

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> :</b> <b>B01D 15/00, 53/34, B01J 20/26</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/25133</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 10. November 1994 (10.11.94)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP94/01146 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 13. April 1994 (13.04.94)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 43 14 734.8      4. Mai 1993 (04.05.93)      DE  <b>(71) Anmelder:</b> HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE).  <b>(72) Erfinder:</b> STRUTZ, Heinz; Landrat-Beckmann-Strasse 1, D-61250 Usingen (DE). FLEISCHER, Dietrich; Seitersweg 19, D-64287 Darmstadt (DE). KULPE, Jürgen; Inselsbergstrasse 9, D-65929 Frankfurt am Main (DE). SCHLEICHER, Andreas; Körnerstrasse 6, D-64683 Einhausen (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AU, BR, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, NO, NZ, PL, RO, RU, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
<b>(54) Title:</b> FILTER MATERIAL, AND METHOD OF REMOVING OZONE FROM GASES AND LIQUIDS USING THE FILTER MATERIAL		
<b>(54) Bezeichnung:</b> FILTERMATERIAL UND VERFAHREN ZUR ENTFERNUNG VON OZON AUS GASEN UND FLÜSSIGKEITEN		
<b>(57) Abstract</b>		
<p>Proposed is a filter material made from a polyarylene thioether with repeating units of the formula (I): <math>-[(Ar^1)_n-X]_m-[(Ar^2)_i-Y]_j-[(Ar^3)_k-Z]_l-[(Ar^4)_o-W]_p-</math> in which <math>Ar^1</math>, <math>Ar^2</math>, <math>Ar^3</math>, <math>Ar^4</math>, <math>W</math>, <math>X</math>, <math>Y</math> and <math>Z</math>, independently of each other, are the same or different; the subscripts <math>n</math>, <math>m</math>, <math>i</math>, <math>j</math>, <math>k</math>, <math>l</math>, <math>o</math> and <math>p</math>, independently of each other, are zero or one of the whole numbers 1, 2, 3 or 4, their sum being at least 2; <math>Ar^1</math>, <math>Ar^2</math>, <math>Ar^3</math> and <math>Ar^4</math> are arylene systems with 6 to 18 C-atoms and <math>W</math>, <math>X</math>, <math>Y</math> and <math>Z</math> are bivalent linking groups selected from <math>-SO_2-</math>, <math>-S-</math>, <math>-SO-</math>, <math>-CO-</math>, <math>-O-</math>, <math>-CO_2-</math> and alkylene or alkylidene groups with 1 to 6 C-atoms. This material is suitable for use in the removal of ozone from gases or liquids, the removal taking place quantitatively, producing no volatile products.</p>		
<b>(57) Zusammenfassung</b>		
<p>Ein Filtermaterial auf Basis eines Polyarylenthoethers mit wiederkehrenden Einheiten der Formel (I): <math>-[(Ar^1)_n-X]_m-[(Ar^2)_i-Y]_j-[(Ar^3)_k-Z]_l-[(Ar^4)_o-W]_p-</math>, worin <math>Ar^1</math>, <math>Ar^2</math>, <math>Ar^3</math>, <math>Ar^4</math>, <math>W</math>, <math>X</math>, <math>Y</math> und <math>Z</math> unabhängig voneinander gleich oder verschieden sind, die Indizes <math>n</math>, <math>m</math>, <math>i</math>, <math>j</math>, <math>k</math>, <math>l</math>, <math>o</math> und <math>p</math> unabhängig voneinander Null oder ganze Zahlen 1, 2, 3 oder 4 sind, wobei ihre Summe mindestens 2 ist, <math>Ar^1</math>, <math>Ar^2</math>, <math>Ar^3</math> und <math>Ar^4</math> Arylensysteme mit 6 bis 18 C-Atomen sind und <math>W</math>, <math>X</math>, <math>Y</math> und <math>Z</math> zweiwertige Verknüpfungsgruppen darstellen, ausgewählt aus <math>-SO_2-</math>, <math>-S-</math>, <math>-SO-</math>, <math>-CO-</math>, <math>-O-</math>, <math>-CO_2-</math> oder Alkylen- oder Alkylidengruppen mit 1 bis 6 C-Atomen, ist zur Entfernung von Ozon aus Gasen oder Flüssigkeiten geeignet. Die Entfernung erfolgt quantitativ, wobei keine flüchtigen Produkte gebildet werden.</p>		

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

## Beschreibung

### Filtermaterial und Verfahren zur Entfernung von Ozon aus Gasen und Flüssigkeiten

Die Erfindung betrifft ein Filtermaterial sowie ein Verfahren zur Entfernung von Ozon aus Gasen und Flüssigkeiten, indem der Gasstrom oder eine Flüssigkeit mit einem Filtermaterial aus Polyarylethioether in Kontakt gebracht wird.

Es ist bekannt, daß bei elektrophotographischen Kopier- und Druckverfahren kleine Mengen von Ozon gebildet werden. Das entstehende Ozon wird von verwendeten Geräten, dies können z. B. Photokopierer und Laserdrucker sein, permanent in die Umgebungsluft abgegeben. Neben der Geruchsbelästigung kann von Ozon auch in geringen Konzentrationen ein gesundheitliches Risiko ausgehen ("Ozone", M. Horváth, Topics in Inorganic and General Chemistry; Monograph 20, Elsevier, Seite 75 ff.)

Um hier Abhilfe zu schaffen, sind eine Vielzahl von Verfahren entwickelt worden, die die Entfernung des Ozons aus dem von derartigen Vorrichtungen freigesetzten Luftstrom beschreiben. Dabei wird das Ozon entweder zerstört, bzw. chemisch oder physikalisch gebunden.

Die Zerstörung des Ozons ist z. B. durch Erhitzen oder durch Wechselwirkung mit einem Metallkatalysator möglich. Bei der thermischen Zerstörung des Ozons sind der Energiebedarf und die hohe Temperatur, die zur vollständigen Ozonzersetzung notwendig sind, nachteilig (JP-A-60 197 223 und JP-A-60 19 115).

Ferner ist bekannt, den Gasstrom durch ein Filter zu leiten, in dem das Ozon katalytisch zersetzt wird (JP Sho-58 081 425). Das Basismaterial des Filters ist mit einer oder mehreren Metallverbindungen, Metallen oder Legierungen, z.B. Eisen-, Mangan- oder Nickelverbindungen imprägniert, denen weiterhin eine Verbindung oder ein Metall aus der Gruppe der sogenannten Edelmetalle, z. B.

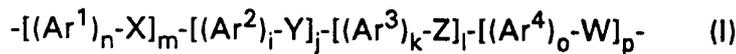
Palladium oder Platin, zugegeben wird. Diese Katalysatoren sind sehr teuer und haben meist nur eine begrenzte Lebensdauer, da solche heterogenen Katalysatoren durch verschiedene Katalysatorgifte schnell desaktiviert werden.

Auch ein Trägermaterial aus Aluminiumoxid oder Aktivkohle, das mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen imprägniert ist, die mit dem Ozon reagieren, wird als Filter eingesetzt (DE-OS 37 28 802). Nachteilig ist, daß die Verbindungen, z. B. Terpene, je nach Trägermaterial in vielen Fällen flüchtig sind, also in geringen Mengen ausgetragen werden können und somit verloren gehen. Außerdem steht nur ein geringer Teil des Filtergewichtes als aktiver Bestandteil zur Verfügung.

Weiterhin ist ein Filter zur Ozonzersetzung bekannt, das aus einer Faserplatte besteht, deren Fasern einen ozonzersetzenden Katalysator enthalten (JP 91-A-270 718). Diese Fasern, die in einer bevorzugten Ausführungsform porös sind, bestehen aus einem Polymer mit einer der folgenden funktionellen Gruppen, die mit Ozon stark reagieren, z. B. -SH, =S, -NH<sub>2</sub>, =NH, -CN und -OH. Als ozonzersetzende Katalysatoren werden Metalle wie Gold, Silber, Kupfer, Palladium, Eisen, Nickel, Kobalt und Mangan oder ihre Oxide sowie Tonerde und Kieselgur genannt. Die für die Herstellung des Filters benötigte Faser wird nach einem üblichen Spinnprozeß erhalten, wobei der Katalysator in der Spinnlösung dispergiert und nach dem Spinnen gleichmäßig in der Faser verteilt ist. Durch Zugabe eines zweiten Polymers, das mit dem ersten Polymer eine Phasentrennung hervorruft, und verschiedene Nachbehandlungen des Spinnproduktes erhält man eine poröse Phase, in der die Katalysatorpartikel enthalten sind. Die erhaltenen Fasern werden dann nach üblichen Methoden zu dem Filter konfektioniert. Abgesehen davon, daß die als geeignet angesehenen Polymeren nur en bloc genannt werden - offenbart ist ausschließlich Polyacrylnitril - ist die Herstellung der Filter umständlich und sehr aufwendig.

Aufgabe der Erfindung war es daher, ein Filter und ein Verfahren zur Ozonentfernung zur Verfügung zu stellen, bei denen die genannten Nachteile nicht auftreten.

Die Erfindung betrifft ein Filter auf Polymerbasis zur Entfernung von Ozon aus Gasen und Flüssigkeiten, das aus einem Polyarylethioether

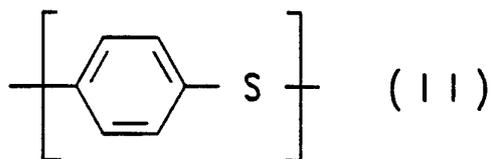


besteht, wobei  $Ar^1$ ,  $Ar^2$ ,  $Ar^3$ ,  $Ar^4$ ,  $W$ ,  $X$ ,  $Y$  und  $Z$  unabhängig voneinander gleich oder verschieden sind. Die Indizes  $n$ ,  $m$ ,  $i$ ,  $j$ ,  $k$ ,  $l$ ,  $o$  und  $p$  sind unabhängig voneinander Null oder ganze Zahlen 1, 2, 3 oder 4, wobei ihre Summe mindestens 2 ergeben muß,  $Ar^1$ ,  $Ar^2$ ,  $Ar^3$  und  $Ar^4$  stehen in der Formel (I) für Arylensysteme mit 6 bis 18 C-Atomen,

$W$ ,  $X$ ,  $Y$  und  $Z$  stellen zweiwertige Verknüpfungsgruppen dar, ausgewählt aus  $-SO_2-$ ,  $-S-$ ,  $-SO-$ ,  $-CO-$ ,  $-O-$ ,  $-CO_2-$ , Alkylen- oder Alkylidengruppen mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen.

Beansprucht wird auch ein Verfahren zur Entfernung von Ozon aus Gasen und Flüssigkeiten, bei dem ein Filter aus einem Polyarylethioether mit wiederkehrenden Einheiten der Formel (I) als ozonzersetzende Verbindung eingesetzt wird, wobei das Gas oder die Flüssigkeit mit der Oberfläche des Filtermaterials in Kontakt gebracht wird.

Bevorzugt als Polyarylethioether ist Polyphenylensulfid (PPS) mit der wiederkehrenden Einheit der Formel (II), dessen Herstellungsprozeß z. B. in den US-Patenten 3,354,129, 3,919,177, 4,038,262 und 4,282,347 beschrieben ist.



Das PPS der Formel (II) kann auch bis zu einem Anteil von 30 Mol-% eine 1,2- und/oder 1,3-Verknüpfung am aromatischen Kern aufweisen.

Für die Erfindung sind im allgemeinen Polyarylethioether geeignet, die ein mittleres Molekulargewicht von 4 000 bis 200 000, vorzugsweise von 10 000 bis 150 000, insbesondere 25 000 bis 100 000, bestimmt durch GPC, aufweisen.

Die Polymere können als Pulver, Fasern, Folien oder Formkörper zur Herstellung eines Filters eingesetzt werden. Durch geeignete Verfahren lassen sich letztere auch mit besonders großer Oberfläche herstellen, beispielsweise mit Gitter- oder Wabenstruktur. Die Pulver besitzen handelsübliche Teilchengrößen, wobei auch Granulate verwendbar sind. Wichtig hierbei ist es, daß das zu behandelnde Gas oder die Flüssigkeit durch das Pulver, beispielsweise in Form eines Festbettes ohne Störung durchgeleitet werden kann. Werden die Polymere als Fasern verwendet, werden diese als Stapelfasern, Nadelfilz, "non woven" Material, Kardenband oder Gewebe eingesetzt. Auch Folien oder Folienschnipsel können in geeigneter Form Verwendung finden.

Der ozonhaltige Gasstrom oder die Flüssigkeit kann bei jeder Temperatur, die unterhalb des Erweichungspunktes der als Filtermaterial eingesetzten Polymeren liegt, gemäß der Erfindung behandelt werden. Im allgemeinen liegen aber die Temperaturen im Bereich von -10 bis +80 °C, vorzugsweise 0 bis 50 °C.

Die Entfernung von Ozon erfolgt im allgemeinen quantitativ, wobei die Reaktionszeiten von den Strömungsgeschwindigkeiten und der Oberfläche des Filterguts beziehungsweise der Schütthöhe bei Pulvern abhängig ist. Im

allgemeinen beträgt die Verweilzeit im Filter 0,1 Sekunden bis 10 Minuten, vorzugsweise 0,5 Sekunden bis 1 Minute. Die Grenzwerte können aber auch überschritten werden.

Bei der Behandlung der eingesetzten Polyarylethioether mit dem ozonhaltigen Medium werden die Polymere im allgemeinen bis zur Stufe des Polyarylsulfoxids umgesetzt. Erhöht man aber die Temperatur bis unterhalb des Erweichungspunktes der Polymeren, tritt eine vollständige Oxidation zu Sulfon-Brücken ein. Allerdings macht sich bei hohen Temperaturen auch der thermische Zerfall des Ozons bemerkbar. Die Aufnahmekapazität der Filter gemäß der Erfindung reicht bis zur völligen Oxidation der Sulfid-Brücken. Das erschöpfte Filtermaterial, d. h. das Polyarylsulfoxid bzw. das Polyarylsulfon stellt ein neu gebildetes Polymer dar. Dieses kann erneut, beispielsweise für andere Zwecke wie zur Herstellung von Formkörpern eingesetzt oder regeneriert werden. Die erschöpften Filtermaterialien sind somit voll recycelbar und stellen keine Belastung für die Umwelt dar.

Bei der Entfernung des Ozons aus dem Gas- oder Flüssigkeitsstrom werden keine flüchtigen Produkte gebildet.

Das Filtermaterial auf Basis von Polyarylethioether kann im allgemeinen als unverschnittenes Material eingesetzt werden. Möglich ist aber auch der Zusatz von üblichen Füllstoffen, wie Kreide, Talk, Ton, Glimmer, und/oder faserförmigen Verstärkungsmitteln, wie Glas- und Kohlenstoffasern, Whiskers, sowie weiteren üblichen Zusatzstoffen und Verarbeitungshilfsmitteln, z.B. Gleitmittel, Trennmittel, Antioxidantien und UV-Stabilisatoren.

Das Filter gemäß der Erfindung kann bei allen ozonhaltigen Gasströmen und Flüssigkeiten verwendet werden. So findet es beispielsweise Anwendung bei der Beseitigung des bei der Sterilisation verwendeten oder aus einem Kopiergerät entstandenen Ozons, ferner zur Entfernung und Unschädlichmachung von Ozon in Flüssigkeiten. Weitere Anwendungsgebiete sind möglich.

## Beispiele

Das in den Beispielen 1 und 2 als Ausgangsstoff benötigte Ozon wurde mit einem handelsüblichen Ozonerzeuger hergestellt, der mit reinem Sauerstoff betrieben wurde.

Die Ozonkonzentration wurde mit einem Meßgerät auf UV-Photometerbasis bestimmt. Anschließend wurde das Ozon-Sauerstoff-Gemisch mit Luft oder Argon bis zu den genannten Konzentrationen verdünnt. Die zur Verdünnung eingesetzten Gase wurden getrocknet und danach der Gasstrom geteilt. Ein Teil wurde durch ein Leerrohr, ein anderer durch ein entsprechendes, mit dem Filtermaterial gefülltes vertikales Rohr geleitet. Um das Polymer aufnehmen zu können, war das Glasrohr am unteren Ende mit einer porösen Glasplatte (Fritte) verschlossen. Die Strömungen wurden so reguliert, daß pro Zeiteinheit gleiche Volumina durch die beiden Rohre strömten. Die Ozonkonzentration wurde mit schwefelsaurer Kaliumjodid-Lösung in bekannter Weise ("Ozone", M. Horvath, L. Bilitzky and J. Hüttner, Elsevier, 1985, S. 81 ff. (Topics in Inorganic and General Chemistry); Collection of Monograph ed. R. J. H. Clark (Monographie Nr. 20)) bestimmt. Das durch das Ozon freigesetzte Jod wurde auf die eingeleitete Ozonmenge umgerechnet.

1) In ein Glasrohr mit einem Durchmesser von ca. 25 mm, das am unteren Ende mit einer Glasfritte verschlossen war, wurden 6 g eines Polyphenylensulfid-Pulvers (Tg. 92°C, mittleres Molgewicht 30 000, Schüttdichte 0,462 g/cm<sup>3</sup>) eingefüllt. Die Schütthöhe betrug ca. 26 mm. Durch dieses Pulverbett wurde der ozonhaltige Gasstrom geleitet. Dabei wurden nacheinander die Strömungsgeschwindigkeiten und die Ozonkonzentration eingestellt. Gemessen wurde über den jeweils angegebene Zeitraum (Tab. 1).

Tabelle 1

Strömungsgeschwindigkeit (l/h)	Zeit (min)	Ozonkonzentration (mg/m <sup>3</sup> )	Ozonkonzentration nach Filter (mg/m <sup>3</sup> )
9,0	300	710	0
9,0	60	5347	0
9,5	60	252	0
20	120	19,5	0

In keinem Fall wurde aus der Kaliumjodid-Lösung Jod abgeschieden, d. h. die Entfernung des Ozons war quantitativ.

2) Beispiel 1 wurde wiederholt mit einem Glasrohr mit ca. 10 mm Innendurchmesser und einer Glasfritte. Schütthöhe des PPS-Pulvers ca. 4 cm, entsprechend 1,5 g Pulver. Durch das gebildete Filter wurde der Gasstrom mit folgenden Strömungsgeschwindigkeiten bzw. Ozonkonzentrationen durchgeleitet (Tabelle 2).

Tabelle 2

Strömungsgeschwindigkeit (l/h)	Zeit (min)	Ozonkonzentration (mg/m <sup>3</sup> )	Ozonkonzentration nach Filter (mg/m <sup>3</sup> )
9,0	110	500	0
9,0	190	383	0
10,0	70	105	0

Auch hier ließ sich nach dem Filter kein Ozon nachweisen.

3 bis 13) In den Beispielen 3 bis 13 werden verschiedene Filtertypen unter variablen Bedingungen untersucht (Tabelle 3). Die Ozon-Erzeugung im Bereich bis  $1 \text{ mg/m}^3$  wurde mit Hilfe von UV-Licht durchgeführt, während die Erzeugung höherer Konzentrationen im Bereich von 1 bis  $50\,000 \text{ mg/m}^3$  über die stille elektronische Entladung erfolgte. Der mit Ozon angereicherte Luftstrom wurde je nach Bedarf mit anderen Komponenten versetzt (Luftfeuchte) und über ein senkrecht montiertes, beidseitig mit Stopfen verschlossenes Glasrohr mit 2 Glasfritten geleitet. In dem Glasrohr befand sich das Ozon bindende Mittel. Bei Verwendung von Vlies oder Watte als Filtermaterial wurde anstelle eines Glasrohres ein Filterhalter eingesetzt. Die gereinigte Luft am Ausgang des Filters wurde mit Hilfe eines handelsüblichen Ozon-Analysators (Messung nach UV-Prinzip) analysiert. Zusätzlich erfolgte eine qualitative Messung eventueller Ozon-Konzentrationen durch eine Kaliumjodid-Lösung.

14 und 15) Die Beispiele 14 und 15 beschreiben die Entfernung von Ozon aus Flüssigkeiten (Tabelle 4). Die Versuchsanordnung bestand aus einem 1-Liter-Glaskolben, in den über eine Glasfritte Ozon-haltiger Sauerstoff eingeleitet wurde. Der Gehalt an gelöstem Ozon wurde indirekt über Redox-Elektroden bestimmt und mit Literaturdaten korreliert. Über eine Pumpe wurde die ozonhaltige Flüssigkeit aus dem Glaskolben über eine Adsorberstrecke (Glasrohr mit Granulat gefüllt, an den Enden mit Glasfritten verschlossen) gepumpt und anschließend wieder in den Glaskolben zurückgeführt, wo eine erneute Anreicherung mit Ozon erfolgte. Der Ozon-Gehalt wurde vor und hinter der Adsorber- bzw. Filterstrecke gemessen. Als Nullabgleich für die Redox-Potential-Messung wurde eine nur mit Sauerstoff begaste Lösung herangezogen, deren Redox-Potential bei  $320 \text{ mV}$  lag.

Tabelle 3

Beispiel	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Material	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS
Mol-Gewicht	30000	40000	90000	30000	30000	30000	30000	30000	30000	40000	90000
Filtertyp	Pulver	Pulver	Feinstpulver	Pulver	Pulver	Pulver	Pulver	Pulver	Stapel-faser (Watte)	Vlies	Vlies
Korngröße [µm]	100-2000	100-2000	100-200	100-2000	500	1000	100-2000	100-2000			
Trägergas	Luft	Luft	Luft	Luft	Luft	Luft	Sauerstoff	Sauerstoff	Luft	Luft	Luft
rel. Luftfeuchte [%]	70	70	70	0	70	70	0	0	70	70	70
Volumenstrom (Gas) [m <sup>3</sup> /h]	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,08	0,08	0,11	0,11	0,11
Ozon (Eingang) [ppb]	330	330	330	330	330	330	500*	20000*	330	330	330
Ozon (Ausgang) [ppb]	0	0	0	0	0	0	1000	40000	0,66	0,66	0,66
Versuchsdauer [h]	24	24	24	24	24	24	8	8	4	4	24
Anströmfläche [cm <sup>2</sup> ]	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	12,6	12,6	12,6
Filterlänge [cm]	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	30	30	10	0,5	1,0
Gewicht [g]	2,1	2,0	2,1	1,95	2,1	1,95	29,7	29,9	9	0,65	1,4
Temperatur [°C]	20	20	20	20	20	20	20	80	20	20	20

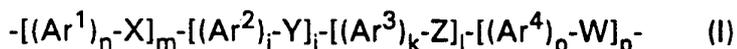
\* ppm

Tabelle 4

Beispiel		14	15
Material		PPS	PPS
Mol-Gewicht		30000	30000
Filtertyp		Pulver	Pulver
Korngröße	[ $\mu\text{m}$ ]	500	1000
Flüssigkeit		ozonhaltiges Wasser	ozonhaltiges Wasser
Volumenstrom (Flüssigkeit)	[l/h]	20	20
Redoxpotential/Ozongehalt	[mV] [mg/l]	1150 / 10	1150 / 10
Ozon (Ausgang)	[mV] [mg/l]	320 / 0	320 / 0
Versuchsdauer	[h]	2	2
Filterlänge	[cm]	20	20
Filterdurchmesser	[cm]	1,8	1,8
Ozon-Konzentration (Trägergas)	[mg/m <sup>3</sup> ]	40000	40000
Temperatur	[°C]	20	20

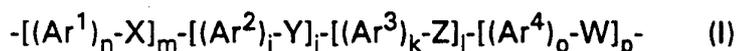
Patentansprüche:

1) Filtermaterial auf Polymerbasis zur Entfernung von Ozon aus Gasen und Flüssigkeiten, dadurch gekennzeichnet, daß es aus einem Polyarylethioether mit wiederkehrenden Einheiten der Formel



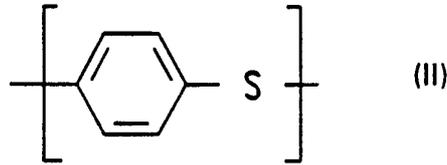
besteht, worin  $Ar^1$ ,  $Ar^2$ ,  $Ar^3$ ,  $Ar^4$ ,  $W$ ,  $X$ ,  $Y$  und  $Z$  unabhängig voneinander gleich oder verschieden sind, die Indizes  $n$ ,  $m$ ,  $i$ ,  $j$ ,  $k$ ,  $l$ ,  $o$  und  $p$  unabhängig voneinander Null oder ganze Zahlen 1,2,3 oder 4 sind, wobei ihre Summe mindestens 2 ist,  $Ar^1$ ,  $Ar^2$ ,  $Ar^3$  und  $Ar^4$  Arylensysteme mit 6 bis 18 C-Atomen sind und  $W$ ,  $X$ ,  $Y$  und  $Z$  zweiwertige Verknüpfungsgruppen darstellen, ausgewählt aus  $-SO_2-$ ,  $-S-$ ,  $-SO-$ ,  $-CO-$ ,  $-O-$ ,  $-CO_2-$  oder Alkylen- oder Alkylidengruppen mit 1 bis 6 C-Atomen.

2) Verfahren zur Entfernung von Ozon aus Gasen und Flüssigkeiten, dadurch gekennzeichnet, daß ein Filter aus einem Polyarylethioether mit wiederkehrenden Einheiten der Formel



worin  $Ar^1$ ,  $Ar^2$ ,  $Ar^3$ ,  $Ar^4$ ,  $W$ ,  $X$ ,  $Y$  und  $Z$  unabhängig voneinander gleich oder verschieden sind, die Indizes  $n$ ,  $m$ ,  $i$ ,  $j$ ,  $k$ ,  $l$ ,  $o$  und  $p$  unabhängig voneinander Null oder ganze Zahlen 1,2,3 oder 4 sind, wobei ihre Summe mindestens 2 ist,  $Ar^1$ ,  $Ar^2$ ,  $Ar^3$  und  $Ar^4$  Arylensysteme mit 6 bis 18 C-Atomen sind und  $W$ ,  $X$ ,  $Y$  und  $Z$  zweiwertige Verknüpfungsgruppen darstellen, ausgewählt aus  $-SO_2-$ ,  $-S-$ ,  $-SO-$ ,  $-CO-$ ,  $-O-$ ,  $-CO_2-$  oder Alkylen- oder Alkylidengruppen mit 1 bis 6 C-Atomen, als Ozon entfernende Verbindung eingesetzt wird, wobei das Gas oder die Flüssigkeit mit der Oberfläche des Filtermaterials in Kontakt gebracht wird.

3) Filtermaterial nach Anspruch 1 oder Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß Polyphenylensulfid mit wiederkehrenden Einheiten der Formel



eingesetzt wird.

4) Filtermaterial nach Anspruch 1 oder Verfahren nach Anspruch 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß das mittlere Molekulargewicht 4000 bis 200000 beträgt.

5) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungstemperatur unterhalb des Erweichungspunktes des als Filtermaterial eingesetzten Polymeren liegt.

6) Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungstemperatur -10 bis +80 °C, vorzugsweise 0 bis 50 °C beträgt.

7) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungszeit 0,1 Sekunden bis 10 Minuten, vorzugsweise 0,5 Sekunden bis 1 Minute beträgt.

8) Verwendung des Filtermaterials nach Anspruch 1 zur Herstellung eines Ozon entfernenden Filters für Gase und Flüssigkeiten.

9) Verwendung nach Anspruch 8 in Form von Pulver, Fasern, Folien oder Formkörpern.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No  
PCT/EP 94/01146

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 5 B01D15/00 B01D53/34 B01J20/26				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 5 B01D B01J G03G				
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)				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>				
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A	US,A,4 853 735 (KODAMA) 1 August 1989 ---			
A	FR,A,2 614 553 (RICOH) 4 November 1988 ---			
A	EP,A,0 297 744 (ICI) 4 January 1989 see page 4, line 49 - line 55 see page 10 - page 11; claims 1-17 ---	1		
A	DATABASE WPI Week 7417, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 74-31636V & JP,A,49 012 894 (SEKISUI) 28 March 1974 see abstract ---			
A	EP,A,0 418 618 (YOSHIDA) 27 March 1991 -----			
<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 :				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;">                     "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                      "I." 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                 </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;">                     "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.                      "&amp;" document member of the same patent family                 </td> </tr> </table>			"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 "I." 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
"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 "I." 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  <p style="text-align: center;">4 August 1994</p>	Date of mailing of the international search report  <p style="text-align: center;">1 1. 08. 94</p>			
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Authorized officer  <p style="text-align: center;">Wendling, J-P</p>			

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 94/01146

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4853735	01-08-89	JP-A- 63205123	24-08-88
FR-A-2614553	04-11-88	JP-C- 1742141	15-03-93
		JP-B- 4033496	03-06-92
		JP-A- 63270547	08-11-88
		JP-A- 1058326	06-03-89
		DE-A, C 3814603	10-11-88
		GB-A, B 2210607	14-06-89
		US-A- 5256377	26-10-93
EP-A-0297744	04-01-89	JP-A- 1081832	28-03-89
		US-A- 4919992	24-04-90
EP-A-0418618	27-03-91	DE-D- 69005571	10-02-94
		DE-T- 69005571	07-07-94
		JP-A- 3170566	24-07-91
		US-A- 5142328	25-08-92

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/01146

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 5 B01D15/00 B01D53/34 B01J20/26

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 5 B01D B01J G03G

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)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,4 853 735 (KODAMA) 1. August 1989 ---	
A	FR,A,2 614 553 (RICOH) 4. November 1988 ---	
A	EP,A,0 297 744 (ICI) 4. Januar 1989 siehe Seite 4, Zeile 49 - Zeile 55 siehe Seite 10 - Seite 11; Ansprüche 1-17 ---	1
A	DATABASE WPI Week 7417, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 74-31636V & JP,A,49 012 894 (SEKISUI) 28. März 1974 siehe Zusammenfassung ---	
A	EP,A,0 418 618 (YOSHIDA) 27. März 1991 -----	

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 erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer 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

4. August 1994

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11.08.94

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Wendling, J-P

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/01146

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-4853735	01-08-89	JP-A- 63205123	24-08-88
FR-A-2614553	04-11-88	JP-C- 1742141	15-03-93
		JP-B- 4033496	03-06-92
		JP-A- 63270547	08-11-88
		JP-A- 1058326	06-03-89
		DE-A,C 3814603	10-11-88
		GB-A,B 2210607	14-06-89
		US-A- 5256377	26-10-93
EP-A-0297744	04-01-89	JP-A- 1081832	28-03-89
		US-A- 4919992	24-04-90
EP-A-0418618	27-03-91	DE-D- 69005571	10-02-94
		DE-T- 69005571	07-07-94
		JP-A- 3170566	24-07-91
		US-A- 5142328	25-08-92