

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 10 月 11 日(11.10.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/137752 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 20/26 (2006.01) *C12N 11/08* (2006.01)
C02F 3/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/059029
- (22) 国際出願日: 2012 年 4 月 3 日(03.04.2012)
- (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 2011-085442 2011 年 4 月 7 日(07.04.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人名古屋大学 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION NAGOYA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒4648601 愛知県名古屋市千種区不老町 1 番 Aichi (JP). アキレス株式会社 (ACHILLES CORPORATION) [JP/JP]; 〒1608885 東京都新宿区大京町 2 2 番地の 5 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 安田 公昭 (YASUDA Kimiaki) [JP/JP]; 〒4648601 愛知県名古屋市千種区不老町 1 番 国立大学法人名古屋大学内 Aichi (JP). 大井 隆志 (OHI Takashi) [JP/JP]; 〒1608885 東京都新宿区大京町 2 2 番地の 5 アキレス株式会社内 Tokyo (JP). 吉田 隆 (YOSHIDA Takashi) [JP/JP]; 〒1608885 東京都新宿区大京町 2 2 番地の 5 アキレス株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 渡邊 薫, 外 (WATANABE Kaoru et al.); 〒1080074 東京都港区高輪 2 丁目 2 0 番 2 9 号 サクセス泉岳寺ビル 3 階 薫風国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ORGANIC SUBSTANCE ADSORBENT MATERIAL AND ORGANIC SUBSTANCE ADSORBENT CARRIER COMPRISING SAID ORGANIC SUBSTANCE ADSORBENT MATERIAL

(54) 発明の名称: 有機物吸着材および該有機物吸着材を含有してなる有機物吸着性担体

(57) Abstract: Provided are: an organic substance adsorbent material that has superior durability and organic substance adsorbence, and the applications of which can be applied to a variety of fields; and an organic substance adsorbent carrier comprising the organic substance adsorbent material. The present invention provides an organic substance adsorbent material that comprises powdered diatomaceous earth, a crosslinking agent, and a cationic water-soluble polymer for adsorbing organic substances, and that results from crosslinked bodies of the water-soluble polymer being carried in the diatomaceous earth in the state of being embedded. The organic substance adsorbent carrier comprising the organic substance adsorbent material in a synthetic resin can resolve the conventional problem of the water-soluble polymer delaminating and the adsorbence decreasing, and has highly superior durability and organic substance adsorbence.

(57) 要約: 耐久性および有機物吸着性に優れ、かつ、その用途を様々な分野に応用可能な有機物吸着材および有機物吸着体を含む有る有機物吸着性担体を提供すること。本発明は、有機物を吸着するためのカチオン性の水溶性ポリマーと、架橋剤と、粉粒状態の珪藻土と、からなり、前記珪藻土中に、前記水溶性ポリマーの架橋体が埋入された状態で担持されてなる有機物吸着材を提供する。この有機物吸着材を合成樹脂中に含有させてなる有機物吸着性担体は、水溶性ポリマーが剥離して吸着性が低下するという従来の問題を解決することができ、耐久性および有機物吸着性が非常に優れる。



WO 2012/137752 A1

明 細 書

発明の名称：

有機物吸着材および該有機物吸着材を含有してなる有機物吸着性担体 技術分野

[0001] 本発明は、有機物吸着材に関する。より詳しくは、新規な構造を有する有機物吸着材およびこれを含有してなる有機物吸着性担体に関する。

背景技術

[0002] 水処理分野、農学分野、バイオサイエンス分野、医療分野など、様々な分野で有機物に対して吸着性を有する製品が汎用されている。例えば、微生物などを吸着する製品は水処理分野で、微生物、細菌、ウイルス、花粉、ダストなどを吸着する製品は医療分野で、その他有機物などを吸着する製品は農学分野やバイオサイエンス分野などで多く用いられている。

[0003] このような有機物吸着性を有する製品の一例として、水処理分野で用いられている微生物吸着性担体について以下説明する。

[0004] 排水処理の分野では、微生物の吸着性能が高い、すなわち排水処理効率が高い排水処理用担体として、表面に微生物吸着性を有する物質が修飾された担体が広く用いられている。例えば、従来から、セルロース製ポリエチレンイミン多孔体が用いられている。この多孔体は、微生物の吸着速度・吸着密度を高めるために、セルロース製の多孔体の表面にポリエチレンイミンが結合された構造を呈している。ポリエチレンイミンはセルロースの持つ水酸基を化学修飾して、架橋剤を介して多孔体に共有結合されている。

[0005] 1級、2級、3級のアミノ基を持つポリエチレンイミンは、高度に枝分かれした樹脂状構造を持つ水溶性ポリマーであり、最もカチオン化密度が高い物質である。そのため、細胞膜が負に荷電している微生物などの有機物を高密度に吸着できる。その結果、ポリエチレンイミンを結合したセルロース製の多孔体は、微生物の吸着速度が高く、微生物の吸着密度が高く、さらに吸着した微生物は剥離しにくいなどの種々の特徴を有している。

[0006] しかしながら、セルロース製の多孔体は微生物の生産する酵素により生物分解を受けるので、排水処理槽の中で長期間使用すると少しずつ減耗して、最終的には消滅してしまうという問題がある。セルロースに架橋処理を施すことによって寿命を延ばす事もできるが、完全に生物分解を抑制することは困難である。よって、現在市販されているセルロース製のポリエチレンイミン多孔体を排水処理用の担体として使用した場合は、一定の期間が経過した後、新たに同じ担体を補充する必要があり、排水処理設備の管理も煩雑になり、また補充する担体のコストも勘案しなければならない。このため、より耐久性の高い担体が求められている。

[0007] また、担体素材となるセルロース製多孔体は製造工程が複雑なために、製造原価が高く、そのセルロース製多孔体にポリエチレンイミンを結合した製品としての担体も必然的に高価となるといった問題があった。

[0008] 一方、同じように排水処理用の担体として用いられている合成樹脂製の多孔体は、セルロース製多孔体より安価で、生物分解を受けないため減耗することがないという二つの利点があるが、セルロース製ポリエチレンイミン多孔体と比べて微生物の吸着性能は劣るという問題があった。

[0009] そこで、本発明者らは、担体の表面に樹脂化させたポリエチレンイミンの薄い皮膜を形成した微生物固定化担体を発明した（特許文献１）。

[0010] この特許文献１で開示された微生物吸着性担体は、従来のセルロース製ポリエチレンイミン多孔体と比べて耐久性に優れ、また、安価に製造することができるという利点があり、さらに従来の合成樹脂製の多孔体と比べて微生物吸着能に優れるものである。

[0011] しかし、活性基を有さない樹脂、例えばポリエチレンなどを担体素材として用いた場合、ポリエチレンイミンの皮膜が剥離し易いという弱点があった。

[0012] 一方、ヒドロキシ基を有するウレタンなどを担体素材として用いた場合、ポリエチレンイミンの皮膜は剥離し難いが、ウレタン自体が次亜塩素酸などの酸化物や紫外線などで一部が分解され脆弱化し、その寿命が５年程度であ

るという弱点があった。

- [0013] また、微生物吸着担体以外の用途に、特許文献 1 で開示された技術を利用したとしても、微生物吸着性担体と同様に、ポリエチレンイミンが表面を被覆した状態であるために耐久性の乏しく、実用的なものではなかった。

先行技術文献

特許文献

- [0014] 特許文献1：特開 2 0 0 1 - 1 2 8 6 7 4 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0015] 本発明は、耐久性および有機物吸着性に優れ、かつ、その用途を様々な分野に応用可能な有機物吸着材および該有機物吸着材を含有してなる有機物吸着性担体を提供することを主目的とする。

課題を解決するための手段

- [0016] そこで、本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究した結果、微生物吸着性担体等の有機物吸着性担体の表面を有機物吸着材でコーティングするといった従来技術から発想を転換し、カチオン性の水溶性ポリマーを含有する特定の有機物吸着材を検討し、有機物吸着性担体等を構成する合成樹脂性成形体に前記有機物吸着材を含有させることを検討し、本発明を完成させるに至った。

- [0017] 本発明は、まず、有機物を吸着するためのカチオン性の水溶性ポリマーと、

架橋剤と、

粉粒状態の珪藻土と、からなり、

前記珪藻土中に、前記水溶性ポリマーの架橋体が埋入された状態で担持されてなる有機物吸着材を提供する。

本発明では、粉粒状態の珪藻土を採用し、有機物を吸着する特定の水溶性ポリマー架橋体を、前記珪藻土中に埋入された状態で担持させることにより

、新規な構造の有機物吸着材を製造することに成功した。

本発明に係る有機物吸着材において用いることができる前記水溶性ポリマーは、本発明の効果を損なわない限りその種類は特に限定されないが、アミノ基を備える水溶性ポリマーを用いることが好ましい。この場合、アミノ基を備える水溶性ポリマーとしては、ポリエチレンジアミンを採用することが好ましい。

また、本発明に係る有機物吸着材において用いることができる前記架橋剤は、本発明の効果を損なわない限りその種類は特に限定されないが、エポキシ誘導体を用いることが好ましい。この場合、前記エポキシ誘導体としては、高分子体のものが好ましく、ポリグリセロールポリグリシジルエーテルを採用することが好ましい。

本発明に係る有機物吸着材において、前記水溶性ポリマーと前記架橋剤との配合割合は、本発明の効果を損なわない限りその種類は特に限定されず、自由に設定することが可能であるが、本発明では特に、前記水溶性ポリマーと前記架橋剤との配合割合を重量比で1～10：1とすることが好ましい。

[0018] 本発明に係る有機物吸着材を合成樹脂中に含有させることで、合成樹脂の表面のみならず合成樹脂中に前記水溶性ポリマー架橋体を埋入した状態の新規な有機物吸着性担体を提供することができる。

[0019] ここで、本発明において用いられる技術用語について、以下に説明する。

本発明において、「有機物吸着材」とは、有機体すなわち動植物体を構成しているあらゆる物質に吸着性を有するものであり、例えば、微生物、細菌、ウイルス、花粉、ダストなどを吸着するものも本発明において「有機物吸着材」に包含される。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、耐久性および有機物吸着性に優れ、かつ、その用途を様々な分野に応用可能な有機物吸着材を提供することができる。また、本発明の有機物吸着材を合成樹脂中に含有してなる有機物吸着性担体は、有機物吸着材が脱落することはなく、長期に亘って使用可能である。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明を実施するための好適な形態について説明する。なお、以下に説明する実施形態は、本発明の代表的な実施形態の一例を示したものであり、これにより本発明の範囲が限定解釈されるものではない。

[0022] 1. 有機物吸着材

本発明に係る有機物吸着材は、水溶性ポリマーと、架橋剤と、珪藻土と、からなる有機物吸着材であり、前記珪藻土中に、前記水溶性ポリマーの架橋体を埋入した状態で担持した構造を呈することを特徴とする。

なお、本発明に係る有機物吸着体は、前記珪藻土中に、前記水溶性ポリマー架橋体が少なくとも埋入された状態で担持されていればよく、例えば、水溶性ポリマー架橋体が、前記珪藻土中に埋入され且つ前記珪藻土の表面に被覆された状態で担持されたものも、本発明の有機物吸着体に含まれる。

[0023] 本発明に係る有機物吸着材では、有機物を吸着するために、カチオン性の水溶性ポリマーを用いる。本発明の有機物吸着材に用いることができるカチオン性の水溶性ポリマーは、本発明の効果を損なわない限りその種類は特に限定されず、既存の有機物吸着材に用いることが可能で、使用される架橋剤に対して反応する官能基を有するものであれば、あらゆる種類の水溶性ポリマーを用いることができる。特に本発明においては、カチオン化密度が高い物質が好ましく、カチオン化密度の高い物質の一例として、アミノ基を備える水溶性ポリマーを用いることが好ましい。

[0024] アミノ基を有する水溶性ポリマーとしては、アルキレンイミンポリマー（例えば、ポリエチレンイミン）、ポリアクリルアミド、ポリアミノ酸（例えば、ポリリジン、ポリアルギニン）を用いることが可能である。この中でも特に、本発明においては、ポリエチレンイミンを採用することが好ましい。

[0025] 本発明の有機物吸着材において用いることが好ましいポリエチレンイミンには、線状構造を有するもののみならず分岐構造を有するものも広く含まれる。特に本発明においては、1級、2級、および3級アミンを含む分岐構造を有するポリエチレンイミンが好ましい。このようなポリエチレンイミンは

、例えば、エチレンイミンを酸触媒の存在下、開環重合させることにより合成することができる。

[0026] 本発明に係る有機物吸着材において、架橋剤は、前記水溶性ポリマーを架橋するために用いる。本発明の有機物吸着材に用いることができる架橋剤は、前記水溶性ポリマーが有する官能基と反応して架橋することができ、かつ、後述する本発明の有機物吸着材の効果を損なわない限りその種類は特に限定されず、既存の有機物吸着材に用いることが可能なあらゆる種類の架橋剤を用いることができる。例えば、前記水溶性ポリマーとしてアミノ基を有する水溶性ポリマーを用いる場合、アミノ基と反応性のある架橋剤を用いることで、アミノ基を介して水溶性ポリマーを互いに架橋することにより不溶化することができる。

[0027] 本発明で用いることができるアミノ基と反応性のある架橋剤の種類は、特に限定されないが、例えば、一以上の官能性のエポキシ基を有するエポキシ誘導体を挙げることができる。本発明では特に、二つ以上のエポキシ基を有するエポキシ誘導体が好ましい。

[0028] 本発明で用いることができるエポキシ誘導体としては、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、グリシドール、グリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ソルビタンジグリシジルエーテルを挙げることができる。この中でも、本発明においては特に、ポリグリセロールポリグリシジルエーテルを採用することが好ましい。

[0029] 水溶性ポリマーと架橋剤の混合割合は特に限定されず、有機物吸着材の使用用途や、用いる水溶性ポリマーや架橋剤の種類などに応じて適宜設定することが可能である。本発明では特に、水溶性ポリマーと架橋剤とを、1～10：1の重量比で混合することが好ましく、1～5：1であることがさらに好ましい。架橋剤1に対し、水溶性ポリマーの配合割合を重量比で1以上と

することで、水溶性ポリマーが架橋された後においても有機物を吸着するための官能基をより多く残存させることができ、有機物吸着性を高めることができる。また、架橋剤 1 に対し、水溶性ポリマーの配合割合を重量比で 10 以下とすることで、架橋されない水溶性ポリマーの量を最小限に抑えることができ、例えば、水中において有機物吸着材を用いる際などに、水中に水溶性ポリマーが溶出して有機物吸着性が低減してしまうのを防ぐことができる。

[0030] 本発明においては、前記水溶性ポリマーと前記架橋剤の担持体として、珪藻土を用いる。珪藻土を用いない場合、前記水溶性ポリマー架橋体のみでは微粉碎することが難しいため、様々な用途に応用することが困難である。しかし、本発明のように担持体として珪藻土を用いることで、例えば、有機物吸着材を粉碎することなども可能となり、様々な用途へ応用することが可能となる。

[0031] 珪藻土は、二酸化ケイ素を主成分としてなる無機多孔質体であり、水分や油分等を大量に保持することができる。無機多孔質体としては、珪藻土の他、炭酸カルシウム、ゼオライト、セピオライト、酸化アルミニウム、シリカ等があるが、孔の大きさによっては前記水溶性ポリマー架橋体を埋入させることができない場合があり、また、その用途が限定されてしまう場合がある。そこで、本発明においては、前記水溶性ポリマーと前記架橋剤の担持性およびその用途が様々な分野に応用可能であることから珪藻土を採用した。

[0032] 珪藻土は、また、化学的に安定物質であり、耐熱性に優れており、珪殻の多孔性と独特の形状とにより、極めて嵩高い粉体である。そのため、この珪藻土の細孔に、有機物を吸着するための前記水溶性ポリマーと架橋剤との反応物質が入り込み、本発明の有機物吸着材の耐熱性を高めることができ、耐久性の向上につながる。

[0033] このように、本発明に係る有機物吸着材は、従来のものに比べて耐熱性が非常に高いため、有機物吸着材を様々な分野の製品に応用する場合、その製造工程において、前記水溶性ポリマーの有機物吸着性が熱により失活するの

を防ぐことも可能である。例えば、後述する有機物吸着性担体には合成樹脂が用いられるが、本発明に係る有機物吸着材を用いることで、比較的高い融点を持つ合成樹脂まで選択することが可能となる。

[0034] 本発明に係る有機物吸着材に用いる珪藻土は、粉粒状態のものを用いる。本発明で用いることが可能な珪藻土は、粉粒状態であれば、その粒径は特に限定されず、前記水溶性ポリマー架橋体を担持することができ、かつ、本発明の効果を損なわない限り、様々な粒径の珪藻土を用いることができるが、本発明では特に、レーザー回析法によって測定される平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下の珪藻土を採用することが好ましい。粒径が $3\mu\text{m}$ 未満の珪藻土は、前記水溶性ポリマー架橋体を担持するための細孔が十分に確保されない可能性があり、粒径が $50\mu\text{m}$ を超える珪藻土は、様々な分野の製品に応用する場合に扱い難い場合があるため、前記水溶性ポリマー架橋体を担持するのに十分な多孔質の状態が維持され、かつ、様々な分野の製品への応用がし易いといった観点から、粒径が $5\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下の珪藻土を採用することがさらに好ましい。

[0035] 本発明において、水溶性ポリマーおよび架橋剤が珪藻土の細孔に入り込むように担持させることができれば、両者の混合割合は特に限定されず、用いる水溶性ポリマーや架橋剤の種類などに応じて自由に設定することが可能である。本発明においては特に、前記水溶性ポリマーと前記架橋剤の反応物と、前記珪藻土とを、 $1:1\sim 15$ の重量比で配合することが好ましい。上記配合割合にすることで、珪藻土の細孔内に有効に水溶性ポリマーと架橋剤の反応物を取り込むことができ、後述の混合・混練、乾燥固化、粉碎処理工程に支障をきたすことがない。

[0036] このような有機物吸着材は、水と水溶性ポリマーと架橋剤および珪藻土を混合・混練し、乾燥固化することで得られる。乾燥固化方法や有機物吸着材の使用用途に応じて、乾燥固化後に粉碎処理することによって有機物吸着材の粒径を調整してもよい。

[0037] 上記のようにして得られる有機物吸着材は、有機物吸着性を有する水溶性

ポリマーの担持が強固であり、種々の有機物吸着性担体に含有させて使用することが可能である。

[0038] 2. 有機物吸着性担体

本発明に係る有機物吸着性担体は、前述した有機物吸着材を合成樹脂中に含有させて、使用する用途に適した形状に成形されたものである。本発明に係る有機物吸着性担体は、合成樹脂中に有機物吸着材を含有させてなることにより、樹脂の表面のみならず内部にまで前記有機物吸着材が埋入されている。そのため、本発明に係る有機物吸着性担体は、水溶性ポリマーが剥離して吸着性が低下するという従来の問題を解決することができ、耐久性および有機物吸着性が非常に優れる。

[0039] また、用いる樹脂素材や形状などが特に限定されないため、有機物吸着性担体の使用用途に適した樹脂を選定することが可能となり、有機物吸着性担体の耐久性を更に高めることも可能である。

[0040] 本発明の有機物吸着性担体に用いることができる合成樹脂は、本発明の効果を損なわない限りその種類は特に限定されないが、具体的には、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、エポキシ樹脂、ポリエステル、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリプロピレン及びポリエチレンで代表されるポリオレフィン系樹脂が好ましく用いられる。この中でも、特に、酸化剤や紫外線に強く、更に微生物による分解も受けにくいといったことからポリエチレンが好ましく、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレンがさらに好ましい。

本発明の有機物吸着材は耐熱性に優れるため、従来の担体に比べて比較的融点の高い樹脂を選択することも可能であるが、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレンは、融点が低いため、有機物吸着性担体の成形温度を低く抑えることができ、担体の成形時において、有機物吸着材に含まれる水溶性ポリマーの熱変性をより確実に抑制することができる。

[0041] 有機物吸着材の添加量は特に限定されないが、合成樹脂100重量部に対して、有機物吸着材は1～20重量部含有されていることが好ましい。有機

物吸着材を1重量部以上含有させることで、有機物吸着性能をより確実に発現させることができ、20重量部以下とすることで、有機物吸着性担体の機械的性質の低下を防止し、また有機物吸着性担体の重量の増加も防止することができる。

[0042] 本発明の有機物吸着性担体は、担体を構成する合成樹脂の全量に有機物吸着材を添加して成形することも可能であるが、オレフィン系樹脂のようなペレット状の樹脂を用いる場合には、予め少量の樹脂に有機物吸着材を添加して有機物吸着材を含有するペレットを作製した上で、当該ペレットを残りの樹脂に分散させて成形する、いわゆるマスターバッチ化して成形することが分散性の点から好適である。

[0043] 本発明に係る有機物吸着性担体は、微生物を利用して排水処理を行う際の微生物吸着性担体として好適に用いることができる。微生物吸着性担体は、担体に微生物を固定化し、排水中に含有している有機物を吸着、分解することにより排水の浄化が行われる。

排水処理用等に用いる微生物吸着性担体は、上述の合成樹脂中に有機物吸着体含有させ、比重が $0.98 \sim 1.35 \text{ g/cm}^3$ となるように比重を調整することが好ましい。比重を 0.98 g/cm^3 以上に調整することで、排水処理槽中に微生物吸着性担体が沈みこみ易く、排水の処理効率を向上させることができる。また、比重を 1.35 g/cm^3 以下に調整することで、重量が増えて取り扱い難くなることを防ぐことができ、また、微生物吸着性担体が排水処理層の下層の方へ沈み込んでしまうのを防いで、排水の処理効率を向上させることができる。

[0044] 本発明においては、微生物吸着性担体を上記比重にするために比重調整剤を用いることができる。比重調整剤は、本発明の有機物吸着材の効果を損なわない限りその種類は特に限定されず、あらゆる種類の比重調整剤を用いることができる。例えば、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、シリカ等を用いることができる。

[0045] 微生物吸着性担体の形状は、立方状、直方状、球状、円筒状、など任意の

形状や寸法に成形することができ、中空でも中実でも差し支えないが、比較的小さいサイズの方が耐摩耗性に優れる傾向にあるので、3～20mm角または3～20mm径程度とすることが好ましい。

[0046] また、本発明に係る有機物吸着性担体は、有機物吸着用フィルムとして好適に用いることができる。より具体的には、本発明に係る有機物吸着材を合成樹脂中に含有させてフィルム状に成形することで、有機物吸着用フィルムとして応用することが可能である。この有機物吸着用フィルムは、例えば、排水処理層の固定床用担体などに応用することが可能である。

[0047] さらに、本発明に係る有機物吸着性担体は、有機物吸着用不織布、編布、織布として好適に用いることができる。より具体的には、本発明に係る有機物吸着材を合成樹脂中に含有させ繊維化し、この繊維を、熱、機械的もしくは化学的な作用によって接着または絡み合わせることで、有機物吸着用不織布として応用することが可能である。この有機物吸着用不織布は、例えば、医療現場などにおいて、マスク、フィルター、手袋、モップなどの清掃用具などに用いることで、微生物、ウイルス、ダストなどを吸着し、例えば、院内感染の防止などに貢献することが可能である。

[0048] 以上のように、有機物吸着材は、種々の有機物吸着性担体に含有させて使用することができる。その他にも、有機物吸着材をフィルム、シート、合板等の種々の材に塗布、圧着させることにより、有機物吸着性を付与することも可能である。

実施例

[0049] 以下、実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明する。なお、以下に説明する実施例は、本発明の代表的な実施例の一例を示したものであり、これにより本発明の範囲が狭く解釈されることはない。

[0050] [実験例1]

実験例1では、本発明に係る有機物吸着材を用いた微生物吸着性担体を製造し、有機物吸着性、耐薬品性、耐光性、耐摩耗性、樹脂への分散性について、それぞれ検討した。

[0051] <実施例 1 ～ 9、比較例 1 ～ 6>

実施例 1 ～ 9、比較例 1 ～ 6 については、下記の表 1 に記載の配合で、有機物吸着材を得た。具体的には、340 重量部の水に水溶性ポリマー（ポリエチレンイミン含有水溶液（固形分 30%） 製品名「エポミン P-1000」（登録商標）株式会社日本触媒製）を添加した溶液 A と、70 重量部の水に架橋剤（ポリグリセロールポリグリシジルエーテル 製品名「デナコール EX-512」（登録商標）ナガセケムテックス株式会社製）を添加した溶液 B を用意し、実施例 1 ～ 9 および比較例 2 については珪藻土（レーザー回析法による平均粒子径 $15\ \mu\text{m}$ 製品名「ラヂオライト #300」（登録商標）昭和化学工業株式会社製）、比較例 1 については炭酸カルシウム（レーザー回析法による平均粒子径 $1.2\ \mu\text{m}$ 製品名「PC-700」白石カルシウム株式会社製）、比較例 4 についてはタルク（レーザー回析法による平均粒子径 $1.0\ \mu\text{m}$ 日本タルク株式会社製）、比較例 5 については粘土（製品名「ニッカゲル S」東新化成株式会社製）、比較例 6 についてはゼオライト（製品名「HSZ-700」東ソー株式会社製）中に溶液 A を添加し、次いで溶液 B を添加して攪拌混合した。その後、混合物の流動体を厚さ 50 mm となるように容器に移し、 100°C のオーブンで 15 h 乾燥し含水率 1.5% 以下となるようにして、有機物吸着材の塊状物を得、粉碎し平均粒径 $72\ \mu\text{m}$ の有機物吸着材を得た。

なお、珪藻土を用いなかった比較例 3 については、前記乾燥後も粘性が高すぎて、粉碎することができず、下記の微生物吸着担体を製造することができなかった。

[0052] 得られた有機物吸着材を用いて（比較例 2 については珪藻土のみを用いて）、微生物吸着性担体を成形した。成形方法は以下のとおりである。

低密度ポリエチレン 100 重量部に、実施例 1 ～ 9、比較例 1、2、4 ～ 6 で得られた有機物吸着材 3 重量部およびタルク 20 重量部添加して押出成形して長さ 5 mm にカットし、外径 5 mm、肉厚 0.25 mm の中空状の微生物吸着性担体を得た。

[0053] <参考例 1>

低密度ポリエチレン 100 重量部にタルク 20 重量部を添加して押出成形し、長さ 5 mm、外径 5 mm、肉厚 0.25 mm の中空状の微生物吸着性担体を得た。得られた微生物吸着性担体を、ポリエチレンイミン（製品名「エポミン P-1000」（登録商標）株式会社日本触媒製）170 g とポリグリセロールポリグリシジルエーテル（製品名「デナコール EX-512」（登録商標）ナガセケムテックス株式会社製）45 g、水 430 g からなる溶液に含浸、乾燥して、表面に有機物吸着剤を被覆させた微生物吸着性担体を得た。

[0054] 実施例 1～9、比較例 1、2、4～6 および参考例 1 で得られた微生物吸着性担体について、それぞれ下記に示す評価基準に基づいて、有機物吸着性、耐薬品性、耐光性、耐摩耗性、樹脂への分散性についての評価を行った。

[0055] <有機物吸着性>

アンモニウムイオンを含む合成排水を使用して、排水処理層の容器に対してみかけ体積にて 20% の微生物吸着性担体を投入し、アンモニウムイオンの吸着性について、硝化速度が $0.5 \text{ kg-N/m}^3 \cdot \text{day}$ 以上に達するまでに要した日数で評価した。

◎・・・15 日未満

○・・・15 日以上 20 日未満

△・・・20 日以上 25 日未満

×・・・25 日以上

NA・・・硝化速度が $0.5 \text{ kg-N/m}^3 \cdot \text{day}$ 以上にならない

[0056] <耐薬品性>

有効塩素が 0.1% の次亜塩素酸ナトリウム水溶液 400 cc 中にみかけ体積 100 cc の微生物吸着性担体を投入し、攪拌羽を用いて 400 rpm の速度で回転させ、20 時間後の担体の重量変化を以下のとおり評価した。

◎・・・重量変化が 2% 未満

×・・・重量変化が 2% を超える

[0057] <耐光性>

フェードメーター（ $80 \pm 3^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $50 \pm 5\%$ 以下の条件下）100時間照射後の微生物吸着性担体の表面状態の変化により耐光性を評価した。

◎・・・変化がほとんど認められない

×・・・劣化し、表面がボロボロになる

[0058] <耐摩耗性>

#100のサンドペーパーを内側全面に貼った500ccのビーカーに、水400cc、みかけ体積100ccの微生物吸着性担体を投入し、攪拌羽を用いて400rpmの速度で回転させて、10時間後の微生物吸着性担体の重量変化を下記のとおり評価した。

○・・・重量変化が2%未満

×・・・重量変化が2%を超える

[0059] <分散性>

微生物吸着性担体を成形する際の、低密度ポリエチレンへの有機物吸着材の分散性について、以下のように評価した。

◎・・・極めて良好

○・・・良好

△・・・均一に分散するまで時間を要す

[0060] 結果を下記表1に示す。

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	参考例1
水溶性ポリマー	85	47	85	85	85	20	85	85	85	85	-	85	85	85	85	-
架橋剤	14	14	14	14	14	14	2.0	14	14	14	-	14	14	14	14	-
珪藻土	390	390	390	590	40	390	390	790	35	-	390	-	-	-	-	-
組成	-	-	-	-	-	-	-	-	-	390	-	-	-	-	-	-
炭酸カルシウム	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
タルク	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	390	-	-	-
粘土	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	390	-	-
ゼオライト	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	390	-
水	410	410	410	410	410	410	410	410	410	410	-	-	410	410	410	-
評価	有機物吸着性	◎	○	◎	◎	△	◎	△	◎	x	NA	NA	x	x	x	x
	耐薬品性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	NA	○	○	○	○
	耐光性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	NA	○	○	○	○
	耐摩耗性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	NA	◎	◎	◎	◎
	分散性	◎	◎	○	◎	◎	△	○	△	○	○	NA	○	○	○	-

単位:重量部

[0061] 表1の結果に示す通り、本発明に係る有機物吸着材を用いた実施例1～9

は、有機物である微生物に対し吸着性を示すことが確認できた。

珪藻土の代わりに炭酸カルシウムを用いた比較例 1 では、有機物吸着性を確認することができなかった。

また、珪藻土の代わりにタルクを用いた比較例 4、珪藻土の代わりに粘土を用いた比較例 5、珪藻土の代わりにゼオライトを用いた比較例 6 においても、有機物吸着性を確認することができなかった。

[0062] 水溶性ポリマーと架橋剤の配合割合の違いによる各評価結果を検討すると、架橋剤 1 に対し水溶性ポリマーの配合割合が重量比で 1 未満である実施例 6 では、有機物吸着性が若干劣ることが分かった。逆に、架橋剤 1 に対し水溶性ポリマーの配合割合が重量比で 10 を超える実施例 7 では、有機物吸着性は良好であるが、分散性が若干劣ることが分かった。この結果から、水溶性ポリマーと架橋剤との好適な配合割合は、重量比で 1 ～ 10 : 1 であることが分かった。

[0063] 水溶性ポリマーおよび架橋剤と、珪藻土との配合割合の違いによる各評価結果を検討すると、水溶性ポリマーおよび架橋剤 1 に対し珪藻土の配合割合が重量比で 1 未満である実施例 9 では、分散性が若干劣ることが分かった。逆に、水溶性ポリマーおよび架橋剤 1 に対し珪藻土の配合割合が重量比で 15 を超える実施例 8 では、有機物吸着性が若干劣ることが分かった。この結果から、水溶性ポリマーおよび架橋剤と、珪藻土との好適な配合割合は、重量比で 1 : 1 ～ 15 であることが分かった。

[0064] [実験例 2]

実験例 2 では、本発明に係る有機物吸着材を、排水処理などの水中で用いられる微生物吸着担体に応用する場合に、その好適な比重について検討を行った。具体的には、比重調整剤の一例としてタルクを用いて微生物吸着担体の比重を調整し、それぞれの初沈性を調べた。

[0065] <実施例 10 ～ 14>

前記実験例 1 において製造した実施例 1 に係る有機物吸着材を用いて、下記の表 2 に記載の配合で、微生物吸着担体を得た。具体的には、低密度ポリ

エチレン 100 重量部に、前記実施例 1 に係る有機物吸着材 3 重量部および表 2 に記載の割合のタルクを添加して押出成形して長さ 5 mm にカットし、外径 5 mm、肉厚 0.25 mm の中空状の微生物吸着性担体を得た。

[0066] 実施例 10～14 で得られた微生物吸着性担体について、それぞれ下記に示す評価基準に基づいて、初沈性および流動性の評価を行った。

[0067] <初沈性>

微生物吸着性担体を排水処理層に投入し、1 時間後における排水処理層の水面に浮遊する微生物吸着性担体の重量の割合から、初沈性を評価した。評価基準は以下のとおりである。

◎・・・排水処理層の水面に浮遊する微生物吸着性担体の重量が投入量の 1% 未満

○・・・排水処理層の水面に浮遊する微生物吸着性担体の重量が投入量の 1% 以上 50% 未満

×・・・排水処理層の水面に浮遊する微生物吸着性担体の重量が投入量の 50% 以上

[0068] <流動性>

500 cc のビーカーに水 400 cc、みかけ体積 100 cc の微生物吸着性担体を投入し、攪拌羽を用いて、400 rpm の速度で回転させた際の、微生物吸着性担体の流動性を、以下の基準で評価した。

◎・・・微生物吸着性担体が、排水処理層中に均一に流動する。

○・・・微生物吸着性担体が、排水処理層の上方または下方に若干偏って流動するが排水処理能力にはほとんど影響がない

×・・・微生物吸着性担体が、排水処理層の上方または下方に偏って流動し、排水処理能力が発現しにくい。

[0069] 結果を下記表 2 に示す。

[表2]

	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
タルク(重量部)	15	14	20	13	21
比重(g/cm ³)	1.03	0.98	1.35	0.95	1.45
初沈性	◎	○	◎	×	◎
流動性	◎	○	○	×	×

[0070] 表2の結果に示す通り、本発明に係る有機物吸着性担体は、タルクなどの比重調整剤を用いて比重を調整することができることを確認できた。

[0071] 比重の違いによる初沈性の評価結果を検討すると、比重の大きな微生物吸着性担体ほど、排水処理層の水面に浮遊するものが少なく、初沈性に優れることがわかる。

また、比重の違いによる流動性の評価結果を検討すると、排水処理層に微生物吸着性担体を投入した際には、比重の大きな微生物吸着性担体は排水処理層の下方に偏り、比重の小さな微生物吸着性担体は排水処理層の上方に偏って流動すること予想される。

[0072] この結果から、本発明に係る有機物吸着材を、排水処理などの水中で用いられる微生物吸着担体に応用する場合には、微生物吸着性担体の比重を0.98～1.35 g/cm³となるように調整することが好ましいことが分かった。

請求の範囲

- [請求項1] 有機物を吸着するためのカチオン性の水溶性ポリマーと、
架橋剤と、
粉粒状態の珪藻土と、からなり、
前記珪藻土中に、前記水溶性ポリマーの架橋体が埋入された状態で担持されてなる有機物吸着材。
- [請求項2] 前記水溶性ポリマーは、アミノ基を備えることを特徴とする請求項1に記載の有機物吸着材。
- [請求項3] 前記水溶性ポリマーは、ポリエチレンイミンである請求項2記載の有機物吸着材。
- [請求項4] 前記架橋剤は、エポキシ誘導体であることを特徴とする請求項1から3のいずれか一項に記載の有機物吸着材。
- [請求項5] 前記エポキシ誘導体は、ポリグリセロールポリグリシジルエーテルである請求項4記載の有機物吸着材。
- [請求項6] 前記水溶性ポリマーと前記架橋剤とが、1～10：1の重量比で含有されてなることを特徴とする請求項1から5のいずれか一項に記載の有機物吸着材。
- [請求項7] 前記請求項1から6のいずれか一項に記載の有機物吸着材が合成樹脂中に含有されてなる有機物吸着性担体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/059029

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J20/26(2006.01)i, C02F3/10(2006.01)i, C12N11/08(2006.01)i

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)

B01J20/26, C02F3/10, C12N11/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2009-509513 A (Novozymes A/S), 12 March 2009 (12.03.2009), claims; paragraphs [0026], [0073], [0075]; examples & US 2007/0087418 A1 & EP 1934342 A & WO 2007/036235 A1 & CN 101278047 A	1-4, 6 5 7
X Y A	JP 62-74286 A (Miles Laboratories Inc.), 06 April 1987 (06.04.1987), claims; page 6, upper left column, line 3 to upper right column, line 18; examples & US 4713333 A & EP 216272 A2 & DE 3688493 T & DK 451586 A & CN 86106561 A & FI 863782 A0	1-3, 6 4, 5 7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ 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
28 May, 2012 (28.05.12)

Date of mailing of the international search report
05 June, 2012 (05.06.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/059029

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 7-147981 A (Solvay Enzymes, Inc.), 13 June 1995 (13.06.1995), claims; examples & US 5472861 A & EP 641859 A1 & DE 69433398 T & CA 2131225 A & CN 1107514 A & FI 944021 A0	1-3, 6 4, 5 7
Y	JP 2001-128674 A (Kabushiki Kaisha Bio Carrier Technology), 15 May 2001 (15.05.2001), claims; paragraphs [0044], [0057] (Family: none)	4, 5
Y	JP 2004-122032 A (Kabushiki Kaisha Bio Carrier Technology), 22 April 2004 (22.04.2004), paragraphs [0093] to [0109] (Family: none)	4, 5
A	JP 2005-500158 A (Commissariat A L'energie Atomique), 06 January 2005 (06.01.2005), entire text & US 2004/0178385 A1 & EP 1419009 A & WO 2003/018193 A1 & FR 2828819 A1	1-7
A	JP 2002-13146 A (Kabushiki Kaisha Shima Consultant), 18 January 2002 (18.01.2002), entire text; all drawings (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01J20/26(2006.01)i, C02F3/10(2006.01)i, C12N11/08(2006.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. B01J20/26, C02F3/10, C12N11/08

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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012年

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)

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	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2009-509513 A (ノボザイムス アクティエーゼルスカブ) 2009.03.12, 特許請求の範囲、[0026][0073][0075] 実施例 & US 2007/0087418 A1 & EP 1934342 A & WO 2007/036235 A1 & CN 101278047 A	1-4, 6 5 7
X Y A	JP 62-74286 A (マイルス・ラボラトリーズ・インコーポレーテッド) 1987.04.06, 特許請求の範囲、第6頁左上欄3行~右上欄18行、 実施例 & US 4713333 A & EP 216272 A2 & DE 3688493 T & DK 451586 A & CN 86106561 A & FI 863782 A0	1-3, 6 4, 5 7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ 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

28.05.2012

国際調査報告の発送日

05.06.2012

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A/J P)

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)

池田 周士郎

4Q

3909

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

C (続き) . 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	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 7-147981 A (ソルヴェイ エンザイムス インコーポレイテッド) 1995. 06. 13, 特許請求の範囲、実施例 & US 5472861 A & EP 641859 A1 & DE 69433398 T & CA 2131225 A & CN 1107514 A & FI 944021 A0	1-3, 6 4, 5 7
Y	JP 2001-128674 A (株式会社バイオキャリアテクノロジー) 2001. 05. 15, 特許請求の範囲、[0044][0057] (ファミリーなし)	4, 5
Y	JP 2004-122032 A (株式会社バイオキャリアテクノロジー) 2004. 04. 22, [0093]-[0109] (ファミリーなし)	4, 5
A	JP 2005-500158 A (コミツサリア タ レネルギー アトミック) 2005. 01. 06, 全文 & US 2004/0178385 A1 & EP 1419009 A & WO 2003/018193 A1 & FR 2828819 A1	1-7
A	JP 2002-13146 A (株式会社シーマコンサルタント) 2002. 01. 18, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-7