DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) Wirtschaftspatent

(19) DD (11) 280 257 A1

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) B 01 D 39/18
B 01 D 25/08

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP B 01 D / 326 167 2	(22)	02.03.89	(44)	04.07.90

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD
(72) Oertel, Ulrich, Dr. rer. nat.; Rätzsch, Manfred, Prof. Dr. rer. nat. habil.; Buchhammer, Heide-Marie, Dr. rer. nat.; Petzold, Gudrun, Dipl.-Chem.; Schwarz, Simona, Dipl.-Chem.; Neefe, Frank, Dipl.-Ing.; Tolkmitt, Renate, Dipl.-Chem.; Wittig, Frank, Dr. rer. nat., DD

(54) Verfahren zur Herstellung kationisch modifizierter Filterschichten

(55) kationisch modifizierte Filterschichten; Filterhilfsmittel; Faserkomponente; Polyelektrolyt-Komplex; kationische Polymere; anionische Polymere; Adsorptionskapazität; Filtrationsgeschwindigkeit

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von kationisch modifizierten Filterschichten, bestehend aus Faseranteilen, vorzugsweise Zellulose und Filterhilfsmitteln, auf die ein Polyelektrolyt-Komplex aufgebracht wird. Durch Modifizierung der Filterbestandteile mit verzweigten oder schwach vernetzten, makroskopisch wasserlöslichen, kationischen Polymeren und anionischen Polymeren werden Filterschichten mit hoher Adsorptionskapazität erreicht und gleichzeitig hohe Filtrationsgeschwindigkeiten ermöglicht.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung kationisch modifizierter Filterschichten, bestehend aus Faseranteilen, vorzugsweise Zellstoff und Filterhilfsmitteln, auf die Polyelektrolyt-Komplexe aufgebracht werden, **dadurch gekennzeichnet,** daß einer wäßrigen Suspension der Filterbestandteile verzweigte oder schwach vernetzte, makroskopisch wasserlösliche kationische Polymere mit einer Molmasse >10000g/Mol mit hoher Ladungsdichte bei stark basischen Ladungszentren und anionische Polymere mit einer Molmasse >3000g/Mol im molaren Verhältnis von Polyanion zu Polykation von 0,2 bis 0,8 zugesetzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet,** daß das molare Verhältnis von Polyanion zu Polykation im Filter 0,5 bis 0,8 beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet,** daß kationische Polymere mit einer Molmasse von 70000g/Mol bis 450000g/Mol eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet,** daß die anionische Polymere ein Molekulargewicht von 15000 bis 200000g/Mol besitzen.
5. Verfahren nach Anspruch 1, 2 und 4, **dadurch gekennzeichnet,** daß die anionischen Polymere in Form ihrer Alkalisalze eingesetzt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet,** daß der Faseranteil oder der Faserhilfsmittelanteil mit den kationischen Polymeren behandelt, nach einer Reaktionszeit das anionische Polymer zugesetzt, nach einer weiteren Reaktionszeit der verbleibende Anteil der Ausgangsstoffe zugesetzt und die Filterschicht in an sich bekannter Weise gebildet wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet,** daß der Anteil der Masse des anionischen und kationischen Polymeren 0,5 bis 10% Masseanteile, bezogen auf die Gesamtsumme des Filters, beträgt.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet,** daß mindestens 10% der Filterbestandteile behandelt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezweckt, ladungsmodifizierte Filterschichten mit verbesserter Filterleistung zu schaffen, speziell für die Abtrennung mikronischer Verunreinigungen aus wäßrigen Systemen mit hoher Effizienz. Derart aktivierte Filter können überall dort mit Erfolg eingesetzt werden, wo bisher asbesthaltige oder anderweitig ladungsmodifizierte Filterschichten verwendet wurden, wie beispielsweise beim Abtrennen von Bakterien, Viren, Latices, Trübstoffen sowie von kolloidal gelösten Stoffen oder auch von molekular gelösten Stoffen, wie Farbstoffen und Komplexverbindungen mit negativen Ladungen, aus Flüssigkeiten. Derartige Trennprozesse spielen eine große Rolle bei allen biologischen Flüssigkeiten und insbesondere auch bei der Herstellung von Nahrungs- und Genußmitteln sowie Kosmetika, Pharmaka und pharmazeutischen Zubereitungen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Für eine effektive Abscheidung feinster Verunreinigungen, insbesondere bei der Entkeimungs- und Apyrogenfiltration haben sich seit langer Zeit asbesthaltige Filterschichten bewährt.
In den letzten Jahren wurde bekannt, daß Asbest stark gesundheitsschädigend ist. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, für die verschiedensten Trennaufgaben asbestfreie, aber adsorptionsaktive Filter zu entwickeln. Als Ursache für die hohe Adsorptionswirkung asbesthaltiger Filterschichten werden zum einen die Feinheit der Asbestfaser selbst und zum anderen die positive Oberflächenladung des Asbestes genannt.
Daraus folgt, daß alle Lösungswege zur Asbestsubstitution in Filterschichten auf eine Ladungsmodifizierung eines Teils oder der Gesamtheit der Filterinhaltsstoffe hinzielen. Alle porösen Filtermedien, die bisher für die Filtration feinteiliger, partikulärer Verunreinigungen verwendet werden, bestehen aus Faser-Faser- oder Faser-Partikel-Gemischen, die dynamisch durch Verfilzung aus einem wäßrigen Brei infolge Entwässerung zu einer dünnen Schicht oder Folie geformt und anschließend getrocknet werden. Eingesetzt werden vorzugsweise Zellulosefasern, kurzfasrig bis mikrofasrig gemahlen, in Kombination mit anorganisch feinteiligen Filterhilfsmitteln mit großer spezifischer Oberfläche.
Die Porosität der Filterschichten wird sowohl durch den Mahlgrad der zellulosischen Fasern als auch durch das Faser-/Hilfsmittelverhältnis und die Auswahl von Hilfsmitteln oder Hilfsmittelgemischen eingestellt, wobei deren unterschiedliche morphologische Struktur, Korngröße und Korngrößenverteilung zielgerichtet ausgenutzt werden.
Die bekannten Verfahren zur Herstellung kationischer Filterschichten beziehen sich auf die Modifizierung eines Teils oder der Gesamtheit der Inhaltsstoffe durch kationische Modifikatoren. So werden beispielsweise als Ladungsmodifikatoren kationisch eingestellte kolloidale Melamin-Formaldehyd-Harze (US-PS 4007113, 4007114) oder Polyamid-Polyamin-Chlorhydrin-Harze (DE-OS 2910289, 3329385) oder niedermolekulare Epoxy- bzw. Chlorhydrinammonium-Verbindungen eingesetzt, die größtenteils als kostenintensive Spezialprodukte einzuordnen sind. Nach diesen Verfahren hergestellte Filterschichten weisen eine ungünstige Effektivität der Ladungsmodifizierung auf in bezug auf das Verhältnis von für Adsorptionsvorgänge nutzbare Ladungen zur Gesamtmenge der aufgebrachten Ladungen, bedingt durch zumindest teilweise Umhüllung der Filterinhaltsstoffe, wodurch an sich günstige morphologische Oberflächeneigenschaften nachteilig verändert werden, oder durch das teilweise

Eindiffundieren der niedermolekularen Modifikatoren in die Fasermatrix. Für Adsorptionsvorgänge nutzbare Ladungen sind diejenigen, die unmittelbar an der Oberfläche der Filterinhaltsstoffe lokalisiert sind. Auf Grund der in den zitierten Patentschriften angewendeten Verfahren ist die zu erzeugende Dichte der Oberflächenladungen sehr begrenzt und/oder die ladungsmodifizierten Bestandteile der Filterschichten weisen ein nachteiliges Quellverhalten bei Anwendung von Maßnahmen zur Keimreduzierung bzw. Sterilisation, wie beispielsweise Heißwasser- oder Dampfbehandlung auf, das eine Verminderung der Adsorptionswirkung und/oder eine reduzierte Lebensdauer der Filterschichten bewirkt.
Weiter sind Verfahren bekannt, bei denen lineare kationische Polyelektrolyte als Ladungsmodifikatoren eingesetzt werden (US-PS 3352424, 3242073). Die Adsorption der kationischen Polyelektrolyte an den überwiegend negativ geladenen Oberflächen der Filterinhaltsstoffe führt zu einer Umladung. Nachteilig an diesen an sich eleganten Verfahren sind die im Vergleich zu anderen Verfahren erreichbare niedrige kationische Funktionalität und Mängel bezüglich der Stabilität der Ladungsmodifizierung. Unter praktischen Bedingungen können Anteile des Modifikators in das Filtrat übergehen, was unerwünscht ist, und insbesondere bei Anwendung von Maßnahmen zur Keimreduzierung und Sterilisation der Filterschichten, wie Heißwasser- oder Dampfbehandlung, treten Ladungsverluste auf, so daß sich die Adsorptionskapazität verringert. Die Bildung von Komplexverbindungen, sogenannten Polyelektrolytkomplexen oder Symplexen, bei der Vereinigung von Lösungen von gegensätzlich geladenen Polymeren ist aus der einschlägigen Fachliteratur allgemein bekannt. Die Reaktionsprodukte weisen überwiegend eine Zusammensetzung auf, die einem stöchiometrischen Verhältnis 1:1 entspricht und zeichnen sich u. a. durch Unlöslichkeit in Wasser aus. Nur unter Einhaltung spezieller Arbeitsbedingungen sind in einigen Fällen auch Symplexe bekannt geworden, deren Zusammensetzung von dem 1:1-Verhältnis wesentlich abweicht, wodurch auch eine teilweise völlig veränderte Löslichkeit bedingt ist.
Das Prinzip der Symplexbildung wird in US-PS 347360 genutzt zur Herstellung extrem feinporiger Filterschichten. Die Feinporigkeit wird erreicht durch den Einsatz besonders feinteiliger Filterhilfsmittel mit Partikelgrößen im Nanometerbereich. Den Rückhalt dieser Partikel in der Filtermatrix im Zuge der Schichtherstellung erreicht man, indem der Suspension der Ausgangsstoffe wäßrige Lösungen linearer polykationischer und polyanionischer Verbindungen zugefügt werden. Diese Maßnahme bewirkt eine gewisse Aggregatbildung zwischen den Komponenten der Ausgangsstoffe und damit im wesentlichen auch den Zusammenhalt in der Filterschicht durch den Symplex. Dabei ist zu beachten, daß durch das Verfahren ein hoher Gehalt an Mikropartikeln (70% bei den Anwendungsbeispielen) im Filter angestrebt wird.
Bezüglich der Trennwirkung derart hergestellter Filterschichten strebt man in erster Linie bei der Filtration der hauptsächlich biologischen Flüssigkeiten die mechanische Abtrennung von Verunreinigungen infolge der Siebwirkung dieser feinstporigen Filtermedien an. Naturgemäß tritt ein hoher Strömungswiderstand für die zu filtrierenden Flüssigkeiten auf, so daß nur geringe Filtrationsgeschwindigkeiten erreichbar sind. Daher sind diese Erzeugnisse für die Filtration großer Volumina mit hohem Gehalt an abzutrennenden Verunreinigungen wenig geeignet.
In der zitierten Patentschrift wird auch die Möglichkeit aufgezeigt, eine Ladungsmodifizierung der extrem feinporigen Filtermedien durch Dosieren eines Überschusses der strukturell linear aufgebauten polykationischen Verbindung zu erreichen, ohne daß hierzu nähere Erläuterungen gegeben werden. Ob die Wirkung dieser Ladungsmodifizierung auf der Bildung nichtstöchiometrischer Symplexe oder auf Adsorptionsvorgängen entsprechend den weiter oben genannten Patentschriften US-PS 3352424 und 3242073 beruht, ist nicht sicher zu entscheiden. Es ist allerdings festzustellen, daß mit den angewendeten polykationischen Verbindungen linearer Grundstruktur nur ein geringer Überschuß fixierter kationischer Ladungen und damit nur eine sehr begrenzte Ladungsmodifizierung erreichbar ist. Bei den sehr feinporigen Filtermedien sind starke Adsorptionseffekte durch ausgeprägte Ladungsmodifizierung auch nicht zweckmäßig, da dann während der Filtration infolge Verstopfens der Poren die Filtrationsgeschwindigkeit rasch abfällt.
Nachteilig ist ferner, daß insbesondere bei der nichtstöchiometrischen Dosierung der Polyelektrolyte zur wäßrigen Suspension der Gesamtheit der Ausgangsstoffe unvertretbar hohe Polymeranteile in die Abmedien gelangen, deren Beseitigung weitere Maßnahmen und Kosten verursacht.

Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, eine asbestfreie ladungsmodifizierte Filterschicht zu entwickeln, die eine hohe Adsorptionskapazität zur Abtrennung von kolloidalen Trübstoffen, Mikroorganismen und pyrogenen Verunreinigungen aufweist und gleichzeitig hohe Filtrationsgeschwindigkeiten ermöglicht. Die Morphologie der Oberfläche der Bestandteile der Filterschicht soll durch die Modifizierung nicht wesentlich verändert werden. Durch Heißwasser- und Dampfbehandlung zur Keimreduzierung bzw. Sterilisation der zu entwickelnden Filterschicht soll weder die Adsorptionskapazität noch die Porosität merklich beeinträchtigt werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, geeignetere ladungsmodifizierte Filterschichten herzustellen.
Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß der Faseranteil und/oder Hilfsmittelanteil der Filterbestandteile in wäßriger Suspension, vorzugsweise zunächst mit einem kationischen Polymeren und anschließend mit einem anionischen Polymeren behandelt wird, wobei diese Modifikatorkomponenten im nichtstöchiometrischen Verhältnis eingesetzt werden. Als kationische Polymere werden Verbindungen mit einer Molmasse > 10000 g/Mol, vorzugsweise > 70000 g/Mol, verwendet, die eine hohe Ladungsdichte bei stark basischen Ladungszentren aufweisen. Überraschend wurde gefunden, daß in der Hauptkette verzweigte oder schwach vernetzte Produkte, die makroskopisch klar wasserlöslich sind, zu besonders hohen Effekten führen.
Als anionische Polymere werden Verbindungen, deren Molmasse > 3000 g/Mol, vorzugsweise größer 5000 g/Mol und kleiner 200000 g/Mol ist, verwendet. Die Polyanionen werden vorzugsweise in Form ihrer Alkalisalze eingesetzt.
Beide Modifikatorkomponenten werden in einem molaren Verhältnis Polyanion zu Polykation von 0,2 bis 0,8, vorzugsweise 0,5 bis 0,8 dosiert.

Vorteilhaft wird zunächst der Faseranteil oder Hilfsmittelanteil der Ausgangsstoffe in wäßriger Suspension mit der polykationischen Verbindung behandelt und nach einer gewissen Reaktionszeit fügt man die polyanionische Verbindung diesem Gemisch zu. Nach einer weiteren Reaktionsphase dosiert man dann den verbliebenen Anteil der Ausgangsstoffe zu. Durch diese Verfahrensweise wird die praktisch vollständige Fixierung der eingesetzten Modifikatorkomponenten erreicht. Der Anteil der Masse des anionischen und kationischen Polymeren beträgt 0,5 bis 10 Masseanteile in %, bezogen auf die Gesamtmasse des Filters. Vorteilhaft ist es, mindestens 10% der Filterbestandteile zu behandeln. Die Faserkomponente kann 20 bis 100%, die Filterhilfsmittelkomponente 0 bis 80% der Filterschicht betragen, wobei als Filterhilfsmittel vorzugsweise Kaolin, Perlit, Kieselgur oder deren Gemische eingesetzt werden. Von dem als Faserkomponente eingesetzten Zellstoff haben mind. 10% einen Mahlgrad größer als 25°SR.

Ausführungsbeispiele

Anhand der nachfolgenden Ausführungsbeispiele soll die Erfindung näher erläutert werden:
Die Filterschichten der Tabelle 1 wurden nach folgender Vorschrift hergestellt:
Zu einer etwa 0,75%igen wäßrigen Filterhilfsmittel-Zellstoff-Suspension wird zunächst die entsprechende Menge des in Wasser gelösten kationischen Polymeren addiert. Nach einer Einwirkungszeit von mind. 5 Minuten wird die entsprechende Menge der wäßrigen Lösung des anionischen Polymeren zudosiert. Nach Beendigung der Zugabe und einer Nachreaktionszeit von mind. 10 Minuten erfolgt die Blattbildung.
Als Zellstoff wird in allen Fällen Fichtensulfitzellstoff mit einem Mahlgrad von 41°SR eingesetzt, alle Filterschichten besitzen eine Flächenmasse von etwa 1000 g/m^2. Zur Charakterisierung der Filterwirksamkeit werden das Zeta-Potential (ZP) sowie das Farbstoff- (FR) und Latexrückhaltevermögen (LR) der Filterschichten herangezogen. Die unmodifizierte Filterschicht 1 weist ein negatives Zeta-Potential sowie keine Adsorptionswirkung gegenüber Farbstoff und Latex auf.
Durch eine PEC-Modifizierung der Filter, wobei als polykationische Komponente lineares Poly(Dimethyl-diallyl-ammoniumchlorid) (PDMDAAC) verwendet wird, werden gute Adsorptionseigenschaften der Filter erreicht, das Zeta-Potential wird positiv (Filter 2 und 3).
Eine erhebliche Steigerung sowohl des Zeta-Potentials als auch der Adsorptionswirkung gegenüber Latex und Farbstoff wird durch den erfindungsgemäßen Einsatz von vernetztem PDMDAAC (Filter 4) oder eines stark verzweigten Polyamidamins erreicht, wobei die Durchflußeigenschaften gegenüber dem unmodifizierten Filter etwas verbessert werden.

Tabelle 1

Nr.	Filterhilfsmittel	Polykation	Polyanion	LR (g/m^2)[1]	Wasserdurchlässigkeit (l/m^{2}h)	FR(g/m^2)[2]	ZP (mV)[3]
1	22% K 115[4]	–	–	0	530	~0	−15,0
2	22% K 115[4]	1,6% PDMDAAC lin.[5]	0,72% P(MS-P)[6]	19,1		2,4	+6,0
3	22% K 115[4]	1,6% PDMDAAC lin.[7]	0,72% P(MS-P)[6]	19,5			
4	22% K 115[4]	1,6% PDMDAAC vern.[8]	0,72% P(MS-P)[6]	29,8	600	3,4	+7,2
5	22% CB/L	1,6% PAAm[10]	0,72% P(MS-P)[6]	28,2	700	3,1	+7,2

1) DI55, 0,2 g/l, 290 l/m^{2}h
2) Bromkresolgrün, 40 mg/l, 290 l/m^{2}h
3) Strömungspotential in 10^{-3}N KCl, pH 7
4) Perlit, VR Ungarn
5) Poly(Dimethyl-diallyl-ammoniumchlorid) M_W = 78000 g/Mol, linear
6) Poly(Maleinsäure-co-propylen) M_W = 24000 g/Mol
7) Poly-Dimethyl-dially-ammoniumchlorid) M_W = 32000 g/Mol, linear
8) Poly-Dimethyl-dially-ammoniumchlorid) M_W = 78000 g/Mol, vernetzt
9) Differenzdruck 20 kPa
10) stark basisches Polyamidamin, stark verzweigt, M_W = 323000 g/Mol, bezogen auf Polystyren, hergestellt nach DD-WP C08/300463