



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 18 995 T2** 2005.07.28

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 090 668 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 18 995.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP99/02052**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 913 697.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/056850**

(86) PCT-Anmeldetag: **16.04.1999**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **11.11.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **11.04.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **28.07.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **28.07.2005**

(51) Int Cl.⁷: **B01D 39/14**

**F16K 15/04, C07K 14/705, A61K 31/22,
C02F 1/68, D06M 13/10, D06M 13/342**

(30) Unionspriorität:

12119598	30.04.1998	JP
14487598	26.05.1998	JP
19566398	10.07.1998	JP

(73) Patentinhaber:

**Chelest Corp., Osaka, JP; Chubu Chelest Co. Ltd.,
Osaka, JP**

(74) Vertreter:

Samson & Partner, Patentanwälte, 80538 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, NL

(72) Erfinder:

**NAMBU, Nobuyoshi, Yokkaichi-shi, Mie-ken
510-0886, JP; ITO, Osamu, Yokkaichi-shi, Mie-ken
510-0886, JP; MIHARA, Nobutake, Chiba-shi,
Chiba-ken 262-0044, JP; DOI, Takao,
Yokkaichi-shi, Mie-ken 510-0886, JP**

(54) Bezeichnung: **CHELAT-BILDENDER FILTER UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG**

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 einen Chelat-bildenden Filter, der Metallionen oder Metalloid-Ionen und unlösliche Verunreinigungen in einer zu behandelnden Flüssigkeit wirksam entfernen kann, um die Flüssigkeit zu reinigen, ein Verfahren zur Herstellung desselben und ein Verfahren zur Reinigung einer Flüssigkeit unter Verwendung des Chelat-bildenden Filters. Gemäß der vorliegenden Erfindung kann eine Vielfalt von Chelat-bildenden Ionen wirksam entfernt (oder eingefangen) werden, und unlösliche Verunreinigungen können wirksam entfernt werden, indem die Art einer Chelat-bildenden funktionellen Gruppe, die in eine Faser einzuführen ist, welche den Filter aufbaut, abhängig von der Art der zu entfernenden Ionen in der zu behandelnden Flüssigkeit geeignet gewählt wird.

Demgemäß kann dieser Filter beispielsweise wirksam für die Zwecke

- (1) der Entfernung (oder des Einfangens) von Kupfer, Zink, Nickel, Cobalt und anderen Schwermetallionen und unlöslichen Verunreinigungen, die in einer wässrigen Flüssigkeit oder einer öligen Flüssigkeit enthalten sind, oder
- (2) der Entfernung (oder des Einfangens) von Bor, Germanium, Arsen, Antimon, Selen und anderen Metalloiden und unlöslichen Verunreinigungen, die in einer wässrigen Flüssigkeit oder einer öligen Flüssigkeit enthalten sind, für die Reinigung speziell von Industrieabwasser, Trinkwasser, Wasser zur Nahrungsmittelverarbeitung sowie von essbaren Ölen und Ölen für die Nahrungsmittelverarbeitung wirksam verwendet werden.

Stand der Technik

[0002] In einigen Industrieabwässern ist eine Vielfalt von schädlichen Schwermetallionen enthalten und muss im Hinblick auf die Verhütung von Umweltverschmutzung ausreichend durch eine Abwasserbehandlung entfernt werden. Zusätzlich beeinträchtigen Schwermetall-Komponenten, die in Flusswasser und Grundwasser enthalten sind, ebenfalls den menschlichen Körper, und es müssen ausreichende Maßnahmen gegen diese Schwermetall-Komponenten ergriffen werden, wenn das Flusswasser oder Grundwasser beispielsweise als Trinkwasser oder als Wasser zur Nahrungsmittelverarbeitung verwendet wird. Weiter müssen Metalle, die möglicherweise beispielsweise Hydrierungskatalysatoren bei der Herstellung von beispielsweise essbaren Ölen oder Ölen zur Nahrungsmittelverarbeitung kontaminieren, so weit wie möglich entfernt werden, da sie die Lagerstabilität und den menschlichen Körper beeinträchtigen.

[0003] Bor, eine Art von Metalloid, oder eine Bor-Verbindung ist in der natürlichen Welt weit verbreitet und ist für den menschlichen Körper ein essentielles Element. Jedoch wurde nachgewiesen, dass eine übermäßige Einnahme dieses Elements den menschlichen Körper schädlich beeinflusst. Fälle, von denen angenommen wird, dass sie durch vom Menschen bewirkte Verschmutzung mit Bor-Komponenten in Flüssen oder Grundwasser verursacht werden, sind mitgeteilt worden, was Befürchtungen eines schlechten Einflusses der Wiederaufbereitung derartigen Wassers auslöst. Zusätzlich zu Bor sind beispielsweise Arsen und Arsen-Verbindungen für den menschlichen Körper schädlich und müssen so weit wie möglich beispielsweise aus Trinkwasser entfernt werden, das im Verdacht steht, durch diese Substanzen kontaminiert zu sein.

[0004] Wenn eine Flüssigkeit beispielsweise als Bewässerungswasser, Wasser zur Nahrungsmittelverarbeitung, essbare Öle oder Öle zur Nahrungsmittelverarbeitung verwendet wird, müssen zusätzlich zu derartigen metallischen Komponenten und Metalloid-Komponenten unlösliche Verunreinigungen entfernt werden.

[0005] Unter diesen Umständen hat die vorliegende Erfindung Untersuchungen vorgenommen, um einen Filter bereitzustellen, der diese Metallionen oder Metalloid-Ionen und deren Verbindungen aus einer zu behandelnden Flüssigkeit, wie Wasser oder essbaren Ölen, wirksam einfangen und entfernen kann oder der weiter gleichzeitig wirksam unlösliche Verunreinigungen, die in der zu behandelnden Flüssigkeit enthalten sind, entfernen kann, um dadurch die Flüssigkeit zu reinigen, und eine Technik zu entwickeln, die eine zu behandelnde Flüssigkeit, wie Wasser und Öle, unter Verwendung des Filters reinigen kann.

[0006] Ein Ionenaustauschharz ist traditionell in großem Umfang verwendet worden, um schädliche Metallionen zu entfernen und nützliche Metallionen einzufangen, die beispielsweise in Bewässerungswasser oder Abwasser enthalten sind, aber seine Wirkung für die selektive Adsorption und Abtrennung von Metallionen in niedriger Konzentration ist nicht notwendigerweise ausreichend.

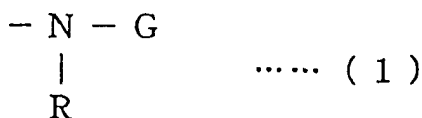
[0007] Ein Chelat-Harz mit der Eigenschaft der Bildung eines Chelats mit Metallionen, um dadurch selektiv diese Ionen einzufangen, weist eine ausgezeichnete selektive Einfangeigenschaft gegenüber Metallionen, insbesondere Schwermetallionen, auf, und ist auch wirksam verwendet worden, um Schwermetalle auf dem Gebiet der Wasserbehandlung zu entfernen oder einzufangen. Jedoch werden die meisten dieser Chelat-Harze einfach durch Einführung einer Chelat-bildenden funktionellen Gruppe, wie Iminodiessigsäure, hergestellt und zeigen nicht immer eine zufriedenstellende Chelat-bildende Fähigkeit.

[0008] Herkömmliche Ionenaustauschharze und Chelat-bildende Harze sind perlenartige Harze mit einer starren dreidimensionalen vernetzten Struktur, die durch ein Vernetzungsmittel, wie Divinylbenzol, verliehen wird, und die Diffusionsgeschwindigkeit und Permeation von Metallionen und Regenerierungsmitteln in die Harze ist gering, und deshalb ist die Behandlungseffizienz gering. Zusätzlich ist im Fall der Entsorgung der verwendeten Harze, die nicht wieder aufbereitet werden, auf Probleme wie die Schwierigkeit bei der Verbrennung und die komplizierte Volumenverringerng von verwendeten Harzen deutlich hingewiesen worden.

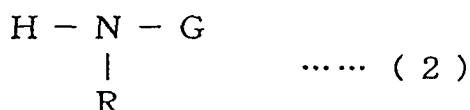
[0009] Als mögliche Lösung für diese Probleme bei perlenartigen Chelat-bildenden Harzen ist ein faseriges oder blattartiges Chelat-Material vorgeschlagen worden (japanische ungeprüfte Patentanmeldung Veröffentlichung Nr. 7-10925). Dieses faserige oder blattartige Chelat-Material weist viele Vorteile auf, wie folgt. Beispielsweise weist dieses Material eine große spezifische Oberfläche auf und umfasst eine Chelat-bildende Gruppe an seiner Oberfläche, wo Metallionen adsorbiert oder beseitigt werden, und besitzt deshalb einen verbesserten Adsorptions- und Eliminierungswirkungsgrad. Zusätzlich können eine Verbrennung und andere Behandlungen des Chelat-Materials leicht durchgeführt werden. Jedoch erfordert die Produktion des faserigen oder blattartigen Chelat-Materials ein kompliziertes Verfahren unter Verwendung von ionisierender Strahlung, und es ist auf eine Anzahl von Nachteilen hingewiesen worden, beispielsweise technische Voraussetzungen, Sicherheit und Produktionskosten.

[0010] Weiter wird nicht erwartet, dass die herkömmlichen Chelat-Harze oder faserigen oder blattartigen Chelat-Materialien unlösliche Verunreinigungen, welche die zu behandelnde Flüssigkeit kontaminieren, zu mehr als einer geringen Menge entfernen, obwohl sie die Fähigkeit zeigen, Metallionen zu einem gewissen Ausmaß einzufangen, wie oben erwähnt. Deshalb müssen, um derartige unlösliche Verunreinigungen zu entfernen, um dadurch die zu behandelnde Flüssigkeit ausreichend zu reinigen, die unlöslichen Verunreinigungen in der zu behandelnden Flüssigkeit vor oder nach der Entfernung der Metallionen beispielsweise durch das Chelat-Harz entfernt werden, und es muss eine Behandlung verwendet werden, die mindestens zwei Schritte umfasst, um eine zuverlässige Reinigungswirkung zu erzielen.

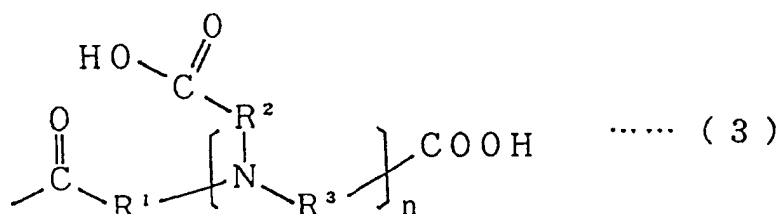
[0011] Unter diesen Umständen haben die gegenwärtigen Erfinder Untersuchungen vorgenommen, die darauf abzielen, eine Chelat-bildende Faser zu entwickeln, die eine zufriedenstellende Fähigkeit zum Einfangen von Metallionen, Metalloid-Ionen oder deren Verbindungen aufweist, leicht einer Verbrennung zu unterziehen ist und durch ein einfaches und sicheres Verfahren mit geringen Kosten produziert werden kann. Als Teil der Ergebnisse dieser Untersuchungen entwickelten die gegenwärtigen Erfinder eine Chelat-bildende Faser, die erhalten wird, indem man eine Faser, die in einem Molekül eine Hydroxylgruppe, eine Aminogruppe oder eine andere reaktive funktionelle Gruppe aufweist, wie Baumwolle oder eine andere Pflanzenfaser oder Seide oder eine andere Tierfaser, mit einer Amin-Verbindung (vorzugsweise z.B. D-Glucamin, N-Methyl-D-glucamin oder Dihydroxypropylamin), welche durch die folgende allgemeine Formel (2) dargestellt wird und die Fähigkeit zur Bildung eines Chelats aufweist, oder mit einem Säureanhydrid einer Polycarbonsäure (bevorzugt beispielsweise Nitrilotriessigsäureanhydrid, Ethylendiamintetraessigsäuredianhydrid oder Diethylentriaminpentaessigsäuredianhydrid) reagieren lässt, welche durch die folgende allgemeine Formel (4) dargestellt wird, um dadurch eine Chelat-bildende funktionelle Gruppe, die durch die folgende allgemeine Formel (1) dargestellt wird, oder eine Chelat-bildende funktionelle Gruppe, die durch die folgende allgemeine Formel (3) dargestellt wird, einzuführen. Sie haben bereits früher eine Patentanmeldung mit dieser Technologie eingereicht.



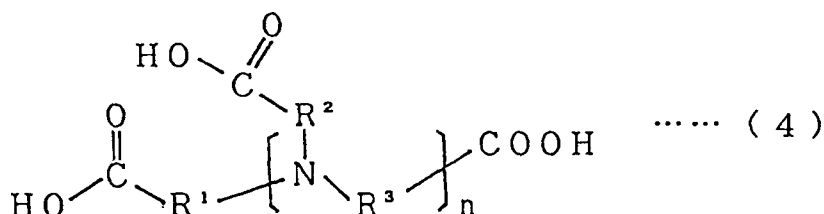
[worin G einen Rest eines Ketten-Zuckeralkohols oder einen Rest eines mehrwertigen Alkohols darstellt und R ein Wasserstoffatom, eine (Nieder)alkylgruppe oder -G darstellt (worin G die gleiche Bedeutung aufweist, wie oben definiert, und eine Gruppe sein kann, die identisch mit dem oben erwähnten G oder verschieden davon ist)]



[worin G und R die gleichen Bedeutungen aufweisen, wie oben definiert]



(worin jedes von R^1 , R^2 und R^3 eine Niederalkylengruppe ist und n eine ganze Zahl von 1 bis 4 bezeichnet)



(worin R^1 , R^2 , R^3 und n die gleichen Bedeutungen aufweisen, wie oben definiert)

[0012] Die Chelat-bildende Faser mit der Chelat-bildenden funktionellen Gruppe, die durch die Formel (1) oder (3) dargestellt wird und in ein Fasermolekül eingeführt worden ist, wurde zuerst von den gegenwärtigen Erfindern entwickelt, und die Faser selbst war zu dem Zeitpunkt neu, als die vorliegende Patentanmeldung eingereicht wurde.

[0013] Die Chelat-bildende Faser, in die die funktionelle Gruppe eingeführt worden ist, welche durch die allgemeine Formel (1) dargestellt wird, weist eine zufriedenstellende Fähigkeit des Einfangens von Metalloid-Ionen oder deren Verbindungen als Chelat auf. Die Chelat-Faser, in die die funktionelle Gruppe eingeführt worden ist, die durch die allgemeine Formel (3) dargestellt wird, weist eine zufriedenstellende Fähigkeit des Einfangens von Kupfer-, Zink-, Nickel- oder Cobalt- und anderen Schwermetallionen und deren Verbindungen als Chelat auf.

[0014] Eine derartige Chelat-Faser, in der die Chelat-bildende funktionelle Gruppe in ein Fasermolekül eingeführt worden ist, weist eine ausgezeichnete Chelat-Einfangfähigkeit auf und kann leicht hergestellt werden und ist so in der Praxis im Vergleich zu herkömmlichen granulären Chelat-Harzen sehr nützlich.

[0015] Demgemäß ist es ein erstes Ziel der vorliegenden Erfindung, unter Verwendung der Wirkung des Einfangens von Metalloiden oder Schwermetallen oder deren Verbindungen und unter Verwendung der Wirkung der Entfernung von unlöslichen Verunreinigungen einen Chelat-bildenden Filter bereitzustellen, der aus einer zu behandelnden Flüssigkeit Metalloide, Schwermetalle oder deren Verbindungen einfangen oder entfernen kann und gleichzeitig unlösliche Verunreinigungen entfernen kann, und ein Verfahren zur Reinigung einer Flüssigkeit unter Verwendung des Filters bereitzustellen. Die Wirkung des Einfangens von Metalloiden, Schwermetallen oder deren Verbindungen verwendet die speziellen Merkmale der Chelat-bildenden Faser, d.h. die zufriedenstellende Chelat-bildende Eigenschaft, und die Wirkung der Entfernung von unlöslichen Verunreinigungen verwendet die speziellen Merkmale, dass die Chelat-bildende Faser in Form einer Faser vorliegt.

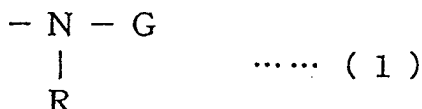
[0016] Noch ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur leichten Produktion eines Chelat-bildenden Filters bereitzustellen, der sowohl eine optimale Chelat-bildende Fähigkeit für verschiedene einzufangende Ionen als auch die Fähigkeit zur Entfernung von unlöslichen Verunreinigungen aufweist.

Offenbarung der Erfindung

[0017] Der erfindungsgemäße Chelat-bildende Filter umfasst zumindest als Teil eines Filtermaterials eine Chelat-bildende Faser mit einer Chelat-bildenden funktionellen Gruppe, die in ein Molekül einer natürlichen Faser und/oder einer regenerierten Faser eingeführt ist. Der Chelat-bildende Filter kann in einer zu behandelnden Flüssigkeit ein Chelat aus Chelat-bildenden Ionen einfangen und kann gleichzeitig unlösliche Verunreinigungen

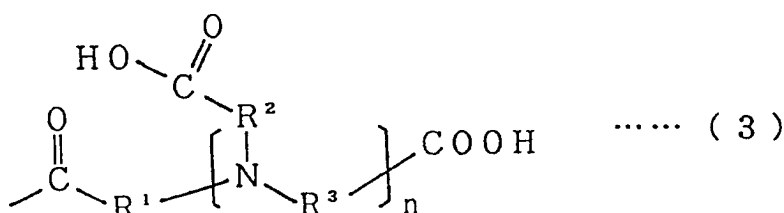
gen entfernen.

[0018] Die in ein Molekül der Faser, welche den Chelat-bildenden Filter aufbaut, einzuführenden Chelat-bildenden funktionellen Gruppen umfassen eine Gruppe, die durch die folgende allgemeine Formel (1) dargestellt wird und eine Aminogruppe und mindestens zwei Hydroxylgruppen mit Kohlenstoff vereinigt aufweist:



[worin G einen Rest eines Ketten-Zuckeralkohls oder einen Rest eines mehrwertigen Alkohols darstellt und R ein Wasserstoffatom, eine (Nieder)alkylgruppe oder -G darstellt (worin G die gleiche Bedeutung aufweist, wie oben definiert, und eine Gruppe sein kann, die mit dem oben erwähnten G identisch oder davon verschieden ist)],

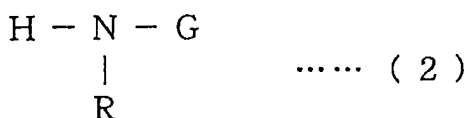
oder eine Acylgruppe, die durch die folgende allgemeine Formel (3) dargestellt wird:



(worin jedes von R¹, R² und R³ eine Niederalkylengruppe darstellt und n eine ganze Zahl von 1 bis 4 bezeichnet).

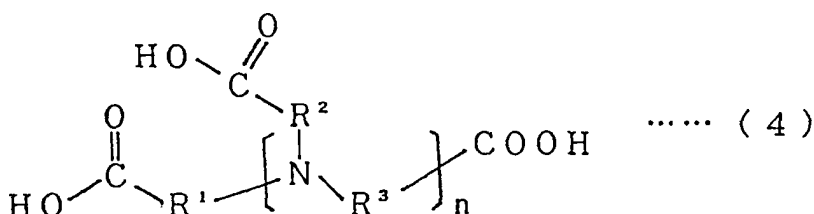
[0019] Von den Chelat-bildenden funktionellen Gruppen, die durch die allgemeine Formel (1) dargestellt werden, werden typisch funktionelle Gruppen bevorzugt, in denen in der allgemeinen Formel (1) G ein Rest, in dem eine Aminogruppe aus D-Glucamin eliminiert ist, oder eine Dihydroxypropylgruppe ist und R ein Wasserstoffatom oder eine Niederalkylgruppe ist. Diese Chelat-bildenden funktionellen Gruppen können direkt in eine reaktive funktionelle Gruppe in einem Molekül einer natürlichen Faser und/oder einer regenerierten Faser eingeführt werden oder können über eine weitere reaktive funktionelle Gruppe in ein Molekül eingeführt werden, das diese Fasern aufbaut.

[0020] Der Chelat-bildende Filter kann leicht erhalten werden, indem man die Amin-Verbindung, die durch die folgende allgemeine Formel (2) dargestellt wird und eine Aminogruppe und mindestens zwei Hydroxylgruppen mit Kohlenstoff vereinigt aufweist:



[worin G und R die gleichen Bedeutungen aufweisen, wie oben definiert]

oder ein Säureanhydrid einer Polycarbonsäure, die durch die folgende allgemeine Formel (4) dargestellt wird:



(worin R¹, R², R³ und n die gleichen Bedeutungen aufweisen, wie oben definiert)

direkt mit einer reaktiven funktionellen Gruppe in einem Fasermolekül, das den Filter aufbaut, reagieren lässt oder mit einer weiteren reaktiven funktionellen Gruppe reagieren lässt; die reaktive funktionelle Gruppe wird vor der Umsetzung in ein Molekül eingeführt, das die Faser aufbaut.

[0021] Die Chelat-bildende funktionelle Gruppe wird in der eingeführten Menge, die aus der folgenden Gleichung berechnet wird, zu vorzugsweise gleich oder mehr als 10 Gew. % und bevorzugter gleich oder mehr als 20 Gew. % eingeführt. Indem man sicherstellt, dass die funktionelle Gruppe innerhalb dieses Bereiches eingeführt wird, kann der resultierende Chelat-bildende Filter wirksamer die Einfang- und Entfernungswirkung ge-

gegenüber Metallionen und Metalloid-Ionen zeigen.

Eingeführte Menge (Gew. %) = $\frac{[(\text{Gewicht der Faser nach Reaktion} - \text{Gewicht der Faser vor Reaktion}) / (\text{Gewicht der Faser vor Reaktion})] \times 100}{}$

[0022] Als Faser zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung können natürliche Fasern und/oder regenerierte Fasern verwendet werden. Unter diesen werden typisch natürliche und regenerierte Fasern bevorzugt, die jeweils eine reaktive funktionelle Gruppe in einem Fasermolekül aufweisen, von denen cellulosische Pflanzenfasern und regenerierte Fasern oder Seide, Wolle und andere Tierfasern besonders bevorzugt sind.

[0023] In der vorliegenden Erfindung zeigt ein Filter, bei dem die funktionelle Gruppe, die durch die allgemeine Formel (1) dargestellt wird, in ein Fasermolekül eingeführt worden ist, eine zufriedenstellende Fähigkeit des Einfangens von Metalloid-Elementen oder deren Verbindungen (darunter Bor oder Bor-Verbindungen) als Chelat, und ein Filter, bei dem die funktionelle Gruppe, die durch die allgemeine Formel (3) dargestellt wird, in ein Fasermolekül eingeführt worden ist, zeigt eine zufriedenstellende Fähigkeit des Einfangens von Schwermetall-Elementen und deren Verbindungen als Chelat.

[0024] Demgemäß können, indem man eine Flüssigkeit durch eine Vorrichtung treten lässt, an der der Chelat-bildende Filter befestigt ist, ionische Substanzen und unlösliche Verunreinigungen in der Flüssigkeit gleichzeitig entfernt werden, und die Flüssigkeit kann gereinigt werden. Der Filter kann deshalb wirksam für die Reinigung von verschiedenen wässrigen oder öligen Flüssigkeiten verwendet werden, wie nachstehend beschrieben.

[0025] In noch einem weiteren Aspekt stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur leichteren Produktion des Chelat-bildenden Filters mit dem obigen Verhalten bereit. Dieses Verfahren umfasst speziell die Verarbeitung einer Faser zu einem Filter, wobei die Faser in einem Molekül eine funktionelle Gruppe aufweist, die mit der Chelat-bildenden Verbindung reagieren kann, und das Reagierenlassen der reaktiven funktionellen Gruppe in dem Fasermolekül auf direkte Weise oder über ein Vernetzungsmittel mit einer Chelat-bildenden Verbindung, um dadurch eine Chelat-bildende funktionelle Gruppe in das Fasermolekül einzuführen.

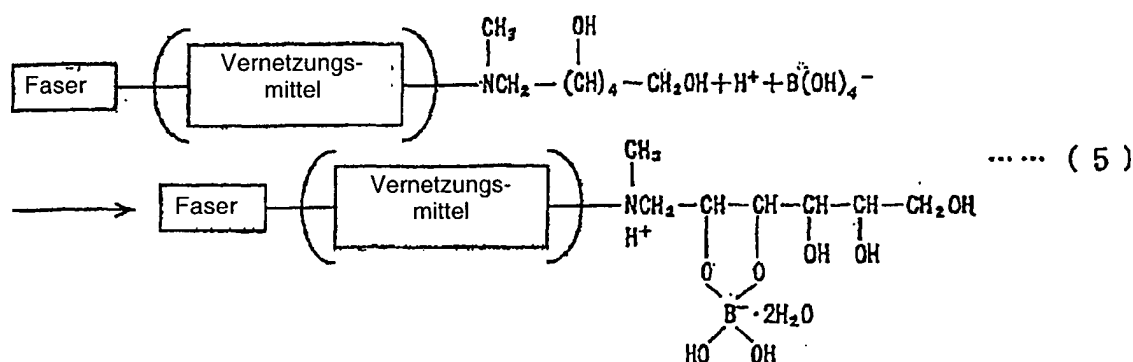
[0026] Als Chelat-bildende Verbindungen zur Verwendung in diesem Verfahren können die Amin-Verbindung, die durch die allgemeine Formel (2) dargestellt wird, und das Säureanhydrid der Polycarbonsäure, die durch die allgemeine Formel (4) dargestellt wird, verwendet werden. Als bevorzugtes Verfahren wird ein Verfahren empfohlen, welches die Schritte einschließt: Verwenden einer Faser, die in einem Molekül eine funktionelle Gruppe aufweist, welche mit einem Säureanhydrid reagieren kann, Reagierenlassen des Fasermoleküls mit einem Säureanhydrid mit einer reaktiven Doppelbindung als Vernetzungsmittel und anschließendes Reagierenlassen des Fasermoleküls mit einer Verbindung, die in einem Molekül eine Carboxylgruppe und beispielsweise eine Aminogruppe, Iminogruppe oder Thiolgruppe aufweist. Speziell umfassen derartige Verbindungen beispielsweise Aminosäuren, Iminodiessigsäure, Iminodibernsteinsäure, Ethylendiamindiessigsäure, Ethylendiamintriessigsäure, Ethylendiamindibernsteinsäure, Thioglycolsäure, Thioäpfelsäure, Thiosalicylsäure und Mercaptopropionsäure.

Beste Weise zur Durchführung der Erfindung

[0027] Die Merkmale der vorliegenden Erfindung werden in weiterer Einzelheit mit Bezug auf typische Chelat-bildende funktionelle Gruppen, die in ein Molekül einer natürlichen Faser und/oder einer regenerierten Faser einzuführen sind, und Verfahren zur Einführung derselben erläutert.

[0028] Ein erster Chelat-bildender Filter gemäß der vorliegenden Erfindung weist die Chelat-bildende funktionelle Gruppe auf, die durch die allgemeine Formel (1) dargestellt wird und in ein Fasermolekül eingeführt wird, das den Filter aufbaut. Dieser Chelat-bildende Filter kann erhalten werden, indem man eine Faser mit einer reaktiven funktionellen Gruppe, wie einer Hydroxylgruppe oder einer Aminogruppe, in einem Molekül direkt oder über eine weitere reaktive funktionelle Gruppe mit der Amin-Verbindung, die durch die allgemeine Formel (2) dargestellt wird, reagieren lässt.

[0029] Die Chelat-bildende Faser, in die die Chelat-bildende funktionelle Gruppe eingeführt worden ist, welche durch die allgemeine Formel (1) dargestellt wird, weist eine zufriedenstellende Chelat-einfangende Fähigkeit gegenüber Metalloid-Ionen auf. Wie im folgenden Schema (5) gezeigt, veranschaulicht diese Konfiguration das Einfangen von Boriionen durch einen Faser-Filter, in den beispielsweise ein Rest von N-Methyl-D-glucamin eingeführt worden ist, als Beispiel:



[0030] Speziell weist diese Chelat-bildende Faser eine Gruppe mit einer Aminogruppe und zwei oder mehr Hydroxylgruppen, insbesondere eine Gruppe mit mindestens zwei Hydroxylgruppen, die mit benachbarten Kohlenstoffen vereinigt sind, auf, die in ein Fasermolekül eingeführt worden ist, und zeigt eine zufriedene Chelatbildende Fähigkeit gegenüber Bor und anderen Metalloiden, um dadurch wirksam die Metalloide einzufangen.

[0031] Bevorzugte Gruppen, welche diese Anforderungen erfüllen, werden durch die Formel (1) dargestellt. In der Formel (1) stellt G einen Rest eines Ketten-Zuckeralkohols oder einen Rest eines mehrwertigen Alkohols dar und stellt R ein Wasserstoffatom, eine (Nieder)alkylgruppe oder -G dar (worin G die gleiche Bedeutung aufweist, wie oben definiert, und mit dem oben erwähnten G identisch oder davon verschieden sein kann). Für R ist Wasserstoff oder eine (Nieder)alkylgruppe sehr geeignet. In der obigen Formel schließt die (Nieder)alkylgruppe (C₁-C₆)-Alkylgruppen ein, von denen die Methylgruppe oder Ethylgruppe besonders bevorzugt ist.

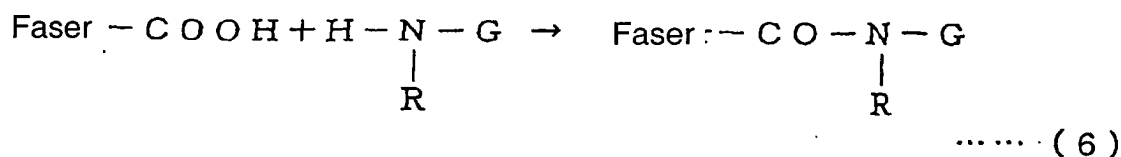
[0032] Unter den Gruppen, die von der allgemeinen Formel (1) dargestellt werden, sind typisch Gruppen bevorzugt, in denen G ein Rest eines Ketten-Zuckeralkohols oder ein Rest eines mehrwertigen Alkohols ist und R ein Wasserstoffatom oder eine (Nieder)alkylgruppe ist. Beispiele für diese Gruppen umfassen Zuckeralkohol-Reste, in denen eine Aminogruppe aus beispielsweise D-Glucamin, D-Galactamin, D-Manosamin, D-Arabitamin, N-Methyl-D-glucamin, N-Ethyl-D-glucamin, N-Methyl-D-galactamin, N-Ethyl-D-galactamin, N-Methyl-D-mannosamin oder N-Ethyl-D-arabitamin eliminiert worden ist, oder Dihydroxyalkylgruppen. Im Hinblick auf die Leichtigkeit der Einführung in ein Fasermolekül oder die Verfügbarkeit von Materialien wird ein Rest, in dem eine Aminogruppe aus D-Glucamin oder N-Methyl-D-glucamin eliminiert worden ist, oder eine Dihydroxypropylgruppe am meisten bevorzugt.

[0033] In diesem Zusammenhang zeigen Gruppen, in denen G in der allgemeinen Formel (1) ein cyclischer Zuckeralkohol mit einer Pyranose-Ringstruktur ist, eine unzureichende Chelat-einfangende Fähigkeit gegenüber Metalloiden und sind nicht wünschenswert. Dies ist wahrscheinlich der Fall, da der Freiheitsgrad der Hydroxylgruppen in diesen Gruppen beschränkt ist.

[0034] Diese Gruppen, die in ein Fasermolekül einzuführen sind, um die Fähigkeit der Bildung eines Chelats mit Metalloiden zu verleihen, können direkt oder indirekt über eine vernetzende Bindung, wie nachstehend erwähnt, mit einer reaktiven funktionellen Gruppe (z.B. Hydroxylgruppe, Aminogruppe, Iminogruppe, Carboxylgruppe, Aldehydgruppe oder Thiolgruppe) in dem Fasermolekül vereinigt werden.

[0035] Als Verfahren zur Einführung der Metalloidchelat-bildenden funktionellen Gruppe in eine Faser kann das folgende Verfahren verwendet werden. Speziell lässt man eine derartige reaktive funktionelle Gruppe, wie oben erwähnt, welche ein Fasermolekül inhärent aufweist, oder eine reaktive funktionelle Gruppe, die durch Modifikation eingeführt wird, direkt mit der Amin-Verbindung reagieren, die durch die allgemeine Formel (2) dargestellt wird, oder man lässt die reaktive funktionelle Gruppe mit einer Verbindung reagieren, die in einem Molekül zwei oder mehr funktionelle Gruppen, wie eine Epoxygruppe, eine reaktive Doppelbindung, eine Halogengruppe, eine Aldehydgruppe, eine Carboxylgruppe und eine Isocyanatgruppe, aufweist, reagieren und lässt dies dann mit der Amin-Verbindung reagieren, die durch die allgemeine Formel (2) dargestellt wird.

[0036] Speziell lässt man, wenn das Fasermolekül beispielsweise eine Hydroxylgruppe und eine Carboxylgruppe aufweist, diese Gruppen direkt mit der Amin-Verbindung reagieren, die durch die allgemeine Formel (2) dargestellt wird, um diese Verbindung in Form einer seitenständigen Gruppe in das Fasermolekül einzuführen. Eine typische Reaktion in diesem Fall wird durch das folgende Schema (6) gezeigt:



(worin G und R die gleichen Bedeutungen aufweisen, wie oben definiert).

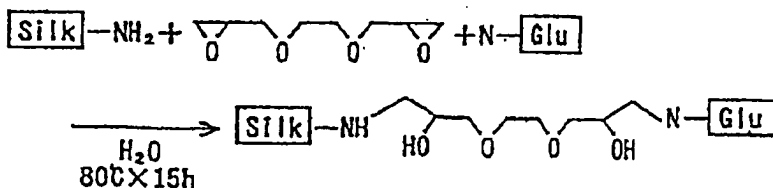
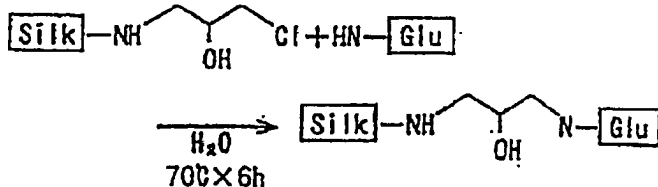
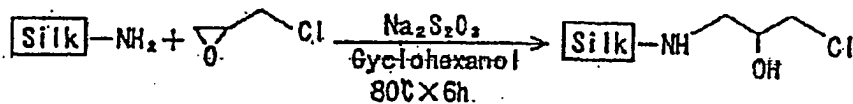
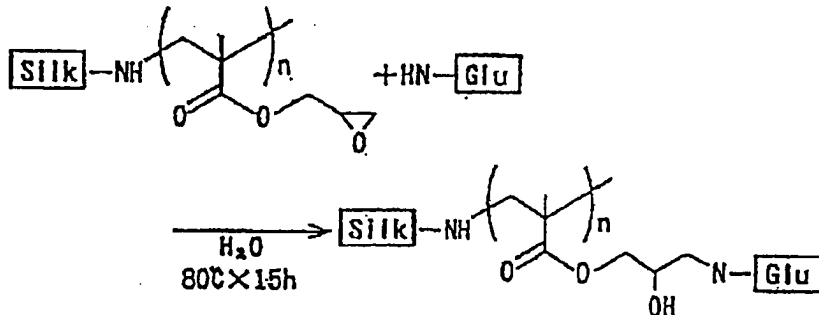
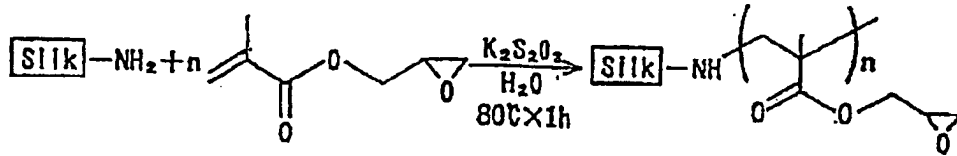
[0037] Wenn eine reaktive funktionelle Gruppe in dem Fasermolekül eine schlechte Reaktivität mit der Amin-Verbindung aufweist, lässt man die Faser zuerst mit einem Vernetzungsmittel reagieren, um eine funktionelle Gruppe mit einer hohen Reaktivität mit der Amin-Verbindung in Form einer seitenständigen Gruppe in die Faser einzuführen, und dann lässt man diese funktionelle Gruppe mit der Amin-Verbindung reagieren, um eine Gruppe mit einer Metalloidchelat-bildenden Fähigkeit in Form einer seitenständigen Gruppe in die Faser einzuführen. Das letztgenannte Verfahren wird bevorzugt, da das Verfahren gegebenenfalls die Metalloid-Einfangfähigkeit (d.h. die eingeführte Menge einer Gruppe mit einer Metalloidchelat-bildenden Fähigkeit) gemäß einem beabsichtigten Zweck steuern kann, indem die Mengen des Vernetzungsmittels und der Amin-Verbindung bezüglich der Faser eingestellt werden.

[0038] Bevorzugte Vernetzungsmittel zur Verwendung hierin schließen Verbindungen ein, die jeweils zwei oder mehr und bevorzugt zwei Gruppen aus beispielsweise einer Epoxygruppe, einer reaktiven Doppelbindung, einer Halogengruppe, einer Aldehydgruppe, einer Carboxylgruppe und einer Isocyanatgruppe aufweisen. Beispiele für derartige bevorzugte Vernetzungsmittel umfassen Glycidylmethacrylat, Glycidylacrylat, Allylglycidylether, Glycidylsorbat, Epichlorhydrin, Epibromhydrin, Ethylenglycoldiglycidylether, Neopentylglycoldiglycidylether, Glycerindiglycidylether, Polypropylenglycoldiglycidylether, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Glyoxal, Glyoxylsäure, Toluoldiisocyanat und Hexamethylendiisocyanat. Unter diesen sind typisch beispielsweise Glycidylmethacrylat, Epichlorhydrin und Ethylenglycoldiglycidylether bevorzugt.

[0039] Typische Beispiele für Reaktionen bei der Einführung der Amin-Verbindung unter Verwendung eines derartigen Vernetzungsmittels, wie oben beschrieben, sind wie folgt.

Seide ist durch $\boxed{\text{Silk}}$ -NH₂ gezeigt

N-Methyl-D-glucamin: CH₃NHCH₂(CHOH)₄CH₂OH ist durch HN- $\boxed{\text{Glu}}$ gezeigt



[0040] Die Reaktion zur Einführung einer Gruppe mit zur Fähigkeit der Bildung eines Chelats mit Metalloiden in eine Faser, die den Filter aufbaut, unter Verwendung eines solchen Vernetzungsmittels ist nicht besonders beschränkt. Ein bevorzugtes Verfahren umfasst den Schritt, dass man eine Faser, die zu einem Filter verarbeitet worden ist, mit einer Lösung, welche das Vernetzungsmittel in einem polaren Lösungsmittel wie Wasser, N,N'-Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid gelöst enthält, bei etwa 60°C bis 100°C über etwa 30 Minuten bis mehrere zehn Stunden in Kontakt kommen und reagieren lässt, wobei, falls erforderlich, beispielsweise ein Reaktionskatalysator oder ein Emulgator verwendet wird. Gemäß dieser Reaktion lässt man das Vernetzungsmittel mit einer reaktiven funktionellen Gruppe (z.B. Hydroxylgruppe oder Aminogruppe) in einem Fasermolekül, das den Filter aufbaut, reagieren, so dass es sich dadurch mit der Faser vereinigt, und eine funktionelle Gruppe, die leicht mit der Amin-Verbindung, wie durch die allgemeine Formel (2) dargestellt, reagieren kann, kann in das Fasermolekül eingeführt werden.

[0041] Anschließend lässt man die Faser mit der eingeführten funktionellen Gruppe mit einer Lösung, welche die Amin-Verbindung in einem polaren Lösungsmittel wie Wasser, N,N'-Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid gelöst enthält, falls erforderlich in Mitbewesenheit eines Reaktionskatalysators bei 60°C bis 100°C über etwa 30 Minuten bis mehrere zehn Stunden in Kontakt kommen und reagieren, und eine Aminogruppe in der Amin-Verbindung reagiert mit einer reaktiven funktionellen Gruppe (z.B. Epoxygruppe oder Halogengruppe) des Vernetzungsmittels, wodurch ein Filter geliefert wird, bei dem die Gruppe, die durch die allgemeine Formel (1) dargestellt wird und die Fähigkeit zur Bildung eines Chelats mit Metalloiden besitzt, in Form einer seitenständigen Gruppe in das Fasermolekül eingeführt ist.

[0042] Diese Reaktion wird gewöhnlich Schritt für Schritt durchgeführt, aber in einigen Reaktionssystemen werden das Vernetzungsmittel und die Amin-Verbindung gleichzeitig mit dem Filter in Kontakt gebracht, wodurch man die beiden Verbindungen gleichzeitig mit einer Faser reagieren lässt, die den Filter aufbaut.

[0043] Bei einem weiteren Chelat-bildenden Filter gemäß der vorliegenden Erfindung ist die Chelat-bildende funktionelle Gruppe, die durch die allgemeine Formel (3) dargestellt wird, in eine Faser eingeführt, welche den Filter aufbaut. Die funktionelle Gruppe wird durch ein Verfahren eingeführt, bei dem man das Fasermolekül mit der Chelat-bildenden Verbindung reagieren lässt, welche durch die allgemeine Formel (4) dargestellt wird. Stickstoff und Carbonsäure in der Acylgruppe, die durch dieses Verfahren eingeführt wird, zeigen eine zufriedenstellende Fähigkeit des Einfangens von Kupfer-, Zink-, Nickel-, Cobalt- und anderen Schwermetallionen als Chelat.

[0044] Die Niederalkylengruppe, die von R^1 bis R^3 in der allgemeinen Formel (3) dargestellt wird, umfasst (C_1 - C_6)-Alkylengruppen, von denen Methylen, Ethylen und Propylen typisch bevorzugt sind. Eine besonders bevorzugte Wiederholungszahl n ist 1 oder 2.

[0045] Wenn eine Faser, die in einem Molekül eine funktionelle Gruppe aufweist, die mit der Amino-Verbindung reagieren kann, mit einem Säureanhydrid der Polycarbonsäure reagieren gelassen wird, welche durch die allgemeine Formel (4) dargestellt wird, wird die Acylgruppe, die durch die allgemeine Formel (3) dargestellt wird, in Form einer seitenständigen Gruppe in das Fasermolekül eingeführt. Carbonsäuren in der Acylgruppe weisen eine sehr hohe Chelatreaktivität mit Metallionen auf, und wenn eine zu behandelnde Flüssigkeit, die Metallionen enthält, mit dem Faserfilter behandelt wird, das die eingeführte Acylgruppe aufweist, bilden die Metallionen, die in der Flüssigkeit enthalten sind, ein Metallchelate und werden effizient eingefangen.

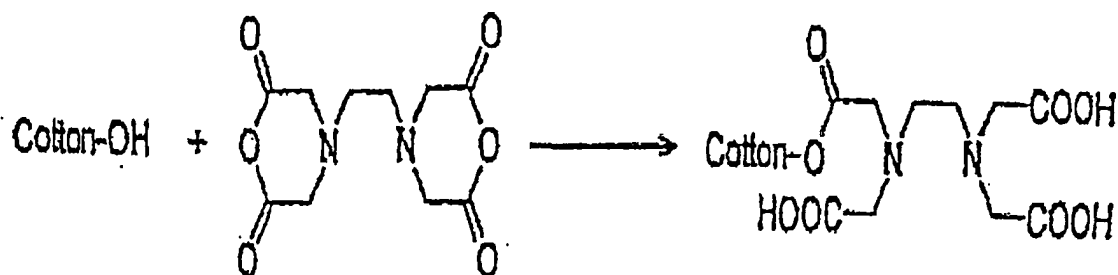
[0046] Bevorzugte Beispiele für Säureanhydride der Polycarbonsäuren, die durch die allgemeine Formel (4) dargestellt werden, umfassen, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, Nitrilotriessigsäureanhydrid (NTA-Anhydrid), Ethylendiamintetraessigsäuredianhydrid (EDTA-Dianhydrid), Ethylendiamintetraessigsäuremonoanhydrid (EDTA-Monoanhydrid), Diethylentriaminpentaessigsäuredianhydrid (DTPA-Dianhydrid) und Diethylentriaminpentaessigsäuremonoanhydrid (DTPA-Monoanhydrid), von denen NTA-Anhydrid, EDTA-Dianhydrid und DTPA-Dianhydrid besonders bevorzugt sind.

[0047] Wenn ein derartiges Säureanhydrid in einem polaren Lösungsmittel wie N,N'-Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid gelöst wird und mit einer Faser als Filtermaterial beispielsweise bei etwa 60°C bis 100°C über etwa 30 Minuten bis zu mehreren Stunden reagieren gelassen wird, reagiert die Säureanhydridgruppe mit einer reaktiven funktionellen Gruppe (z.B. Hydroxylgruppe oder Aminogruppe) in einem Fasermolekül, das den Filter aufbaut, und wird damit vereinigt. So wird eine Chelat-bildende funktionelle Gruppe, die aus der Acylgruppe zusammengesetzt ist, in Form einer seitenständigen Gruppe eingeführt, wodurch ein Filter geliefert wird, das eine ausgezeichnete selektive Adsorption von Metallionen zeigt.

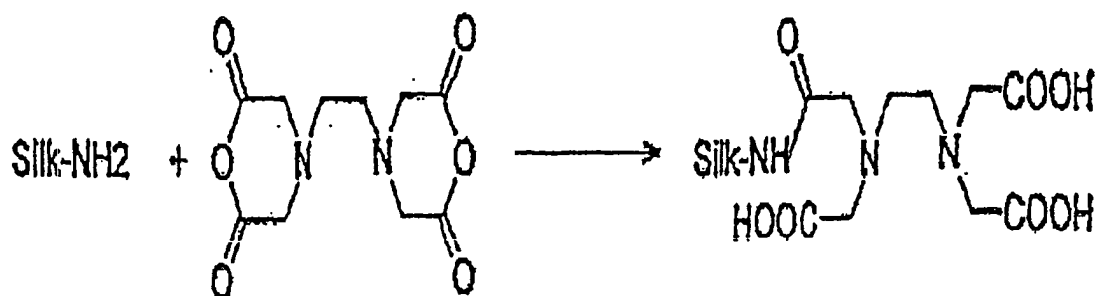
[0048] Wenn das Fasermolekül, das den Filter aufbaut, keine reaktive funktionelle Gruppe aufweist, sollte vor der Reaktion der Faser mit dem Säureanhydrid der Polycarbonsäure vorteilhaft zuerst durch ein beliebiges Mittel, wie Oxidation oder Pfropfpolymerisation, eine reaktive funktionelle Gruppe in die Faser eingeführt werden. Wenn die Faser, falls überhaupt, eine reaktive funktionelle Gruppe mit einer geringen Reaktivität mit dem Säureanhydrid der Polycarbonsäure aufweist, ist es ebenfalls wirksam, vor der Reaktion der Faser mit dem Säureanhydrid der Polycarbonsäure eine reaktive funktionelle Gruppe mit einer hohen Reaktivität einzuführen.

[0049] Indem man eine Reaktion von Baumwolle oder Seide mit Ethylendiamintetraessigsäuredianhydrid als Beispiel betrachtet, wird eine Einführungsreaktion der Acylgruppe schematisch wie folgt veranschaulicht.

(Im Fall von Baumwolle [Cotton])



(Im Fall von Seide [Silk])



[0050] Der Fall, in dem man das Säureanhydrid der Polycarbonsäure mit einer Hydroxylgruppe oder Amino-Gruppe in dem Fasermolekül reagieren lässt, ist in dem obigen Schema als typisches Beispiel veranschaulicht. Andere Fälle, in denen die Acylgruppe unter Verwendung von =NH, -SH oder anderen reaktiven funktionellen Gruppen eingeführt wird, können auf ähnliche Weise in Betracht gezogen werden.

[0051] So wird die Acylgruppe, die durch die allgemeine Formel (3) dargestellt wird, in das Fasermolekül eingeführt, welches den Filter aufbaut, um einen Filter zu liefern, der eine zufriedenstellende selektive Adsorptionswirkung gegenüber Schwermetallionen zeigt und eine zufriedenstellende Einfangwirkung nicht nur um den neutralen Bereich herum, sondern auch in einem niedrigen pH-Bereich und selbst dann, wenn der Filter bei zu behandelndem Wasser mit einer niedrigen Schwermetallionenkonzentration verwendet wird, aufweist.

[0052] Metalle, die durch das Filter mit der eingeführten Chelat-bildenden funktionellen Gruppe einzufangen sind, umfassen beispielsweise Kupfer, Nickel, Cobalt, Zink, Calcium, Magnesium und Eisen sowie Seltenerd-elemente, einschließlich Scandium und Yttrium, Lanthanoide, einschließlich Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Europium, Gadolinium, Dysprosium, Holmium, Erbium und Ytterbium, und radioaktive Elemente, einschließlich Technetium, Promethium, Francium, Radium, Uran, Plutonium und Cäsium.

[0053] Ein weiteres bevorzugtes Verfahren zur Herstellung des Chelat-bildenden Filters ist ein Verfahren, in dem unter Verwendung einer Faser, die in einem Molekül eine funktionelle Gruppe mit einer Reaktivität mit einem Säureanhydrid aufweist, das Fasermolekül, das den Filter aufbaut, mit einem Säureanhydrid mit einer reaktiven Doppelbindung als Vernetzungsmittel reagieren gelassen wird und dies dann mit einer Chelat-bildenden Verbindung reagieren gelassen wird.

[0054] Gemäß diesem Verfahren lässt man das Säureanhydrid mit einer reaktiven Doppelbindung mit einer reaktiven funktionellen Gruppe in dem Fasermolekül reagieren, wie oben beschrieben, um dadurch die reaktive Doppelbindung in das Fasermolekül einzuführen, und dann lässt man die reaktive Doppelbindung mit einer Metallchelate-bildenden Verbindung reagieren, wobei der Faser, die den Filter aufbaut, die Fähigkeit zur Bildung eines Chelats mit Metallen verliehen wird.

[0055] Das Säureanhydrid mit einer reaktiven Doppelbindung zur Verwendung hierin kann irgendeine Verbindung sein, die in einem Molekül eine Säureanhydridgruppe und eine reaktive Doppelbindung aufweist, und bevorzugter Beispiele dafür umfassen Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Aconitsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, tetrabasisches Methylcyclohexenmaleinsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthal-säureanhydrid, Het-Säureanhydrid, Crotonsäureanhydrid, Acrylsäureanhydrid und Methacrylsäureanhydrid.

Unter diesen ist ein intramolekulares Anhydrid von zweibasigen Säuren besonders bevorzugt. Im Hinblick auf die Reaktionseffizienz und die Kosten bei der Einführung in das Fasermolekül sind Maleinsäureanhydrid und Itaconsäureanhydrid besonders bevorzugt.

[0056] Wenn man das Säureanhydrid, das eine derartige reaktive Doppelbindung aufweist, mit der Faser in einem polaren Lösungsmittel wie N,N'-Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid bei etwa 60°C bis 100°C über 30 Minuten bis mehrere Stunden, falls erforderlich, unter Verwendung eines Reaktionskatalysators reagieren lässt, wird die reaktive funktionelle Gruppe in dem Fasermolekül als Ergebnis der Reaktion mit der Säureanhydridgruppe vereinigt, wodurch eine Gruppe mit einer reaktiven Doppelbindung in das Fasermolekül eingeführt wird.

[0057] Wenn man anschließend eine Chelat-bildende Verbindung mit der Faser, welche den Filter aufbaut und in welche die reaktive Doppelbindung eingeführt ist, reagieren lässt, wird die Chelat-bildende Verbindung in Form einer seitenständigen Gruppe an das Fasermolekül addiert, wodurch der Faser eine Metallchelatebildende Fähigkeit verliehen wird.

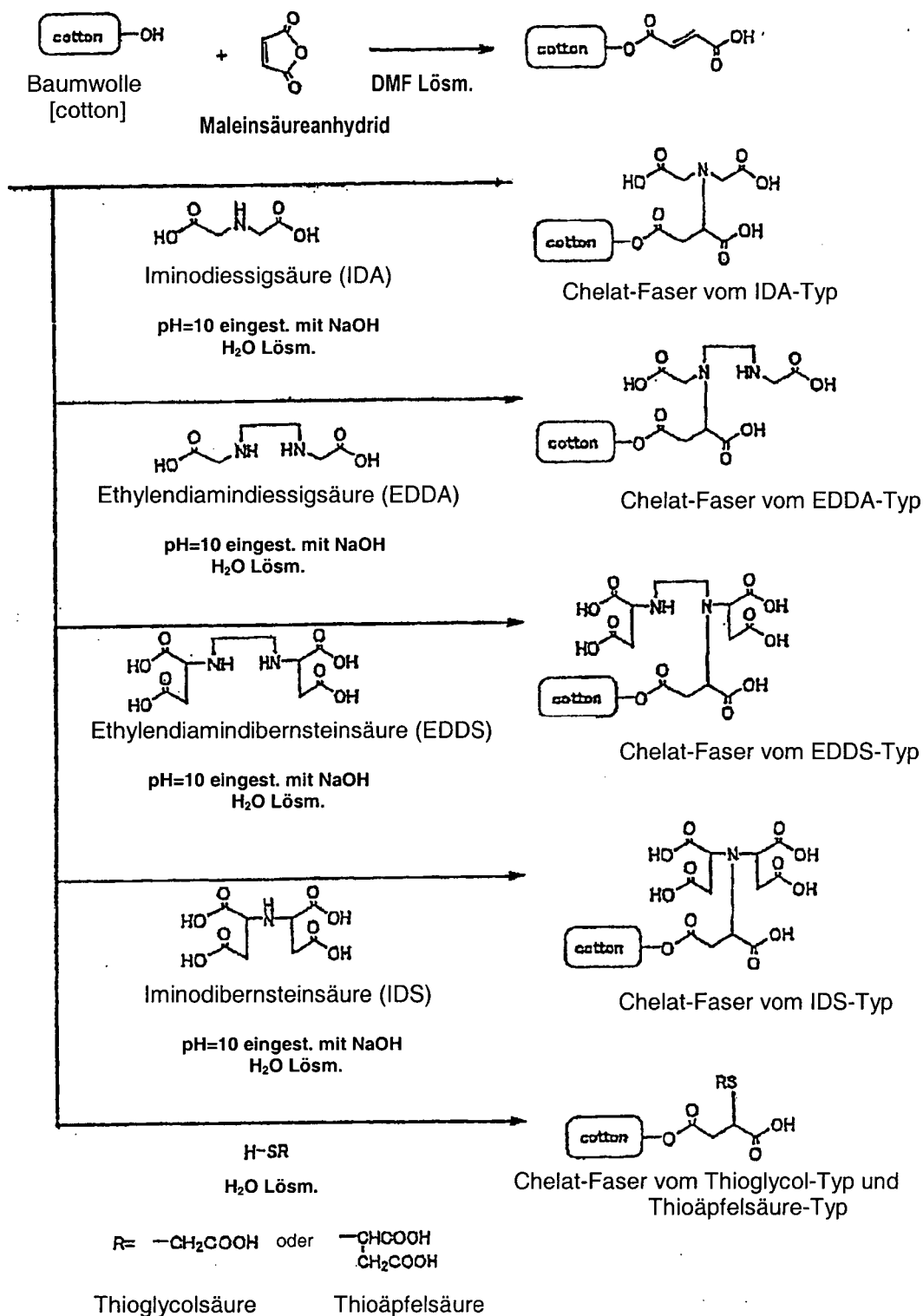
[0058] Als Chelat-bildende Verbindung zur Verwendung hierin wird eine Verbindung verwendet, die in einem Molekül eine funktionelle Gruppe mit einer Reaktivität mit einer reaktiven Doppelbindung aufweist. Typisch bevorzugte funktionelle Gruppen mit einer Reaktivität mit der reaktiven Doppelbindung schließen eine Aminogruppe, eine Iminogruppe und eine Thiolgruppe ein. Diese Gruppen reagieren leicht mit der reaktiven Doppelbindung, und N oder S in diesen Gruppen zeigt zusammen mit der mit vorliegenden Carboxylgruppe eine Metallchelatebildende Fähigkeit.

[0059] Wenn das Säureanhydrid mit der Doppelbindung in das Fasermolekül eingeführt wird, wird durch Ringöffnung eine Carboxylgruppe gebildet, und diese zeigt zusammen mit N oder S eine Metallchelatebildende Fähigkeit. Deshalb ist die Anwesenheit der Carboxylgruppe in der Chelat-bildenden Verbindung selbst nicht wesentlich. Die Chelat-bildende Fähigkeit wird wirksam durch eine Wechselwirkung zwischen N oder S und einer Carboxylgruppe entfaltet, die in demselben Molekül vorliegen, und deshalb wird bevorzugt eine Verbindung, die in einem Molekül mindestens einer Gruppe, die aus einer Aminogruppe, Iminogruppe und Thiolgruppe ausgewählt ist, zusammen mit einer Carboxylgruppe aufweist, als die Chelat-bildende Verbindung verwendet.

[0060] Spezielle Beispiele für derartige Chelat-bildende Verbindungen, die jeweils in einem Molekül mindestens eine Gruppe, die aus einer Aminogruppe, einer Iminogruppe und einer Thiolgruppe ausgewählt ist, zusammen mit einer Carboxylgruppe aufweisen, umfassen, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, Glycin, Alanin, Asparaginsäure, Glutaminsäure und andere Aminosäuren; Iminodiessigsäure, Iminodibernsteinsäure, Ethylendiamindiessigsäure, Ethylendiamindibernsteinsäure, Thioglycolsäure, Thioäpfelsäure, Thiosalicylsäure und Mercaptopropionsäure. Unter diesen sind typisch Aminodiessigsäure und Thioäpfelsäure bevorzugt.

[0061] Das Verfahren des Reagierens der Chelat-bildenden Verbindung mit der Faser, in die ein Säureanhydrid mit einer Doppelbindung eingeführt ist, ist nicht auf spezielle Weise beschränkt, kann aber ein Verfahren sein, in dem man ein Fasermaterial, das den Filter aufbaut, bei etwa 10°C bis 100°C über 30 Minuten bis mehrere zehn Stunden mit einer Behandlungslösung in Kontakt bringen und damit reagieren lässt, welche die Metallchelatebildende Verbindung in einem polaren Lösungsmittel wie Wasser, N,N'-Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid, falls erforderlich, zusammen mit einem Reaktionskatalysator gelöst enthält. Als Ergebnis dieser Reaktion lässt man die reaktive Doppelbindung, die in das Fasermolekül eingeführt ist, welches den Filter aufbaut, mit der Aminogruppe, Iminogruppe oder Thiolgruppe reagieren, um dadurch eine Chelat-bildende Gruppe in Form einer seitenständigen Gruppe in das Fasermolekül einzuführen, welches den Filter aufbaut.

[0062] Wie in dem folgenden Schema gezeigt, werden typische Beispiele für eine derartige Reaktion speziell mit Bezug auf den Fall veranschaulicht, in dem Baumwolle als die Faser verwendet wird, Maleinsäureanhydrid als das Säureanhydrid verwendet wird und Iminodiessigsäure, Ethylendiamindiessigsäure, Ethylendiamindibernsteinsäure, Iminodibernsteinsäure, Thioglycolsäure bzw. Thioäpfelsäure als die Chelat-bildende Verbindung verwendet wird.



[0063] In dem obigen Schema ist typisch der Fall veranschaulicht, in dem eine Hydroxylgruppe in einem Faser-molekül mit einem Säureanhydrid reagieren gelassen wird, aber der Fall, in dem andere reaktive funktionelle Gruppen, wie eine Aminogruppe, Iminogruppe, Glycidylgruppe, Isocyanatgruppe, Aziridinygruppe und Thiolgruppe verwendet werden, können auf die gleiche Weise in Betracht gezogen werden.

[0064] Metalle, die durch den Filter mit einer Chelat-bildenden funktionellen Gruppe, die über eine Säureanhydridgruppe eingeführt worden ist, wie oben beschrieben, einzufangen sind, umfassen Kupfer, Nickel, Cobalt, Zink, Magnesium und Eisen sowie Seltenerdelemente einschließlich Scandium und Yttrium, Lanthanoide einschließlich Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Europium, Gadolinium, Dysprosium, Holmium, Erbium und Ytterbium, und radioaktive Elemente, einschließlich Technetium, Promethium, Francium, Radium, Uran, Plutonium und Cäsium.

[0065] Die Menge der Chelat-bildenden funktionellen Gruppe, die in die Faser einzuführen ist, welche den Filter aufbaut, kann nach Belieben durch die Menge der reaktiven funktionellen Gruppen in dem Grund-Fasermolekül, die Menge der Chelat-bildenden Verbindung oder die Menge des Vernetzungsmittels sowie die Bedingungen der Reaktionen zu deren Einführung gesteuert werden. Um der Faser eine ausreichende Chelat-einfangende Fähigkeit zu verleihen, wird die Menge bevorzugt so gesteuert, dass die eingeführte Menge, die durch die folgende Gleichung berechnet wird, gleich oder größer als etwa 10 Gew. %, bevorzugt gleich oder größer als etwa 20 Gew. % wird.

Eingeführte Menge (Gew. %) = $\frac{[(\text{Gewicht der Faser nach Einführung von Substituent} - \text{Gewicht der Faser vor Einführung von Substituent})]}{(\text{Gewicht der Faser vor Einführung von Substituent})} \times 100$

(worin die eingeführte Menge die eingeführte Menge der Chelat-bildenden funktionellen Gruppe bedeutet)

[0066] Um die Chelat-bildende Fähigkeit zu verbessern, wird diese umso besser, je höher die oben eingeführte Menge ist. Dementsprechend ist die obere Grenze der eingeführten Menge nicht speziell beschränkt. Wenn die eingeführte Menge übermäßig hoch wird, wird die Kristallinität der Faser mit eingeführtem Substituenten erhöht, und die Faser neigt dazu, zerbrechlich zu werden. Deshalb ist die synthetisch eingeführte Menge im Hinblick auf die praktische Verwendbarkeit als Material zum Einfangen von Metallen oder Metalloiden und die wirtschaftliche Effizienz bevorzugt gleich oder weniger etwa 130 Gew. % und bevorzugter gleich oder weniger als etwa 80 Gew. %. In einigen Fällen kann jedoch die Chelat-einfangende Fähigkeit auch erhöht werden, indem man eine hohe eingeführte Menge, wie 150 oder 200 Gew. %, ansteuert.

[0067] Die Art von natürlichen Fasern und regenerierten Fasern, denen die Chelatbildende Fähigkeit verliehen wird, ist nicht besonders beschränkt und schließt beispielsweise Baumwolle, Hanf und verschiedene andere pflanzliche Fasern; Seide, Wolle und verschiedene andere Tierfasern; Viskose-Kunstseide, Acetat und verschiedene andere regenerierte Fasern ein. Bei den Fasern kann es sich auch um solche handeln, die modifiziert sind, falls erforderlich.

[0068] Unter diesen natürlichen Fasern und regenerierten Fasern sind Pflanzenfasern, Tierfasern und regenerierte Fasern, die jeweils in einem Fasermolekül eine Hydroxylgruppe, eine Aminogruppe und andere reaktive funktionelle Gruppen aufweisen, besonders bevorzugt. Da die reaktiven funktionellen Gruppen in dem Fasermolekül dazu dienen, leicht eine Gruppe mit der Metallchelate-bildenden Fähigkeit einzuführen, sind diese Fasern bevorzugt. Wenn die Materialfaser selbst keine reaktive funktionelle Gruppe aufweist, kann eine wie oben erwähnte Gruppe durch Modifikation der Materialfaser durch ein beliebiges Mittel wie Oxidation oder Einführen einer funktionellen Gruppe mit einer höheren Reaktivität über ein Vernetzungsmittel und Einführen der oben erwähnten Gruppe unter Verwendung der funktionellen Gruppe eingeführt werden.

[0069] Bei der Produktion von Fasern für das Einfangen verschiedener Ionen unter Verwendung der Chelat-bildenden Faser kann ein Verfahren verwendet werden, in dem in eine Faser gemäß der Art der zu behandelnden Flüssigkeit, d.h. der Art der einzufangenden Ionen oder Verbindungen derselben, die in der Flüssigkeit enthalten sind, eine optimale Chelat-bildende funktionelle Gruppe eingeführt wird, und die resultierende Faser wird beispielsweise zu der Form eines nicht gewebten Stoffs, eines gewebten Stoffs, einer Stickware oder eines Bindfadens verarbeitet und wird dann zu einem Filter verarbeitet, und der Filter wird dann zu einer Filtervorrichtung zusammengebaut.

[0070] Jedoch muss, wenn die Art des einzufangenden Ions von der Art der zu behandelnden Flüssigkeit abhängt, eine Mehrheit von Chelat-Fasern, in die jeweils verschiedene Chelat-bildende funktionelle Gruppen eingeführt worden sind, abhängig von der Art der zu behandelnden Flüssigkeit hergestellt werden, wenn das unmittelbar oben erwähnte Verfahren verwendet wird. Zusätzlich ist das Verfahren der Auswahl einer verschiedenen Chelat-Faser je nach dem einzufangenden Ion, wie es der Fall erfordert, das Verarbeiten der Faser zu einem Filter und das Zusammenbauen des Filters zu einer Filtervorrichtung nicht immer effizient.

[0071] Im Gegensatz dazu wird als sehr wirksames Verfahren ein Verfahren der Verarbeitung einer Faser zu einem Filter, wobei die Faser in einem Molekül eine funktionelle Gruppe aufweist, die mit einer Chelat-bildenden Verbindung reagieren kann, und des Reagierenlassens der reaktiven funktionellen Gruppe in dem Fasermolekül mit einer Chelat-bildenden Verbindung mit einer funktionellen Gruppe, die mit der funktionellen Gruppe reagieren kann, empfohlen. Gemäß diesem Verfahren kann die Chelat-bildende funktionelle Gruppe in die Faser eingeführt werden, nachdem die Faser zu einem Filter verarbeitet worden ist. Eine geeignete Chelat-einfangende Fähigkeit je nach den einzufangenden Ionen kann unter Verwendung von nur einer Art von Filtermaterial verliehen werden, indem man eine Art von Filter herstellt, der aus einer Faser wie Baumwolle zusammengesetzt ist, und eine optimale Chelat-bildende funktionelle Gruppe je nach Art der einzufangenden Ionen oder Verbindungen derselben in der zu behandelnden Flüssigkeit einführt.

[0072] Speziell kann dieses Verfahren leicht eine optimale Chelat-bildende funktionelle Gruppe in einen Filter einführen, indem man ein Mittel, das eine optimale Chelatbildende Verbindung je nach Verwendung enthält, in den Filter einfüllt oder darin zirkulieren lässt, um dadurch einen Filter zu einem Chelat-bildenden Filter zu modifizieren, der für eine Vielfalt von Verwendungen anwendbar ist.

[0073] Die Form der hierin zu verwendenden Faser ist nicht speziell beschränkt, und es kann sich um ein Multifilament von langen Fasern, gesponnenes Garn von kurzen Fasern, einen gewebten oder gestrickten Stoff, der durch Weben oder Stricken derselben hergestellt wird, und einen nicht-gewebten Stoff handeln. Es ist auch wirksam, Fasern, die durch Verwendung von zwei oder mehr Arten von Fasern in Kombination erzeugt werden, oder einen gewebten oder gestrickten Stoff zu verwenden. Zusätzlich können auch Holzzellstoff oder Papier, Holzstücke oder Holzschnitzel und Papierbögen verwendet werden.

[0074] Die Konstruktion des Filters selbst ist nicht nennenswert speziell, und er kann auf die gleiche Weise wie Filter mit allen bekannten Strukturen gebildet werden. Eine derartige Struktur umfasst beispielsweise die Struktur, die erhalten wird, indem man ein Material zu einer Matte mit einer ein- oder mehrlagigen Struktur bildet, die aus einem gewebten/gestrickten oder nicht-gewebten Stoff mit irgendeinem Zwischenraum zwischen den Fasern besteht, und die Matte zu einem geeigneten Substrat, einer geeigneten Struktur zusammenbaut, das bzw. die erhalten wird, indem man eine Schnur aus einer Faser mehrere Male um den äußeren Umfang eines Flüssigkeits-durchlässigen Substratzylinders in Form eines Twillmusters aufwickelt, zu einer Struktur bildet, die durch Falten eines gewebten/gestrickten Stoffs oder eines nicht-gewebten Bogens aus der oben erwähnten Faser in einem gefalteten Muster und Zusammenbauen des Ergebnisses zu einem Substratelement erhalten wird, und zu einem Beutelfilter bildet, das durch Bilden eines gewebten oder gestrickten Stoffs, der unter Verwendung der oben erwähnten Faser hergestellt ist, zu einem Beutel erhalten wird.

[0075] So wird gemäß dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren die Faser zu einem Filter verarbeitet, und gewöhnlich wird dieser Filter zu einer Filtervorrichtung zusammengebaut, und anschließend lässt man eine Behandlungslösung, die solche verschiedenen Chelat-bildenden Verbindungen wie oben enthält, in dem Filter zirkulieren und damit in Kontakt kommen, oder der Filter wird in die Behandlungslösung eingetaucht und auf eine geeignete Temperatur je nach Notwendigkeit erwärmt, um die Chelat-bildende funktionelle Gruppe in das Fasermolekül einzuführen, welches den Filter aufbaut, um dadurch einen Chelat-bildenden Filter mit sowohl der Chelat-einfangenden Fähigkeit als auch der Fähigkeit des Einfangens von unlöslichen Verunreinigungen zu erzielen.

[0076] Demgemäß werden durch die Verwendung eines Filters, dessen Faserdichte so eingestellt ist, dass sie eine geeignete Sieböffnungsgröße je nach den Größen der unlöslichen Verunreinigungen aufweist, welche in der zu behandelnden Flüssigkeit enthalten sind, Ionen, die in der zu behandelnden Flüssigkeit enthalten sind, durch die Chelat-bildende funktionelle Gruppe eingefangen, und gleichzeitig wird durch die Wirkung der Sieböffnung des Filters verhindert, dass unlösliche Verunreinigungen durch den Filter treten, wenn man die zu behandelnde Flüssigkeit durch den Filter treten lässt. So können diese Komponenten gleichzeitig aus der behandelten Flüssigkeit entfernt werden, um dadurch die behandelte Flüssigkeit zu reinigen.

[0077] In diesem Fall kann der Raum zwischen den Fasern beliebig gesteuert werden, indem man die Dicke der verwendeten Chelat-bildenden Faser, die gewebte oder gestrickte Dichte, die Zahl der Laminierungsschichten oder die Dichte der Laminierung einstellt oder indem man die Dichte der Wicklung, die Dichte der gewickelten Lagen oder die Spannung der Wicklung einstellt, wenn der Filter durch mehrmaliges Aufwickeln einer Schnur aus der Chelat-bildenden Faser erhalten wird. Ein Filter mit einer geeigneten Fähigkeit zur Reinigung je nach Anforderung kann deshalb erhalten werden, indem man den Raum zwischen den Fasern je nach den Teilchengrößen der unlöslichen Verunreinigungen steuert, welche die zu behandelnde Flüssigkeit kontaminieren.

Beispiele

[0078] Die vorliegende Erfindung wird in weiterer Einzelheit mit Bezug auf mehrere nachstehende Beispiele erläutert, die nicht den Bereich der Erfindung beschränken sollen. Abwandlungen können vorgenommen werden, ohne von der vorstehend und nachstehend beschriebenen Tragweite abzuweichen, und sind ebenfalls im technischen Bereich der vorliegenden Erfindung eingeschlossen. Alle nachstehenden % sind "Gew. %".

Beispiel 1

[0079] Ein im Handel erhältlicher Hülsenfilter (hergestellt von Advantec Toyo Kaisha, Ltd. unter dem Handels-

namen "TCW-1-CSS", nominelle Porengröße: 1 µm), der durch Wickeln eines gesponnenen Baumwollgarns um ein Edelstahl-Kernmaterial in einem Twillmuster hergestellt wird, wurde an einem Polypropylen-Gehäuse (hergestellt von Advantec Toyo Kaisha, Ltd. unter dem Handelsnamen "1 PP-1-FS-000") angebracht. Getrennt davon wurden in 7000 ml destilliertem Wasser 53,6 g Glycidylmethacrylat, 2,7 g eines nichtionischen Tensids (hergestellt von Daiichi Kogyo Seiyako Co., Ltd. unter dem Handelsnamen "Noigen EA126"), 2,7 g eines nichtionischen Tensids (hergestellt von Nippon Oils & Fats Corporation unter dem Handelsnamen "NonionOT-221"), 5,8 g eines 31 %-igen H₂O₂-Wassers und 471,2 g einer 0,5 %-igen wässrigen Thioharnstoffdioxid-Lösung gelöst, was eine Lösung lieferte. Die Lösung wurde bei 60°C bei einem Durchsatz von 15 Litern/Minute eine Stunde in dem oben hergestellten Filter unter Verwendung einer Umlaufpumpe im Kreis geführt, um dadurch Glycidylmethacrylat auf ein Molekül eines gesponnenen Baumwollgarns zu pfpfen. Nachdem die Reaktionslösung abgelassen war, wurde der Filter durch Zirkulieren von 3000 ml destilliertem Wasser gewaschen.

[0080] Als nächstes wurden 1500 g N-Methyl-D-glucamin in 3000 ml destilliertem Wasser gelöst, und die resultierende Lösung wurde in dem Glycidylmethacrylatgepfropften Filter 2 Stunden lang bei 80°C zirkuliert, um eine Metalloidchelatbildende funktionelle Gruppe in das gesponnene Baumwollgarn, das den Filter aufbaute, einzuführen. Anschließend wurden die Zirkulation und das Ablassen unter Verwendung von destilliertem Wasser wiederholt, bis die Waschlösungen neutral wurden, was einen Metalloidchelat-bildenden Filter lieferte.

[0081] Dieser Metalloidchelat-bildende Filter wurde dann an dem Polypropylen-Gehäuse angebracht. Getrennt davon wurde Borsäure in destilliertem Wasser gelöst, und die Konzentration von Bor wurde auf 10 ppm eingestellt, was eine Lösung lieferte, und in 10 Litern dieser Lösung wurden 2,01 g eines feinen Siliciumdioxid-Pulvers mit einer mittleren Teilchengröße von 10 µm als unlösliche Verunreinigung dispergiert, was eine Testlösung lieferte. Die Testlösung wurde bei 25°C mit einem Durchsatz von 15 Litern/Minute 30 Minuten lang in dem oben hergestellten Filter zirkuliert.

[0082] Die Konzentration des in der Testlösung verbliebenen Bors wurde dann bestimmt, wobei man fand, dass die Konzentration auf 1 ppm oder weniger verringert war. Getrennt davon wurde 1 Liter der Testlösung durch einen Membranfilter mit einer Porengröße von 0,1 µm geleitet, und der Entfernungsprozentsatz wurde durch Messen der verbliebenen Menge an Siliciumdioxid bestimmt, wobei man fand, dass der Entfernungsprozentsatz 96 % betrug.

Beispiel 2

[0083] Ein Metalloidchelat-bildender Filter, der auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt war, wurde an dem Polypropylen-Gehäuse angebracht. Getrennt davon wurde Germaniumoxid in einem Alkali gelöst, und die resultierende Lösung wurde auf neutral eingestellt und wurde auf eine Germanium-Konzentration von 10 ppm eingestellt, was eine Lösung lieferte. In 10 Litern dieser Lösung wurden 1,98 g eines feinen Siliciumdioxid-Pulvers mit einer mittleren Teilchengröße von 10 µm als unlösliche Verunreinigung dispergiert, was eine Testlösung lieferte. Die Testlösung wurde bei 25°C mit einem Durchsatz von 15 Litern/Minute 30 Minuten lang in dem oben hergestellten Filter zirkuliert.

[0084] Anschließend wurde die Konzentration des in der Testlösung verbliebenen Germaniums bestimmt, wobei man fand, dass die Konzentration auf 1 ppm oder weniger verringert war. Getrennt davon wurde 1 Liter der Testlösung durch einen Membranfilter mit einer Porengröße von 0,1 µm geleitet, und der Entfernungsprozentsatz wurde bestimmt, indem man die verbliebene Menge an Siliciumdioxid maß, wobei man fand, dass der Entfernungsprozentsatz 97 % betrug.

Beispiel 3

[0085] Ein Metalloidchelat-bildender Filter, der auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt war, wurde an dem Polypropylen-Gehäuse angebracht. Getrennt davon wurde Arsentrioxid in einem Alkali gelöst, und die resultierende Lösung wurde auf eine Arsen-Konzentration von 10 ppm eingestellt, was eine Lösung lieferte. In 5 Litern dieser Lösung wurden 1,04 g eines feinen Siliciumdioxid-Pulvers mit einer mittleren Teilchengröße von 10 µm als unlösliche Verunreinigung dispergiert, was eine Testlösung lieferte. Die Testlösung wurde bei 25°C mit einem Durchsatz von 15 Litern/Minute 30 Minuten lang in dem oben hergestellten Filter zirkuliert.

[0086] Anschließend wurde die Konzentration des in der Testlösung verbliebenen Arsens bestimmt, wobei man fand, dass die Konzentration auf 1 ppm oder weniger verringert war. Getrennt davon wurde 1 Liter der Testlösung durch ein Membranfilter mit einer Porengröße von 0,1 µm geleitet, und der Entfernungsprozentsatz

wurde bestimmt, indem man die verbliebene Menge an Siliciumdioxid maß, wobei man fand, dass der Entfernungsprozentsatz 97 betrug.

Beispiel 4

[0087] Ein Metalloidchelat-bildender Filter wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, außer dass ein Hülsefilter (hergestellt von Advantec Toyo Kaisha, Ltd. unter dem Handelsnamen "TC-1", nominelle Porengröße: 1 µm), der durch Formen eines Cellulose-Filterpapiers zu einem gefalteten Muster hergestellt war, anstelle des Hülsefilters verwendet wurde, welcher durch Wickeln eines gesponnenen Baumwollgarns um ein Edelstahl-Kernmaterial in einem Twillmuster hergestellt war und in Beispiel 1 verwendet wurde.

[0088] Das oben hergestellte Metalloidchelat-bildende Filtermaterial wurde an demselben Polypropylen-Gehäuse wie oben angebracht. Getrennt davon wurde Borsäure in destilliertem Wasser gelöst, und die resultierende Lösung wurde auf eine Bor-Konzentration von 10 ppm eingestellt. In 10 Litern der resultierenden Lösung wurden 1,89 g eines feinen Siliciumdioxid-Pulvers mit einer mittleren Teilchengröße von 10 µm als unlösliche Verunreinigung dispergiert, was eine Testlösung lieferte. Die Testlösung wurde bei 25°C mit einem Durchsatz von 15 Litern/Minute 30 Minuten lang in dem oben hergestellten Filter zirkuliert.

[0089] Dann wurde die Konzentration des in der Testlösung verbliebenen Bors bestimmt, wobei man fand, dass die Konzentration auf 1 ppm oder weniger verringert war. Getrennt davon wurde 1 Liter der Testlösung durch einen Membranfilter mit einer Porengröße von 0,1 µm geleitet, und der Entfernungsprozentsatz wurde bestimmt, indem man die verbliebene Menge an Siliciumdioxid maß, wobei man fand, dass der Entfernungsprozentsatz 97 % betrug.

Beispiel 5

[0090] Ein Metalloidchelat-bildender Filter, der auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt war, wurde an einem Edelstahl-Gehäuse (hergestellt von Advantec Toyo Kaisha, Ltd. unter dem Handelsnamen "1TS") angebracht, und eine Testlösung, die durch Dispergieren von 0,46 g eines feinen Siliciumdioxid-Pulvers mit einer mittleren Teilchengröße von 10 µm als unlösliche Verunreinigung in 2 Litern Maschinenöl mit einer Bor-Konzentration von 35 ppm hergestellt war, wurde darin bei 25°C mit einem Durchsatz von 1 Liter/Minute 30 Minuten lang zirkuliert.

[0091] Anschließend wurde die Konzentration des in der Testlösung verbliebenen Bors bestimmt, wobei man fand, dass die Konzentration auf 1 ppm oder weniger verringert war. Getrennt davon wurde 1 Liter der Testlösung mit Lösungsbenzin verdünnt und dann durch ein Membranfilter mit einer Porengröße von 0,1 µm geleitet, und der Entfernungsprozentsatz wurde bestimmt, indem man die verbliebene Menge an Siliciumdioxid maß, wobei man fand, dass der Entfernungsprozentsatz 95 % betrug.

Beispiel 6

[0092] Ein im Handel erhältlicher Hülsefilter (hergestellt von Advantec Toyo Kaisha, Ltd. unter dem Handelsnamen "TCW-1-CSS", nominelle Porengröße: 1 µm), der durch Wickeln eines gesponnenen Baumwollgarns um ein Edelstahl-Kernmaterial in einem Twillmuster hergestellt war, wurde an einem Edelstahl-Gehäuse (hergestellt von Advantec Toyo Kaisha, Ltd. unter dem Handelsnamen "1TS") befestigt, und eine Lösung, die durch Lösen von 177 g Ethylendiamintetraessigsäuredianhydrid in 1000 ml N,N'-Dimethylformamid unter Erwärmen auf 80°C hergestellt war, wurde darin bei 80°C mit einem Durchsatz von 15 Litern/Minute 6 Stunden lang unter Verwendung einer Umlaufpumpe zirkuliert. Nachdem die Reaktionslösung abgelassen war, wurden 3000 ml destilliertes Wasser, die zuvor unter Verwendung von wässrigem Ammoniak auf einen pH von etwa 10 eingestellt worden war, etwa 1 Stunde zirkuliert, um dadurch unumgesetzte Ethylendiamintetraessigsäure zu lösen. Die Zirkulation und das Ablassen wurden weiter unter Verwendung von destilliertem Wasser wiederholt, bis die Waschlösungen neutral wurden. Anschließend wurden 30 ml einer 0,1 N wässrigen Schwefelsäure-Lösung 1 Stunde lang zirkuliert, und das Zirkulieren und Ablassen wurden dann unter Verwendung von destilliertem Wasser wiederholt, bis die Waschlösungen neutral wurden, was einen Metallchelate-bildenden Filter lieferte.

[0093] Der Metallchelate-bildende Filter wurde an einem Propylen-Gehäuse (hergestellt von Advantec Toyo Kaisha, Ltd. unter dem Handelsnamen "1PP-1-000") angebracht. Getrennt davon wurden 2,21 g feines Siliciumdioxid-Pulver mit einer mittleren Teilchengröße von 10 µm als unlösliche Verunreinigung in 10 Litern einer wässrigen verdünnten Schwefelsäure-Lösung gelöst, welche jeweils etwa 50 ppm von Cu, Zn, Ni und Co enthielt, wobei der pH auf etwa pH 5 eingestellt wurde, was eine Testlösung lieferte. Die Testlösung wurde bei

25°C mit einem Durchsatz von 15 Litern/Minute 30 Minuten lang in dem oben hergestellten Filter zirkuliert.

[0094] Anschließend wurde die jeweilige Konzentration der Metallionen Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} und Co^{2+} , die in der Testlösung verblieben waren, bestimmt, wobei man fand, dass jede der Metallionen-Konzentrationen auf 1 ppm oder weniger verringert war. Getrennt davon wurde 1 Liter der Testlösung durch einen Membranfilter mit einer Porengröße von 0,1 μm geleitet, und der Entfernungsprozentsatz wurde bestimmt, indem man die verbliebene Menge an Siliciumdioxid maß, wobei man fand, dass der Entfernungsprozentsatz 98 % betrug.

Beispiel 7

[0095] Ein Metallchelate-bildender Filter wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 6 hergestellt, außer dass 177 g Nitrilotriessigsäureanhydrid anstelle des in Beispiel 6 verwendeten Ethylendiamintetraessigsäuredianhydrids verwendet wurden. Unter Verwendung des erhaltenen Metallchelate-bildenden Filters wurden die gleichen Testverfahren wie in Beispiel 6 wiederholt, wobei man fand, dass die jeweilige Konzentration der Metallionen Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} und Co^{2+} auf 1 ppm oder weniger verringert war und dass der Entfernungsprozentsatz von Siliciumdioxid 98 betrug.

Beispiel 8

[0096] Ein Metallchelate-bildender Filter wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 6 hergestellt, außer dass ein Hülsefilter (hergestellt von Advantec Toyo Kaisha, Ltd. unter dem Handelsnamen "TC-1", nominelle Porengröße: 1 μm), der durch Formen eines Cellulosefaser-Filterpapiers zu einem gefalteten Muster hergestellt war, anstelle des in Beispiel 6 verwendeten Hülsefilters verwendet wurde, welcher durch Wickeln eines gesponnenen Baumwollgarns um ein Edelstahl-Kernmaterial in einem Twillmuster hergestellt war. Unter Verwendung des erhaltenen Metallchelate-bildenden Filters wurden die gleichen Testverfahren wie in Beispiel 6 wiederholt, wobei man fand, dass die jeweilige Konzentration der Metallionen Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} und Co^{2+} auf 1 ppm oder weniger verringert war und dass der Entfernungsprozentsatz von Siliciumdioxid 97 % betrug.

Beispiel 9

[0097] Ein Metallchelate-bildender Filter, der auf die gleiche Weise wie in Beispiel 6 erhalten wurde, wurde an einem Edelstahl-Gehäuse (hergestellt von Advantec Toyo Kaisha, Ltd. unter dem Handelsnamen "1TS") befestigt. Eine Testlösung wurde hergestellt, indem man 2 Liter eines gehärteten Palmöls, das 1300 ppb Ni, 30 ppb Cu und 460 ppb Fe enthielt, durch Erwärmen auf 60°C schmolz und 0,51 g eines feinen Siliciumdioxid-Pulvers mit einer mittleren Teilchengröße von 10 μm als unlösliche Verunreinigung dispergierte. Die Testlösung wurde bei 60°C mit einem Durchsatz von 1 Liter/Minute 5 Minuten lang in dem oben hergestellten Filter zirkuliert.

[0098] Anschließend wurde die jeweilige Konzentration der in dem Palmöl verbliebenen Metallionen bestimmt, wobei man fand, dass die Ni-Konzentration auf 10 ppb oder weniger verringert war und dass die Cu- und Fe-Konzentration jeweils auf 5 ppb oder weniger verringert war. Getrennt davon wurden 500 ml der Testlösung mit Trichlorethylen verdünnt und durch einen Membranfilter mit einer Porengröße von 0,1 μm geleitet, und der Entfernungsprozentsatz wurde bestimmt, indem man die verbliebene Menge an Siliciumdioxid maß, wobei man fand, dass der Entfernungsprozentsatz 94 % betrug.

Beispiel 10

[0099] Ein im Handel erhältlicher Hülsefilter (hergestellt von Advantec Co. unter dem Handelsnamen "TCW-1-CSS", nominelle Porengröße: 1 μm), der durch Wickeln eines gesponnenen Baumwollgarns um ein Edelstahl-Kernmaterial in einem Twillmuster hergestellt war, wurde an einem Edelstahl-Gehäuse (hergestellt von Advantec Toyo Kaisha, Ltd. unter dem Handelsnamen "1TS") angebracht, und eine Lösung, die durch Lösen von 1000 g Maleinsäureanhydrid in 1000 ml N,N-Dimethylformamid hergestellt war, wurde darin bei 80°C mit einem Durchsatz von 15 Litern/Minute unter Verwendung einer Umlaufpumpe 10 Stunden lang zirkuliert, wodurch man eine reaktive Doppelbindung in ein Molekül von gesponnenem Baumwollgarn einführte. Nachdem die Reaktionslösung abgelassen war, wurde der Filter gewaschen, indem man 3000 ml einer wässrigen 30 %-igen Aceton-Lösung und 3000 ml destilliertes Wasser in dieser Reihenfolge zirkulierte.

[0100] Als nächstes wurde eine Lösung hergestellt, indem man 500 g Iminodiessigsäure (Metallchelate-bildende Verbindung) zu 2000 ml destilliertem Wasser gab und den pH unter Verwendung von Natriumhydroxid auf 10 einstellte. Die resultierende Lösung wurde 15 Stunden lang bei 25°C in dem oben hergestellten Filter, in

den die reaktive Doppelbindung eingeführt war, zirkuliert, wodurch eine Metallchelatbildende funktionelle Gruppe in das gesponnene Baumwollgarn eingeführt wurde, welches den Filter aufbaute. Anschließend wurden die Zirkulation und das Ablassen unter Verwendung von destilliertem Wasser wiederholt, bis die Waschlösungen neutral wurden, was einen Metallchelat-bildenden Filter lieferte.

[0101] Der Metallchelat-bildende Filter wurde an einem Polypropylen-Gehäuse (hergestellt von Advantec Toyo Kaisha, Ltd. unter dem Handelsnamen "1PP-1-FS-000") angebracht. Getrennt davon wurde eine Testlösung durch Dispergieren von 1,56 g eines feinen Siliciumdioxid-Pulvers mit einer mittleren Teilchengröße von 10 µm als unlösliche Verunreinigung in 10 Litern einer wässrigen verdünnten Schwefelsäure-Lösung hergestellt, die Cu, Zn, Ni und Co jeweils zu etwa 50 ppm enthielt, wobei der pH auf pH 3 eingestellt wurde. Die Testlösung wurde bei 25°C mit einem Durchsatz von 15 Litern/Minute 30 Minuten lang in dem oben hergestellten Filter zirkuliert.

[0102] Anschließend wurde die jeweilige Konzentration der Metallionen Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺ und Co²⁺, die in der Testlösung verblieben, bestimmt, wobei man fand, dass jedes der Metallionen auf 1 ppm oder weniger verringert war. Getrennt davon wurde 1 Liter der Testlösung durch einen Membranfilter mit einer Porengröße von 0,1 µm geleitet, und der Entfernungsprozentsatz wurde bestimmt, indem man die verbliebene Menge an Siliciumdioxid maß, wobei man fand, dass der Entfernungsprozentsatz 97 % betrug.

Vorteile

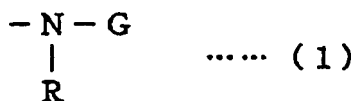
[0103] Die vorliegende Erfindung ist wie oben beschrieben beschaffen.

[0104] Durch die Verwendung einer natürlichen Faser und/oder einer regenerierten Faser als Filtermaterial und Einführen einer speziellen funktionellen Gruppe mit einer hohen Einfang- (Entfernungs-) Fähigkeit für Metallionen oder Metalloid-Ionen in das Fasermolekül kann die Erfindung einen Chelat-bildenden Filter bereitstellen, der gleichzeitig Metalle oder Metalloide oder deren Verbindungen und unlösliche Verunreinigungen in einer zu behandelnden Flüssigkeit entfernen kann. Die Verwendung des Chelat-bildenden Filters kann die zu behandelnde Flüssigkeit sehr effizient reinigen.

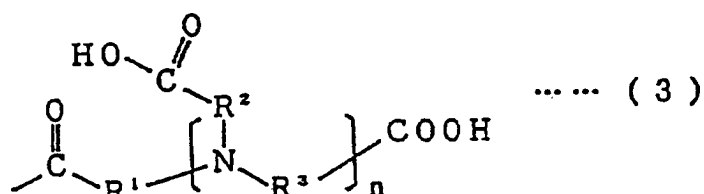
[0105] Das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren ist ein Verfahren, welches die Verarbeitung einer natürlichen und/oder einer regenerierten Faser zu einem Filter, wobei die Faser eine funktionelle Gruppe aufweist, die mit einer Chelat-bildenden Verbindung reagieren kann, und das Einführen einer beliebigen Chelat-bildenden funktionellen Gruppe in ein Fasermolekül umfasst, welches den Filter aufbaut. Demgemäß kann die Art der Chelat-bildenden funktionellen Gruppe frei geändert werden, nachdem die Faser zu einem Filter verarbeitet worden ist. Durch Verwendung eines Filters, der keiner Behandlung zur Verleihung der Chelat-einfangenden Fähigkeit unterzogen worden ist, kann leicht ein optimaler Chelat-bildender Filter gemäß der Art einer einzufangenden (oder zu entfernenden) Substanz in der zu behandelnden Flüssigkeit erhalten werden.

Patentansprüche

1. Chelat-bildender Filter, der zumindest als Teil eines Filtermaterials mindestens eine Chelat-bildende funktionelle Gruppe umfasst, die in ein Molekül einer natürlichen Faser und/oder einer regenerierten Faser eingeführt ist, wobei die Chelat-bildende funktionelle Gruppe ausgewählt ist aus:
einer Gruppe, die durch die folgende allgemeine Formel (1) dargestellt wird



in der G einen Rest eines Ketten-Zuckeralkohols oder einen Rest eines mehrwertigen Alkohols darstellt und R ein Wasserstoffatom, eine (Nieder)alkylgruppe oder -G darstellt, worin G die gleiche Bedeutung wie oben definiert aufweist und eine Gruppe sein kann, die mit dem oben erwähnten G identisch oder davon verschieden ist, und die eine Aminogruppe und mindestens zwei Hydroxylgruppen mit Kohlenstoffatomen vereinigt aufweist, und
einer Acylgruppe, die durch die folgende allgemeine Formel (3) dargestellt wird:



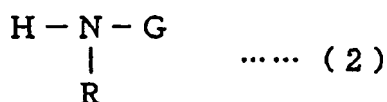
in der jedes von R^1 , R^2 und R^3 eine Niederalkylengruppe darstellt und n eine ganze Zahl von 1 bis 4 bezeichnet.

2. Chelat-bildender Filter nach Anspruch 1, in dem in der allgemeinen Formel (1) G ein Rest ist, in dem eine Aminogruppe aus D-Glucamin entfernt ist, und R ein Wasserstoffatom oder eine Niederalkylgruppe ist.

3. Chelat-bildender Filter nach Anspruch 1, in dem in der allgemeinen Formel (1) G eine Dihydroxypropylgruppe ist und R ein Wasserstoff oder eine Niederalkylgruppe ist.

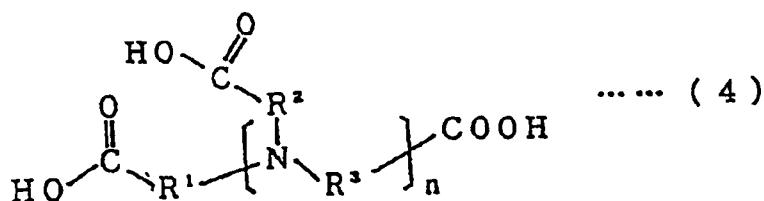
4. Chelat-bildender Filter nach einem der Ansprüche 1, 2 und 3, in dem die Chelat-bildende funktionelle Gruppe direkt in eine reaktive funktionelle Gruppe in einem Fasermolekül eingeführt ist oder über eine andere reaktive funktionelle Gruppe in ein Molekül, das die Faser bildet, eingeführt ist.

5. Chelat-bildender Filter nach einem der Ansprüche 1 bis 4, in dem die Chelatbildende Faser erhalten wird, indem man eine Aminverbindung, die durch die folgende allgemeine Formel (2) dargestellt wird und eine Aminogruppe und mindestens 2 Hydroxylgruppen mit Kohlenstoffen vereinigt aufweist, direkt mit einer reaktiven funktionellen Gruppe in einem Molekül, das die Faser bildet, reagieren lässt oder mit einer weiteren reaktiven funktionellen Gruppe reagieren lässt, wobei die weitere reaktive funktionelle Gruppe in ein Molekül, das die Faser bildet, vor der Reaktion eingeführt wird:



worin G und R die gleichen Bedeutungen wie in Anspruch 1 definiert aufweisen.

6. Chelat-bildender Filter nach einem der Ansprüche 1 bis 4, in dem die Chelatbildende Faser erhalten wird, indem man ein Säureanhydrid einer Polycarbonsäure, die durch die folgende allgemeine Formel (4) dargestellt wird, direkt mit einer reaktiven funktionellen Gruppe in einem Molekül, das die Faser bildet, reagieren lässt oder mit einer weiteren reaktiven funktionellen Gruppe reagieren lässt, wobei die weitere reaktive funktionelle Gruppe in ein Molekül, das die Faser bildet, vor der Reaktion eingeführt wird:



worin jedes von R^1 , R^2 und R^3 eine Niederalkylengruppe darstellt und n eine ganze Zahl von 1 bis 4 bezeichnet.

7. Chelat-bildender Filter nach Anspruch 6, in dem das Säureanhydrid der Polycarbonsäure, die durch die allgemeine Formel (4) dargestellt wird, mindestens eines ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Nitrilotriessigsäureanhydrid, Ethylendiamintetraessigsäuredianhydrid und Diethylentriaminpentaessigsäuredianhydrid besteht.

8. Chelat-bildender Filter nach einem der Ansprüche 1 bis 7, der eine eingeführte Menge der Chelat-bildenden funktionellen Gruppe, welche durch die folgende Gleichung berechnet wird, von gleich oder mehr als 10 Gew.-% aufweist.

Eingeführte Menge (Gew.-%) = $\frac{[(\text{Gewicht der Faser nach Reaktion} - \text{Gewicht der Faser vor Reaktion}) / (\text{Gewicht der Faser vor Reaktion})] \times 100}{}$

9. Chelat-bildender Filter nach einem der Ansprüche 1 bis 8, in dem die Chelatbildende Faser die Fähigkeit aufweist, ein metalloides Element oder eine Verbindung desselben als Chelat einzufangen.

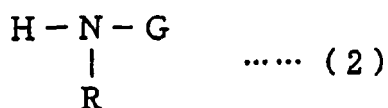
10. Chelat-bildender Filter nach Anspruch 9, in dem das metalloide Element oder eine Verbindung desselben Bor oder eine Bor-Verbindung ist.

11. Chelat-bildender Filter nach einem der Ansprüche 1 bis 10, in dem die Chelat-bildende Faser die Fähigkeit aufweist, ein Schwermetallelement oder eine Verbindung desselben als Chelat einzufangen.

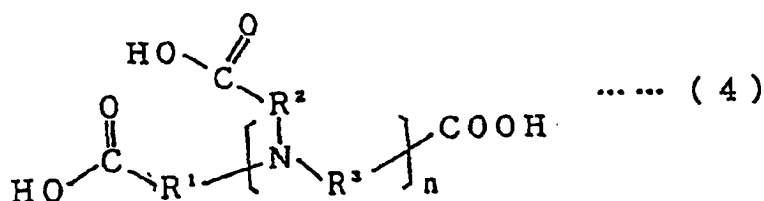
12. Verfahren zur Reinigung einer Flüssigkeit, umfassend den Schritt, dass man eine Flüssigkeit durch eine Vorrichtung treten lässt, an der der Chelatbildende Filter von einem der Ansprüche 1 bis 11 angebracht ist, um dadurch ionische Substanzen und unlösliche Verunreinigungen in der Flüssigkeit zu entfernen.

13. Verfahren zur Reinigung einer Flüssigkeit nach Anspruch 12, in dem die Flüssigkeit eine wässrige Flüssigkeit oder eine ölige Flüssigkeit ist.

14. Verfahren zur Herstellung eines Chelat-bildenden Filters, umfassend die Schritte der Verarbeitung einer natürlichen Faser und/oder einer regenerierten Faser zu einem Filter, wobei die Faser in einem Molekül eine funktionelle Gruppe aufweist, die mit einer Chelat-bildenden Verbindung reaktiv ist, und des Reagierlassens der funktionellen Gruppe in dem Fasermolekül mit:
einer Amin-Verbindung, die durch die folgende allgemeine Formel (2) dargestellt wird, und/oder
einem Säureanhydrid einer Polycarbonsäure, die durch die folgende allgemeine Formel (4) dargestellt wird, um dadurch eine Chelat-bildende funktionelle Gruppe in das Fasermolekül einzuführen.



worin G und R die gleichen Bedeutungen wie in Anspruch 1 definiert aufweisen;



worin jedes von R¹, R² und R³ eine Niederalkylengruppe darstellt und n eine ganze Zahl von 1 bis 4 bezeichnet.

15. Verfahren zur Herstellung eines Chelat-bildenden Filters nach Anspruch 14, bei dem man das Fasermolekül mit der Chelat-bildenden Verbindung über ein Vernetzungsmittel reagieren lässt.

16. Verfahren zur Herstellung eines Chelat-bildenden Filters nach Anspruch 14 oder 15, bei dem die Amin-Verbindung, die durch die allgemeine Formel (2) dargestellt wird, mindestens eine ist, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus D-Glucamin, N-Methyl-D-glucamin und Dihydroxypropylamin besteht.

17. Verfahren zur Herstellung eines Chelat-bildenden Filters nach Anspruch 14 oder 15, bei dem das Säureanhydrid der Polycarbonsäure, die durch die allgemeine Formel (4) dargestellt wird, mindestens eines ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Nitrilotriessigsäureanhydrid, Ethylendiamintetraessigsäuredianhydrid und Diethylentriaminpentaessigsäuredianhydrid besteht.

18. Verfahren zur Herstellung eines Chelat-bildenden Filters nach Anspruch 14, bei dem eine Faser verwendet wird, die in einem Molekül eine funktionelle Gruppe aufweist, welche mit einem Säureanhydrid reaktiv ist; man das Fasermolekül mit einem Säureanhydrid mit einer reaktiven Doppelbindung als Vernetzungsmittel reagieren lässt und dann mit der Chelat-bildenden Verbindung reagieren lässt.

19. Verfahren zur Herstellung eines Chelat-bildenden Filters nach Anspruch 18, bei dem eine Verbindung, die in einem Molekül eine Carboxylgruppe und mindestens eine Gruppe aufweist, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus einer Aminogruppe, Iminogruppe und Thiolgruppe besteht, als die Chelat-bildende Verbindung verwendet wird.

20. Verfahren zur Herstellung eines Chelat-bildenden Filters nach Anspruch 19, bei dem mindestens ein Mitglied, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Aminosäuren, Iminodiessigsäure, Iminodibernsteinsäure, Ethylendiamindiessigsäure, Ethylendiamintriessigsäure, Ethylendiamindibernsteinsäure, Thioglycolsäure, Thi-

oäpfelsäure, Thiosalicylsäure und Mercaptopropionsäure besteht, als die Verbindung verwendet wird, die in einem Molekül eine Carboxylgruppe und mindestens eine Gruppe aufweist, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus einer Aminogruppe, Iminogruppe und Thiolgruppe besteht.

21. Verfahren zur Herstellung eines Chelat-bildenden Filters nach einem der Ansprüche 14 bis 20, bei dem eine eingeführte Menge der Chelat-bildenden funktionellen Gruppe, welche durch die folgende Gleichung berechnet wird, bei gleich oder mehr als 10 Gew.-% eingestellt wird.

Eingeführte Menge (Gew.-%) = $\frac{[(\text{Gewicht der Faser nach Reaktion} - \text{Gewicht der Faser vor Reaktion}) / (\text{Gewicht der Faser vor Reaktion})] \times 100}{10}$.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen