

(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
18. Januar 2007 (18.01.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/006292 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
Nicht klassifiziert

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2006/001208

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Juli 2006 (12.07.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 032 395.2 12. Juli 2005 (12.07.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **MAHLE INTERNATIONAL GMBH** [DE/DE];
Pragstrasse 26-46, 70376 Stuttgart (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SIEGLE, Sven** [DE/DE]; Silcherstrasse 30, 71364 Winnenden (DE).

(74) Anwalt: **PFUSCH, Volker**; Rotermond + Pfusch + Bernhard, Waiblinger Strasse 11, 70372 Stuttgart (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



WO 2007/006292 A2

(54) Title: FILTER MEDIUM FOR TECHNICAL APPLICATIONS, AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: FILTERMEDIUM FÜR TECHNISCHE ANWENDUNGEN UND VERFAHREN SEINER HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a filter medium for technical applications. According to said method, a bellows made of a filter paper is impregnated with a resin, and the resin-impregnated bellows is then radiation-cured. The invention also relates to a filter medium for technical applications, which is provided with a radiation-cured resin layer.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Filtermediums für technische Anwendungen, wobei ein Faltenbalg aus einem Filterpapier mit einem Harz getränkt und der harzgetränkte Faltenbalg anschließend strahlengehärtet wird. Die Erfindung betrifft auch ein Filtermedium für technische Anwendungen, das eine strahlengehärtete Harzschicht aufweist.

Filtermedium für technische Anwendungen
und Verfahren seiner Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Filtermedium für technische Anwendungen, insbesondere für die Kfz-Industrie, und als Industriefilter, sowie ein Verfahren seiner Herstellung.

Filtermedien für Kfz- und Industriefilter sind im Allgemeinen spezielle und veredelte Filterpapiere auf der Basis von Cellulose. Sie werden zum Filtern von Luft, Kraftstoff und Ölen verwendet und müssen sehr hohen Anforderungen an die Berst- und Reißfestigkeit bei langen Standzeiten und teils hoher Temperaturbelastung in aggressiver Umgebung genügen.

Selbstverständlich muss bereits das Ausgangsmaterial, das Filterpapier, sich durch maximale Berst- und Reißfestigkeit auszeichnen, die nur bei großen Kettenlängen, einer starken Wechselwirkung der Fasermoleküle untereinander und optimaler Aushärtung des Harzes erreicht werden kann. Die Berstfestigkeit des Filterpapiers sollte dabei wenigstens $0,1 \text{ N/mm}^2$ betragen.

Grundlegende Erkenntnisse zur Abhängigkeit der Festigkeitseigenschaften von Cellulose vom Polymerisationsgrad gehen auf Staudinger zurück (H. Staudinger, F. Reinecke „Über mak-

romolekulare Verbindungen - Über die Charakterisierung von Zellstoffen durch Viskositätsbestimmung" in „Der Papierfabrikant“ 36, Seite 489 (1938)). Die Untersuchungen zeigen, dass bei einer Verringerung des Polymerisationsgrades der Cellulose bis auf einen Wert von etwa 1000 keine wesentliche Abnahme der Festigkeitseigenschaften des Papiers zu beobachten ist, die Fasern je doch unterhalb eines Polymerisationsgrades der Cellulose von etwa 900 deutlich an Festigkeit verlieren, was durch eine deutliche Verminderung des Berstdrucks, der Reißlänge und der Falzzahl der Cellulose belegt wird.

Der Polymerisationsgrad der Filterpapiere, die üblicherweise zur Herstellung der vorliegenden technischen Filtermedien verwendet werden, liegt im Allgemeinen zwischen 1.000 und 2.000.

Im Allgemeinen bestehen technische Filterpapiere aus Kurzfaser-Cellulose und aus Langfaser-Cellulose aus südlicher Langfaser in hohem Reinheitsgrad mit einem hohen Gehalt an alpha-Cellulose und einem niederen Lignin- und Polyosengehalt. Die technischen Filter sind zudem hoch porös - auch als Dissolvingpulp bezeichnet - und weisen im Allgemeinen einen Anteil von mercerisierter Cellulose auf.

Für den Erhalt optimaler Festigkeitseigenschaften ist nach H. Staudinger, F. Reinecke „Über makromolekulare Verbindungen - Über den Polymerisationsgrad verschiedener Zellstoffe“ in „Holz als Roh- und Werkstoff“ 2, Seite 321 (1939) ein Polymerisationsgrad von 1000 eine entscheidende Grenze.

Die Abhängigkeit des für die Festigkeit der Papiere wesentlichen Polymerisationsgrades wurde von K. Fischer, I.

Schmidt und S. Fischer in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis untersucht („Strahlenchemische Veränderungen an der Cellulose und deren Auswirkungen auf die Derivatisierung“ in „Das Papier“ 51, Seite 629 - 636 (1997)), wobei die Untersuchungen eine exponentielle Abnahme des Polymerisationsgrades der Cellulose von der Bestrahlungsdosis und eine Reaktivitätserhöhung der Cellulose belegen. Bei einer Bestrahlung von 5 kGy nimmt beispielsweise der Polymerisationsgrad von Cellulose von 900 auf ca. 600 ab, bei einer Bestrahlung mit 10 kGy auf circa 500.

Weitere Folgereaktionen der durch die Elektronenbestrahlung gebildeten Celluloseradikale sind neben dem Kettenabbau auch Eliminationsreaktionen sowie die Bildung von Carbonyl- und Carboxylgruppen.

Industriefilterpapiere zeichnen sich zudem insbesondere durch das Verharzungssystem aus, welches bei Haushaltsfiltern oder anderen Papieren nicht vorhanden ist. Die Wasseraufnahmefähigkeit ist bei diesen Papieren (im ausgehärteten Zustand) deshalb stark eingeschränkt, so dass die Gleichgewichtsfeuchte sehr niedrig ist und bei circa 3 bis 5 Gew.% liegt. Das Quellvermögen der Industriefilterpapiere ist weiterhin stark gehindert. Damit wird auch eine sehr hohe Dimensionsstabilität erreicht.

Im Allgemeinen weisen typische technische Filterpapiere eine Grammatur von 100 - 300 gsm, eine Dicke zwischen 0,5 und 0,9 mm und eine Hydrophobie im unausgehärteten Zustand und ohne Beschichtung von 0 und im ausgehärteten Zustand von ca. 7 auf.

Die Temperaturbelastung eines Ölfilters liegt bei circa 150 °C, die eines Kraftstofffilters bei etwa 70 °C bis 80 °C. Luftfilter müssen zudem auch bei hohen Temperaturschwankungen die erforderliche Beständigkeit aufweisen.

Bei Ölfiltern beträgt die Luftdurchlässigkeit im Allgemeinen zwischen 200 und 800 l/m² s und insbesondere etwa 500 l/m² s, MFP: 20 - 30 Mikrometer und die Filterfeinheit 10 bis 20 Mikrometer und insbesondere etwa 14 Mikrometer. Bei typischen Kraftstofffiltern beträgt die Luftdurchlässigkeit im Allgemeinen etwa 5 bis 20 l/m² s, MFP 5 - 8 Mikrometer und die Filterfeinheit etwa 1 - 10 Mikrometer. Typische Luftfilter sind durch eine Luftdurchlässigkeit von etwa 250 - 700 l/m² s, MFP 20 - 30 Mikrometer und eine Filterfeinheit von 10 - 20 Mikrometer gekennzeichnet.

Bei tiefen Temperaturen kann es zudem zu einer erheblichen Viskositätserhöhung bis hin zum Versulzen zu filtrierender Fluide, wie beispielsweise von Diesel oder Ölen, kommen. Auch diesen starken Drücken und der zusätzlichen mechanischen Belastung müssen die Filtermaterialien Stand halten.

Als weitere Belastungen, denen das Filtermaterial ausgesetzt ist, sind bei Ölfiltern noch die sauren Bedingungen zu nennen, die zu einem Abbau der Cellulosefasern führen können.

Da sich zudem die Intervalle bis zum Austausch eines Filters immer mehr verlängern, müssen die erforderlichen Festigkeits- und sonstigen mechanischen Eigenschaften der Filtermaterialien auch über immer längere Zeitdauern erhalten bleiben, und zwar selbst bei hoher Temperaturbelastung und in aggressiver chemischer Umgebung.

Im Rahmen des Herstellungsverfahrens des fertigen Filtermediums wird das Filterpapier unter anderem gefaltet, insbesondere zu einem Faltenbalg, und geprägt. Damit diese mechanische Verformung des Filterpapiers in der späteren Applikation Bestand hat, um eine gewisse Hydrophobierung des Papiers zu erreichen und um die Festigkeit, insbesondere die Berst- und Reißfestigkeit, und Beständigkeit des Papiers zu erhöhen, wird das mit dem Harzsystem getränkte Filterpapier anschließend in einem Ofen ausgehärtet. Dabei wird das mit Nocken geprägte und zu einem Faltenbalg gefaltete Papier auf einem Förderband durch den Ofen bei einer Temperatur zwischen 160 °C und 200 °C transportiert, um das Harz thermisch weiter zu vernetzen.

Es ist bekannt, das Filterpapier mit Novolaken als Harz zu tränken und die Novolake anschließend mittels Hexamethylen-tetramin in der Wärme zu härten, da Novolake als solche unter Wärmeeinwirkung nicht weiter vernetzen.

Werden als Harze Novolake eingesetzt, die mit Hexamethylen-tetramin gehärtet werden, so werden bei der Erwärmung im Ofen flüchtige Verbindungen wie beispielsweise Formaldehyd oder Ammoniak freigesetzt. Bei der thermischen Aushärtung anderer Harze werden ebenfalls Emissionen von Lösemitteln oder Harzkomponenten frei. Diese und weitere aus dem Harz bei der Erwärmung freigesetzte Verbindungen müssen auf aufwändige Weise abgesaugt und die Abgase anschließend gefiltert und/oder gereinigt werden.

Bei den in dem Ofen herrschenden Temperaturen von bis zu 200 °C ist zudem der Dampfdruck des Harzes oder einzelner Komponenten in dem Harz so hoch, dass das Harz oder einzelne Komponenten des Harzes verdampfen und sich dann an kühleren

Flächen wie beispielsweise den Transportbändern, Ofenwänden oder Schienen niederschlagen. Diese kondensierten Harze oder Harzbestandteile führen zu erheblichen Störungen bei der Herstellung der Filtereinsätze, insbesondere, wenn durch die Harzbestandteile veredelte Papieroberflächen oder Beschichtungen abgerieben werden.

Die Kondensation der Harze oder Harzbestandteile in dem Ofen führt dazu, dass der gesamte Ofen etwa alle 2 Wochen von Grunde auf von den Harzkondensaten gereinigt werden muss, um eine gleich bleibende Qualität der Filtereinsätze aufrecht zu erhalten.

Nachdem die gewünschte Weitervernetzung der Harze in dem harzgetränkten Faltenbalg stattfindet, muss das gesamte harzgetränkte Filterpapier in dem Ofen hinreichend lange, im Allgemeinen etwa 1 bis 3 Minuten, der erforderlichen Reaktionstemperatur ausgesetzt sein. Die Transportgeschwindigkeit des Bandes beträgt etwa 4,5 m/min. Nachdem die Reaktion an einem Faltenbalg stattfindet, der ziehharmonikaartig auf dem Förderband aufliegt, ist der Wärme- und Luftaustausch an verschiedenen Orten und an den beiden Seiten des Faltenbalgs unterschiedlich gut, was zu einer örtlich unterschiedlich starken Vernetzung des Harzes an/in dem Faltenbalg führt. Eine starke Vernetzung wird insbesondere an den nach außen weisenden Faltkanten des Faltenbalges, die nicht auf dem Förderband aufliegen, beobachtet, eine geringere Vernetzung und - dadurch bedingt - auch eine geringere Hydrophobierung, in den Bereichen wie den Innenflächen der spitzen Winkel des Faltenbalges, in denen ein Wärmeaustausch behindert ist.

Die insbesondere infolge der geometrischen Verhältnisse des Faltenbalgs unterschiedliche Wärmedurchdringung führt dazu,

dass der Vernetzungsgrad des Harzes entlang des Faltenbalgs schwankt und damit auch die mechanische Festigkeit und Hydrophobie des Filterpapiers. Ein Bersten oder Reißen des Filtermaterials kann gerade durch den weniger stark vernetzten und weniger hydrophobierten Bereich des Filterpapier-Faltenbalgs stattfinden.

Bedingt durch die erforderliche Erwärmung des harzgetränkten Papiers ist der Durchsatz in dem Ofen begrenzt und die Wärmeverluste sind enorm. Zudem muss der Ofen, der etwa 7 m lang ist und sich üblicherweise in der Produktionshalle befindet, auch noch gekühlt werden.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, Filtermedien für technische Anwendungen mit einer gleichmäßigeren Aushärtung und damit Festigkeit und Hydrophobierung bereitzustellen und ein kostengünstiges und umweltfreundliches Verfahren zur Herstellung der Filtermedien anzugeben.

Diese Aufgabe wird durch die Merkmale des Anspruchs 1 gelöst.

Erstaunlicherweise wurde festgestellt, dass eine Aushärtung des Harzes auf dem Filterpapier durch Strahlenhärtung erreicht werden kann, und die Cellulose trotz der im Stand der Technik bekannten Verkürzung der Kettenlänge bei Bestrahlung, die mit einer deutlichen Abnahme der mechanischen Stabilität einhergeht, die hohe für die technische Anwendung erforderliche Festigkeit und Belastbarkeit aufweist.

Es wird vermutet, dass dieses unerwartete Ergebnis darauf zurückzuführen ist, dass ein wesentlicher Anteil der energiereichen Strahlung von dem Harz absorbiert wird, das Harz

somit als Filter für die energiereiche, die Fasern schädigende Strahlung wirkt, so dass die gewünschte Vernetzung des Harzes erreicht und eine Schädigung der Fasern weitgehend vermieden wird.

Nachdem die Strahlenabsorption nicht von der Geometrie und den Faltungen des Faltenbalges abhängig ist, kann durch strahlen- oder photochemische Reaktionen, die von Wärmetransport- und -konvektionsvorgängen unabhängig sind, eine weitaus gleichmäßigere Vernetzung des Harzes über den Faltenbalg erreicht werden, das heißt das Filtermaterial weist eine konstantere Festigkeit und Hydrophobie auf.

Unter „Strahlenhärtung“ wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Härtung mittels Elektronen-, Röntgen-, Gamma- und UV-Strahlung verstanden.

Durch die Strahlenhärtung des Harzes kann jedoch auch der gesamte Herstellungsprozess beschleunigt und vereinfacht und die Herstellungskosten gesenkt werden: Nachdem keine zeitintensive Erwärmung des Filtermaterials mit dem Harz mehr erforderlich ist und die durch die Absorption von Strahlen erzeugten Radikale umgehend abreagieren, können die Bänder, die die Filterbalge transportieren, mit einer 50- bis 100-fachen Geschwindigkeit gefahren werden. Der harzgetränkte Filterbalg wird auf dem Transportband an wenigstens einer Strahlungsquelle entlanggeführt, gegebenenfalls beidseitig bestrahlt, und das Harz vernetzt quasi augenblicklich.

Ein weiterer wesentlicher Vorteil der Strahlenhärtung ist, dass keine flüchtigen Verbindungen aus dem Harz freigesetzt werden, so dass das herkömmliche Absaugen von aus dem Harz

herrührenden Emissionen und die anschließende Behandlung und Filterung der Abluft entfallen können.

Auch wird das Kondensieren von flüchtigen Bestandteilen des Harzes an kälteren Teilen des Ofens und die dadurch erfolgende Schädigung der Filterpapiere und die erforderliche Reinigung vermieden.

Ein weiterer wesentlicher Vorteil der Strahlenhärtung ist die immense Einsparung von Energie, Kühlwasser, Abluftfiltern und Raum, denn es ist für die Vernetzung kein platzintensiver Ofen erforderlich, der auf 180 °C bis 200 °C aufgeheizt und gleichzeitig von außen gekühlt werden muss, die Absaugung der bei der thermischen Vernetzung entstehenden Produkte wie Ammoniak oder Formaldehyd kann entfallen und der Ofen wird nicht mehr durch kondensierte Harze verunreinigt. Der Energieverbrauch für die Polymerisation des Harzes kann durch das strahlenhärtbare Harz um mehr als 90 % auf 1/50 bis 1/100 der bisher erforderlichen Energie gesenkt werden.

Als strahlenhärtbare Harze können eine Vielzahl von Monomeren, Oligomeren, Prepolymeren und Polymeren eingesetzt werden, wie ungesättigte oder gesättigte Harze auf Phenolbasis oder auf der Basis von Polyestern, Polyesteracrylaten, Epoxyharzen, Epoxyacrylaten, Urethanen und Urethanacrylaten, Polyetheracrylaten, olefinischen Harzen oder Siliconacrylaten.

Soweit das eingesetzte Harz oder einzelne Harzkomponenten infolge der Bestrahlung selbst unter Bildung von Radikalen reagiert, mittels derer weitere Monomere, Oligomere oder (Pre)polymere in dem Harz angegriffen werden können, ist ein

Zusatz von Radikalbildnern, radikalischen Reaktionspartnern oder Spacern nicht erforderlich.

Vorzugsweise weisen wenigstens einzelne Harzkomponenten hierfür ungesättigte Molekülgruppen wie beispielsweise Acryl-, Methacryl-, Vinyl- oder Allylgruppen auf. Auch Molekülgruppen, die mehrere und/oder konjugierte ungesättigte Bindungen, seien es ungesättigte C-C-Bindungen, ungesättigte Bindungen zwischen Kohlenstoff und einem Heteroatom oder rein heteroatomare ungesättigte Verbindungen umfassen, können als Radikale bildende Molekülreste eingesetzt werden.

Eine Radikalbildung kann darüber hinaus prinzipiell auch an gesättigten Resten, insbesondere an solchen, die Heteroatomen aufweisen, erfolgen.

Das Einführen solcher bei Bestrahlung Radikale bildender Reste kann bei Phenolharzen beispielsweise durch Substitutionsreaktionen erfolgen, durch die funktionelle oder Radikale bildenden Gruppen wie beispielsweise C=C-Gruppen oder funktioneller Gruppen, die die nachfolgend aufgeführten Spacer umfassen, eingeführt werden.

Soweit die Harze oder Harzkomponenten nicht selbst reaktive weitervernetzende Radikale bilden ist es möglich, Radikale bildende Spacer oder Radikalstarter einzusetzen, wie beispielsweise 1,5-Hexadien-3-ol, 1,4-Pentadien-3-ol, 2-Methyl-1,3-butadien.

Vorzugsweise sind die Spacer Acrylate oder Carboxylate, Harnstoffderivate, Allyl- oder Vinylgruppen umfassende Verbindungen oder Siloxanverbindungen und werden insbesondere aus den nachfolgenden Gruppen ausgewählt:

1,3-Butandiol-diacrylat, 1,4-Butandiol-diacrylat, 1,6-Hexandiol-diacrylat, 1,6-Hexandiol-ethoxylat-diacrylat, 1,6-Hexandiol-propoxylat-diacrylat, 3-Hydroxy-2,2-dimethylpropyl 3-hydroxy-2,2-dimethylpropionat-diacrylat, 5-Ethyl-5-(hydroxymethyl)- β,β -dimethyl-1,3-dioxane-2-ethanol-diacrylat; Bisphenol-A-ethoxylat-diacrylat, Bisphenol-A-glycerolat-(1 glycerol/phenol)-diacrylat, Bisphenol-A-propoxylat-diacrylat, Bisphenol-F-ethoxylat (2 EO/phenol) diacrylat;

Di(ethylenglycol)-diacrylat, Ethylenglycol-diacrylat, Fluorescein-*O,O'*-diacrylat, Glycerin-1,3-diglycerolat-diacrylat, Neopentyl-glycol-diacrylat, Neopentyl-glycol-propoxylat (1 PO/OH)-diacrylat, Pentaerythritol-diacrylat-monostearat, Poly(Disperse-Red9-*p*-phenylen diacrylat), Poly(ethylenglycol)-diacrylat, Poly(propylenglycol)-diacrylat, Propylenglycol-glycerolat-diacrylat, Tetra(ethylenglycol)-diacrylat, Tri(propylenglycol)-diacrylat (insbesondere als Gemisch von Isomeren), Tri(propylenglycol)-glycerolat-diacrylat, Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decandimethanol diacrylat, Trimethylolpropan-benzoat-diacrylat, Trimethylolpropan-ethoxylat(1 EO/OH)-methyletherdiacrylat;

1,3,5-Triallyl-1,3,5-triazin-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trion, 3-(*N,N',N'*-Triallyl-hydrazino)-propionsäure, Triallyl 1,3,5-benzoltricarboxylat, Triallylborat, Triallylcyanurat, 2,4,6-Triallyloxy-1,3,5-triazin, Trimethylolpropan-ethoxylat-triacrylat, Glycerin-propoxylat (1PO/OH) triacrylat, Pentaerythritol-propoxylat-triacrylat, Pentaerythritoltriacrylat, Trimethylolpropan-propoxylat-triacrylat, Trimethylolpropan-triacrylat;

Diallyl 2,6-dimethyl-4-(3-phenoxyphenyl)-1,4-dihydro-3,5-pyridinedicarboxylat, Diallyl 2,6-dimethyl-4-(4-methylphenyl)-1,4-dihydro-3,5-pyridinedicarboxylat, Diallyl 4-(2,4-dichlorophenyl)-2,6-dimethyl-1,4-dihydro-3,5-pyridinedicarboxylat, Diallyl 4-(2-chlorophenyl)-2,6-dimethyl-1,4-dihydro-3,5-pyridinedicarboxylat;

1,1-Diallyl-1-docosanol, 1,1-Diallyl-3-(1-naphthyl)-harnstoff, 1,1-Diallyl-3-(2,3-dichlorophenyl)-harnstoff, 1,1-Diallyl-3-(2,3-xylyl)-harnstoff, 1,1-Diallyl-3-(2,4,5-trichlorophenyl)-harnstoff, 1,1-Diallyl-3-(2,4-dichlorophenyl)-harnstoff, 1,1-Diallyl-3-(2,4-xylyl)-harnstoff, 1,1-Diallyl-3-(2,5-dichlorophenyl)-harnstoff, 1,1-Diallyl-3-(2,5-xylyl)-harnstoff, 1,1-Diallyl-3-(2,6-dichlorophenyl)-harnstoff, 1,1-Diallyl-3-(2,6-diethylphenyl)-harnstoff, 1,1-Diallyl-3-(2,6-diisopropylphenyl)-harnstoff, 1,1-Diallyl-3-(2,6-xylyl)-harnstoff, 1,1-Diallyl-3-(2-ethyl-6-methylphenyl)-harnstoff, 1,1-Diallyl-3-(2-ethylphenyl)-harnstoff, 1,1-Diallyl-3-(2-methoxy-5-methylphenyl)-harnstoff, 1,1-Diallyl-3-(2-methoxyphenyl)-harnstoff, 1,1-Diallyl-3-(2-methyl-6-nitrophenyl)-harnstoff, 1,1-Diallyl-3-(3,4-dichlorophenyl)-harnstoff, 1,1-Diallyl-3-(3,4-xylyl)-harnstoff, 1,1-Diallyl-3-(3,5-xylyl)-harnstoff, 1,1-Diallyl-3-(3-chlorobenzo(β)thiophen-2-carbonyl)-thioharnstoff;

1,3-Divinyl-5-isobutyl-5-methylhydantoin, 1,4-Butandiol-divinylether, 1,4-Cyclohexandimethanol-divinyl-ether (vorzugsweise als Gemisch von Isomeren), 1,4-Divinyl-1,1,2,2,3,3,4,4-octamethyltetrasilan, 1,6-Hexandiol-divinylether, 3,6-Divinyl-2-methyltetrahydropyran, 3,9-Divinyl-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecan, Di(ethylen glycol)-divinylether, Divinylsulfon, Divinylsulfoxid, Plati-

num(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (Komplexlösung), Poly(dimethylsiloxan-co-diphenylsiloxan) (divinylterminiert), Poly(ethylenglycol)-divinylether, Tetra(ethylenglycol)-divinylether, Tri(ethylenglycol)-divinylether, 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-divinyldisiloxan, 1,4-Pentadien-3-ol, Polymer Carrier VA-Epoxy[®], Protoporphyrin IX, Protoporphyrin-IX-dinatriumsalz oder Protoporphyrin IX zinc (II).

Die oben genannte Spacer können beispielsweise über die Firma Sigma-Aldrich Co. bezogen werden.

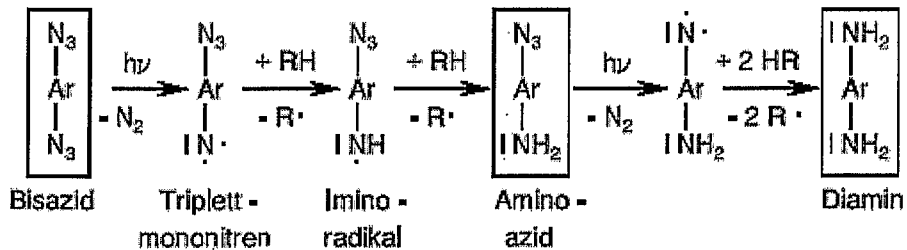
Anstelle der oben genannten Spacer können beispielsweise auch die jeweiligen substituierten Spacer oder deren Homologe eingesetzt werden.

Insbesondere im Falle der Phenolharze, die nicht bereits mit strahlungshärtbaren, radikalbildenden Resten substituiert sind, kann eine Vernetzung mittels Spacern, vorzugsweise mehrfachfunktioneller Spacern, insbesondere aus der Gruppe der Di- und Triacrylate, insbesondere der Alkanol- oder Alkoxyacrylate, erreicht werden. Beispiele solcher Spacer sind zum Beispiel 1,6-Hexandiol-Diacrylat (HDDA), Tripropolyenglycoldiacrylat (TPGDA) oder Dipropylengrycoldiacrylat (DPGDA) als bifunktionelle Spacer, Trimethylolpropantriacyrylat (TMPTA) als trifunktionelle Spacer und Pentaerythritoltriacyrylat (PETIA), Pentaerythrityl-triacrylat, Poly(ethylenglycol)diacyrylat, Trimethylolpropanpropoxylattriacyrylat, 1,6-Hexandiol-diacrylat, Tetra(ethylenglycol)diacyrylat, 1,6-Hexandiol-ethoxylatdiacyrylat, Bisphenol A ethoxylatdiacyrylat und Trimethylolpropanethoxylattriacyrylat

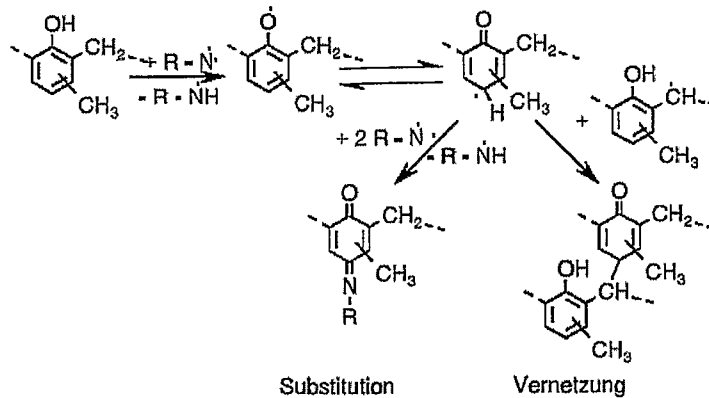
Selbstverständlich können die unterschiedlichen Ansätze und Typen von Spacern miteinander kombiniert werden, um die gewünschten Eigenschaften zu generieren.

Als Spacer können letztendlich auch andere, vorzugsweise wenigstens bifunktionelle Systeme, die unter Strahlung Radikale bilden, eingesetzt werden wie beispielsweise Moleküle der Form B-R-A-R-B, die unter Elektronenbestrahlung Radikale des Typs \cdot R-A-R-B bilden. Diese Radikale können beispielsweise mit dem Novolak unter Bildung von Novolak-R-A-R-B. reagieren, durch eine weitere Abspaltung von B kann dann ein weiterer Angriff an einem Novolak zu Novolak-R-A-R-Novolak erfolgen.

Ein Beispiel für solch einen Radikale bildenden Spacer sind die Bisazide N_3 -Ar- N_3 , die wie folgt reagieren:



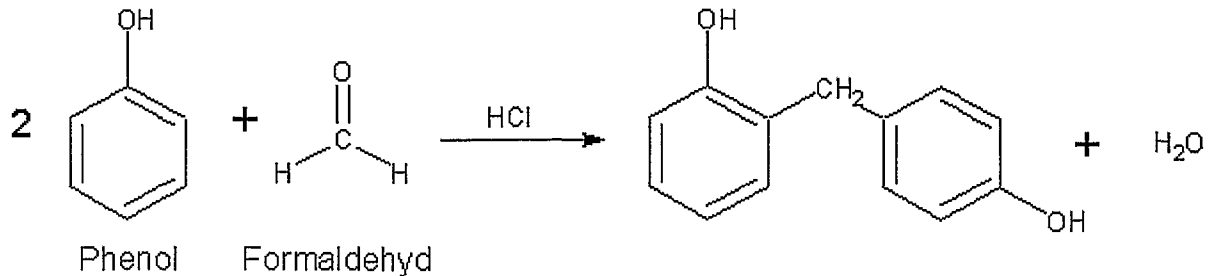
Das Radikal reagiert wie folgt mit dem Novolak zu Novolak-R-A-R-B.:



Prinzipiell ist es ebenfalls möglich, die Harze mittels Strahlung kationisch zu polymerisieren. Die kationische Polymerisation lässt sich über geeignete Salze wie z.B. Sulfonium-Iodonium-Diazonium einleiten. Diese Salze reagieren ebenfalls auf die Elektronenbestrahlung und zerfallen unter Bildung von Säuren, die zur kationischen Polymerisation geeignet sind.

Phenolharze, die zur Strahlenhärtung eingesetzt werden können, werden durch die Synthese von Phenolen mit Aldehyden gewonnen. Durch eine elektrophile Substitution werden hier drei Wasserstoff-Atome des Phenol-Moleküls durch jeweils eine -CH₂-OH-Gruppe ersetzt. Durch Abspaltung von Wasser kondensieren diese polyfunktionellen Phenol-Derivate zu Vorkondensaten.

Die Polykondensation verläuft nach folgender Reaktion:



usw.

Je nach gewünschtem Ergebnis werden die Vorkondensate dann mit sauren oder basischen Kondensationsmitteln versetzt:

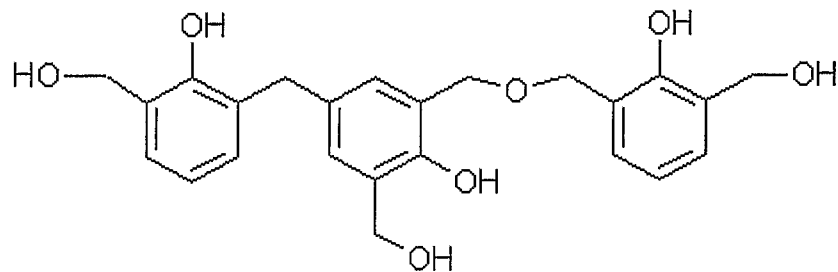
In saurer Umgebung bilden sich aus dem Vorkondensat Phenolalkohole (Methylol), die sich durch Methylenbrücken zu linearen Kettenmolekülen, so genannten "Novolaken", zusammenfügen. Sie werden durch Verwendung von Säuren (Oxalsäure, Salzsäure) und Phenolüberschuss hergestellt und enthalten durch saure Weiterkondensation, wegen des Phenolüberschusses, noch weitgehend Methylolgruppen freie Strukturen. Sie fallen als lösliche, schmelzbare, nicht selbsthärtende und daher lagerstabile Oligomere mit Molmassen im Bereich von ca. 500 bis 5000 g/mol an. Ihre aromatischen Ringe sind über Methylen-Brücken verknüpft.

Novolake weisen einen sehr hohen Vernetzungsgrad auf und härten von selbst aus.

Mit basischen Kondensationsmitteln bilden sich dagegen zähflüssige Harze mit niedriger Molekülmasse, die Resole. Sie entstehen aus Phenolen im Formaldehydüberschuss und mittels alkalischer Katalyse (Natronlauge oder Calciumhydroxid).

In basischem Milieu liegt das Phenol als Phenolatanion vor. In einer möglichen Resonanzform ist die negative Ladung in *ortho*-Stellung lokalisiert. Dort wird ein Formaldehyd-Molekül addiert. Das Proton in dieser Position kann sich an den Aldehydsauerstoff addieren und zum Phenolatsauerstoff wandern. Diese Phenolalkoholate bilden sich rasch. Durch langsame Kondensationsreaktionen bilden sich Resol-Oligomere mit Molmassen von 150 bis 600 g/mol, die über Methylene- und Methylene-ether-Brücken verknüpft sind und zusätzlich Hydroxymethyl-Gruppen aufweisen. Die Struktur der Resole wird nicht nur vom stöchiometrischen Verhältnis der Edukte, sondern entscheidend auch von der Temperatur, dem Lösemittel, der Art und der Konzentration des Katalysators beeinflusst.

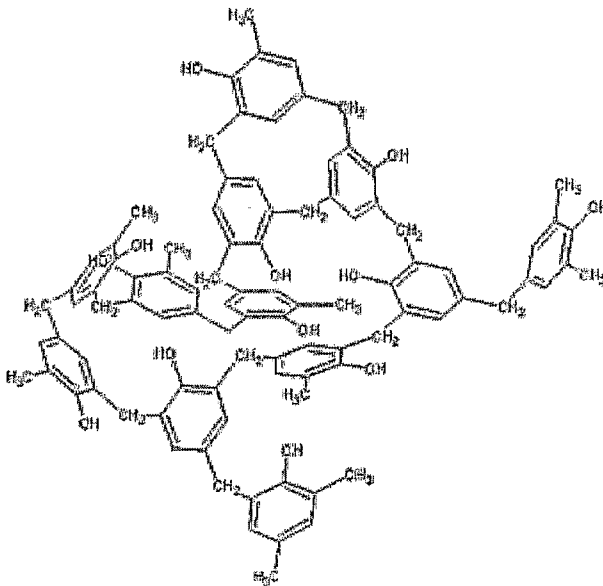
Abb. eines der möglichen Produkte



Resole sind schmelzbar und in verschiedenen Lösemitteln löslich. Sie reagieren ohne weitere Zusätze bereits bei Raumtemperatur (selbsthärtende Phenolharze), schneller bei 100 bis 180°C unter Wasser und Formaldehydabspaltung (Polykondensation) und Molekülvergrößerung über eine durch

Wärme noch erweichbare, durch Lösungsmittel nur noch quellbare Zwischenstufe (Resitol) zur unlöslichen und unschmelzbaren Endstufe (Resit). Diese Reaktion kann durch Säurezusatz beschleunigt werden.

Werden die Vorkondensate unter hohem Druck erhitzt, erhält man unter weiterer Abspaltung von Wasser und Formaldehyd-Molekülen dreidimensionale Molekülnetze.



Aus dem Bereich der Phenolharze werden als Imprägnierung heute die oben beschriebenen Resole und Novolake eingesetzt. Diese haben die folgenden Eigenschaften:

Dichte: 1,30 .. 1,45 g/cm³; hart, sehr bruchfest; Farbe: schwarz/braun/rot; niemals hell; dunkelt unter Lichteinwir-

kung nach; nur spanabhebende Bearbeitung möglich;
Brennprobe: meist flammwidrig; gelbliche Flamme; sprüht leicht Funken; Material reißt und platzt knackend und verkohlt; Geruch nach Phenol und Formaldehyd.

Falls erforderlich, kann dem Harz, dem Papier bei der Papierherstellung oder nachträglich auf das zu vernetzende Harz auch ein Radikalbildner entweder in stöchiometrischer oder in katalytischer Menge zugegeben werden.

Je nach dem jeweiligen strahlenhärtbaren Harz kann es sich empfehlen, unter Schutzgas zu arbeiten oder jedenfalls den Sauerstoffanteil in dem die zu härtenden Filterpapiere umgebenden Gasgemisch zu vermindern, um unerwünschte Parallelreaktionen mit Sauerstoff auszuschließen oder wenigstens herabzusetzen.

Die Verwendung von Schutzgas hat den weiteren Vorteil, dass dadurch die Bildung von Ozon, das durch die Bestrahlung entstehen kann, vermieden wird, so dass ein Absaugen des Ozons entfallen kann.

Falls gewünscht, können in dem Harz weitere übliche Rohstoffe wie polymerisierbare oder polymerisationsfördernde Materialien wie Bindemittel, Reaktivverdünner (Monomere, niedermolekulare, ein- oder mehrfach ungesättigte Verbindungen wie Acrylsäureester), sowie gegebenenfalls Photoinitiatoren und Synergisten bei UV-härtbaren Harzen, enthalten sein. Ebenso können Rohstoffe mit sonstigen Funktionen wie Inhibitoren, Pigmente, Farbstoffe, Füllstoffe und sonstige Additive in dem Harz enthalten sein.

Zur Bestrahlung kann prinzipiell energiereiche Strahlung, insbesondere Elektronenstrahlung und UV-Strahlung, eingesetzt werden. Prinzipiell möglich wäre auch Röntgen- oder Gammastrahlung, beispielsweise Co-60-Strahlung. Um das Entstehen von künstlicher Radioaktivität jedoch auf jeden Fall auch bei einer sehr hohen Strahlendosis zu vermeiden, sollte entsprechend den bei Lebensmittelbestrahlung durchgeführten Untersuchungen nur Röntgenstrahlung mit weniger als 5 MeV und Elektronenstrahlung mit weniger als 10 MeV eingesetzt werden.

Eine besonders hohe Gleichmäßigkeit der Wirkungsweise wird hierbei durch Einsatz von Elektronenbestrahlung erzielt, was voraussichtlich von der Erzeugung von Sekundärelektronen und sekundärer Ionisation und Anregung tief in dem harzgehärteten Faltenbalg herrührt.

Die Beschleunigungsspannung für Elektronenstrahlenanlagen ist von der gewünschten Eindringtiefe abhängig und liegt vorzugsweise bei circa 90 bis 200 kV. Die Energiedosis der zu bestrahlenden Filterpapiere liegt bei Elektronenbestrahlung zwischen 10 und 150 kGy, vorzugsweise zwischen 50 und 100 kGy.

Bei UV-Bestrahlungsanlagen liegt der nutzbare Wellenlängenbereich zwischen 240 und 400 nm, das heißt etwa zwischen 3 und 6 eV.

Neben Filterpapieren auf reiner Cellulosebasis sind auch harzgetränkte Filterwerkstoffe mit einem Kunstfaseranteil, beispielsweise mit bis zu 20 oder 50 Gew.% Polyesterfasern, oder gar reine Kunstfaserfilterwerkstoffe, strahlenhärtbar. Gerade bei Filterpapieren, die infolge eines besonderen Beschichtungsmaterials oder empfindlicher Bestandteile thermisch weniger beständig sind, kann die erfindungsgemäße Strahlenhärtung der Harze mit Erfolg eingesetzt werden. Für spezielle Einsatzgebiete, bei denen keine hohe thermische

Beanspruchung der Filtermaterialien erforderlich ist, können durch die Strahlenhärtung der Harze Filtermaterialien aus Filterpapieren hergestellt werden, auf denen bis heute noch keine oder wenigstens keine industriell herstellbare Harzbeschichtung aufgetragen werden konnte.

Auch harzgehärtete Melt-Blown-Papiere, bei denen ein thermisches Aushärten der Harze wegen des bei den Aushärttemperaturen erfolgenden Erweichens der Polymerbeschichtung nicht oder nur schlecht möglich ist, können strahlenvernetzt werden.

Die Strahlenhärtung der harzgetränkten Papiere ist darüber hinaus auch bei nanobeschichteten Papieren möglich.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform sieht vor, die Radikalbildner oder Radikale bildende Reaktionspartner bereits bei der Papierherstellung mit in das Papier in der erforderlichen Menge einzuarbeiten, sofern das betreffende Harz nicht bereits selbst durch Bestrahlung Radikale bildet, die mit anderen Harzbestandteilen vernetzen.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen weiter beschrieben.

I. Nachweis der Aushärtung

Die Aushärtung der Harze kann über die Extraktion mit Aceton (DIN EN ISO 6427) und über die Ermittlung der Hydrophobie bestimmt werden. Die Aushärtereaktion lässt sich darüber hinaus auch optisch in einer bathochromen Verschiebung der Absorptionsbande, insbesondere bei den hier eingesetzten Novolaken durch eine mit der Aushärtung eintretende Gelbfärbung, verfolgen.

a) Bestimmung der Hydrophobie

Die Bestimmung der Hydrophobie erfolgt mit einer Wasser-Ethanol-Mischung. Auf das zu prüfende Papier wird aus einer

Tropfflasche ein Tropfen Prüfflüssigkeit aufgebracht. Nach 1 Minute wird beobachtet, ob die Prüfflüssigkeit, ohne einzudringen, auf dem Papier als Tropfen stehen bleibt.

Je stärker das Papier hydrophobiert ist, um so höher ist die Nr. der entsprechenden Prüfflüssigkeit.

Die einzelnen Prüfflüssigkeiten sind nachfolgend aufgelistet:

Nr.	Gew. % Ethanol	Gew. % Wasser	Nr.	Gew. % Ethanol	Gew. % Wasser
0	0	100	6	13,0	87,0
1	0,9	99,1	7	22,0	78,0
2	1,6	98,4	8	36,0	64,0
3	2,6	97,4	9	60	40
4	4,5	95,5	10	0	100
5	7,5	92,5			

In der Praxis hat sich gezeigt, dass die obige Abstufung der einzelnen Prüfflüssigkeiten eine sehr exakte Definition der Hydrophobie erlaubt: Während beispielsweise Lösung Nr. 5 nicht nur nach 1 Minute, sondern auch nach 15 Minuten noch als Tropfen auf dem Papier steht, dringt die Lösung Nr. 6 innerhalb weniger Sekunden ein.

II. Untersuchung der Strahlenhärtung von Novolaken mit verschiedenen Spacern

Verschiedene Substanzen wurden in Bezug auf die Eignung als Spacer untersucht.

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde zum einen ein mit Novolak getrenntes Zellstoffpad mit dem Spacer imprägniert und anschließend mittels Elektronenstrahlen gehärtet (a).

Weiterhin wurde ein konventionelles Novolak-Papier, das üblicherweise zur Wärmehärtung verwendet wird und das mit Novolak und Hexamethylentetramin getränkt ist, mit dem Spacer imprägniert und anschließend strahlengehärtet (b).

Die Versuche a) und b) wurden parallel durchgeführt, um etwaige Einflüsse durch das in dem käuflich erworbenen Novolak-Papier enthaltenen Hexamethylentetramin auszuschließen.

a) Zellstoffpads

Zur Imprägnierung wurden Zellstoffpads aus Mustern der Fa. Rayonier (Typ Ultrancier J Bat, Dicke: 1,225mm, 920 gsm, TG: 92,4%) herausgeschnitten und im Becherglas mit Novolak versetzt. Der verwendete Novolak der Fa. Bakelite (Typ PF 656812, C/B 2067287101, Erz.Nr. 3313699140) wurde über die Fa. Gessner direkt von Bakelite bezogen.

Zur Förderung der Imprägnierung wurde Ultraschall für ca. 45 Min. eingesetzt. Die Trocknung über 24 h wurde im Abzug bei Raumtemperatur durchgeführt.

Um die Hydrophobiezunahme zu bestimmen, wurde - wie zuvor beschrieben- die Hydrophobie des mit dem Novolak imprägnierten Zellstoffs bestimmt, wobei für den nur mit Novolak imprägnierten Zellstoff jeweils eine Hydrophobie von 0 ermittelt wurde.

Auf das mit Novolak getränkte Zellstoffpad wurde dann der jeweilige zu untersuchende Spacer getropft und mit Elektronenstrahlen gehärtet.

b) Novolak-Papier

Von einem üblichen zur Wärmehärtung vorgesehenen Kraftstofffilterpapier, das Novolak und zur Wärmeaushärtung Hexamethylentetramin enthält, wurde zunächst die Hydrophobie bestimmt, die jeweils 0 betrug.

Anschließend wurde der betreffende Spacer auf das Novolak-Papier aufgetragen und das mit dem Spacer beschichtete Papier mit Elektronenstrahlen gehärtet.

c) Bestrahlung

Die Durchführung der Bestrahlung wurde an einem Elektronenstrahler der Fa. WKP/Unterensingen vorgenommen. Hersteller der Anlage war die Fa. ESI. Die Anlage ist zur Bestrahlung von Rollenware ausgelegt. Daher wurden die Pads auf einem Träger (Papier/Folie) aufgeklebt und so durch die Maschine geführt. Zur Verhinderung zu starker Ionisierung wurde Stickstoff-Inertisierung bei allen Versuchen verwendet.

d) Ergebnisse der Hydrophobieprüfung

Die gemessene Hydrophobiezunahme nach der Bestrahlung ist in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet:

	a) Zellstoffpads		b) Novolak-Papier	
	Dosis: 300kGy	Dosis: 100kGy	Dosis: 300kGy	Dosis: 300kGy
Spacer				
2-Methyl-1,3-butadien	0	0	0	0
Pentaerythryl-triacrylat	0	0	7	7
Poly(ethylenglycol)diacrylat	0	0	7	7
Trimethylolpropanpropoxylat-triacrylat	7	7	7	7
1,5-Hexadien-3-ol	7	7	7	7
1,6-Hexandiol-diacrylat	0	0	7	7
Tetra(ethylenglycol)diacrylat	0	0	7	7
1,6-Hexandiol-ethoxylatdiacrylat	0	0	7	7
Bisphenol A ethoxylatdiacrylat	7	7	7	7
Trimethylolpropanethoxylattriacrylat	0	0	7	7
Nullprobe (ohne Spacer)	0	0	0	0

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Aushärtung mittels Elektronenstrahlung bereits bei einer Dosis von 100 kGy erfolgt. Die sich einstellende Hydrophobie war jeweils 7 und liegt somit auf demselben Niveau wie die des konventionell thermisch aushärtenden Papiers.

Die teils deutlich schlechtere Aushärtung der Zellstoffpads ist nicht auf den verwendeten Spacer sondern auf die inhomogene Imprägnierung und die wesentlich rauere bzw. flauschigere Oberfläche zurückzuführen. Es wurde meist beobachtet, dass die Testtropfen durch Zellstofffasern zerstört wurden. Soweit eine homogene Imprägnierung der Zellstoffpads erfolgte, wurden bei einem betreffenden Spacer für die Hydrophobiezunahme bei Zellstoffpads und Novolak-Papier dieselben Hydrophobien ermittelt.

III. Vergleich: Wärmegehärtetes Kraftstofffilterpapier

Zum Vergleich wurde das übliche, zur Wärmehärtung vorgesehene Kraftstofffilterpapier (b) im Trockenschrank bei 165 °C ausgehärtet und die Hydrophobie auf der Rückseite (RS) und der Schmutzseite (SS) des Filterpapiers in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt.

Nach 0 Sekunden betrug die Hydrophobie auf der RS und der SS 0, nach 20 Minuten auf der Rückseite und der Schmutzseite 7 und nach 60 Minuten auf der Rückseite und der Schmutzseite des Papiers ebenfalls 7.

IV. Ergebnisse

In den beschriebenen Versuchen wurde die prinzipielle Eignung der

Elektronenstrahlaushärtung für die Novolak-Vernetzung nach-

gewiesen. Es konnte gezeigt werden, dass mittels geeigneter Aushärtersubstanzen (Spacern) eine gezielte Hydrophobierung möglich ist. Die nachfolgende Tabelle fasst die Ergebnisse auch unter Berücksichtigung der Gefahrenklassen der jeweils eingesetzten Spacer zusammen:

<i>Aushärter</i>	<i>Gefahren- klasse</i>	<i>Beurteilung</i>
	[]	
2-Methyl-1,3-butadien	T/F	gif- tig/flüchtig
Pentaerythryl-triacrylat	X	Ok
Poly(ethylenglycol)diacrylat	X	Ok
Trimethylolpropanpropoxylattriacrylat	X	Ok
1,5-Hexadien-3-ol	-	zu teuer
1,6-Hexandiol-diacrylat	X	Ok
Tetra(ethylenglycol)diacrylat	C	Ok
1,6-Hexandiol-ethoxylatdiacrylat	-	Ok
Bisphenol A ethoxylatdiacrylat	X	Ok
Trimethylolpropanethoxylattriacrylat	X	Ok

Unter Berücksichtigung der giftigen Eigenschaften des 2-Methyl-1,3-butadiens und des enormen Preises des 1,5-Hexadien-3-ols sowie des fehlenden Wirkungsgrades des Ethylenglycoldimethacrylats können die folgenden Substanzen als

besonders geeignete Spacer bzw. Aushärter für die Elektronenstrahlaushärtung identifiziert werden:

Pentaerythryl-triacrylat, Poly(ethylenglycol)diacrylat, Trimethylolpropanpropoxylattriacrylat, 1,6-Hexandiol-diacrylat, Tetra(ethylenglycol)diacrylat, 1,6-Hexandiol-ethoxylatdiacrylat, Bisphenol A ethoxylatdiacrylat und Trimethylolpropanethoxylattriacrylat.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Filtermediums für technische Anwendungen, dadurch gekennzeichnet, dass ein Faltenbalg aus einem Filterpapier mit einem Harz getränkt und der harzgetränkte Faltenbalg anschließend strahlengeshärtet wird.
2. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das strahlenhärtbare Harz Monomere, Oligomere, Prepolymere und/oder Polymere aus der Gruppe der ungesättigten oder gesättigte Harze auf Phenol-, Polyester-, Polyesteracrylat-, Epoxy-, Epoxyacrylat-, Urethan-, Urethanacrylat-, Polyetheracrylat-, Siliconacrylatbasis und/oder auf der Basis olefinischer Harze umfasst.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das strahlenhärtbare Harz ungesättigte Molekülgruppen umfasst aus der Gruppe der Acyl-, Methacryl-, Vinyl- oder Allylgruppen, der einfach oder mehrfach ungesättigte C-C oder C-Heteroatom- oder der rein heteroatomaren ungesättigten Bindungen.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Harz zusätzlich Spacer oder Radikalstarter umfasst, die vorzugsweise aus der Gruppe der 1,5-Hexadien-3-ol, 1,4-Pentadien-3-ol, 2-Methyl-1,3-

butadien oder der Acrylate oder Carboxylate, Harnstoffderivate, Allyl- oder Vinylgruppen umfassende Verbindungen oder Siloxan-Verbindungen ausgewählt werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Spacer aus der nachfolgenden Gruppe ausgewählt wird

1,3-Butandiol-diacrylat, 1,4-Butandiol-diacrylat, 1,6-Hexandiol-diacrylat, 1,6-Hexandiol-ethoxylat-diacrylat, 1,6-Hexandiol-propoxylat-diacrylat, 3-Hydroxy-2,2-dimethylpropyl 3-hydroxy-2,2-dimethylpropionat-diacrylat, 5-Ethyl-5-(hydroxymethyl)- β , β -dimethyl-1,3-dioxane-2-ethanol-diacrylat; Bisphenol-A-ethoxylat-diacrylat, Bisphenol-A-glycerolat-(1 glycerol/phenol)-diacrylat, Bisphenol-A-propoxylat-diacrylat, Bisphenol-F-ethoxylat (2 EO/phenol) diacrylat; Di(ethylenglycol)-diacrylat, Ethylenglycol-diacrylat, Fluorescein-*O,O'*-diacrylat, Glycerin-1,3-diglycerolat-diacrylat, Neopentyl-glycol-diacrylat, Neopentyl-glycol-propoxylat (1 PO/OH)-diacrylat, Pentaerythritol-diacrylat-monostearat, Poly(Disperse-Red9-*p*-phenylen diacrylat), Poly(ethylenglycol)-diacrylat, Poly(propylenglycol)-diacrylat, Propylenglycol-glycerolat-diacrylat, Tetra(ethylenglycol)-diacrylat, Tri(propylenglycol)-diacrylat (insbesondere als Gemisch von Isomeren), Tri(propylenglycol)-glycerolat-diacrylat, Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decandimethanol diacrylat, Trimethylolpropan-benzoat-diacrylat, Trimethylolpropan-ethoxylat(1 EO/OH)-methyletherdiacrylat; 1,3,5-Triallyl-1,3,5-triazin-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trion, 3-(*N,N',N'*-Triallyl-hydrazino)-propionsäure, Triallyl 1,3,5-benzoltricarboxylat, Triallylborat, Triallylcyanurat, 2,4,6-Triallyloxy-1,3,5-triazin, Trimethylolpropan-

ethoxylat-triacrylat, Glycerin-propoxylat (1PO/OH) triacrylat, Pentaerythritol-propoxylat-triacrylat, Pentaerythritoltriacrylat,

Trimethylolpropan-propoxylat-triacrylat, Trimethylolpropan-triacrylat;

Diallyl 2,6-dimethyl-4-(3-phenoxyphenyl)-1,4-dihydro-3,5-pyridinedicarboxylat, Diallyl 2,6-dimethyl-4-(4-methylphenyl)-1,4-dihydro-3,5-pyridinedicarboxylat, Diallyl 4-(2,4-dichlorophenyl)-2,6-dimethyl-1,4-dihydro-3,5-pyridinedicarboxylat, Diallyl 4-(2-chlorophenyl)-2,6-dimethyl-1,4-dihydro-3,5-pyridinedicarboxylat;

1,1-Diallyl-1-docosanol, 1,1-Diallyl-3-(1-naphthyl)-harnstoff, 1,1-Diallyl-3-(2,3-dichlorophenyl)-harnstoff, 1,1-Diallyl-3-(2,3-xylyl)-harnstoff, 1,1-Diallyl-3-(2,4,5-trichlorophenyl)-harnstoff, 1,1-Diallyl-3-(2,4-dichlorophenyl)-harnstoff, 1,1-Diallyl-3-(2,4-xylyl)-harnstoff, 1,1-Diallyl-3-(2,5-dichlorophenyl)-harnstoff, 1,1-Diallyl-3-(2,5-xylyl)-harnstoff, 1,1-Diallyl-3-(2,6-dichlorophenyl)-harnstoff, 1,1-Diallyl-3-(2,6-diethylphenyl)-harnstoff, 1,1-Diallyl-3-(2,6-diisopropylphenyl)-harnstoff, 1,1-Diallyl-3-(2,6-xylyl)-harnstoff, 1,1-Diallyl-3-(2-ethyl-6-methylphenyl)-harnstoff, 1,1-Diallyl-3-(2-ethylphenyl)-harnstoff, 1,1-Diallyl-3-(2-methoxy-5-methylphenyl)-harnstoff, 1,1-Diallyl-3-(2-methoxyphenyl)-harnstoff, 1,1-Diallyl-3-(2-methyl-6-nitrophenyl)-harnstoff, 1,1-Diallyl-3-(3,4-dichlorophenyl)-harnstoff, 1,1-Diallyl-3-(3,4-xylyl)-harnstoff, 1,1-Diallyl-3-(3,5-xylyl)-harnstoff, 1,1-Diallyl-3-(3-chloro-benzo(β)thiophen-2-carbonyl)-thioharnstoff;

1,3-Divinyl-5-isobutyl-5-methylhydantoin, 1,4-Butandiol-divinylether, 1,4-Cyclohexandimethanol-divinylether (vorzugsweise als Gemisch von Isomeren), 1,4-Divinyl-

1,1,2,2,3,3,4,4-octamethyltetrasilan, 1,6-Hexandiol-divinylether, 3,6-Divinyl-2-methyltetrahydropyran, 3,9-Divinyl-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecan, Di(ethylen glycol)-divinylether, Divinylsulfon, Divinylsulfoxid, Platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (Komplexlösung), Poly(dimethylsiloxan-co-diphenylsiloxan) (divinyl terminiert), Poly(ethylenglycol)-divinylether, Tetra(ethylenglycol)-divinylether, Tri(ethylenglycol)-divinylether, 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-divinyldisiloxan, 1,4-Pentadien-3-ol, Polymer Carrier VA-Epoxy[®], Protoporphyrin IX, Protoporphyrin-IX-dinatriumsalz, Protoporphyrin IX zinc (II), den Aziden und der Homologen aller oben genannten Verbindungen.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das strahlenhärtbare Harz ein Phenolharz ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Strahlenhärtung mit Elektronenstrahlung erfolgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Energiedosis der zu bestrahlenden Filterpapiere zwischen 10 und 150 kGy, vorzugsweise zwischen 50 und 100 kGy beträgt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Filterpapier aus reiner Cellulose ist oder teilweise oder vollständig aus Kunstfaser ist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Filterpapier eine Berstfestigkeit von wenigstens $0,1 \text{ N/mm}^2$ aufweist.
11. Filtermedium für technische Anwendungen, insbesondere für die Kfz-Industrie und als Industriefilter, dadurch gekennzeichnet, dass das Filtermedium ein Faltenbalg mit einer strahlengehärteten Harzschicht ist und das Filtermedium eine Hydrophobie von wenigstens 6, insbesondere 7, aufweist.
12. Filtermedium nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Polymerisationsgrad des Filterpapiers wenigstens 900 beträgt.
