に110~150の温度で乾燥させる。本発明にしたがって、所望の湿潤強さが、既に乾燥後に得られ、膨潤効果は維持されるので、更なる処理は不要であることが分かった。

【0029】

本発明による方法を用いると、200~300 g/m²、好ましくは500~2,000 g/m²の単位面積当たり重量、及び20 N/5 cm~500 N/5 cm、好ましくは50 N/5 cm~300 N/5 cmの湿潤強さを有するデブスフィルター層を製造できる。

【0030】

湿潤強さは、水性サンプルに関する引張試験で、そのサンプルを破断又は引裂くのに要する力を測定する独国工業規格53112パート2で説明されているようにして測定する。その力は破断力と呼ばれる。100±2 mmの自由固定長さ(free clamping length)及び50 mmの幅を有するサンプルを、サンプルが破断した瞬間に測定された力を表示する引張試験機に固定する。初期湿潤強さを測定するために、試料を、完全に浸漬された状態で容器中に5分間配置する。次に、永久湿潤強さを同じ方法で測定するが、水に浸す代わりに、層に異なる荷重をかけ、次に、湿潤強さについて引張試験機で試験する。好ましくは、本発明によるフィルター又は本発明にしたがって製造されるフィルターを、食品及び飲料、特にビール及びワイン、また薬剤を製造するために用いる。

【0031】

以下、実施例を掲げて、本発明を更に詳細に説明する。

10

20

30

40

50

セルロース繊維物質を、市販の湿潤強力剤で、すなわちメラミン・ホルムアルデヒド樹脂 [Madurit MW 167 (10% 溶液、Vianoova Resins)]、ポリアミドアミン・エピクロロヒドリン樹脂 [Luresin KNU (BASF)]、ポリビニルアミン [Baso-coll 8086 (BASF)]、ポリエチレンイミン [Polyamin P (BASF)]、ポリイソシアネート [ISOVIN VP SP 42004 (Bayer)]、CMC [Tylose C30 (Clariant)]、シリカゾル [Kiar-Sol-Super (Erbslah)]、ポリアクリレート [Acronal 27 D (BASF)] で処理した。

【0032】

フィルターを製造するために、湿潤強力樹脂及び/又は更なる添加剤を、水性の懸濁液又はエマルジョンの形態で、好ましくは1~10重量%希釈液の形態でセルロースパルプ中に攪拌する。続いて、理想的な条件下で工業的なフィルター層製造をシミュレートできる実験室シート成形機でフィルター層を作る。長網抄紙機を用いる場合は、陰圧の補助下で、スクリーンを通して繊維懸濁液を鉛直排水することによって、層形成を行う。フィルター層を形成するために、シート成形機の装填室を下から水で満たし、上からは、2%セルロースパルプ2,000mlを供給する。4リットルの目印に達したら、水の供給を停止し、パルプ懸濁液を圧縮空気と5秒間完全に混合する。次に、陰圧を施用することによって排水手順を開始する前に、その懸濁液を5秒間静置させる。液位がファイバフリースによって低下した後でも、シートから10秒間なお空気を吸引する。最後に、得られた層を130~150で乾燥させる。このようにして得られたデプスフィルターの湿潤強さを、水中に5分間配置してから測定する。

【0033】

得られた値は、[1]として以下の表1に掲げてある。

次に、試験Aから試験Cとして以下で説明している方法にしたがってフィルターを処理して、永久湿潤強さを測定した。

試験A:

各回1バールの圧力(10⁵ Pa)下で、層フィルター中にあるフィルター層を、30分間水蒸気に交互にさらし、続いて、30分間pH3において10%エタノール・水混合物でそれぞれ10回すすいだ。次に、フィルター層を2.5%カセイソーダ溶液ですすぎ(10分間、500l/m²h)、続いて、幅5cm及び長さ15cmの試料について湿潤強さを測定した。

試験B:

各フィルターを121(0.1MPa(1バール)過剰圧力)で8回オートクレーブした。

試験C:

フィルターを、それぞれ、90(500l/m²h、20分)の熱水で100回すすぎ、20の冷水で100回すすいだ。

【0034】

実施例1(他の湿潤強力樹脂と直接比較、補助保持剤は添加していない)

試験A

多孔質珪藻土を含有していないフィルター物質(スルフェートプロセスで処理されたマツ材料、パルプ密度:3%、研削角度:25°SR);単位面積あたりの重量:640g/m²;初期湿潤強さ[1]及び永久湿潤強さ[2]、単位N/5cm。

【0035】

【表1】

10

20

30

40

フィルター	初期湿潤強さ	永久湿潤強さ	低下率
+ 4.0 % Melamin- Madurit MV 167 (Vianova Resins)	[1] : 180	[2] : 3-5	約98%
+ 1.2 % ポリイソシアネート (ISOVIN VP SP 42004) (Bayer)	[1] : 130	[2] : 75	42%
+ 2.0 % ポリアミドアミン・ エピクロロヒドリン樹脂 Luresin KNU (BASF)	[1] : 160	[2] : 45	72%
+ 2.0 % ポリビニルアミン Basocoll 8086 (BASF)	[1] : 125	[2] : 25	80%
+ 2.0 % ポリエチレンイミン Polymin P (BASF)	[1] : 105	[2] : 20	81%

10

20

試験 B :

スルフェートプロセス/リントーで処理された55%マツ材料、パルプ密度：3%、研削角度：30°SR；45%多孔質珪藻土；初期湿潤強さ[1]及び永久湿潤強さ[2]、

30

単位N/5cm；単位面積あたりの重量：1280g/m²。

【0036】

【表2】

フィルター	初期湿潤強さ	永久湿潤強さ	低下率
+ 0.7 % ポリイソシアネート (ISOVIN VP SP 42004) (Bayer)	[1] : 95	[2] : 70	26%
+ 0.7 % ポリアミドアミン・ エピクロロヒドリン樹脂 Luresin KNU (BASF)	[1] : 83	[2] : 29	65%

40

試験 C :

スルフェートプロセス/リントーで処理された55%マツ材料、パルプ密度：3%、研削角度：30°SR；45%多孔質珪藻土；初期湿潤強さ[1]及び永久湿潤強さ[2]、

50

単位N/5cm；単位面積あたりの重量：1280g/m²。

【 0 0 3 7 】

【表 3】

フィルター	初期湿潤強さ	永久湿潤強さ	低下率
+ 0. 7 % ポリイソシアネート (ISOVIN VP SP 42004) (Bayer)	[1] : 9 5	[2] : 9 2	3 %
+ 0. 7 % ポリアミドアミン・ エピクロロヒドリン樹脂 Luresin KNU (BASF)	[1] : 8 3	[2] : 3 6	5 7 %

10

実施例 2 (保持剤の添加による効果の増大)

試験 A

フィルター層組成 :

スルフェートプロセス/リンターで処理された 5 5 % マツ材料、パルプ密度 : 3 %、研削
 角度 : 3 0 ° S R ; 4 5 % 多孔質珪藻土 ; 単位面積あたりの重量 : 1 2 8 0 g / m² ; 保
 持剤であるカルボキシメチルセルロース (C M C)

20

【 0 0 3 8 】

【表 4】

フィルター	初期湿潤強さ	永久湿潤強さ	低下率
+ 1. 2 % ポリアミドアミン・ エピクロロヒドリン樹脂 Luresin KNU (BASF)	[1] : 1 4 0	[2] : 4 0	6 9 %
+ 0. 2 5 % CMC、 Tylose C30 (Clariant)			
+ 1. 2 % ポリイソシアネート (ISOVIN VP SP 42004) (Bayer)	[1] : 1 8 0	[2] : 1 2 5	3 1 %
+ 0. 2 5 % CMC、 Tylose C30 (Clariant)			

30

40

実施例 3 (他の湿潤強力樹脂との組合せ)

試験 A

フィルター層組成 :

スルフェートプロセス/リンターで処理された 5 5 % マツ材料、パルプ密度 : 3 %、研削
 角度 : 3 0 ° S R ; 4 5 % 多孔質珪藻土 ; 単位面積あたりの重量 : 1 2 8 0 g / m²

【 0 0 3 9 】

【表 5】

フィルター	初期湿潤強さ	永久湿潤強さ	低下率
+0.25% ポリアミドアミン・ エピクロロヒドリン樹脂 Luresin KNU (BASF)	[1] : 120	[2] : 70	42%
+0.75% ポリイソシアネート (ISOVIN VP SP 42004) (Bayer)			
+0.25% ポリビニルアミン Basocoll 8086 (BASF)	[1] : 105	[2] : 65	38%
+0.75% ポリイソシアネート (ISOVIN VP SP 42004) (Bayer)			

10

20

実施例 4 (モデル物質の懸濁液に基づく濾過効率)

a)

フィルター層組成:

スルフェートプロセス/リンターで処理された 55% マツ材料、パルプ密度: 3%、研削角度: 30° SR; 45% 多孔質珪藻土; 単位面積あたりの重量: 1280 g/m²

濾過条件: 試験圧力: 1000 ミリバール; 試験時間: 1800 秒

モデル物質懸濁液の混濁粒子に関するフィルター層の保持能力の測定

フィルター層を、規定条件 (試験圧力: 1000 ミリバール; 試験時間: 30 分) 下で、
モデル物質懸濁液 (例えば、0.7% 生蔗糖溶液、Ovomaltine / コーヒー代替
懸濁液 = モデル懸濁液 1) にさらし、濾過挙動 (処理量及び浄化効果) を測定した。測定された体積流量 [l/h] 及び濾液の濁度 [TE/F] から、フィルター層の浸透性 (透過性) 及び浄化効果を量的に記述できる。前記 2 つの層パラメーターだけで、フィルター層の重要な効率が記述される。

30

【0040】

値 A を計算するための下式 (下記参照) を用いると、層を直接比較する場合に、両方の濾過パラメーターを値 A によって量的に [%] 記述できる。値 A は、ポリアミドアミン・エピクロロヒドリン樹脂を用いて作られた層に比べて、ポリイソシアネートを用いて作られた新しいフィルター層の効率が改良されていることを表している。実施例 4 a では、式 A
によると、ポリイソシアネートを用いて作られたフィルター層の効率は 45% 増加している。その増加は、この実施例では、比較層に関して、透過性が同時に増加している新しいポリイソシアネートフィルター層の浄化効率がより良好であることから生じている。

40

【0041】

【表 6】

樹脂	平均体積流量 [l/h]	濁度 [TE/F]	式Aの値 [%]
1% ポリイソシアネート (ISOVIN VP SP 42004) (Bayer)	22.3	0.93	16
1% ポリイソシアネート (ISOVIN VP SP 42004) (Bayer)	20.5	0.84	18
+ 0.2% ポリアクリレート、 Acronal 27D (BASF)			
1% ポリイソシアネート (ISOVIN VP SP 42004) (Bayer)	20.4	0.86	15
+ 0.2% カルボキシメチルセルロース (CMC)、Tylose C30 (Clariant)			
1% ポリイソシアネート (ISOVIN VP SP 42004) (Bayer)	21.9	0.81	31
+ 0.2% シリカゾル、 Kiar-Sol-Super (Erbslöh)			
1% ポリアミドアミン・ エピクロロヒドリン樹脂、 Luresin KNU (BASF)	19.8	0.96	0

説明：

以下の式において、両方の濾過パラメーター（体積流量及び濁度）は、直接に層を比較する（PIC-EPI層）場合に、値Aによって定量的に記述される。ポリアミドアミン・エピクロロヒドリン層との違いは明らかである。

【0043】

$$A = [(\text{体積}_{\text{sample}} / \text{体積}_{\text{epi}}) / (\text{濁度}_{\text{sample}} / \text{濁度}_{\text{epi}}) - 1] \times 100$$

評価：

パーセント差（A値）は、ポリアミドアミン・エピクロロヒドリン樹脂を用いて作られた層に比較して、ポリイソシアネートを用いて作られた新しいフィルター層の効率が向上していることを証明している。

【0044】

実施例5（サイジング効果）

試験条件：

フィルター層組成：多孔質珪藻土を含有していないセルロース繊維物質（スルフェートプロセスで処理されたマツ材料、パルプ密度：3%、研削角度：25°SR、単位面積あたりの重量：640g/m²、実験室シート）から成り、約3%の残留水分を有する乾燥フィルター層に対して、ピペットを用いて、注意深く水を6滴たらし、水滴がフィルター層中に浸透するのに要する時間（6つの測定値の平均値）を測定する（滴下試験）。

10

【0045】

製紙業でサイジングの程度を測定するのと同様に、試験により、水溶液の浸透に対するフィルター表面の抵抗性が記述される。而して、フィルター層は、フィルター層の湿潤性で区別することができる。

【0046】

水滴を乾燥フィルター層（含水率：3%）に施用し、浸透時間を測定する（滴下試験）。

【0047】

【表8】

樹脂%	滴下試験 [秒]	フィルター材料 パルプの温度[℃]	フィルター材料パルプ における滞留時間 [分]
0.5 ポリイソシアネート (ISOVIN VP SP 42004) Bayer	約30	35	10
0.75 ポリイソシアネート (ISOVIN VP SP 42004) Bayer	約180	35	10
1.0 ポリイソシアネート (ISOVIN VP SP 42004) Bayer	約240	35	10
5 ポリイソシアネート (ISOVIN VP SP 42004) Bayer	>600	35	10
0.75 ポリアミドアミン・ エピクロロヒドリン樹脂、 Luresin KNU (BASF)	<5	35	10
0.75 ポリイソシアネート (ISOVIN VP SP 42004) Bayer	約100	22	10
0.75 ポリイソシアネート (ISOVIN VP SP 42004) Bayer	約130	22	120

10

20

30

実施例 6

繊維の膨潤容量を試験するために、純粋なセルロース層を試験した（試験 A と同様）。水保持能力（WRC）を次のようにして測定した：乾燥させた層を 20g を水中で 20 分間攪拌し、次に、そのサンプルを 3,000 回転/分で遠心分離する。遠心分離して取り出された湿潤ケーキを計量し（ m_{moist} ）、次に、乾燥器キャビネット中で乾燥させ、その乾燥重量（ m_{dry} ）を新たに測定した。

40

【0048】

$$WRC(\%) = (m_{moist} - m_{dry}) \times 100 / m_{dry}$$

従来樹脂を用いると、WRC 値（膨潤）が低下するが、ポリイソシアネートを用いる本発明にしたがって製造されたセルロースシートの膨潤能力は、ほとんど一定のままである。これまでは、樹脂の量は、常に、フィルター層の膨潤特性に関して特に悪い効果を有していた。測定の正確さを考慮すると、ポリイソシアネート樹脂は、他の樹脂と同程度に強

50

くセルロースの膨潤特性を低下させないことが認められる（以下を参照されたい）。

【 0 0 4 9 】

【表 9】

No.	樹脂	樹脂量 (%)	WRC (%)	WRC低下率*
1	樹脂無し	---	105	---
2	ポリアミドアミン・ エピクロロヒドリン樹脂、 Luresin KNU (BASF)	1.2	91	14
3	ポリビニルアミン Basocoll 8086 (BASF)	1	93	12
4	メラミン/ホルムアル デヒド樹脂、 Madurit MV 167 (Vianova Resins)	1	97	8
5	ポリイソシアネート ISOVIN VP SP 42004 (Bayer)	1.2	103	2

10

20

30

* 試験 3 回の平均値

【国際公開パンフレット】

(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. März 2002 (14.03.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/20635 A2

(51) Internationale Patentklassifikation: C08G [DE/DE]; Zöllerstrasse 18, 55278 Dexheim (DE). LEIB-
NITZ, Rüdiger [DE/DE]; Im Wahlsberg 31, 55545 Bad
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE01/03483 Kreuznach (DE). HENNE, Bernd [DE/DE]; Salinen-
strasse 112, 55543 Bad Kreuznach (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum: 6. September 2001 (06.09.2001) (74) Anwalt: FUCHS, MEHLER, WEISS & FRITZSCHE;
Naupliastrasse 110, 81545 München (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch (81) Bestimmungsstaaten (national): AU, JP, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(30) Angaben zur Priorität: 100-44 218.8 7. September 2000 (07.09.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SEITZSCHENK FILTERSYSTEMS GMBH [DE/DE]; Planiger Strasse 137, 55543 Bad Kreuznach (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STROHM, Gerhard

Veröffentlicht:
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



(54) Title: USE OF POLYISOCYANATE RESINS IN FILTER LAYERS

(54) Bezeichnung: EINSATZ VON POLYISOCYANATHARZEN IN FILTERSCHICHTEN

(57) Abstract: The invention relates to a wet-strength filter, especially a depth filter with a high swelling capacity. Said filter comprises an open-pored filter matrix containing cellulose fibers and having cavities, said cellulose fibers having chemically bonded polyisocyanate on the surface. According to a preferred form of embodiment, the filter matrix contains finely dispersed microparticles in its cavities. The invention also relates to a method for producing a filter of this type and to the use thereof in the food, beverages and pharmaceutical industries.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein nassfest ansgerüsteter Filter, insbesondere ein Tiefenfilter mit hoher Quellfähigkeit beschrieben, der eine Cellulosefasern-enhaltende, offenporige Hohlräume aufweisende Filtermatrix umfasst, wobei die Cellulosefasern an ihrer Oberfläche chemisch gebundenes Polyisocyanat aufweisen. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Filtermatrix in ihren Hohlräumen fein verteilte Mikropartikel. Es wird auch ein Verfahren zur Herstellung solcher Filter sowie deren Verwendung in der Nahrungs-, Getränkemittel und pharmazeutischen Industrie beschrieben.

WO 02/20635 A2

Beschreibung**Einsatz von Polyisocyanatharzen in Filterschichten**

Die Erfindung betrifft Filter, insbesondere Tiefenfilter aus Cellulose, die trotz einer Nassfestausrüstung noch hervorragende Quelleigenschaften aufweisen. Darüber hinaus betrifft die Erfindung ein Verfahren zu deren Herstellung sowie die Verwendung solcher Filter.

Für die Abtrennung von Fest- und/oder Schwebstoffen aus Flüssigkeiten werden in technischen, insbesondere großtechnischen Verfahren neben Zentrifugen vor allem Filter eingesetzt. Hierzu werden häufig Filter verwendet, die aus einem Filz bzw. Gewirke aus Zellstofffasern aufgebaut sind. Bei solchen Filtern wird die Festigkeit dieser Fasergewirke nicht nur durch die Verschlaufung der einzelnen Fasern, sondern vor allem auch durch Ladungswechselwirkungen, insbesondere Wasserstoff-Brückenbindungen, erzeugt, welche die Fasern zusammenhalten. Bei der Verwendung solcher Filter in wasserhaltigen Medien drängen sich Wassermoleküle zwischen die ionischen Gruppen, was sowohl zu einer Quellung des Zellstoffgewirkes als auch zu einer Abnahme der Festigkeit führt. Dabei wird auch das Filtergefüge verändert. Inhomogenitäten (z.B. durch Flockenbildung während der Filterschichtherstellung) im Blattgefüge der trockenen Filterschicht verstärken sich erfahrungsgemäß bei Wasseraufnahme (Quellung) und verschlechtern die Fil-

trationseigenschaften der Filterschichten, weil die durch Inhomogenitäten bedingte unterschiedliche Beweglichkeit der Fasern die Störungen im Blattgefüge verstärken. Zwar ist die Quellung der Filter in den technischen Verfahren besonders erwünscht, da sie wesentlich zur Abdichtung der Filteranlagen beiträgt, jedoch ist die Abnahme der Festigkeit bzw. der mechanischen Beanspruchbarkeit äußerst unerwünscht, da sie die Standzeiten eines Filters verkürzt, d.h. diese müssen häufiger ausgetauscht werden, was zu ebenso häufigen Unterbrechungen des Produktionsprozesses führt. Obwohl sowohl die erwünschte Quellung als auch die unerwünschte Abnahme der Festigkeit durch die gleichen chemisch-physikalischen Vorgänge hervorgerufen werden, wird angestrebt, Filter mit einem guten Quellvermögen und gleichzeitig ausreichender Nassfestigkeit herzustellen. Weiterhin ist es besonders erwünscht, ein sehr homogenes Filtergefüge in den Filterschichten aufzubauen, um deren Filtrationseigenschaften zu verbessern.

Es ist daher bereits versucht worden, derartige Zellstofffilter mittels Polyethylenimin und/oder Polyvinylamin nassfest auszurüsten, da diese Substanzen eine ausgeprägte Ladungswechselwirkung mit den Zellstofffasern aufweisen. Dies hat jedoch den Nachteil, dass für hohe Nassfestigkeiten hohe Ladungsdichten benötigt werden, welche wiederum das Filtrationsergebnis durch ungewollte Adsorption herabsetzen. Außerdem führen die hohen Ladungswechselwirkungen bei der Herstellung der Filter zu einer verstärkten Flockenbildung in der Zellstoffaserpulpe, was zu einer inhomogenen Filterschicht führt, wodurch die Filterleistung, insbesondere die Trennschärfe solcher Filter,

verschlechtert wird. Darüber hinaus wird die nur auf Ladungswechselwirkungen beruhende Faser-Faser-Bindung auch hier von Wasser teilweise wieder zerstört, weshalb die Nassfestigkeit beim Gebrauch rasch nachläßt. Darüber hinaus zeigen derart ausgerüstete Filter einen Auswascheffekt, d.h. ein Auswaschen der Nassfestausrüstung, so dass sich deren Abbauprodukte im Filtrat wieder finden. Dies ist insbesondere bei der Herstellung von Nahrungsmitteln als auch von Arzneimitteln äußerst unerwünscht.

Es ist daher bereits versucht worden Zellstofffaser-haltige Filter mittels Polyamin- und/oder Polyamidamin-Epichlorhydrin-Harzen nassfest auszurüsten. Auch Melamin-Formaldehyd-Harze werden häufig verwendet um die Nassfestigkeit derartiger Filtermaterialien zu erhöhen. Derartig ausgerüstete Harze setzen jedoch Chlorverbindungen frei (Polyamidamin-Epichlorhydrin-Harze) oder wie im Falle von Melamin-Formaldehyd Harzen wird unter Wärme und Feuchtigkeitseinwirkung vermehrt Formaldehyd frei, welches nicht nur zu einer Geruchsbelästigung sondern auch zu einer Kontamination des Filtrates führt. Darüber hinaus weisen die mit den vorgenannten Verfahren mittels einer durch chemische Vernetzung hervorgerufenen Brückenbildungen kein zufriedenstellendes Quellverhalten auf. Außerdem wird die Nassfestausrüstung mit der Zeit chemisch abgebaut, wodurch die Nassfestigkeit mit der Dauer des Gebrauchs abnimmt.

Aus der Papierindustrie ist es bekannt, Papier durch die Verwendung von Polyisocyanatharzen unter Druck in der Pa-

pierpresse zu verleimen, was ebenfalls zu einer erhöhten Nassfestigkeit des Papiers führt. Dabei wird nach dem Abscheiden der Fasern auf einem Sieb (Blattbildung) die erhaltene Papierbahn weiter entwässert und verdichtet, was in der Pressenpartie zwischen zwei Walzen geschieht, die einen Druck von bis zu 120 kPa auf die Papierbahn ausüben. Dadurch werden die Faser-Faser-Bindungen im Papier erhöht, was zu einem starken Anstieg der Festigkeit führt. Darüber hinaus wird dabei auch die Papieroberfläche geglättet, was zum besseren Beschriften notwendig ist. Zur Papierherstellung werden ineinandergesetzte kurze Cellulosefasern von üblicherweise 0,6 - 1,3 mm Länge im ungemahlten Zustand und einem Faserdurchmesser von 15 - 20 µm verwendet, die durch eine faserverkürzende Mahlung bei einem niedrigen Mahlgrad verarbeitet werden und in der Papierpresse unter Wärme miteinander verklebt werden.

Derartige Verfahren sind beispielsweise in der DE-A-42 11 480, der WO 97/13033, der EP-A-0,582,166 sowie der WO 96/38629 beschrieben. Alle diese Verfahren haben zum Ziel den Eintrag von adsorbierbarem organischem Halogen (AOX) in das Produktionsabwasser sowie die Anreicherung dieser Substanzen im Papier sowie im Kreislauf des Produktionswassers zu vermeiden. Diese Art der Verleimung führt zu einem nassfesten Papier, wobei in der Papierindustrie ein Produkt bereits als nassfest bezeichnet wird, wenn dessen Nassfestigkeit mindestens 15 % der Trockenfestigkeit beträgt. Die in der Papierindustrie üblicherweise angewendeten Maßnahmen zur Erhöhung der Festigkeit, wie Verpressen, Zugabe von verkleisternden Stärkederivaten oder Leimung der Oberfläche, sind jedoch für die Herstel-

lung von Filterschichten ausgeschlossen, da durch diese Methoden die notwendige Durchlässigkeit und Porosität der Filterschichten weitgehend zerstört wird.

Bei der Herstellung von Filtern liegen jedoch im Gegensatz zu Papier keine kurzen eng aneinanderliegenden, dicht gepackten, miteinander verklebten Zellstofffasern vor, sondern es werden wesentlich längere Fasern mit einem höheren Faserdurchmesser zu einem Netzwerk verbunden, das üblicherweise zu ca. 80 % seines Volumens aus offenporigen Hohlräumen besteht. Nur auf diese Art und Weise kann die für die Filtration notwendige Durchlässigkeit der Filterschichten gewährleistet und gleichzeitig die filtrationsaktiven Filterstoffe (z.B. Kieselguren) in großer Menge in der Filtermatrix gebunden werden. Zusätzlich wird die Festigkeit derartig offener Filterschichten erfahrungsgemäß durch die Verwendung von Langfasern verbessert.

In der DE 4223604 wird ein Verfahren zur Nassverfestigung von Formteilen oder Pressmassen aus Cellulose, Papier, Stroh oder Derivaten derselben durch Imprägnieren mittels einer homogenen organischen Polymerlösung beschrieben, in der ein oder mehrere wasserunlösliche Polymere oder Polymerderivate gelöst sind, die ggf. Isocyanatgruppen oder blockierte Isocyanatgruppen aufweisen. Dabei können die Polymere bzw. deren Derivate auch in der Öl-Phase einer Wasser-in-Öl-Emulsion gelöst sein.

Dabei wird die Nassfestigkeit dadurch erreicht, dass fertige Cellulose-Formteile bzw. Pressmassen mit den Polymeren mittels Imprägnieren derart hydrophobisiert werden,

dass der Eintritt von Wasser in den Faserverbund gänzlich verhindert oder zumindest drastisch eingeschränkt wird. Ein derartiges Formteil, das den Eintritt von Wasser verhindert, ist jedoch nicht zur Filtration wässriger Lösungen geeignet, da die Flüssigkeit die hydrophobisierte Schicht nicht benetzt und somit nicht in die meist im Mikrometer- und Submikrometer-Bereich liegenden Filterporen eindringen kann. Darüber hinaus weisen derartige Formteile keinerlei Quellverhalten auf und zeigen keine vollständige Verfestigung des gesamten Körpers.

Die Erfindung hat nun zum Ziel nassfest ausgerüstete Filter bereitzustellen, deren Standzeit wesentlich verlängert ist und die ein Quellverhalten aufweisen, welches gegen demjenigen des unbehandelten Produktes gleich oder nur geringfügig geringer ist.

Darüber hinaus hat die Erfindung zum Ziel, einen Filter bereitzustellen, der trotz eines verstärkten Quellverhaltens auch eine bessere Filterwirkung besitzt als Filter, die nach dem Stand der Technik mit anderen Nassfestharzen (z.B. Polyamidamin Epichlorhydrin Harze, Melamin-Formaldehydharze) hergestellt werden. Schließlich sollten Filter bereitgestellt werden, welche gegenüber den bislang bekannten nassfest ausgerüsteten Filtern eine deutlich erhöhte Standzeit aufweisen. Des weiteren sollen derartige Filter nicht bluten, d. h. ihre Nassfestausrüstung nicht in das filtrierte Gut abgeben. Letztendlich soll der Filter auch noch bei Einsätzen unter erhöhten Temperaturbedingungen stabil bleiben und die zuvor genannten Eigenschaften beibehalten.

Dieses Ziel wird nun erfindungsgemäß dadurch erreicht, dass man die verbesserte Quellfähigkeit dadurch bewirkt, dass man die Zellstofffasern der Filtermatrix mit einem Polyisocyanat behandelt. Diese Behandlung erfolgt insbesondere vor Ausbildung der Filtrationsschicht und zweckmäßigerweise in Suspension bzw. einer suspendierten Maische.

Filter, insbesondere Tiefenfilter weisen gegenüber Papieren eine wesentlich höhere Flächenmasse von üblicherweise 200 - 3500 g/m² auf. Darüber hinaus enthalten sie häufig bis zu 70 Gew.-% an anorganischen filteraktiven Substanzen.

Die erfindungsgemäßen Filter enthalten üblicherweise 0,01 - 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 - 5 Gew.-% und insbesondere 0,5 - 3 Gew.-% Polyisocyanat, wobei sogar Mengen von nur <2 Gew.-% Polymer bzw. 0,05 - 2 Gew.-% bezogen auf die Schichtmasse meist ausreichen. In vielen Fällen haben sich Mengen von 0,1 - 1,2 Gew.-% als zweckmäßig erwiesen. Dabei umfasst der Begriff Schichtmasse sämtliche darin enthaltene Materialien wie Cellulose, Kieselguren, Perlite etc. Erfindungsgemäß wurde gefunden, dass bei diesen Mengen die Fasern vorzugsweise lediglich an Kontaktpunkten mit dem Polyisocyanat versehen werden an denen sie sich berühren und an denen sie mit einander verklebt werden, wobei das Quellvermögen des Fasernetzes aufrecht erhalten wird.

Prinzipiell ist es jedoch erfindungsgemäß möglich, auch größere Mengen an Polyisocyanaten zu verwenden, wenn die

Fasersuspension ausreichend verdünnt ist. In diesem Fall werden nicht nur die Oberflächen bzw. Oberflächenteile oder Punkte der Fasern mit dem Isocyanat versehen, sondern es entstehen auch kleine suspendierte Polymerpartikel, welche als zusätzliche Filterkomponenten bzw. Filterhilfsstoffe gleichmäßig verteilt in die Hohlräume der Filtermatrix eingelagert werden können.

Erfindungsgemäß werden hierzu vorzugsweise hydrophile Polyisocyanate verwendet, wie sie beispielsweise in der WO 96/38629, der WO97/13033 und der EP-A-564 912 beschrieben sind.

Die Polyisocyanate werden erfindungsgemäß üblicherweise in Form von Emulsionen (Öl in Wasser) eingesetzt, wie sie dem Fachmann generell bekannt sind und aus kommerziell erhältlichen Polyisocyanaten herstellbar sind. Üblicherweise werden dabei wasserdispergierbare Polyisocyanate oder Gemische davon verdünnt eingesetzt, bzw. zur Maische zugegeben und zwar normalerweise in einer Konzentration von bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 10 Gew.-% in Wasser, zweckmäßigerweise als feinteilige Dispersionen mit Partikelgrößen ≤ 500 nm. In der Maische, in der die Fasern behandelt werden, ist die Konzentration des Polyisocyanat-Harzes frei wählbar, solange der gewünschte Verklebungseffekt erreicht wird. Dies kann bei höheren Konzentrationen auch durch Verdünnung der Fasersuspension und gleichzeitiger Ausbildung fester Harzpartikel erreicht werden, die als Filterhilfsstoffe in die Matrix eingebaut werden können. In der Suspension haben sich normalerweise Mengen bzw. Konzentrationen von 0,0001 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% bzw.

von 0,00015 Gew.-% bis 0,45 Gew.-% Harz als zweckmäßig erwiesen. Vorzugsweise werden jedoch 0,0015 Gew.-% bis 0,23 Gew.-% und insbesondere 0,0075 Gew.-% bis 0,14 Gew.-% Harz in der Maische eingesetzt. Dabei beträgt die Konzentration der Rohstoffe, d. h. Fasern sowie ggf. vorliegender weiterer fester Hilfsstoffe vorzugsweise 1,5 Gew.-% bis 4,5 Gew.-% Feststoffe in der Suspensionsmaische.

Die erfindungsgemäßen Cellulosefilter werden zum großen Teil (30 - 100 % des Zellstoffanteils, vorzugsweise > 50 %) aus Langfasern mit einer Länge von > 2 mm, vorzugsweise 2 - 4 mm, insbesondere 2,5 - 4 mm und einem Faserdurchmesser von > 25 µm, vorzugsweise > 30 µm (im ungemahlenden Zustand) hergestellt. Sie zeigen eine langanhaltende Stabilität und werden im Verarbeitungsprozess vorzugsweise fibrillierend gemahlen, wobei zum Teil hohe Mahlgrade von bis zu 80 °SR verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Filter enthalten vorzugsweise in ihrer Filtermatrix zusätzliche Filterkomponenten wie Polysaccharide, Cellulosederivate wie Celluloseacetat, Agarose und deren Derivate, Dextrane und Chitosane, sowie deren Derivate und insbesondere anorganische Partikel wie natürliche Silikatverbindungen z.B. Kieselgur, Schichtsilikate, Perlite, Xerogele, Feldspäte, Zeolite, Montmorillonite, Molekularsiebe und Ionenaustauscher, Aktivkohle, Titandioxid, Zinksulfid, Calciumkarbonat, Talkum sowie synthetische organische polymere Partikel, die insbesondere auch aus den zuvor genannten reaktiven Nassfestharzen bestehen können, Polyvinylpyrrolidon (PVP bzw. PVPP) sowie Stärke und Stärkederivate wie oxidierte und alkylierte Stärken

und synthetische Faserstoffe wie beispielsweise Polyethylene, Polypropylene. Dabei können die Filter bis zu 70 Gew.-% bezogen auf den Gesamtgehalt des Filters dieser Filterkomponenten enthalten.

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass die erfindungsgemäßen Filterschichten eine bessere Filtrationsleistung aufweisen als andere mit handelsüblichen Nassfestharzen ausgerüstete Filterschichten. Die Filtrationsleistung wird maßgeblich durch die Permeabilität und den Kläreffekt der Filterschicht charakterisiert und kann unter definierten Filtrationsbedingungen quantitativ beschrieben werden.

Wesentliche Voraussetzung für eine gute Filtrationsleistung ist eine möglichst homogene Verteilung aller Filterkomponenten in der Filterschicht. Inhomogenitäten wie Flockenbildungen in der Nasspartie der Filterschichtherstellung sind durch den Einsatz kationischer Nassfestharze jedoch nicht vollständig zu vermeiden. Sie beeinträchtigen den homogenen Blattaufbau, sind aber für die erforderliche Nassfestigkeit unerlässlich. Die Flocken entstehen durch Destabilisierung von negativ geladenen Fasern und Feinstoffen in der Filterstoffpulpe infolge Abbau ihrer Ladung mittels kationischer Nassfestharze und anschließender Flockenbildung.

Eine weitere zusätzliche Erklärung der verbesserten Filtrationsleistung wird darin gesehen, dass das in Wasser in Form von kleinen Emulsionstropfen vorliegende reaktive Polyisocyanat durch Selbstvernetzung (mögliche Nebenreaktion in der wässrigen Emulsion) sehr kleine ausgehärtete Poly-

merpartikel bilden kann, die von den filtrationsaktiven Filterkomponenten in der Filterschicht zurückgehalten werden, so dass dadurch die insgesamt zur Verfügung stehende zugängliche filtrationsaktive Oberfläche erhöht und der Filtrationseffekt der erfindungsgemäßen Filterschichten positiv beeinflusst wird. Trotz der guten Quelleigenschaften zeichnen sich die erfindungsgemäßen Filterschichten durch ein verzögertes Benetzungsverhalten mit Wasser aus. Diese Hydrophobierung ist bereits für anionisch modifizierte Polyisocyanate in Verbindung mit kationischen Retentionsmitteln bei der Papierveredelung beschrieben worden (EP 0 828 890 B1). Es wurde nun gefunden, dass dieser Effekt auch bei Verwendung kationisch modifizierter Polyisocyanate in der Filterschichtherstellung auftritt, besonders bei zunehmender Polyisocyanatmenge und längerer Verweildauer (5-180 Minuten, vorzugsweise 30-90 Min.) des Harzes in einer temperierten Filterstoffpulpe (20 - 60 °C, vorzugsweise 30 - 45 °C). Es wird angenommen, dass die längere Verweilzeit des Polyisocyanatharzes und die Temperatur in der Filterstoffpulpe die Vorvernetzung und Retention des Polyisocyanates in der Weise beeinflussen, dass die erfindungsgemäßen Filterschichten ein herabgesetztes Benetzungsverhalten für Wasser zeigen.

Prinzipiell hat es sich gezeigt, dass ein erhöhter Zusatz von Polyisocyanat eine Zunahme der Hydrophobierung der Filterschichten ebenso begünstigt wie eine längere Verweil- bzw. Reaktionsdauer der Polyisocyanate in der Filterstoffpulpe. Auch eine Erhöhung der Temperatur begünstigt ebenfalls eine Hydrophobierung der Filterschicht.

Dieser Wirkung kann durch eine Verringerung der Faserkonzentration in der Suspension entgegengewirkt werden.

Wenn auch die Lagerung von Filterschichten bisher zu keinen Problemen führte, so wurde gefunden, dass diese Hydrophobierung zu einer erhöhten Lagerstabilität führt, weil dadurch die Wasseraufnahme der Filterschichten über die Luftfeuchtigkeit herabgesetzt ist.

Darüber hinaus wurde gefunden, dass eine geringere Wasseraufnahme der Filter zu einer wesentlich geringeren Anfälligkeit des Filtermaterials gegenüber mikrobieller Verseuchung führt und eine unerwünschte Welligkeit von Filterschichten vermindert wird. Darüber hinaus wird durch eine geringere Wasseraufnahme auch der chemische Abbauprozess gebremst.

Das Benetzungsverhalten lässt sich wie bei der Bestimmung des Leimungsgrades in der Papierindustrie durch den Widerstand der Filteroberfläche gegenüber dem Eindringen von wässrigen Lösungen charakterisieren wie dies in Beispiel 5 angegeben ist.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung derartiger Filterschichten. Welche sich dadurch auszeichnet, dass die Cellulosefasern vor Ausbildung der Filterschicht mit Polyisocyanaten behandelt werden. Dabei werden die Cellulosefasern in einem Suspensionsmedium suspendiert und in suspendiertem Zustand mit einem oder mehreren Polyisocyanaten behandelt. Bevorzugte Suspensionsmittel sind wässrige Suspensionsmittel, jedoch können auch Suspensi-

onsmittel verwendet werden, welche organische Bestandteile enthalten, wie beispielsweise eine Wasser-in-Öl-Emulsion oder eine Öl-in-Wasser-Emulsion. Bei der Behandlung der Cellulosefasern wird vorzugsweise die Oberfläche der Fasern bzw. Teile oder punktförmige Bereiche mit dem Polyisocyanat behandelt. Dabei kann das Polyisocyanat sowohl mit an der Oberfläche der Fasern liegenden funktionellen Gruppen direkt kovalent vernetzt werden oder auch adsorptiv mit der Oberfläche in nicht kovalenter Weise verklebt werden. Derartige Verklebungen werden zweckmäßigerweise durch thermische Behandlung erreicht. Die derart behandelten suspendierten Cellulosefasern werden anschließend zu einer Schicht, insbesondere einer offenporigen Schicht, sedimentiert, was üblicherweise durch ein Entfernen des Suspensionsmittels geschieht, wobei eine Filtermatrix entsteht, bei der üblicherweise das Polyisocyanat in der Matrix homogen verteilt vorliegt. Eine übliche Weise der Ausbildung solcher Filtrationsschichten ist das Absaugen des Suspensionsmittels an einem Trägersieb. Die so erhaltene Schicht wird anschließend bei Temperaturen ab 80 °C, zweckmäßigerweise bei 80-200°C, vorzugsweise bei 100-180°C und insbesondere bei 110-150°C getrocknet. Es hat sich erfindungsgemäß gezeigt, dass die gewünschte Nassfestigkeit unter Beibehaltung der Quellwirkung bereits nach der Trocknung erhalten wird, so dass keine weitere Behandlung notwendig ist.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich Tiefenfilterschichten mit einem Flächengewicht von 200 - 300 g/m², vorzugsweise 500 - 2000 g/m² und einer Nassfestigkeit von 20 N/5 cm - 500 N/5 cm, vorzugsweise von 50 - 300 N/5 cm herstellen.

Die Nassfestigkeit wird, wie in DIN 53112 Teil 2 beschrieben ist, bestimmt. Dabei wird bei einem Zugversuch an einer wässrigen Probe diejenige Kraft bestimmt, die benötigt wird, um diese Probe zu brechen bzw. zu zerreißen. Diese Kraft wird als Nassbruchkraft bezeichnet. Dabei werden Proben mit einer freien Einspannlänge von 100 ± 2 mm und einer Breite von 50 mm in eine Zugprüfmaschine eingespannt, welche die gemessene Kraft im Augenblick des Bruches der Probe anzeigt. Zur Bestimmung der initialen Nassfestigkeit werden die Prüflinge 5 Minuten lang in ein Gefäß gegeben, in dem sie vollständig untergetaucht sind. Die Bestimmung der Dauernassfestigkeit erfolgt dann auf die gleiche Art und Weise, wobei anstelle des Wässerns die Schichten unterschiedlich belastet und dann in der Zugprüfmaschine auf Nassfestigkeit getestet werden. Die erfindungsgemäßen Filter bzw. die erfindungsgemäß hergestellten Filter sind vorzugsweise zur Herstellung von Nahrungsmitteln und Getränken, sowie insbesondere von Bier und Wein als auch von Arzneimitteln verwendbar.

Die Erfindung soll durch die folgenden Beispiele näher erläutert werden.

Es wurden Cellulosefasermassen mit handelsüblichen Nassfestmitteln, nämlich Melamin-Formaldehyd-Harz [Madurit MW 167 (10 %ige Lösung, Vianova Resins)], Polyamidoamin-Epichlorhydrin-Harz [Luresin KNU (BASF)], Polyvinylamin [Baso-coll 8086 (BASF)], Polyethylenimin [Polymin P (BASF)], Polyisocyanat [ISOVIN VP SP 42004 (Bayer)], CMC [Tylose C30 (Clariant)], Kieselöl [Klar-Sol-Super (Erbslöh)], Polyacrylat [Acronal 27 D (BASF)] behandelt.

Zur Herstellung der Filter wird zu einer Zellstoffpulpe unter Rühren die Nassfestharze und/oder weitere Additive in Form wässriger Suspensionen bzw. Emulsionen, vorzugsweise in Form einer 1 - 10 Gew.-%igen Verdünnung zugegeben. Anschließend erfolgt die Filterschichtbildung auf einem Laborblattbildner, mit dem man die industrielle Filterschichtherstellung unter idealisierten Bedingungen simulieren kann. Wie auf der Langsiebmaschine erfolgt die Schichtbildung durch eine senkrechte Entwässerung der Fasersuspension durch ein Sieb, unterstützt durch Unterdruck. Zur Filterschichtbildung wird die Füllkammer des Blattbildners von unten mit Wasser befüllt und von oben mit 2000 ml einer 2 %igen Zellstoffpulpe eingefüllt. Nach Erreichen der 4-Liter-Marke wird die Wasserzufuhr abgestellt und mit Druckluft die Stoffsuspension 5 s lang durchmischt. Anschließend kann sich die Suspension 5 s beruhigen, bevor der Entwässerungsvorgang durch Anlegen eines Unterdruckes eingeleitet wird. Nach dem der Flüssigkeitsspiegel durch das Faservlies gesunken ist, wird noch 10 s lang Luft durch das Blatt gesaugt. Abschließend wird die gebildete Schicht bei 130 - 150 °C getrocknet. Die Nassfestigkeit der hierbei erhaltenen Tiefenfilter wird nach einem 5-minütigen Einlegen in Wasser bestimmt.

Die hierbei erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle unter [1] angegeben.

Danach wurden die Filter gemäß den im folgenden als Test A bis Test C beschriebenen Verfahren behandelt um die Dauernassfestigkeit zu bestimmen.

Test A:

Hierbei wurden die Filterschichten in einem Schichtenfilter im Wechsel je zehn mal bei jeweils 1 bar Druck (10^5 Pa) für 30 Minuten mit Wasserdampf beaufschlagt und danach 30 Minuten mit 10 %igem Ethanol-Wassergemisch bei pH 3 gespült. Danach wurde mit einer 2,5 %igen Natronlauge gespült (10 Min., 500 l/m²h) und anschließend die Nassfestigkeit an 5 cm breiten und 15 cm langen Prüflingen bestimmt.

Test B:

Die jeweiligen Filter wurden acht mal bei 121° C autoklaviert (0,1 MPa (1 bar) Überdruck).

Test C:

Hier wurden die Filter jeweils hundert mal mit heißem Wasser von 90° C (500 l/m²h, 20 Min.) und hundert mal mit kaltem Wasser von 20° C gespült.

Beispiel 1 (direkter Vergleich mit anderen Nassfestharzen,
ohne Zusatz von Retentionshilfsmitteln)

Test A

Kieselgurfreie Cellulosefiltermasse (Kiefersulfat, Stoff-
dichte: 3 %, Mahlgrad: 25 °SR); Flächenmasse: 640 g/m²
Initiale Nassfestigkeit [1] und Dauernassfestigkeit [2] in
N/5 cm.

Filter	Initiale Nass- festigkeit	Dauernass- festigkeit	Abnahme
plus 4,0 % Mela- min-Madurit MV 167 (Vianova Resins)	[1]:180	[2]:3-5	ca. 98%
plus 1,2 % Poly- isocyanat (ISOVIN VP SP 42004) (Bayer)	[1]:130	[2]:75	42%
plus 2,0% Poly- amidamin-Epichlor- hydrin-Harz, Lure- sin KNU (BASF)	[1]:160	[2]:45	72%
plus 2,0% Polyvi- nylamin, Basocoll 8086 (BASF)	[1]:125	[2]:25	80%
plus 2,0% Poly- ethylenimin, Poly- min P (BASF)	[1]:105	[2]:20	81%

WO 02/20635

18

PCT/DE01/03483

Test B

55 % Kiefersulfat/Linters, Stoffdichte: 3 %, Mahlgrad
30 °SR; 45 % Kieselsäuren initiale Nassfestigkeit [1] und
Dauernassfestigkeit [2] in N/5 cm, Flächenmasse: 1280 g/m²

<i>Filter</i>	<i>Initiale Nass- festigkeit</i>	<i>Dauernass- festigkeit</i>	<i>Abnahme</i>
plus 0,7% Polyisocyanat (ISOVIN VP SP 42004) (Bayer)	[1]:95	[2]:70	26%
plus 0,7% Polyamidamin-Epichlorhydrin-Harz; Luresin KNU (BASF)	[1]:83	[2]:29	65%

Test C

55 % Kiefersulfat/Linters, Stoffdichte: 3 %, Mahlgrad
30 °SR; 45 % Kieselsäuren initiale Nassfestigkeit [1] und
Dauernassfestigkeit [2] in N/5 cm; Flächenmasse 1280 g/m²

<i>Filter</i>	<i>Initiale Nass- festigkeit</i>	<i>Dauernass- festigkeit</i>	<i>Abnahme</i>
plus 0,7% Polyisocyanat (ISOVIN VP SP 42004) (Bayer)	[1]:95	[2]:92	3%
plus 0,7% Polyamidamin-Epichlorhydrin-Harz; Luresin KNU (BASF)	[1]:83	[2]:36	57%

WO 02/20635

19

PCT/DE01/03483

Beispiel 2 (Wirkungssteigerung durch Zusatz von Retentionsmittel)

Test A

Filterschichtzusammensetzung:

55 % Kiefersulfat/Linters, Stoffdichte: 3 %, Mahlgrad

30 °SR; 45 % Kieselsäuren; Flächenmasse: 1280 g/m²

Zusatz von Retentionsmittel Carboxymethylcellulose (CMC)

<i>Filter</i>	<i>Initiale Nassfestigkeit</i>	<i>Dauernassfestigkeit</i>	<i>Abnahme</i>
plus 1,2% Polyamidamin-Epichlorhydrin-Harz; Luresin KNU (BASF) plus 0,25% CMC, Tylose C30 (Clariant)	[1]:140	[2]:40	69%
plus 1,2% Polyisocyanat (ISOVIN VP SP 42004) (Bayer) plus 0,25% CMC, Tylose C30 (Clariant)	[1]:180	[2]:125	31%

Beispiel 3 (Kombination mit anderen Nassfestharzen)

Test A

Filterschichtzusammensetzung:

55 % Kiefersulfat/Linters, Stoffdichte: 3 %, Mahlgrad

WO 02/20635

20

PCT/DE01/03483

Mahlgrad 30 °SR; 45 % Kieselguren; Flächenmasse: 1280 g/m²

Filter	Initiale Nassfestigkeit	Dauernassfestigkeit	Abnahme
plus 0,25% Polyamidamin-Epichlorhydrin-Harz; Luresin KNU (BASF)			
plus 0,75% Polyisocyanat (ISOVIN VP SP 42004) (Bayer)	[1]:120	[2]:70	42%
plus 0,25% Polyvinylamin, Basocoll 8086 (BASF)			
plus 0,75% Polyisocyanat (ISOVIN VP SP 42004) (Bayer)	[1]:105	[2]:65	38%

Beispiel 4 (Filtrationsleistung an Hand einer Modellstoffsuspension)

- a) Filterschichtzusammensetzung:
 55 % Kiefersulfat/Linters, Stoffdichte: 3 %, Mahlgrad 30 °SR; 45 % Kieselguren, Flächenmasse: 1280 g/m²
 Filtrationsbedingungen: Prüfdruck: 1000 mbar; Prüfzeit: 1800 s;

Ermittlung des Rückhaltevermögens der Filterschicht gegenüber Trübparkeln einer Modellstoffsuspension:

Die Filterschicht wird unter def. Bedingungen (Prüfdruck: 1000mbar, Prüfzeit 30 Min.) mit einer Modellstoffsuspen-

sion (z.B. 0,7 %ige Roh-Rohrzucker-Lösung, Ovomaltine/Kaffee-Surrogat-Suspension = Modellsuspension 1) beaufschlagt und das Filtrationsverhalten (Durchsatz und Kläreffekt) ermittelt. Aus dem ermittelten Volumenstrom [l/h] und der Trübung [TE/F] des Filtrates lassen sich Durchlässigkeit (Permeabilität) und Kläreffekt der Filterschicht quantitativ beschreiben. Nur beide Schichtparameter zusammen charakterisieren die wesentlichen Leistungsmerkmale einer Filterschicht.

Mit der Formel für den Wert A (s.u.) können beide Filtrationsparameter im direkten Schichtenvergleich durch den Wert A quantitativ [%] beschrieben werden. Der Wert A drückt die verbesserte Leistung der neuen mit einem Polyisocyanat gefertigten Filterschichten gegenüber einer mit einem Polyamidamin-Epichlorhydrin-Harz gefertigten Schicht aus. Im Beispiel 4a ergibt sich nach Formel A eine 45 %ige Leistungssteigerung der mit Polyisocyanat hergestellten Filterschicht. Diese resultiert in diesem Beispiel aus einer besseren Klärleistung der neuen Polyisocyanat-Filterschicht bei gleichzeitig erhöhter Permeabilität gegenüber der Vergleichsschicht.

Harz:	mittlerer Volumenstrom [l/h]	Trübung [TE/F]	nach Formel A [%]
0,75% Polyisocyanat (ISOVIN VP SP 42004) (Bayer)	22,3	0,32	45
0,75% Polyamidamin-Epichlorhydrin-Harz; Luresin KNU (BASF)	20,0	0,43	0

- b) Auch an einer gegenüber Beispiel 4a) veränderten Modellstoffsuspension zeigen die erfindungsgemäßen Filter eine überlegene Filterleistung. Die Modellstoffsuspension Eura/Ovomaltine wurde wie folgt hergestellt. 2,0 g Ovomaltine, WASA GmbH, Celle und 7,0 g Kaffee-Surrogat-Extract, Fa. Günzburger Nahrungsmittelwerke, Günzburg werden in 1 l Wasser eingerührt und dann unter starkem Rühren auf 100 l aufgefüllt (Modellstoffsuspension 2) und in wässriger Suspension entsprechend den 'Untersuchungsmethoden Tiefenfiltermedien Filterschichten' des Arbeitskreises Technik/Analytik der Europäischen Fachvereinigung Tiefenfiltration e.V. (EFT) für Filtrationstests verwendet.

Filterschichtzusammensetzung:

55 % Kiefersulfat, Stoffdichte: 3,0 %, Mahlgrad 43 °SR;

45 % Kieselguren, Flächenmasse: 1280 g/m²

Filtrationsbedingungen: Prüfdruck: 1000 mbar;

Prüfzeit: 1800 s;

Modellstoff suspension 2

Harz:	mittlerer Volumenstrom [l/h]	Trübung [TE/F]	nach Formel A [%]
1% Polyisocyanat (ISOVIN VP SP 42004) (Bayer)	22,3	0,93	16
1% Polyisocyanat (ISOVIN VP SP 42004) (Bayer) plus 0,2% Polyacrylat, Acronal 27D (BASF)	20,5	0,84	18
1% Polyisocyanat (ISOVIN VP SP 42004) (Bayer) plus 0,2% Carboxymethylcellulose (CMC); Tylose C30 (Clariant)	20,4	0,86	15
1% Polyisocyanat (ISOVIN VP SP 42004) (Bayer) plus 0,2% Kieselöl; Klar-Sol-Super (Erbslöh)	21,9	0,81	31
1% Polyamidamin-Epichlorhydrin-Harz, Luresin KNU (BASF)	19,8	0,96	0

Erklärung:

In folgender Formel werden beide Filtrationsparameter (Volumenstrom und Trübung) im direkten Schichtenvergleich (PIC-EPI-Schicht) durch den Wert A quantitativ beschrieben. Die Unterschiede gegenüber den Polyamidamin-Epichlorhydrin-Schichten sind offensichtlich.

$$A = \left[\frac{(\text{Vol. Probe} + \text{Vol. Epi})}{(\text{Trüb. Probe} + \text{Trüb. Epi})} - 1 \right] \times 100$$

Bewertung:

Die prozentualen Unterschiede (A-Werte) dokumentieren die verbesserte Leistung der neuen mit einem Polyisocyanat gefertigten Filterschichten gegenüber einer mit einem Polyamidamin-Epichlorhydrin-Harz gefertigten Schicht.

Beispiel 5 (Leimungseffekt)**Testbedingungen:**

Filterschichtzusammensetzung: Auf einer getrockneten Filterschicht, bestehend aus kieselgurfreier Cellulosefiltermasse (Kiefersulfat, Stoffdichte: 3 %, Mahlgrad: 25 °SR, Flächenmasse: 640 g/m², Laborblatt), mit ca. 3 % Restfeuchte, werden 6 Wassertropfen mit einer Pipette vorsichtig aufgetragen und die benötigte Zeit für das Eindringen des Wassertropfens in die Filterschicht (Mittelwert aus 6 Messungen) gemessen (Tropfentest).

Ähnlich wie bei der Bestimmung des Leimungsgrades in der Papierindustrie, charakterisiert der Test den Widerstand der Filteroberfläche gegenüber dem Eindringen von wässri-

gen Lösungen. Die Filterschichten lassen sich so hinsichtlich Benetzbarkeit der Filterschicht differenzieren.

Auf die getrockneten Filterschichten (Feuchtegehalt: 3 %) wird ein Wassertropfen aufgetragen und die Eindringzeit gemessen (Tropfentest).

Harz in %:	Tropfentest [s]	Temperatur [°C] der Filterstoffpulpe	Verweilzeit in der Filterstoffpulpe [min.]
0,5 Polyisocyanat (ISOVIN VP SP 42004) Bayer	ca. 30	35	10
0,75 Polyisocyanat (ISOVIN VP SP 42004) Bayer	ca. 180	35	10
1,0 Polyisocyanat (ISOVIN VP SP 42004) Bayer	ca. 240	35	10
5 Polyisocyanat (ISOVIN VP SP 42004) Bayer	> 600	35	10
0,75 Polyamidamin-Epichlorhydrin-Harz, (Luresin KNU, BASF)	< 5	35	10
0,75 Polyisocyanat (ISOVIN VP SP 42004), Bayer	ca. 100	22	10
0,75 Polyisocyanat (ISOVIN VP SP 42004), Bayer	ca. 130	22	120

Beispiel 6

Um das Quellvermögen der Fasern zu überprüfen, wurden reine Zellstoffschichten (wie in Test A) untersucht. Das Wasserrückhaltevermögen (WRV) wurde folgendermaßen bestimmt. 20 g der getrockneten Schicht werden 20 Minuten in Wasser aufgeschlagen, anschließend wird eine Probe bei 3000 U/min. abzentrifugiert. Der abgeschleuderte Nasskuchen wird gewogen (m_{feucht}), dann im Trockenschrank getrocknet und das Trockengewicht erneut bestimmt (m_{trocken}).

$$\text{WRV (\%)} = (m_{\text{feucht}} - m_{\text{trocken}}) \times 100 / m_{\text{trocken}}$$

Während die herkömmlichen Harze zu einer Abnahme des WRV-Wertes (Quellung) führen, bleibt die Quellbarkeit der Zellstoffblätter, die erfindungsgemäß mit Polyisocyanat gefertigt wurden, fast konstant. Die Harzmenge wirkte sich bisher immer besonders negativ auf die Quellungseigenschaften der Filterschichten aus. Unter Berücksichtigung der Messgenauigkeit läßt sich feststellen, dass Polyisocyanat-Harz die Quellungseigenschaften der Zellstoffe nicht so stark verringert wie andere Harze (s.u.).

Nr.	Harz	Harzmenge (%)	WRV (%)	Reduzierung WRV (%) *
1	Ohne Harze	---	105	---
2	Polyamidamin-Epichlorhydrin-Harz Luresin KNU (BASF)	1,2	91	14
3	Polyvinylamin Basocoll 8086 (BASF)	1	93	12
4	Melamin/Formaldehyd-Harz, Madurit MW 167 (Vianova Resins)	1	97	8
5	Polyisocyanat Isovin VP SP 42004 (Bayer)	1,2	103	2

* Mittelwert aus 3 Versuchen

Patentansprüche:

1. Nassfest ausgerüsteter Filter, insbesondere Tiefenfilter, mit hoher Quellfähigkeit, umfassend eine Cellulosefasern-enthaltende, offenporige Hohlräume aufweisende Filtermatrix, dadurch gekennzeichnet, dass die Cellulosefasern an ihrer Oberfläche chemisch gebundenes Polyisocyanat aufweisen.
2. Hydrophiler Filter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Cellulosefasern mittels Polyisocyanat untereinander verbunden sind.
3. Filter nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Filtermatrix in ihren Hohlräumen fein verteilte Mikropartikel enthält.
4. Filter nach Anspruch 3 dadurch gekennzeichnet, dass die Mikropartikel Polyacrylate, Carboxymethylcellulose, Kieselsäuren, Silikagele, Polyisocyanate, Polysaccharide, Acrylacrylate, Stärke, Carboxymethylstärke, oxidierte Stärke und/oder Ionenaustauscher enthalten.
5. Filter nach Anspruch 4 dadurch gekennzeichnet, dass er mindestens eine zusätzliche Filterkomponente in einer

Menge von 5 - 70 %, vorzugsweise 20 - 60 % in der Filterschicht enthält.

6. Filter nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass diese bezogen auf den Gesamtgehalt der Filterschicht 0,01 - 10 Gew.-% Polyisocyanate enthalten.

7. Filter nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyisocyanat ein hydrophiles Polyisocyanat ist.

8. Filter nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyisocyanat ein kationisches Polyisocyanat ist.

9. Verfahren zur Herstellung von dauernassfesten Cellulosefasern-enthaltenden Filtern mit verbesserten Filtrations- und Quelleigenschaften insbesondere nach einem der Ansprüche 1-8, dadurch gekennzeichnet, dass die Cellulosefasern und/oder der Filter vor Schichtbildung mit Polyisocyanaten behandelt werden.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Cellulosefasern in Suspension mit Polyisocyanaten behandelt werden.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 oder 10, umfassend die Herstellung einer wässrigen Suspension von Cellulosefasern, Behandeln der Oberfläche der suspendierten Cellulosefasern mit einem oder mehreren Polyisocyanaten in

einer Konzentration von 0,0001 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% Polyisocyanat und einer Feststoffkonzentration von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, Ausbilden einer Schicht und Trocknen der so erhaltenen Schicht.

12. Verwendung von Filtern nach einem der Ansprüche 1-8 zur Herstellung von Nahrungsmitteln, Getränkemitteln, chemischen und pharmazeutischen Präparaten.

【 国際公開パンフレット (コレクション) 】

(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. März 2002 (14.03.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/020635 A3

- (51) Internationale Patentklassifikation: **B01D 39/18**, [DE/DE]; Zöllnerstrasse 18, 55278 Dexheim (DE). **LEIBNITZ, Rüdiger** [DE/DE]; Im Wahlsberg 31, 55545 Bad Kreuznach (DE). **HENNE, Bernd** [DE/DE]; Salinenstrasse 112, 55543 Bad Kreuznach (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE01/03483
- (22) Internationales Anmeldedatum: 6. September 2001 (06.09.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 100-44 218.8 7. September 2000 (07.09.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **SEITZSCHENK FILTERSYSTEMS GMBH** [DE/DE]; Planiger Strasse 137, 55543 Bad Kreuznach (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **STROHM, Gerhard**
- (74) Anwalt: **FUCHS, MEHLER, WEISS & FRITZSCHE**; Naupliastrasse 110, 81545 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AT, JP, US.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- Veröffentlicht: — mit internationalem Recherchenbericht
- (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 5. Dezember 2002
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF POLYISOCYANATE RESINS IN FILTER LAYERS

WO 02/020635 A3 (54) Bezeichnung: EINSATZ VON POLYISOCYANATHARZEN IN FILTERSCHICHTEN

(57) Abstract: The invention relates to a wet-strength filter, especially a depth filter with a high swelling capacity. Said filter comprises an open-pored filter matrix containing cellulose fibers and having cavities, said cellulose fibers having chemically bonded polyisocyanate on the surface. According to a preferred form of embodiment, the filter matrix contains finely dispersed microparticles in its cavities. The invention also relates to a method for producing a filter of this type and to the use thereof in the food, beverages and pharmaceutical industries.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein nassfest ausgerüsteter Filter, insbesondere ein Tiefenfilter mit hoher Quellfähigkeit beschrieben, der eine Cellulosefasern-enhaltende, offenporige Hohlräume aufweisende Filtermatrix umfasst, wobei die Cellulosefasern an ihrer Oberfläche chemisch gebundenes Polyisocyanat aufweisen. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Filtermatrix in ihren Hohlräumen fein verteilte Mikropartikel. Es wird auch ein Verfahren zur Herstellung solcher Filter sowie deren Verwendung in der Nahrungs-, Getränke- und pharmazeutischen Industrie beschrieben.

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/DE 01/03483
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B01D39/18 C08L1/02		
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) IPC 7 B01D C08L		
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 practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 506 480 A (PETERSON LOWELL E ET AL) 14 April 1970 (1970-04-14) column 1, line 30 - line 61 column 6	1,6
A	---	9-12
A	DE 42 23 604 A (MUELLER SCHULTE DETLEF DR) 20 January 1994 (1994-01-20) cited in the application the whole document	1-12
A	---	
A	US 5 554 287 A (BECK DIETER ET AL) 10 September 1996 (1996-09-10) the whole document	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document 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 *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
9 September 2002		13/09/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5816 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Hilt, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family membersInternational Application No.
PCT/DE 01/03483

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3506480	A	14-04-1970	NONE
DE 4223604	A	20-01-1994	DE 4223604 A1 20-01-1994
US 5554287	A	10-09-1996	DE 4309845 A1 29-09-1994 DE 59400616 D1 17-10-1996 EP 0616832 A2 28-09-1994 ES 2091651 T3 01-11-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		ationales Aktenzeichen PCT/DE 01/03483
A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 B01D39/18 C08L1/02		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikations Symbole) IPK 7 B01D C08L		
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, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitrag Anspruch Nr.
X	US 3 506 480 A (PETERSON LOWELL E ET AL) 14. April 1970 (1970-04-14) Spalte 1, Zeile 30 - Zeile 61 Spalte 6	1,6
A	---	9-12
A	DE 42 23 604 A (MUELLER SCHULTE DETLEF DR) 20. Januar 1994 (1994-01-20) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-12
A	---	
A	US 5 554 287 A (BECK DIETER ET AL) 10. September 1996 (1996-09-10) das ganze Dokument	1

<input 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* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelsfrei erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbereich 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 aber aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderschaftlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderschaftlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung betrachtet wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts
9. September 2002		13/09/2002
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Dordrecht Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Befullmächtigter Bediensteter Hilt, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT
 Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Abkürzungszeichen
 ru1/DE 01/03483

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3506480	A	14-04-1970	KEINE
DE 4223604	A	20-01-1994	DE 4223604 A1 20-01-1994
US 5554287	A	10-09-1996	DE 4309845 A1 29-09-1994 DE 59400616 D1 17-10-1996 EP 0616832 A2 28-09-1994 ES 2091651 T3 01-11-1996

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
D 0 6 M 14/04	D 0 6 M 14/04	
D 0 6 M 15/03	D 0 6 M 15/03	
D 0 6 M 15/09	D 0 6 M 15/09	
D 0 6 M 15/11	D 0 6 M 15/11	
D 0 6 M 15/263	D 0 6 M 15/263	
D 0 6 M 23/08	D 0 6 M 23/08	
(74)代理人 100096013		
弁理士 富田 博行		
(74)代理人 100094008		
弁理士 沖本 一暁		
(72)発明者 シュトローム, ゲルハルト		
ドイツ連邦共和国 5 5 2 7 8	デクスハイム, ツェラーシュトラッセ	1 8
(72)発明者 ライプニッツ, リューディガー		
ドイツ連邦共和国 5 5 5 4 5	パート・クロイツナハ, イム・ヴァールスベルク	3 1
(72)発明者 ヘンネ, ベルント		
ドイツ連邦共和国 5 5 5 4 3	パート・クロイツナハ, ザリネンシュトラッセ	1 1 2
F ターム(参考) 4D019 AA03 BA12 BA13 BB05 BB07 BC20 CB06 DA01		
4L031 AA03 AB31 BA09 BA20 DA11		
4L033 AA02 AB04 AC15 BA69 CA02 CA05 CA06 CA18 DA06		