

**(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
5. August 2010 (05.08.2010)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/085992 A1

PCT

(51) Internationale Patentklassifikation:
B01D 39/16 (2006.01)

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

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/007934

(22) Internationales Anmeldedatum:
5. November 2009 (05.11.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102009006584.9 29. Januar 2009 (29.01.2009) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **NEENAH GEßNER GMBH** [DE/DE]; Otto-von-Steinbeis-Str. 14 b, 83052 Bruckmühl (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HÖRL, Werner** [DE/DE]; Gmeinwieserstraße 4, 83620 Feldkirchen-Westerham (DE). **NIENTIEDT, Jürgen** [DE/DE]; Eichenweg 40a, 83109 Großkarolinenfeld (DE). **KAHL, Ulrike** [DE/DE]; Schusterstraße 1, 83052 Bruckmühl (DE).

(74) Anwälte: **BAUER, Friedrich** et al.; Adlzreiterstrasse 11, 83022 Rosenheim (DE).

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)



WO 2010/085992 A1

(54) Title: SINGLE OR MULTI-LAYER FILTER MATERIAL AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung : EIN- ODER MEHRLAGIGES FILTERMATERIAL UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a single or multi-layer filter material, comprising at least one layer made of cellulose, glass fiber, synthetic fiber, or a mixture thereof, and saturated with a binding agent made of an epoxy resin and a curing agent. The hardening agent comprises a first hardener cross-linking at a lower temperature, and a second hardener cross-linking at a higher temperature, so that the epoxy resin can be hardened stepwise depending on the temperature.

(57) Zusammenfassung: Ein ein- oder mehrlagiges Filtermaterial weist mindestens eine Lage auf, die aus Zellulose, Glasfasern, Synthesefasern oder einer Mischung hiervon besteht und mit einem Bindemittel getränkt ist, das aus einem Epoxidharz und einem Härtmittel besteht. Das Härtmittel umfasst einen ersten, bei einer niedrigeren Temperatur vernetzenden Härtler und einen zweiten, bei einer höheren Temperatur vernetzenden Härtler, so dass das Epoxidharz in Abhängigkeit der Temperatur stufenweise härtbar ist.

5

Ein- oder mehrlagiges Filtermaterial und Verfahren zu dessen Herstellung

10

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft imprägnierte Filtermaterialien, die weder bei der Verarbeitung noch beim Gebrauch Phenol oder Formaldehyd in die Umwelt freisetzen, daraus hergestellte Filterelemente sowie ein Verfahren zur Herstellung eines Filtermaterials.

20 **Hintergrund der Erfindung**

Filtermaterialien für den Automobilbereich und industrielle Anwendungen bestehen in der Regel aus Zellulose und/oder Synthesefasern. Sie werden hauptsächlich zur Filtration von Kraftstoffen, Ölen, Gasen, Wasser und Gemischen daraus eingesetzt. Dabei werden hohe Anforderungen bezüglich Berstfestigkeit und Steifigkeit im nassen und im trockenen Zustand gestellt. Außerdem sollen sie aggressiven Umgebungsbedingungen und hohen Temperaturen widerstehen.

30

Als Basismaterial für diese Filter werden poröse Bahnen aus Zellulose, Glasfasern, Synthesefasern oder einer Mischung aus diesen verwendet. Da sich die Auswahl der geeigneten Faserarten hauptsächlich an den Anforderungen nach der Porosität, Luftdurchlässigkeit und Dichte des

-2-

erzeugten Filtermaterials orientiert, sind die ausgewählten Faserarten in Bezug auf die Festigkeit meist nicht optimal.

5 Um dennoch die benötigte Festigkeit und Steifigkeit besonders im nassen Zustand zu erreichen und die Filtermaterialien beständig gegen aggressive Einflüsse auch bei hohen Temperaturen zu machen, werden sie mit einem Bindemittel behandelt. Als geeignete Bindemittel
10 haben sich seit vielen Jahren Phenolresolharze oder Phenolnovolakharze, letztere in Verbindung mit Hexamethylentetramin oder anderen Formaldehydspendern (z.B. Resol, methylolgruppenhaltige Polymere) als Härter, bewährt. Ein Beispiel für solch ein Phenolharzsystem ist in der
15 Druckschrift EP 94165 A2 beschrieben.

Zum Einsatz kommen diese Harzsysteme als Lösungen, mit denen die porösen Bahnen aus Zellulose und/oder Synthesefasern getränkt und anschließend getrocknet werden.
20 Geeignete Lösemittel sind niedrige Alkohole und Ketone wie z.B. Methanol, Ethanol, Isopropanol, Aceton aber auch Wasser.

Während des Trocknens kommt es zur teilweisen Härtung des
25 Harzes, die über die Höhe der Trocknungstemperatur und die Dauer der Trocknung gesteuert wird. Durch den eingestellten Härtungsgrad wird eine gewisse Anfangsfestigkeit des Filtermaterials erreicht, die für dessen Weiterverarbeitung notwendig ist. Besonders wichtig ist
30 die Anfangsfestigkeit, wenn das Filtermaterial in Längsrichtung rilliert ist. Es muss steif genug sein, dass die Rillierung bestehen bleibt, darf aber auch nicht zu spröde sein, damit es bei der Weiterverarbeitung, z.B.

beim Falten, bricht. Allerdings lässt sich die Härtungsreaktion nicht leicht steuern und das Harz wird meist zu stark gehärtet. Das Filtermaterial kann somit spröde werden. Zur Herstellung von Filterelementen wird
5 das Filtermaterial meist geprägt und zu einem Faltenbalg gefaltet. Filtermaterial, das einen zu hohen Härtungsgrad aufweist, ist spröde und bricht leicht während dieses Verarbeitungsschrittes.

10 Nach dem Vorgang des Prägen und Faltens wird der Faltenbalg in einen Härtungsofen gegeben, um das Harz vollständig auszuhärten. Dadurch wird die für die Anwendung notwendige Festigkeit und Steifigkeit sowohl im trockenen als auch im nassen Zustand erreicht und das
15 Filtermaterial wird beständig gegen aggressive Einflüsse bei hohen Temperaturen. Sowohl während des Trocknens nach dem Tränken der porösen Bahn mit dem Harz, als auch beim Aushärten des Harzes nach Herstellung des Faltenbalges, werden beträchtliche Mengen an gesundheitsschädlichem
20 Phenol und Formaldehyd in die Umwelt freigesetzt. Das Phenol und ein Teil des Formaldehyds sind als Verunreinigung im Harz selbst enthalten. Der größte Teil des Formaldehyds wird allerdings bei der Vernetzungsreaktion als Reaktionsprodukt frei.

25 Es wurden daher in der Vergangenheit Anstrengungen unternommen, Phenolharze durch phenol- und formaldehydfreie Bindemittel zu ersetzen. Als Ersatz für Phenolharze werden im zunehmenden Maße Kunstharzdispersionen auf
30 wässriger Basis verwendet, meist Acrylatharze. Diese Dispersionen enthalten von Hause aus kein freies Phenol und oft kein gebundenes oder freies Formaldehyd. Allerdings müssen diese Binder zum Erreichen der

benötigten Festigkeit und Steifigkeit besonders im nassen Zustand und zur Beständigkeit gegen aggressive Einflüsse wie z.B. heißes Motorenöl, gehärtet werden. Die Härtung geschieht thermisch meist mittels reaktiver Gruppen, die sich im Grundgerüst der Kunstharzpolymere befinden. Eine gängige reaktive Gruppe zur thermischen Vernetzung ist N-methylolacrylamid, die allerdings bei der Vernetzungsreaktion wieder Formaldehyd abspaltet. Ein weiterer Nachteil bei der Verwendung von Kunstharzdispersionen als Bindemittel für Filtermaterialien ist die Eigenschaft dieser Bindemittel, schon während des Trocknens Filme zu bilden. Die Filme überbrücken als sogenannte Segel die Abstände zwischen zwei oder mehreren Fasern und reduzieren damit die Porendurchmesser und somit die Durchlässigkeit für das zu filtrierende Medium. Diese negative Eigenschaft macht sich umso stärker bemerkbar, je höher der Bindemittelanteil im Filtermaterial ist. Phenolharze dagegen bilden auf Grund der deutlich geringeren Kettenlänge ihrer Moleküle keine Filme beim Trocknen aus und reduzieren daher auch nicht die Durchlässigkeit für das zu filtrierende Medium. Die chemische und mechanische Stabilität solcher Filtermedien, welche mit solchen Kunstharzdispersionen imprägniert wurden, sind im Vergleich zu phenolharzimprägnierten Filtermedien schlechter und meist ungenügend für die Anwendungen in Kraftstoffen und Ölen.

Eine weitere Möglichkeit, ein Filtermaterial herzustellen, das keinerlei Phenol und Formaldehyd in die Umgebung abgibt, ist die Verwendung von Epoxidharz. Epoxidharz enthält ebenfalls herstellungsbedingt kein freies Phenol und Formaldehyd. Auch bei den verschiedenen Vernetzungsreaktionen wird kein Formaldehyd abgespalten und in die

- 5 -

- Umgebung abgegeben. Epoxidharzsysteme haben aber bei der Imprägnierung und anschließenden Trocknung erhebliche Nachteile gegenüber Phenolharzsystemen. Epoxidharze benötigen zum Aushärten immer einen Härter. Hier gibt es 5 im Wesentlichen zwei Typen: kalt und heiß vernetzende Härter. Epoxidharzimprägnierungen mit ausschließlich kalt vernetzenden Härtern können jedoch unter Umständen so schnell reagieren, dass das Filtermaterial nach der Trocknung bereits vollständig ausgehärtet ist oder binnen 10 Stunden bei Raumtemperatur aushärtet. Das Filtermaterial ist dadurch spröde und lässt sich nur unter erschwerten Bedingungen weiterverarbeiten. Das Prägen und Falten ist nur mehr schwer möglich.
- 15 Epoxidharzimprägnierungen mit ausschließlich heiß vernetzenden Härtern reagieren deutlich langsamer als Phenolharzsysteme. Um einen für die Weiterverarbeitung benötigten Härtungsgrad zu erreichen, muss das Filtermedium mit der Epoxidharzimprägnierung deutlich 20 länger im Trockner verweilen als ein mit Phenolharz imprägnierte Filtermaterial. Aus diesen Gründen werden Epoxidharzimprägnierungen für Filtermaterialien bisher nur sehr selten eingesetzt.

25

Zusammenfassung der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Filtermaterial insbesondere für Kfz- und Industriefilter bereitzustellen, 30 das keinerlei Phenol und Formaldehyd an die Umgebung abgibt und das ausgezeichnete Eigenschaften insbesondere bezüglich Filtrationseigenschaften, Beständigkeit gegen aggressive Einflüsse auch bei hohen Temperaturen,

- 6 -

Festigkeit und Steifigkeit im trockenen und nassen Zustand sowie bezüglich einer guten Weiterverarbeitung aufweist. Weiterhin soll ein verbessertes Filterelement sowie ein einfache zu handhabendes Verfahren zur Herstellung des
5 Filtermaterials geschaffen werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Merkmale des Anspruchs 1, 10 und 15 gelöst. Vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung sind in den weiteren Ansprüchen
10 beschrieben.

Detailierte Beschreibung der Erfindung, Ausführungsbeispiele

15 Das erfindungsgemäße Filtermaterial besteht aus einem porösen, faserigen Flächengebilde und einem Bindemittel in Form einer Epoxidharzimprägnierung, die durch eine Kombination eines kaltvernetzenden Härters und eines
20 heißvernetzenden Härters eine stufenweise Aushärtung ermöglicht. "Kaltvernetzend" bedeutet hierbei, dass der Härter erst ab einer bestimmten Temperatur, die relativ niedrig sein kann, in jedem Fall jedoch niedriger ist als bei dem heißvernetzenden Härter, zu vernetzen beginnt. Der
25 Vernetzungsbeginn des kaltvernetzenden Härters kann beispielsweise unter 0°C, insbesondere zwischen ca. 0°C und ca. 100°C, liegen. Der Vernetzungsbeginn des "heißvernetzenden" Härters liegt bei höheren Temperaturen, insbesondere bei 130°C oder höher. Unterhalb dieser höheren
30 Temperaturen findet keine Vernetzung durch den heißvernetzenden Härter statt. Durch die Verwendung von phenol- und formaldehydfreien Substanzen sowie der Verwendung von Härtern, die während der Vernetzungs-

reaktion kein Formaldehyd abspalten, gibt das erfindungsgemäße Filtermaterial zu keiner Zeit Phenol oder Formaldehyd in die Umgebung ab.

5 Die Imprägnierung besteht vorteilhafterweise aus einem Epoxidharz mit zwei oder mehr Epoxidgruppen aus der Reihe der Bisphenole A und F und/oder den Glycidylethern dieser Bisphenole sowie der aliphatischen Epoxidharze mit zwei oder mehreren Epoxidgruppen. Es ist in niederen Alkoholen
10 und Ketonen wie z. B. Methanol, Ethanol, Isopropanol und Aceton in beliebigen Verhältnissen löslich. Dem Epoxidharz werden mindestens zwei verschiedene Härtertypen zugegeben.

Der erste Härtertyp ist ein kaltvernetzender Härter. Die
15 Zugabemenge ist unterstöchiometrisch bezogen auf das Epoxidharz, bevorzugt 30 - 80% des stöchiometrischen Verhältnisses und besonders bevorzugt 50% des stöchiometrischen Verhältnisses. Die Menge dieses Härters wird vorzugsweise so gewählt, dass das erfindungsgemäße
20 Filtermedium bereits nach dem Trocknen so weit ausgehärtet ist, dass es für die Weiterverarbeitung genügend Festigkeit besitzt, jedoch noch flexibel genug ist, damit es bei der Weiterverarbeitung ohne zu brechen geprägt, zu einem Faltenbalg gefaltet oder mit Wellen, die quer zur
25 Materialbahn verlaufen, versehen werden kann.

Der zweite Härtertyp ist ein heißvernetzender Härter. Die Zugabemenge ist unterstöchiometrisch bezogen auf das Epoxidharz, bevorzugt 30 - 80% des stöchiometrischen
30 Verhältnisses und besonders bevorzugt 50% des stöchiometrischen Verhältnisses. Dieser Härter reagiert vorzugsweise ab 130°C, besonders bevorzugt ab 150°C, und entwickelt seine Wirkung erst dann, wenn der Faltenbalg

bereits völlig ausgestaltet in den Härtungsofen kommt.

Bevorzugte Härter des ersten Typs sind aliphatische Härter (z.B. Polyamidoamine, Polyamide), modifizierte aliphatische Härter, cycloaliphatische aminische Härter, aromatische Amine, Ketimine und Säureanhydride.

Bevorzugte Härter des zweiten Typs sind stickstoffhaltige Härter wie z.B. Dicyandiamid, Guanamine, Guanidine, Cyanamin, Triazine, Triazole, Cyanamide oder Imidazole. Besonders bevorzugt ist Dicyandiamid und Mischungen von Dicyandiamid mit Beschleunigern wie z.B. Imidazolen.

Die Endhärtung, die im Wesentlichen durch den zweiten Härtertyp erreicht wird, verleiht dem Filtermedium die geforderte Festigkeit und Steifigkeit im nassen und im trockenen Zustand und eine gute Beständigkeit gegenüber aggressiven Einflüssen. Beispiele für aggressive Einflüsse, die auf Filtermaterialien einwirken, sind heißes Motorenöl von ca. 150 °C oder heißer Kraftstoff von ca 80 °C. Additive in diesen Flüssigkeiten erhöhen deren Aggressivität noch zusätzlich. Beim Vergleich eines erfindungsgemäßen Filtermaterials mit einem identischen, jedoch mit Phenolharz imprägnierten Vergleichsmaterial hat sich überraschend herausgestellt, dass das erfindungsgemäße Filtermaterial eine deutlich höhere Beständigkeit gegenüber heißem Motoröl, heißer Luft, Ad Blue, Kraftstoffen wie Diesel und Biodiesel und anderen flüssigen und gasförmigen zu filtrierenden Stoffen besitzt als das phenolharzimprägnierte Filtermaterial. Alle anderen physikalischen und filtertechnischen Werte sind bei beiden Materialien vergleichbar (siehe Tabelle 1).

- 9 -

Das poröse Flächengebilde des erfindungsgemäßen Filtermaterials kann z.B. durch das Nasslegeverfahren, das Luftlegeverfahren, das Meltblown-Verfahren oder das Spinnvliesverfahren hergestellt werden. Außerdem kann es aus
5 einem offenporigen Schaum bestehen.

Unter dem Nasslegeverfahren wird das übliche Verfahren zur Erzeugung von Papieren verstanden, bei dem eine Suspension von Kurzschnittfasern mit Wasser hergestellt wird und
10 diese Suspension, die zusätzlich noch die zur Papierherstellung üblichen Hilfsmittel enthalten kann, auf einem Sieb verteilt und entwässert wird. Das so gebildete poröse Flächengebinde wird anschließend getrocknet und aufgewickelt.

15 Beim Luftlegeverfahren werden die Kurzschnittfasern in einem Luftstrom verwirbelt und ebenfalls auf einem Sieb abgelegt. Anschließend wird das poröse Flächengebilde mittels Vernadeln, Wasserstrahlvernadel, Hitzeanwendung,
20 usw. verfestigt und aufgewickelt.

Beim Spinnvliesverfahren wird ein thermoplastisches Polymer in einem Extruder aufgeschmolzen und durch eine Spindüse gedrückt. Die in den Kapillaren der Spinndüse gebildeten Endlosfasern werden nach Austritt aus der Düse
25 verstreckt, in einem Ablagekanal verwirbelt und auf einem Siebband bahnförmig abgelegt. Anschließend wird das Vlies mit einem Prägekalander unter Anwendung von Druck und Temperatur verfestigt.

30 Beim Meltblown - Verfahren wird ein thermoplastisches Polymer in einem Extruder aufgeschmolzen und durch eine Spinndüse gedrückt. Die in den Kapillaren der Spinndüse

-10-

gebildeten Endlosfasern werden nach Austritt aus der mit heißer Luft Düse verstrekt und auf einem Siebband bahnförmig abgelegt.

- 5 Polymere für das Meltblown - und Spinnvliesverfahren sind vorzugsweise Polyolefine, Polyester, Polyamide, Polyphenylensulfid, Polycarbonat oder Copolymeren oder Mischungen davon.
- 10 Geeignete Fasern für den Nasslege- und Luftplegeprozess sind z.B. Zellulose, Regeneratzellulose, Polyesterfasern, Polyolefinfasern, Polyamidfasern, Multikomponentenfasern, Glasfasern, Kohlefasern.
- 15 Die erfindungsgemäßen Filtermaterialien haben je nach Einsatzzweck typischerweise eine Flächenmasse nach DIN EN ISO 536 von 10 - 400 g/m², eine Luftdurchlässigkeit nach DIN EN ISO 9237 von 2 - 10000 l/m²s und eine Dicke nach DIN EN ISO 534 von 0,1 - 5,0 mm.
- 20 Das erfindungsgemäße Filtermaterial kann sowohl ein- als auch mehrlagig sein, wobei mindestens eine Lage mit der erfindungsgemäßen Epoxidharzimprägnierung behandelt ist.
- 25 Als Imprägnierverfahren kommen alle gängigen Verfahren wie z.B. Tauchimprägnierung, ein- oder beidseitiger Walzenauftrag oder Sprühauflauftrag in Frage.

-11-

Beispiel 1

Papier mit einer Flächenmasse von 100 g/m² und einer Luftdurchlässigkeit von 860 l/m²s wurde auf einer Schrägsiebpapiermaschine hergestellt, auf dem Laborfoulard 5 imprägniert und im Umlufttrockenofen 15 min bei 80 °C getrocknet. Die Imprägnierung erfolgte mit einer Mischung aus

10 g Epoxidharz Araldit GY 250 der Firma Huntsman
10 2 g Härter 1 SIQ Amin 2030 der Firma S.I.Q
2 g Härter 2 Dicyandiamid der Firma Alzchem
0,5 g Beschleuniger 2-Methylimidazol der Firma BASF
100 g Methanol

15 Der Gehalt an Imprägniermittel betrug 19 Gew.% bezogen auf die flächenbezogene Masse des imprägnierten Mediums. An diesem Medium wurde dann die Berstfestigkeit, die Luftdurchlässigkeit, die flächenbezogene Masse, die Biegesteifigkeit nass längs, die Biegesteifigkeit trocken 20 längs, das Rücktrocknungsverhalten, die Heißölbeständigkeit, das Nachverzunderungsverhalten und die Phenol- und Formaldehydemission gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

25 **Vergleichsbeispiel**

Papier aus Beispiel 1 wurde unter gleichen Bedingungen wie im Beispiel 1 mit einem Standard-Phenolharz folgender Rezeptur imprägniert:

30 10 g Phenolharz 3195 der Firma Dynea
100 g Methanol

Der Gehalt an Imprägniermittel betrug 19 Gew.% bezogen auf

-12-

die flächenbezogene Masse des imprägnierten Mediums. An diesem Medium wurde dann die Berstfestigkeit, die Luftdurchlässigkeit, die flächenbezogene Masse, die Biegesteifigkeit nass längs, die Biegesteifigkeit trocken längs, das Rücktrocknungsverhalten, die Heißölbeständigkeit, das Nachverzunderungsverhalten und die Phenol- und Formaldehydemission gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

10 **Luftdurchlässigkeit** nach DIN EN ISO 9237

Berstfestigkeit nach Mullen nach DIN EN ISO 2758

Flächenbezogene Masse nach DIN EN ISO 536

Biegesteifigkeit trocken und nass nach Schlenker nach DIN 53864

15

Heißölbeständigkeit

Zur Bestimmung der Beständigkeit gegen heißes Motoröl wird das Filtermaterial 10 Minuten bei 165 °C im Umluftofen gehärtet. Dann wird das gehärtete, flache Filtermaterial 3 Wochen lang bei 150 °C im Motorenöl Shell Helix Ultra 5W30 gelagert und anschließend weitere 24 Stunden im Normklima gemäß DIN EN ISO 20187 konditioniert. Schließlich wird die Berstfestigkeit nach DIN EN ISO 2758 am gealterten Filtermaterial bestimmt und mit der Berstfestigkeit des nicht gealterten Filtermaterials verglichen.

Nachverzunderungsverhalten

Die zu prüfenden Probe wird für 24 Stunden bei 160 °C im Umluftofen gelagert. Nach Klimatisierung nach DIN EN ISO 20187 wird die Berstfestigkeit nach DIN EN ISO 2758 bestimmt.

- 13 -

Rücktrocknungsverhalten

Zunächst wird an der nach DIN EN ISO 20187 klimatisierten Probe die Luftdurchlässigkeit nach DIN EN ISO 9237 bestimmt. Die Probe wird dann 10 Minuten in destilliertes
5 Wasser gelegt und anschließend zwischen zwei Löschkartons 5 Sekunden lang abgelöscht. Danach erfolgt wiederum die Messung der Luftdurchlässigkeit nach DIN EN ISO 9237, wobei die Probe so lange im eingeschalteten Gerät verbleibt, bis der ursprüngliche Wert der Luftdurch-
10 lässigkeit wieder erreicht ist. Während dieser Zeit wird der Differenzdruck bei 200 Pa gehalten. Sofort nach dem Einlegen der Probe in das Gerät und nach jeweils 30 Sekunden wird der Wert für die Luftdurchlässigkeit abgelesen.

15

Bestimmung des Formaldehydgehalts: Ca. 0,3 g des zu untersuchenden Materials werden in einem Ofen gebracht. Bei 4 min bei 180°C werden mit einem Gasprobennehmer die Emissionen in destilliertem Wasser aufgenommen.
20 Anschließend wird das Formaldehyd kolorimetrisch bestimmt. Hierzu wird die Reaktion des Formaldehyds mit 4-Amino-3-hydrazino-5-mercaptopro-1,2,4-triazol genutzt (VDI 3862 Blatt 4).

25 **Bestimmung des Phenolgehalts:** Ca. 0,3 g des zu untersuchenden Materials werden in einen Ofen gebracht. Bei 4 min bei 180°C werden mit einem Gasprobennehmer die Emissionen in verdünnter Natronlauge aufgenommen. Anschließend wird das Phenol kolorimetrisch bestimmt.
30 Hierzu wird die Reaktion des Phenols mit p-Nitroanilin genutzt (VDI 3485).

- 14 -

Tabelle 1

	Prüfmerkmal	Beispiel 1 (Erfindung)	Vergleichsbeispiel
5	flächenbezogene Masse [g/m ²]	123	123
10	Luftdurchlässigkeit [l/m ² s]	880	880
15	Berstfestigkeit [kPa]	391	321
20	Biegesteifigkeit nass längs	6,8 [cNm ²]	9,3 [cNm ²]
25	Biegesteifigkeit trocken längs	55 [cNm ²]	51 [cNm ²]
30	Rücktrocknungsver- halten	2 Minuten	5 Minuten
	Nachverzunderungs- verhalten	462 kPa	180 kPa
	Heißölbeständigkeit	233 [kPa]	188 [kPa]
	Phenol-Emission 4 min 180 °C	unter der Nachweisgrenze	0,2,89 [g/kg Papier]
	Formaldehyd-Emis- sion 4 min 180 °C	unter der Nachweisgrenze	0,646 [g/kg Papier]

-15-

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass das erfindungsgemäße Filtermaterial (Beispiel 1) deutlich besser ist als das bisher verwendete phenolharzimprägnierte Filtermaterial (Vergleichsbeispiel). Einzig die Biegesteifigkeit nass längs ist beim erfindungsgemäßen Filtermaterial etwas geringer, liegt aber immer noch im für diese Filtermaterialien üblichen Bereich.

5

5

Patentansprüche:

10

1. Ein- oder mehrlagiges Filtermaterial, bei dem mindestens eine aus Zellulose, Glasfasern, Synthesefasern oder einer Mischung hiervon bestehende Lage mit einem Bindemittel getränkt ist, das aus einem Epoxidharz und einem Härtemittel besteht, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Härtemittel einen ersten, bei einer niedrigeren Temperatur vernetzenden Härter und einen zweiten, bei einer höheren Temperatur vernetzenden Härter umfasst, so dass das Epoxidharz in Abhängigkeit der Temperatur stufenweise härtbar ist.

2. Filtermaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der erste Härter ein Härter ist, der ab einer Temperatur von 0°C zu vernetzen beginnt.

25

3. Filtermaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der zweite Härter ein Härter ist, der ab einer Temperatur von 130°C zu vernetzen beginnt.

30

4. Filtermaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der erste Härter mit 30 - 80% des stöchiometrischen Verhältnisses bezogen auf das Epoxidharz im Bindemittel vorliegt.

5. Filtermaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der zweite Härter mit 30 - 80% des stöchiometrischen Verhältnisses bezogen auf das Epoxidharz im Bindemittel vorliegt.

5

6. Filtermaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Härter ein aus der Reihe der aliphatischen und/oder cycloaliphatischen aminischen Härter stammender Härter ist.

10

7. Filtermaterial nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Härter ein Polyamidoamin ist.

15

8. Filtermaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der zweite Härter ein stickstoffhaltiger Härter ist.

20

9. Filtermaterial nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der zweite Härter ein Dicyandiamid, Guanamin oder Imidazol ist.

10. Filtermaterial nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der zweite Härter einen Beschleuniger enthält.

25

11. Filterelement, hergestellt aus einem ein- oder mehrlagigen Filtermaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche.

30

12. Filterelement nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Filtermaterial plissiert ist.

13. Filterelement nach Anspruch 11, dadurch gekenn-

-18-

zeichnet, dass das Filtermaterial in Längsrichtung rilliert ist.

14. Filterelement nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,
5 zeichnet, dass das Filtermaterial geprägt ist.

15. Filterelement nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,
zeichnet, dass das Filtermaterial in Querrichtung gewellt ist.

10

16. Verfahren zur Herstellung eines ein- oder mehrlagigen Filtermaterials, wobei das Verfahren die folgende Schritte aufweist:

15 a) Herstellen eines in Abhängigkeit der Temperatur stufenweise aushärtbaren Bindemittels, das aus Epoxidharz und einem Härtemittel besteht, das einen ersten, ab einer niedrigeren Temperatur vernetzenden Härter und einen zweiten, ab einer höheren Temperatur vernetzenden Härter umfasst,

20 b) Tränken mindestens einer Lage des Filtermaterials, die aus Zellulose, Glasfasern, Synthesefasern oder einer Mischung hiervon besteht, mit dem stufenweise aushärtbaren Bindemittel,

25 c) Vorhärt(en) des Filtermaterials durch Aussetzen des Filtermaterials einer Temperatur, die mindestens der niedrigeren Temperatur entspricht, jedoch unterhalb der höheren Temperatur liegt,

d) Formen der Lage,

30 e) Aushärten des Filtermaterials durch Aussetzen des Filtermaterials einer Temperatur, die gleich oder höher als die höhere Temperatur ist.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet,

-19-

dass das Vorhärteln des Filtermaterials bei einer Temperatur zwischen 0°C und 120°C durchgeführt wird, während das Aushärten bei Temperaturen ab 130°C durchgeführt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/007934

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01D39/16

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)
B01D

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2006/277877 A1 (SHIELDS CHRISTOPHER S [US]) 14 December 2006 (2006-12-14) paragraphs [0035] - [0041], [0053] - [0056] -----	1-17
A	US 4 515 848 A (LEUNIG CARL V [US] ET AL) 7 May 1985 (1985-05-07) claim 9; figure 1; example 1 -----	1-17
A	US 3 347 391 A (STEESEN ROBERT N) 17 October 1967 (1967-10-17) claim 9 -----	1-17
A	WO 03/104284 A (GEORGIA PACIFIC RESINS [US]) 18 December 2003 (2003-12-18) paragraphs [0025] - [0029] -----	1-17

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier 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.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 März 2010

Date of mailing of the international search report

15/03/2010

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

Authorized officer

Tiercet, Marc

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2009/007934

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2006277877	A1 14-12-2006	NONE	
US 4515848	A 07-05-1985	NONE	
US 3347391	A 17-10-1967	NONE	
WO 03104284	A 18-12-2003	AU 2003245285 A1	22-12-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/007934

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. B01D39/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
B01D

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2006/277877 A1 (SHIELDS CHRISTOPHER S [US]) 14. Dezember 2006 (2006-12-14) Absätze [0035] – [0041], [0053] – [0056] -----	1-17
A	US 4 515 848 A (LEUNIG CARL V [US] ET AL) 7. Mai 1985 (1985-05-07) Anspruch 9; Abbildung 1; Beispiel 1 -----	1-17
A	US 3 347 391 A (STEENSEN ROBERT N) 17. Oktober 1967 (1967-10-17) Anspruch 9 -----	1-17
A	WO 03/104284 A (GEORGIA PACIFIC RESINS [US]) 18. Dezember 2003 (2003-12-18) Absätze [0025] – [0029] -----	1-17

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen 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 zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
4. März 2010	15/03/2010

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Tiercet, Marc
--	---

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/007934

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2006277877	A1 14-12-2006	KEINE	
US 4515848	A 07-05-1985	KEINE	
US 3347391	A 17-10-1967	KEINE	
WO 03104284	A 18-12-2003	AU 2003245285 A1	22-12-2003