

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年4月26日 (26.04.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/29104 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 291/00, C08J 7/18, D06M 14/10
市善行3-8-10-202 Kanagawa (JP). 武田収功 (TAKEDA, Kazuyoshi) [JP/JP]; 〒231-0831 神奈川県横浜市中区矢口台22 Kanagawa (JP). 藤原邦夫 (FUJIWARA, Kunio) [JP/JP]; 〒244-0001 神奈川県横浜市戸塚区鳥が丘35-4 Kanagawa (JP). 高井 雄 (TAKAI, Takeshi) [JP/JP]; 〒247-0064 神奈川県鎌倉市寺分2-3-9 Kanagawa (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/07321
- (22) 国際出願日: 2000年10月20日 (20.10.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願平 11/299462
1999年10月21日 (21.10.1999) JP
特願平 2000-283842
2000年9月19日 (19.09.2000) JP
- (74) 代理人: 社本一夫, 外 (SHAMOTO, Ichio et al.); 〒100-0004 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新大手町ビル206区 ユアサハラ法律特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 荏原製作所 (EBARA CORPORATION) [JP/JP]; 〒144-8510 東京都大田区羽田旭町11番1号 Tokyo (JP).
添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小松 誠 (KOMATSU, Makoto) [JP/JP]; 〒251-0871 神奈川県藤沢
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ORGANIC POLYMERIC MATERIAL, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND HEAVY-METAL ION REMOVER COMPRISING THE SAME

(54) 発明の名称: 有機高分子材料及びその製造方法並びにそれから構成される重金属イオン除去剤

(57) Abstract: A heavy-metal ion remover superior in removing ability to conventional ones. The organic polymeric material is characterized by comprising an organic polymer backbone and, bonded thereto, polymer side chains which are derived from a haloalkylstyrene and each has, incorporated therein, a functional group forming a complex with a heavy-metal ion. The organic polymeric material has the excellent ability to remove heavy-metal ions and can be suitable for use as a heavy-metal ion remover.

(57) 要約:

本発明は、従来のものよりも除去性能に優れた重金属イオン除去剤を提供することを目的とする。かかる目的を達成するために、本発明に係る有機高分子材料は、有機高分子基材の主鎖上に、ハロゲン化アルキル置換スチレンから誘導された重合体側鎖を有し、該重合体側鎖上に重金属イオンと錯体を形成する官能基が導入されていることを特徴とする。かかる有機高分子材料は、優れた重金属イオン除去性能を有しており、重金属イオン除去剤として好適に用いることができる。



WO 01/29104 A1

明 細 書

有機高分子材料及びその製造方法
並びにそれから構成される重金属イオン除去剤

5

技術分野

本発明は、精密電子工業、医療、製薬、原子力発電などの各分野における用水や排水中に含まれる、コバルト、ニッケル、銅、水銀、カドミウム、鉛、鉄、亜鉛などの重金属イオンを除去するための除去剤として用いることのできる有機高分子材料に関する。

10

背景技術

従来の水処理技術において、用水や排水中に含まれる重金属イオンを除去する方法としては、(1) 目的の重金属イオンを不溶性金属塩や水酸化物として沈殿させる方法；(2) 重金属イオンを蒸発濃縮する方法；(3) 重金属イオンを吸着剤によって吸着除去する方法；(4) 重金属イオンを膜分離によって分離除去する方法；(5) 重金属イオンを溶媒抽出によって抽出除去する方法；(6) 重金属イオンを電気化学的に電極に析出させる方法；などが行われている。

15

現在最も広く用いられているのは上記(1)の重金属イオンを水酸化物等として沈殿させる方法であるが、この方法は、生成スラッジの後処理や回収・再利用が難しいこと、処理水のpHを上げ過ぎた場合に両性物質の再溶解が起こってしまうこと、錯塩等が形成され、この除去が困難であること、などの問題点を抱えている。これに対して、上記(3)の吸着除去法の中で、ビーズ状キレート樹脂を用いた吸着法は、上記の問題点を解決する方法として、広く用いられてきている。

20

しかしながら、キレート樹脂による吸着法においても、低濃度の溶存重金属イオンを効率的に吸着分離することが困難であるため、多量の樹脂が必要となるという問題がある。また、キレート樹脂の形状が直径約0.2～0.8mmの真球であるため、充填塔方式による使用形態に限られる。したがって、連続式で原液

25

を流そうとすると、高い圧力損失のために流速が上げられないという問題も生じ得る。

更に、ビーズ状のキレート樹脂は、通常、ジビニルベンゼンなどの架橋剤によって剛直な三次元構造を有しており、樹脂内部への重金属イオン又は再生剤の拡散速度が充分ではない。したがって、重金属イオンの除去速度又は樹脂の再生の際の重金属イオン溶離速度が低下してしまう。更に、樹脂を再生する場合に、その過程でキレート基が再生剤によって樹脂上からはずれて拡散したり、化学的に変化することがあるため、実用上、樹脂の再利用が困難であった。また、樹脂を再利用せずに使い捨てとする場合には、樹脂の焼却処分が困難であった。そのため、例えば原子力発電所における排水中の重金属イオン除去処理にキレート樹脂を用いる場合、放射性廃棄物である使用済みのキレート樹脂をいかに減容化するかが、大きな課題となっている。また、放射性廃棄物でない場合であっても、樹脂の処理処分を誤ると、既に吸着済みの重金属イオン（例えば水銀やカドミウム）が拡散し、深刻な二次汚染が発生する危険性がある。

15 上記課題を解決する重金属イオン除去剤として、特開平2-187143号において、高分子基材に、グリシジルメタクリレートなどのようなエポキシ基を有する重合性単量体をグラフト重合することによってグラフト重合体側鎖を導入し、このグラフト重合体側鎖上にキレート基としてイミノジ酢酸基を固定化したものが提案されている。ここで提案された重金属イオン除去剤は、水溶液中の微量重
20 金属イオンに対して高い吸着性能を示す。

しかしながら、更に優れた重金属イオン除去性能を示す除去剤に対する要求が依然として存在する。

発明の開示

25 本発明者らは、有機高分子主鎖上に重合体側鎖が導入され、その重合体側鎖上に、重金属イオンと錯体を形成する官能基を有するタイプの重金属イオン除去剤において更なる性能の向上を図るべく鋭意研究を重ねた結果、重合体側鎖としてハロゲン化アルキル基をベンゼン環上にもつスチレン系化合物から誘導されたものを用い、この重合体側鎖上に重金属イオンと錯体を形成する官能基を導入する

ことによって得られる有機高分子材料が、従来の重金属イオン除去剤よりも更に優れた重金属イオン除去性能を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

- 即ち、本発明は、有機高分子基材の主鎖上に、ハロゲン化アルキル基をベンゼン環上にもつスチレン系化合物から誘導された重合体側鎖を有し、該重合体側鎖上に重金属イオンと錯体を形成する官能基が導入されていることを特徴とする有機高分子材料に関する。また、本発明は、かかる有機高分子材料から構成される重金属イオン除去剤にも関する。

図面の簡単な説明

- 10 図1は、本発明に係る有機高分子材料から構成される重金属イオン除去剤と市販のキレート樹脂及び従来技術の重金属イオン除去剤の銅イオン除去性能を比較するために行った実施例5の実験結果を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

- 15 以下に本発明の各種態様について詳細に説明する。なお、本発明において「重金属イオンと錯体を形成する官能基」は、便宜上、以下においては「キレート基」と称する。また、「ハロゲン化アルキル基をベンゼン環上にもつスチレン系化合物」は、便宜上、以下においては「ハロゲン化アルキル置換スチレン」と称する。
- 20 本発明に係る有機高分子材料は、化学的に安定で且つ十分な機械的強度を有する有機高分子基材の高分子主鎖上に、キレート基を含む重合体側鎖を導入したものである。また、重合体側鎖上のキレート基と重金属イオンとが反応すると、安定な錯体を形成するので、重金属イオンや反応物が散逸することもないという利点も有する。
- 25 一般に、キレート樹脂ビーズよりなる重金属イオン除去剤は、高分子樹脂の高分子主鎖にキレート基を導入して重金属イオン吸着機能を持たせると共に、このキレート基の導入によって生じる物理的強度の劣化を補うために高分子主鎖同士を架橋している。キレート樹脂においては、一般にスチレンモノマーを重合したポリスチレン主鎖に、イミノジ酢酸基などのキレート基が導入されている。しか

しながら、これらのキレート基を導入すると、親水性の高いキレート基の周辺に水分子が数個配位して高分子鎖の間に隙間が生じ、膨潤などが起こるために樹脂の物理的強度が低下してしまう。したがって、キレート樹脂においては、この問題を解決するために、ジビニルベンゼンなどの架橋剤を加えてポリスチレン主鎖

5 同士を架橋させている。これによって、樹脂の物理的強度が増すが、その反面、架橋構造が形成されることによって、重金属イオンの吸着速度や再生剤の拡散速度等の吸脱着機能が低下するという問題が生じる。本発明に係る有機高分子材料においては、有機高分子基材の高分子主鎖上に、重合体側鎖を配置させ、この重合体側鎖上にキレート基を導入することによって、高分子主鎖の物理的強度をそ

10 のまま保持しながら、優れた重金属イオン吸脱着性能を基材に付与することが可能である。また、本発明に係る有機高分子材料から構成される重金属イオン除去剤は、高分子主鎖において架橋構造を有していないので、重金属イオンの吸着／脱着速度及び再生剤の拡散速度がともに大きく保持される。本発明に係る有機高分子材料においては、主鎖が物理的強度の維持や形状の保持の役割を担う。

15 本発明に係る有機高分子材料において、高分子主鎖上に、重合体鎖の形態の側鎖を導入する手段としては、グラフト重合法を用いることができる。中でも、放射線グラフト重合法は、有機高分子基材に放射線を照射してラジカルを生成させ、それにグラフトモノマーを反応させることによって、所望のグラフト重合体側鎖を基材に導入することのできる方法であり、グラフト鎖の数や長さを比較的自由にコントロールすることができ、また、各種形状の既存の高分子材料に重合体側鎖を導入することができるので、本発明の目的のために用いるのに最適である。

本発明の目的のために好適に用いることのできる放射線グラフト重合法において、用いることのできる放射線としては、 α 線、 β 線、 γ 線、電子線、紫外線などを挙げることができるが、本発明において用いるのには γ 線や電子線が適している。放射線グラフト重合法には、グラフト用基材に予め放射線を照射した後、重合性単量体（グラフトモノマー）と接触させて反応させる前照射グラフト重合法と、基材とモノマーの共存下に放射線を照射する同時照射グラフト重合法とがあるが、いずれの方法も本発明において用いることができる。また、モノマーと基材との接触方法により、モノマー溶液に基材を浸漬させたまま重合を行う液相

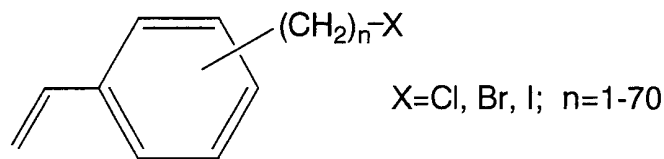
25

グラフト重合法、モノマーの蒸気に基材を接触させて重合を行う気相グラフト重合法、基材をモノマー溶液に浸漬した後、モノマー溶液から取り出して気相中で反応を行わせる含浸気相グラフト重合法などが挙げられるが、いずれの方法も本発明において用いることができる。

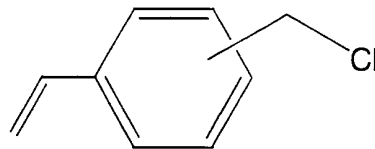
- 5 繊維や繊維の集合体である織布／不織布は本発明の有機高分子材料を製造するための有機高分子基材として用いるのに最も適した素材であるが、これはモノマー溶液を保持し易いので、含浸気相グラフト重合法において用いるのに適している。

- 本発明に係る有機高分子材料において重金属イオンと錯体を形成する官能基であるキレート基としては、当該技術において、重金属イオンと錯体を形成することが知られているものであれば任意のものを用いることができるが、代表的なものとしては、イミノジ酢酸及びそのナトリウム塩から誘導される官能基、各種アミノ酸、例えば、フェニルアラニン、リジン、ロイシン、バリン及びプロリン並びにそのナトリウム塩から誘導される官能基、イミノジエタノールから誘導される官能基などを挙げるることができる。
- 10
- 15

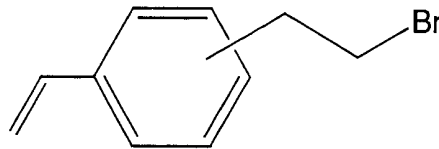
- また、本発明に係る有機高分子材料において、有機高分子基材の高分子主鎖上に導入される重合体側鎖は、ハロゲン化アルキル置換スチレンから誘導される。かかる重合体側鎖は、有機高分子基材の主鎖上にハロゲン化アルキル置換スチレンをグラフト重合することによって導入される。本発明において好ましく用いられるハロゲン化アルキル置換スチレンの一例としては、次式：
- 20



で示されるハロゲン化n-アルキル置換スチレンを挙げるることができる。中でも特に好ましく用いられるものとしては、次式：



で示されるクロロメチルスチレンや、次式：



で示されるブromoエチルスチレンが挙げられる。

- 驚くべきことに、本発明に係るハロゲン化アルキル置換スチレンから誘導されたグラフト重合体側鎖を有する有機高分子材料から構成される重金属イオン除去
- 5 剤は、従来のグリシジルメタクリレートグラフト側鎖を有する不織布材料と比較して、同じキレート基を導入した場合に、重金属イオン除去性能が大きく向上することが分かった。この理由は明らかではないが、おそらくは、グリシジルメタ
- 10 クリレートグラフト側鎖とハロゲン化アルキル置換スチレングラフト側鎖との立体構造の違いによって、形成される錯体の安定度定数が異なるためであると考え
- られる。従来、この分野においてイオン吸脱着性能の向上に関する研究は、専らイオン吸脱着に関与するキレート基の選択及びその最適密度の選択に焦点があて
- られており、グラフト重合体側鎖自体の種類とイオン吸脱着性能との関係は殆ど議論されていなかった。本発明は、イオン吸脱着に関与するキレート基の選択及び
- 15 最適密度の選択のみならず、グラフト重合体側鎖の種類もイオン吸脱着性能に影響を及ぼすものであることを初めて見出したものである。

- 本発明の有機高分子材料を製造するための有機高分子基材としては、ポリオレフィン系の有機高分子基材が好ましく用いられる。ポリオレフィン系の有機高分子
- 20 基材は、放射線に対して崩壊性ではないので、放射線グラフト重合法によってグラフト側鎖を導入する目的に用いるのに適している。本発明の有機高分子材料
- を製造するための有機高分子基材として好適に用いることのできるポリオレフィン系高分子材料の具体例としては、ポリエチレン及びポリプロピレンに代表されるポリオレフィン類、PTFE、塩化ビニル等に代表されるハロゲン化ポリオレフィン類、エチレン-四フッ化エチレン共重合体及びエチレン-ビニルアルコー

ル共重合体（EVA）等に代表されるオレフィン-ハロゲン化オレフィン共重合体などが挙げられるが、これらに限定されない。

また、かかる有機高分子基材の形状としては、高分子素材繊維やその集合体である織布や不織布を好適に用いることができる。繊維状の高分子は、表面積が大きい、重金属イオンの除去速度を大きくすることができ、更に軽量で成形加工するのが容易である。これらの形状の具体例としては、長繊維及びその加工品、短繊維及びその加工品並びにそれらの切断短体などが挙げられる。長繊維としては、例えば連続フィラメントが挙げられ、短繊維としては例えばステープルファイバーが挙げられる。長繊維及び短繊維の加工品としては、これらの繊維から製造される種々の織布及び不織布が挙げられる。織布／不織布基材には、それ自体で濾過機能等を有するものがあり、このような機能を有する基材にキレート基を導入することによって、重金属イオン除去剤としてだけでなく、微粒子等も同時に除去することができるので、複合機能材料を形成することができる。また、織布／不織布材料は、放射線グラフト重合用の基材として好適に用いることができ、また軽量でフィルタ状に加工することが容易で、本発明に係る有機高分子材料をフィルタの形態で用いるのに好適である。更には、織布／不織布から製造した重金属イオン除去剤は、従来用いられている架橋構造を有するキレート樹脂が焼却処理が容易でないのに比較して、廃棄処分の材料の取り扱いも簡単で、容易に焼却処理することができる。

本発明に係る有機高分子材料を製造するには、まず、有機高分子基材の高分子主鎖上にハロゲン化アルキル置換スチレンをグラフト重合することによって、重合体側鎖を導入する。次に、重合体側鎖のハロゲン基をキレート基を有する化合物で置換することによって本発明に係る有機高分子材料を製造することができる。或いは、別法として、重合体側鎖のハロゲン基を、キレート基に変換させることのできる官能基を有する化合物で置換した後、該官能基をキレート基に変換させることによって、本発明に係る有機高分子材料を製造することができる。キレート基に変換させることのできる官能基を有する化合物としては、例えば、イミノジ酢酸ジアルキルエステル、各種アミノ酸のアルキルエステルなどを挙げるることができる。具体的な方法としては、例えば、まず有機高分子基材の高分子主鎖

上に、クロロメチルスチレンをグラフト重合し、形成された重合体側鎖上のクロロ基にスルフィドを反応させてスルホニウム塩とした後、イミノジ酢酸ナトリウムを反応させることによって、重合体側鎖上にイミノジ酢酸ナトリウム基が導入された本発明に係る有機高分子材料を得ることができる。或いは、まず有機高分子基材の高分子主鎖上に、クロロメチルスチレンをグラフト重合し、形成された重合体側鎖上のクロロ基をヨウ素で置換した後、イミノジ酢酸ジエチルエステルを反応させてヨウ素をイミノジ酢酸ジエチルエステル基で置換し、次に水酸化ナトリウムを反応させてエステル基をナトリウム塩に変換することによって、重合体側鎖上にイミノジ酢酸ナトリウム基が導入された本発明に係る有機高分子材料を得ることができる。

本発明に係る有機高分子材料から構成される重金属イオン除去剤は、キレート基の種類を選択することによって、水中の重金属イオンのみならず、有機媒体中の重金属イオン除去にも好適に用いることができる。例えば、キレート基としてイミノジエタノールから誘導された基を導入した重金属イオン除去剤は、有機媒体中における重金属イオン除去性能に関して、イミノジ酢酸基を導入したものよりも優れた性能を示すことが分かった。

本発明に係る有機高分子材料から構成される重金属イオン除去剤は、種々の重金属イオンの除去に用いることができる。本発明に係る重金属イオン除去剤によって除去することのできる重金属イオンとしては、コバルト、ニッケル、銅、水銀、カドミウム、鉛、鉄、亜鉛などが挙げられる。

以下、実施例によって、本発明の実施の種々の具体的形態を説明する。これらの記載は、本発明を限定するものではない。

実施例 1

有機高分子基材として、繊維径 10～16 μm のポリエチレン繊維よりなる目付 50 g/m^2 の不織布を用いた。この不織布基材 40 g に、ガンマ線をドライアイス冷却下で 160 kGy 照射した。この照射基材に、予め重合禁止剤を取り除いたクロロメチルスチレン (m-体 50%、p-体 50%、セイミケミカル社製、商品名：CMS-AM) を含浸させ、50℃で5時間反応させることによって、グラフト率 115% のクロロメチルスチレングラフト不織布 86 g を得た。

このグラフト不織布19.6gを、イミノジエタノール52.5gのイソプロピルアルコール溶液(450ml)中に浸漬し、70℃で48時間反応させた。反応後の不織布基材を、純水、0.1N水酸化ナトリウム水溶液、及びメタノールで順次洗浄後、溶媒を拭き取り、50℃で12時間以上減圧乾燥させることによつて、23.7gの本発明に係る有機高分子材料を得た。これを重金属イオン除去剤1とした。

実施例2

実施例1と同様にして得られたクロロメチルスチレングラフト不織布20.7gを、ヨウ化ナトリウム36gのアセトン溶液(400ml)中に浸漬し、50℃で48時間反応させた。反応後の不織布基材を純水及びアセトンで順次洗浄後、溶媒を拭き取った。次に、この不織布を、イミノジ酢酸ジエチル77.8gのジメチルホルムアミド溶液(360ml)中に浸漬し、80℃で48時間加熱することによつて反応させた。反応後の不織布をメタノールで洗浄した。更に、この不織布を、1N水酸化ナトリウム-エタノール混合溶液(200ml+200ml)中に浸漬し、80℃で48時間反応させ、反応後の不織布を純水で繰り返し洗浄した後、水をふき取り、50℃で減圧乾燥させることによつて、28.5gの本発明に係る有機高分子材料を得た。これを重金属イオン除去剤2とした。

比較例1

実施例1と同様に、ポリエチレン製不織布11.5gにガンマ線を照射した。これに、グリシジルメタクリレートを浸漬させて、60℃で3時間グラフト重合することによつて、グラフト率100%のグリシジルメタクリレートグラフト不織布23.0gを得た。

このグラフト不織布8.0gを、イミノジ酢酸ナトリウム13gの水-イソプロパノール溶液(85ml+85ml)中に浸漬し、80℃で24時間加熱した。反応後の不織布を、純水、0.2N-NaOH及び純水で順次洗浄し、溶媒を拭き取り、50℃で減圧乾燥させることにより、11.1gの重金属イオン除去剤Aを得た。

実施例3：水中での重金属イオン除去剤の銅イオン除去性能評価試験(回分式)

純水中に硫酸銅を溶解して、100 ppmの銅イオン水溶液を調製した（pH = 5.15）。密栓付三角フラスコ中において、この水溶液100 mlに上記で得られた重金属イオン除去剤2及びAの9 cm²の試料を浸漬し、25℃でゆっくりと攪拌した。除去剤を浸漬してから5分、15分、30分、60分及び120分後の水溶液中の銅イオンの濃度を測定した。結果を下表1に示す。

表 1

	除去剤 2	除去剤 A
除去剤の重量(mg)	168.4	191.2
銅イオン濃度(ppm)		
5分後	31.4	37.0
15分後	8.75	15.4
30分後	0.6	6.9
60分後	0.13	1.0
120分後	0.09	0.6

表1より、本発明に係る有機高分子材料から構成される重金属イオン除去剤が、従来のグリシジルメタクリレートグラフトによる除去剤と比較して、銅イオンの除去性能に関して著しく優れていることが分かる。

実施例4：有機媒体中での重金属イオン除去剤の銅イオン除去性能評価試験
(回分式)

1000 ppmの硫酸銅水溶液0.5 mlをイソプロピルアルコール100 mlに加えることによって、5 ppmの銅イオンのイソプロピルアルコール溶液を調製した。密栓付三角フラスコ中において、この溶液100 mlに上記で得られた重金属イオン除去剤1及び2の20 cm²の試料を浸漬し、25℃でゆっくりと攪拌した。除去剤を浸漬してから1時間、2時間、6時間及び24時間後の溶液中の銅イオンの濃度を測定した。結果を下表2に示す。

表 2

	除去剤 1	除去剤 2
除去剤の重量 (mg)	341.1	357.3
銅イオン濃度 (ppm)		
1 時間後	3.02	4.16
2 時間後	2.14	4.10
6 時間後	0.55	4.08
24 時間後	0.10	4.07

表2から、有機媒体中の銅イオンの除去性能に関しては、除去剤2（水中の銅イオンの除去性能に関しては優れた結果を示した）よりも、除去剤1（イミノジエタノールキレート基を有するもの）が更に優れた性能を示すことが分かる。

実施例5：除去剤の銅イオン除去性能評価試験（連続式）

上記で得られた重金属イオン除去剤2及びAを直径1.8mmに切り抜いた試料と、市販のキレート樹脂（ダイヤイオンCR11）を、それぞれ内径1.8mmのガラスカラムにカラム高さが2.2cm（カラム体積5.1ml）になるように

10 に充填した。これに、純水2リットルを通液することにより前処理を行った。なお、このときの流速は、重金属イオン除去剤2及びAの場合は1.27リットル/h、ダイヤイオンの場合は0.13リットル/hとした。次に、10ppm（pH=5.4）の銅イオン水溶液を、流速1.27リットル/h（SV=250/h）で通液し、処理水中の銅イオン濃度を測定した。結果を図1に示す。

15 図1より、本発明に係る有機高分子材料から構成される重金属イオン除去剤が、市販のキレート樹脂、並びに従来のグリシジルメタクリレートによる重金属イオン除去剤と比較して、銅イオン除去性能の保持性に優れていることが分かる。更に、本実施例のように極めて速い流速においても銅イオンを有効に除去できることは、重金属除去における処理時間の大幅な短縮や省スペースにもつながること

20 を示すものである。

産業上の利用の可能性

本発明に係る有機高分子材料は、有機高分子基材の主鎖上に、ハロゲン化アルキル置換スチレンから誘導された重合体側鎖を有し、この重合体側鎖上にキレー

ト基が導入されていることを特徴としており、物理的強度が高く、また、重金属イオンの吸脱着速度及び再生剤の拡散速度が高いので、より優れた重金属イオン吸脱着性能を達成することができ、重金属イオン除去剤として好適に用いることができる。特に、従来のグリシジルメタクリレートグラフト側鎖を有する重金属イオン除去剤と比較して、重金属イオン除去性能が大きく向上した。また、キレート基が高分子基材に直接、共有結合によって結合しており、重金属イオンがこのキレート基に安定に配位結合するので、吸着された重金属イオンが不用意に脱離することがなく、環境汚染に対しても安心して使用することができる。一方、使用後の除去剤は、重金属イオンを酸によって溶離し、アルカリで再生することができるので、再利用することができる。更に、本発明に係る重金属イオン除去剤は、従来のキレート樹脂と比較して、焼却等の処理が簡単で、より軽量かつ安価に重金属イオン除去剤を得ることができる。本発明に係る有機高分子材料から構成される重金属イオン除去剤は、キレート基を好適に選択することによって、水中の重金属イオンのみならず、有機媒体中の重金属イオンも有効に除去することができる。本発明に係る重金属イオン除去剤は、成形加工が容易でコンパクトな高分子素材を用いているので、温度、濃度及びスケールなどの条件に合わせて、キレート基の量、繊維径などを適宜選択することができる。

本発明の実施態様は、以下の通りである。

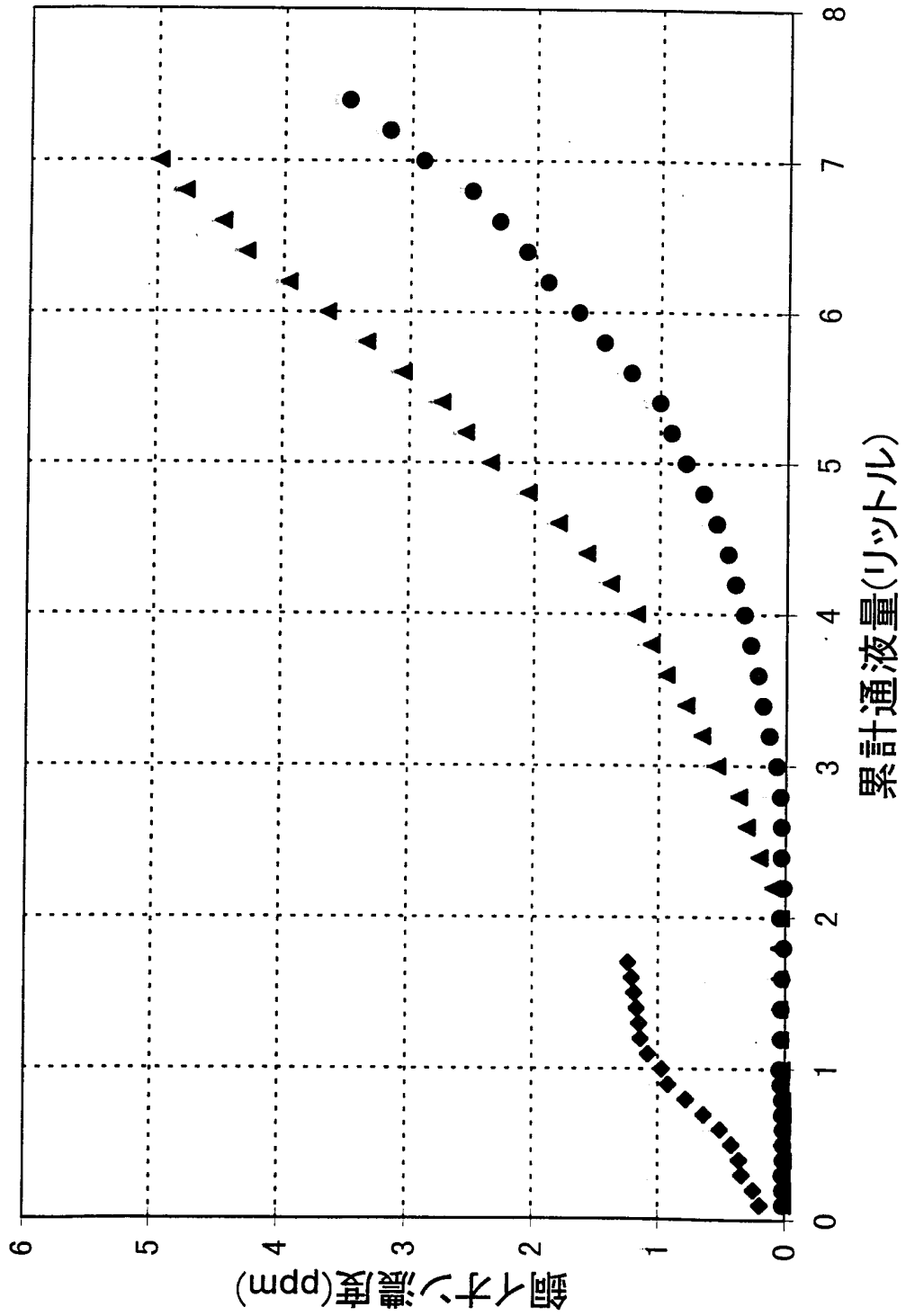
1. 有機高分子基材の主鎖上に、ハロゲン化アルキル基をベンゼン環上にもつスチレン系化合物から誘導された重合体側鎖を有し、該重合体側鎖上に重金属イオンと錯体を形成する官能基が導入されていることを特徴とする有機高分子材料。
2. 前記有機高分子基材が、ポリオレフィン系の有機高分子よりなる上記第1項に記載の有機高分子材料。
3. 前記有機高分子基材の形状が、繊維、繊維の集合体である織布又は不織布、及びそれらの加工品並びにそれらの切断短体から選択される上記第1項又は第2項に記載の有機高分子材料。

4. 前記重合体側鎖が、放射線グラフト重合法を用いて有機高分子基材の主鎖上に導入されたものである上記第1項～第3項のいずれかに記載の有機高分子材料。
5. 前記重金属イオンと錯体を形成する官能基が、イミノジ酢酸、イミノジエタノール、アミノ酸、或いはこれらの塩から誘導される基である上記第1項～第4項のいずれかに記載の有機高分子材料。
6. 上記第1項～第5項のいずれかに記載の有機高分子材料から構成される重金属イオン除去剤。
7. 有機高分子基材に、ハロゲン化アルキル基をベンゼン環上にもつスチレン系化合物をグラフト重合させて重合体側鎖を形成し、次に重金属イオンと錯体を形成する官能基を有する化合物を反応させるか、又は該官能基に変換し得る基を有する化合物を反応させた後にかかる基を該官能基に変換させることによって、該重合体側鎖上に重金属イオンと錯体を形成する官能基を導入することを特徴とする、上記第1項～第5項のいずれかに記載の有機高分子材料の製造方法。

請求の範囲

1. 有機高分子基材の主鎖上に、ハロゲン化アルキル基をベンゼン環上にもつスチレン系化合物から誘導された重合体側鎖を有し、該重合体側鎖上に重金属イオンと錯体を形成する官能基が導入されていることを特徴とする有機高分子材料。
5
2. 前記重合体側鎖が、放射線グラフト重合法を用いて有機高分子基材の主鎖上に導入されたものである請求項1に記載の有機高分子材料。
3. 前記重金属イオンと錯体を形成する官能基が、イミノジ酢酸、イミノジエタノール、アミノ酸、或いはこれらの塩から誘導される基である請求項1又は
10 2に記載の有機高分子材料。
4. 請求項1～3のいずれかに記載の有機高分子材料から構成される重金属イオン除去剤。
5. 有機高分子基材に、ハロゲン化アルキル基をベンゼン環上にもつスチレン系化合物をグラフト重合させて重合体側鎖を形成し、次に重金属イオンと錯体を形成する官能基を有する化合物を反応させるか、又は該官能基に変換し得る基を有する化合物を反応させた後にかかる基を該官能基に変換させることによって、
15 該重合体側鎖上に重金属イオンと錯体を形成する官能基を導入することを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の有機高分子材料の製造方法。

図1 通水試験結果



- ◆ダイアオン CR11
- ▲除去剤 A(従来技術)
- 除去剤 2(本発明)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07321

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C08F291/00, C08J7/18, D06M4/10		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ C08F291/00, C08J7/18, D06M4/10		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Derwent WPI/L "C08F291/00", "STYLENE", "HALOALKYL", "CHLORO", "RADIATION" in abstract		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP, 63-135432, A (Japan Atomic Energy Research Institute), 07 June, 1988 (07.06.88), Claims; example 1 Claims; example 1 (Family: none)	1-2, 4-5 3
A	JP, 50-105581, A (Maruzen Petrochemical Company, Limited), 20 August, 1975 (20.08.75), Claims (Family: none)	1-5
A	JP, 53-008691, A (Japan Atomic Energy Research Institute), 26 January, 1978 (26.01.78), Claims (Family: none)	1-5
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* "A" "E" "L" "O" "P"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance earlier document but published on or after the international filing date document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" "X" "Y" "&" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 26 December, 2000 (26.12.00)		Date of mailing of the international search report 16 January, 2001 (16.01.01)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08F291/00, C08J7/18, D06M4/10	
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08F291/00, C08J7/18, D06M4/10	
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの	
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) Derwent WPI/L アブストラクト中の "C08F291/00", "STYLENE", "HALOALKYL", "CHLORO", "RADIATION"	
C. 関連すると認められる文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示
X A	JP, 63-135432, A (日本原子力研究所) 7. 6月. 1988 (07. 06. 88) 特許請求の範囲、実施例1 特許請求の範囲、実施例1 ファミリーなし
A	JP, 50-105581, A (丸善石油株式会社) 20. 8月. 1975 (20. 08. 75) 特許請求の範囲 ファミリーなし
	関連する 請求の範囲の番号
	1-2, 4-5 3
	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。	
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 26. 12. 00	国際調査報告の発送日 16.01.01
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 原田 隆興 電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 53-008691, A (日本原子力研究所) 26. 1月. 1978 (26. 01. 78) 特許請求の範囲 ファミリーなし	1-5