



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106943799 B

(45)授权公告日 2020.06.16

(21)申请号 201610951608.1

(51)Int.CI.

(22)申请日 2016.11.02

B01D 39/00(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

B01D 39/14(2006.01)

申请公布号 CN 106943799 A

B01D 46/00(2006.01)

(43)申请公布日 2017.07.14

B01D 46/30(2006.01)

(30)优先权数据

B01D 46/54(2006.01)

15192601.1 2015.11.02 EP

B01D 53/04(2006.01)

(73)专利权人 卡尔·弗罗伊登伯格公司

(56)对比文件

地址 德国魏恩海姆

JP 2006206763 A, 2006.08.10, 说明书0004段, 0009段-0015段, 摘要.

(72)发明人 H·沙赫特 U·黑夫纳

JP 4953594 B2, 2012.06.13, 全文.

0·施陶登迈尔

CN 103108630 A, 2013.05.15, 全文.

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

审查员 唐李兴

利商标事务所 11038

代理人 刘学媛

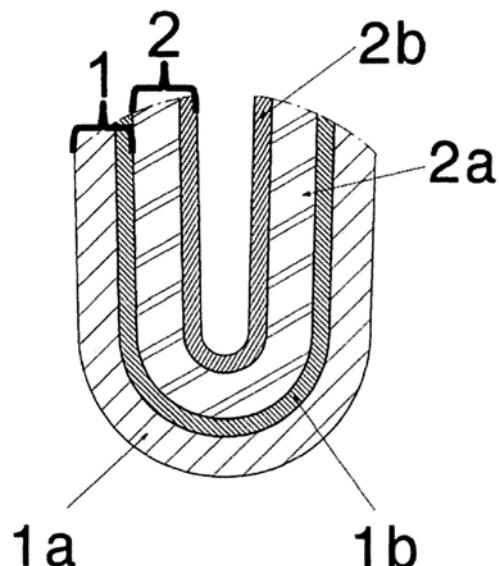
权利要求书2页 说明书14页 附图2页

(54)发明名称

用于使过敏原失活的过滤介质和包括所述过滤介质的过滤器布置

(57)摘要

过滤介质, 其包括至少一个酸功能化的层, 其特征在于, 所述酸功能化的层具有pks1值为0至7的第一酸以及作为第二酸的C8-至C18-脂肪酸。



1. 过滤介质, 所述介质包括至少一个酸功能化的层, 其特征在于, 所述酸功能化的层具有选自苹果酸、柠檬酸、及其混合物的第一酸以及作为第二酸的C8-至C18-脂肪酸, 其中, 在制备所述酸功能化的层时, 在施加所述第二酸之前和/或同时, 将待用酸功能化的层用作为润湿剂的表面活性物质处理。

2. 根据权利要求1的过滤介质, 其特征在于, 所述过滤介质是用于过滤气体-颗粒物体系的介质。

3. 根据权利要求1所述的过滤介质, 其特征在于, 所述第二酸选自C8-至C16-脂肪酸。

4. 根据权利要求3所述的过滤介质, 其特征在于, 所述第二酸选自C12-至C14-脂肪酸。

5. 根据权利要求3所述的过滤介质, 其特征在于, 所述第二酸选自C8-、C10-、C12-脂肪酸及其混合物。

6. 根据权利要求1所述的过滤介质, 其特征在于, 所述第二酸是辛酸、壬酸、癸酸、十一酸、月桂酸、十三酸、肉豆蔻酸、十五酸、棕榈酸和/或其混合物。

7. 根据权利要求1所述的过滤介质, 其特征在于, 过滤介质中的第一酸与第二酸之间的重量比例为10,000:1至1:1。

8. 根据权利要求7所述的过滤介质, 其特征在于, 过滤介质中的第一酸与第二酸之间的重量比例为100:1至5:1。

9. 根据权利要求1所述的过滤介质, 其特征在于, 所述酸功能化的层以0.1重量%至30重量%的量包含所述第一酸, 和/或所述酸功能化的层以小于10重量%的量包含所述第二酸, 各自基于所述酸功能化的层的总重量计。

10. 根据权利要求1所述的过滤介质, 其特征在于, 将所述酸功能化的层设计为经浸渍和/或经涂覆的非织造织物的形式。

11. 根据权利要求1所述的过滤介质, 其特征在于, 在制备所述过滤介质时, 在施加所述脂肪酸之前和/或同时, 将待用酸功能化的层用杀真菌物质处理。

12. 根据权利要求1-11中任一项所述的过滤介质的用途, 用于制备建筑物新风过滤器、车内新风过滤器和/或室内空气过滤器。

13. 过滤器布置, 包括

A) 颗粒物过滤性区域(1), 其包括

-颗粒物过滤载体层(1a), 以及

-在所述颗粒物过滤载体层(1a)上布置的微纤维层(1b)和/或膜过滤层,

-任选的在所述微纤维层(1b)和/或膜过滤层的背对所述颗粒物过滤载体层(1a)的一侧上布置的覆盖层(1c); 和/或

B) 吸收性区域(2), 其包括

-吸附层(2a), 以及

-在所述吸附性层(2a)上布置的吸附载体层(2b),

其特征在于, 选自颗粒物过滤载体层(1a)、微纤维层(1b)、膜过滤层、覆盖层(1c)、吸附层(2a)和吸附载体层(2b)的至少一个层由根据权利要求1至11中任一项所述的过滤介质形成。

14. 根据权利要求13所述的过滤器布置, 其是用于过滤气体-颗粒物体系的过滤器布置。

15. 根据权利要求13所述的过滤器布置,其特征在于,所述吸附层(2a)包括吸附剂,选自活性炭颗粒、离子交换剂和沸石。

16. 根据权利要求13至15中任一项所述的过滤器布置,其特征在于,所述吸附载体层(2b)和/或颗粒物过滤载体层(1a)包括非织造织物,其选自具有在20至60 μm 范围内的平均纤维直径的纺粘型非织造织物和/或具有10-50 μm 的平均纤维直径的短纤维非织造织物,和/或所述微纤维层(1b)和/或膜过滤层包括非织造织物,和/或所述覆盖层(1c)包括非织造织物。

17. 根据权利要求16所述的过滤器布置,所述微纤维层(1b)和/或膜过滤层包括以下的非织造物,所述非织造物选自具有1 μm 至10 μm 的平均纤维直径的微纤维非织造织物。

18. 根据权利要求16所述的过滤器布置,所述覆盖层(1c)包括以下的非织造物,所述非织造物选自具有在20至60 μm 范围内的平均纤维直径的纺粘型非织造织物和/或具有10-50 μm 的平均纤维直径的短纤维非织造织物。

用于使过敏原失活的过滤介质和包括所述过滤介质的过滤器布置

技术领域

[0001] 本发明涉及过滤介质,尤其是用于过滤气体-颗粒物体系的过滤介质,和包括所述过滤介质的过滤器布置。本发明还涉及所述过滤介质用于制备建筑物新风过滤器、车内新风过滤器和/或室内空气过滤器的用途。过滤介质和过滤器布置极佳地适合于使过敏原失活。

背景技术

[0002] 过敏原是通过介导免疫系统引起过敏反应的物质。统计上显示,由于受过敏原引起过敏反应影响的人数每年都在增长。许多过敏原,例如花粉通过空气传播,尤其是对哮喘患者造成问题,哮喘患者特别敏感地对所述过敏原产生反应。哮喘患者的数量也每年在增加,这使形势额外加剧。

[0003] 因此,存在对可以除去来自空气的过敏原且优选还使其不起作用的过滤材料增加的需求。

[0004] 在实践中,经常考虑多酚用于降低沉积在过滤介质上的物质(尤其是花粉或屋尘螨)引起过敏的潜力。因此,由EP2879776 (A1)已知尤其包括来自鞣剂家族的多酚,尤其是有机鞣酸的过敏原失活剂在过滤介质中的用途。然而,多酚的缺点在于其例如在过滤器上在较长时间内具有相对低的抗过敏原潜力:多酚作为次生植物性物质同样在大多数情况下具有亲水特性并且因此会由于老化过程(大的温度和湿度波动)而在过滤器的使用寿命内降解或消减。

[0005] US 2013/0183879 A1描述了包括芳族磺酸衍生物的过敏原失活剂在过滤介质中的用途。作为助剂已知的是有机酸。芳族磺酸衍生物通常起抗菌作用。然而,该物质的缺点在于可能形成抵抗力。

发明内容

[0006] 本发明的任务在于提供过滤介质,所述过滤介质至少部分地解决上述问题并且为此能够在长时间(例如过滤器的使用寿命)内将过敏原有效地从空气中除去并使其不起作用。此外,所述过滤介质应当具有杀菌作用并且由此长时间保持卫生和无味。

[0007] 该任务通过过滤介质,尤其是用于过滤气体-颗粒物体系的介质得以解决,所述介质包括至少一个经酸功能化的层,所述层具有pka1值为0至7,优选1至5,还更优选2至4且尤其是2.5至3.5的第一酸以及作为第二酸的C8-至C18-脂肪酸。

[0008] 根据本发明已发现,pka1值为0至7的酸和C8-至C18-脂肪酸的组合能够赋予过滤介质高的用于使过敏原失活的能力。这是令人惊讶的,因为推测的是脂肪酸由于其油性特质而阻断抗过敏原的酸的活性。事实上,在实际研究中已发现在过滤介质上施加的该酸的失活活性降低,然而比假定的程度明显更小。根据本发明不希望受制于机理而推测,两种酸类型如下协同地起作用:作为油性物质的脂肪酸改进了过敏原在过滤介质上的沉积和

固定,由此至少部分地补偿了抗过敏原的酸的阻断。

[0009] 此外发现,可以使过敏原的失活持续令人惊讶地长的时间。因此,在实际(模拟)研究中已显示,通过添加C8-至C18-脂肪酸,可以减轻由于模拟的老化过程(例如大的温度和湿度波动)由于第一抗过敏原有效的酸的消减而出现的过敏原-失活活性的降低。

[0010] 此外令人惊讶地发现,根据本发明所使用的第一酸即使在干燥过程之后也具有在过滤介质中的高的可用性。这与多酚相比是更有利的,多酚的过敏原-失活活性可能在过滤介质制备的干燥过程中部分丧失。

[0011] 作为第一酸,可以选自pka1值为0至7,优选1至5,还更优选2至4且尤其是2.5至3.5的各种酸。在此可以借助酸碱滴定法测定所述pka值。

[0012] 根据本发明的优选的实施方式,所述第一酸是在水中可溶至非常易溶的酸。由此可以确保活性组分的高可用性。

[0013] 以有利的方式将呈水溶液或醇溶液形式的所述第一酸施加至待功能化的层上。这是特别简单的做法。

[0014] 经证实特别合适的是果酸,优选苹果酸、富马酸、葡糖酸、乙醇酸、扁桃酸、乳酸、草酸、水杨酸、 α -羟基辛酸、酒石酸、柠檬酸及其混合物。根据本发明特别优选使用柠檬酸。

[0015] 原则上可考虑所述第一酸和所述第二酸是相同的化合物。然而根据本发明优选的是它们是不同的化合物。

[0016] 作为第二酸,根据本发明可以使用各种脂肪酸及其混合物。脂肪酸是具有大部分未支化的碳链的脂族一元羧酸。根据本发明经证实特别合适的是选自以下的脂肪酸:C8-至C18-脂肪酸,C8-至C16-脂肪酸,C12-至C14-脂肪酸,C8-、C10-、C12-脂肪酸及其混合物。优选地,所述脂肪酸具有未支化的碳链。所述脂肪酸可以是饱和的或不饱和的或包括饱和与不饱和脂肪酸的混合物。根据本发明优选的是饱和脂肪酸和/或具有1至5个双键的不饱和脂肪酸。

[0017] 经证实特别有效的是使用辛酸、壬酸、癸酸、十一酸、月桂酸、十三酸、肉豆蔻酸、十五酸、棕榈酸和/或其混合物作为第二酸。

[0018] 同样合适的是脂肪酸衍生物,尤其是包含羟基基团作为官能团的脂肪酸以及脂肪酸酯、脂肪酸酰胺,尤其是油酸酰胺和硬脂酸酰胺和/或其混合物。

[0019] 最常用的脂肪酸的分子具有16或18个碳原子。它们因此是特别廉价的。此外,所述脂肪酸的钠盐和钾盐特别有利地起表面活性剂的作用。

[0020] 根据本发明特别合适的是在水中微溶至实际上不溶的C8-至C18-脂肪酸作为第二酸。

[0021] 根据本发明优选的是月桂酸。月桂酸是非常温和的抗微生物物质并且由此在其使用方面并不承受严格的法规。尽管如此,月桂酸在根据本发明的过滤介质中仍显示出非常令人满意的杀生物效果。

[0022] 根据本发明特别优选的是月桂酸与柠檬酸的组合。在实际研究中可以确认的是,该组合可以为过滤介质长时间、优选过滤器的整个使用寿命期间赋予优异的抗过敏原和抗微生物效果。此外,两种化合物显示出良好的环境相容性并且在其加工时对劳动保护不提出特殊要求。

[0023] 酸功能化的层中第一酸与第二酸之间的比例可以取决于过滤介质的期望性能进

行调节。经证实合适的尤其是在10,000:1至1:1,优选1000: 1至2:1,还更优选100:1至5:1范围内的比例。

[0024] 酸功能化的层中的第一酸与第二酸的份额也可以取决于过滤介质的 期望性能进行调节。经证实合适的尤其是所述酸功能化的层中的第一酸 的份额为0.1重量%至30重量%,优选2重量%至24重量%,还更优选 6重量%至18重量%,还更优选7重量%至15重量%且尤其是8重量% 至12重量%,和/或所述酸功能化的层中的第二酸的份额为小于10重量%,优选0.01重量%至5重量%,还更优选0.02重量%至1重量%, 还更优选0.04重量%至0.6重量%且尤其是0.08重量%至0.12重量%, 各自基于所述酸功能化的层的重量确定。已发现,在较大浓度脂肪酸的 情况下,第一酸的抗过敏原活性过度降低。

[0025] 在实际研究中还已发现,根据本发明的过滤介质以相对小份额的脂肪酸已显示出优异地使过敏原物质失活与杀生物效果的结合。

[0026] 使待功能化的层配备第一和第二酸可以以各种本领域技术人员已知 的方式和方法,如借助浸渍和/或涂覆,例如面乳、浸乳、喷涂和/或浸涂 来进行。因此可以将待功能化的层以简单的方式用包含第一和第二酸的 溶液和/或悬浮液浸渍和/或涂覆。同样可考虑的是将层用包含第一和第二 酸的粘结剂(例如热塑性粘结剂)的混合物浸渍和/或涂覆。

[0027] 作为用于经酸功能化的层的载体材料可以优选使用非织造织物、梭 织物、针织物和/或纸。根据本发明特别优选的实施方式因此包括以经浸 渍的和/或经涂覆的非织造织物、以经浸渍的和/或经涂覆的梭织物、针织 物和/或纸的形式设置经酸功能化的层。在此根据本发明特别优选的是使 用非织造织物。

[0028] 在本发明的特别优选的实施方式中,在制备过滤介质时,在施加第二酸之前和/或同时,将待功能化的层用作为润湿剂的表面活性物质、优 选作为润湿剂的一种或多种非离子型表面活性剂、还更优选用乙氧基化的失水山梨醇脂肪酸酯(聚山梨醇酯)处理。特别优选的是作为食品添加剂 在欧盟根据2008年12月16日的欧洲议会和理事会的规章 (EG) 第1333/2008得到允许的聚山梨醇酯,例如E 432、E 434、E 435和E 436。同样优选的是在医药工业中用于病毒灭活的聚山梨醇酯,如聚山梨醇酯 80 (E433)。由此可以为过滤介质赋予另外的功能。使用润湿剂的有利之 处在于,所述第一和/或第二酸可以特别好地锚固在待功能化的层上。这 使得过敏原的良好固定和失活成为可能。关于使用气味强烈的活性物质, 表面活性物质提供的另外的有利之处在于,通过所述物质的固定还可以 减少气味释放。

[0029] 此外,过滤介质还可以包含另外的过敏原消除性化合物,如多酚, 尤其是类黄酮、酚酸、多羟基酚、花青素、原花青素、苯甲酸衍生物和 茜衍生生物,优选天然来源的,例如处于石榴、银杏或葡萄籽粉中的植物 次生物质和/或其混合物。在此,所述化合物优选以2%至20%的量存在, 各自基于过滤介质的总重量计。

[0030] 过滤介质也可以包含杀真菌活性物质。为此可以在施加脂肪酸之前 和/或同时,将经酸功能化的层用杀真菌物质,优选用三唑类如尤其是2- 辛基-2H-异噻唑-3-酮和/或金属和其化合物例如吡硫鎘锌处理。

[0031] 过滤介质可以以单层或多层存在。

[0032] 根据本发明的过滤介质优异地适合于制备过滤器,尤其是制备建筑 物新风过滤器、车内新风过滤器和/或室内空气过滤器。

[0033] 本发明的另一主题是过滤器布置,其包括如上文所述的过滤介质。在本发明的优选实施方式中,所述过滤器布置具有颗粒物过滤性区域和/或吸收性区域,其中所述过滤介质可以包括在所述区域的一个或两个中。

[0034] 在本发明的特别优选的设计中,所述过滤器布置具有以下组成部分:

[0035] A) 颗粒物过滤性区域,包括

[0036] -颗粒物过滤载体层,以及

[0037] -在所述颗粒物过滤载体层上布置的微纤维层和/或膜过滤层,

[0038] -任选的在所述微纤维层和/或膜过滤层的背对所述颗粒物过滤载体层的一侧上布置的覆盖层;和/或

[0039] B) 吸收性区域,其包括

[0040] -吸附层,以及

[0041] -在所述吸附层上布置的吸附载体层,

[0042] 其中选自颗粒物过滤载体层、微纤维层、膜过滤层、覆盖层、吸附层和吸附载体层的至少一个层由如上文所述的过滤介质形成。

[0043] 根据本发明,“颗粒物过滤载体层”被理解为可以用作微纤维层和/或膜过滤层的载体层的层。

[0044] 根据本发明,“膜过滤层”被理解为可渗透的膜的层。

[0045] 根据本发明,“覆盖层”被理解为可以用于覆盖或保护微纤维层和/或膜过滤层的层。

[0046] 根据本发明,“吸附层”被理解为具有吸附剂的层。其优选选自活性炭颗粒、沸石、离子交换剂及其混合物。吸附剂在吸附层中的布置有利地统计学上随机地以可流通的填充层在吸附载体层上进行。

[0047] 根据本发明,“吸附载体层”被理解为可以用作吸附层的载体层的层。

[0048] 过滤器布置的吸附性区域也可以由吸附剂的几何学方面确定的布置例如作为确定孔几何形状的可流通的蜂窝体和/或用于吸附层的机械稳定性化的几何学方面确定的载体结构组成。

[0049] 可以考虑的是,所述过滤器布置仅包括颗粒物过滤性区域或吸收性区域。然而所述过滤器布置以有利的方式具有颗粒物过滤性区域以及吸收性区域,因为由此获得特别有效的过滤器布置。在该情况下,优选如此布置两个区域,使得将吸附层布置在微纤维层、膜过滤层或覆盖层的背对颗粒物过滤载体层的一侧上。此外,在使用中优选如此布置所述过滤器布置,使得颗粒物过滤性区域在流动方向上在吸收性区域上游。由此可以保护存在于吸收性区域中的活性物质例如第一和第二酸免于被来自新风的外来颗粒物覆盖。

[0050] 根据本发明,选自颗粒物过滤载体层、微纤维层、膜过滤层、覆盖层、吸附层和吸附载体层的至少一个层由上述过滤介质形成并且因此具有第一和第二酸的根据本发明的组合。过滤介质的上述具体设计在此可以转移至过滤器布置的各相应层上。原则上,过滤器布置的单独的层或不同的层可以仅具有第一和第二酸的根据本发明的组合。

[0051] 对将第一和第二酸引入颗粒物过滤载体层有利的是,将其通常作为过滤器布置的第一层背对空气流并且因此可以使空气流的含过敏原的颗粒物和灰尘在进入过滤器布置的较深层之前失活。

[0052] 在本发明的优选实施方式中,第一和第二酸包含在覆盖层中。对该实施方式有利的是,不影响在过滤器布置中位于上游的层的过滤技术性。此外,在此也可以保护第一和第二酸不被来自新风的外来颗粒物覆盖。如果第一和第二酸既不存在于颗粒物过滤载体层中也不存在于微纤维层或膜过滤层中,则该布置可以是更有利的。

[0053] 对将第一和第二酸引入吸附层有利的是,吸附层通常提供高的比表面积(在使用活性炭时约 $1000\text{m}^2/\text{g}$)并且因此对于使过敏原失活而言提供大的反应性表面。此外,在此还可以保护第一和第二酸免于被通过颗粒物过滤性区域或通过吸附载体层的来自新风的外来颗粒物覆盖。

[0054] 对将第一和第二酸引入吸附载体层有利的是,不由于将第一和第二酸引入吸附载体层而影响在过滤器布置中位于上游的层的过滤技术性。此外,可以保护第一和第二酸不被通过颗粒物过滤性区域的来自新风的外来颗粒物覆盖。

[0055] 在根据本发明的特别优选的实施方式中,过滤器布置在流动方向上具有以下构造:颗粒物过滤载体层、微纤维层、吸附层和吸附载体层。在此在使用中以有利的方式在流入侧布置颗粒物过滤载体层。

[0056] 如上文已阐明,颗粒物过滤载体层、微纤维层、膜过滤层、覆盖层和吸附载体层的载体材料可以有利地为非织造织物、梭织物、针织物和/或纸。

[0057] 此外经证实合适的是,过滤器布置中的第一酸的份额为0.003重量%至30重量%,优选0.1重量%至24重量%,还更优选0.2重量%至18重量%,还更优选0.25重量%至15重量%且尤其是0.3重量%至12重量%,和/或过滤器布置中的第二酸的份额为0.0001重量%至10重量%,还更优选0.0003重量%至5重量%,还更优选0.0006重量%至1重量%,还更优选0.001重量%至0.6重量%且尤其是0.003重量%至0.12重量%,各自基于过滤器布置的总重量确定。

[0058] 在本发明的优选的设计中,吸附载体层和/或颗粒物过滤载体层具有非织造织物,优选选自具有在20至 $70\mu\text{m}$,优选20至 $50\mu\text{m}$,尤其是20至 $50\mu\text{m}$ 范围内的平均纤维直径的纺粘型非织造织物和/或具有5至 $60\mu\text{m}$,优选10至 $50\mu\text{m}$,尤其是10至 $35\mu\text{m}$ 的平均纤维直径和/或10至100mm,优选30至80mm的平均纤维长度的短纤维非织造织物。还有利地,微纤维层和/或膜过滤层具有非织造织物,优选选自具有 $1\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 的平均纤维直径的熔喷纤维非织造织物。还有利的是,覆盖层具有非织造织物,优选选自具有在20至 $60\mu\text{m}$ 范围内的平均纤维直径的纺粘型非织造织物和/或具有10至 $50\mu\text{m}$ 的平均纤维直径的短纤维非织造织物。

[0059] 根据本发明特别优选的实施方式包括用第一和第二酸浸渍和/或涂覆的非织造织物形式的吸附载体层、颗粒物过滤载体层、微纤维层、膜过滤层和/或覆盖层的设计,如上文所述。

[0060] 根据本发明的过滤介质和过滤器布置优异地适合用于过滤建筑物新风、车内新风和/或室内空气并且在此尤其适合于过滤车内新风。

附图说明

[0061] 附图简述

[0062] 在附图中:

[0063] 图1显示了根据本发明的过滤器布置,其具有吸收性区域2和颗粒物过滤性区域1。所述颗粒物过滤性区域1在此包括用月桂酸和柠檬酸浸渍的颗粒物过滤载体层1a。

[0064] 图2显示了根据本发明的过滤器布置,其具有吸收性区域2和颗粒物过滤性区域1。所述颗粒物过滤性区域1在此包括用月桂酸和柠檬酸浸渍的覆盖层1c。

具体实施方式

[0065] 附图描述

[0066] 图1显示了包括颗粒物过滤性区域1的根据本发明的过滤器布置,所述颗粒物过滤性区域1具有

[0067] A) 颗粒物过滤载体层1a,以及

[0068] -在所述颗粒物过滤载体层1a上布置的微纤维层1b,以及

[0069] B) 吸收性区域2,其包括

[0070] -在微纤维层1b的背对颗粒物过滤载体层1a的一侧上设置的吸附层2a,以及

[0071] -在吸附层2a的背对微纤维层1b的一侧上布置的吸附载体层2b。

[0072] 在该设计中,颗粒物过滤载体层1a以用月桂酸和柠檬酸浸渍的非织造织物的形式形成。

[0073] 图2显示了包括颗粒物过滤性区域1的根据本发明的过滤器布置,所述颗粒物过滤性区域1具有

[0074] A) 颗粒物过滤载体层1a,以及

[0075] -在颗粒物过滤载体层1a上布置的微纤维层1b,

[0076] -和在微纤维层1b的背对颗粒物过滤载体层1a的一侧上布置的覆盖层1c;以及

[0077] B) 吸收性区域2,其包括

[0078] -在覆盖层1c的背对微纤维层1b的一侧上设置的吸附层2a,以及

[0079] -在吸附层2a的背对覆盖层1c的一侧上设置的吸附载体层2b。

[0080] 在该设计中,吸附载体层2b以用月桂酸和柠檬酸浸渍的非织造织物的形式形成。

[0081] 测量方法

[0082] 测量pka值

[0083] 本发明中的pka值可以通过利用借助酸碱滴定法获得的滴定曲线来测定 (Daniel C. Harris, Lehrbuch der quantitativen Analyse, Springer Verlag 2014)。

[0084] 酸的水溶性的分级

[0085] 本发明中的水溶性的字面分级基于欧洲药典(德国官方版第八版第三次增补)进行。

[0086]	水溶性的字面分级	物质的水溶性,以g/1计
	非常易溶	>1000
	易溶	100至1000
	可溶	33至100
	微溶	10至33
	难溶	1至10
	非常难溶	0.1至1

实际上不溶	<0.1
-------	------

[0087] 溶解性的测量在此根据用于确定根据欧洲议会和理事会化学品注册、评估、许可和限制 (REACH) 的规章 (EG) 第1907/2006的试验方法的 2008年5月30日的委员会的规章 (EG) 第440/2008进行。

[0088] A部分:用于测定物理化学性质的方法

[0089] A.6.水溶性

[0090] 初步试验

[0091] 将约0.1g样品 (固体物质必须是粉末化的) 放入可用玻璃塞封闭的10 ml量筒中。根据下表分批添加室温的蒸馏水。

以 0.1g 可溶物质 计的水 ml 数	0.1	0.5	1	2	10	100	>100
在水中的大致 溶解度(g/l)	>1000	1000-2000	200-100	100-50	50-10	10-1	<1

[0093] 在每次添加在表中给出的水量之后,将混合物强力振动10分钟并用 裸眼检查未溶解的微粒。如果在添加10ml水之后样品或其部分仍未溶解,则在100ml量筒中用更大量的水重复试验。在较低的水溶性的情况下,用于溶解物质所需的时间可以明显更长(长达24小时)。大致的水溶性在表中给出,即用于完全溶解样品所必需的水的体积。如果物质仍然不完全溶解,则试验应当进行长于24小时(最多96小时)或应当进一步稀释,以确定是否使用柱-洗脱法或烧瓶法 (Kolben-Methode)。

[0094] (两种下文描述的) 测试方法覆盖水溶性的整个范围,然而并不适合于 挥发性物质:

[0095] -在水中稳定的低水溶性($<10^{-2}$ g/l) 的基本上纯的物质的测试方法; 所述方法被称为“柱-洗脱法”。

[0096] -适合于在水中稳定的较高水溶性($>10^{-2}$ g/l) 的基本上纯的物质的另一方法; 所述方法被称为“烧瓶法”。

[0097] 方法的描述:

[0098] 测试条件

[0099] 优选在 $20^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 进行测试。如果看起来存在 $>3\% / ^{\circ}\text{C}$ 的水溶性的 温度依赖性, 则同样在两个另外的温度(初始选择的温度的至少 10°C 以上 和以下) 进行测量。在该情况下,温度恒定性应当在 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。所选择的温度应当在设备的重要部分保持恒定。

[0100] 实施例

[0101] 下文中将借助于若干非限制性实施例详细地阐释本发明:

[0102] 在实施例中使用ELISA (酶联免疫吸附测定) 作为用于测量各种活性 物质组合对特定过敏原的失活能力的方法。

[0103] ELISA法可以通过基于抗原-抗体反应评价染色改变而测量过敏原 浓度。

[0104] 每个实施例基于对特定过敏原以不同重量份额使用根据本发明所述 的活性物质进行试验。

[0105] 1. 试样准备

[0106] 将由聚酯纺粘型非织造织物(单位面积重量125g/m²)构成的载体非织造织物用月桂酸与柠檬酸混合物进行过敏原失活整理。载体非织造织物的过敏原失活计量添加在此通过将水溶液形式的活性物质的混合物施加至载体非织造织物上并随后干燥现经整理的非织造织物而进行,以由此获得用于分析的样品。

[0107] 测试中使用的样品的尺寸为10mm×10mm。

[0108] 1.1制备含抗原的初始溶液

[0109] 使用的过敏原源和待试验的抗原:

[0110] a) 过敏原屋尘螨:来自排泄物的抗原Der p 1

[0111] b) 过敏原桦树花粉:来自花粉的抗原Bet v 1

[0112] 使用瑞典 **Ängelholm** 的Allergon AB公司的过敏原源。为了准备限 定初始浓度的测试过敏原溶液,将每个过敏原源按照ELISA-试剂盒制造 商Indoor Biotechnologies Inc., Charlottesville, USA的规定溶于PBS缓 冲液中,以由此制备具有限定初始抗原含量的测试过敏原溶液。按照 ELISA试剂盒制造商规定的规定使用另外的试剂。

[0113] 1.2过滤介质对其过敏原失活效果的试验

[0114] 在25°C将各尺寸为10mm×10mm的经切割的样品片浸泡在300μl 的已知初始抗原浓度的过敏原溶液中1小时。

[0115] 对每个抗原使用ELISA测试试剂盒。

[0116] 在一小时浸泡之后,将100μl的溶液(上清液)移液至用抗体涂覆的 96孔微量培养板中。

[0117] 遵照ELISA试剂盒制造商的规定使用微量培养板读数装置在405 nm波长确定微量培养板的吸收并且因此测定每个样品的过敏原浓度(抗 原含量)。

[0118] 1.3测试结果的测量

[0119] 为了测定过敏原失活效果,遵照ELISA试剂盒制造商的规定使用微 量培养板读数装置在405nm波长确定样品反应溶液的每个抗原浓度。

[0120] 有效系数 (%) =
$$\frac{\text{初始浓度} - \text{样品的测量的过敏原浓度}}{\text{初始浓度}}$$

[0121] 在此,初始浓度和样品的测量的过敏原浓度相当于以ng/ml计的抗 原特异性浓度。

[0122] 2. 取决于类型和浓度的果酸的免疫作用的试验

[0123] 研究不同果酸的过敏原消除的有效系数(桦树过敏原;抗原Bet v1)。初始浓度在此相当于添加303ng/ml抗原Bet v1。

[0124] 首先将由聚酯纺粘型非织造织物(单位面积重量125g/m²)构成的载 体非织造织物用不同浓度的柠檬酸或苹果酸进行过敏原失活整理。结果 获得用1重量%柠檬酸整理的过滤介质作为材料1,用1重量%柠檬酸 整理的过滤介质作为材料3,用10重量%苹果酸整理的过滤介质作为材 料4和用1重量%苹果酸整理的过滤介质作为材料5。

[0125] 结果示于下表中:

[0126] 表1

材料	抗原添加量	有效系数
材料 1	303 ng/ml Bet v1	81%

材料 3	303 ng/ml Bet v1	10%
材料 4	303 ng/ml Bet v1	83%
材料 5	303 ng/ml Bet v1	15%

[0129] 表明柠檬酸和苹果酸具有高的过敏原消除效果,所述效果随着浓度 升高而增加。令人惊讶的是,酸的活性即使在干燥状态下也存在,这证明了酸的高的稳定性。

[0130] 3.Elisa试验:果酸与脂肪酸和另外的过敏原消除性物质的组合

[0131] 研究了与脂肪酸组合的不同果酸的过敏原消除性的有效系数 (Milbenkot过敏原;抗原Der p1)。初始浓度在此相当于添加232ng/ml 抗原Der p1。

[0132] 首先将由聚酯纺粘型非织造织物(单位面积重量125g/m²)构成的载体非织造织物用不同浓度的柠檬酸、月桂酸、去污剂Tween 80和葡萄籽 粉进行过敏原失活整理。结果获得用5重量%柠檬酸整理的过滤介质作为材料6,用5重量%柠檬酸和5重量%月桂酸整理的过滤介质作为材料 7,用5重量%柠檬酸、5重量%月桂酸和0.5%Tween 80整理的过滤介质作为材料8,和用5重量%柠檬酸、5重量%月桂酸、0.5重量%Tween 80和10重量%葡萄籽粉整理的过滤介质作为材料9。

[0133] 结果示于表2中。

[0134] 表2

[0135]

材料	抗原添加量	有效系数
材料6	232ng/ml Der p1	68%
材料7	232ng/ml Der p1	42%
材料8	232ng/ml Der p1	11%
材料9	232ng/ml Der p1	21%

[0136] 结果表明,尽管通过添加脂肪酸尽管降低了果酸的可用性,然而仍然获得令人满意的有效系数。尽管通过添加相对高浓度的去污剂Tween 80也如期望地发生果酸的可用性的降低,然而这并不导致完全灭活。

[0137] 通过添加多酚,例如类黄酮、酚酸、多羟基酚、花青素、原花青素 以及苯甲酸衍生物和芪衍生物(例如天然来源的)混合物,如葡萄籽粉,可以增强过敏原消除效果。

[0138] 4.Elisa试验:活性物质组合的优化

[0139] 研究了最优化活性物质组合的过敏原消除的有效系数(螨排泄物过敏原;抗原Der p1)。初始浓度在此相当于添加148ng/ml抗原Der p1。

[0140] 如表3中所示,如果柠檬酸的浓度为大于5重量%,在此为10重量%,则可以获得特别好的柠檬酸的免疫学效果。同样有利的是月桂酸以小于 10重量%,优选0.01重量%至

1重量%的量存在,各自基于酸功能化的 层的重量计。

[0141] 首先将由聚酯纺粘型非织造织物(单位面积重量125g/m²)组成的载体非织造织物用最优化的浓度比例的柠檬酸、月桂酸和去污剂Tween 80 进行过敏原失活整理。结果获得用10重量%柠檬酸和1重量%月桂酸整理的过滤介质作为材料10,用10重量%柠檬酸、1重量%月桂酸和0.5% Tween 80整理的过滤介质作为材料11和用10重量%柠檬酸、0.1重量% 月桂酸和0.5重量%Tween 80整理的过滤介质作为材料12。

[0142] 表3

[0143]

材料	抗原添加量	有效系数
材料10	148ng/ml Der p1	91%
材料11	148ng/ml Der p1	90%
材料12	148ng/ml Der p1	91%

[0144] 5.ELISA试验(与对比活性物质碳酸钾的对比)

[0145] 测试作为碱性抗过敏原的代表的碳酸钾的过敏原消除有效系数(螨 排泄物过敏原;抗原Der p1)。初始浓度在此相当于添加140ng/ml抗原Der p1。

[0146] 首先将由聚酯纺粘型非织造织物(单位面积重量125g/m²)组成的载体非织造织物用限定的浓度比例的碳酸钾、月桂酸和去污剂Tween 80进行过敏原失活整理。

[0147] 结果获得用5重量%碳酸钾整理的过滤介质作为材料13,用5重量% 碳酸钾、0.1重量%月桂酸和0.5%Tween 80整理的过滤介质作为材料 14,用10重量%碳酸钾整理的过滤介质作为材料15和用10重量%碳酸钾、0.1重量%月桂酸(Nie **Laurinsäure**)和0.5重量%Tween 80整理 的过滤介质作为材料16。

[0148] 表4

[0149]

材料	抗原添加量	有效系数
材料13	140ng/ml Der p1	15%
材料14	140ng/ml Der p1	20%
材料15	140ng/ml Der p1	24%
材料16	140ng/ml Der p1	36%

[0150] 如表4中确定,碳酸钾的免疫学效果明显低于根据本发明所使用的 酸的免疫学效果。

[0151] 6.微生物试验

[0152] 根据本发明的过滤介质的微生物试验遵照根据国际标准化组织标准 (ISO) 20743:2013的转移方法(纺织品-纺织产品抗菌活性的测定)如下 进行:将具有已知细胞浓度的限定的细菌株在培养皿的琼脂板上涂片。将根据本发明的过滤介质置于培养皿上。为了将细菌转移至过滤介质上,使其用200g的重量承压1min的时间。然后将这种用细菌负载的过滤介质在37℃温育5分钟,以确定以形成菌落的单位计的在过滤介质上的起 始细菌浓度。将该批次(Ansatz)用作空白点值。然后将过滤介质的剩余样品在37℃孵育限定的时间(18-24h),以测定过滤介质的微生物有效性。

[0153] 如果在孵育时间结束时在过滤介质上的细菌浓度小于在不含活性物 质的对比样

本上的细菌浓度(各自以形成菌落的单位KBE/ml计进行测量),则存在过滤介质的抗微生物效果。

[0154] 有效性的计算通过减少因子进行并且按照国际标准化组织标准(ISO) 22196:2011(在塑料和其它无孔表面上的抗菌活性的测量)进行,因为经处理的样品强烈地起抗微生物作用,使得即使在几分钟的孵育时间之后也达到几乎完全的杀灭。所述样品因此不可以合理地被用作根据ISO 20743的空白样品。因为经常在实践中没有提供合适的未处理的纺织品对比样本,所以在该情况下根据纺织品标准ISO 20743的计算并非适当的。

[0155] 因此如ISO 22196中通过与未处理的样本对比在相同的孵育时间的情况下进行所述计算,在此按照下式计算减少因子:

$$[0156] R = [\log(B/A) - \log(C/A)] = [\log(B/C)]$$

[0157] R:抗微生物活性的值

[0158] A:紧随接种之后的测试片上的存活细菌数

[0159] B:在不含活性物质的空白样本上的存活细菌数

[0160] C:在含活性物质的测试片上的存活细菌数

[0161] 在完全杀灭试验样本上的细菌的情况下,可以不按照上述式计算减少因子(由于除以0是无限的)。但是根据标准22196并不产生这样的问题,因为在这种情况下运行该方法时给出40个细菌的检测极限(因为孵育20 ml淋洗溶液的0.5ml等分试样且并非总体积),并且在该情况下在上述式中替代0使用40的检测极限。

[0162] 减少因子是原始细菌悬浮液中所包含的微生物通过与杀生物材料接触而与空白样本相比凋亡的多少的量度,所述微生物在研究的第一步中被直接施涂在经整理的材料样本上。因为以十的幂的形式给出细菌浓度,所以用相应的十为底的对数进行计算。

[0163] 因此减少因子为2意味着在与经涂覆的样品接触之后的细菌悬浮液的浓度与空白样品相比小十的二次幂。减少因子越大,则在与经整理的表面接触期间越多细菌凋亡以及因此涂层/样品等的有效性越高。

[0164] 转移在过滤介质的细菌数在此通过Koch浇注平板法(Plattengussverfahren)定量。

[0165] 基于标准ISO 20743进行测量。该标准可应用于用于服装、床上用品、室内纺织品和各种物品的所有纺织制成品和材料,无论所使用的抗菌活性物质的类型。与该标准不同,并不采用革兰氏阴性的参比病原菌肺炎克雷伯菌(*Klebsiella pneumoniae*)而是采用同样革兰氏阴性的病原菌大肠杆菌(*Escherichia coli*)进行研究:

[0166] 尽管大肠杆菌物种通常并非致病的,然而也存在众多不同的病原株,其在此属于人类传染病的最常见原因。此外,在日本标准JIS L1902(抗菌活性和纺织产品上的效力的测试,基于此标准ISO 20743被通过)中,将病原菌大肠杆菌称作待培育的参比病原菌。其原因在于,并非在使用大肠杆菌作为参比病原菌的抗菌活性的所有纺织品试验标准的情况下,都可以观察到其相对于干燥情况而言提高的敏感性,这可能在试验时起干扰作用。因为在目前的情况下在90%的相对湿度下孵育并且未整理的材料样品的病原菌数在孵育时期内升高(所谓的盲值),所以可以排除这种情况。

[0167] 6.1采用金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*)DSM 799(革兰氏阳性)的微生物试验

[0168] 首先将由聚酯纺粘型非织造织物(单位面积重量125g/m²)构成的载体非织造织物用最优化的浓度比例的柠檬酸、月桂酸和去污剂Tween 80进行过敏原失活整理。结果获得用10重量%柠檬酸、1重量%月桂酸和0.5%Tween 80整理的过滤介质作为材料11和用10重量%柠檬酸、0.1重量%月桂酸和0.5重量%Tween 80整理的过滤介质作为材料12。为了对比,同样评价由聚酯纺粘型非织造织物(单位面积重量125g/m²)组成的未整理的过滤介质的细菌数(材料17)。

[0169] 在下表中对比性地示出了不同过滤介质对在孵育18h的时间之后细菌金黄色葡萄球菌DSM 799(革兰氏阳性)的杀生物效果。

[0170] 表5

材料	相比于未处理的材料的减少因子 (在5 min作用时间之后)	相比于未处理的材料的减少因子 (在18h孵育之后)
11	3.7	6.7
12	3.3	6.7
17 (未处理的材料)	-	- (未处理的材料)

[0172] 由表5看出,即使在0.1%的低月桂酸份额的情况下也已达到杀生物效果。该效果如预期地随着月桂酸的量的增加和/或使用Tween 80而提高。遵照标准ISO 20743:2013对于材料11和材料12而言存在过滤介质的抗微生物效果,因为以十为底的对数减少因子>2。

[0173] 6.2采用大肠杆菌DSM 787(革兰氏阴性)的微生物试验

[0174] 首先将由聚酯纺粘型非织造织物(单位面积重量125g/m²)构成的载体非织造织物用最优化的浓度比例的柠檬酸、月桂酸和去污剂Tween 80进行过敏原失活整理。结果获得用10重量%柠檬酸、1重量%月桂酸和0.5%Tween 80整理的过滤介质作为材料11和用10重量%柠檬酸、0.1重量%月桂酸和0.5重量%Tween 80整理的过滤介质作为材料12。为了对比,同样评价由聚酯纺粘型非织造织物(单位面积重量125g/m²)组成的未整理的过滤介质的细菌数(材料17)。

[0175] 在下表中对比性地示出了不同过滤介质对在孵育22h的时间之后细菌大肠杆菌DSM 787(革兰氏阴性)的杀生物效果。

[0176] 表6

材料	相比于未处理的材料的减少因子 (在5 min作用时间之后)	相比于未处理的材料的减少因子 (在22h孵育之后)
11	3.7	4.3
12	3.7	4.3
17 (未处理的材料)	-	- (未处理的材料)

[0179] 由表6看出,即使在0.1%的低月桂酸份额的情况下也已达到杀生物效果。遵照标

准ISO 20743:2013对于材料11和材料12而言存在过滤介质的抗微生物效果,因为以十为底的对数减少因子>2。

[0180] 6.3过滤介质中的第一酸在过滤器使用寿命内的可用性的调整

[0181] 作为过滤介质中的第一酸在过滤器使用寿命内的可用性的量度,合适的是测定其中引入用第一酸整理的过滤介质的样品的水溶液的pH值。在此通过多个淋洗阶段测定水溶液的pH值:

[0182] 首先将由聚酯纺粘型非织造织物(单位面积重量125g/m²)构成的载体非织造织物仅用柠檬酸并且此外用柠檬酸与月桂酸的混合物进行过敏原失活整理。过敏原失活剂量添加在此通过将柠檬酸溶液或水溶液形式的活性成分柠檬酸与月桂酸的混合物施加至过滤介质上并且随后干燥现经整理的非织造织物而进行。结果获得用10重量%柠檬酸整理的过滤介质作为材料1和用10重量%柠檬酸和用5重量%月桂酸整理的过滤介质作为材料2。

[0183] 问题在于月桂酸是否可以减缓柠檬酸的释放并且因此使其更长期有效。为此向两种经不同整理的过滤介质的30cm²尺寸的样品在用磁力搅拌器搅拌下在玻璃小瓶中用10秒钟的时间段添加15ml超纯水,然后从小瓶中取出并且重新在另外的新的玻璃小瓶中用10秒钟的时间段添加相同体积的15ml超纯水。多次重复该过程(Ansatz)。最后借助pH计测定每个溶液的pH值,以确定材料1与材料2之间柠檬酸随时间地释放差异。

[0184] 为此,借助SI Analytics GmbH(55122 Mainz, Deutschland)公司的pH计Lab 860型各自三次试验测定30cm²的上述过滤介质。在测量之前,将所述pH计(测量范围:pH:2.000-19.999(精度+/-0.005))用两种限定的缓冲溶液(pH=4和pH=7.2)借助点校准法进行校准。借助SI Analytics GmbH(55122 Mainz, 德国)公司的pH电极型号SI Analytics 285129147 BlueLine 14pH Electrode获得pH值。由于pH值测定的温度依赖性,因此在上述pH电极中集成了温度传感器。在25°C进行测量。

[0185] 通过基于电极的测量原理的pH值测定是电位测定:将用缓冲溶液填充的玻璃膜球浸入待测量液体中。由于氢离子在较薄的层中在玻璃表面的硅酸根基团上积聚的倾向,根据pH差异而形成在所述球的内侧与外侧之间的电压。借助两个参比电极(一个位于玻璃球之内,另一个位于参比电解液中)测量该电动势。在上述pH电极的情况下,使用银/氯化银(Ag/AgCl)参比体系:

[0186] 表7

pH 值	材料 1			材料 2		
	第一次试验	第二次试验	第三次试验	第一次试验	第二次试验	第三次试验
[0187] 第一玻璃小瓶	3.9	3.9	3.9	4.1	4.0	4.0
	6.4	6.7	6.8	4.6	4.5	4.9
	7.0	7.0	7.0	5.8	5.9	6.0
				6.5	6.7	7.0
				7.0	7.0	7.0

[0188] 结果显示,根据本发明的过滤介质仅少量降低可用性;对于气体过滤介质而言,

即使经受极端条件,即在多次浸入水中10秒的时间段的情况下时,也是如此。

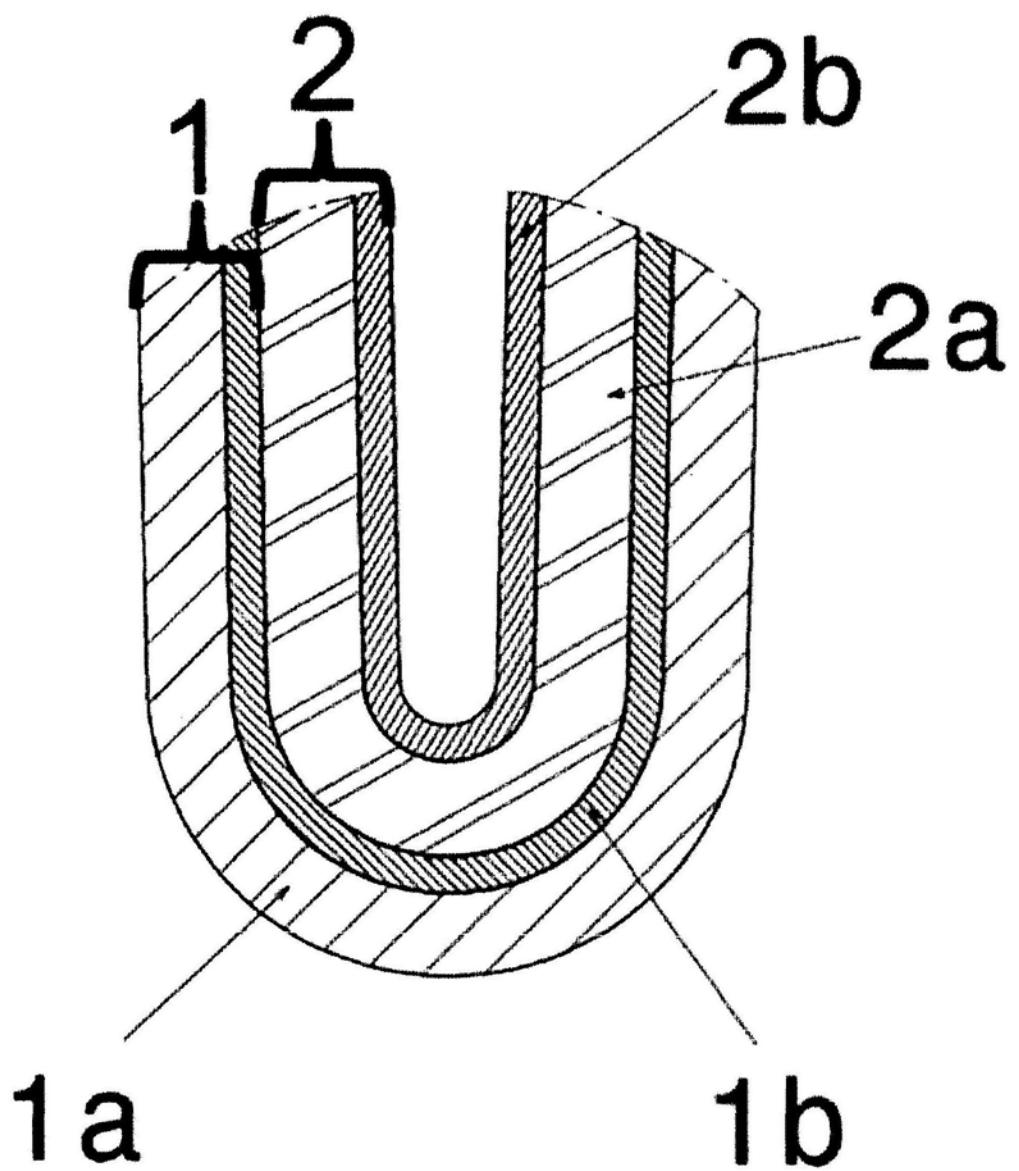


图1

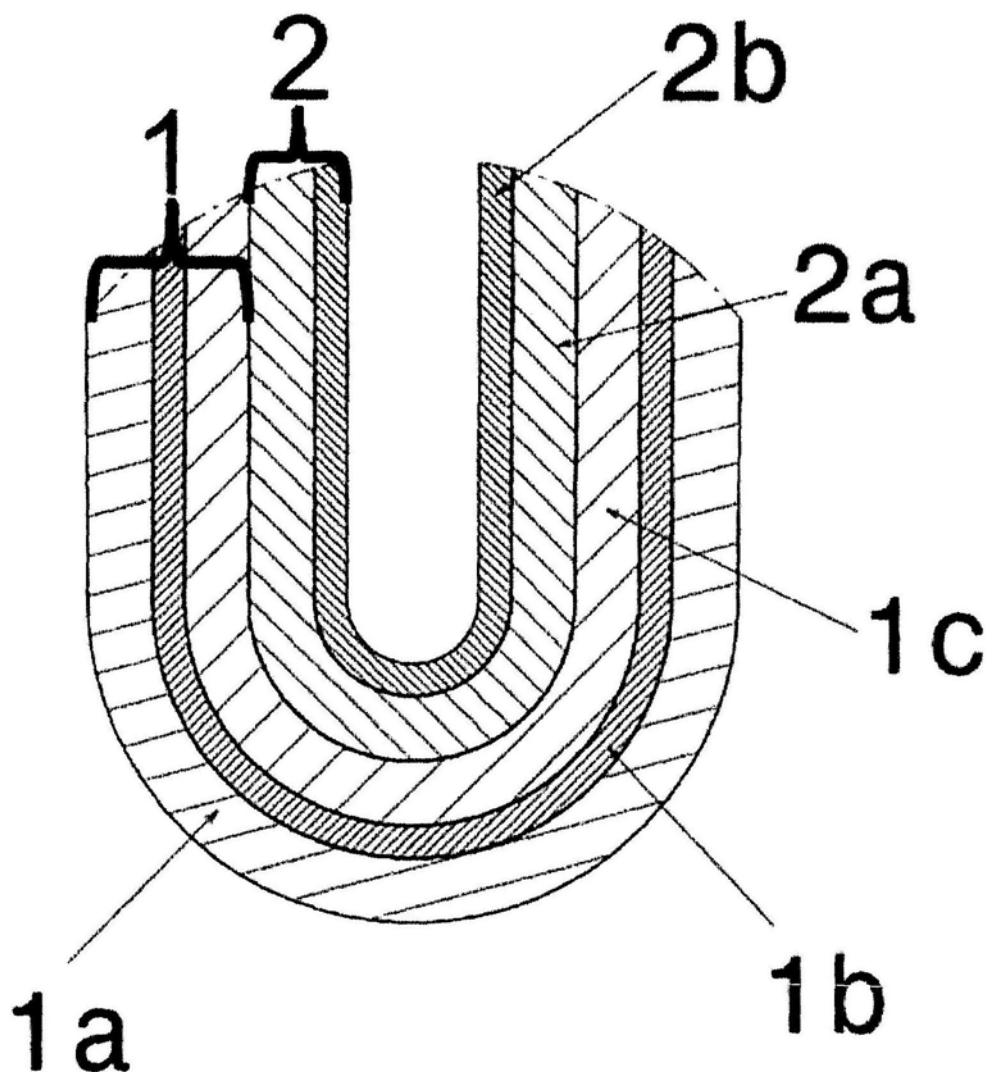


图2