

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第1区分

【発行日】平成20年11月13日(2008.11.13)

【公表番号】特表2008-514419(P2008-514419A)

【公表日】平成20年5月8日(2008.5.8)

【年通号数】公開・登録公報2008-018

【出願番号】特願2007-534688(P2007-534688)

【国際特許分類】

B 0 1 J 39/12 (2006.01)

C 0 7 F 9/40 (2006.01)

C 0 2 F 1/42 (2006.01)

B 0 1 J 45/00 (2006.01)

C 0 9 K 3/00 (2006.01)

【F I】

B 0 1 J 39/12

C 0 7 F 9/40 C S P C

C 0 7 F 9/40 D

C 0 7 F 9/40 E

C 0 2 F 1/42 A

B 0 1 J 45/00 J

C 0 9 K 3/00 1 0 8 A

【手続補正書】

【提出日】平成20年9月17日(2008.9.17)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

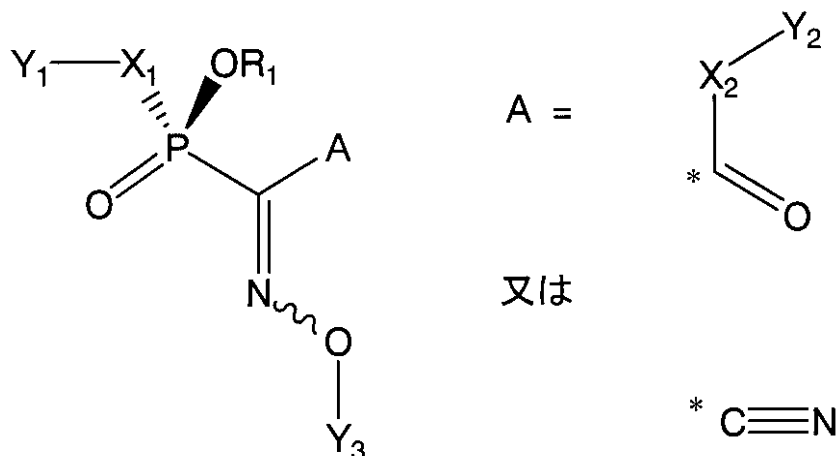
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

マクロ孔質樹脂と、前記樹脂に結合した下記構造式を有する配位子とを含むイオン交換装置：

【化1】



(式中、星印の付いた原子は結合位置を示し；N～OはZ異性体型又はE異性体型を表す結合を示し；X<sub>1</sub>及びX<sub>2</sub>は独立してO、NR<sub>4</sub>及びSからなる群から選択され；Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>

、 $Y_3$ 、 $R_1$ 及び $R_4$ は独立して、水素、アルキル、アリール、置換アルキル及び置換アリールからなる群から選択され； $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ のうちの1つは存在せずに、その1つが結合するそれぞれの $X_1$ 、 $X_2$ 又は $X_3$ 基が前記樹脂に直接結合するか、あるいは、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ のうちの1つが前記樹脂に結合し、アルキレン、オキシ-アルキレン、アミノ-アルキレン、チオ-アルキレン、 $-(CH_2)_nC(=O)NH-$ 、 $-(CH_2)_nC(=O)O-$ 、アリーレン、置換アリーレン、ヘテロアリーレン及び置換ヘテロアリーレンからなる群から選択され； $R_1$ 、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $R_4$ 及び $Y_3$ のうちの少なくとも1つは水素を表し； $R_1$ と $Y_1$ の少なくとも一方は水素ではない。) )

【請求項2】

前記アルキルがメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、*t*-ブチル、アミル又はイソペンチルである、請求項1記載の装置。

【請求項3】

前記置換アリール基が

-

ニトロフェニル又は

o

-ニトロベンジルである、請求項1記載の装置。

【請求項4】

前記配位子がE異性体型である、請求項1記載の装置。

【請求項5】

前記配位子がZ異性体型である、請求項1記載の装置。

【請求項6】

前記配位子が $Y_1$ を介して前記樹脂に結合し、 $R_1$ が水素、アルキル、アリール、置換アルキル及び置換アリールからなる群から選択される、請求項1記載の装置。

【請求項7】

前記配位子が $Y_3$ を介して前記樹脂に結合する、請求項1記載の装置。

【請求項8】

前記配位子が $Y_2$ を介して前記樹脂に結合する、請求項1記載の装置。

【請求項9】

前記 $X_1$ 及び $X_2$ のうち、少なくとも一方が酸素である、請求項1記載の装置。

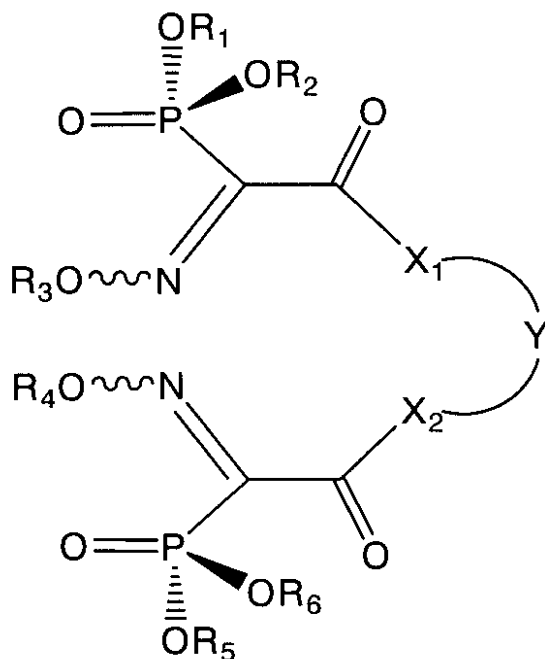
【請求項10】

前記 $X_1$ 及び $X_2$ のうち、少なくとも一方がNHである、請求項1記載の装置。

【請求項11】

下記を含む化合物：

【化2】



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 及び $R_6$ は、水素、アルキル、アリール、置換アルキル及び置換アリールからなる群から選択され； $R_1$ と $R_2$ の少なくとも一方は水素ではなく； $R_5$ と $R_6$ の少なくとも一方は水素ではなく； $X_1$ 及び $X_2$ はそれぞれ独立してO、NR<sub>7</sub>及びSからなる群から選択され、 $R_7$ は水素、アルキル、アリール、置換アルキル又は置換アリールを表し；Yはアルキレン、置換アルキレン、アルキリデン、置換アルキリデン、アリーレン又は置換アリーレンからなる群から選択される結合基を示す。)

【請求項12】

請求項11記載の化合物に結合した樹脂を含む装置であって、前記Yが前記樹脂に結合する置換基をさらに含むことを特徴とする装置。

【請求項13】

前記樹脂がマクロ孔質樹脂である請求項12記載の装置。

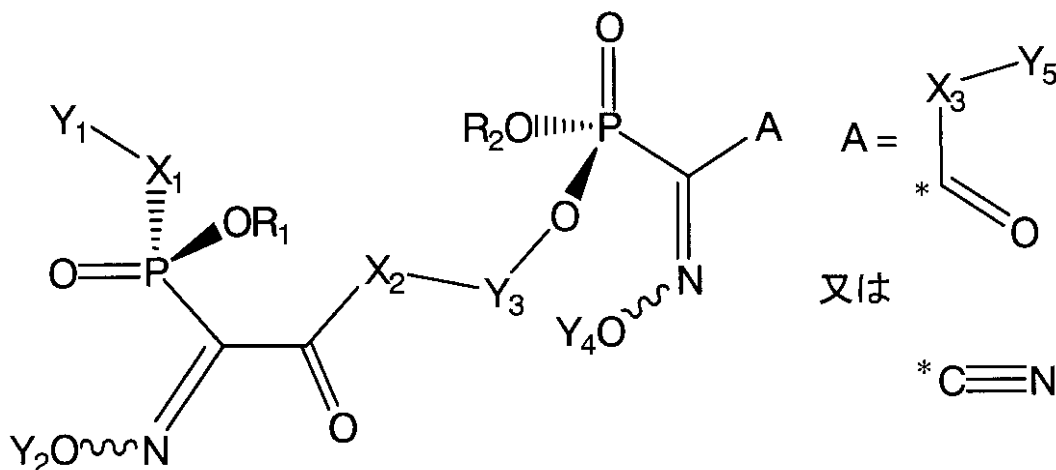
【請求項14】

前記樹脂がミクロ孔質樹脂である請求項12記載の装置。

【請求項15】

下記を含む化合物：

【化3】



(式中、星印の付いた原子は結合位置を示し； $X_1$ 、 $X_2$ 及び $X_3$ は独立してO、NR<sub>3</sub>及びSからなる群から選択され； $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ 及び $Y_5$ は独立して、水素、アルキル、アリール、置換アルキル及び置換アリールからなる群から選択され； $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ のうちの一つは、アルキレン、オキシ-アルキレン、アミノ-アルキレン、チオ-アルキレン、 $-(CH_2)_nC(=O)NH-$ 、 $-(CH_2)_nC(=O)O-$ 、アリーレン、置換アリーレン、ヘテロアリーレン及び置換ヘテロアリーレンからなる群から選択され； $R_1$ と $Y_1$ の少なくとも一方は水素ではなく； $R_1$ 、 $R_2$ 、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_4$ 、 $Y_5$ のうちの一つは水素を表し； $R_1$ と $Y_1$ の少なくとも一方は水素ではない。)

【請求項16】

請求項15記載の化合物に、前記 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_4$ 又は $Y_5$ の1箇所を介して結合した樹脂を含む装置。

【請求項17】

前記樹脂がマクロ孔質樹脂である請求項15記載の装置。

【請求項18】

前記樹脂がミクロ孔質樹脂である請求項15記載の装置。

【請求項19】

前記配位子が金属カチオンをシス構造でキレート化する請求項11又は15記載の化合物。

【請求項20】

前記配位子が金属カチオンをトランス構造でキレート化する請求項11又は15記載の化合物。

## 【請求項 2 1】

前記樹脂が、PS-DVB、Chelex、ポリアミン、アミン変性スチレンジビニルベンゼン、アミノ化フェノール - ホルムアルデヒド樹脂又はアミン変性アクリル樹脂からなる群から選択される、請求項 1、1 3 又は 1 7 のいずれか 1 項記載の装置。

## 【請求項 2 2】

前記樹脂がPS-DVBである請求項 2 1 記載の装置。

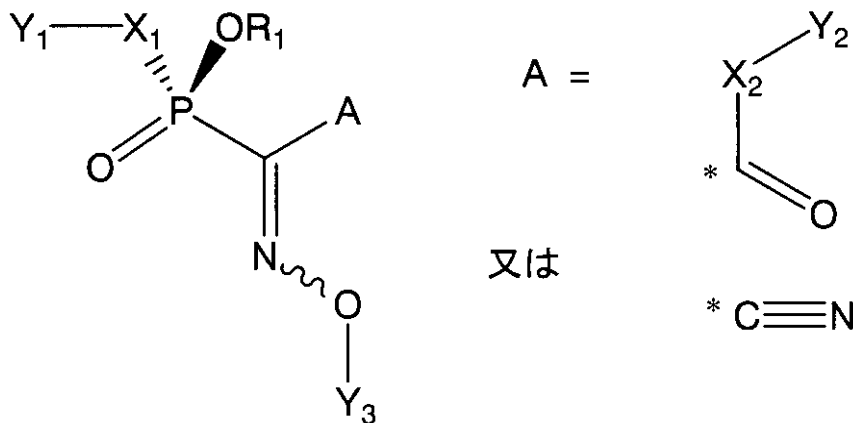
## 【請求項 2 3】

前記配位子が、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 及び $\text{Co}^{2+}$ からなる群から選択される金属カチオンをキレート化する請求項 1、1 3 又は 1 7 のいずれか 1 項記載の装置。

## 【請求項 2 4】

ガラス繊維に結合した配位子であって、下記構造を有する配位子：

## 【化 4】

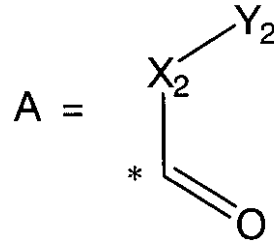
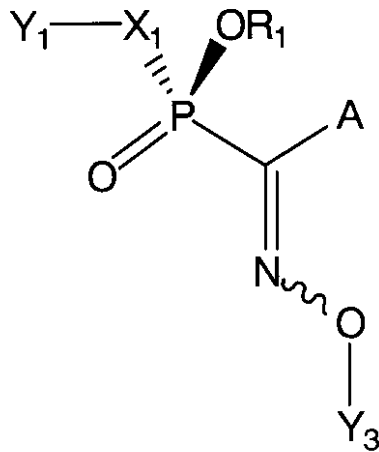


(式中、星印の付いた原子は結合位置を示し；N ~ OはZ異性体型又はE異性体型を表す結合を示し； $X_1$ 及び $X_2$ は独立してO、 $\text{NR}_4$ 及びSからなる群から選択され； $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $R_1$ 及び $R_4$ は独立して、水素、アルキル、アリアル、置換アルキル及び置換アリアルからなる群から選択され； $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ のうち1つは存在せずに、その1つが結合するそれぞれの $X_1$ 、 $X_2$ 又は $X_3$ 基がガラス繊維に直接結合するか、あるいは、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ のうち1つが前記配位子をガラス繊維に結合させ、アルキレン、オキシ - アルキレン、アミノ - アルキレン、チオ - アルキレン、 $-(\text{CH}_2)_n\text{C}(=\text{O})\text{NH}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、アアリーレン、置換アアリーレン、ヘテロアアリーレン及び置換ヘテロアアリーレンからなる群から選択され； $R_1$ 、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $R_4$ 、 $Y_3$ のうち少なくとも1つは水素を表し； $R_1$ と $Y_1$ の少なくとも一方は水素ではない。)

## 【請求項 2 5】

水性媒体から金属カチオンを取り除く方法であって、下記構造式を有する配位子が結合するマクロ孔質樹脂に、前記水性媒体を通過させることを含む方法：

【化 5】



(式中、星印の付いた原子は結合位置を示し；N～OはZ異性体型又はE異性体型を表す結合を示し；X<sub>1</sub>及びX<sub>2</sub>は独立してO、NR<sub>4</sub>及びSからなる群から選択され；Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub>、R<sub>1</sub>及びR<sub>4</sub>は独立して、水素、アルキル、アリアル、置換アルキル及び置換アリアルからなる群から選択され；Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub>のうちの一つは存在せずに、その一つが結合するそれぞれのX<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>又はX<sub>3</sub>基が前記樹脂に直接結合するか、あるいは、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub>のうちの一つが前記配位子を前記樹脂に結合させ、アルキレン、オキシ-アルキレン、アミノ-アルキレン、チオ-アルキレン、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>C(=O)NH-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>C(=O)O-、アアリーレン、置換アアリーレン、ヘテロアアリーレン及び置換ヘテロアアリーレンからなる群から選択され；R<sub>1</sub>、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>、Y<sub>3</sub>のうち少なくとも一つは水素を表し；R<sub>1</sub>とY<sub>1</sub>の少なくとも一方は水素ではない。)

【請求項 26】

前記金属カチオンがCu<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Hg<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>及びCo<sup>2+</sup>からなる群から選択される請求項 25 記載の方法。

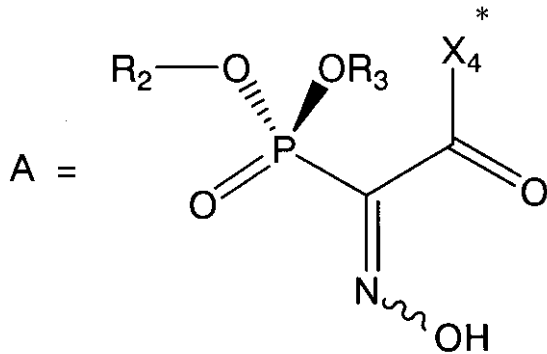
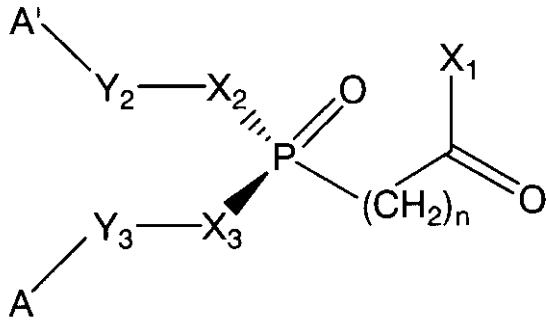
【請求項 27】

前記水性媒体が発電所からの廃水である、請求項 25 記載の方法。

【請求項 28】

マクロ孔質樹脂と、前記樹脂に結合した下記構造式を有する配位子とを含むイオン交換装置：

【化 6】

A'=A又はR<sub>1</sub>

(式中、星印の付いた原子は結合位置を示し；N～OはZ異性体型又はE異性体型を表す結合を示し；X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、X<sub>3</sub>及びX<sub>4</sub>は独立してO、NR<sub>4</sub>及びSからなる群から選択され；X<sub>1</sub>が前記樹脂に直接結合し；Y<sub>2</sub>及びY<sub>3</sub>は独立して、アルキレン、オキシ-アルキレン、アミノ-アルキレン、チオ-アルキレン、アリーレン、置換アリーレン、ヘテロアリーレン及び置換ヘテロアリーレンからなる群から選択され；R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は独立して、水素、アルキル、アリール、置換アルキル及び置換アリールからなる群から選択され；nは1～5である。)

【請求項 29】

n = 1で、かつ、メチレン基が誘導体化されてヒドロキシ-イミノ基を形成している、請求項 28記載の装置。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0022】

(式中、星印の付いた原子は結合位置を示し；N～OはZ異性体型又はE異性体型を表す結合を示し；X<sub>1</sub>及びX<sub>2</sub>は独立してO、NR<sub>4</sub>及びSからなる群から選択され；Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub>、R<sub>1</sub>及びR<sub>4</sub>は独立して、水素、アルキル、アリール、置換アルキル及び置換アリールからなる群から選択され；Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub>のうちの1つは存在せずに、その1つが結合するそれぞれのX<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、X<sub>3</sub>基はガラス繊維、シリコン基質又はメソポーラス相に直接結合するか、あるいは、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub>のうちの1つが配位子を樹脂に結合させ、アルキレン、オキシ-アルキレン、アミノ-アルキレン、チオ-アルキレン、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>C(=O)NH-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>C(=O)O-、アリーレン、置換アリーレン、ヘテロアリーレン及び置換ヘテロアリーレンからなる群から選択され；R<sub>1</sub>、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>、Y<sub>3</sub>のうちの少なくとも1つは水素を表し；R<sub>1</sub>とY<sub>1</sub>の少なくとも一方は水素ではない。)

さらに本発明は、水性媒体から金属カチオンを除去する方法を包含し、該方法は、マクロ孔質樹脂に前記水性媒体を通過させる工程を含み、該樹脂には下記構造式の配位子が結合されている：

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0040】

(式中、星印の付いた原子は結合位置を示し；N～OはZ異性体型又はE異性体型を表す結合を示し； $X_1$ 及び $X_2$ は独立してO、NR<sub>4</sub>及びSからなる群から選択され； $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $R_1$ 及び $R_4$ は独立して、水素、アルキル、アリール、置換アルキル、置換アリール及び本願明細書記載の他の好適なスペーサー基からなる群から選択され； $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ のうちの一つは存在せずに、その一つが結合するそれぞれの $X_1$ 、 $X_2$ 又は $X_3$ 基はガラス繊維、シリコン基質又はメソポーラス相に直接結合するか、あるいは、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ のうちの一つが配位子を樹脂に結合させ、アルキレン、オキシ-アルキレン、アミノ-アルキレン、チオ-アルキレン、 $-(CH_2)_nC(=O)NH-$ 、 $-(CH_2)_nC(=O)O-$ 、アリーレン、置換アリーレン、ヘテロアリーレン、置換ヘテロアリーレン及び本願明細書記載の他の好適なスペーサー基からなる群から選択され； $R_1$ 、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $R_4$ 、 $Y_3$ のうち少なくとも一つは水素を表し； $R_1$ と $Y_1$ の少なくとも一方は水素ではない。)

このような組成物は、産業プロセスから出る廃液をはじめとする液体から、金属イオン、とりわけ重金属イオンを取り除く用途に供される。