(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2023-526607
(P2023-526607A)
(43)公表日　令和5年6月22日(2023.6.22)

(51)国際特許分類		FI			テーマコード（参考）
Ｂ０１Ｊ　20/12　(2006.01)		Ｂ０１Ｊ	20/12	Ａ	４Ｄ６２４
Ｃ０２Ｆ　1/28　(2023.01)		Ｃ０２Ｆ	1/28	Ａ	４Ｇ０６６

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全30頁）

(21)出願番号　特願2022-569538(P2022-569538)
(86)(22)出願日　令和3年5月21日(2021.5.21)
(85)翻訳文提出日　令和4年11月14日(2022.11.14)
(86)国際出願番号　PCT/US2021/033592
(87)国際公開番号　WO2021/237050
(87)国際公開日　令和3年11月25日(2021.11.25)
(31)優先権主張番号　63/029,261
(32)優先日　令和2年5月22日(2020.5.22)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
(81)指定国・地域　AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,
最終頁に続く

(71)出願人　502159859
スペシャルティ ミネラルズ （ミシガン） インコーポレーテツド
アメリカ合衆国 ミシガン州，ビンガム ファームズ，テレグラフ ロード ３０６００
(74)代理人　100094569
弁理士　田中 伸一郎
(74)代理人　100103610
弁理士　▲吉▼田 和彦
(74)代理人　100109070
弁理士　須田 洋之
(74)代理人　100119013
弁理士　山崎 一夫
(74)代理人　100123777
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　多官能性四級アンモニウム化合物及びモノ四級アンモニウム化合物を有する改質粘土吸着剤、並びに改質粘土吸着剤を用いて汚染試料からパーフルオロアルキル物質及びポリフル

(57)【要約】
汚染試料からＰＦＡＳ化合物を吸着する方法は、改質粘土吸着剤を試料と混和することを含む。改質粘土は、モノ四級アンモニウム化合物と、３つ以上の官能基を有する多官能性四級アンモニウム化合物とのブレンドを層間挿入された粘土を含む。
【選択図】図２

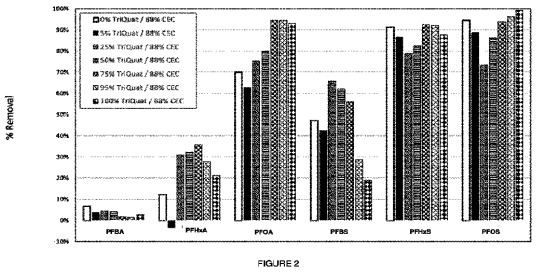


FIGURE 2

【特許請求の範囲】
【請求項１】
汚染試料からＰＦＡＳ化合物を吸着するための改質粘土吸着剤であって、
３つ以上の官能基を有する１つ以上の多官能性四級アミン化合物及び１つ以上のモノ四級アミン化合物を層間挿入された粘土を含む、改質粘土吸着剤。
【請求項２】
前記粘土が、前記粘土の総カチオン交換容量の少なくとも５０％まで、前記１つ以上の多官能性四級アミン化合物及び１つ以上のモノ四級アミン化合物を層間挿入される、請求項１に記載の改質粘土吸着剤。
【請求項３】
汚染試料からＰＦＡＳ化合物を吸着するための改質粘土吸着剤であって、
１つ以上のモノ四級アミン化合物を層間挿入された粘土を含む第１の改質粘土と、
３つ以上の官能基を有する１つ以上の多官能性四級アミン化合物を層間挿入された粘土を含む第２の改質粘土と、を含む、改質粘土吸着剤。
【請求項４】
前記１つ以上の多官能性四級アミン化合物が、前記改質粘土吸着剤中に存在する四級アミン化合物の総モル数に基づいて、少なくとも約２０モル％のモルパーセントで存在する、先行請求項のいずれか一項に記載の改質粘土吸着剤。
【請求項５】
前記１つ以上の多官能性四級アミン化合物が、前記改質粘土吸着剤中に存在する四級アミン化合物の総モル数に基づいて、約２０モル％～約８０モル％のモルパーセントで存在する、請求項４に記載の改質粘土吸着剤。
【請求項６】
前記１つ以上の多官能性四級アミン化合物が、前記改質粘土吸着剤中に存在する四級アミン化合物の総モル数に基づいて、約６０モル％超～約９５モル％のモルパーセントで存在する、請求項４に記載の改質粘土吸着剤。
【請求項７】
前記第１の改質粘土及び前記第２の改質粘土が、各々、それぞれの前記第１又は第２の改質粘土の前記カチオン交換容量の少なくとも約５０％まで、それぞれの前記１つ以上のモノ四級アミン化合物及び多官能性四級アミン化合物を層間挿入される、請求項３～６のいずれか一項に記載の改質粘土吸着剤。
【請求項８】
前記１つ以上の多官能性四級アミン化合物が、１８個以上の炭素を有する、先行請求項のいずれか一項に記載の改質粘土吸着剤。
【請求項９】
前記粘土が、アタパルジャイト、ベントナイト、モンモリロナイト、ノントロナイト、バイデライト、ボルコンスコイト、ヘクトライト、サッポナイト（ｓａｐｐｏｎｉｔｅ）、ソーコナイト、ソボカイト、スチーブンサイト、スビンフォルダイト、バーミキュライト、パリゴルスカイト、カロナイト（ｋａｌｏｎｉｔｅ）、及びセピオライトのうちの１つ以上である、先行請求項のいずれか一項に記載の改質粘土吸着剤。
【請求項１０】
前記改質粘土吸着剤が、マット中に存在する、先行請求項のいずれか一項に記載の改質粘土吸着剤。
【請求項１１】
単官能性四級アミンが、ジメチルジ（Ｃ１４～Ｃ１８アルキル）塩化アンモニウムのうちの１つ以上である、先行請求項のいずれか一項に記載の改質粘土吸着剤。
【請求項１２】
先行請求項のいずれか一項に記載の改質粘土吸着剤と、ＰＦＡＳ化合物の吸着のために汚染試料に前記粘土吸着剤を添加するための取扱説明書と、を含む、キット。
【請求項１３】

キットであって、
前記第１及び第２の改質粘土が、別個の成分として存在する、請求項３に記載の改質粘土吸着剤と、
前記第１の改質粘土及び前記第２の改質粘土を汚染試料に個々に添加して、前記１つ以上の多官能性四級アミン化合物が前記試料に添加された四級アミン化合物の総モル数に基づいて、２０モル％～約８０モル％の量で存在するような量で前記改質粘土吸着剤を形成するための取扱説明書と、を含む、キット。
【請求項１４】
前記第１及び第２の改質粘土は、前記１つ以上の多官能性四級アミン化合物が前記試料に添加された四級アミン化合物の総モル数に基づいて、２０モル％～約８０モル％の量で存在するような量で添加される、請求項１３に記載のキット。
【請求項１５】
前記第１及び第２の改質粘土が、実質的に同時に添加される、請求項１３又は１４に記載のキット。
【請求項１６】
前記第１及び第２の改質粘土が、逐次的に添加される、請求項１３又は１４に記載のキット。
【請求項１７】
汚染試料からＰＦＡＳ化合物を吸着する方法であって、
改質粘土吸着剤を前記試料と混和することを含み、前記改質粘土吸着剤が、１つ以上のモノ四級アミン化合物、及び３つ以上の官能基を有する１つ以上の多官能性四級アミン化合物を層間挿入された粘土を含む、方法。
【請求項１８】
汚染試料からＰＦＡＳ化合物を吸着する方法であって、
粘土、１つ以上のモノ四級アミン化合物、及び１つ以上の多官能性四級アミン化合物を前記試料と混和することを含み、前記粘土が、前記１つ以上のモノ四級アミン化合物及び前記１つ以上の多官能性四級アミン化合物をその場で層間挿入されて、前記汚染試料からＰＦＡＳ化合物を吸着するための改質粘土吸着剤を形成する、方法。
【請求項１９】
前記１つ以上の多官能性四級アミン化合物が、前記改質粘土吸着剤中の前記四級アミン化合物の総モル数に基づいて、少なくとも約２０モル％の量で存在する、請求項１７又は１８に記載の方法。
【請求項２０】
前記１つ以上の多官能性四級アミン化合物が、前記改質粘土吸着剤中の四級アミン化合物の総モル数に基づいて、約２０モル％～約８０モル％の量で存在する、請求項１７～１９のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２１】
汚染試料からＰＦＡＳ化合物を吸着する方法であって、
改質粘土吸着剤を前記試料と混和することを含み、前記改質粘土吸着剤が、１つ以上のモノ四級アミン化合物を層間挿入された粘土を含む第１の改質粘土と、３つ以上の官能基を有する１つ以上の多官能性四級アミン化合物を層間挿入された粘土を含む第２の改質粘土と、を含む、方法。
【請求項２２】
前記第１の改質粘土の量の、前記第２の改質粘土の量に対する比は、前記１つ以上の多官能性四級アミン化合物が前記試料と混和された前記四級アミン化合物の総モル数に基づいて、約２０モル％～約８０モル％の量で存在するように選択される、請求項２１に記載の方法。
【請求項２３】
前記第１の改質粘土及び前記第２の改質粘土の各々が、少なくとも５０％の前記粘土のカチオン交換容量まで層間挿入される、請求項２１に記載の方法。

【請求項２４】
前記第１及び第２の改質粘土は、前記１つ以上の多官能性四級アミン化合物が前記改質粘土吸着剤ブレンド中の前記四級アミン化合物の総モル数に基づいて、約２０モル％～約８０モル％の量で存在するように、前記改質粘土吸着剤中で予めブレンドされ、前記第１及び第２の改質粘土が、単一の組成物として前記試料と混和される、請求項２１又は２２に記載の方法。
【請求項２５】
前記改質粘土吸着剤を前記試料と混和することは、前記第１の改質粘土及び前記第２の改質粘土を、前記１つ以上の多官能性四級アミン化合物が前記試料と混和された前記四級アミン化合物の総モル数に基づいて、約２０モル％～約８０モル％の量で存在するような量で前記試料に別個に添加することを含む、請求項２１又は２２に記載の方法。
【請求項２６】
前記第１及び第２の改質粘土が、同時に添加される、請求項２５に記載の方法。
【請求項２７】
前記第１及び第２の改質粘土が、逐次的に添加される、請求項２５に記載の方法。
【請求項２８】
前記１つ以上の多官能性四級アミン化合物が、少なくとも１８個の炭素を含む、請求項１７～２７のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２９】
前記１つ以上の多官能性四級アミン化合物が、前記改質粘土吸着剤中の四級アミン化合物の総モル数に基づいて、約２０モル％～約８０モル％の量で存在する、請求項１７～２７のいずれか一項に記載の方法。
【請求項３０】
前記粘土が、アタパルジャイト、ベントナイト、モンモリロナイト、ノントロナイト、バイデライト、ボルコンスコイト、ヘクトライト、サッポナイト（ｓａｐｐｏｎｉｔｅ）、ソーコナイト、ソボカイト、スチーブンサイト、スビンフォルダイト、バーミキュライト、パリゴルスカイト、カロナイト（ｋａｌｏｎｉｔｅ）、及びセピオライトのうちの１つ以上である、請求項１７～２９のいずれか一項に記載の方法。
【請求項３１】
前記吸着剤が、改質粘土吸着剤１グラム当たり少なくとも０．２ミリグラムのＰＦＡＳ化合物を吸着することが可能である、請求項１７～３０のいずれか一項に記載の方法。
【請求項３２】
前記試料が、汚染土壌であり、前記方法は、前記改質粘土吸着剤が前記混合物中の前記改質粘土吸着剤の約０．５重量％を超える量で存在するように、前記汚染土壌と前記改質粘土吸着剤とを混合することを含む、請求項１７～３１のいずれか一項に記載の方法。
【請求項３３】
前記試料が、汚染廃水流であり、前記方法は、少なくとも約１分の前記汚染水と床との接触時間を維持するような流速で、前記汚染水が前記改質粘土吸着剤の前記床を通過することによって、前記改質粘土吸着剤と前記汚染水流とを混和することを含む、請求項１７～３２のいずれか一項に記載の方法。
【請求項３４】
前記改質粘土吸着剤が、予め包装された透過性マット又は蛇籠の形態である、請求項１７～３２のいずれか一項に記載の方法。
【請求項３５】
顆粒状又は粉末状の前記改質粘土吸着剤は、前記改質粘土が透過性反応性バリア層を形成するように、水域の中に形成する、請求項１７～３２のいずれか一項に記載の方法。
【請求項３６】
タンク内で前記改質粘土と汚染水とを混合することによる、汚染水流からのＰＦＡＳ化合物の処理を含む、請求項１７～３２のいずれか一項に記載の方法。
【請求項３７】

前記改質粘土の懸濁液を汚染土壌及び又は汚染地下水プルームに注入することによる、汚染水流からのＰＦＡＳ化合物の処理を含む、請求項１７～３２のいずれか一項に記載の方法。

【請求項３８】

前記汚染試料が、廃水である、請求項１７～３７のいずれか一項に記載の方法。

【請求項３９】

前記汚染試料が、地下水である、請求項１７～３７のいずれか一項に記載の方法。

【請求項４０】

汚染試料からＰＦＡＳ化合物を吸着するための改質粘土吸着剤であって、
有する１つ以上の三官能性四級アミン化合物及び１つ以上のモノ四級アミン化合物を層間挿入された粘土を含む、改質粘土吸着剤。

【請求項４１】

前記１つ以上の三官能性四級アミン化合物が、前記改質粘土吸着剤中に存在する四級アミン化合物の総モル数に基づいて、約２５モル％～約９５モル％のモルパーセントで存在する、請求項４０に記載の改質粘土吸着剤。

【請求項４２】

前記粘土が、前記粘土の総カチオン交換容量の少なくとも５０％まで、前記１つ以上の三官能性四級アミン化合物及び１つ以上のモノ四級アミン化合物を層間挿入される、請求項４０又は４１に記載の改質粘土吸着剤。

【請求項４３】

汚染試料からＰＦＡＳ化合物を吸着するための改質粘土吸着剤であって、
１つ以上のモノ四級アミン化合物を層間挿入された粘土を含む第１の改質粘土と、
１つ以上の三官能性四級アミン化合物を層間挿入された粘土を含む第２の改質粘土と、を含む、改質粘土吸着剤。

【請求項４４】

第２の改質粘土は、前記１つ以上の三官能性四級アミン化合物が前記改質粘土吸着剤中に存在する四級アミン化合物の総モル数に基づいて、約２５モル％～約９５モル％の量で存在するような量で前記改質粘土吸着剤中に存在する、請求項４３に記載の改質粘土吸着剤。

【請求項４５】

前記第１の改質粘土及び前記第２の改質粘土が、各々、それぞれの前記第１又は第２の改質粘土の前記カチオン交換容量の少なくとも約５０％まで、それぞれの前記１つ以上のモノ四級アミン化合物及び三官能性四級アミン化合物を層間挿入される、請求項４３又は４４に記載の改質粘土吸着剤。

【請求項４６】

前記三官能性四級アミン化合物が、１８個以上の炭素を有する、請求項４０～４５のいずれか一項に記載の改質粘土吸着剤。

【請求項４７】

前記三官能性四級アミン化合物が、前記改質粘土吸着剤中の四級アミン化合物の総モル数に基づいて、少なくとも約２０モル％の量で存在する、請求項４０～４６のいずれか一項に記載の改質粘土吸着剤。

【請求項４８】

前記三官能性四級アミン化合物が、前記改質粘土吸着剤中の四級アミン化合物の総モル数に基づいて、約２０モル％～約８０モル％の量で存在する、請求項４７に記載の改質粘土吸着剤。

【請求項４９】

前記三官能性四級アミン化合物が、６０モル％を超える量で存在する、請求項４７に記載の改質粘土吸着剤。

【請求項５０】

前記粘土が、アタパルジャイト、ベントナイト、モンモリロナイト、ノントロナイト、

バイデライト、ボルコンスコイト、ヘクトライト、サッポナイト（ｓａｐｐｏｎｉｔｅ）、ソーコナイト、ソボカイト、スチーブンサイト、スビンフォルダイト、バーミキュライト、パリゴルスカイト、カロナイト（ｋａｌｏｎｉｔｅ）、及びセピオライトのうちの１つ以上である、請求項４０～４９のいずれか一項に記載の改質粘土吸着剤。

【請求項５１】

前記改質粘土吸着剤が、マット中に存在する、請求項４０～５０のいずれか一項に記載の改質粘土吸着剤。

【請求項５２】

単官能性四級アミンが、ジメチルジ（Ｃ１４～Ｃ１８アルキル）塩化アンモニウムのうちの１つ以上である、請求項５０又は５１に記載の改質粘土吸着剤。

【請求項５３】

請求項４０～５２のいずれか一項に記載の改質粘土吸着剤と、ＰＦＡＳ化合物の吸着のために汚染試料に前記粘土吸着剤を添加するための取扱説明書と、を含む、キット。

【請求項５４】

キットであって、

前記第１及び第２の改質粘土が、別個の成分として存在する、請求項４３に記載の改質粘土吸着剤と、

前記第１の改質粘土及び前記第２の改質粘土を汚染試料に個々に添加して、前記１つ以上の三官能性四級アミン化合物が前記試料に添加された四級アミン化合物の総モル数に基づいて、少なくとも約２０モル％の量で存在するような量で前記改質粘土吸着剤を形成するための取扱説明書と、を含む、キット。

【請求項５５】

前記第１及び第２の改質粘土は、前記１つ以上の三官能性四級アミン化合物が前記試料に添加された四級アミン化合物の総モル数に基づいて、２０モル％～約８０モル％の量で存在するような量で添加される、請求項５４に記載のキット。

【請求項５６】

前記第１及び第２の改質粘土が、実質的に同時に添加される、請求項５４又は５５に記載のキット。

【請求項５７】

前記第１及び第２の改質粘土が、逐次的に添加される、請求項５４又は５５に記載のキット。

【請求項５８】

汚染試料からＰＦＡＳ化合物を吸着する方法であって、

改質粘土吸着剤を前記試料と混和することを含み、前記改質粘土吸着剤が、１つ以上の三官能性四級アミン化合物を層間挿入された粘土を含む、方法。

【請求項５９】

汚染試料からＰＦＡＳ化合物を吸着する方法であって、

改質粘土吸着剤を前記試料と混和することを含み、前記改質粘土吸着剤が、１つ以上のモノ四級アミン化合物及び１つ以上の三官能性四級アミン化合物を層間挿入された粘土を含む、方法。

【請求項６０】

汚染試料からＰＦＡＳ化合物を吸着する方法であって、

粘土、１つ以上のモノ四級アミン化合物、及び１つ以上の三官能性四級アミン化合物を前記試料と混和することを含み、前記粘土が、前記１つ以上のモノ四級アミン化合物及び前記１つ以上の三官能性四級アミン化合物をその場で層間挿入されて、前記汚染試料からＰＦＡＳ化合物を吸着するための改質粘土吸着剤を形成する、方法。

【請求項６１】

前記１つ以上の三官能性四級アミン化合物が、前記改質粘土吸着剤中の前記四級アミン化合物の総モル数に基づいて、少なくとも約２０モル％の量で存在する、請求項５８～６０のいずれか一項に記載の方法。

【請求項６２】
前記１つ以上の三官能性四級アミン化合物が、前記改質粘土吸着剤中の前記四級アミン化合物の総モル数に基づいて、約２０モル％～約８０モル％の量で存在する、請求項６１に記載の方法。
【請求項６３】
前記粘土が、前記粘土の総カチオン交換容量の少なくとも５０％まで、前記１つ以上の三官能性四級アミン化合物及び１つ以上のモノ四級アミン化合物を層間挿入される、請求項５８～６２のいずれか一項に記載の方法。
【請求項６４】
汚染試料からＰＦＡＳ化合物を吸着する方法であって、
改質粘土吸着剤を前記試料と混和することを含み、前記改質粘土吸着剤が、１つ以上のモノ四級アミン化合物を層間挿入された粘土を含む第１の改質粘土と、１つ以上の三官能性四級アミン化合物を層間挿入された粘土を含む第２の改質粘土と、を含む、方法。
【請求項６５】
前記第１の改質粘土の量の、前記第２の改質粘土の量に対する比は、前記三官能性四級アミン化合物が前記試料と混和された前記四級アミン化合物の総モル数に基づいて、少なくとも約２０モル％の量で存在するように選択される、請求項６４に記載の方法。
【請求項６６】
前記第１の改質粘土及び前記第２の改質粘土の各々が、少なくとも５０％の前記粘土のカチオン交換容量まで層間挿入される、請求項６５に記載の方法。
【請求項６７】
前記第１及び第２の改質粘土は、前記１つ以上の三官能性四級アミン化合物が前記改質粘土吸着剤ブレンド中の前記四級アミン化合物の総モル数に基づいて、約２０モル％～約８０モル％の量で存在するように、前記改質粘土吸着剤中で予めブレンドされ、前記第１及び第２の改質粘土が、単一の組成物として前記試料と混和される、請求項６４又は６６に記載の方法。
【請求項６８】
前記改質粘土吸着剤を前記試料と混和することが、前記第１の改質粘土及び前記第２の改質粘土を、前記１つ以上の三官能性四級アミン化合物が前記試料と混和された前記四級アミン化合物の総モル数に基づいて、約２０モル％～約８０モル％の量で存在するような量で前記試料に別個に添加することを含む、請求項６４～６６のいずれか一項に記載の方法。
【請求項６９】
前記第１及び第２の改質粘土が、同時に添加される、請求項６８に記載の方法。
【請求項７０】
前記第１及び第２の改質粘土が、逐次的に添加される、請求項６８に記載の方法。
【請求項７１】
前記１つ以上の三官能性四級アミン化合物が、少なくとも１８個の炭素を含む、請求項５８～７０のいずれか一項に記載の方法。
【請求項７２】
前記１つ以上の三官能性四級アミン化合物が、前記改質粘土吸着剤中の四級アミン化合物の総モル数に基づいて、約２０モル％～約８０モル％の量で存在する、請求項５９～７１のいずれか一項に記載の方法。
【請求項７３】
前記粘土が、アタパルジャイト、ベントナイト、モンモリロナイト、ノントロナイト、バイデライト、ボルコンスコイト、ヘクトライト、サッポナイト（ｓａｐｐｏｎｉｔｅ）、ソーコナイト、ソボカイト、スチーブンサイト、スビンフォルダイト、バーミキュライト、パリゴルスカイト、カロナイト（ｋａｌｏｎｉｔｅ）、及びセピオライトのうちの１つ以上である、請求項５８～７２のいずれか一項に記載の方法。
【請求項７４】

前記吸着剤が、改質粘土吸着剤１グラム当たり少なくとも０．２ミリグラムのＰＦＡＳ化合物を吸着することが可能である、請求項５８～７３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項７５】
前記試料が、汚染土壌であり、前記方法は、前記改質粘土吸着剤が前記混合物中の前記改質粘土吸着剤の約０．５重量％を超える量で存在するように、前記汚染土壌と前記改質粘土吸着剤とを混合することを含む、請求項５８～７４のいずれか一項に記載の方法。
【請求項７６】
前記試料が、汚染廃水流であり、前記方法は、少なくとも約１分の前記汚染水と床との接触時間を維持するような流速で、前記汚染水が前記改質粘土吸着剤の前記床を通過することによって、前記改質粘土吸着剤と前記汚染水流とを混和することを含む、請求項５８～７５のいずれか一項に記載の方法。
【請求項７７】
前記改質粘土吸着剤が、予め包装された透過性マット又は蛇籠の形態である、請求項５８～７６のいずれか一項に記載の方法。
【請求項７８】
顆粒状又は粉末状の前記改質粘土吸着剤は、前記改質粘土が透過性反応性バリア層を形成するように、水域の中に形成する、請求項５８～７６のいずれか一項に記載の方法。
【請求項７９】
タンク内で前記改質粘土と汚染水とを混合することによる、汚染水流からのＰＦＡＳ化合物の処理を含む、請求項５８～７６のいずれか一項に記載の方法。
【請求項８０】
前記改質粘土の懸濁液を汚染土壌及び又は汚染地下水プルームに注入することによる、汚染水流からのＰＦＡＳ化合物の処理を含む、請求項５８～７６のいずれか一項に記載の方法。
【請求項８１】
前記汚染試料が、廃水である、請求項５８～８０のいずれか一項に記載の方法。
【請求項８２】
前記汚染試料が、地下水である、請求項５８～８０のいずれか一項に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
関連出願の相互参照
２０２０年５月２２日に出願された米国仮特許出願第６３／０２９，２６１号の優先権に対する利益を本明細書によって主張し、この開示は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。
【背景技術】
【０００２】
本開示は、ＰＦＡＳ化合物を吸着する方法、及び具体的には、３つ以上の官能基を有する１つ以上の多官能性四級アミン化合物で改質された粘土を使用してＰＦＡＳ化合物を吸着する方法に関する。
【０００３】
関連技術の簡単な説明
パーフルオロ化化合物（ＰＦＣ）は幅広い用途を有し、結果として、水環境の汚染において世界的な懸念材料となっている。パーフルオロアルキル物質及びポリフルオロアルキル物質（従来、総称してＰＦＡＳとも称される）は、ＰＦＯＡ、ＰＦＯＳ、ＧｅｎＸ、及び他の多くの化学物質を含む人工化学物質の群である。ＰＦＡＳは、１９４０年代以降、米国内を含む様々な産業で製造及び使用されてきた。パーフルオロオクタンスルホネート（ＰＦＯＳ）は典型的なＰＦＣのうちの１つであり、界面活性剤、難燃剤、潤滑剤、及びポリマー添加剤として多くの産業で使用されている。パーフルオロオクタン酸（ＰＦＯＡ）及びＰＦＯＳは、これらの化学物質の中で最も広範囲に生成され、研究されてきた。Ｐ

ＰＦＣは、時間の経過と共に人間の体内に蓄積する場合があり、多くは自然に崩壊しない。ＰＦＡＳ曝露は、人間の健康に有害であることが実証されている。廃水源からのＰＦＣの除去は、自然の水路の汚染を阻止するのに重要である。ＰＦＣは一般に非常に安定しているため、生物学的劣化、酸化、及び還元を含むいくつかの従来の技術を使用して周囲環境中で分解することは困難である。吸着は、活性炭、樹脂、及びバイオ吸着剤を含む従来の吸着剤で、廃水、土壌、及び他の汚染源からＰＦＣを効果的に除去するための代替方法として使用されてきた。

【発明の概要】

【０００４】

以下に提示される技術情報は、いくつかの点で、本発明の開示を超えてもよく、これは、添付の特許請求の範囲によって排他的に定義される。追加の技術情報は、実際の発明をより広範な技術的文脈に位置付け、可能性のある関連技術開発を例示するために提供される。添付の特許請求の範囲の範囲内に収まらない、そのような追加の技術情報は、本発明の一部ではない。

【０００５】

土壌、廃水、及び他の汚染源からＰＦＡＳ化合物を吸着する改善された方法が必要とされている。

【０００６】

本開示による改質粘土吸着剤は、３つ以上の官能基を有する１つ以上の多官能性四級アミン化合物及び１つ以上のモノ四級アミン化合物を層間挿入された粘土を含み得る。実施形態では、１つ以上の多官能性四級アミン化合物が、改質粘土吸着剤中に存在する四級アミン化合物の総モル数に基づいて、約２５モル％～約９５モル％のモルパーセントで存在している。

【０００７】

本開示による改質粘土吸着剤は、１つ以上のモノ四級アミン化合物を層間挿入された粘土を含む第１の改質粘土と、３つ以上の官能基を有する１つ以上の多官能性四級アミン化合物を層間挿入された粘土を含む第２の改質粘土と、を含み得る。実施形態では、第２の改質粘土は、１つ以上の多官能性四級アミン化合物が改質粘土吸着剤中に存在する四級アミン化合物の総モル数に基づいて、約２５モル％～約９５モル％の量で存在するような量で改質粘土吸着剤中に存在し得る。

【０００８】

本開示による汚染試料からＰＦＡＳ化合物を吸着する方法は、改質粘土吸着剤を試料と混和することを含むことができ、改質粘土吸着剤が、３つ以上の官能基を有する１つ以上の多官能性四級アミン化合物を層間挿入された粘土を含む。

【０００９】

本開示による汚染試料からＰＦＡＳ化合物を吸着する方法は、改質粘土吸着剤を試料と混和することを含むことができ、改質粘土吸着剤が、１つ以上のモノ四級アミン化合物、及び３つ以上の官能基を有する１つ以上の多官能性四級アミン化合物を層間挿入された粘土を含む。実施形態では、１つ以上の多官能性四級アミン化合物は、改質粘土吸着剤中の四級アミン化合物の総モルパーセントに基づいて、約２５モル％～約９５モル％の量で存在している。

【００１０】

汚染試料からＰＦＡＳ化合物を吸着する方法は、改質粘土吸着剤を試料と混和することを含み、改質粘土吸着剤が、１つ以上のモノ四級アミン化合物を層間挿入された粘土を含む第１の改質粘土と、３つ以上の官能基を有する１つ以上の多官能性四級アミン化合物を層間挿入された粘土を含む第２の改質粘土と、を含む。実施形態では、第１の改質粘土の量の、第２の改質粘土の量に対する比が、１つ以上の多官能性四級アミン化合物が試料と混和された四級アミン化合物の総モルパーセントに基づいて、約２５モル％～約９５モル％の量で存在するように選択される。

【００１１】

本明細書の改質粘土ソルベ又は方法のいずれにおいても、多官能性四級アミン化合物は、三官能性四級アミン化合物（本明細書では「ｔｒｉｑｕａｔ」とも称される）であり得る。

【図面の簡単な説明】

【００１２】

【図１】三官能性四級アミン化合物のモルパーセントの関数としての種々のＰＦＡＳの除去率を示すグラフである。

【図２】三官能性四級アミン化合物モルパーセントの関数としての種々のＰＦＡＳの除去率を示す棒グラフである。

【発明を実施するための形態】

【００１３】

以下に提示される技術情報は、いくつかの点で、本発明の開示を超えてもよく、これは、添付の特許請求の範囲によって排他的に定義される。追加の技術情報は、実際の発明をより広範な技術的文脈に位置付け、可能性のある関連技術開発を例示するために提供される。添付の特許請求の範囲の範囲内に収まらない、そのような追加の技術情報は、本発明の一部ではない。

【００１４】

ＰＦＡＳ化合物を吸着するための改質粘土吸着剤が本明細書に開示される。改質粘土吸着剤は、１つ以上のモノ四級アミン化合物と、３つ以上の官能基を有する１つ以上の多官能性四級アミン化合物とのブレンドで改質された粘土成分を含み得る。改質粘土吸着剤は、３つ以上の官能基を有する１つ以上の多官能性四級アミン化合物で改質することができる。汚染試料からＰＦＡＳ化合物を吸着する方法は、試料を１つ以上の改質粘土吸着剤に接触させるか、又は別の方法で曝露することを含み得る。そのような方法では、改質粘土吸着剤は、３つ以上の官能基を有する多官能性四級アミン化合物で、又はモノ四級アミン化合物と、３つ以上の官能基を有する多官能性四級アミン化合物とのブレンドで改質することができる。本明細書の吸着剤のいずれにおいても、粘土は、１つより多いモノ四級アミン化合物及び／又は１つより多い多官能性四級アミン化合物で改質することができる。本明細書の吸着剤又は方法のいずれにおいても、多官能性四級アミン化合物は、三官能性四級アミン化合物（ｔｒｉｑｕａｔ）であり得る。

【００１５】

本開示の改質粘土吸着剤は、粘土を１つ以上の四級アミン化合物、又は四級アミン化合物のブレンドと反応させることによって作製することができる。この反応は、粘土に１つ以上の四級アミン化合物を層間挿入する条件下で行われる。改質粘土吸着剤は、３つ以上の官能基を有する１つ以上の多官能性四級アミン化合物を層間挿入された粘土を含み得る。粘土は、１つ以上のモノ四級アミン化合物及び／又は１つ以上のジ四級アミン化合物を更に層間挿入することができる。改質粘土吸着剤ブレンドは、１つ以上のモノ四級アミン化合物を層間挿入された第１の粘土と、３つ以上の官能基を有する１つ以上の多官能性四級アミン化合物を層間挿入された第２の粘土とのブレンドを含み得る。本開示の吸着剤のいずれかにおける１つ以上の多官能性四級アミン化合物は、トリ四級であり得るか、又はトリ四級を含み得る。

【００１６】

四級アミン化合物を層間挿入する粘土の改質は、湿式加工方法及び乾式の押出系方法を含む、当技術分野において任意の既知の方法に従って行うことができる。実施形態では、反応は、粘土中の交換可能なカチオン当たり、およそ１分子のクワットを混合することを含み得る。例えば、四級アミン化合物及は化合物ブレンドを水と混合し、次いで粘土を混合物に添加して、粘土を多官能性四級アミン化合物と反応させることができる。次いで、混合物を乾燥させ、使用するために顆粒又は粉末に粉砕することができる。

【００１７】

本開示の吸着剤は、汚染物質の改質粘土吸着剤への吸着を介して、汚染物質を結合、固定化、又は別の方法で結び付けることができる薬剤として理解されるべきである。本明細

書で言及されるとき、「吸着」は、吸着剤の表面への汚染物質の吸着、及び／又は吸着剤の全て若しくは一部への汚染物質の吸収を含むと理解されるべきである。

【００１８】

本明細書に開示される吸着剤のいずれにおいても、粘土は、スメクタイト粘土鉱物、例えば、モンモリロナイト、特にナトリウムモンモリロナイト、マグネシウムモンモリロナイト、及び／又はカルシウムモンモリロナイト；アタパルジャイト、熱処理されたアタパルジャイト、ノントロナイト；バイデライト；ボルコンスコイト；ヘクトライト；サポナイト；ソーコナイト；ソボカイト；スチーブンサイト；スビンフォルダイト；バーミキュライト；パリゴルスカイト；カオリナイト；セピオライトなどのようなフィロケイ酸塩であり得る。他の有用な層状材料としては、イライト、クリントナイト、マスコバイト、バイオタイトなどのような雲母鉱物、及びレクトライト、タロソバイト、レディカイトなどの混合層状イライト／スメクタイト鉱物、並びにイライトと上記で指名された粘土鉱物との混和物が挙げられる。

【００１９】

膨潤性層状材料は、層上に式単位当たり約０．１５～約０．９の電荷の範囲の負電荷と、層間空間内に同等数の交換可能な金属カチオンと、を有する、２：１タイプのフィロケイ酸塩であり得る。最も好ましい層状材料は、モンモリロナイト、ノントロナイト、バイデライト、ボルコンスコイト、ヘクトライト、サポナイト、ソーコナイト、ソボカイト、スチーブンサイト、及びスビンフォルダイトなどのスメクタイト粘土鉱物である。

【００２０】

モノ四級と多官能性四級とのブレンドを有する改質粘土吸着剤、及び改質粘土吸着剤ブレンド

改質粘土吸着剤は、１つ以上のモノ四級アミン化合物と、３つ以上の官能基を有するますます多くの多官能性四級アミン化合物とのブレンドを層間挿入された粘土を含み得る。改質粘土吸着剤はまた、又は代替的に、１つ以上のモノ四級アミン化合物を層間挿入された粘土を有する第１の改質粘土と、３つ以上の官能基を有する１つ以上の多官能性四級アミン化合物を層間挿入された粘土を有する第２の改質粘土と、を有するように提供され得る。第１及び第２の改質粘土を有する改質粘土吸着剤は、単一のブレンド組成物として、又は汚染源に添加されるような別個の成分として提供され得る。本明細書では、第１及び第２の改質粘土を有する改質粘土吸着剤は、１つ以上のモノ四級アミン化合物と、３つ以上の官能基を有する１つ以上の多官能性四級アミン化合物とのブレンドを層間挿入された更なる粘土を含み得ることが更に企図される。本開示による改質粘土吸着剤は、例えば、異なるモノ四級アミン化合物と多官能性四級アミン化合物との比で、モノ四級アミン化合物と、３つ以上の官能基を有する多官能性四級アミン化合物とのブレンドを層間挿入された多数の粘土成分を含む、任意の好適な数の改質粘土成分を含み得る。更に、本開示を伴う改質粘土吸着剤は、未改質粘土を含み得る。本開示の改質粘土吸着剤には、ＰＦＡＳ除去のために汚染源に単一添加するための予めブレンドされた成分の全て又はいくらかが提供され得る。代替的に、これらの成分のうちの１つ以上は、汚染源に別個に添加するために提供され得る。実施形態では、改質粘土吸着剤は、単一成分ブレンド、四級アミン化合物のブレンドで改質された単一粘土成分、又は別個の成分であるかどうかにかかわらず、３つ以上の官能基を有する１つ以上の多官能性四級アミン化合物及び１つ以上のモノ四級アミン化合物からなり得る。つまり、吸着剤は、多官能性四級アミン化合物及び単官能性四級アミン化合物のみを含み得る。

【００２１】

実施形態では、改質粘土吸着剤は、改質粘土吸着剤中の四級アミン化合物の総モル数に基づいて、約５モル％～約９５モル％、又は約２５モル％～約９５モル％の３つ以上の官能基を有する多官能性四級アミン化合物を含み得る。本開示の改質粘土吸着剤は、ＰＦＡＳ化合物の除去、並びに特に、長鎖ＰＦＡＳ化合物、短鎖ＰＦＡＳ化合物、及び現在一般的な規制ＰＦＡＳ化合物の除去に有用である。改質粘土吸着剤中の四級アミン化合物の総モル数に基づいて２０モル％～約８０モル％の３つ以上の官能基を有する多官能性四級ア

ミン化合物を有する改質粘土吸着剤が、この範囲外のモル百分率と比較して、短鎖化合物の改善された除去を有することが見出されている。例えば、短鎖ＰＦＡＳ除去の対象とされる改質粘土吸着剤は、改質粘土吸着剤中の四級アミン化合物の総モル数に基づいて、約２０モル％～約８０モル％のｔｒｉｑｕａｔを有し得る。そのような粘土吸着剤は、四級アミン化合物、モノ四級アミン化合物の残りの量として含み得る。改質粘土吸着剤中の四級アミン化合物の総モル数に基づいて２０モル％以上の３つ以上の官能基を有する多官能性四級アミン化合物を有する改質粘土吸着剤が、２０モル％を下回る量と比較して改善されたカルボキシレート－ＰＦＡＳ除去を示すことが見出されている。例えば、カルボキシレート－ＰＦＡＳ除去の対象とされる改質粘土吸着剤は、少なくとも２０モル％のトリ四級を含み得る。長鎖ＰＦＡＳ除去については、改質粘土吸着剤中の四級アミン化合物の総モル数に基づいて、３つ以上の官能基を有する多官能性四級アミン化合物の６０モル％を超過する量が、改善された吸着を示すことが見出された。例えば、長鎖ＰＦＡＳ除去の対象とされる改質粘土吸着剤は、６０モル％を超えるトリ四級を有し得る。３つ以上の官能基を有する多官能性四級アミン化合物のモル量の選択は、所望のクラスのＰＦＡＳ化合物の対象の除去を有するように調整することができる。改質粘土吸着剤が別個の成分として提供される実施形態では、成分は、汚染試料に逐次的に又は同時に添加され得る。例えば、成分は、３つ以上の官能基を有する多官能性四級アミン化合物の量が、汚染試料に添加された四級アミン化合物の総モル数に基づいて、約２５モル％～約９５モル％であるように添加され得る。本明細書で使用されるとき、「長鎖ＰＦＡＳ化合物」は、６個以上の炭素を有するＰＦＡＳ化合物を指す。本明細書で使用されるとき、「短鎖ＰＦＡＳ化合物」は、６個未満の炭素を有するＰＦＡＳ化合物を指す。本明細書で使用されるとき、「規制ＰＦＡＳ化合物」としては、パーフルオロノナン酸（ＰＦＮＡ）、パーフルオロオクタン酸（ＰＦＯＡ）、パーフルオロオクタンスルホン酸（ＰＦＯＳ）、パーフルオロヘキサンスルホン酸（ＰＦＨｘＳ）、及びパーフルオロヘプタン酸（ＰＦＨｐＡ）が挙げられる。

【００２２】

実施形態では、改質粘土吸着剤は、約５モル％～２０モル％、２５モル％～約９５モル％、約３０モル％～約７０モル％、約２５モル％～約５０モル％、約３０モル％～約５０モル％、約２５モル％～約４０モル％、約２５モル％～約３０モル％の吸着剤中の四級アミン化合物の総量に基づくモル量で１つ以上の多官能性四級アミン化合物を含む。多官能性四級アミン化合物の他の好適な量としては、約５、１０、１５、２０、２５、２６、２７、２８、２９、３０、３１、３２、３３、３４、３５、３６、３７、３８、３９、４０、４１、４２、４３、４４、４５、４６、４７、４８、４９、５０、５２、５４、５６、５８、６０、６２、６４、６６、６８、７０、７２、７４、７６、７８、８０、８２、８４、８６、８８、９０、９２、９４、及び９５モル％が挙げられる。吸着剤からの抽出物の存在が不利である用途では、３つ以上の官能基を有する多官能性四級アミン化合物の量を約５０モル％の上限に制限することが有用であり得る。

【００２３】

本開示の改質粘土吸着剤又は改質粘土吸着剤ブレンドは、高いＰＦＡＳ除去の能力及び効率を有することが有利に見出された。ＰＦＡＳ除去の能力及び効率におけるこの改善により、モノ四級アミン化合物を使用する従来の粘土吸着剤と比較して、汚染源から同じ又は実質的に同じ割合のＰＦＡＳを除去するために利用される吸着剤を少なくすることが可能であり得る。更に、改善された除去効率は、本開示の改質粘土吸着剤及び改質粘土吸着剤ブレンドを通してポンプ輸送される材料の高流速を可能にし、全体的なプラント効率を改善することができる。

【００２４】

理論に束縛されることを意図するものではないが、モノ四級アミン化合物と、３つ以上の官能基を有する多官能性四級アミン化合物との組み合わせは、吸着剤材料の内部にＰＦＡＳがより良好にアクセスすることを可能にし得る粘土プレートレット間に静電力を導入すると考えられる。これにより、四級アミン化合物、及び特にモノ四級アミン化合物によって提供される疎水性と共に、吸着剤の容量及び効率の両方における改善が得られると考

えられる。

【００２５】

粘土のカチオン交換容量の少なくとも約５０％まで、粘土に四級アミン化合物を層間挿入することが有利であることが更に見出されている。例えば、粘土は、粘土のＣＥＣの約５０％～約１２０％、約８０％～約１００％、約６０％～約９０％、又は約７５％～約１１５％まで層間挿入することができる。他の好適な値としては、約５０、５２、５４、５６、５８、６０、６２、６４、６６、６８、７０、７２、７４、７６、７８、８０、８２８４、８６、８８、９０、９２、９４、９６、９８、１００、１０２、１０４、１０６、１０８、１１０、１１２、１１４、１１６、１１８、及び１２０％のＣＥＣが挙げられる。改質粘土吸着剤がモノ四級化合物を層間挿入された第１の粘土と、３つ以上の官能基を有する１つ以上の多官能性四級アミン化合物を層間挿入された第２の粘土と、を含む実施形態では、第１及び第２の粘土は、同じ又は異なるＣＥＣまで層間挿入され得る。

【００２６】

実施形態では、３つ以上の官能基を有する多官能性四級アミン化合物は、少なくとも１８個の炭素を有する多官能性四級アミン化合物であり得る。小さい頭部基及び疎水性を有する３つ以上の官能基を有する多官能性四級アミン化合物は、改質粘土吸着剤中のモノ四級アミン化合物とうまく組み合わされて機能して、改質粘土吸着剤の除去効率及び除去容量を大幅に増加すると考えられる。

【００２７】

例えば、改質粘土吸着剤は、３つ以上の官能基を有する多官能性四級アミン化合物のうちの１つ以上、Ｎ－獣脂アルキルジプロピレントリアミン（Ｔｒｉａｍｅｅｎ（登録商標）Ｔ）；Ｎ－獣脂アルキルトリプロピレンテトラミン（Ｔｅｔｒａｍｅｅｎ（登録商標）Ｔ）；アクリロイルオキシルエチルトリメチルアンモニウムクロリド；ヘキサエチルグアニジウムクロリド；１Ｈ－ピリド［３，４－ｂ］インドリウム、２，３，４，９－テトラヒドロ－１，２－ジメチル－２－［３－（トリメチルアンモニオ）プロピル］－、臭化物；（１：２）；４－アザ－１－アゾニアビシクロ［２．２．２］オクタン、１，１’－（１，１０－デカンジイル）ビス－、臭化物（１：２）；ピペラジニウム、１，１’－（１，６－ヘキサンジイル）ビス［４－（３－クロロ－２－ヒドロキシプロピル）－１－メチル－、二臭化物、二塩酸塩（９ＣＩ）；１，１０－デカンジアミニウム、Ｎ１，Ｎ１０－ビス［４－（ヒドロキシイミノ）ブチル］－Ｎ１，Ｎ１，Ｎ１０，Ｎ１０－テトラメチル－、臭化物（１：２）；１，２－エタンジアミニウム、Ｎ１，Ｎ２－ビス［２－［ビス（２－ヒドロキシエチル）メチルアンモニオ］エチル］－Ｎ１，Ｎ２－ビス（２－ヒドロキシエチル）－Ｎ１，Ｎ２－ジメチル－、塩化物（１：４）；ピペラジニウム、１，１’－（１，１０－デカンジイル）ビス［４－（３－クロロ－２－ヒドロキシプロピル）－１－メチル－、二臭化物、二塩酸塩（９ＣＩ）；１，６－ヘキサンジアミニウム、Ｎ１，Ｎ６－ビス［２－［［ビス（１－メチルエトキシ）ホスフィニル］アミノ］エチル］－Ｎ１，Ｎ１，Ｎ６，Ｎ６－テトラメチル－、臭化物（１：２）；１，３－プロパンジアミニウム、Ｎ－［２－［（１２－ヒドロキシ－１－オキソ－９－オクタデセニル）アミノ］エチル］－Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’，Ｎ’－ペンタメチル－、二塩化物、［Ｒ－（Ｅ）］－（９ＣＩ）；１，６－ヘキサンジアミニウム、Ｎ１，Ｎ１，Ｎ６，Ｎ６－テトラメチル－Ｎ１，Ｎ６－ビス［６－（トリメチルアンモニオ）ヘキシル］－、臭化物（１：４）；１，６－ヘキサンジアミニウム、Ｎ１，Ｎ１，Ｎ１，Ｎ６－テトラメチル－Ｎ６，Ｎ６－ビス［６－（トリメチルアンモニオ）ヘキシル］－、ヨウ化物（１：４）；アンモニウム、オクタメチレンビス［ジメチル［２－（ホスホノアミノ）エチル］－、二臭化物、テトライソプロピルエステル（８ＣＩ）；５’－チミジル酸、３’－［５－［ジエチル［４－（トリエチルアンモニオ）ブチル］アンモニオ］ペンタノエート］、ビス（分子内塩）（９ＣＩ）；チミジン、３’－［５－［ジエチル［４－（トリエチルアンモニオ）ブチル］アンモニオ］ペンタノエート］、二塩化物（９ＣＩ）；１，３－プロパンジアミニウム、Ｎ１，Ｎ１，Ｎ３－トリブチル－Ｎ３－［３－（ジブチルメチルアンモニオ）プロピル］－Ｎ１，Ｎ３－ジメチル－；１，３－プロパンジアミニウム、Ｎ１，Ｎ１，Ｎ３－トリブチル－Ｎ３－［

３－（ジブチルメチルアンモニオ）プロピル］－Ｎ１，Ｎ３－ジメチル－、ヨウ化物（１：３）；１，６－ヘキサンジアミニウム、Ｎ，Ｎ’－ビス［３－（１，３－ジヒドロ－１，３－ジオキソ－２Ｈ－イソインドール－２－イル）プロピル］－Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチル－（９ＣＩ）；ピペラジニウム、１，１’－（１，６－ヘキサンジイル）ビス［１，４－ジメチル－４－（フェニルメチル）－、四ヨウ化物（９ＣＩ）；１，３－プロパンジアミニウム、Ｎ１，Ｎ３－ジエチル－Ｎ１－［３－（エチルジメチルアンモニオ）プロピル］－Ｎ１－（２－ヒドロキシヘキサデシル）－Ｎ３，Ｎ３－ジメチル－、硫酸エチル（１：３）；１，３－プロパンジアミニウム、Ｎ１－［３－［ビス（２－ヒドロキシエチル）メチルアンモニオ］プロピル］－Ｎ１－［３－（ドデシルオキシ）－２－ヒドロキシプロピル］－Ｎ１，Ｎ３－ビス（２－ヒドロキシエチル）－Ｎ１，Ｎ３－ジメチル－、硫酸メチル（１：３）；３－アザ－９－アゾニアビシクロ［３．３．１］ノナン、９，９’－トリメチレンビス［３－ベンジル－９－メチル－、二ヨウ化物（８ＣＩ）；１，６－ヘキサンジアミニウム、Ｎ１，Ｎ６－ビス［６－（ジエチルメチルアンモニオ）ヘキシル］－Ｎ１，Ｎ６－ジエチル－Ｎ１，Ｎ６－ジメチル－、ヨウ化物（１：４）；３－アザ－９－アゾニアビシクロ［３．３．１］ノナン、９，９’－（１，６－ヘキサンジイル）ビス［９－メチル－３－（フェニルメチル）－、二ヨウ化物（９ＣＩ）；１，６－ヘキサンジアミニウム、Ｎ１，Ｎ１－ビス［６－（ジメチルプロピルアンモニオ）ヘキシル］－Ｎ６，Ｎ６－ジメチル－Ｎ１，Ｎ６－ジプロピル－、ヨウ化物（１：４）；３－アザ－９－アゾニアビシクロ［３．３．１］ノナン、９，９’－（１，７－ヘプタンジイル）ビス［９－メチル－３－（フェニルメチル）－、二ヨウ化物（９ＣＩ）；１，６－ヘキサンジアミニウム、Ｎ１，Ｎ６－ビス［２－（９Ｈ－カルバゾール－９－イル）エチル］－Ｎ１，Ｎ１，Ｎ６，Ｎ６－テトラメチル－、臭化物（１：２）；１０Ｈ－フェノチアジン－１０－エタンアミニウム、Ｎ－［２－［ジエチル［２－（１０Ｈ－フェノチアジン－１０－イル）エチル］アンモニオ］エチル］－Ｎ，Ｎ－ジエチル－；１，６－ヘキサンジアミニウム、Ｎ１，Ｎ１，Ｎ６，Ｎ６－テトラメチル－Ｎ１，Ｎ６－ビス［２－（１０Ｈ－フェノチアジン－１０－イル）エチル］－、臭化物（１：２）；１０Ｈ－フェノチアジン－１０－エタンアミニウム、Ｎ－［２－［ジエチル［２－（１０Ｈ－フェノチアジン－１０－イル）エチル］アンモニオ］エチル］－Ｎ，Ｎ－ジエチル－、臭化物（１：２）；１，６－ヘキサンジアミニウム、Ｎ１，Ｎ１，Ｎ１，Ｎ６－テトラエチル－Ｎ６，Ｎ６－ビス［６－（トリエチルアンモニオ）ヘキシル］－、ヨウ化物（１：４）；１，６－ヘキサンジアミニウム、Ｎ，Ｎ’－ビス［３－（１，３－ジオキソ－１Ｈ－ベンズ［ｄｅ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）プロピル］－Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチル－（９ＣＩ）；１，６－ヘキサンジアミニウム、Ｎ１，Ｎ１，Ｎ６，Ｎ６－テトラメチル－Ｎ１，Ｎ６－ビス［３－［ジメチル（４－フェニルブチル）アンモニオ］プロピル］－；１，８－オクタンジアミニウム、Ｎ１，Ｎ１，Ｎ８，Ｎ８－テトラエチル－Ｎ１，Ｎ８－ビス［６－（トリエチルアンモニオ）ヘキシル］－、ヨウ化物（１：４）；１，６－ヘキサンジアミニウム、Ｎ１，Ｎ６－ジメチル－Ｎ１，Ｎ１－ビス［６－（メチルジプロピルアンモニオ）ヘキシル］－Ｎ６，Ｎ６－ジプロピル－、ヨウ化物（１：４）；ベンゾオキサゾリウム、２，２’－［１，３－プロパンジイルビス［（ジメチルイミニオ）－３，１－プロパンジイル－１（４Ｈ）－ピリジニル－４－イリデンメチリジン］］ビス［３－メチル－、ヨウ化物（１：４）；ベンゾチアゾリウム、２，２’－［１，３－プロパンジイルビス［（ジメチルイミニオ）－３，１－プロパンジイル－１（４Ｈ）－ピリジニル－４－イリデンメチリジン］］ビス［３－メチル－、ヨウ化物（１：４）；１，６－ヘキサンジアミニウム、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラエチル－Ｎ，Ｎ’－ビス［２－（１０Ｈ－フェノチアジン－１０－イル）エチル］－（９ＣＩ）；１，６－ヘキサンジアミニウム、Ｎ１，Ｎ１，Ｎ６，Ｎ６－テトラエチル－Ｎ１，Ｎ６－ビス［２－（１０Ｈ－フェノチアジン－１０－イル）エチル］－、臭化物（１：２）；１，６－ヘキサンジアミニウム、Ｎ１，Ｎ６－ビス［６－（ジエチルプロピルアンモニオ）ヘキシル］－Ｎ１，Ｎ６－ジエチル－Ｎ１，Ｎ６－ジプロピル－、ヨウ化物（１：４）；１，１０－デカンジアミニウム、Ｎ１，Ｎ１，Ｎ１０，Ｎ１０－テトラエチル－Ｎ１，Ｎ１０－ビス［６－（トリエチルアンモニオ）ヘキシ

ル］－、ヨウ化物（１：４）；１，６－ヘキサンジアミニウム、Ｎ１，Ｎ６－ビス［３－（３，４－ジヒドロ－４－オキソ－２－フェニル－１（２Ｈ）－キナゾリニル）プロピル］－Ｎ１，Ｎ１，Ｎ６，Ｎ６－テトラメチル－、臭化物（１：２）；１，８－オクタンジアミニウム、Ｎ１，Ｎ１，Ｎ８，Ｎ８－テトラエチル－Ｎ１，Ｎ８－ビス［８－（トリエチルアンモニ）オクチル］－、ヨウ化物（１：４）；ベンゾオキサゾリウム、２，２’－［１，３－プロパンジイルビス［（ジメチルイミニオ）－３，１－プロパンジイル－１（４Ｈ）－ピリジニル－４－イリデン－１－プロペン－１－イル－３－イリデン］］ビス［３－メチル－、ヨウ化物（１：４）；ベンゾチアゾリウム、２’２’－［１，３－プロパンジイルビス［（ジメチルイミニオ）－３，１－プロパンジイル－１（４Ｈ）－ピリジニル－４－イリデン－１－プロペン－１－イル－３－イリデン］］ビス［３－メチル、ヨウ化物（１：４）；１，１０－デカンジアミニウム、Ｎ，Ｎ’’－１，６－ヘキサンジイルビス［Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’，Ｎ’－ペンタエチル－、四ヨウ化物（９ＣＩ）；１，６－ヘキサンジアミニウム、Ｎ，Ｎ’’－［（エチルスルホニオ）ジ－６，１－ヘキサンジイル］ビス［Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’，Ｎ’－ペンタメチル－、五ヨウ化物（９ＣＩ）；１，１０－デカンジアミニウム、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラエチル－Ｎ，Ｎ’－ビス［２－（１０Ｈ－フェノチアジン－１０－イル）エチル］－（９ＣＩ）；１０Ｈ－フェノチアジン－１０－エタンアミニウム、Ｎ－［１０－［ジエチル［２－（１０Ｈ－フェノチアジン－１０－イル）エチル］アンモニオ］デシル］－Ｎ，Ｎ－ジエチル－、臭化物（１：２）；キノリニウム、１，１’－［１，３－プロパンジイルビス［（ジメチルイミニオ）－３，１－プロパンジイル］］ビス［４－［（３－メチル－２（３Ｈ）－ベンゾオキサゾリリデン）メチル］－、ヨウ化物（１：４）；キノリニウム、１，１’－［１，３－プロパンジイルビス［（ジメチルイミニオ）－３，１－プロパンジイル］］ビス［４－［（３－メチル－２（３Ｈ）－ベンゾチアゾリリデン）メチル］－、ヨウ化物（１：４）；フェナントリジニウム、３，８－ジアミノ－５－［３－［［３－［ジメチル［３－［４－［（３－メチル－２（３Ｈ）－ベンゾチアゾリリデン）メチル］キノリニオ］プロピル］アンモニオ］プロピル］ジメチルアンモニオ］プロピル］－６－フェニル－、クロリド（１：４）；ベンゾチアゾリウム、３，３’－［１，６－ヘキサンジイルビス［（ジメチルイミニオ）－４，１－ブタンジイル］］ビス［２－［２－［４－（ジメチルアミノ）フェニル］エテニル］－、ヨウ化物（１：４）；キノリニウム、１，１’－［１，３－プロパンジイルビス［（ジメチルイミニオ）－３，１－プロパンジイル］］ビス［４－［３－（３－メチル－２（３Ｈ）－ベンゾオキサゾリリデン）－１－プロペン－１－イル］－ヨウ化物（１：４）；キノリニウム、１，１’－［１，３－プロパンジイルビス［（ジメチルイミニオ）－３，１－プロパンジイル］］ビス［４－［３－（３－メチル－２（３Ｈ）－ベンゾチアゾリリデン）－１－プロペン－１－イル］－、ヨウ化物（１：４）；１，３－プロパンジアミニウム、Ｎ１－［３－［［３－［ビス（フェニルメチル）アミノ］プロピル］（フェニルメチル）アミノ］プロピル］－Ｎ１，Ｎ３－ジメチル－Ｎ１，Ｎ３，Ｎ３－トリス（フェニルメチル）－、硫酸メチル（１：２）；１，２－エタンジアミニウム、Ｎ１－［２－［ジメチル［２－（オクタデシルオキシ）－２－オキソエチル］アンモニオ］エチル］－Ｎ１，Ｎ２，Ｎ２－トリメチル－Ｎ１，Ｎ２－ビス［２－（オクタデシルオキシ）－２－オキソエチル］－、塩化物（１：３）；ポリ［（ジメチルイミニオ）－２－ブテン－１，４－ジイル塩化物（１：１）］、α－［４－［トリス（２－ヒドロキシエチル）アンモニオ］－２－ブテン－１－イル］－ω－［トリス（２－ヒドロキシエチル）アンモニオ］－、塩化物（１：２）のうちの１つ以上として含み得る。

【００２８】

例えば、改質粘土吸着剤は、ポリマー骨格の離れた部分として会合するか、又はポリマー骨格に組み込まれる多官能性四級アミン化合物のうちの１つ以上として含み得る。これらの多カチオン含有ポリマーは、ポリクオタニウム－１（ＣＡＳ番号：６８５１８－５４－７）；ポリクオタニウム－２（ＣＡＳ番号：６３４５１－２７－１）；ポリクオタニウム－４（ヒドロキシエチルセルロースとジアリルジメチルアンモニウムクロリドとのコポリマー）；ポリクオタニウム－５（ＣＡＳ番号：２６００６－２２－４）；ポリクオタニ

ウム－６（ポリアリルジメチルアンモニウムクロリド；ポリジメチルジアリルアンモニウムクロリド；Ｍａｇｎａｆｌｏｃ　３７０（ＣＡＳ番号：２６０６２－７９－３）、ポリクオタニウム－７（ＣＡＳ番号：２６５９０－０５－６）、ポリクオタニウム－８（ポリ（（メチル、ステアリル）ジメチルアミノエチルメタクリレート）、ポリクオタニウム－９（ポリジメチルアミノエチルメタクリレートブロミド）、ポリクオタニウム－１０（ＣＡＳ番号：５３５６８－６６－４、５５３５３－１９－０、５４３５１－５０－７、８１８５９－２４－７；６８６１０－９２－４、８１８５９－２４－７）；ポリクオタニウム－１１（ポリビニル－Ｎ－エチル－メチルピロリドニウム）；ポリ（エチルジメチルアンモニウムエチルメタクリレート）スルフェートコポリマー）、ポリクオタニウム－１２（ＣＡＳ番号：６８８７７－５０－９）；ポリクオタニウム－１３（ＣＡＳ番号：６８８７７－４７－４）；ポリクオタニウム－１４（ＣＡＳ番号：２７１０３－９０－８）；ポリクオタニウム－１５（ＣＡＳ番号：３５４２９－１９－７）；ポリクオタニウム－１６（メチル－ビニルイミダゾリウム及びビニルピロリドンの四級アンモニウム塩）（ＣＡＳ番号：９５１４４－２４－４）、ポリクオタニウム－１７（アジピン酸－ジメチルアミノプロピルアミンポリマー（ＣＡＳ番号：９０６２４－７５－２）、ポリクオタニウム－１８（アゼライン酸、ジメチルアミノプロピルアミン、ジコロレチルエーテルポリマー（ｄｉｃｈｏｌｏｒｅｔｈｙｌｅｔｈｅｒ　ｐｏｌｙｍｅｒ）、ＣＡＳ番号：１１３７８４－５８－０）、ポリクオタニウム－１９（ポリビニルアルコール、２，３－エポキシプロピルアミンポリマー（ＣＡＳ番号：１１０７３６－８５－１）；ポリクオタニウム－２０（ポリビニルオクタデシルエーテル－２，３－エポキシプロピルアミンポリマー（ＣＡＳ番号：１１０７３６－８６－２）；ポリクオタニウム－２２（ＣＡＳ番号：５３６９４－１７－０）；ポリクオタニウム－２４（ヒドロキシエチルセルロース、ラウリルジメチルアンモニウムエポキシドポリマー）；ポリクオタニウム－２７（ポリクオタニウム－２とポリクオタニウム－１７とのコポリマー、ＣＡＳ番号：１３１９５４－４８－４）；ポリクオタニウム－２８（ビニルピロリドン、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドコポリマー、ＣＡＳ番号：１３１９５４－４８－８）、ポリクオタニウム－２９（キトサン，ＣＡＳ番号：９０１２－７６－４）；エピクロロヒドリンと反応させたプロピレンオキシドポリマー）；ポリクオタニウム－３０（メチルメタクリレート、メチル（ジメチルアセチルアンモニウムエチル）アクリレートコポリマー、（ＣＡＳ番号：１４７３９８－７７－４）；ポリクオタニウム－３３（ＣＡＳ番号：６９４１８－２６－４）；ポリ（エチレン（ジアルキル）アンモニウム）ポリメタクリルアミドプロピルトリモニウムクロリド（ＣＡＳ番号：６８０３９－１３－４）；及びポリ（２－アクリロイルオキシエチル）トリメチルアンモニウム）が挙げられる好適なカチオン性ポリマー凝集剤／凝固剤を含み得る。

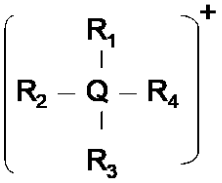
【００２９】

実施形態によれば、モノ四級アミン化合物は、少なくとも８個の炭素を有するモノ四級アミン化合物であり得る。例えば、モノ四級アミン化合物は、少なくとも８個の炭素を有するアルキルラジカルを有する長鎖アルキルアンモニウム化合物であり得る。実施形態では、モノ四級アミンは、少なくとも１４個の炭素を有し得る。任意のそのような既知のモノ四級化合物を使用することができる。例えば、好適なモノ四級アミン化合物は、米国特許出願公開第２００４／００１８５１０９号に開示されており、この関連する開示は、参照により本明細書に組み込まれる。例えば、モノ四級アミン化合物は、１２～２２個の炭素原子を有する少なくとも１つの直鎖又は分岐鎖、飽和又は不飽和アルキル基を含有するアンモニウムカチオンであり得る。残りの基は、（ａ）１～２２個の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖のアルキル基、（ｂ）構造のアルキル部分内に直鎖又は分岐鎖の１～２２個の炭素原子を有する縮合環部分を含むベンジル及び置換ベンジル部分であるアラルキル基、（ｃ）縮合環芳香族置換基を含むベンジル及び置換ベンジルなどのアリール基、（ｄ）サイズ以下の炭素を有するβ、γ－不飽和基、又は２～６個の炭素原子を有するヒドロアルキル基、及び（ｅ）水素から選ぶことができる。

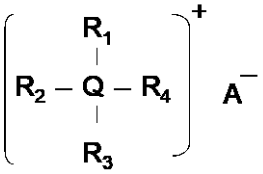
【００３０】

粘土中の層間挿入に好適なモノ四級アミンは、当技術分野において一般に既知である。

オニウムイオンは、一般に以下の式で表すことができる。
【化１】



【００３１】
粘土を処理するための好ましいモノ四級アミン化合物剤は、１つ以上のオニウム塩化合物であり、一般に以下の式で表すことができ、
【化２】



式中、Ｑ＝Ｎ、Ｐ、Ｓ、
式中、Ａ＝ハロゲン化物、酢酸塩、メチル硫酸塩、水酸化物、好ましくは塩化物、
式中、R_1、R_2、R_3、及びR_4は、独立して、有機部分若しくはオリゴマー部分、又は水素である。好適な化合物を開示した米国特許第６，３７６，５９１号、及び関連する開示は、参照により本明細書に組み込まれる。有用な有機部分の例としては、限定されないが、１～約２４個の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖のアルキル、ベンジル、アリール、又はアラルキル部分が挙げられる。
【００３２】
好適なモン四級アミン化合物としては、例えば、ビス（水素化獣脂アルキル）ジメチルアンモニウムクロリド（Ａｒｑｕａｄ（登録商標）２ＨＴ）、ベンジルビス（水素化獣脂アルキル）メチルアンモニウムクロリド（Ａｒｑｕａｄ（登録商標）Ｍ２ＨＴＢ）、ジ（エチル獣脂アルキレート）ジメチルアンモニウムクロリド（Ａｒｑｕａｄ（登録商標）ＤＥ－Ｔ）、ベンジル（水素化獣脂アルキル）ジメチルアンモニウムクロリド（Ａｒｑｕａｄ（登録商標）ＤＭＨＴＢ）、トリヘキサデシルメチルアンモニウムクロリド（Ａｒｑｕａｄ（登録商標）３１６）、獣脂アルキルトリメチルアンモニウムクロリド（Ａｒｑｕａｄ（登録商標）Ｔ－２７Ｗ及びＡｒｑｕａｄ（登録商標）Ｔ－５０）、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリド（Ａｒｑｕａｄ（登録商標）１６－２９Ｗ及びＡｒｑｕａｄ（登録商標）１６－５０）、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロリド（Ａｒｑｕａｄ（登録商標）１８－５０（ｍ））、及びジメチル水素化獣脂－２－エチルヘキシルアンモニウムメチルサルフェート、ジメチルジ（Ｃ１４～Ｃ１８アルキル）アンモニウムクロリド（Ａｄｏｇｅｎ（登録商標）４４２（ＥＶＯＮＩＫ）が挙げられる。
【００３３】
オニウムイオンは、一般式（$H_3N-(CH_2)_n-COOH$）を有するプロトン化されたα，ε－アミノ酸などを官能化することができる。アルコキシル化四級アンモニウムクロリド化合物は、米国特許第５，３６６，６４７号に開示されたものを含むことができ、この関連する開示は、参照により本明細書に組み込まれる。好適な化合物の例としては、ココアルキルメチルビス（２－ヒドロキシエチル）アンモニウムクロリド（Ｅｔｈｏｑｕａｄ（登録商標）Ｃ／１２）、オクタデシルメチル［ポリオキシエチレン（１５）］アンモニウムクロリド（Ｅｔｈｏｑｕａｄ（登録商標）８／２５）、及びオクタデシルメチル（２－ヒドロキシエチル）アンモニウムクロリド（Ｅｔｈｏｑｕａｄ　１８／１２）が挙げられる。
【００３４】

本開示の改質粘土吸着剤は、１つ以上の添加剤を更に含み得る。添加剤としては、例えば、結合剤、分散助剤、及び機能性添加剤が挙げられ得る。例えば、分散助剤は、グアーカム（ｇｕａｒ　ｃｕｍ）、キサンタンカム（ｘａｎｔｈａｎ　ｃｕｍ）、ウェランガム、セルロース、多糖類、デンプン、乳酸、ポリエステル、クエン酸／重炭酸ナトリウム、大豆タンパク質、及びそれらの組み合わせなどのアクリルコポリマー又はバイオポリマーのうちの１つ以上であり得る。結合剤としては、デンプン、超吸収性ポリマー、及び粘土などの任意の好適な結合剤が挙げられ得る。機能性添加剤としては、例えば、活性炭、無煙炭、コークス、有機物に富む表土、有機物に富む土砂、腐植物、アパタイト、ゼオライト、鉄鉱石に富む材料、有機頁岩、石灰、石膏、元素硫黄、ボーキサイト、魚粉、ゼロ価鉄並びに／又は鉄、マンガン、及び／若しくはアルミニウムの酸化物又は水酸化物、かつそれらの組み合わせのうちの１つ以上が挙げられ得る。例えば、改質粘土吸着剤が使用されるべき特定の用途又は環境に必要な任意の他の添加剤が含まれ得る。

【００３５】

改質粘土吸着剤及び改質粘土吸着剤ブレンドでＰＦＡＳを吸着する方法

使用時に、改質粘土吸着剤は、ＰＦＡＳ汚染源しと混合されて、ＰＦＡＳを結合及び固定化することができる。例えば、改質粘土吸着剤は、ＰＦＡＳ汚染土壌と混合することができる。改質粘土吸着剤は、ＰＦＡＳ汚染土壌の中でセメント混和物と混合されて、ＰＦＡＳを結合及び固定化することができる。改質粘土吸着剤を容器に添加することができ、容器を通してＰＦＡＳ汚染水又は他の供給源をポンプ輸送して、改質粘土吸着剤と相互作用させ、水からＰＦＡＳを除去することができる。改質粘土吸着剤は、活性炭、イオン交換樹脂、及び他のＰＦＡＳ除去媒体容器と並ぶ処理容器内で使用することができる。実施形態では、改質粘土吸着剤は、地下水中のＰＦＡＳの地下拡散を阻止するために「スラリー壁」構造物内で使用することができる。改質粘土吸着剤は、水中で懸濁され、汚染地下水プルームに注入され得る。改質粘土吸着剤は、川、湖、及び海の底などの汚染源中に又はその上に位置付けるためのジオテキスタイルマット内に含められて、ＰＦＡＳ化合物がより大きい水域に拡散するのを阻止することができる。

【００３６】

第１の改質粘土と第２の改質粘土とのブレンドを有する改質粘土吸着剤の使用を含む方法では、ブレンドは、汚染源に単一添加するための、単一の組成物として提供され得る。代替的に、第１及び第２の改質粘土は、別個に添加するために、別個の成分として提供され得る。そのような実施形態では、第１の改質粘土は、第２の改質粘土と同時に添加することができる。第１及び第２の改質粘土は、いずれかの順序で逐次的に添加することができる。この方法は、追加の成分、例えば、第３の改質粘土を追加することを更に含み得る。第３の改質粘土は、例えば、モノ四級アミン化合物と、３つ以上の官能基を有する多官能性四級アミン化合物とのブレンドを層間挿入され得る。

【００３７】

ＰＦＡＳ吸着のためのキットは、モノ四級アミン化合物を層間挿入された第１の改質粘土と、３つ以上の官能基を有する多官能性四級アミン化合物を層間挿入された第２の改質粘土と、を含み得る。キットは、約７５：２５～約５：９５又は約７５：２５～約５０：５０のモノ四級アミン化合物：３つ以上の官能基を有する多官能性四級アミン化合物のモル比で第１及び第２の改質粘土を添加するための取扱説明書を更に含み得る。言い換えれば、キットは、試料に添加される３つ以上の官能基を有する多官能性四級アミン化合物の総量が試料に添加される四級アミン化合物の総モル数の約２５モル％～約９５モル％であるように、改質粘土ソルベの成分を添加するための取扱説明書を含み得る。例えば、モノ四級アミン化合物：多官能性四級アミン化合物のモル比は、約７５：２５～約５０：５０、約８０：２０～約６０：４０、及び約７５：２５～約７０：３０、又は約４０：６０～約１０：９０であり得る。モル比は、改質粘土吸着剤及び改質粘土吸着剤ブレンドについて、３つ以上の官能基を有する多官能性四級アミン化合物の前述の量のいずれかを含み得る。キットは、第１及び第２の改質粘土を同時に又は逐次的に添加するための取扱説明書を更に含み得る。

【００３８】
実施形態では、ＰＦＡＳの吸着のためのキットは、モノ四級アミン化合物を層間挿入された第１の改質粘土と、３つ以上の官能基を有する多官能性四級アミン化合物を層間挿入された第２の改質粘土と、を含有する、単一のブレンド材料を含む改質粘土吸着剤を含み得る。キットは、１つ以上のモノ四級アミン化合物、又は３つ以上の官能基を有する１つ以上の多官能性四級アミン化合物を層間挿入された１つ以上の追加の改質粘土を更に含み得る。キットは、１つ以上の追加の改質粘土を改質粘土吸着剤ブレンドと同時に又は逐次的に汚染源に添加するための取扱説明書を更に含み、それにより、モノ四級アミン化合物の、３つ以上の官能基を有する多官能性四級アミン化合物に対するモル比を所与の汚染源の現場で改質することが可能になり得る。

【００３９】
ＰＦＡＳを改質粘土吸着剤で吸着する方法の実施形態のいずれにおいても、改質粘土吸着剤は、様々な形態で提供することができる。例えば、この方法は、流水容器、反応性ニードルパンチマット、剛性蛇籠、及びバッチ加工を含むことができる。例えば、改質粘土吸着剤は、その場安定化法を通して、セメント及び／又は土壌との混合物を通して、並びにポンプ輸送及び処理タイプの用途において、反応性コアマットとして汚染源に適用することができる。ＰＦＡＳ化合物は、汚染の種々の段階で吸着することができる。例えば、改質粘土吸着剤は、消火泡を適用する直接的な現場でなど、汚染源に適用することができる。土壌、地下水、及び地表水はまた、ＰＦＡＳ化合物によって汚染される場合があり、処理はこれらの現場のうちの１つ以上で行うことができる。本開示の方法は、ＰＦＡＳ化合物の修復が必要とされる場所及び環境に応じて調整することができる。例えば、実施形態では、乾燥顆粒状混合物又は反応性マットを適用することができる。他の実施形態では、スラリー及び他の湿式適用を使用することができる。適用方法は、固形物の混合を含み得る。これは、土壌の中に穴及び／又は溝を掘ること、並びに改質粘土ソルベを分配すること、並びに土壌の中に混合することを含み得る。ジェット噴霧適用法は、改質粘土吸着剤のスラリー又は他の湿式適用が有用である場合に使用することができる。

【００４０】
例えば、汚染廃水流又は他の廃棄物試料は、改質粘土吸着剤の床に汚染水を通過させることによって処理することができる。実施形態では、汚染水と改質粘土吸着剤の床との接触時間は、少なくとも１分である。

【００４１】
汚染廃水流又は他の廃棄物試料からＰＦＡＳ化合物を吸着する方法は、汚染水流を、予め包装された前文のマット又は蛇籠内の改質粘土吸着剤と接触させることを含み得る。

【００４２】
汚染廃水流又は他の廃棄物試料からＰＦＡＳ化合物を吸着する方法は、改質粘土吸着剤を、改質粘土吸着剤が透過性反応性バリア層を形成するように、顆粒状又は粉末形態で水域の中に送達することを含み得る。

【００４３】
汚染廃水流又は他の廃棄物試料からＰＦＡＳ化合物を吸着する方法は、改質粘土タンクを反応容器内の汚染水と混合することによって反応容器内の汚染水を処理することを含み得る。

【００４４】
汚染廃水流又は他の廃棄物試料からＰＦＡＳ化合物を吸着する方法は、改質粘土を水中に懸濁すること　汚染地下水プルームに注入することを含み得る。

【００４５】
改質粘土吸着剤は、例えば、Ｎ－獣脂アルキルジプロピレントリアミン（５０モル％）及びジメチル脱水素化獣脂アンモニウムクロリド（５０モル％）（Ａｄｏｇｅｎ　４４２）の水溶液を水中のベントナイト分散体に混合することによって作製することができる。代替的な例では、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド（５０モル％のアンモニウム基）及びジメチル脱水素化獣脂アンモニウムクロリド（５０モル％）（Ａｄｏｇｅｎ

４４２）の水溶液を水中のベントナイト分散体に。改質粘土は、以下のように調製することができる。１リットルの金属カップを使用して、７００ｍｌの脱イオン水を保持する。オーバーヘッドスターラーを装備したホットプレート上に、カップを置く。水を７０℃まで加熱し、ワーリングブレードを使用して２００ＲＰＭで撹拌する。ベントナイト粘土（Ｖｏｌｃａｙ　ＡＰＩ　Ｇｅｌ　ＮＴ）を少しずつゆっくりと添加し、水和のための時間を確保し、１０分間撹拌し得る。モノ四級アミン化合物及びトリ四級アミン化合物を秤量し、別個に添加する。モノ四級アミン化合物をベントナイト粘土水混合物にゆっくりと添加し、１０分間撹拌することができる。次に、トリ四級アミン化合物をゆっくりと添加し、１０分間混合することができる。試料を７０～７５℃の温度範囲を維持しながら、２時間撹拌することができる。混合物を真空濾過することができ、固形物をＷｈａｔｍａｎ１番濾紙上に収集する。次いで、固形物を１０００ｍｌの水ですすぐ。固形物を収集し、８００ｍＬの脱イオン水中ですすぎ、６０～６５℃の温度まで加熱する。試料を２００ＲＰＭで４時間撹拌する。次いで、固形物を再度真空濾過し、２５００ｍＬの脱イオン水ですすぐ。次いで、固形物をガラス皿に移し、５０℃で１６時間乾燥させる。次いで、０．２μｍのふるいを装備したＲｅｔｓｃｈミルを使用して、材料を粉砕することができる。

【実施例】

【００４６】

モノ四級アミン化合物／トリ四級アミン化合物のブレンドで機能化された粘土を有する改質粘土吸着剤を、溶液プロセスを使用して調製した。モノ四級アミン化合物及びトリ四級アミン化合物の量を下記の表１に示す。総四級電荷が粘土の総カチオン交換容量の８８％を占めるように、粘土の処理を実施した。モノ四級アミン化合物の、トリ四級アミン化合物に対する種々の比を、５モル％のトリ四級アミン化合物から９５モル％のトリ四級アミン化合物までの範囲で分析した。１００％モノ四級アミン及び１００％トリ四級アミンを有する試料を比較例として含めた。

【００４７】

Ｎｏｕｒｙｏｎから、Ｔｒｉａｍｅｅｎ　Ｔの商品名の獣脂ジプロピレントリアミンを購入した。獣脂ジプロピレントリアミンのプロトン化形態を、５００ｍＬの３つ口丸底フラスコ内で、５８グラムのＴｒｉａｍｅｅｎ　Ｔを２３．７グラムのエタノール及び２４５．４グラムの水と混合することによって生成した。ステンレス鋼のオーバーヘッド混合シャフトを使用して混合物を一晩撹拌した。混合物を氷浴を使用して０℃まで冷却した。ピペットを使用して、４９．１６グラムの３５％塩酸を混合物に滴下様式で添加した。混合物の温度を監視し、塩酸添加中は２５℃を下回るように維持した。混合物を室温で２時間撹拌した。

【００４８】

改質粘土を、７００ｍｌの脱イオン水を充填した１リットルの金属カップを使用して調製した。オーバーヘッド撹拌機を装備したホットプレートのワーリングブレードを使用して２００ＲＰＭで撹拌しながら、水を７０℃まで加熱した。ベントナイト粘土（Ｖｏｌｃａｙ　ＡＰＩ　Ｇｅｌ　ＮＴ）を単独で少しずつ添加し、水和のための時間を確保し、１０分間撹拌した。モノ四級アミン化合物及びトリ四級アミン化合物を秤量し、別個に添加した。Ａｄｏｇｅｎ（登録商標）４４２（ＥＶＯＮＩＫ）のジメチルジ（Ｃ１４～Ｃ１８アルキル）アンモニウムクロリド（重量で８６％）を、モノ四級アミン化合物として使用した。プロトン化獣脂ジプロピレントリアミンを、トリ四級アミン化合物として使用した。モノ四級アミン化合物をベントナイト粘土水混合物にゆっくりと添加し、１０分間撹拌した。次に、トリ四級アミン化合物をゆっくりと添加し、１０分間混合した。次いで、試料を７０～７５℃の温度範囲を維持しながら、２時間撹拌した。混合物を真空濾過し、固形物を１番濾紙上に収集した。次いで、固形物を１０００ｍｌの水ですすいだ。次いで、固形物を収集し、８００ｍｌの脱イオン水中ですすぎ、６０～６５℃の温度まで加熱した。試料を２００ＲＰＭで４時間撹拌し、次いで再度真空濾過し、２５００ｍＬの脱イオン水ですすいだ。次いで、固形物をガラス皿に移し、５０℃で１６時間乾燥させた。０．２μｍのふるいを装備したＲｅｔｓｃｈミルを使用して、材料を粉砕した。

【表１】

表１：改質粘土配合物

	%モル Adogen 442	%モル Triamine T	粘土 CEC のパーセント	質量 水 (グラム)	NT 粘土の質量 (グラム)	質量 Adogen 442 溶液	質量 Triameen T 溶液
T-1	100	0	88	700.0	42.0	16.28	0.00
T-2	95	5	88	700.0	42.0	15.47	2.96
T-3	75	25	88	700.0	42.0	12.21	14.82
T-4	50	50	88	700.0	42.0	8.14	29.63
T-5	25	75	88	700.0	42.0	4.07	44.45
T-6	5	95	88	700.0	42.0	0.81	56.30
T-7	0	100	88	700.0	42.0	0.00	59.26

【００４９】

スクリューキャップＮａｌｇｅｎｅ（登録商標）ＨＤＰＥボトル内で３ｍｇの改質粘土吸着剤ブレンドを５００ｍｌの水試料に添加することによって、ＰＦＡＳ吸着試験を実施した。ボトルを１０ＲＭＰのオービタルシェーカー上に置き、吸着平衡に近づけるために１６８時間混合した。この試験では、汚染水をシミュレーションするために、合成ＰＦＡＳ水を使用した。合成ＰＦＡＳ水（ＳＰＷ）を、パーフルオロブタン酸（ＰＦＢＡ）、パーフルオロヘキサン酸（ＰＦＨｘＡ）、パーフルオロオクタン酸（ＰＦＯＡ）、パーフルオロブタンスルホン酸（ＰＦＢＳ）、パーフルオロヘキサンスルホン酸（ＰＨｘＳ）、パーフルオロオクタンスルホン酸（ＰＦＯＳ）を脱イオン水中に溶解させることによって調製した。フレーム密封ガラスアンプルに入った化合物を、Ｗｅｌｌｉｎｇｔｏｎ Ｌａｂｏｒａｔｏｒｙから購入した。ＳＰＷを、密閉蓋を装備した清潔な５ガロンのポリプロピレンバケツ内で調製した。ＰＦＡＳ化合物を、エタノール中の５０μｇ／ｍｌ溶液として得た。アンプルを開け、ガラス製トランスファーピペットを使用して個々の溶液をＤＩ水の中に移した。使用した水を、合算して１５０００グラムになるまで１０００グラム刻みで慎重に秤量した。ＳＰＷの個々の化合物の濃度を以下に示し、１０億分の１（ＰＰＢ）又はμｇ／Ｌとして表す。ＳＰＷ中の「短鎖」ＰＦＡＳ化合物は、ＰＦＢＳ、ＰＦＢＡ、及びＰＦＨｘＡ分子であった。「長鎖化合物」は、ＰＦＨｘＳ、ＰＦＯＳ、及びＰＦＯＡ分子であった。

【表２】

表２：合成ＰＦＡＳ水（ＳＰＷ）組成物

分析物	平均濃度(μg/l)	量(ppb)
パーフルオロブタン酸(PFBA)	19.6	20.76
パーフルオロヘキサン酸(PFHxA)	22.6	22.41
パーフルオロオクタン酸(PFOA)	20.6	19.30
パーフルオロブタンスルホン酸(PFBS)	28.6	27.18
パーフルオロヘキサンスルホン酸(PFHxS)	28.2	28.48
パーフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)	16.2	16.49
合計		134.61

【表３】

表３：試料の組成及び結果

試料番号	モノ四級のモル%	トリ四級のモル%	改質粘土吸着剤による処理後のPFAS濃度(ppb)						
			PFBA	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFOA	PFOS	合計
T-1	100	0	19.36	14.37	19.69	2.49	5.80	0.93	62.65
T-2	95	5	19.93	15.63	23.19	3.83	7.16	1.86	71.60
T-3	75	25	19.81	9.35	15.44	6.06	4.76	4.42	59.84
T-4	50	50	19.87	10.34	15.16	4.98	3.86	2.30	56.52
T-5	25	75	20.36	11.99	14.40	2.14	1.08	1.03	51.01
T-6	5	95	20.44	19.36	16.17	2.31	1.08	0.63	59.99
T-7	0	100	20.16	21.98	17.65	3.49	1.37	0.14	64.80

【表４】

表４：ＰＦＡＳ除去率の結果

試料番号	モノ四級のモル%	トリ四級のモル%	PFAS除去百分率(%)					
			PFBA	PFHxA	PFOA	PFBS	PFHxS	PFOS
T-1	100	0	7	12	70	47	91	94
T-2	95	5	4	-3	63	43	87	89
T-3	75	25	5	31	75	66	79	73
T-4	50	50	4	32	80	62	82	86
T-5	25	75	2	36	94	56	92	94
T-6	5	95	2	28	94	29	92	96
T-7	0	100	3	21	93	19	88	99

【表５】

表４の続き

試料番号	モノ四級のモル%	トリ四級のモル%	PFAS 除去百分率(%)				
			短鎖	長鎖	カルボキシレート	スルホネート	合計
T-1	100	0	24	86	28	75	53
T-2	95	5	16	80	20	70	47
T-3	75	25	37	76	36	73	56
T-4	50	50	36	86	38	76	58
T-5	25	75	34	93	43	79	62
T-6	5	95	20	94	40	69	55
T-7	0	100	15	92	37	64	52

【００５０】

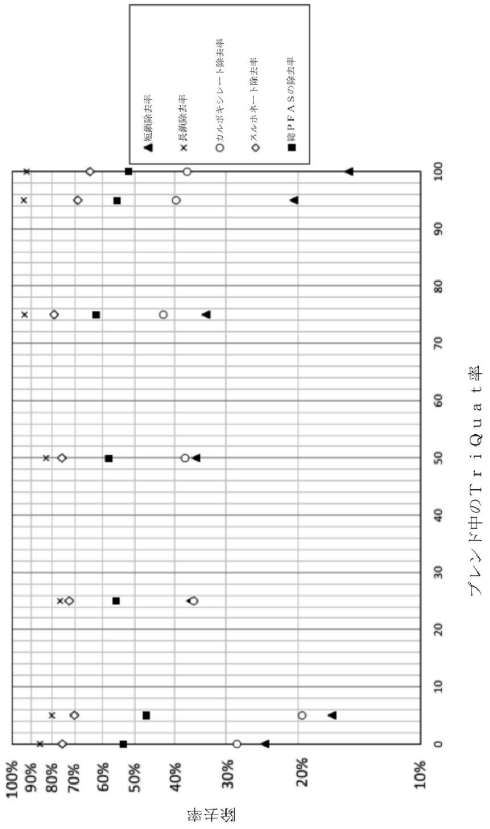
図１及び図２は、種々のＰＦＡＳ化合物の除去率を示すグラフである。２０モル％を超えるトリ四級アミン化合物を含めることにより、カルボキシレート－ＰＦＡＳ汚染物質除去が有意に増加することが見出された。短鎖除去は、トリ四級アミン化合物が２０～８０モル％の範囲内であるときに改善を示すことが見出された。長鎖除去については、６０モル％を超過する量は、１００モル％モノ四級含有吸着剤と比較して除去を改善することが見出された。

【００５１】

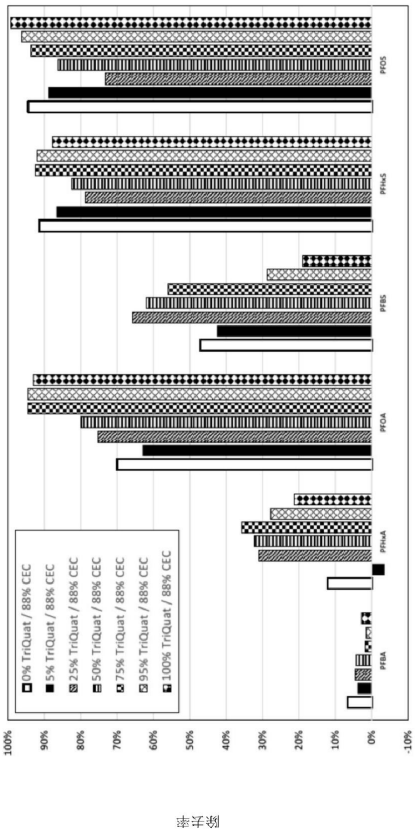
本発明の特定の実施形態を詳細に示し、説明したが、本発明から逸脱することなく、そのより広い態様で変更及び修正を行うことができることが当業者には明らかであろう。したがって、その目的は、本発明の真の趣旨及び範囲内に収まる全てのそのような変更及び修正を網羅することである。前述の説明及び添付の図面に記述された事項は、限定としてではなく、例示としてのみ提示される。本発明の実際の範囲は、先行技術に基づくそれらの適切な観点で見た場合に、後続の特許請求の範囲によって定義されるべきである。

【図面】

【図１】


▲短鎖除去率
×長鎖除去率
○カルボキシレート除去率
◇スルホネート除去率
■総ＰＦＡＳの除去率
ブレンド中のＴｒｉＱｕａｔ率
除去率
100%
90%
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100

【図２】


0% TriQuat / 88% CEC
5% TriQuat / 88% CEC
25% TriQuat / 88% CEC
50% TriQuat / 88% CEC
75% TriQuat / 88% CEC
95% TriQuat / 88% CEC
100% TriQuat / 88% CEC
PFOS
PFHxS
PFBS
PFOA
PFHxA
PFBA
除去率
100%
90%
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
0%
-10%

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2021/033592

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01J20/12 B01J20/22 C02F1/28
ADD.

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)
B01J C02F

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)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DU ZIWEN ET AL: "Selective and High Sorption of Perfluorooctanesulfonate and Perfluorooctanoate by Fluorinated Alkyl Chain Modified Montmorillonite", THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C, vol. 120, no. 30, 19 July 2016 (2016-07-19), pages 16782-16790, XP055835555, US ISSN: 1932-7447, DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b04757 abstract section: "2.2. Preparation of F-MT."; page 16783, right-hand column section: "2.4. Sorption Experiments."; page 16783, right-hand column ----- -/--	1,2,4-6, 8-12, 17-20, 28-42, 46-53, 59-63, 71-82

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" 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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" 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

"X" 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

"Y" 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	Date of mailing of the international search report
30 August 2021	29/10/2021

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Klemps, Christian

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2021/033592

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 386 010 A (HILDEBRANDT STEVEN J) 31 May 1983 (1983-05-31) claims 1,2 -----	1,2,4-6, 8,9,12, 40-42, 46-50,53

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2021/033592

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1, 2, 17-20, 40-42, 59-63(completely); 4-6, 8-12, 28-39, 46-53
71-82(partially)

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US2021/033592

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1, 2, 17-20, 40-42, 59-63(completely); 4-6, 8-12, 28-39, 46-53, 71-82(partially)

directed towards a modified clay sorbent comprising a clay intercalated with one or more multifunctional-quaternary amine compounds having a functionality of 3 or more and one or more mono-quaternary amine compounds, further a method of sorbing PFAS compounds from a contaminated sample with said modified clay sorbent

---

2. claims: 3, 7, 13-16, 21-27, 43-45, 54-57, 64-70(completely); 4-6, 8-12, 28-39, 46-53, 71-82(partially)

directed towards another modified clay sorbent comprising: a first modified clay comprising a clay intercalated with the one or more mono-quaternary amine compounds; anda second modified clay comprising a clay intercalated with the one or more multifunctional-quaternary amine compounds having a functionality of 3 or more, further a method of sorbing PFAS compounds from a contaminated sample with said modified clay sorbent

---

3. claims: 58(completely); 71-82(partially)

directed towards a method of sorbing PFAS compounds from a contaminated sample, comprising: admixing a modified clay sorbent with the sample, wherein the modified clay sorbent comprises a clay intercalated with one or more trifunctional-quaternary amine compounds.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2021/033592

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4386010 A	31-05-1983	NONE	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

(54)【発明の名称】 オロアルキル物質（ＰＦＡＳ）を吸着する方法

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,IT,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

弁理士 市川 さつき

(74)代理人 100111796

弁理士 服部 博信

(74)代理人 100123766

弁理士 松田 七重

(72)発明者 ドノヴァン マイケル

アメリカ合衆国 イリノイ州 ６０１９２ ホフマンエステーツ フォーブス アベニュー ２８７０

Ｆターム（参考） 4D624 AA01 AA04 AB11 BA06 BB01 BB03 BC01 BC04 CA01 CA04

4G066 AA63B AA64B AB09D AB10D AB13D AB21D BA01 BA36 CA33 DA07 DA08 DA20 FA37