(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3785438号
(P3785438)
(45)発行日　平成18年6月14日(2006.6.14)　(24)登録日　平成18年3月31日(2006.3.31)

(51)Int.Cl.		F I		
B01J 20/28	(2006.01)	B01J	20/28	Z
B01D 15/00	(2006.01)	B01D	15/00	Z
B01J 20/26	(2006.01)	B01J	20/26	C
C08J 5/18	(2006.01)	C08J	5/18	CEZ

請求項の数 11　(全 26 頁)

(21)出願番号　特願平7-517458
(86)(22)出願日　平成6年12月8日(1994.12.8)
(65)公表番号　特表平9-507786
(43)公表日　平成9年8月12日(1997.8.12)
(86)国際出願番号　PCT/US1994/014122
(87)国際公開番号　WO1995/017247
(87)国際公開日　平成7年6月29日(1995.6.29)
審査請求日　平成13年11月26日(2001.11.26)
(31)優先権主張番号　08/172,042
(32)優先日　平成5年12月22日(1993.12.22)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者
スリーエム　カンパニー
アメリカ合衆国，ミネソタ　５５１３３－３４２７，セントポール，ポスト．オフィス．ボックス　３３４２７，スリーエム　センター（番地なし）
(74)代理人
弁理士　石田　敬
(74)代理人
弁理士　吉田　維夫
(74)代理人
弁理士　西山　雅也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】固相抽出および固相反応のためのシート状材料

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

（Ａ）アラミドまたはその誘導体のパルプ、または、（Ｂ）親水性ポリマーのパルプとポリオレフィンのパルプもしくはフィブリル化ポリテトラフルオロエチレンとのブレンドを含んでなる固相抽出または反応シート状製品であって、前記製品は収着性粒子および反応性粒子の少なくともいずれかをさらに含んでなり、前記製品は流体の中に溶解した分子またはイオン性種を収着するか、またはそれらと反応するために適当である多孔質固相抽出または反応シート状製品であり、前記粒子はアルミナ、シリカ、ジルコニアおよびそれらの誘導体並びに金被覆粒子から成る群より選択される、前記製品。

【請求項２】

（Ａ）アラミドまたはその誘導体のパルプ、または、（Ｂ）親水性ポリマーのパルプとポリオレフィンのパルプもしくはフィブリル化ポリテトラフルオロエチレンとのブレンドを含んでなる固相抽出または反応シート状製品であって、前記製品は収着性粒子および反応性粒子の少なくともいずれかをさらに含んでなり、前記製品は流体の中に溶解した分子またはイオン性種を収着するか、またはそれらと反応するために適当である多孔質固相抽出または反応シート状製品であり、前記粒子はポリマーの有機樹脂、イオン交換粒子、キレート化粒子、疎水性モレキュラーシーブ、およびポリ（スチレンジビニルベンゼン）から成る群より選択される、前記製品。

【請求項３】

前記成分（Ａ）または（Ｂ）がアラミドまたはその誘導体のパルプ、または前記物質のい

ずれかとポリオレフィンのパルプとのブレンド、またはポリアクリロニトリルのパルプとポリオレフィンのパルプとのブレンド、またはアラミドのパルプとフィブリル化ポリテトラフルオロエチレンとのブレンドを含む、請求項１または２に記載の抽出または反応シート状製品。

【請求項４】

前記アラミドまたはその誘導体のパルプが少なくとも１種のポリ（ｐ－またはｍ－フェニレンテレフタルアミド）またはその誘導体のパルプである、請求項１～３のいずれか１項に記載の抽出または反応シート状製品。

【請求項５】

前記シート状製品がガラス繊維をさらに含んでなる、請求項１～４のいずれか一項に記載の抽出または反応シート状製品。

【請求項６】

熱安定性および放射線安定性の少なくともいずれかを有する、請求項１～５のいずれか一項に記載の製品。

【請求項７】

へりが融着されているディスクである、請求項１～６のいずれか一項に記載の製品。

【請求項８】

少なくとも１種のポリマーのパルプを含んでなる混合物を準備し、前記ポリマーのパルプはアラミドまたはその誘導体のパルプ、または前記物質のいずれかとポリオレフィンのパルプとのブレンド、またはポリアクリロニトリルのパルプとポリオレフィンのパルプとのブレンド、またはアラミドのパルプとフィブリル化ポリテトラフルオロエチレンとのブレンドを含み、

前記混合物を多孔質スクリーンを通して注いでシート状製品を形成し、

前記シート状製品から１００％までの液体を除去して、固相抽出または反応において使用するためのシート状製品を形成し、そして必要に応じて前記シート状製品をカレンダー加工して、前記シート状製品をプレスまたは融着すること、

を含んでなり、

前記生ずるシート状製品は請求項１～６のいずれか一項に記載の固相抽出または反応シート状製品である、

方法。

【請求項９】

請求項１～７のいずれか一項に記載のシート状製品に、分離すべき分子またはイオン性分析物を溶解して含有する流体を導入し、こうして前記分析物は前記シート状製品の中の前記粒子に収着するかまたは前記粒子と反応して結合し、そして必要に応じて前記分析物を前記シート状製品から溶離するか、または熱的に脱着する工程を含んでなり、必要に応じて前記分析物が除去された前記シート状製品を再パルプ化する工程をさらに含んでなる方法。

【請求項１０】

前記分析物が農薬、染料、油、グリース、フェノール系化合物、ポリ環式芳香族化合物、および揮発性有機化合物の少なくとも１種である、請求項９に記載の方法。

【請求項１１】

前記流体が放射性金属イオンを含んでなり、そして前記固相粒子が前記金属イオンを前記流体から分離することができる、請求項９または１０のいずれか１項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

発明の分野

本発明は、分離科学において、例えば、固相抽出（ＳＰＥ）および固相反応（ＳＰＲ）の方法のために有用なシート状材料に関する。他の態様において、本発明の単一材料および複合材料を製造そして使用する方法を開示する。

発明の背景

固相抽出（ＳＰＥ）法は特別の固体粒子を使用して、このような粒子はイオン交換、キレ

ート化、共有結合の形成、大きさ排除または収着性のメカニズムにより相互作用して、それらが溶解する流体、例えば、水または空気、の中の分子および／またはイオンに結合しそして前記流体からそれらを除去する。イオンまたは分子は、定量的または定性的決定の目的で、またはある場合において濃縮または廃棄のために、固体状粒子から順次に溶離することができる。

固相反応（ＳＰＲ）法は、同様に、特定の、反応性の固体状粒子を、流体、例えば、空気または水、の中に溶解した分子またはイオンに対する反応成分として使用する。溶解した分子またはイオンを反応性固体状粒子との化学反応により変換して、収集、分析などすることができる１種または２種以上の反応生成物を生成する。

ＳＰＥ法のための膜またはシート状材料の使用は、Ａｎａｌｙｔｉｃａｌ　Ｃｈｉｍｉｃａ　Ａｃｔａ、２３６、１５７－１６４（１９９０）に記載されており、ここで分析物を含有する流体は不活性ポリ（テトラフルオロエチレン）（ＰＴＦＥ）のフィブリルのマトリックスの中に捕捉された収着性粒子と接触させた。この方法を、また、ＬＣ／ＧＣ、９：５、３３２～３３７（１９９１）に記載された。この方法の小さい、高い表面積の粒子は、粒子が充填されたカラムまたはカートリッジよりも反応速度論的利点を提供することを示す。

米国特許第４，８１０，３８１号は、収着性粒子をその中に捕捉して有するＰＴＦＥフィブリルを含んでなるクロマトグラフィーのシート状材料を記載している。シート状材料が形成されているとき、収着性粒子を捕捉するプロセスの間に、ＰＴＦＥフィブリルはＰＴＦＥ分散液からその場で形成される。

パルプ、例えば、セルロースパルプ、の形態の多数の天然繊維は、一般に「湿式堆積」法として知られている古典的製紙法によりシート状材料に変換される。水性天然パルプ、例えば、セルロース、から紙を製造する一般的手順はもちろん古典的である。このようなシート状材料は、紙クロマトグラフィーのために有用な支持体としてこの分野において知られている。セルロースシートは、一般に、親水性化合物の分離のためにのみ有用である。紙様シート状材料は、米国特許第２，９９９，７８８号に開示されているように、合成ポリマーから製造されてきている。

米国特許第４，５２９，６６３号は、粘土、ケイ酸カルシウム、セルロース繊維、有機ポリマーのバインダー、およびフィブリル化ポリ（芳香族アミド）を含んでなるガスケットのためのシート状材料を教示している。米国特許第４，６０８，０８９号は、ポリエチレンフィブリド、セルロースパルプ、およびポルトランドセメントを含んでなる改良されたセメントマトリックスの複合体を記載している。

米国特許第４，７３７，３９４号は、弾性糸、例えば、スパンデックス（Ｓｐａｎｄｅｘ™）エラストマー糸、でステッチ結合されたポリエチレンまたはポリプロピレンを含んでなる油吸着性繊維製品を教示している。

米国特許第４，３８４，９５７号および米国特許第４，５１２，８９７号は、容器と、その中に固定化された粒子を有する複数の繊維の多孔質湿式堆積マトリックスとを含んでなる、高圧液体クロマトグラフィー（ＨＰＬＣ）において使用するための分子分離カラムを記載している。それは用語「容器」を「全体の深さが少なくとも１ｃｍであり、好ましくは２ｃｍより大きい、通常円筒形であるが、必ずしも円筒形である必要ではない、任意の容器」と定義している。

米国特許第５，０２６，４５６号（Ｈｅｓｌｅｒ、ｅｔ　ａｌ．、Ｄｕｐｏｎｔ）は、新鮮な繊維および前もって乾燥された（すなわち、使用したまたは再循環した）繊維の双方からのパルプを含んでなる、高い多孔度のアラミド（すなわち、芳香族ポリアミド、通常ポリ（ｐ－フェニレンテレフタルアミド）および／またはポリ（ｐ－フェニレンイソフタルアミド）を意味する）の紙を記載している。これらの紙は、新鮮な繊維のパルプからのみ製造されたものより大きい多孔度を有すると述べられている。

日本特開昭６３　２３２，８１４号公報（２つの要約書）（ダイセル・ケミカル・インダストリーズ）は、２つの異なる長さのケブラー（Ｋｅｖｌａｒ™）繊維、またはケブラー（Ｋｅｖｌａｒ™）繊維とセルロース繊維との混合物を含んでなる液体のミクロ濾過のた

めの濾紙を記載しており、これは水性懸濁液からの微小粒子の物理的濾過に有用であると報告されている。固相抽出法は開示されていない。

日本特開平３［１９９１］－１１９２００号公報は、ガラス繊維とフィブリル化耐熱性有機繊維、例えば、芳香族ポリアミド繊維との混合物から作られた多孔質ガラス紙を開示している。多孔質ガラス紙は空気クリーナーにおける１要素として使用される。

¨Ｒａｄｉａｔｉｏｎ Ｅｆｆｅｃｔｓ ｏｎ Ｐｏｌｙｍｅｒｓ¨，ＡＣＳ Ｓｙｍｐｏｓｉｕｍ Ｓｅｒｉｅｓ ４７５、Ａｍｅｒｉｃａｎ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｓｏｃｉｅｔｙ，Ｗａｓｈｉｎｇｔｏｎ，ＤＣ １９９１、Ｃｈａｐｔｅｒ １５（ｐｐ．２５１－２６１）は、アラミド強化複合体の電子ビーム硬化に関する。この参考文献は、高度に芳香族の構造を有するために放射線安定性を有する、アラミド繊維、特にポリ（ｐ－フェニレンテレフタルアミド）、ケブラー（Ｋｅｖｌａｒ™）を開示している。

発明の要約

簡単に述べると、本発明は、少なくとも１種の収着性ポリマーのパルプを含んでなる、固相抽出および固相反応のいずれかのためのシート状製品（また、シート状材料と呼ぶ）を提供し、ここでポリマーは親水性でありかつ実質的に非膨潤性であり、そして最大３０°の水接触角（ゴニオメーターで測定する、ゲルトナー・サイエンティフィック・コーポレーション、イリノイ州シカゴ）を示す。好ましい態様において、本発明は、ポリ（ｐ－またはｍ－フェニレンテレフタルアミド）の誘導体（すなわち、化学的変更物）、より好ましくはメチル化ポリ（ｐ－フェニレンテレフタルアミド）から構成されたシート状製品に関する。誘導体とは、パルプ材料、例えば、その上のカルボニルまたはアミド基と、化学的反応性の種、例えば、ＬｉＡｌＨ4、三フッ化ホウ素、ジアゾメタン、塩化アセチルなどとの反応を意味する。本発明のシート状材料は、分離において、および反応性媒質として有用である。収着された汚染物質はシート状材料のポリマーのパルプに物理的に結合するようになることができる。

他の態様において、本発明は少なくとも１種の収着性および反応性の粒子をさらに含んでなる前述のシート状材料に関する。

更なる態様において、本発明は本発明のシート状材料を使用し、回収し、再パルプ化し、そして再使用する方法に関する。

なお他の態様において、溶液から金属イオン、好ましくは放射性金属イオンを分離する方法を開示する。金属イオンを本発明のシート状材料の中に固定された（ｅｎｍｅｓｈｅｄ）粒子と結合させ、そして溶液から除去することができる。

必要に応じて小さい、反応速度論的に効率よい収着性または化学的に反応性の粒子を含んでなる合成ポリマーのパルプから「湿式堆積」法により製造された、繊維複合シート材料が、分離科学において、好ましくは固相抽出または固相反応の方法のために有用であることは、この分野において新規であると考えられる。ある種の合成の適度に親水性のポリマー、好ましくはポリ（ｐ－フェニレンフタルアミド）、（商品名ケブラー（Ｋｅｖｌａｒ™）（デュポン社）で販売されている）、から製造された繊維のシート状材料が固相抽出法において、固定された粒状材料の非存在においてさえ、溶液の中の汚染物質を結合するために有用であることは驚くべきことである。

この出願において：

「基本重量」は、シート状材料の単位面積についての粒子または充填材料の重量である；

「親水性」は、例えば、０．５～０．８の範囲の、比較的高い表面極性を有することを意味し、そして水に対して高い吸着容量を有する、例えば、５０％の相対湿度において合計重量の少なくとも５～６重量％の水分率を有することを意味する；

「疎水性」は、例えば、０．１～０．５より小さい範囲の、低い表面極性を有することを意味する；

「標準相系」は、分子種の分離を行うために、極性の小さい移動相とともに極性の大きい静止相を使用した方法を意味する；

「粒子」または「粒状」は、０．１～１００マイクロメートルの範囲、好ましくは１～３０マイクロメートルの範囲、より好ましくは５～２０マイクロメートルの範囲の平均大き

さ（最大直径）を有する規則的または不規則的な形状の粒子を意味する；
「ポリマーのパルプ」は、通常ぼろぼろに切れた、すなわち、ほつれたまたはずたずたに裂かれた状態にあり、高い比表面積、および水に対して高い吸着容量を有する、フィブリド粒子を意味する；
「反応性」は、化学的反応に入ることができることを意味する；
「逆転相系」は、分子種の分離を行うために、極性の大きい移動相とともに極性の小さい静止相を使用した方法を意味する；
「固相抽出」（ＳＰＥ）は、流体相、例えば、ガスおよび液体から、収着、イオン交換、キレート化、大きさ排除（ｓｉｚｅ　ｅｘｃｌｕｓｉｏｎ）（分子濾過）、アフィニティー、イオン対形成などのメカニズムにより、分子種のクラスを単離するために固相を使用する方法を意味する；
「固相反応」（ＳＰＲ）は、化学的変換、例えば、酸化、還元、エステル化などの反応をある種の分子種上で流体相において実施するために反応性固相を使用する方法を意味する。
「収着性」または「収着」または「収着剤」は、吸収または吸着により吸収しかつ保持することができることを意味する；
「実質的に非膨潤性」は、０．５より小さい、好ましくは０．１より小さい、最も好ましくは０．０１より小さい体積変化を有することを意味し、ここで体積変化は下記の式により計算される：
変化＝（Ｖｇ－Ｖｏ）／Ｖｏ
ここでＶｇは膨潤したときの粒子の体積であり、そしてＶｏは乾燥粒子の体積である；そして
「熱的脱着」は、溶離溶媒を使用しないで固体の静止相上に収着された揮発性化合物を熱的に回収する方法を意味する。
先行技術の教示と対照的に、１種または２種以上の繊維のパルプを含んでなる単一のシート状材料、および少なくとも１種の合成ポリマーのパルプで固定された、小さい、反応速度論的に効率よい収着性または化学的に反応性の粒子を含んでなる複合シート状材料を「湿式堆積」または「製紙」法により繊維のシートの形態で製造することができ、前記シート状材料は分析およびプロセス用途のための少なくとも固相抽出および反応のいずれかのために望ましい媒質を提供するとき有用であることが発見された。種々のパルプおよび活性粒子のブレンドまたは混合物は、特性、例えば、吸着性、反応性、コントロールされた疎水性／親水性、加水分解安定性、多孔度、熱安定性、放射線安定性、および移動度をコントロールすることに関して複合製品を最適化するために特に有用であることが発見された。本発明のシート状材料はガラスを含有するすることができるが、好ましくは、本発明のシート状材料はガラス繊維を含有しない。
発明の詳細な説明
本発明のシート状製品は、単一の収着性繊維のパルプまたは繊維のパルプのブレンドを含んでなる単一のシート状材料であるか、またはその中に固定された収着性または反応性の粒子を有する複合シート状材料であることができる。適度に親水性の繊維のパルプは、高い表面積の材料を生ずる、多数のより小さい結合したフィブリルにより取り囲まれた主要な繊維を含んでなることができる。主要な繊維は、一般に、０．８ｍｍ～４．０ｍｍの範囲の長さ、および１～２０マイクロメートルより小さい、好ましくは１～１２マイクロメートルより小さい平均直径を有することができる。
本発明のシート状材料を提供するために適当な適度に親水性のパルプは、下記のものを包含する：アラミドのパルプ、好ましくはポリ（ｐ－フェニレンフタルアミド）（ケブラー、デュポン社）であるアラミドのパルプ、およびポリアクリロニトリル（ＰＡＮ）のパルプ。疎水性ポリオレフィンパルプ、例えば、少なくともポリプロピレンおよびポリエチレンのいずれかとのブレンドを使用して、シート状材料の物理的または収着的性質を最適化することができる。適度に親水性のパルプ／疎水性パルプの比は、１～１００重量％／０～９９重量％、好ましくは１０～９０重量％／９０～１０重量％であることができる。

本発明のシート状材料の中に混入することができる粒子は、イオン交換、キレート化、共有結合の形成、大きさ排除または収着のメカニズムにより相互作用して、分子および／またはイオンに結合し、そしてそれらが溶解する流体、例えば、水または空気からそれらを除去する粒子を包含する。酸化－還元を包含する化学反応を行う粒子は、特に有用なクラスである。代表例は、酸化物、例えば、シリカ、アルミナ、およびジルコニア、およびそれらの誘導体、特に被覆された誘導体、例えば、ポリマーのコーティングおよび共有結合するコーティング、例えば、C_{18}－誘導化シリカ、および巨大環の配位子と結合したシリカ、例えば、米国特許第４，９４３，３７５号（Ｂｒｉｇｈａｍ Ｙｏｕｎｇ Ｕｎｉｖｅｒｓｉｔｙ、ユタ州プロボ）に開示されているもの、好ましくはクラウンエーテル結合シリカ、最も好ましくは巨大環１８－クラウン－６－結合シリカを包含する。他の有用な粒子は、ポリマーの有機樹脂、例えば、スチレンジビニルベンゼンおよびその誘導体を包含する。粒子はイオン交換、キレート化、またはキラル分離の特性を有することができる。疎水性ゼオライト、例えば、シリカライト（Ｓｉｌｉｃａｌｉｔｅ™）（ＵＯＰ、ニューヨーク州タリタウン）は、揮発性有機化合物を単離するためにケブラーシートにおいて特に有用である。なぜなら、双方の成分は高温安定性であるからである。炭素はある種の用途において収着性粒子として有用であることがある。疎水性モレキュラーシーブは、有機材料、例えば、汚染物質を収着するために有用であることがある。元素状金で被覆されたアルミナは、ある種の酸化－還元反応において、および元素状金とのアマルガムの形成により元素状水銀を単離するために、有用な反応性粒子である。

本発明において有用である粒子は、好ましくは、０．１～１００マイクロメートルの範囲、好ましくは１～３０マイクロメートルの範囲、より好ましくは５～２０マイクロメートルの範囲の平均大きさを有する。２モードの形状（２つの異なる粒度範囲）を有する粒度分布は、いっそう効率よいＳＰＥ用途のためのより高い粒子充填を提供することができることが発見された。

粒子は、シート状材料の合計重量に基づいて、０～８０重量％、好ましくは１０～４５重量％、最も好ましくは２０～４０重量％の範囲で存在することができる。

シート状材料は、粒子を含むか、または含まない１種または２種以上のポリマーのパルプを、好ましくはブレンダーを使用して、適当な液体、好ましくは水、または水混和性有機溶媒、例えば、アルコールまたは水－アルコールの存在において分散させることによって製造される。この分散液を約０．１４ｍｍ（１００メッシュ）の孔を有する微細なスクリーンに通過させて湿潤シートを形成し、次いでこれをプレスして追加の液体を除去する。次いで、このシートを、好ましくは加熱により、乾燥して、約０．１ｍｍ～１０ｍｍより小さい、好ましくは０．２ｍｍ～９ｍｍより小さい、より好ましくは０．２ｍｍ～８ｍｍより小さい、最も好ましくは０．３ｍｍ～５ｍｍ、なおより好ましくは０．４～３ｍｍ、の平均厚さ、および少なくとも０．１秒のグアリイ（Ｇｕｒｌｅｙ）多孔度（下記において定義する）を有する乾燥シートを形成する。液体の１００％まで、好ましくは９０％までを除去することができる。所望ならば、カレンダー加工を使用して、追加のプレスまたは融合を提供することができる。このシートは、その成分に依存して、色を有することができる、多孔質の、非艶出の紙に類似する。

ケブラーを含んでなるシート状材料は、高周波分解性、加水分解性、熱安定性、および化学安定性を望むとき、特に有用である。ほとんどの場合において、このような材料は、溶媒に暴露したとき、耐膨潤性を示すであろう。有利には、ケブラーのパルプをポリオレフィンのパルプとブレンドして、成形可能なまたは部分的に熱融合性の繊維を提供して、シート状材料の物理的性質を改良することができる。好ましい態様において、ケブラーのブレンドのディスクの外側へりを圧力下に熱融合して、へりの吸い上げを防止することができる。種々のパターンにおけるケブラーのブレンドのディスクの熱融合は、特定の用途のために有用であることがある。ケブラーを含んでなるシート状材料は、放射性壊変からの放射線の影響下の劣化に対する抵抗を有するために、流体からの放射性種の除去に特に有用である。例えば、放射性金属イオン、例えば、ストロンチウム（Ｓｒ）およびセシウム（Ｃｓ）の放射性金属イオンを、ケブラーおよびある種のクラウンエーテル結合シリカ粒

子を含んでなる複合シート状材料の中に結合させることができる。
収着性ポリマーのパルプおよび必要に応じて収着性または反応性の粒子を含んでなる本発明のシート状材料は、コントロールされた多孔度を有し（すなわち、均一に多孔質であり）そして好ましくは少なくとも０．１秒、好ましくは少なくとも２～４秒、より好ましくは少なくとも４秒のグアリイ（Ｇｕｒｌｅｙ）時間を有する。シート状材料の基本重量は、５０～５０００ｇ／m^2の範囲、好ましくは１００～１０００ｇ／m^2の範囲、最も好ましくは１５０～４００ｇ／m^2の範囲であることができる。
望ましくは、均一に多孔質のシート状材料の平均粒度は０．１～１０マイクロメートルの範囲であることができる。２０～８０％、好ましくは４０～６０％の範囲の空隙率は有用である。シート状材料の多孔度は、ブレンドすべき混合物の中に、より大きい直径または剛性のアジュバントの親水性または疎水性の繊維、例えば、ポリプロピレンまたはポリエチレンの繊維を含めることによって、変更する（増加させる）ことができる。繊維は２０マイクロメートルまでの平均大きさ、および４ｍｍまでの平均長さを有することができる；好ましくは多孔度をコントロールするために添加されるアジュバント繊維は非収着性である。繊維の９９重量％まではアジュバントであることができる。
本発明において有用な他のアジュバント繊維は、現場でフィブリル化して予備形成したパルプの団結を促進することができるポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）を包含する。ポリマーブレンド繊維は、非粒子配合シート状製品および粒子配合シート状製品において有用である。ケブラーとＰＴＦＥとのブレンドは特に有用である。
使用において、シートまたはスクリム（すなわち、多孔質裏材料）上に支持することができる、本発明のシート状材料は、流体でチャレンジ（ｃｈａｌｌｅｎｇｅ）し、この流体は好ましくは液体であり、少なくとも１種の分析物、一般に単離すべき汚染物質を含んでなり、汚染物質は農薬、染料、疎水性油またはグリース、または半極性フェノール系、多環式芳香族物質、揮発性有機物質（ＶＯＣｓ）などであることができる。ディスク、プリーティングしたカートリッジの形態であることができるシート状材料を前もって湿潤させた後、流体をシート状材料に通過させることが望ましいことがある。真空または正圧を使用して、流体の貫流速度を速めることができる。
除去された分析物の回収は、適当な溶媒、一般にアルコール、例えば、メチルアルコールを使用してシート状材料を溶離して、この分野において知られているように、濃縮された形態を形成することによって達成することができ、引き続いてこの形態を分析する。
本発明の融合されていないシート状材料は、パルプおよび粒子を再使用できるという、追加の望ましい性質を有する。ＳＰＥまたはＳＰＲのためにシート状材料を使用しそしてすべての汚染物質をそれから除去した後、シート状材料はブレンダーの中で細断および分散し、そして他の調製工程を反復することによって再パルプ化することができる。次いで、シート状材料をＳＰＥまたはＳＰＲの用途に再び使用することができる。これは、大量のシート状材料または高価な収着性または反応性の粒子が使用されてきている改善を包含する用途において、特に有利でありかつ費用的に有効であることがある。
前述の米国特許第４，５１２，８９７号に開示されているような、ＨＰＬＣカラムと、ＳＰＥ技術との間の差を認識することが重要である。ＨＰＬＣカラムは、１つの操作において、適当な検出器を使用して、混合物の中に存在する個々の分析物の分子の分離および分析を実行するように設計されている。試料の中に存在する個々の分子種の効率よい分離を得るためには、狭い大きさ分布の小さい粒子を含有する十分な長さのカラムを使用しなくてはならない。小さい粒子を含有するこれらのカラムは、典型的には、分離法において有用な溶出液流速を得るために、高い圧力のポンプおよび装置を必要とする。米国特許第４，５１２，８９７号は、広い範囲の粒度を利用できることを教示している。個々の分子種の分割を得るためには、効率よいカラムは狭い粒度分布の範囲をもつ小さい粒子を必要とすることはこの分野において知られている。ＳＰＥカラムまたはシート状材料は、他方において、分離、引き続く分析のために分析物のクラスを単離しそして濃縮するように単に設計されている。粒度の狭い分布はＨＰＬＣカラムほど重要ではない。ＳＰＥ粒子は１工程の収着および引き続く脱着、ならびに化学的および物理的性質に基づいて化合物のクラ

スの低い圧力の抽出および単離のために設計される。例えば、多数の汚染物質、例えば、農薬および多環式芳香族物質（ＰＮＡｓ）は、それらの疎水性が疎水性脂肪組織の中に蓄積するそれらの傾向を増強するので、毒性であると考えられる。ＳＰＥにより疎水性分析物を単離するために使用される疎水性吸着性粒子の１つの種類は、オクタデシル基（$C_{18}H_{37}$、以後C_{18}）が共有結合されているシリカである。この粒子は、ＳＰＥ粒子充填カラムまたは膜において使用するとき、種々の流体、例えば、空気および水から疎水性分子を抽出するために有効である。

マトリックス繊維ウェブとしてフィブリル化ＰＴＦＥを含んでなる先行技術の複合シート状材料と対照的に、本発明は予備形成された繊維を必要とする。さらに、ＰＴＦＥ繊維は本発明の収着性繊維と対照的である不活性材料である。ＰＴＦＥフィブリルは本発明のシート状製品の中に存在することができるが、それらは予備形成された収着性ポリマーのパルプに対して追加的に存在する。

本発明のシート状材料は、流体からの汚染物質の除去を望む分析および治療の用途において有用である。パルプおよび粒子を適当に選択することによって、収着または化学反応による除去を達成することができる。望ましい性質、例えば、放射線安定性および熱安定性は、また、シート状材料の中のケブラーパルプの使用により得ることができる。これは、本発明のシート状材料の使用により、流体からの放射性汚染物質、例えば、放射性ＳｒまたはＣｓイオンの除去を可能とする。米国特許第４，９４３，３７５号に開示されているシリカ固定化クラウンエーテルは、この目的に有用である。

試験方法

グアリイ（Ｇｕｒｌｅｙ）多孔度

空気透過性の試験は、Ｗ＆Ｌ．Ｅ．Ｇｕｒｌｅｙ Ｃｏｍｐａｎｙ、ニューヨーク州トロイ製のデンソメーター（ｄｅｎｓｏｍｅｔｅｒ）、Ｎｏ．４１１０ ＮＹ ５８２６型、を使用して実施した。「グアリイ（Ｇｕｒｌｅｙ）時間」、「グアリイ多孔度」、および液体の流速は平均粒度の直接の関数である。この試験は、試験すべき製品を５０cm^3の空気が圧力下に通過するのに要する時間（秒）を測定する。より長い時間は、透過性が低い、したがって、空気が通過するボイドが小さい、ことを示す。

操作において、ほぼ６４５mm^2の円形断面積を有する試験すべきウェブの試料をほぼ２３～２４℃および５０％の相対湿度に維持し、次いで前述のデンソメーターの中で１２４mmH_2Oの圧力において５０cm^3の空気を通過させた。デンソメーターを目盛り定めし、そしてグアリイ－テレダイン（Ｇｕｒｌｅｙ－Ｔｅｌｅｄｙｎｅ）感度メーター（カタログＮｏ．４１３４／４１３５）とともに操作した。測定は、紙の空気抵抗を測定するためのパルプおよび製紙工業の技術協会（Ｔｅｃｈｎｉｃａｌ Ａｓｓｏｃｉａｔｉｏｎ ｏｆ ｔｈｅ Ｐｕｌｐ ａｎｄ Ｐａｐｅｒ Ｉｎｄｕｓｔｒｙ）（ジョージア州アトランタ）の標準的試験に類似する方法で行った（ＴＡＰＰＩ Ｏｆｆｉｃｉａｌ Ｔｅｓｔ Ｍｅｔｈｏｄｓ Ｔ ４６０ ｏｍ－８３、引用することによって本明細書の一部とされる）。

コールター（Ｃｏｕｌｔｅｒ）多孔度

本発明のシート状材料の孔大きさは、コールター・ポロメーター（Ｃｏｕｌｔｅｒ Ｐｏｒｏｍｅｔｅｒ）、ＰＯＲＯ－２型（Ｃｏｕｌｔｅｒ Ｅｌｅｃｔｒｏｎｉｃｓ、英国ルトン）により測定した。

ディズパース・レッド・ダイＩ試験

本発明のシート状材料の収着能力は、下記のように評価した：

試験すべきシート状材料の４７mm直径のディスクを、標準的ミリポア（Ｍｉｌｌｉｐｏｒｅ™）真空濾過装置（ミリポア・コーポレーション、マサチュセッツ州ベッドフォード、製）上に配置し、数ｍｌのメチルアルコールで予備湿潤させ、数ｍｌの水で洗浄し（メチルアルコールの添加後、ディスクの表面が乾燥しないように注意する）、次いで１００ｐｐｂ重量のディズパース・レッド（Ｄｉｓｐｅｒｓｅ Ｒｅｄ）Ｉ染料（アルドリッヒ・ケミカル・カンパニー）を含有する１リットルの試薬等級の水を、２５．４cmHgの真空を使用して、１７．９分／リットルの測定した流速において、ディスクを通して引い

た。
染料をディスクから２つの３ｍｌの部分のメチルアルコール（ＭｅＯＨ）で溶離し、これらの部分を一緒にし、そして分光光度測定の分析のために１０ｍｌの合計の体積にした。ディスクから溶離されたもとの水性染料溶液の中の染料の百分率として、結果を報告した。（１）分析物が収着性ディスクにより完全に抽出されなかったか、または（２）分析物が選択した溶媒により溶離するためには強く収着され過ぎたとき、１００％より少ない回収が起こった。

ＳＰＥ用途のための薄層クロマトグラフィー（ＴＬＣ）

ＳＰＥ媒質として作用する本発明の合成紙の能力を評価するために、２．５４ｃｍ×８．８９ｃｍの被験ストリップを実施例１におけるように製造したシート状材料から切断し、そして標準的染料または染料混合物（すなわち、混合物３０－０３または３０－０４、アナルテク、デラウェア州ニューウォーク）をスポッティングした。被験ストリップを標準的ＴＬＣの実施（参照、Ｐｏｏｌｅ　ｅｔ　ａｌ．，¨Ｃｏｎｔｅｍｐｏｒａｒｙ　Ｐｒａｃｔｉｃｅ　ｏｆ　Ｃｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐｈｙ、¨、ニューヨーク州エセルヴィアー、１９８４）に従い記載される溶媒を使用して現像し、そして移動相（溶媒）の動く距離Ｚｆ、および試料スポットの動く距離Ｚｓを測定した。Ｒｆ＝Ｚｓ／Ｚｆにより、遅延因子Ｒｆを計算した。Ｒｆ＝０であるとき、試料のスポットは起点から動かず、染料が吸着剤の静止相にしっかり結合し過ぎたことを示し、そしてＲｆ＝１であるとき、試料のスポットは移動相とともに動き、吸着剤の静止相が使用した移動相で染料種を結合するとき有効でなかったことを示す。

アトラジンの保持

典型的な農薬の汚染物質に対する本発明のシート状材料の吸収特性を試験するために、シート状材料をアトラジン（６－クロロ－Ｎ－エチル－Ｎ’－（１－メチルエチル）－１，３，５－トリアジン－２，４－ジアミン、ケム・サービス・インコーポレーテッド、ペンシルベニア州ウェストチェスター、から入手可能である）の希薄溶液でチャレンジした。本発明のシート状材料から切断した４７ｍｍのディスクを、標準的ミリポア（Ｍｉｌｌｉｐｏｒｅ™）真空濾過フラスコアセンブリーの中に入れた。ディスクを１０ｍｌの塩化メチレンおよび１０ｍｌのイソプロピルアルコールで洗浄し、次いで０．１５ｐｐｂ重量のアトラジンを含有する水の１リットルの試料を、２５．４ｃｍ（１０インチ）（Ｈｇ）の真空を使用して、ディスクを通して引いた。次に、吸着されたアトラジンをディスクから３×５ｍｌのアリコートのメチルアルコールで溶離し、そしてアルコール溶出液を集めそして一緒にし、次いで２２５ｎｍにおけるＵＶ検出を使用するＨＰＬＣ分析のために正確に２５ｍｌにした。最初の水溶液の中の合計のアトラジンの百分率として、回収を報告した。

油の抽出

油／グリース／疎水性物質をそれらの水懸濁液から抽出しかつ保持する本発明のシート状材料の能力を試験するために、下記の試験を実施した：
下記の源からの油の２０、２００、および１０００マイクロリットルのアリコートを、１リットルの体積の脱イオン水に添加した：（ａ）空気潤滑油（ＰＬＯ）、ガスト・マニュファクチュアリング・コーポレーション、ミシガン州ベントンハーバー；（ｂ）トウモロッコシ油（ＣＯ）、ハント－ウェッソン・インコーポレーテッド、カリフォルニア州フラートン；（ｃ）フライド・スラブ・ベーコンからのベーコングリース（ＢＧ）、フォン・ハンソンス・ブッチャース、ミネソタ州アップルバレー、から得られた。
本発明のシート状材料から切断した４７ｍｍのディスクを、標準的ミリポア真空濾過フラスコアセンブリーの中に入れた。ディスクを１０ｍｌのメチルアルコールで洗浄し、次いで油（上記）でスパイクした水の１リットルの試料を、１０ｍｍ（Ｈｇ）の真空下に、ディスクを通して引いた。次いで、空気をディスクを通して１０分間引いて、捕捉された水を除去した。
次いで、ディスクにより収着された油を２×１５ｍｌのアリコートのシクロヘキサンで溶離して油を脱着し、そして脱着された油を含有する溶出液を集めそして一緒にし、次いで

無水硫酸ナトリウムで乾燥した。次いで、シクロヘキサンを０．４５マイクロメートルのＰＴＦＥフィルターを通して濾過し、２×５ｍｌのシクロヘキサンを使用して硫酸ナトリウムをすすいだ。次いで、一定重量が得られるまで、乾燥窒素の流れ下にシクロヘキサンを蒸発させた。もとの油の試料の回収百分率を記録した。

本発明のすべてのシートは、３０°以下の水接触角を示した。

本発明の目的および利点を下記の実施例によりさらに例示するが、これらの実施例の中に記載される特定の材料および量、ならびに他の条件および詳細は、本発明を不当に限定すると解釈すべきではない。

実施例

実施例１　非配合の収着性ポリマーの紙：ケブラー

４０ｇのケブラー（ポリ（ｐ－フェニレンテレフタルアミド）（デュポン社から）パルプおよび１．０リットルの脱イオン（ＤＩ）水のブレンドを２０秒間ブレンダーの中で製造し、ウィリアムス・シート・モルド（Ｗｉｌｌｉａｍｓ　Ｓｈｅｅｔ　Ｍｏｌｄ）（ウィリアムス・アパラタス・カンパニー、ニューヨーク州ウォータータウン）の中で１２リットルの水と混合した。ほぼ０．１４ｍｍの孔を有する９３０．３ｃｍ^{2}の多孔質スクリーン（１２インチ平方の１００メッシュのスクリーン）を通して水を除去して湿潤シートを形成し、これをプレスして追加の水を除去した。シートを加熱したステージ（ウィリアムス・アパラタス・カンパニー、ニューヨーク州ウォータータウン）上で９３℃において２０分間乾燥して、厚さ１．０２ｍｍ、重量３７．７ｇの乾燥シートが得られ、これは１５秒のグアリイ多孔度を有した。

２６０℃において０．４３ｍｍのギャップを通して１．５２ｍ／分の速度でシートをカレンダー加工すると、５６．８秒のグアリイ多孔度を有する厚さ０．４３ｍｍのシートが得られた。カレンダー加工したシートのコールター多孔度は０．４０２～２．４４２マイクロメートルであり、平均の自由孔大きさは０．６６８マイクロメートルであった。

実施例２　粒子充填収着性紙：ケブラー

２００ｍｌのイソプロピルアルコール中の２５ｇの粒子（下を参照）の分散液を、実験室用ブレンダーの中で、１．０リットルの脱イオン水中の１５ｇのケブラー（Ｋｅｖｌａｒ）パルプ繊維を使用して２０秒間調製した。実施例１に記載するように、シートを水性ブレンドから製造した。

２ａ．　この実施例において、粒状材料は有機脂肪族C_{18}基が結合し、バリアン・サンプル・プレプ（Ｖａｒｉａｎ　Ｓａｍｐｌｅ　Ｐｒｅｐ．）、カリフォルニア州ハーバーシティー、から入手可能であり、８～１５マイクロメートルの直径の粒度を有する、シリカ（以後「C_{18}」）であった。

２ｂ．　この実施例において、粒状材料はサラセプ（Ｓａｒａｓｅｐ）、カリフォルニア州サンタクララ、から入手可能である、５～１０マイクロメートルの直径の粒度のポリマーのスチレン－ジビニルベンゼンの樹脂であった。

２ｃ．　４つの試料をこの実施例において製造した。粒状材料はＵＯＰ、ニューヨーク州タリイタウン、から入手可能である、５マイクロメートルの平均直径の粒度を有するシリカライト（Ｓｉｌｉｃａｌｉｔｅ^{TM}）の商品名の疎水性ゼオライトであった。

実施例１、２ａ、２ｂ、および２ｃに記載するシート状材料を、下記表Ｉに報告するように、グアリイ多孔度、コールター多孔度、およびディスパース・レッドＩ染料の保持について試験した。

表Ⅰ（a）

実施例	Kevlar™ g	PE[1], g	PP[2], g	PAN[3], g	C_{18}シリカ g	SDVB[4] g	シリケート[5], g	粒子の添加剤重量%
1	40							
2a	15				25			58.1
2b	15					25		39.1
2c（i）	15						25	49.8
2c（ii）	12						12	30.6
2c（iii）	15						15	39.0
2c（iv）	25						25	42.3
4a	10	15						
4b	10	17						
5	10		10					
6	14	10.2			20			

表Ｉ（ａ）（続き）

実施例	Kevlar™ g	PE[1], g	PP[2], g	PAN[3], g	C_{18}シリカ g	SDVB[4] g	シリケート[5], g	粒子の添加剤重量%
化合物１		30						0
化合物２			20					
Empore™C_{18}[6]								
７ａ	19.8		0.2				20	41.7
７ｂ	19		1.0				20	36.3
７ｃ	15		5				20	32.9
８ａ				30				
８ｂ				64			20	8.9
８ｃ				64	20			23.5
８ｄ		3.07		55				
８ｅ		17.0		30.2				
Empore™C_{18}[6]								
９ａ		18			12			41.7
９ｂ		37.6			25			46.9
９ｃ		22.5			20[7]			33.3

表Ｉ（b）

実施例	シートの乾燥重量 g	シートの厚さ mm	グアリイ数 秒	コールター多孔度 μm	ディスパース・レッドＩ染料の試験流速ｍｌ／分	ＭｅＯＨの回収 %	アトラジンの回収 %
1		1.02	15	0.402 － 2.442	17.9	56	
2 a	33.7	0.81		0.785 － 3.291	13.9	85	
2 b	23.2	0.71		0.586 － 2.334	13.9	85	
2 c （i）	28.2	0.66			16.4	84.2	
2 c （ii）	17.3	0.46	7.9				
2 c （iii）	24.6	0.64	11.1				
2 c （iv）	43.3	0.94	23.6				
4 a	18.5	0.43	4.0				
4 b	19.9	0.66					
5	18.4	0.64	4.0				
6			21.3				99.4
化合物1	17.6	0.71	3.9				0.0
化合物2			8.83				0.0

表Ｉ（ｂ）（続き）

実施例	シートの乾燥重量 g	シートの厚さ mm	ゲアリイ数 秒	コールター多孔度 μm	ディスパース・レッドＩ染料の試験流速ｍｌ／分	MeOHの回収 %	アトラジンの回収 %
Empore™C_{18}^{6}			25.12				98.7
7a	34.3	0.89	10.7				
7b	31.4	0.91	8.5				
7c	29.8	0.91	6.6				
8a	12.5		9.5		11.5		
8b	29.3				91.7		
8c	34.9				94.2		
8d	18.9		7.0		23.8		
8e	19.5		6.8		11.2		
Empore™C_{18}^{6}					96.4		
9a	20.6	0.58	3.7				
9b	47.1	1.3	8.6				
9c	30.4	0.81	1.5				

１　パルプラス（Ｐｕｌｐｌｕｓ™）ポリエチレンのパルプ、デュポン社から入手可能である；重量は６０％の固形分のシート（水性）の総重量である。

２　パルペックス（Ｐｕｌｐｅｘ™）ポリプロピレンのパルプ、ハーキュレス、デラウェア州ウィルミントン、から入手可能である。

３　ＣＦＦ　１１１－３™ポリアクリロニトリルのパルプ、アメリカン・サイアナミド・カンパニーから入手可能である；重量は３３％の固形分のシート（水性）の総重量である

。
４　スチレン－ジビニルベンゼンの樹脂、５～１０ミクロンの直径、サラセプ、カリフォルニア州サンタクララ、から入手可能である。
５　シリカライト（Ｓｉｌｉｃａｌｉｔｅ）は、ＵＯＰから入手可能である、シリカに富んだゼオライトである。
６　エムポア（Ｅｍｐｏｒｅ^{TM}）C_{18}は、バリアン・サンプル・プレプ、カリフォルニア州ハーバーシティー、から入手可能である、シリカ－C_{18}粒子配合ポリテトラフルオロエチレンのウェブである。
７　シリカ－C_{18}の平均粒度は４０マイクロメートルであった。
実施例３　非充填収着性シート状材料、ポリエチレン：アクリル
パルプラス（Ｐｕｌｐｌｕｓ^{TM}）ポリエチレン（ＰＥ）パルプ（デュポン社、デラウェア州ウィルミントン）と、９０％より多いポリアクリロニトリル（ＰＡＮ）および１０％より少ないメチルメタクリレートのコポリマーを含んでなる繊維のパルプ（アルドリッヒ・ケミカル・カンパニー、フロリダ州ミルトン、から入手可能である）との合計２０ｇの混合物から、実施例１に記載する手順に従い、親水性シート状材料を製造した。種々の組成物のグアリイ数を表ＩＩに示す。

表ＩＩ
PAN繊維／ポリエチレンの処方の紙

実施例	PE，g	PAN，g	% PAN	グアリイ数
3 a	0.2	19.8	99	7.8
3 b	0.6	19.4	97	6.7
3 c	1.8	18.2	91	7.0
3 d	3.0	17.0	85	11.0
3 e	10.0	10.0	50	6.8
3 f	15.0	5.0	25	6.0

これらのブレンドした繊維のシートを、それらの疎水性および吸着特性について、前述したように、薄層クロマトグラフィー（ＴＬＣ）法を使用して試験した。結果を表ＩＩＩに示す。
ＰＡＮのみから製造したシートは、極性溶媒、例えば、イソプロパノール－水の溶媒（２００～１０００ｍｌ）と接触させたとき、許容されえない程度の膨潤を示すことが発見された。生ずるシート状材料は、乾燥すると、しわを発生し、そして不規則となった。ＰＡＮとＰＥパルプとのブレンドは、寸法安定性のシート状材料を提供した。

表ＩＩＩ
ビニルーポリエチレンのシートのTLC特性
実施例３Ｂ

染料	R_f[a] シクロヘキサン	R_f アセトニトリル	R_f 水
標準相混合物 30−04			
ファースト・レッド７Ｂ	0.11	1.00	0
溶媒グリーン３	--	1.00	0
スーダンＩＩピーチ	0.62	1.00	0
スーダンＩＩオレンジ	--	1.00	0
スーダン・ブルー	0.34	1.00	0
スーダン・オレンジG	0.79	1.00	0
逆転相混合物 30−03			
ファースト・グリーンFCF	0	0	0
フルオレセイン	0	0	0
ナフトール・ブルー・ブラック	0	0.04	0.84
ローダミン	0	0.27	0

[a] R_f ＝遅延ファクター

表ＩＩＩに表す結果が示すように、９７％のアクリルパルプおよび３％のポリエチレンを含んでなる、実施例３ｂの紙は、吸着性充填粒子の不存在においてさえ、薄層クロマトグラフィーの分離特性を示した。

実施例４　非充填吸着性シート状材料：ケブラーーポリエチレンのブレンド

４ａ．　実施例１に記載する一般的方法において、１リットルの脱イオン（ＤＩ）水中の１５ｇの湿潤ポリエチレンパルプ（Ｐｕｌｐｌｕｓ™、６０％の固形分の湿潤シートとしてデュポン社から入手可能である）と１０ｇのケブラー（Ｋｅｖｌａｒ™）パルプとのブレンドから２０秒間、親水性シート状材料を製造した。乾燥したシート状材料は０．４３ｍｍの厚さであり、そして４秒のグアリイ数を有した。このシートを１１０℃において１．５２ｍ／分の速度で０．２３ｍｍのギャップを通して、０．３８ｍｍの最終シート厚さにカレンダー加工した。このシートの特性を上記表Ｉに記載する。

４ｂ．　実施例４ａに記載する方法において、シートを１０ｇのケブラーパルプおよび１７．０５ｇの湿潤ポリエチレンパルプから製造して、ほぼ１：１の乾燥重量比のケブラー／ポリエチレンのシートを形成した。このシートの特性を上記表Ｉに記載する。

実施例５　非充填収着性シート状材料：ケブラーーポロプロピレンのブレンド

実施例１に記載する一般的方法において、１リットルの脱イオン（ＤＩ）水中の１０ｇのポリプロピレンのパルプ（Ｐｕｌｐｅｘ™、ハーキュレスから入手可能である）と１０ｇのケブラー（Ｋｅｖｌａｒ™）パルプとのブレンドから２０秒間、親水性シート状材料を製造した。乾燥したシート状材料は０．６４ｍｍの厚さであり、そして４秒のグアリイ数を有した。このシートを１１０℃において１．５２ｍ／分の速度で０．２３ｍｍのギャップを通して、０．４１ｍｍの最終シート厚さにカレンダー加工した。このシートの特性を

上記表Ｉに記載する。

実施例６　粒子充填シート状材料：ケブラー－ポリエチレン－C_{18}粒子

実施例１の方法に従い、１リットルの水中の１４ｇのケブラー（Ｋｅｖｌａｒ™）繊維、１０．２ｇの６０％の固形分のポリエチレンパルプ（Ｐｕｌｐｌｕｓ™）および２０ｇのC_{18}結合シリ粒子の水性スラリーから、シート状材料を製造した。このシートの特性を上記表Ｉに記載する。

実施例７　粒子充填シート状材料：ケブラー－ポリプロピレン－シリカライト

２００ｍｌのイソプロピルアルコールの中に懸濁させたケブラー（Ｋｅｖｌａｒ™）パルプ、ポリプロピレンパルプ（Ｐｕｌｐｅｘ™、ハーキュレスから入手可能である）および２０ｇのシリカライト粒子（５マイクロメートルの平均粒度）からシート状材料を製造し、それらのすべてを１リットルの脱イオン水の中で２０秒間撹拌し、実施例１の方法に従いシートに成形した。この方法により製造されたシートの特性を上記表Ｉに記載する。

実施例８　吸着性シート状材料：ポリアクリロニトリル（ＰＡＮ）

ポリアクリロニトリル繊維およびそれに対する添加剤を含んでなるシート状材料を、下記のようにして製造した。ポリアクリロニトリルはアメリカン・サイアナミド・カンパニー、フロリダ州ミルトン、から「ＣＦＦ　１１１－３™　Ａｃｒｙｌｉｃ　ｐｕｌｐ」として入手し、そして９０％より多いポリアクリロニトリルと、１０％より少ないメチルメタクリレートとの混合物から構成された、３０％の固形分の湿潤シート状材料を含んでなる。

８ａ．　３０ｇ（湿潤重量）のＣＦＦ　１１１－３を１．０リットルの水の中に２０秒間ブレンドした。実施例１に従い、シートを製造した。乾燥したシートの重量は１２．５ｇであった。

８ｂ．　２００ｍｌのイソプロピルアルコールの中に懸濁させた６４ｇのＣＦＦ　１１１－３および２０ｇのC_{18}結合シリカ粒子のブレンドからシート状材料を製造し、それらのすべてを１リットルの脱イオン水の中で２０秒間撹拌し、実施例１の方法に従いシートに成形した。

８ｃ．　２００ｍｌのイソプロピルアルコールの中に懸濁させた６４ｇのＣＦＦ　１１１－３および２０ｇのシリカライト粒子（５マイクロメートルの平均粒度）のブレンドからシート状材料を製造し、それらのすべてを１リットルの脱イオン水の中で２０秒間撹拌し、実施例１の方法に従いシートに成形した。

８ｄ．　３．０ｇ（湿潤重量）のＰｕｌｐｌｕｓ™ポリエチレンパルプおよび５５ｇのＣＦＦ　１１１－３を１リットルの水の中で２０秒間ブレンドし、次いで実施例１の方法に従いシートに成形することによって、ポリアクリロニトリルおよびポリエチレンのパルプを含んでなる複合シート状材料を製造した。

８ｅ．　実施例１０ｄの方法において、繊維の乾燥重量比がほぼ１：１であるように、１７ｇのＰｕｌｐｌｕｓ™ポリエチレンパルプおよび３０．２ｇのＣＦＦ－１１１－３からシートを製造した。

ポリアクリロニトリルのシートの特性を上記表Ｉに記載する。

実施例９　複合シート状材料：ポリエチレン－C_{18}シリカ（比較）

ポリエチレンパルプおよびC_{18}シリカを含んでなるシートを、実施例１に従い製造した。

９ａ．　６０％の固形分の湿潤シートとして１８ｇのＰｕｌｐｌｕｓポリエチレンパルプ（デュポン社）のブレンドを、１２ｇのC_{18}結合シリカと１リットルの水の中で２０秒間ブレンドし、次いで複合材料のシートをブレンドからキャストした。

９ｂ．　３７．６ｇのＰｕｌｐｌｕｓポリエチレンパルプおよび２５ｇのC_{18}結合シリカのブレンドを、実施例９ａに記載するようにシート状材料に形成した。

９ｃ．　２２．５ｇのＰｕｌｐｌｕｓポリエチレンパルプおよび２０ｇのC_{18}結合シリカのブレンドを、実施例９ａに記載するようにシート状材料に形成した。

９ｄ．　１４．０ｇのケブラー、６．０ｇのＰＥパルプおよび２０．０ｇのC_{18}結合シリカのブレンドを、実施例１に記載するようにシート状材料に形成した。

前述の４種類のシートを油およびグリースの吸収能力について試験した。結果を下記表Ｉ

Ｖに示す。

表ＩＶ

試験の記載		回収百分率		
実施例	試料の種類	20μl の試料	200μl の試料	1000 μl の試料
9 a	PLO－a	101	103	93
	CO－a	99	90	96
	BG－a	101	93	96
9 b	PLO－b	101	97	90
	CO－b	82	94	88
	BG－b	105	99	105
9 c	PLO－c	101	101	102
	CO－c	103	93	96
	BG－c	96	96	105
9 d	PLO－d		96	
	CO－d		92	
	BG－d		95	

実施例１０　化学的に変更されたケブラー（Ｋｅｖｌａｒ™）のＳＰＥ特性

本発明のシート状材料の収着特性へのケブラーの官能基（芳香族カルボニル、アミド）の化学的変性の効果を決定するために、予備形成したシートを下記のように変性した：

１０ａ．　ジアゾメタン

実施例４ｂに記載するような、ケブラーおよびポリエチレンのパルプの１：１ブレンドを含んでなる４７ｍｍのディスクを、アルドリッヒ・ケミカル・カンパニーから入手可能である、ジアザルド（Ｄｉａｚａｌｄ™）試薬から調製したジアゾメタンで飽和されたジエチルエーテル溶液の５ｍｌの中に３０分間浸漬した。ガスの発生は反応が起こったことを示した。このディスクを反応媒質から取り出し、水、次いでメタノールで洗浄し、真空炉の中で３０℃および６６ｃｍＨｇの真空において１６時間乾燥した。下記表Ｖに示すように、このディスクをディスパース・レッドＩ染料の吸着および回収について試験した。

１０ｂ．　三フッ化ホウ素

４７ｍｍのディスク（実施例４ｂ）を、メタノール中の三フッ化ホウ素の１２％溶液（ＢＦ３－ＭｅＯＨ、イーストマン・コダック・カンパニー、ニューヨーク州ロチェスター、から入手可能である）の５ｍｌの中に３０分間浸漬した。試薬の通常の薄黄色が強くなることが認められた。前述したように、このディスクを取り出し、洗浄し、乾燥した。試験結果を下記表Ｖに示す。

１０ｃ．　水素化リチウムアルミニウム

４７ｍｍのディスク（実施例４ｂ）を、水素化リチウムアルミニウム（ＬｉＡｌＨ４、アルドリッヒ・ケミカル・カンパニー、ウイスコンシン州ミルウォーキー、から入手可能である）の飽和ジエチルエーテル溶液の５ｍｌの中に３０分間浸漬した。前述したように、このディスクを取り出し、洗浄し、乾燥した。試験結果を下記表Ｖに示す。

１０ｄ．　塩化アセチル

４７ｍｍのディスク（実施例１）を、１０容量％の塩化アセチル（ピアース・ケミカル・カンパニー、イリノイ州ロックフォード、から入手可能である）を含有するジメシルホルムアミド（ＤＭＦ）の溶液の中に浸漬した。３０分後、ディスクを取り出し、ティッシューペイパーの間で乾燥し、次いで真空炉の中で５０℃および６６ｃｍＨｇの真空において１６時間乾燥した。試験結果を下記表Ｖに示す。

実施例１０の化学的に変更した材料を、また、下記のように、フルオレセイン染料の回収について試験した。２．０ｍｌのフルオレセイン原溶液（２０μｇ／ｍｌ）をほぼ1リットルの試薬水に添加することによって、４０ｐｐｍの染料溶液を調製した。1リットルの染料含有水を、表Ｖに示すディスクの各々に１０ｍｍＨｇの真空下に通過させた。使用前に、各ディスクをアセトンとメタノールで洗浄し、次いでメタノールでコンディショニングした。水を処理した後、保持された染料を３×５ｍｌのメタノールで溶離し、そして一緒にした溶出液を集め、体積的に２５．０ｍｌに希釈し、そして２３０ｎｍにおいてＵＶ－ＶＩＳにより分光光度測定により分析した。試験結果を下記表Ｖに示す。

表Ｖ
誘導化ケブラーのディスク

実　施　例	染料試料の流れ時間（分／l）	ディスパース・レッドＩの回収％	フルオレセインの回収％
4 b（1：1 PE：ケブラー）	5.1	77.9	56.0
10a	6.1	70.9	13.0
10b	5.1	64.4	40.3
10c	--	--	57.1
1（ケブラーのみ）	7.1	75.3	--
10d	4.7	15.4	--
Empore™-C_{18}	15.0	97.1	43.0

表Ｖにおける結果が示すように、ケブラーの官能基の化学的変性はディスクの収着および分離の性能を有意に変更する。メタノール溶離後のディスクの残留する赤色により証明されるように、ディスパース・レッドＩ染料はアセチル化ケブラー（実施例１２）にしっかり結合したことが認められた。

実施例１１　ケブラーの多孔度および吸着特性の変更

実施例１に従い２０ｇのケブラーパルプ（実施例１１ａと表示する）を使用して、シート状製品を製造した。実施例１１ａのシートの一部分（実施例１１ｂ－ｅと表示する）を乾燥し、秤量し、そして直径および厚さに関して測定した。ディスク１１ｂおよび１１ｃをＤＭＦの中に浸漬し、そして室温において３０分間ソーキングさせた。膨潤した湿潤ディスクを溶液から取り出し、次いでティッシューペイパーのシートの間でおだやかにプレスしてＤＭＦ溶媒を追い出した。次いでディスクを真空炉の中で５０℃において１６時間乾燥した。次いでディスクを再秤量し、そして寸法を測定した。ディスク１１ｄおよび１１ｅを前述したように処理したが、ただしＤＭＦ溶媒は１０重量％の塩化アセチルを含有した。ＤＭＦおよび塩化アセチルに対して暴露したすべてのディスクは、ほぼ３％の小さい重量増加を与えた。直径は４７ｍｌからほぼ４８ｍｍに適度にのみ増加した。しかしなが

ら、ディスクの厚さは０．６９ｍｍから０．９６ｍｍに顕著に増加した。
実施例１１ｂおよび１１ｄのディスクを、表ＶＩに示すように、コールター・ポロメーター（Ｃｏｕｌｔｅｒ　Ｐｏｌｏｍｅｔｅｒ）を使用して多孔度について分析した。実施例１１ｃおよび１１ｅのディスクは、実施例１に記載するように、ディスパース・レッドＩ染料を使用して収着特性について試験した。試験結果を下記表ＶＩに示す。塩化アセチルで処理したケブラー（実施例１１ｅ）の収着性能は、ディスパース・レッドＩ試験に関して変更されてきていることが容易に明らかである。また、ＤＭＦを使用する膨潤はケブラーシート状材料の多孔度を増加する手段を提供することが明らかである。ディスクは乾燥後膨潤されたままであり、そしてＳＰＥ法の間の膨潤および多孔度の望ましくないそれ以上の変化に対する感受性がより少ない。シート形成前のパルプ繊維の予備膨潤および引き続く乾燥は、また、より多孔質のシートを提供するであろう。

表ＶＩ

試料の識別	染料試料の流れ時間（分／１）	回収 %	最小PS（μｍ）	最大PS（μｍ）	MFP（μｍ）
11a	6.3	80.1	0.887	3.479	1.262
11b	--	--	1.353	7.294	1.761
11c	5.4	75.8	--	--	--
11d	--	--	1.316	6.919	1.687
11e	5.1	29.8	--	--	--
Empore™ C_{18}	＞16	96.4	--	--	--

ＰＳ＝孔大きさ；ＭＦＰ＝平均自由孔大きさ

実施例１２　ポリエチレンおよびケブラーのブレンド
選択した量の下記表ＶＩＩに示すケブラーおよびポリエチレンのパルプを、１リットルの水と２０秒間混合した。次いで、実施例１に記載する方法に従い、シートを製造した。表ＶＩＩにおけるデータは、ケブラーおよびポリエチレンのパルプのブレンドを使用することによって、シートの多孔度をコントロールすることができることを示す。

表ＶＩＩ

実施例	ポリエチレン g	ケブラー g	最小PS（μm）	最大PS（μm）	MFP（μm）
12a	0.0	20.0	0.887	3.479	1.262
12b	0.2	19.8	0.772	3.146	1.208
12c	0.59	19.0	0.724	2.834	1.128
12d	1.76	17.0	0.812	3.077	1.187
12e	3.0	17.0	0.774	3.077	1.187
12f	10.0	10.0	0.887	4.000	1.562
12g	15.0	5.0	1.112	5.161	2.087
12h	17.6	0	1.242	7.711	2.689

実施例１３　ポリプロピレン、ケブラー、およびシリカライトのブレンド

イソプロパノール中の各場合において２０ｇのシリカライト（Ｓｉｌｉｃａｌｉｔｅ™）を含有するポリプロピレンおよびケブラーのパルプの複合体を製造し、そして１リットルの水の中で２０秒間混合した。次いで、実施例１に記載する方法に従い、シートを製造した。下記表ＶＩＩＩにおけるデータは、シリカライト複合体中のケブラーおよびポリエチレンのパルプのブレンドを利用することによって、ケブラーのシート状材料の多孔度をコントロールすることができることを示す。

表ＶＩＩＩ

実施例	ポリプロピレン (PP), g	ケブラー g	パルプ中のPP%	最小PS（μm）	最大PS（μm）	MFP（μm）
13a	0.2	19.8	1.0	0.474	2.065	0.699
13b	1.0	19.0	5.0	0.512	2.336	0.812
13c	5.0	15.0	25.0	0.662	2.832	1.112

実施例１２および１３におけるデータは、収着性粒子、例えば、シリカライト、の存在および非存在の双方において、ケブラー／ポリプロピレンのパルプの比をコントロールすることによって、シートの多孔度をコントロールすることができることを示す。

実施例１４　溶媒の吸着

実施例２Ｃ（ｉｉｉ）に記載する、ケブラーおよびシリカライト粒子を含んでなるシート状材料を、下記のようにＳＰＥに有用な収着特性について試験した：重さ０．０５８６ｇの直径１６ｍｍのディスクのシート状材料から切断し、そして固体状材料の中に存在する残留溶媒の分析（ＲＳＡ）に使用されるガスクロマトグラフィーの普通の「ヘッド空間分析（ｈｅａｄ　ｓｐａｃｅ　ａｎａｌｙｓｉｓ）」装置の加熱されたキャビティの中に入れた。この装置は、コントロールされた温度および時間の条件下に試料を時間したとき解放される揮発性物質を、増分的にサンプリングしそして分析する。それはポリマーのフィルムおよび他の固体状物質からの揮発性物質の脱着速度を決定するという実用性を有する。成分の揮発性物質の解放順序は、処理および分析の目的のための反応速度論のデータを与える。ディスクをまずキャビティの中で１５０℃に２５分間加熱クリーニングして、前もって蓄積された揮発性分子を除去した。次いで、それを揮発性有機化合物（ＶＯＣｓ）

、すなわち、ベンゼン、トルエン、およびｍ－キシレン、の混合物に暴露した。
ＶＯＣｓの混合物は下記のように調製した：０．００５ｍｌのベンゼンおよび０．０５ｍｌのトルエンを５．０ｍｌのｍ－キシレンに添加した。この混合物の０．００１ｍｌの部分を加熱クリーニングしたディスクの表面上に射出し、次いでこれを加熱されたキャビティの中に入れ、そしてＲＳＡ－ガスクロマトグラフ法を使用して揮発性物質含量について分析した。これは計装を目盛り定めするための標準を構成する。加熱クリーニングしたディスクが入れてある１リットルのガラス容器に、第２の０．００１ｍｌの部分を添加した。７０分後、ディスクを容器から取り出し、そしてディスク製品により吸着された蒸気の脱着および分析のために加熱されたキャビティに入れた。下記表ＩＸは、ディスクにより吸着され、引き続いて加熱されたキャビティの熱的条件により脱着された揮発性物質についての、火炎イオン化検出器の応答のデータ（ピーク面積として表す）を示す。６回通過を使用して、脱着の反応速度論を確立した。また、熱的脱着工程を経て解放された揮発性物質の正味の量は、「低温フォーカシング（ｃｒｙｏｇｅｎｉｃ　ｆｏｃｕｓｉｎｇ）」としてこの分野において知られている技術を使用して、１工程で達成することができ、ここでキャリヤーガスの連続的パージの存在において加熱により解放された揮発性物質の合計量を冷却されたクロマトグラフィーのカラムのヘッド上で凝縮させる。このカラムを引き続いて加熱し、蓄積された揮発性物質の「プラグ」を解放して、分離および測定の方法を開始する。

表ＩＸ
収着された揮発性有機化合物の熱的脱着

通過	ベンゼン		トルエン		ｍ－キシレン	
	標準	蒸気	標準	蒸気	標準	蒸気
1	415	456	2,326	2,255	261,053	201,698
2	187	162	1,223	949	135,821	95,486
3	113	84	831	560	85,905	61,996
4	81	53	658	392	60,271	44,067
5	62	--	551	302	44,151	32,818
6	50	29	475	258	33,532	25,694

ケブラーは４００℃に近づく温度において安定であり、そしてシリカライトは８００℃以上の温度において安定であることが知られている。この実施例は、ケブラーのシート状材料が、収着性粒子を捕捉する手段として作用することに加えて、また、収着媒質として機能できることを示す。シリカライトは臭気および揮発性化合物を吸着する能力を有することが知られている。ケブラーとシリカライトとの組み合わせは、流体、例えば、空気および水から広い範囲の有機化合物についてＳＰＥを実施する手段を提供する。この組み合わせの熱安定性は、ＳＰＥの先行技術において実施される溶媒の脱着に比較して、収着された化合物の熱的脱着を可能とする。ポリマー分解生成物は脱着される有機化合物の定量的測定を妨害しないので、ポリマー材料の熱安定性は極めて重要である。

実施例１５　フェノール系化合物の吸着

ケブラーならびにＳＤＶＢとシリカ－C_{18}とのブレンドを、また、上位の汚染物質であることが知られているフェノール系化合物のＳＰＥにおける実用性について試験した。これらの化合物は下記表Ｘに列挙されており、そして回収率を先行技術の粒子配合ＰＴＦＥ（商業的Ｅｍｐｏｒｅ™）およびＰＥ製品と比較する。実施例２ｂの方法を使用するが、ただし、６０％固形分の乳濁液として使用したＰＴＦＥ（４ｇのＴｅｆｌｏｎ™３０－Ｂ（

デュポン社、デラウェア州ウィルミントン）、および２５％固形分の乳濁液として使用した８ｇのフルオン（Ｆｌｕｏｎ™）ＡＤ０５７（ＩＣＩ、ペンシルベニア州エクストン）を、それぞれ、添加して、シート状材料の２つの試料を製造した。
試験は下記のように実施した：水の試料の中の各フェノールの最終濃度が１００ｐｐｂであるように、５００ｍｌの脱イオン水を１０種類のフェノールの各々のアリコートに添加した。この混合物のｐＨを１．０Ｎ水性ＨＣｌで２．０に調節し、次いで合計１０重量％の固体状塩化ナトリウムを撹拌しながら溶液の中に溶解した。２５．４ｃｍ（Ｈｇ）の真空下に、下記表Ｘに示すように、得られた試料を試験すべきシート状材料の４７ｍｍのディスクを通して引いた。ディスクを３×５ｍｌのテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）で溶離し、そして溶出液を一緒にし、追加のＴＨＦで２５ｍｌに調節し、そして紫外線検出を使用して、ＨＰＬＣによりフェノール含量について分析した。結果を下記表Ｘに表す。

表X
フェノールの回収率

化合物	PTFE-SDVB [1]	ケブラーSDVB実施例2b	ケブラーSDVB[2]	ケブラーSDVB[3]	ケブラーのみ実施例1	ケブラーC_{18}実施例2a
フェノール	27.4	15.8	14.6	20.3	0.0	6.0
4－ニトロフェノール	86.2	53.6	54.1	59.5	50.2	31.3
2，4－ジニトロフェノール	90.7	98.8	93.8	98.8	74.6	48.0
2－クロロフェノール	81.3	94.8	83.5	97.2	19.2	23.1
2－ニトロフェノール	80.7	95.4	83.8	98.8	19.7	21.3
2，4－ジメチルフェノール	83.0	99.0	88.7	100.3	17.2	52.6
4－クロロ，3－メチルフェノール	87.4	97.8	94.1	102.0	49.5	70.8
2，4－ジクロロフェノール	88.4	97.5	94.1	97.2	88.7	81.4
2，4，6－トリクロロフェノール	82.5	93.0	86.4	97.9	91.9	90.6
ペンタクロロフェノール	111.1	106.4	94.6	102.3	102.0	98.4

[1] バリアン・サンプル・プレパレイションズ・インコーポレーテッド（カリフォルニア州ハーバーシティー）からエモポアー（EMPORE™）ディスクとして入手可能である。

[2] テフロン30－Bフィブリルを含有する。

[3] フルオンAD057PTFEフィブリルを含有する。

表Xのデータは、ケブラー単独がＳＤＶＢ、シリカ－C_{18}、または他の収着性粒子を使用しないでＳＰＥのために有用であることができることを示す。この表は、また、ほとんどの場合において、ケブラーのパルプおよび普通の収着性粒子、例えば、ＳＤＶＢを含んでなる製品がこれらのフェノールのよりすぐれた回収を与えることを示す。ＰＴＦＥ－ＳＤＶＢ材料のための粒子の配合は８０％であったが、試料２ａ、２ｂ、６ｂおよびＰＴＦＥを含有する材料のための粒子の配合は典型的には５０重量％より少なかった。

実施例１６　金被覆アルミナ粒子を使用して固相反応

１リットルの水の中で、アルミナ粒子（サイエンティフィック・アドソーベンツ・インコ

ーポレーテッド、ジョージア州アトランタ）から製造した２０ｇの金被覆アルミナ粒子と、２０ｇのケブラーパルプとブレンドした。このシート状製品の中の活性粒子は、乾燥後、合計の製品の４１．３重量％を構成した。シートの厚さは１．０２ｍｍであり、そしてグアリイ多孔度は２．７秒であった。アルミナを下記のように金で前もって被覆した：２０ｇのアルミナを２００ｍｌのメチルｔ－ブチルエーテル（ＭＴＢＥ、アルドリッヒ・ケミカル・カンパニー、ウイスコンシン州ミルウォーキー、から入手可能である）と混合した。次いでこのスラリーを３００ｍｇの$AuCl_3$を含有する２００ｍｌのＭＴＢＥ（アルドリッヒ・ケミカル・カンパニー、ウイスコンシン州ミルウォーキー、から入手可能である）と急速に撹拌しながら混合した。０．０７部の水中の３７％のホルムアルデヒド、０．２１部のアセトン、および０．７２部のＭＴＢＥを含んでなる１００ｍｌの溶液を添加して、アルミナ上に被覆された金塩化物を還元した。２時間後、粒子を濾過により取り出し、そして２×３００ｍｌのエタノールで洗浄した。次いでこれを３００ｍｌの１ＮＮａＯＨおよび引き続いて３×３００ｍｌの水で洗浄した。粒子を濾過により分離し、そして真空炉内で９０℃において１８時間乾燥した。

次いで、反応式１に示すように、塩基性条件下に溶解した酸素の存在において可溶性$Au(CN)_2^-$イオンを形成するシアン化物溶液との反応性について、不溶性元素状金を含有するシート状材料を評価した：

反応式１．　$Au^0 + 2CN^{-1} \longrightarrow Au(CN)_2^-$

ブランクの対照として使用した、水酸化ナトリウムでｐＨ１１．０に調節した水性被験溶液の１０ｍｌのアリコートを、０．５ｍｌ／分の流速でディスクに通過させた。２４２．７ｎｍの波長においてＴＪＡ－６１Ｅ誘導カップルド・プラズマ分光光度計（Ｉｎｄｕｃｔｉｖｅｌｙ　Ｃｏｕｐｌｅｄ　Ｐｌａｓｍａ　Ｓｐｅｃｔｒｏｍｅｔｅｒ）（ＩＣＰ）（アプライド・リサーチ・ラボラトリーズ、カリフォルニア州バレンシア）を使用して、可溶性金濃縮の引き続く分析のために、溶出液を集めた。次いで、水酸化ナトリウムでｐＨ１１．０に調節した、１μｇ／ｍｌのシアン化物イオン／ｍｌを含んでなるシアン化ナトリウム溶液の１０ｍｌのアリコートを０．５ｍｌ／分の流速でディスクを通して流し、そして溶出液を集めた。溶出液をさらに２回ディスクに通過させ、そして最終の溶出液を前述したように金の分析のために集めた。

表ＸＩは、前述の試料について溶出液の中のアルミナ上に析出した不溶性元素状金とのシアン化物の反応から得られた、可溶性金シアン化物錯体の量を記載する。これはシアン化物溶液の中の溶解酸素の存在を必要とする酸化／還元反応でありそして、理論的には、反応に有効なシアン化物の１μｇにつき３．７９μｇのイオン性金が形成した。

表ＸＩ
金とシアン化物との固相反応

実　施　例	検出された可溶性金 μｇ／ｍｌ	変換％
ブランク対照	＜0.004	0
16	3.30	87.1

シアン化物を含有しないブランク対照において、可溶性金を検出することができなかった。

本発明の種々の変化および変更は本発明の範囲および精神から逸脱しないで可能であり、そして本発明は本明細書に記載する例示的態様に不当に限定されないことを理解すべきである。

フロントページの続き

(72)発明者　ハーゲン，ドナルド　エフ.
アメリカ合衆国，ミネソタ　５５１３３－３４２７，セントポール，ポスト．オフィス．ボックス　３３４２７（番地なし）
(72)発明者　フング，シモン　エス.
アメリカ合衆国，ミネソタ　５５１３３－３４２７，セントポール，ポスト．オフィス．ボックス　３３４２７（番地なし）
(72)発明者　ハンセン，ポール　イー.
アメリカ合衆国，ミネソタ　５５１３３－３４２７，セントポール，ポスト．オフィス．ボックス　３３４２７（番地なし）

審査官　新居田　知生

(56)参考文献　特開平０７－１２４４７０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B01J 20/00 ～ 34