



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 18 102 T2 2005.12.29**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 237 819 B1**

(51) Int Cl.⁷: **C02F 1/28**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 18 102.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/33696**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 984 265.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/044122**

(86) PCT-Anmeldetag: **13.12.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **21.06.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **11.09.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **09.02.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **29.12.2005**

(30) Unionspriorität:
172488 P 17.12.1999 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(73) Patentinhaber:
**The Procter & Gamble Company, Cincinnati, Ohio,
US**

(72) Erfinder:
**TREMBLAY, Elam, Mario, West Chester, US;
COLLIAS, Ionnis, Dimitris, Mason, US**

(74) Vertreter:
**TER MEER STEINMEISTER & Partner GbR
Patentanwälte, 81679 München**

(54) Bezeichnung: **ENTFERNUNG VON HORMONEN AUS FLÜSSIGKEITEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Hormonen aus Flüssigkeiten durch Filtration. Insbesondere betrifft sie ein Verfahren, welches die Verwendung von Aktivkohlefasern zur Entfernung von Hormonen aus Flüssigkeiten umfasst.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Wasser kann viele unterschiedliche Arten von Verunreinigungen enthalten, einschließlich beispielsweise gesundheitsschädliche Chemikalien. In einer Vielzahl von Umständen sollten diese Verunreinigungen bzw. Kontaminationen entfernt werden, bevor das Wasser verwendet wird, beispielsweise bevor das Wasser zu Trinkwasser wird. Hormone sind ein Beispiel einer potenziell gesundheitsschädlichen Verunreinigung, welche in Trinkwasser gefunden wird. Insbesondere sind Östrogene eine Klasse von Hormonen und Teil einer Gruppe von Chemikalien, welche als endokrine Disruptoren bezeichnet werden. Östrogene, welche aus Pflanzenabgeleiteten Nahrungsmitteln, aus der natürlichen Ausscheidung von weiblichen Säugern oder aus Antibaby-Pillen stammen können, können aus den Abwasserbehandlungsanlagen ausgetragen werden und auf diese Weise in die Hauptwasserversorgung eingeführt werden. Es hat sich gezeigt, dass diese Östrogene bei Männern (sowohl menschlich als auch tierisch) hormonstörende Wirkungen aufweisen können. Darüber hinaus wurden Östrogene mit einer abnehmenden Spermienanzahl in der menschlichen männlichen Bevölkerung sowie mit einem erhöhten Auftreten von Hoden-, Brust- und Prostatakrebs in Verbindung gebracht. Untersuchungen zeigen, dass die Spermienanzahl in Europa um 3,1 Millionen pro ml pro Jahr von 1971 bis 1990 abnahm. Hodenkrebs stieg in England um 55% zwischen 1979 und 1991 mit 1.337 Fällen in 1991. Diagnostizierte Fälle von Prostatakrebs stiegen in England um 40% in derselben Zeit. Siehe die Webseite von Friends of the Earth (FOE) unter http://www.foe.co.uk/fund/welcome/about_foe.html. FOE befindet sich in der Entwicklung einer Zusammenarbeit mit Firmen, welche derzeit Östrogene in die Abwässer abgeben, um Wege zur Entfernung von Substanzen vom Östrogen-Typ aus diesen Abwässern zu erforschen. Siehe Id. Für eine allgemeine Diskussion der potenziell nachteiligen Gesundheitsauswirkungen, welche von der Freisetzung von Hormonen in Wasserquellen resultieren, siehe Ridgeway, T. J. und Wiseman, H., "Removal of oestrogen and oestrogen mimics from the environment", Biochemical Society Transaction (666th Meeting of the Biochemical Society in Sheffield, England), Vol. 24(4), Seiten 675–680 (November 1998).

[0003] Die JP 8164202 offenbart ein Bündel von Hohlfasern, eingewickelt in ein Blatt aus einem reaktiven Material, wie Aktivkohle. Das eingehüllte Bündel wirkt als eine Aufarbeitungssäule für Flüssigkeiten, umfassend z. B. Hormone in Kombination mit anderen Materialien. Das Dokument beschreibt weder die wirksame Entfernung von Hormonen aus Trinkwasser noch offenbart es Details eines Aktivkohlefilters.

[0004] Die US 5,427,683 beschreibt einen Ton-basierten Filter zur Entfernung von Verunreinigungen, z. B. Hormonen, aus wässrigen Abwasserströmen.

[0005] Die US 5,817,237, die EP 792,958 und die US 5,904,854 beschreiben jeweils Aktivkohlefilter. Die Erste beschreibt die Entfernung von Leukozyten und viralen Inaktivierungsmitteln aus Blut oder Blutfraktionen. Die Zweite beschreibt die Herstellung von Filtern mit Fasern mit relativ großen Durchmesser und hoher Schüttdichte und, obwohl die Wasserreinigung beschrieben ist, wird das Problem der Hormonentfernung nicht angerissen. Die US 5,904,854 beschreibt Wasserfilter, welche Mischungen granulärer Aktivkohle und Aktivkohlefasern mit kleinem Durchmesser umfassen, beschreibt allerdings wiederum nicht die Entfernung von Hormonen.

[0006] Die EP 1 109 611, welche als Stand der Technik lediglich gemäß Artikel 54(3) EPÜ relevant ist, beschreibt Wasserfilter, welche gängige physikalische Eigenschaften wie die hierin verwendeten aufweisen, allerdings betreffen sie nicht die Hormonentfernung aus Wasser.

[0007] Bis heute ist ein zur wirksamen Entfernung von Hormonen und insbesondere von Östrogenen aus Wasser fähiger Filter nicht erhältlich. Die Anmelder haben überraschend herausgefunden, dass ein Filter, welcher Aktivkohlefasern umfasst, Hormone vollständig aus Wasser entfernt.

[0008] Dementsprechend ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung die Bereitstellung eines Verfahrens zur wirksamen Entfernung von Hormonen aus einer flüssigen Quelle, worin das Verfahren die Verwendung eines Filters, der Aktivkohlefasern umfasst, einschließt. Die wirksame Entfernung von Hormonen unter Verwendung solch eines Filters wurde bisher im Stand der Technik nicht gezeigt. Der verwendete Filter zeigt vorzugsweise einen geringen Widerstand gegenüber dem Flüssigkeitsfluss durch den Apparat und entfernt die Hormone aus einem deutlichen Flüssigkeitsvolumen vor Erreichen der Sättigung.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0009] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Hormonen aus einer Flüssigkeit, wobei das Verfahren das Inkontaktbringen der

Flüssigkeit mit einem Aktivkohlefasern umfassenden Filter einschließt, wie es in Anspruch 1 angegeben ist.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0010] Die [Fig. 1](#) stellt eine Querschnittsansicht von zwei Aktivkohlefasern dar. Ebenso angegeben sind die jeweiligen Wege, welche von zwei Östrogenmolekülen eingeschlagen werden.

[0011] Die [Fig. 2](#) ist eine Querschnittsansicht einer Mehrzahl von Aktivkohlefasern. Die Fasern haben unterschiedliche Durchmesser.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER VORLIEGENDEN ERFINDUNG

I. Definitionen

[0012] Wie hierin verwendet bedeutet "Aktivkohlefasern" ("ACF") Aktivkohle in einer Form mit einem relativen hohen Aspektverhältnis, d. h. einem Verhältnis von Länge zu Durchmesser. Für die Zwecke der vorliegenden Diskussion hat eine einzelne Aktivkohlefasern ein Aspektverhältnis von mindestens 2. Hierin nützliche ACFs werden detaillierter nachstehend beschrieben.

[0013] Wie hierin verwendet bezieht sich der Begriff "Östrogen" auf jegliche Substanz, natürlich oder synthetisch, welche eine für Östrogenhormone charakteristische biologische Wirkung zeigt, wie Östradiol und Äquivalente davon. Beispiele für Östrogenhormone sind 17 β -Östradiol, α -Östradiol, konjugierte Östrogene, veresterte Östrogene, mikronisiertes Östradiol, Natriumöstrogensulfat, Ethinylöstradiol, Östron, und andere östrogene Steroide sowie Derivate und Ester davon sind für Östrogene repräsentativ. Repräsentative Ester umfassen Östradiol-3,17-diacetat, Östradiol-3-acetat, Östradiol-17-acetat, Östradiol-3,17-divaleralat, Östradiol-3-valerat, Östradiol-17-valerat. Die Verwendung des Begriffs "Östrogen" bezieht sich auf Hormone im Allgemeinen, solange nichts anderes angegeben ist.

[0014] Wie hierin verwendet stellt ein "Filter" einen jeglichen Herstellungsartikel dar, welcher die Aktivkohlefasern enthält und ihnen ihre Funktion zur Entfernung von Hormonen aus Flüssigkeiten ermöglicht. Solch ein Filter kann so einfach sein wie die Fasern und eine Struktur zum Halten der Fasern. Es ist ersichtlich, dass solch eine Fassung zum Verhindern des Verlustes der Fasern während des Betriebs sowie zum Erhalt des erwünschten Inter-Faser-Netzwerks während der Verwendung in der Lage sein muss. Verschiedene repräsentative Ausführungsformen des Filters der vorliegenden Erfindung sind nachstehend beschrieben.

[0015] Wie hierin verwendet beziehen sich die Begriffe "Filter" und "Filtration" auf die Hormonentfernung via Adsorption.

[0016] Wie hierin verwendet bezieht sich der Begriff "Hormon" auf eine chemische Substanz, welche von einer lebenden Zelle in die extrazelluläre Flüssigkeit in niedrigen Mengen freigesetzt wird, die auf eine Zielzelle unter Bildung einer Antwort wirkt. Hormone werden auf der Basis der chemischen Struktur klassifiziert; die meisten Hormone sind Polypeptide, Steroide oder von einer einzelnen Aminosäure abgeleitet (Kirk-Othmer "Concise Encyclopedia of Chemical Technology", John Wiley & Sons, Inc., 4. Ausgabe (1999), Seite 1055). Steroidhormone umfassen Östrogene, Androgene (z. B. Testosteron und Derivate davon), Corticoide, und Progestine. Das Verfahren der vorliegenden Erfindung richtet sich vorzugsweise auf die Entfernung von Steroidhormonen, insbesondere von Östrogenen, aus einer Flüssigkeit (vorzugsweise Wasser).

[0017] Wie hierin verwendet und solange nicht anders angegeben soll der Begriff "Wasser" sich auf Flüssigkeiten im Allgemeinen beziehen.

II. Aktivkohlefasern

[0018] Aktivkohlefasern können durch ihre Länge, durch den Durchmesser, die Porosität, die spezifische Oberfläche und die Elementzusammensetzung charakterisiert werden. Die Länge soll den Abstand von einem Ende zum anderen Ende einer Faser beschreiben. Der Durchmesser bezieht sich auf den mittleren Durchmesser einer Faser. Die Porosität ist durch die mittlere Porengröße der Faser gekennzeichnet. Die spezifische Oberfläche ist ein Maß für die Faseroberfläche, einschließlich der Fläche innerhalb der Poren, pro Einheit der Masse der Faser. Für die vorliegende Erfindung besitzen Aktivkohlefasern: spezifische Oberflächen vorzugsweise in einem Bereich von 100 bis 4.000 m²/g, besonders bevorzugt von 500 bis 3.000 m²/g, noch mehr bevorzugt von 1.200 bis 2.000 m²/g; Durchmesser in einem Bereich von 5 bis 50 μ m, besonders bevorzugt von 10 bis 25 μ m, noch mehr bevorzugt von 15 bis 20 μ m; Porengrößen vorzugsweise von 0,25 nm (2,5 Å) bis 300 nm, vorzugsweise von 0,5 nm (5 Å) bis 200 nm, noch mehr bevorzugt von 1 nm (10 Å) bis 100 nm, und Faserlängen von 10 μ m bis kontinuierlich, besonders bevorzugt von 200 μ m bis 10 mm, noch mehr bevorzugt von 1 mm bis 6 mm. Bevorzugte ACFs besitzen ein Aspektverhältnis von mindestens 5 und vorzugsweise von 10 bis 2.000, besonders bevorzugt von 10 bis 500. Die Kohlefasern können massiv oder hohl sein. Aktivkohlefasern haben einen schmalen Sub-Mikrometer-Bereich von Oberflächenmerkmalen, die nicht in anderen Aktivkohleformen, wie Granulaten, Pellets oder anderen unregelmäßigen Formen, die mit Kohlenstoff imprägniert sind, gefunden

werden.

[0019] Die Herstellung von Aktivkohlefasern ist detailliert in der Literatur beschrieben, und solche Fasern sind kommerziell von verschiedenen Anbietern erhältlich. Im Allgemeinen werden Carbonfasern durch Carbonisieren von Polyacrylnitril (PAN), Phenolharz, Pech, Cellulosefasern oder anderen faserförmigen Kohlenstoffoberflächen in einer Inertatmosphäre hergestellt. Die Rohmaterialien, aus denen die Ausgangsfasern gebildet werden, variieren und umfassen Pech, hergestellt aus dem Restöl der Rohöldestillation, dem Restöl aus dem Naphtha-Cracken, Ethylenbodenöl, verflüssigtes Kohle-Öl oder Steinkohlenteer durch Behandlung, wie die Filtrationsreinigung, Destillation, Hydrierung oder katalytisches Cracken. Die Ausgangsfasern können durch verschiedene Verfahren gebildet werden, einschließlich des Schmelzspinnens und Schmelzblasens. Die Carbonisierung und Aktivierung verleiht den Fasern höhere Oberflächen. Beispielsweise sind Aktivkohlefasern kommerziell erhältlich von Anshan East Asia Carbon Fibers Co., Ltd. (Anshan, China) als Carboflex® (Petroleum-basiert) und von der Osaka Gas Chemicals Co., Ltd. (Osaka, Japan) als Renoves A®-Reihen-AD'ALL (Steinkohlenteer-basiert). Anshan's Carboflex®-Aktivkohlefasern sind 20 µm im Durchmesser mit einer spezifischen Oberfläche von ungefähr 1.000 m²/g. Sie treten in verschiedenen Längen im Bereich von 200 µm bis zu einem kontinuierlichen Filament auf. Osaka Gas Chemicals' Renoves A®-Reihen-AD'ALL-Aktivkohlefasern sind 18 µm im Durchmesser mit verschiedenen spezifischen Oberflächen im Bereich von 1.000 bis 2.500 m²/g. Sie treten ebenso in verschiedenen Längen im Bereich von 700 µm bis zu einem kontinuierlichen Filament auf.

III. Filter

A. Strukturen

[0020] Die Schüttdichte wird im Stand der Technik in der Regel zur Beschreibung von Kohlenstoff-haltigen Strukturen verwendet. Die Filter der vorliegenden Erfindung besitzen eine Schüttdichte von 0,16 bis 0,6 g/cm³, vorzugsweise von 0,2 bis 0,4 g/cm³. Nach Berechnung der Schüttdichte und Kenntnis der Dimensionen der Aktivkohlefaser kann man den mittleren Zwischenabstand zwischen den Fasern bestimmen. Es wurde herausgefunden, dass der Zwischenabstand zwischen den Fasern (ebenso als Inter-Faser-Abstand bezeichnet) der kritische Parameter ist, welcher die Entfernung von Hormonen kontrolliert bzw. reguliert. Optimale Zwischenabstände werden erreicht, wenn die Aktivkohlefasern entlang der Längs- oder Fließachse des Filters komprimiert werden.

[0021] Ohne an irgendeine Theorie gebunden sein

zu wollen, wird angenommen, dass die überraschende Fähigkeit der vorliegenden Filter zur Entfernung von Hormonen auf dem Inter-Faser-Abstand basiert, der aus der Packung der Aktivkohlefasern resultiert. Es wird angenommen, dass das Anhaften der Hormone auf den Aktivkohlefasern auf elektrostatische, van-der-Waals- und hydrophobe Kräfte zurückzuführen ist. Diese Kräfte haben unterschiedliche Vorzeichen, oder äquivalent sind einige von ihnen anziehend und einige abstoßend. Beispielsweise sind die elektrostatischen Kräfte typischerweise abstoßend, da ein Großteil der Oberflächen negativ geladen ist (außer für modifizierte Oberflächen sowie für einige unmodifizierte Ton-Strukturen und Asbeste). Auf der anderen Seite sind van-der-Waals- und hydrophobe Kräfte typischerweise anziehend. Der Netto-Effekt all dieser Kräfte ist typischerweise ein Minimum in der Wechselwirkungsenergie, ein so genanntes sekundäres Minimum, welches das Anhaften von Mikroorganismen an Oberflächen bedingt. In Bezug auf die Wechselwirkungsabstände haben elektrostatische Kräfte einen charakteristischen Abstand von ungefähr 50 nm, wohingegen van-der-Waals-Kräfte einen charakteristischen Abstand von ungefähr 100 nm aufweisen.

[0022] Bezüglich des Mechanismus des Flusses von Hormonen in dem Filter wird angenommen, dass der Abstand zwischen zwei benachbarten Fasern, c , zum Erreichen des Anhaftens von Hormonen an den Fasern kritisch ist (siehe [Fig. 1](#)). Im Allgemeinen können Hormone dicht an die Oberfläche einer Faser heranfließen, sodass die Gesamtanziehungskraft ein Anhaften an der Oberfläche hervorrufen würde (siehe Hormon A in [Fig. 1](#)). Auf der anderen Seite können die Hormone weit von der Faseroberfläche entfernt fließen, sodass die Gesamtanziehungskraft sie nicht in Richtung der Faseroberfläche zum Anhaften "Ziehen" kann (siehe Hormon B in [Fig. 1](#)).

[0023] Hinsichtlich der Wirkung des Inter-Faser-Abstandes (ebenso Abstand/Zwischenraum genannt) auf das Hormon-Anhaften auf den Faseroberflächen wird angenommen, dass ein optimaler Bereich von Inter-Faser-Abständen existiert, welcher für das Hormon-Anhaften an den Fasern und die Entfernung aus dem Wasser erforderlich ist. Wenn dieser Inter-Faser-Abstand, c (siehe [Fig. 1](#)), relativ groß ist, kommt der Großteil der Hormone nicht dicht genug an die Faseroberfläche heran, um ein Anhaften an die Oberflächen durch die oben erwähnten Kräfte hervorzurufen. Als ein Ergebnis wird der Großteil der Hormone nicht aus der eintretenden Flüssigkeit entfernt und verhalten sich so wie das Hormon B in [Fig. 1](#). Auf der anderen Seite, wenn dieser Inter-Faser-Abstand relativ klein ist, kommt der Großteil der Hormone dicht an die Oberfläche der Faser heran und erfährt die oben erwähnten Kräfte. Jedoch sind die Scherbedingungen an diesen schmalen Spalten hoch, und es wird angenommen, dass die Scherkräfte hoch genug

sind, um die anziehenden Kräfte zwischen dem Hormon und den Kohlenstoffoberfläche zu überwinden. Unter diesen Bedingungen kann es einige Hormone geben, die sich wie die Hormone A in [Fig. 1](#) verhalten, welche an den Fasern anhaften. Jedoch wird angenommen, dass aufgrund der hohen Scherkräfte diese Hormone sich zu einem späteren Zeitpunkt wieder entfernen. Als ein Ergebnis wird der Großteil der Hormone nicht aus dem eintretenden Wasser entfernt. Daher existiert ein optimaler Bereich an Inter-Faser-Abständen, welcher ein Gleichgewicht zwischen Scherkräften, Anziehungs- und Abstoßungskräften bildet. Dieses Gleichgewicht stellt sicher, dass Hormone während ihres Flusses in den Kohlefaserfiltern entfernt werden.

[0024] Ein Verfahren zum Aufbau eines Aktivkohlefasersfilters, welcher zur Entfernung sämtlicher Hormone aus einer Flüssigkeit in der Lage ist, umfasst das Platzieren von Aktivkohlefasern in einen Hohlzylinder und das Anlegen einer linearen Kraft entlang der Achse des Zylinders, wodurch die Fasern komprimiert werden. Es sollte verstanden werden, dass die zu behandelnde Flüssigkeit entlang der Achse des Zylinders fließt, welche ebenso die Achse der Komprimierung darstellt. Die beschriebene axiale Komprimierung ist nur ein Mittel zur Komprimierung der Fasern, und andere Mittel zur Komprimierung umfassen, allerdings ohne darauf begrenzt zu sein, einen hydraulischen Druck durch eine Membran, gegenläufige Gelenke auf einer Walze, welche gegen die in einer Hohlform befindlichen Fasern drücken, ein Hebeldruckelement oder eine hydraulische Presse. Es sollte weiter verstanden werden, dass der Zylinder ebenso jede andere Form, wie einen Kasten oder einen Kegel, darstellen kann, welche sich selbst für eine axiale Komprimierung der Fasern eignet. Wahlweise können sie durch ein Haftmittel gebunden werden, wenn die Fasern nicht in das fertige Strukturgehäuse komprimiert werden. Zusätzlich können die Aktivkohlefasern in eine Ringform gebracht werden, um den Vorteil eines radialen Flüssigkeitsflusses zu erhalten.

[0025] Darüber hinaus und wahlweise können die Kohlefasern aus einem Durchmesserbereich ausgewählt sein, sodass beim Zusammenbringen der Zwischenabstand zwischen den ersten Fasern mit größerem Durchmesser zu den zweiten Fasern mit kleineren Durchmessern genau passt und dass Fasern mit sukzessive kleineren Durchmessern in den verbleibenden Zwischenraum zwischen den verschiedenen ausgewählten größeren Fasern passen. Durch die Auswahl der Faserdurchmesser und – längen kann die Größe, Form und Oberfläche des Zwischenraums im Wesentlichen kontrolliert bzw. reguliert werden und in einem kleineren Maßstab einheitlich gestaltet werden, als dieses möglich wäre, wenn ein einziger Faserdurchmesser verwendet würde. Zusätzlich können die Aktivkohlefasern mit anderen

Materialien unterschiedlicher Formen kombiniert werden, um den Zwischenabstand zu kontrollieren bzw. zu regulieren. Solche Materialien können kohlenstoffhaltig oder nichtkohlenstoffhaltig sein.

[0026] In einer Ausführungsform, welche in [Fig. 2](#) dargestellt ist, kann der Aktivkohlefilter verlängerte größere Fasern umfassen, welche mit einer Vielzahl kleinerer Fasern derartig verpresst bzw. komprimiert ist, dass die kleineren Fasern den Zwischenraum zwischen den großen Fasern ausfüllen, wodurch sukzessive kleinere und parallele Zwischenräume entlang der Achse der Fasern und kontinuierlich in der axialen Faserrichtung durch die gesamte Struktur gebildet werden. In dieser Ausführungsform wird ersichtlich, dass die Größe der gebildeten Zwischenräume viel kleiner ist als die Fasereinheiten, dass sie innerhalb der Struktur einheitlich sind und durch den Durchmesser der ausgewählten Fasern leicht kontrolliert bzw. reguliert werden können.

B. Hormonentfernung

[0027] Die in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung nützlichen Filter umfassen Aktivkohlefasern und sind zur wirksamen Entfernung von Hormonen aus einer Wasserquelle in der Lage. Die Verwendung solcher Filter würde daher offensichtlich die Gesundheitsrisikosituation in vielen Trinkwasserquellen, in denen Hormone vorliegen, verbessern. Beispielsweise erlaubt die Fähigkeit zur Entfernung von Hormonen in solch einem hohen Anteil innerhalb solch einer langen Verwendungsdauer (d. h. bevor sie einen Ausfall aufgrund von Sättigung erreichen) die Reinigung von Wasser dahingehend, dass sie Wasser ohne unangemessenes Gesundheitsrisiko trinkbar machen.

[0028] Hinsichtlich der Entfernung von Hormonen entfernen die Verfahren der vorliegenden Erfindung mindestens 90% der in der fraglichen Flüssigkeit enthaltenen Hormone. Vorzugsweise werden mindestens 99%, besonders bevorzugt mindestens 99,9% der Hormone aus der Flüssigkeit entfernt. Ein Testverfahren zur Bestimmung einer Fähigkeit eines gegebenen Filters zur Entfernung von Hormonen aus einer Flüssigkeit wird in dem Abschnitt Testverfahren unten angegeben.

[0029] Die Anmelder haben herausgefunden, dass beim Durchleiten einer Testflüssigkeit in der Form von destilliertem Wasser, welches Hormon in bekannter Konzentration enthält, durch einen hierin beschriebenen Filter in einer bekannten Fließgeschwindigkeit innerhalb einer angegebenen Zeitdauer die Filtration eine vollständige Hormonentfernung (d.h. bis zur Detektionsgrenze des Verfahrens) erzielte.

IV. Herstellungsartikel

[0030] Herstellungsartikel bzw. Manufakturartikel zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung umfassen den Filter und Information, welche den Verbraucher mittels geschriebener oder gesprochener Worte und/oder mittels Bildern informiert, dass die Verwendung des Filters Wasserfiltrationsvorteile vermittelt, welche die Entfernung von Hormonen, insbesondere von Östrogenen, einschließt, und diese Information kann die Beanspruchung einer Überlegenheit gegenüber anderen Filterprodukten in dieser Hinsicht einschließen. In einer äußerst erwünschten Variation trägt der Herstellungsartikel die Information, welche mitteilt, dass die Verwendung des Filters verminderte Anteile an Hormonen, einschließlich Östrogenen, zur Verfügung stellt. Dementsprechend ist die Verwendung von Verpackungen zusammen mit Informationen, welche den Verbraucher durch Worte und/oder durch Bilder informieren, dass die Verwendung des Filters Vorteile, wie eine verbesserte Verminderung der Wasserverunreinigungen, wie sie hierin diskutiert sind, zur Verfügung stellt, wichtig. Die Information kann beispielsweise die Werbung in sämtlichen üblichen Medien sowie Stellungnahmen und Symbole auf der Verpackung oder dem Filter selbst einschließen, um den Verbraucher über die einzigartigen Hormonentfernungsfähigkeiten zu informieren. Die Information kann durch verbale Mittel, nur durch geschriebene Mittel oder durch beides kommuniziert werden.

V. Testverfahren

[0031] Es werden 10 l destilliertes Wasser, enthaltend 100 mM 17 β -Östradiol (nichtradioaktiv von Sigma Inc., Milwaukee, WI; Katalog # E8875 & Lot # 77H0666) und 10 μ Ci (20.000.000 Zerfälle (Disintegrationen) pro Minute (dpm)) tritiiertes 17 β -Östradiol (radioaktiv von Life Science Products, Inc., Boston, MA; Katalog # NET317 & Lot # 3329349) werden durch den Testfilter in einer Fließrate von 1 l pro Minute geleitet. Die Hintergrundcounts, C, werden unter Verwendung von destilliertem Wasser bestimmt und dienen als Kontrolle. Die Counts des eintretenden Wassers, enthaltend das gelabelte Östradiol, werden gemessen, die Kontrollcounts C werden abgezogen, und der Unterschied wird als X dpm verzeichnet. Ein-ml-Proben des Abflusses werden nach jedem Liter Durchfluss entnommen. Fünfzehn ml Ultra Gold High Flash Point-Szintillations-Cocktail (Packard Instrument Co., Meriden, CT) werden zu jeder Abflussprobe zugesetzt, und die Proben werden unter Verwendung eines Packard Tri Carb 2500 TR-Flüssigszintillationsanalysators (Packard Instrument) gezählt. Die Counts der Abflussproben werden gemessen, die Kontrollcounts C werden abgezogen, und der Unterschied wird als Y_v dpm verzeichnet, worin v das Volumen, in Litern, des Wassers darstellt, welches zur Zeit der Probennahme durchgeflossen ist. Die

prozentuale Entfernung von Hormon für eine jede Probe wird berechnet als $[(X - Y_v/X) \times 100]$.

VI. Beispiel

[0032] ACF wird zur Verwendung als ein Filtermedium unter Verwendung von Edelstahlzylinderhalterungen, erhältlich von Robert James Sales, Inc. (Cincinnati, OH) als Teil # PR1216 verpackt. Diese Halterungen haben einen inneren Durchmesser von 5 cm. Die Edelstahlhalter bzw. -halterungen werden mit Geschirrspülmittel (z. B. Dawn[®]), Bleiche (z. B. Clorox[®]) gereinigt und mit Leitungswasser (z. B. 5:1.000-Verdünnung) verdünnt. Die Halterungen werden mit warmem Leitungswasser gespült und anschließend erneut mit Isopropylalkohol gespült. Die Halterungen werden 3 Stunden lang an der Luft getrocknet und anschließend montiert und verpackt gemäß dem folgenden Verfahren.

[0033] Ein Abflussverschluss und eine Dichtung werden auf die Edelstahlhalterungen geklemmt. Ein O-Ring, ein Zwischenstück und ein Edelstahlsieb mit einem Durchmesser von 1 Inch und 80 Mesh wird auf den Boden des Rohrs gelegt. Es werden 85 g Anshan's Carboflex[®] P3200 Pech-basierte Aktivkohlefaser in die Halterungen gegeben. Ein O-Ring, ein Edelstahlsieb mit 80 Mesh und ein Zwischenstück werden in dieser Reihenfolge oben auf die ACF in dem Zylinder eingesetzt. Eine Dichtung wird oben auf die Halterung gelegt. Ein Zulaufkolben/Drehverschluss, mit O-Ringen an dem Kolben versetzt, wird in den oberen Teil der Halterung eingesetzt und unter Verwendung einer Sanitärbefestigungsklammer befestigt. Es wird eine Zielbetttiefe aus ACF-Material von 15,2 cm durch Einstellen der Kolbenposition unter Verwendung eines Imbusschlüssels erreicht. Das resultierende Bettvolumen beträgt 309 cm³.

[0034] Es werden 10 l destilliertes Wasser, enthaltend 100 nM 17 β -Östradiol (nichtradioaktiv von Sigma Inc., Milwaukee, WI; Katalog # E8875 & Lot # 77H0666) und 10 μ Ci (~ 20.000.000 Zerfälle pro Minute (dpm)) tritiiertes 17 β -Östradiol (radioaktiv von Life Science Products, Inc., Boston, MA; Katalog # NET317 & Lot # 3329349) durch den Filter in einer Fließrate von 1 l pro Minute durchgeleitet. Es sollte verzeichnet werden, dass die Konzentration des 17 β -Östradiols ungefähr 200 mal der höchste Anteil ist, welcher in dem Abfluss einer Abwasserbehandlungsanlage verzeichnet wurde. Darüber hinaus sind die Hintergrundcounts des verwendeten destillierten Wassers (d. h. Kontrollprobe) 22 dpm. Die Counts des eintretenden Wassers, enthaltend das Östradiol, werden als 1.700 dpm gemessen. Ein-ml-Proben werden nach jedem Liter Durchsatz genommen. Fünfzehn ml Ultra Gold High Flash Point-Szintillations-Cocktail (Packard Instruments Co., Meriden, CT) werden zu jeder Probe zugesetzt und unter Verwendung eines Packard Tri Carb 2500 TR-Flüssigszintil-

lationsanalysators (Packard Instruments, Meriden, CT) gezählt. Die Counts des austretenden Wassers (in allen Proben konsistent) waren nicht deutlich unterschiedlich von jenen der Kontrollproben. Daher wird geschlossen, dass der Filter das 17 β -Östradiol vollständig entfernt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von Hormonen aus Trinkwasser, wobei das Verfahren das Kontaktieren des Wassers mit einem Aktivkohlefasern umfassenden Filter umfasst, wobei das Filter eine Schüttdichte von 0,16 g/cm³ bis 0,6 g/cm³ besitzt, die Fasern Durchmesser von 5 μ m bis 50 μ m und Längen von 10 μ m bis kontinuierlich aufweisen, wobei das Filter mindestens 90% der Hormone aus einer Trinkwasserquelle bei einer Wasser-Fließrate von 1 Liter pro Minute bei einem Gesamtzulaufvolumen von 10 Litern bei einer Hormonkonzentration von 100 nM entfernt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Filter eine Schüttdichte von 0,2 bis 0,4 g/cm³ besitzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei die Aktivkohlefasern Durchmesser von 10 bis 25 μ m, vorzugsweise 15 bis 20 μ m; Faserlängen von 200 μ m bis 10 mm, vorzugsweise 1 mm bis 6 mm; und Aspektverhältnisse von 10 bis 2.000, vorzugsweise 10 bis 500, aufweisen.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Aktivkohlefasern Oberflächen von 100 bis 4.000 m²/g, vorzugsweise 500 bis 3.000 m²/g, weiter vorzugsweise 1.200 bis 2.000 m²/g; und Porengrößen von 0,25 bis 300 nm, vorzugsweise 0,5 bis 200 nm, weiter vorzugsweise 1 bis 100 nm, aufweisen.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Filter eine Mischung aus Aktivkohlefasern mit unterschiedlichem durchschnittlichen Durchmesser umfasst.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Filter mindestens 99%, vorzugsweise mindestens 99,9% der Hormone bei einer Fließrate von 1 Liter pro Minute bei einem Gesamtzulaufvolumen von 10 Litern bei einer Hormonkonzentration von 100 nM entfernt.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

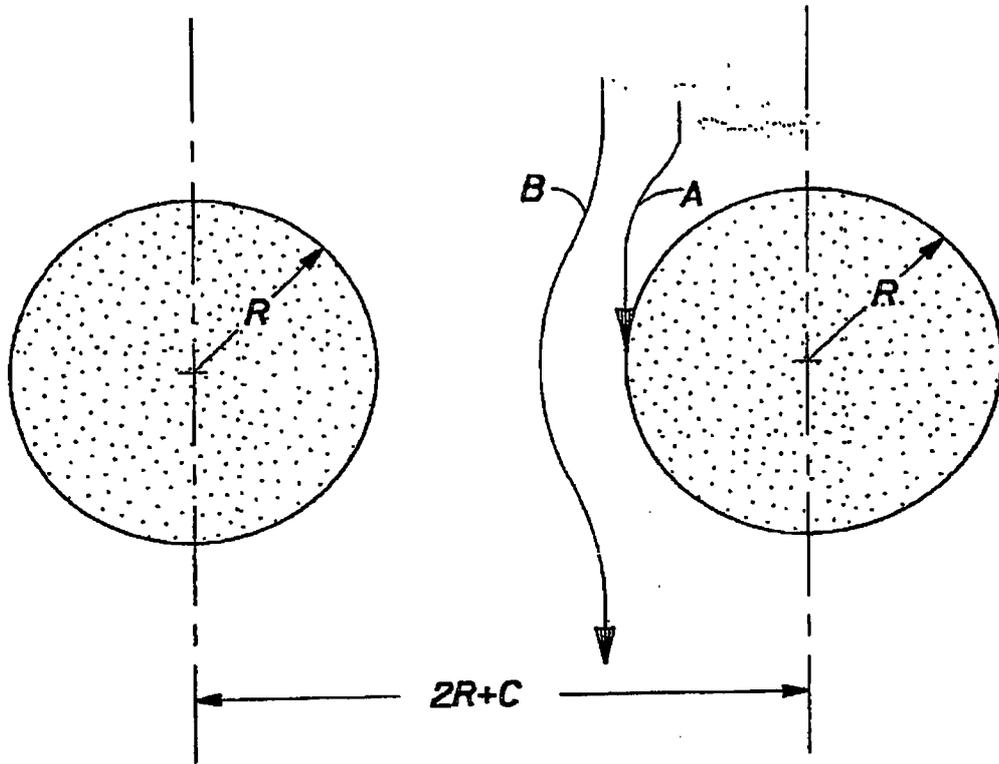


Fig. 1

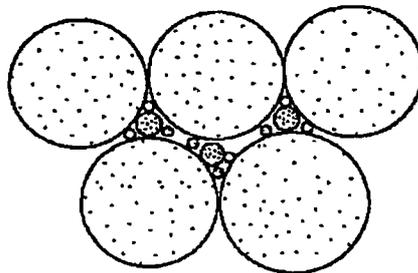


Fig. 2