

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4029033号
(P4029033)

(45) 発行日 平成20年1月9日(2008.1.9)

(24) 登録日 平成19年10月19日(2007.10.19)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 20/26 (2006.01)

A 2 3 L 2/70 (2006.01)

B O 1 D 37/02 (2006.01)

C 1 2 C 7/16 (2006.01)

B O 1 J 20/26 K

A 2 3 L 2/00 K

B O 1 D 37/02 G

C 1 2 C 7/16

請求項の数 16 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2002-535778 (P2002-535778)
 (86) (22) 出願日 平成13年10月13日(2001.10.13)
 (65) 公表番号 特表2004-511334 (P2004-511334A)
 (43) 公表日 平成16年4月15日(2004.4.15)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2001/011861
 (87) 国際公開番号 W02002/032544
 (87) 国際公開日 平成14年4月25日(2002.4.25)
 審査請求日 平成16年5月11日(2004.5.11)
 (31) 優先権主張番号 100 51 266.6
 (32) 優先日 平成12年10月16日(2000.10.16)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 595123069
 ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャ
 フト
 BASF Aktiengesellsc
 haft
 ドイツ連邦共和国 デー-67056 ル
 ートビヒシャフェン(番地なし)
 D-67056 Ludwigshaf
 en, Germany
 (74) 代理人 100091096
 弁理士 平木 祐輔
 (74) 代理人 100118773
 弁理士 藤田 節
 (74) 代理人 100125508
 弁理士 藤井 愛

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 濾過助剤および／または安定化剤としてのポリマーの使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 20～95重量%のポリスチレンと、

(b) 80～5重量%の架橋ポリビニルポリピロリドン(PVPP)、及び場合によりさらなる追加の物質と

を含む、前記(a)および(b)を互いに物理的および／または化学的に反応させてアロイ化することにより得られる配合物の、水性液体を濾過および／または安定化するための濾過助剤および／または安定化剤としての使用。

【請求項 2】

濾過に加えて、同時に水性液体の安定化が行われる、請求項 1 に記載の配合物の使用。

【請求項 3】

(b) に記載されるさらなる物質が、アルカリ金属炭酸塩もしくはアルカリ土類金属炭酸塩、アルカリ金属炭酸水素塩もしくはアルカリ土類金属炭酸水素塩、元素周期律表の第4亜族もしくは第3主族の酸化物もしくは混合酸化物、ポリアミド、架橋ポリビニルラクタム、ポリビニルアミン、またはそれらの混合物からなる群から選ばれる、請求項 1 または 2 に記載の配合物の使用。

【請求項 4】

(b) に記載されるさらなる物質が、架橋ポリビニルポリピロリドン、TiO₂、NaHCO₃、KHCO₃、CaCO₃、シリカゲル、多孔質珪藻土、珪藻土、ペントナイト、またはそれらの混合物からなる群から選ばれる、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の配合物の使用。

10

20

【請求項 5】

水性液体を濾過および／または安定化するための方法であって、

(a) 20～95重量%のポリスチレンと、

(b) 80～5重量%の架橋ポリビニルポリピロリドン(PVPP)、及び場合によりさらなる追加の物質と

を含む、前記(a)および(b)を互いに物理的および／または化学的に反応させてアロイ化することにより得られる配合物を濾過助剤または安定化剤として使用することを含む上記方法。

【請求項 6】

濾過に加えて、濾過しようとする媒質の安定化が同時に行われる、請求項 5 に記載の方法。 10

【請求項 7】

濾過においてプレコート濾過の技法が用いられる、請求項 5 または 6 に記載の方法。

【請求項 8】

水性液体が、果汁飲料または発酵飲料からなる群から選ばれる液体である、請求項 5 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

水性液体がビールである、請求項 5 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

使用される配合物が、1～1,000 μmの平均粒径を有する、請求項 5 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。 20

【請求項 11】

使用される配合物の粒子が球状ではない、請求項 5 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

(a) 20～95重量%のポリスチレンと、

(b) 80～5重量%の架橋ポリビニルポリピロリドン(PVPP)、及び場合によりさらなる追加の物質と

を含む、前記(a)および(b)を互いに物理的および／または化学的に反応させてアロイ化することにより得られる配合物。

【請求項 13】

(a) 60～90重量%のポリスチレンと、

(b) 40～10重量%のポリビニルポリピロリドン(PVPP)、及び場合によりさらなる追加の物質と

を含む、請求項 12 に記載の配合物。 30

【請求項 14】

請求項 12 または 13 に記載の配合物を含む濾過助剤。

【請求項 15】

請求項 12 または 13 に記載の配合物を含む安定化剤。

【請求項 16】

請求項 12 または 13 に記載の配合物の製造方法であって、ポリスチレンとポリビニルポリピロリドンとを押出機の中でアロイ化することを含む上記方法。 40

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、水性液体を濾過または安定化するための濾過助剤および／または安定化剤としてのポリスチレン含有ポリマーの使用、ならびに水に不溶性で殆ど膨潤性でない新規な粒状ポリマーに関する。

【0002】

濾過による固体-液体物質混合物の分離は、多くの工業的製造方法において重要な処理工程である。「濾過助剤」なる用語には、濾過において、プレコート物質としてバルク形態、微粉形態、顆粒形態または繊維状形態で用いられる多くの製品が包含される。 50

【 0 0 0 3 】

濾過助剤は、より目の粗いケーキ構造を得るために、濾過の開始前に濾過助剤への補助的な濾層（プレコートフィルター）として適用することもできるし、あるいは、濾過すべきスラリーに連続的に添加することもできる。

【 0 0 0 4 】

公知の濾過添加剤は、例えば珪藻土（diatomaceous earth）、すなわち珪藻岩の焼成により生じる天然の生成物である。主な構成成分は、非晶質の SiO_2 修飾物（アルミニウム、鉄および他の元素の酸化物を含む）ならびにそれらのケイ酸塩化合物である。パーライトは、焼成し、粉碎し、選別された火山由来の膨張粘土（流紋岩）である。それらの構造は層状（leaflet-like）であると言うことができ、化学的にはケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸アルミニウムであると言うことができる。ペントナイトは、高い膨潤能および吸収能を有する粘土鉱物である。

10

【 0 0 0 5 】

濾過助剤は、濾過の際に、除去すべき不純物を吸収し液相の流出を容易にする多孔質環境を形成するものでなければならない。

【 0 0 0 6 】

この添加剤は、高い多孔度を有しなければならず、また、圧力の影響下で変形してもいけない。加えて、この物質は、化学的に不活性で、容易に再生できるものでなければならない。

【 0 0 0 7 】

ビールの濾過では、現在のところ、主に多孔質珪藻土（kieselguhr）のプレコートフィルターおよび深層フィルターが用いられている。プレコートフィルターの場合、濾過を開始する前に、多孔質珪藻土プレコートを支持体表面（濾布）に施す。プレコートを施したら、細かい多孔質珪藻土と粗い多孔質珪藻土との混合物を、濾過しようとするビール（濾過供給物）に添加する。ビールの製造では、ビールのhl当たり150～200gの多孔質珪藻土が消費されると見込むべきである。多孔質珪藻土は、細孔容積が大きく、嵩密度が小さく、吸収能が高く、しかも比表面積が大きいので、特にプレコート濾過に適することが判明している。

20

【 0 0 0 8 】

多孔質珪藻土を使用することの欠点は、何回か濾過操作を行った後で、溜まった固体物質によりその効力が低下してしまい、フィルター支持体の表面から除去して交換しなければならないことである。

30

【 0 0 0 9 】

消耗した多孔質珪藻土の廃棄処理は、法的な規定があるために、多大な困難を伴い莫大な費用をかけて、やっと実施できるものである。フィルター材料として使用できなくなった多孔質珪藻土を再生させる試みは、実際には実現不可能であることが判明した。更に、多孔質珪藻土は、発癌活性を持つ可能性があるので、長い間にわたりその是否が検討されている。

【 0 0 1 0 】

濁りの原因となる物質（例えば溶解したポリフェノールまたはタンパク質）の除去は、多くの飲料製造プロセスにおいて重要な処理工程である。何故ならば、これらの物質を除去すれば、飲料の保存寿命がより長くなるからである。

40

【 0 0 1 1 】

飲料は、濁りを形成する物質を結合もしくは析出させる物質、または濁りを形成する物質を媒質から適当な方法で除去する物質を添加することにより安定化できる。これらの物質としては、例えば、シリカゲル（タンパク質を結合または析出する）またはポリビニルピロリドン（ポリフェノールを結合する）が挙げられる。

【 0 0 1 2 】

濾過助剤と安定化剤は、従来、別々に、または一緒に用いられてきた。しかし、このことは、その第1の場合には、装置に対する要件が増えることを意味し、その第2の場合には

50

、両者の同時廃棄処理が問題となることを意味し、更に、従来に用いられてきた物質の場合には、吸収を調節できないことを意味する。

【 0 0 1 3 】

欧州特許第351 363号は、安定化剤および濾過助剤としての高度に架橋したポリビニルポリピロリドン (PVPP) を記載している。しかし、ポリビニルポリピロリドンを単独で用いた場合は、吸収を調節することが難しい。

【 0 0 1 4 】

米国特許第4344846号は、発泡ポリスチレンをベースとする濾過助剤を用いるプレコート濾過の方法を記載している。

【 0 0 1 5 】

WO 96/35497は、0.3 ~ 0.5の多孔度を有する濾過ケーキを形成する合成または天然のポリマーの顆粒を含む、液体媒質、特にビールを濾過するための再生可能な濾過助剤を記載している。

【 0 0 1 6 】

本発明の目的は、特にビールや飲料の製造における、液体媒質の濾過または安定化において多孔質珪藻土に代えて使用できる濾過助剤および安定化剤を提供することである。それは、それ単独で、濾過助剤としても安定化剤としても使用でき、且つ双方の機能を同時に示すものとしても使用できるものでなければならぬ。それは、不溶性で、ほとんど膨潤性でなく、化学的には不活性であり、表面積が大きいものでなければならず、許容し得る反応時間内に容易に製造されるものでなければならぬ。更に、それは、意図する様式で吸収を行うことができなければならず、且つ再生可能でなければならぬ。

【 0 0 1 7 】

本発明者らは、この目的が、本発明により、ポリスチレンと少なくとも1種の別の添加剤とを含む濾過助剤により達成されることを見い出した。

【 0 0 1 8 】

本発明は、

(a) 20 ~ 95重量%のポリスチレンと、

(b) 80 ~ 5 重量%の、ケイ酸塩、炭酸塩、酸化物、シリカゲル、多孔質珪藻土 (kieselguhr)、珪藻土 (diatomaceous earth)、他のポリマー、またはそれらの混合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の別の物質と

を含むポリマーの、水性液体を濾過および / または安定化するための濾過助剤および / または安定化剤としての使用に関する。

【 0 0 1 9 】

本発明は更に、水性液体を濾過および / または安定化するための方法であって、

(a) 20 ~ 95重量%のポリスチレンと、

(b) 80 ~ 5 重量%の、ケイ酸塩、炭酸塩、酸化物、シリカゲル、多孔質珪藻土、珪藻土、他のポリマー、またはそれらの混合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の別の物質と

を含むポリマーを濾過助剤または安定化剤として使用することを含む上記方法に関する。

【 0 0 2 0 】

この方法は、それぞれの場合に、水性媒質の濾過または安定化だけが起こるように行ってもよいし、あるいは濾過に加えて安定化も同時に起こるように行ってもよい。濾過に加えて、安定化も起こることが好ましい。

【 0 0 2 1 】

濾過の際には、好ましくはプレコート濾過法が用いられる。

【 0 0 2 2 】

本発明はまた、

(a) 20 ~ 95重量%のポリスチレンと、

(b) 他の添加剤を含むかまたは含んでいない、80 ~ 5 重量%の架橋ポリビニルポリピロリドン (PVPP) と

10

20

30

40

50

を含むポリマーに関する。

【0023】

本発明はまた、濾過助剤および/または安定化剤としてのその使用、ならびにその製造方法に関する。

【0024】

驚くべきことに、本発明のポリマーにより、例えば飲料の濁りの原因となる成分の吸収を、意図する様式で調節することができる。

【0025】

例えばビールの場合、その中に存在するポリフェノールが完全に除去されてしまうと、これによりビールはその風味化合物までも失うこととなる。

10

【0026】

本発明のポリマーを使用することのもう1つの利点は、その再生性にある。

【0027】

本発明の目的のためには、(a)で特定されるポリスチレン誘導体は、アルキル、アリール、アルキルアリール、シクロアルキルもしくはアルコキシなどの有機基で置換されていなくても置換されていてもよいポリスチレン、および/または、例えば塩基性の基(例えばアミノ基)、酸性の基(例えばスルホン酸基)もしくはそれらの共役体(例えばアンモニウム基、スルホネート、カルボキシレート)などの官能基(但し、それらは芳香族スチレン環上であっても有機基上であってもよい)で置換されていてもよいポリスチレンである。

20

【0028】

本発明の目的においては、「ポリスチレン」なる用語は、A. Echte; Handbuch der Technischen Polymerchemie [Handbook of Industrial Polymer Chemistry]; VCH, Weinheim, 1993に記載されているような「スチレンポリマー」のグループ全体である。この定義には、熱可塑性物質のグループ、すなわちホモポリスチレン、スチレンのコポリマー(特にアクリロニトリル、ならびに無水マレイン酸、メタクリル酸メチルおよび同様のモノマーとのコポリマー)、ならびにゴムで強化したそれらの修飾誘導体が含まれる。

【0029】

ポリスチレン(a)は、本発明では、濾過助剤の全量に対して20~95重量%、好ましくは40~90重量%、特に好ましくは60~90重量%の量で使用される。

30

【0030】

本発明の目的のためには、(b)の炭酸塩は、アルカリ金属炭酸塩もしくはアルカリ土類金属炭酸塩、アルカリ金属炭酸水素塩もしくはアルカリ土類金属炭酸水素塩であり、好ましくは炭酸カルシウム、炭酸水素ナトリウムまたは炭酸水素カリウムである。酸化物は、元素周期律表の第4亜族または第3主族の酸化物または混合物であり、好ましくは酸化チタンまたは酸化アルミニウムである。

【0031】

ケイ酸塩は、上記で明確に特定されていない多種多様な天然または人工のケイ酸塩である。これらはまた、アルミノケイ酸塩またはゼオライトなどの混合型のケイ酸塩を含む。

【0032】

使用されるその他の(b)のポリマーは、好ましくはポリアミドまたは架橋ポリビニルラクタムおよび/またはポリビニルアミンである。好ましく使用されるポリビニルラクタムおよび/またはポリビニルアミンは、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピペリドン、ポリビニルカプロラクタム、ポリビニルイミダゾール、ポリビニル-2-メチルイミダゾール、ポリビニル-4-メチルイミダゾール、ポリビニルホルムアミドである。特に好ましくは、高度に架橋しているポリビニルポリピロリドンであり、例えばDivergan(商標)Fという商品名で入手されるものが用いられる。

40

【0033】

これは通常、いわゆるポップコーン重合により得られる。これは、成長しつつあるポリマー鎖が互いに架橋される重合方法である。これは、架橋剤の存在下または不在下で行うこ

50

とができる。

【0034】

架橋剤は、分子中に少なくとも2つのエチレン性不飽和非共役二重結合を含む化合物である。好ましい架橋剤は、ジビニルベンゼン、N,N'-ジビニルエチレン尿素、N,N'-ジビニルプロピル尿素、アルキレンビスアクリルアミド、ジ(メタ)アクリル酸アルキレングリコールである。

【0035】

ポップコーン重合の最終生成物は、カリフラワー様の構造を有する発泡状で外殻質で顆粒状のポリマーである。ポップコーンポリマーは、一般に架橋度が高いので、通常は不溶性であり膨潤性が殆どない。

【0036】

(b)で特定される添加剤は、濾過助剤中に、単独で、または混合物として存在できる。単独で使用される添加剤は、好ましくは架橋ポリビニルピロリドン、 TiO_2 、 KHCO_3 、 NaHCO_3 、 CaCO_3 、シリカゲル、多孔質珪藻土、珪藻土またはベントナイトである。好ましくは、架橋ポリビニルポリピロリドン(PVPP)と TiO_2 、 NaHCO_3 、 KHCO_3 、 CaCO_3 、シリカゲル、多孔質珪藻土、珪藻土またはベントナイトとの混合物、または NaHCO_3 もしくは KHCO_3 と CaCO_3 、 TiO_2 、シリカゲル、多孔質珪藻土、珪藻土またはベントナイトとの混合物、または TiO_2 と NaHCO_3 、 KHCO_3 、 CaCO_3 、シリカゲル、多孔質珪藻土、珪藻土またはベントナイトとの混合物が用いられる。架橋ポリビニルポリピロリドンが特に好ましく用いられる。

【0037】

使用されるポリスチレンは、それ自体が公知である方法により製造できる。そのような方法は、例えばA. Echte; Handbuch der Technischen Polymerchemie [Handbook of Industrial Polymer Chemistry]; VCH, Weinheim, 1993に記載されている。

【0038】

ポリマー粉末を得るために、ポリスチレンおよび少なくとも1種の別の物質を押出機の中で配合する。

【0039】

配合とは、一般に、ポリマーを少なくとも1種の添加剤と混合することである(Der Doppelschneckenextruder: Grundlagen- und Anwendungsgebiete [The double-screw extruder: Principles and areas of application (二軸スクルー押出機: 原理および適用分野)], VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik.-Dusseldorf編: VDI-Verlag, 1995, 第7章、およびAufbereiten von Polymeren mit neuartigen Eigenschaften [Compounding polymers having novel properties (新規な特性を有するポリマーの配合)], VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik.-Dusseldorf編: VDI-Verlag, 1995, 135ff頁)。充填および補強によるポリマーの配合は、ポリオレフィンおよびポリスチレンの場合には、例えば、特定の特性の向上や製造コストの低減を目的として行われる。充填剤は、それらの粒子形状に応じてアスペクト比により区別できる。その値が10未満であるならば、その物質は単なる充填剤(増量剤)であり、強化作用は一般に、それよりも高い値でしか達成されない。この作用は、添加剤とポリマーとの間の顕著な付着力により強化できる。よく用いられる充填剤は、炭酸カルシウム(白亜)および滑石粉(タルカム)である。炭酸カルシウムで充填したポリプロピレンは、食品用に認可されているため、食品包装材としても広く使用されている(射出成形、熱成形)。更に、ポリプロピレンをおが屑で充填することが、自動車の組立てにおいて使用されるシートについて記載されている。他の一般的な充填剤は、ガラス(例えばビーズの形態)、アスベスト、ケイ酸塩(例えばワラストナイト)、マイカ、スパーおよびグラファイトである。通常の充填剤の含有量は20~80質量%であるが、95%まで増やすことができる。繊維状物質を含む強化用熱可塑性樹脂は、プラスチックの機械的特性(特に剛性および硬度)を高める。通常用いられる繊維は、ガラス繊維、炭素繊維、スチール繊維およびアラミド繊維である。少なくとも2種のプラスチックを混合、アロイ化することにより、異なる特性プロファイルを有するポリマーが得られる。その混合物は、均一でも、不均一でも、または部分的もしくは限定的に混和性であってもよい。

10

20

30

40

50

【0040】

全ての場合において、押出機、特に二軸スクリー押出機を使用することが好ましい。しかし、それ以外に、同時押出機も使用される。

【0041】

通常は、押出の間に、純粋な物理的混合だけでなく、化学的反応（すなわち、使用される成分の化学的变化）も可能にできる温度および圧力が生ずる。

【0042】

本発明の目的のための反応は、少なくとも2種の物質が互いに物理的および/または化学的に反応するプロセスである。

【0043】

その反応はまた、熱可塑性樹脂のための通常のプロセス、特に混合、分散、充填、強化、ブレンド、脱気、ならびにローリング、混練、キャストリング、焼成、圧縮、配合、カレンダー処理、押出もしくはこれらの方法の組合せによる反応的配合により行うことができる。しかし、好ましくは、ポリマー粉末は押出機の中で配合される。

【0044】

本発明の目的のために、濾過は、不連続相（分散されている物質）と連続相（分散媒質）とからなる懸濁液（スラリー）を多孔質濾過媒体に通過させることである。この操作の間に、固体粒子は濾過媒体上に沈積し、濾過された液体（濾液）は濾過媒体を抜けて透明な状態になる。流れに対する抵抗を克服するように働く外的な力は加圧差である。

【0045】

濾過操作では、基本的に、異なる固体分離の機構を見ることができる。基本的に、これらは表面濾過(surface filtration)もしくは脱水濾過(cake filtration)、深層濾過(depth filtration)およびスクリーニング濾過(screen filtration)である。濾過には、少なくとも2種のプロセスの組合せが含まれる場合が多い。

【0046】

表面濾過もしくは脱水濾過の場合、飲料を濾過するための様々な設計の、いわゆるプレコートフィルターが使用される(Kunze, Wolfgang, Technologie Brauer und Malzer, 第7版, 1994, 372頁)。全てのプレコートシステムで共通しているのは、濾過しようとする液体中に存在する固体も意図的に添加された固体（濾過助剤）も濾過媒体によって保持され、その結果、濾過ケーキが蓄積する、という事実である。懸濁液は、濾過の過程で、濾過媒体だけでなく、この濾過ケーキも通流しなければならない。このタイプの濾過もまた、プレコート濾過と呼ばれる。

【0047】

本発明により濾過および/または安定化しようとする液体は、果汁ジュース、またはワインやビールのような発酵飲料である。特に、本発明の方法は、ビールの濾過および/または安定化に用いられる。

【0048】

本発明により製造される濾過助剤および安定化剤は、水への湿潤性が高いこと、ならびに良好な濾過活性を示すと同時に流速が一定であることを特徴とする。

【0049】

濾過助剤は、混合プロセスの後で、ペレット化、細断化および/または摩砕(grinding)の方法により、好ましくはペレット化と摩砕の一連の方法により粉碎される。低温摩砕プロセスの温度プロフィールにおいて、最終生成物中に水が残存していてもよい。

【0050】

得られた粉末は、平均粒径が1~1000 μm 、好ましくは2~200 μm である。それらは規則的または不規則な構造を有し、球状であっても球状でなくてもよい。しかし、得られた粉末は、好ましくは球状ではない。

【0051】

以下の実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されない。

【0052】

A) ポリマー粉末の製造

ポリスチレンおよび少なくとも１種の別の物質（全量が約10kg）を押出機内で配合する。押出物を水浴内で冷却し、ペレット化する。得られたペレットを衝撃ディクスミルで粉碎し、振動タンブルスクリーンを用いてスクリーニングする。

【 0 0 5 3 】

ポリスチレンと各添加剤（物質 1、適当である場合は物質 2 も）が配合されている重量比を以下の表に示す。サンプルの正体は、重量比の後ろのカッコ内に示す。

【 0 0 5 4 】

【表 1】

#	物質 1	物質 2	PS : 物質 1 の比 (適当である場合 : 物質 2)
1	多孔質珪藻土	-	20:80 (1a) ; 50:50 (1b) ; 80:20 (1c) ; 90:10 (1d)
2	CaCO ₃	-	40:60 (2a) ; 60:40 (2b) ; 70:30 (2c) ; 80:20 (2d)
3	TiO ₂	-	50:50 (3a) ; 60:40 (3b) ; 70:30 (3c) ; 80:20 (3d)
4	PVPP	-	20:80 (4a) ; 40:60 (4b) ; 60:40 (4c) ; 70:30 (4d) ; 80:30 (4e) ; 90:10 (4f)
5	NaHCO ₃	-	90:10 (5a) ; 95:5 (5b) ; 98:2 (5c) ; 99:1 (5d)
6	シリカゲル	-	50:50 (6a) ; 60:40 (6b) ; 80:20 (6c) ; 90:10 (6d)
7	ベントナイト	-	50:50 (7a) ; 60:40 (7b) ; 70:30 (7c) ; 80:20 (7d)
8	PVPP	TiO ₂	50:40:10 (8a) ; 70:20:10 (8b)
9	PVPP	NaHCO ₃	50:45:5 (9a) ; 80:18:2 (9b)
10	PVPP	CaCO ₃	50:40:10 (10a) ; 70:20:10 (10b)
11	PVPP	多孔質珪藻土	40:40:20 (11a) ; 60:20:20 (11b) ; 70:20:10 (11c)
12	PVPP	シリカゲル	70:25:5 (12a) ; 70:28:2 (12b)
13	CaCO ₃	NaHCO ₃	70:25:5 (13a) ; 80:18:2 (13b)
14	CaCO ₃	多孔質珪藻土	60:20:20 (14a) ; 80:10:10 (14b)
15	CaCO ₃	シリカゲル	70:20:10 (15a) ; 80:15:5 (15b)
16	TiO ₂	NaHCO ₃	75:20:5 (16a) ; 78:20:2 (16b)
17	TiO ₂	多孔質珪藻土	70:20:10 (17a) ; 80:10:10 (17b)
18	TiO ₂	シリカゲル	70:20:10 (18a) ; 80:15:5 (18b)

PS：ポリスチレン486M、BASF AG

多孔質珪藻土：多孔質珪藻土（Kieselguhr）、Merck、CAS No. 68855-54-9；

CaCO₃：炭酸カルシウム（析出物、高純度）、Merck、CAS No. 471-34-1；

TiO₂：二酸化チタン（<325メッシュ未満、99%）、Aldrich、CAS No. 1317-70-0；

PVPP：Divergan F、BASF、CAS No. 9003-39-8；

NaHCO₃：炭酸水素ナトリウム（高純度）、Merck、CAS No. 144-55-8；

シリカゲル：シリカゲル、Merck、CAS No. 63231-67-4；

ベントナイト：ベントナイト、Aldrich。

【 0 0 5 5 】

B) 実用試験

10

a) 水中での沈降

プレコートろ過に使用する場合は、濾過助剤として想定される物質の、濾過すべき対応する液体、および／またはプレコートの用途で用いられる液体（通常は水）の中での沈降が有利である。適当な試験は、水中での沈降挙動である。

【 0 0 5 6 】

【 表 2 】

物質	水中での沈降
多孔質珪藻土 ¹⁾	有
ポリスチレン ¹⁾	無
材料 1a	有
材料 1c	有
材料 2a	有
材料 2d	無
材料 3a	有
材料 3d	無
材料 4a	有
材料 4c	有
材料 4e	有
材料 5a	有
材料 5c	無
材料 6a	有
材料 6c	有
材料 7b	有
材料 8a	有
材料 9b	有
材料 10b	有
材料 11a	有
材料 12a	有
材料 13b	有
材料 14a	有
材料 15b	有
材料 16b	有
材料 17b	有
材料 18b	有

10

20

30

40

【 0 0 5 7 】

1) 比較例

b) 標準濁度溶液の濾過

濾過作用は、プレコート濾過において、標準濁度溶液（すなわち、飲料産業において濾過助剤を特性決定するための当業者に公知である規定の濁度のホルマジン溶液）の清澄化を基準として評価する。

【 0 0 5 8 】

良好な試験結果であることの基準は、流速およびプレコート圧と濾過作用が一定であること、すなわち、濾液の透明度である。

50

【 0 0 5 9 】

フィルターの上流および下流でのプレコート圧は、そのフィルターを良好に通過した場合には、同じ値を有する。すなわち、フィルターは目詰まりしない。濁度は、標準的なEBC試験 [European Brewery Convention (ヨーロッパ・ブルワー規約)] により測定する。液体は、EBC濁度値が 1 未満であれば、透明であると判定する。

【 0 0 6 0 】

以下に、セクション A で記載したポリマーサンプルについての研究を記載する。この場合、好ましくは、粒径が 100 μm 未満の摩砕フラクションが用いられる。

【 0 0 6 1 】

以下に示す表に、選択したサンプルについて 5 リットル、10 リットルおよび 15 リットルの容量を通過させた後の値を報告する。 10

【 0 0 6 2 】**【 表 3 】**

濾過作用およびフィルター通過

サンプル	1c	4d	8b	9b	10b
次の容量を通過させた 後でのEBC濁度 ¹⁾²⁾					
5リットル	2.37	1.35	1.65	1.59	1.42
10リットル	1.38	1.19	1.18	1.23	1.07
15リットル	0.95	0.86	0.92	0.98	0.83
流速 ³⁾ (l/h)	40 ⁴⁾	40 ⁴⁾	40 ⁴⁾	40 ⁴⁾	40 ⁴⁾
プレコート圧 ⁵⁾ (bar) (フ ィルターの上流/下流)	1.5 ⁴⁾ /1.5 ⁴⁾	1.5 ⁴⁾ /1.5 ⁴⁾	1.5 ⁴⁾ /1.5 ⁴⁾	1.5 ⁴⁾ /1.5 ⁴⁾	1.5 ⁴⁾ /1.5 ⁴⁾

10

サンプル	11c	12b	13a	14b	15b
次の容量を通過させた 後でのEBC濁度 ¹⁾²⁾					
5リットル	1.12	1.05	1.34	0.95	0.85
10リットル	0.84	0.76	1.13	0.76	0.69
15リットル	0.62	0.57	0.86	0.51	0.47
流速 ³⁾ (l/h)	40 ⁴⁾	40 ⁴⁾	40 ⁴⁾	40 ⁴⁾	40 ⁴⁾
プレコート圧 ⁵⁾ (bar) (フ ィルターの上流/下流)	1.5 ⁴⁾ /1.5 ⁴⁾	1.5 ⁴⁾ /1.5 ⁴⁾	1.5 ⁴⁾ /1.5 ⁴⁾	1.5 ⁴⁾ /1.5 ⁴⁾	1.5 ⁴⁾ /1.5 ⁴⁾

20

サンプル	16b	17a	18a
次の容量を通過させた 後でのEBC濁度 ¹⁾²⁾			
5リットル	0.86	0.75	0.72
10リットル	0.78	0.71	0.56
15リットル	0.51	0.46	0.39
流速 ³⁾ (l/h)	40 ⁴⁾	40 ⁴⁾	40 ⁴⁾
プレコート圧 ⁵⁾ (bar) (フ ィルターの上流/下流)	1.5 ⁴⁾ /1.5 ⁴⁾	1.5 ⁴⁾ /1.5 ⁴⁾	1.5 ⁴⁾ /1.5 ⁴⁾

30

¹⁾) EBC : ヨーロッパ・ブルワー規約 (European Brewery Convention)

40

²⁾) ゼロ値 (すなわち標準濁度溶液の値) は20EBCとする。

³⁾) 濾過助剤を使用しない場合の流速は40 l / 時である。

⁴⁾) 測定値は、濾過の間中ずっと一定である。

⁵⁾) 単なる液体 (すなわち濾過助剤を含まないもの) のプレコート圧は1.5 barである。

【 0 0 6 3 】

以下に述べる安定化の実験は、選択した実施例について行った。これらについて、詳細には、次のアプローチを採用した。

【 0 0 6 4 】

分析の前に、ビールを攪拌により脱気した (ビールの脱炭酸) 。磁気攪拌装置の回転速度は、大気中の空気がビールに取り込まれないように選ばなければならない。

50

【 0 0 6 5 】

PVPPの吸収能

20～100mgのPVPP（乾燥物を基準）を秤量する。

200mlの脱炭酸ビールを添加する。

攪拌の間の接触時間は正確に5分とする。

ガラスフリットで濾過する。

濾液を、タンニンおよびアントシアノーゲンの測定に使用する。

したがって、ヌルビール（ブランク値）は、PVPPを添加していないものである。

【 0 0 6 6 】

実験手順

10

アントシアノーゲンの測定方法

G. Harris, R.W. Ricketts: “ Studies on non-biological haze . . . ”, J. Inst. Brew., 第65巻, 331-333 (1959), MEBAK, Brautechn. Analysenmethoden [Brewing analysis methods], 第II巻, 第3版, 171-172 (1993)、1999年4月22日のMEBAKの決定に従って補正された方法。

【 0 0 6 7 】

アントシアノーゲンは、温塩酸で赤色アントシアニンへと変換することにより光度測定法により測定する。

【 0 0 6 8 】

タンニンの測定方法

20

タンノメーター（tannometer）、Pfeuffer（濁り滴定）

ビールのタンニン含有量は、ポリビニルピロリドンにより測定する。タンパク質様の化合物を水素結合を介してタンニンに付加する。その結果、錯体化により、濁り（haze）が形成される。タンノメーターでは、濁りは、添加したPVPの量の関数として測定される。結果は、タンニンの含有量を、ビール1リットル当たりのPVPのmgとして示す。PVPPの吸収能〔%〕は、このタンニン値により示される。

【 0 0 6 9 】

【表4】

	アントシアノーゲン (mg/l)	タンニン (PVP/mg/l)
ヌルビール	103.75	51.56
25g/hl 実施例 4c	75.88	41.3
50g/hl 実施例 4c	84.15	43.92
75g/hl 実施例 4c	68.97	30.99
100g/hl 実施例 4c	66.89	22.7
125g/hl 実施例 4c	58.58	23.55
Divergan F 25g/hl	45.29	15.13

10

	アントシアノーゲン (mg/l)	タンニン (PVP/mg/l)
ヌルビール	85.43	45.08
25g/hl 実施例 4d	81.26	43.31
50g/hl 実施例 4d	75.99	36.31
75g/hl 実施例 4d	71.24	33.17
100g/hl 実施例 4d	75.64	30.85
125g/hl 実施例 4d	70.23	31.18
Divergan F 25g/hl	41.32	16.32

20

フロントページの続き

- (72)発明者 ドローマン, クリスチャン
ドイツ連邦共和国 6 7 1 0 5 シファーシュタット, ポルトハイド 2 5 アー
- (72)発明者 ヴィッテラー, ヘルムト
ドイツ連邦共和国 6 7 1 5 7 ヴァッヘンハイム, イム ヘーンハウゼン 1 6
- (72)発明者 サンネア, アックスエル
ドイツ連邦共和国 6 7 2 2 7 フランケンタール, ロールシャー リンク 2 ツェー
- (72)発明者 ツィーフル, ユールゲン
ドイツ連邦共和国 6 7 1 1 7 リンバーガーホフ, シェノーヴァーシュトラッセ 1 3
- (72)発明者 ハーン デ バントレオン, エリザ
ドイツ連邦共和国 8 0 6 3 4 ミュンヘン, フォルカルトシュトラッセ 4
- (72)発明者 ペッチュ, トビアス
ドイツ連邦共和国 5 5 7 5 8 メールシード, ウンテ ドルフシュトラッセ 5
- (72)発明者 マトハウアー, クレメンス
ドイツ連邦共和国 6 9 1 1 5 ハイデルベルク, アルテ エッペルハイマー シュトラッセ 1
6
- (72)発明者 レプティッヒ, バーバラ
ドイツ連邦共和国 7 4 3 6 0 イルスフェルト, ブルーメンシュトラッセ 1

審査官 小川 知宏

- (56)参考文献 特表平11-505169(JP, A)
特表平05-504510(JP, A)
特開平09-047654(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 20/26,
A23L 2/70- 2/84,
B01D 37/02,
C12C 7/16- 7/17