

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4133807号
(P4133807)

(45) 発行日 平成20年8月13日 (2008. 8. 13)

(24) 登録日 平成20年6月6日 (2008. 6. 6)

(51) Int. Cl.

F I

C09K 17/40 (2006.01)

A01G 1/00 (2006.01)

A01G 7/00 (2006.01)

B01J 20/10 (2006.01)

C05G 3/00 (2006.01)

C09K 17/40 H

A01G 1/00 301C

A01G 1/00 303A

A01G 1/00 303C

A01G 7/00 602C

請求項の数 23 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-506829 (P2003-506829)
 (86) (22) 出願日 平成14年6月13日 (2002. 6. 13)
 (65) 公表番号 特表2005-500407 (P2005-500407A)
 (43) 公表日 平成17年1月6日 (2005. 1. 6)
 (86) 国際出願番号 PCT/DE2002/002159
 (87) 国際公開番号 W02003/000621
 (87) 国際公開日 平成15年1月3日 (2003. 1. 3)
 審査請求日 平成17年6月10日 (2005. 6. 10)
 (31) 優先権主張番号 101 30 427.7
 (32) 優先日 平成13年6月23日 (2001. 6. 23)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 503470229
 ベップメーカー、ラインマール
 ドイツ国、47802 クレーフェルト、
 アルテ ケマーホフシュトラッセ 189
 (73) 特許権者 503470218
 ファブリッツ、ゲルハルト
 ドイツ国、47800 クレーフェルト、
 コイトマンシュトラッセ 269
 (74) 代理人 100116838
 弁理士 渡邊 潤三
 (72) 発明者 ベップメーカー、ラインマール
 ドイツ国、47802 クレーフェルト、
 アルテ ケマーホフシュトラッセ 189

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鉱物性物質及びスポンジ構造の吸水性アニオン重合体を含有する組成物、並びにその製法及び用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粉碎した鉱物性物質及び架橋重合体を含有する、細粒状で吸水性の土壌類似の組成物であって、該架橋重合体はスポンジ構造を有して水又は水性液体とともにヒドロゲルを形成することができ、該鉱物性物質は該架橋重合体に結合して、該鉱物性物質の含有量は該組成物の乾燥重量に対して少なくとも30重量%であることを特徴とし、また場合によっては固体又は液体の添加剤及び/又は水溶性ケイ酸アルカリをさらに含有していてもよい上記組成物。

【請求項 2】

該鉱物性物質が微細に粉碎した火成岩を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

該鉱物性物質が、 SiO_2 含有率が50重量%未満の塩基性火成岩； SiO_2 含有率が50重量%を越える酸性火成岩；白亜、苦灰石、火山土、菱苦土石、及びこれらと酸単量体との間の二酸化炭素発生反応により得られる物質；吸水性粘土；並びに、長石及び石英砂からなる群より選ばれるものである少なくとも1種を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

該鉱物性物質が増粘剤、スポンジ安定剤、カチオン捕獲剤、重合禁止剤及び膨潤促進剤からなる群より選ばれる少なくとも1種をさらに含むことを特徴とする、請求項 2 又は 3

10

20

に記載の組成物。

【請求項 5】

該添加剤が、藻類、靱皮、褐炭、大麻、木材、唐胡麻粉、無煙炭、麦藁、泥炭及び水不溶性又は水膨潤性の重合体からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含むことを特徴とする、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 6】

該架橋重合体が次の成分：

(a) 55 ～ 99.9 重量%の、エチレン性不飽和の酸基を有する少なくとも 1 種の水溶性単量体、

(b) 0 ～ 40 重量%の、上記単量体 (a) と共重合可能な、水溶性でエチレン性不飽和の少なくとも 1 種の単量体、

(c) 0.01 ～ 5.0 重量%の、少なくとも 1 種の架橋剤、及び

(d) 0 ～ 30 重量%の、少なくとも 1 種の水溶性重合体を包含することを特徴とする、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 7】

該水溶性ケイ酸アルカリが、石英砂のアルカリ溶融により生成するケイ酸ナトリウム又はケイ酸カリウムであることを特徴とする、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 8】

該添加剤が、カリウム含有肥料、窒素含有肥料、りん含有肥料及びケイ素含有肥料からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含むことを特徴とする、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 9】

該単量体 (a) が、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸、ソルビン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ビニルスルホン酸、アクリルアミドアルキルスルホン酸及びメタクリルアミドアルキルスルホン酸からなる群より選ばれることを特徴とする、請求項 6 に記載の組成物。

【請求項 10】

該単量体 (a) が、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、2 - メチルアクリロイル - オキシエタンスルホン酸、4 - ビニルベンゼンスルホン酸、アリルスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、ビニルホスホン酸及びビニルベンゼンホスホン酸からなる群より選ばれることを特徴とする、請求項 9 に記載の組成物。

【請求項 11】

該単量体 (a) が、アクリル酸、メタクリル酸及びマレイン酸からなる群より選ばれることを特徴とする、請求項 9 に記載の組成物。

【請求項 12】

該単量体 (b) が、ビニルピロリドン、アクリルアミド、メタクリルアミド、N - アルキル化(メタ)アクリルアミド、N - ジアルキルアミノ - アルキル化(メタ)アクリルアミド、N - メチロール(メタ)アクリルアミド、N - ビニルアミド、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール - モノアリルエーテルの(メタ)アクリル酸エステル、及びポリエチレングリコールのアリルエーテルからなる群より選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする、請求項 6 ～ 11 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 13】

該単量体 (b) が、N - ビニルホルムアミド、N - ビニルアセトアミド、N - ビニル - N - メチルアセトアミド、N - ビニル - N - メチルホルムアミド、ヒドロキシエチルアクリレートからなる群より選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする、請求項 12 に記載の組成物。

【請求項 14】

該単量体 (a) から得られる重合体がカリウム塩であることを特徴とする、請求項 6 ～ 12 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 15】

10

20

30

40

50

該鉱物性物質が、粒子サイズが200 μm未満の溶岩、凝灰岩及び／又は輝緑岩であることを特徴とする、請求項1～14のいずれかに記載の組成物。

【請求項16】

該鉱物性物質が、粒子サイズが100 μm未満の溶岩、凝灰岩及び／又は輝緑岩であることを特徴とする、請求項1～14のいずれかに記載の組成物。

【請求項17】

請求項1～16のいずれかに記載の細粒状で吸水性の土壌類似の組成物の製造方法であって、

(1) 粉碎された鉱物性物質に、アルカリ土類金属炭酸塩、アルカリ金属炭酸塩及び二酸化炭素からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む水性スラリーを添加する工程、

(2) 水溶性でエチレン不飽和酸基を有する少なくとも1種の単量体と架橋剤とを上記水性スラリーに添加し、それによってスラリーを反応させる工程、ただし、スラリーの反応によって二酸化炭素が放出されて発泡が生ずる、

(3) 発泡が収まった後に上記単量体の重合を行い、それによって組成物を塊状で得る工程、及び

(4) 該組成物を切断し、さらにシュレッダー又はミンサーを用いて寸断することによって細粒を得る工程

を包含することを特徴とする方法。

【請求項18】

該水性スラリーが該鉱物性物質の凝集を避けるための酸化触媒をさらに含有することを特徴とする、請求項17に記載の製造方法。

【請求項19】

工程(2)において、酸基を有する少なくとも1種の単量体及び架橋剤に加え、該単量体と共重合可能な単量体をも該水性スラリーに添加することを特徴とする、請求項17又は18に記載の方法。

【請求項20】

該水性スラリーが、アルカリ土類金属物質及びアルカリ金属物質からなる群より選ばれる少なくとも1種の酸中和用物質を、エチレン性不飽和の上記酸単量体の40モル%を超えない量で、さらに含むことを特徴とする、請求項17～19のいずれかに記載の方法。

【請求項21】

該アルカリ金属物質が水酸化アルカリ、炭酸アルカリ及びケイ酸アルカリからなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、請求項20に記載の方法。

【請求項22】

請求項1～16のいずれかに記載の組成物であって中和度が1～40モル%である組成物の、塩基性の水性液体又はアンモニアを吸収するため、又は、有機物のバクテリアによる分解により生ずる物質を処理するための使用方法。

【請求項23】

請求項1～16のいずれかに記載の組成物の、下記の(1)～(6)のいずれかの用途への使用方法。

(1) 植物の発芽、成長及び栽培のための水分貯蔵物質又は養分供給物質として用いる、ただし、土壌のさらなる添加をせずに用いてもよいし、土壌と混合して用いて土壌を改良してもよい。

(2) 固体又は液体肥料の担体として用いる。

(3) 斜面栽培のために、天然又は合成の平坦な繊維製構造物の中に埋め込んで用いる。

(4) 植物の屋根上栽培のために用いる。

(5) 湿地帯において、植物栽培のために、天然又は合成の平坦な繊維製構造物の中に、軽量の天然又は合成の材料とともに埋め込んで用いる。

(6) 殺虫剤、農薬、殺菌剤又は防黴剤の担体として用いる。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、植物用栄養物質、補助物質又はバラスト物質として機能する粉砕した鉱物性物質（好ましくは植物用栄養物質として機能する微細に粉砕した火成岩）を含有し、該鉱物性物質がスポンジ構造を有し且つ水又は水性液体と接触するとヒドロゲルを形成する架橋重合体に結合してなる、細粒状で吸水性で水膨張性の土壌類似組成物に関する。本発明の組成物は、場合によっては固体又は液体の添加剤及び／又は水溶性ケイ酸アルカリをさらに含有していてもよい。該組成物中の鉱物性物質の含有量は、該組成物の乾燥重量に対して少なくとも30重量％である。本発明において、酸性の上記組成物の製造方法及び中性ないし弱アルカリ性の上記組成物の製造方法が提供される。

10

【0002】

本発明の新規組成物は、その製造方法及び組成において、従来の材料とは異なっている。本発明の組成物の外観は、表層土様であり、未乾燥で湿った状態においては腐植土と同様である。重合体の吸水作用により、重合体が形成するヒドロゲルが膨潤するだけでなく、ヒドロゲルの膨潤の間に拡大する細孔の容量の一部になる。

【背景技術】

【0003】

ヒドロゲルを形成する水又は水性液体吸収性の重合体は、従来より数多く知られている。該重合体は、水溶性のモノエチレン性不飽和カルボン酸（アクリル酸など）やその誘導体を、大抵の場合、該酸基をアルカリで部分的に中和した後、一分子中に少なくとも2個のエチレン性不飽和基を有する1種または数種の架橋剤を用いて重合することによって製造される。重合は、水性液体中で行ってもよいし、また、US 4,286,082、DE-PS 27 06 13 5、US 4,340,706 及び DE-PS 28 40 010 などに記載されているような、逆相懸濁重合法又は逆相乳化重合法を用いて行ってもよい。

20

【0004】

上記重合体の製造方法の更なる例として、改質デンプン及びセルロース（DE-OS 26 12 846）、又はポリビニルアルコール（DE-PS 40 20 780）を用いたグラフト重合体の製造方法を用いる方法、及びそれに引き続く重合体ゲル粒子又は粉末樹脂をその表面で架橋する処理方法（DE-PS 40 20 780 C1に記載）を用いる方法を挙げることができる。

【0005】

水溶性酸基を含有する上記の不飽和単量体と共重合可能な単量体としては、水溶性でエチレン基を1個有する不飽和単量体がいられる。その例として、酸アミド、ビニルピロリドン、ヒドロキシエチルアクリレートなどのヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノアリルエーテルの（メタ）アクリル酸エステル、及びポリエチレングリコールアリルエーテルの（メタ）アクリル酸エステルを挙げることができる。酸アミドの好ましい例として、アクリルアミド、メタクリルアミド、N - アルキル化（メタ）アクリルアミド、N - ジアルキルアミノアルキル化（メタ）アクリルアミド、及びN - メチロール（メタ）アクリルアミド、並びに、N - ビニルホルムアミド、N - ビニルアセトアミド、N - ビニル - N - メチルアセトアミド、N - ビニル - N - メチルホルムアミドなどのN - ビニルアミドを挙げることができる。

30

40

【0006】

EP 205 674 A1に記載の有利な製造方法は、やはり未中和の水性単量体溶液の重合を0から100の温度範囲、好ましくは5から40の温度範囲で行い、重合後ヒドロゲルが形成され寸断された後で、アルカリ溶液による中和が押出し機の中で強制的に行われるものである。

【0007】

上記の様々な方法で得られたこれらの重合体はすべて、「スーパー吸収剤（Superabsorber）」として広く知られているものである。

【0008】

上記の重合体は、衛生関係の分野に有利に用いられる。この分野での要求を満たすため

50

に、これらスーパー吸収剤は、皮膚に影響を与えずに、分泌物を迅速かつ完全に吸収するという性質を有していなければならない。したがって、これらのヒドロゲルは重合体中の酸基に対して50～80モル%中和されている。乾燥し寸断した重合体粒子を後架橋剤の存在下で熱処理することにより、吸収速度を増大させることができる(DE-PS 40 20 780 C 1)。

【0009】

ヒドロゲルを形成する重合体を植物栽培の分野で貯水用に用いることも、容易に類推できた。けれども、この分野への転用は、別の性質が要求されていたのでうまくいかなかった。

【0010】

植物の良好な成長を得るためには、スーパー吸収剤との併用において土壌の構造全体を考慮しなければならなかった。土壌環境や土壌の毛管作用といった性質が土壌の保水性と同じくらい重要である。

【0011】

ミネラル分や養分の需要と供給との関係もまた、考慮し計算に組み込まなければならなかった。更にその上、重合体は塩基性土壌と紫外線に対して著しく敏感であることが判った。DE特許出願第101 14 169,6号に記載されているように、最後に挙げたスーパー吸収剤の欠点は、組成物製造の際にケイ酸アルカリを添加することにより克服できた。それゆえ、課題は今や上記全ての認識を統合し、空気透過性で吸水性の、そしてそれにもかかわらず最適の養分供給源となるような、新規の、丈夫で多孔性の、重合体及び固体を含有する組成物を開発することであった。

【0012】

ここでもう1つ強調しなければならないのは、土壌が水分を含みすぎても、固体及び重合体を含有するその組成物は、その重みにより、流れてしまてはいけないことである。

【発明の開示】

【0013】

本発明の新規組成物の諸性質は、重合体に結合する鉱物性物質の種類と量により広い範囲で変化させることが可能である。しかしながら、組成物中にミネラル養分としての粉碎された火成岩が含まれることが好ましい。この火成岩は、シリカの含有量により2つのグループに分けられる。ここで第1グループは、「グループA」または「塩基性火成岩」と名づけられ、シリカの含有量が50重量%未満であり、第2グループは、「グループB」または「酸性火成岩」と名づけられ、シリカの含有量が50重量%を越える。本発明の組成物は通常、中性でなければならぬので、グループAの粉碎岩石が好ましく用いられる。それは、特にアルカリを節約するために用いられる。本発明の組成物を、塩基性水性液体やアンモニアを吸収するために用いる場合や、水肥のような有機物がバクテリアにより分解されたときに生成する物質を処理するために用いる場合は、第2グループの岩石が好都合である。

【0014】

火成岩の無機質成分、とりわけ微量元素は、粒子サイズにより重合工程に、引いては組成物中の重合体のスポンジ構造に影響を及ぼす。それゆえ、使用する粉碎火成岩の影響を調べる必要がある。

【0015】

重合体に結合する粉碎岩石は、植物にとってミネラル養分の供給源であるので、その粒子の大きさは直径で200µm未満、好ましくは100µm未満である。

【0016】

重要性において火成岩に次ぎ、絶対に必要ではないが、製造工程に影響を及ぼし、様々な使われ方をする鉱物性物質を用いることもできる。適切な鉱物性物質は、その機能により、下記に示す3種類に分類される。

【0017】

(a) 単量体溶液を不活性化するための、酸に敏感に反応する、二酸化炭素の供給源であ

10

20

30

40

50

る補助物質；白亜、火山土、苦灰石、菱苦土石など。

(b) 増粘剤、スポンジ安定剤、カチオン捕獲剤、重合禁止剤及び膨潤促進剤として機能する固体物質：ベントナイトなどの吸水性粘土鉱物。

(c) 地殻内の天然成分から得られるバラストや充填剤：長石、石英砂など。

【0018】

通常、重合が始まる前に単量体溶液から酸素を除去する。大抵の場合、長時間窒素が導入される。炭酸塩を含有する鉱物性物質（上記種類（a））は、本発明における条件下で、重合反応を行い、丈夫で均質なスポンジ構造を有する重合体を得るのに十分な量の二酸化炭素を生成するものであることが判明した。鉱物性物質を用いない場合には、二酸化炭素ガスまたは炭酸水を導入してもよい。

10

【0019】

ベントナイトのような上記種類（b）の鉱物性物質は、それ自身が少量の液体を（したがって、単量体溶液を）吸収する性質があり、カチオン捕獲剤として働く。それゆえ、それらはスポンジの強度と膨潤度とに貢献する。しかしながら、注意しなければならないことは、それらが重合反応を抑制する効果も有していることである。それらの粒子のサイズは、直径で0.1mmと8.0mmとの間、好ましくは0.3mmと5.0mmとの間である。

【0020】

上記種類（c）の鉱物性物質は、本発明の組成物の製造に関して特に機能はないけれども、リストに挙げる。それらは、組成物の鉱物性物質成分と見なされ、組成物の重量に影響するものである。それゆえ、それらもリストに挙げておかなければならない。これらのバラスト物質には、粒子サイズが上記種類（b）のものと同様であること以外、特に限定はない。

20

【0021】

本発明の組成物における鉱物性物質の含有量は、組成物の乾燥重量に対し、少なくとも30重量%である。鉱物性物質としては、上記グループA及びBの火成岩と上記種類（a）、（b）及び（c）の鉱物性物質が含まれる。

【0022】

組成物の製造には、さらに中和剤とケイ酸アルカリとが必要である。また、場合により、カリウム含有肥料、窒素含有肥料、りん含有肥料又はケイ素含有肥料を用いることもできる。

30

【0023】

重合反応を実施することにより、単量体溶液中に均質に混合された鉱物性物質は重合中に凝集して羊毛状の塊となり、スポンジ形成を大いに妨害することが、分かった。このことが、実施が容易で、組成物の製造を妨害するような反応の起こらない重合方法を見出すことが必要となった理由である。この課題は、中和反応の程度を考慮した次の2つの方法により解決された。

【0024】

製造方法I：

鉱物性物質及び重合不能で水溶性の成分を、炭酸アルカリ及び/又は二酸化炭素を含有する水性スラリーとして提供する。この水性スラリーは鉱物性物質の凝集を避けるための酸化触媒をさらに含んでもよい。その後、水溶性でエチレン性不飽和酸基を有する単量体を、架橋剤及び場合によっては該単量体と共重合可能な単量体とともに添加する。その際、二酸化炭素が放出され、泡が発生する。発泡（二酸化炭素の生成）の終了後、重合反応が行われる。その後、得られた組成物を切断しシュレッダー又はミンサー（Fleischwolf）を用いて寸断する。

40

【0025】

組成物がアルカリ液やアンモニアの吸収用に製造される場合、または、塩基性火成岩及び上記種類（a）の鉱物性物質を、組成物のpHが植物に支障のない値になるのに十分な量だけ添加する場合、さらなる処理は不要である。そうでない場合、アルカリ土類金属及

50

びノ又は水酸化アルカリを切断・寸断前の組成物に添加することにより、または切断され寸断された後の組成物を白亜や苦灰石と混合することにより、残っている酸を中和する。

【0026】

製造方法II:

鉱物性物質及び重合不能の成分を、水酸化アルカリ、炭酸アルカリ及びケイ酸アルカリなどの酸中和用アルカリ物質を含有する水性スラリーとして提供する。ただし、該アルカリ物質は、エチレン性不飽和酸の最大40モル%が中和される量で溶けており、場合によっては、該アルカリ物質のさらなる量が親水性及びノ又は多孔性の固体物質の中に含まれていてもよい。アルカリ物質の該さらなる量がモノマー溶液中の酸基と余りに速く反応するのを回避するために、アルカリ物質の該さらなる量はワックスなどの中に内蔵する。このようにして、重合前及び重合中において中和を時間的に遅らせることができ、その結果、スポンジ構造の形成が妨害なく起こり、60～80モル%の中和度を達成するのに必要なアルカリ量が生成物の中に含まれる。後は、上記製造方法Iの場合と同様である。

【0027】

このようにして、丈夫なスポンジ構造を有する、酸性から中性ないし弱アルカリ性までの任意のpH値を有する組成物が製造される。この組成物は、中性のpH値において、上記のスーパー吸収剤のように大量の水を吸収する。水分量は、細孔容量とゲル容量とに配分される。組成物を土壤中に混合しておく、雨や水の供給によって土壤の“呼吸”が起こる。組成物中の鉱物性物質によって、土壤の質と環境が改善される。

【0028】

組成物を製造し寸断した後は、組成物中の数多くのポケットにより、貯蔵中や輸送中に組成物から抜け落ちる心配もなく、様々な粒子径や重量を有する固形物を組成物内に挿入することができる。この固形物は、火成岩及びノ又は上記種類(a)～(c)に属する代表的鉱物性物質であってもよいし、天然又は合成の有機物質であってもよい(このような有機物質を「グループN(鉱物でないグループ)」と称する)。このグループに属するものの例として、藻類、靱皮、褐炭、大麻、木材、唐胡麻粉、無煙炭、麦藁、泥炭、水不溶性又は水膨潤性の重合体が挙げられる。これらの固形物を組成物に挿入することにより、組成物は農業分野とは無関係の分野にも用いることができるが、これについては後述する。ポケットは、組成物の含水量を変えることによって開いたり閉じたりする。

【0029】

上記のように、スーパー吸収剤は、吸水性の重合体であって、モノエチレン性不飽和カルボン酸の単独重合体又は共重合体である。モノエチレン性不飽和カルボン酸の共重合体は、エチレン性不飽和酸基を含むさらなるモノマーを含んでいてもよい。そのようなモノマーの例として、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸、ソルビン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸及びビニルスルホン酸、更に、アクリルアミドアルキルスルホン酸及びメタクリルアミドアルキルスルホン酸(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸など)、2-メチルアクリロイルオキシエタンスルホン酸、4-ビニルベンゼンスルホン酸、アリルスルホン酸及びビニルトルエンスルホン酸などのビニルスルホン酸、ビニルホスホン酸及びビニルベンゼンホスホン酸が挙げられる。

【0030】

上記の物質のリストは、上記の酸基含有単量体と共重合可能な、水溶性でエチレン性不飽和な単量体(コモノマー)にも当てはまるので、ここで繰り返す必要はない。このようなコモノマーの量は、単量体混合物の重合可能成分の量に対して50重量%までであってもよい。単量体混合物はさらに、水溶性重合体を、単量体混合物の重合可能成分の重量に対して30重量%まで含有していてもよい。組成物の一成分となり得る水溶性重合体として使用できるのは、上で名前を挙げた単量体の単独重合体や共重合体、部分鹸化されたポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、デンプン、デンプン誘導体、グラフト変性デンプン、セルロース、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体、及びガラクトマンノースやそのオキシアルキル化誘導体などである。

【0031】

水性の単量体溶液は、少なくとも 1 種の架橋剤を、重合可能な単量体の総量に対し 0 . 0 1 ~ 5 . 0 重量 %、好ましくは 0 . 1 ~ 2 . 0 重量 % 含んでいる。酸基に対し反応性を有する少なくとも 2 個のエチレン性不飽和基又は少なくとも 1 個のエチレン性不飽和基と酸基に対して反応性を有する少なくとも 1 個のさらなる官能基とを含むすべての物質は、架橋剤として適切である。このような物質の代表例としては、メチレンビスアクリルアミド；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸又はマレイン酸と、ブタンジオール、ヘキサ
ンジオール、ポリエチレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスライト、
グリセリン、ポリグリセリンなどの、2 個以上の水酸基を有するアルコールとのモノエス
テル、ジエステル及びポリエステルが挙げられる。さらに、これらのオキシアルキル化物
が挙げられる。さらに、上記の酸とアリルアルコールとのエステル及びそのオキシアルキ
ル化物が挙げられる。さらに、ジアリルアクリルアミド、ジアリルフタレート、トリアリ
ルシトレート、トリ - モノアリル - ポリエチレン - グリコエーテル - シトレート；ジオール
又はポリオールのアリルエーテル、及びこれらのオキソエチル化物が挙げられる。最後の
グループの代表例としては、グリセリン、トリメチロールプロパン又はペンタエリスラ
イトのポリアリルエーテル、及びこれらのオキソエチル化物が挙げられる。さらに、テト
ラアリルオキシエタン、ポリグリシジルアリルエーテル、エチレングリコールグリシドエ
ーテル及びグリセリングリシジルエーテルが挙げられる。最後に、アミン、及び少なく
も 2 つのエチレン性不飽和置換基を有するアミン塩が挙げられる。その例として、ジアリ
ルアミン、トリアリルアミン及びテトラアリルアンモニウム塩化物が挙げられる。

10

【 0 0 3 2 】

20

ラジカル重合は、過酸化物質及びアゾ物質（ペルオキソ - 硫酸カリウム、ペルオキソ二硫酸カリウム、*t* - ブチルヒドロペルオキシド、2 , 2 ' - アゾ - ビス（2 - メチレンプロピオンアミジン）ジヒドロクロライド、過酸化水素など）と 1 種以上の還元剤（亜硫酸カリウム、ホルムアミジンスルフィネートカリウム、アスコルビン酸など）とを含む、通常の酸化 - 還元系を用いて開始される。ここでは、酸化剤が好ましく用いられる。工業的規模の重合を行う際には、重合の開始は好ましくは光触媒および増感剤を用いて行う。

【 0 0 3 3 】

本発明の組成物は塊状で得られる。従って、さらなる用途のためには寸断が必要になる。通常、寸断の最初の工程は切断であり、これによって円板、マット又は小ブロックが得られる。もしマットの形を保持するのであれば、さらなる切断によってマットの様々な形
が得られる。このようにして小さい正方形の断面を有する棒が得られるが、もしこれらの
棒を植物への栄養供給ができる範囲内に押し込めば、植物の根に、成長に必要な鉱物及び
肥料が供給される。しかし、土壤類似の細粒が直接に得られるような切断機を直ちに用い
ることも可能である。これらの細粒は、外観と性質とにおいて表層土に特によく類似して
いる。製造されたばかりの組成物は、少し粘着性を有する。この性質が、細粒をまとめて
圧搾することによって様々な形状のものを製造するのに利用される。

30

【 0 0 3 4 】

本発明の組成物は、植物の発芽、成長及び栽培に好ましく用いられる。組成物が土壌と混合された場合、それが好ましくない土壌であったり悪天候にさらされたりしたとしても、最も良い結果が期待できる。なお、本発明の組成物は灌水を節約させることのできるものであり、それ故、雨の少ない耕作地帯において特に役に立つものである。本発明の組成物を、単に植物の栽培だけに使用することも可能である。応用の特殊な形としては、貯水槽と毛細管によって繋がった植木鉢中での使用法を挙げることができる。この場合、細粒状であってスポンジ構造を含む組成物が貯水槽から水や肥料を捉え、これらが根から植物に吸収されるのである。

40

【 0 0 3 5 】

細孔やポケットを持った細粒は、多種類の固体の担体となり得る。数多くの組み合わせの可能性の中から特に挙げられるのは、細粒状組成物の細孔やポケットを唐胡麻粉で充填することである。唐胡麻粉は胡麻油を得るときに生成するものであり、固形肥料の 1 種に数えられる。

50

【0036】

更なる可能性としては、肥料の含まれていない組成物と、木粉又はおがくずとの組み合わせがある。これは後で乾燥され、犬や猫などの動物用の寝藁として使われる。

【0037】

興味深いのは、後で細粒を、そのままの形で用いると通常は非常に問題があるような最も細かくしばしば微粉末状である合成重合体粒子で充填する場合である。製造したての細粒は粘着力が少しあるので、細粒を濡らすことなく織物や羊毛に付着させることができる。ミネラル分や養分の蓄えがあるところに吸水性の組成物を固定する必要があるところでは、この組成物は有用である。それは斜面栽培の場合である。その他の応用としては、商品や棺のための詰め物としての用途がある。

10

【0038】

これらの細粒を含有した織物および羊毛に、軽量で水に浮くような天然又は合成の材料を添加すると、これらの組成物は、湿地帯で米などの植物を栽培するのに用いることができ、また、適切に提供されれば、昆虫を駆除するために用いることもできる。

【0039】

以下の実施例により、本発明の組成物はすばらしい性質を有し且つポケット構造を備えており、様々な固体や液体の物質に対し、その有する性質を高めるとともに別の性質をも付与するものであることが分かる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0040】

20

以下の鉱物性物質を使用した。

(a) アイフェル溶岩：アイフェルゴルト - 原石粉末；F A . ラバ - ウニオン G m b H (D - 5 3 4 8 9 ジンツィッヒ) 製

(b) 火山土：F a . メルケル - ツェセメントベルケ G m b H (D - 8 6 6 6 5 ハールブルク) 製

(c) ベントナイト：スメクトニト アグラ - ベントニト 0 / 8、F a . マルクス ベルクバウ G m b H & C o . (D - 5 4 3 1 ルパッハ - ゴルトハウゼン) 製

【0041】

さらに、以下の物質を使用した。

F a . メルク オイロラブ G m b H (D - 4 4 8 6 6 ボーフム) 製の薬品。

30

F a . ワコー ケミカルズ G m b H (ノイス) 製、ワコー V - 5 0。

F a . ベエルレ & C o (D - 7 6 5 9 3 ゲルンスバッハ / ライン) 製、ケイ酸カリウム (カリ水ガラス、28 - 30 ° B e 型)。

【実施例 1】

【0042】

アイフェルゴルト 40 . 0 g、火山土 15 . 0 g 及びベントナイト 15 . 0 g を、きめ細かく攪拌しながら、軟水炭酸水 40 . 0 g の中に添加した。この中に、アクリルアミド 15 . 0 g、アクリル酸 35 . 0 g、1, 4 - ブタンジオールジアクリレート 160 mg 及び軟水 30 . 0 g を含む溶液を攪拌しながら少量ずつ添加し、発泡を調整できるようにした。発泡終了後、次に示す触媒を次に示す順序で加えて重合を開始した：和光 - V 5 0 水溶液 (1 . 0 重量%) 1 m l、ペルオキシ二硫酸ナトリウム水溶液 (1 . 0 重量%) 2 m l、アスコルビン酸水溶液 (0 . 2 重量%) 1 m l、及び二亜硫酸カリウム水溶液 (1 . 25 重量%) 1 m l。スポンジ状の外観をした、内部に数多くの細孔を有する丈夫な塊状の組成物が製造された。数分後、この塊は薄切りする事ができた。この組成物の水分吸収量は極めて低かった。というのは、組成物中の重合体の酸基がまだ中和されていないからである。しかし、アンモニア性液体は、急速に且つ吸収性良く吸収された。一方、薄切りした組成物を水酸化カリウム 15 . 0 g とケイ酸カリウム (50 重量%) 3 . 0 g とを含む水道水 (ドイツ硬度 20 °) に漬けておくと、24 時間後にはその重量が 30 倍に増大した。

40

【実施例 2】

50

【 0 0 4 3 】

アイフェルゴルト 40.0 g、火山土 15.0 g 及びベントナイト 15.0 g を、きめ細かく攪拌しながら、軟水炭酸水 70.0 g の中に添加した。この中に、ケイ酸カリウム (50 重量%) 5.0 g、及びアクリル酸 50.0 g と 1, 4 - ブタンジオールジアクリレート 160 mg との混合物を攪拌しながら少量ずつ添加し、発泡を調整できるようにした。発泡終了後、実施例 1 と同様の方法で、重合を開始した。薄切りした組成物を水酸化カリウム 21.5 g を含む水道水 (ドイツ硬度 20 °) に漬けておくと、24 時間後にはその重量が約 40 倍に増大した。

【実施例 3】

【 0 0 4 4 】

10

アイフェルゴルト 20.0 g 及びベントナイト 5.0 g を、きめ細かく攪拌しながら、軟水炭酸水 70.0 g の中に添加した。この中に、ケイ酸カリウム (50 重量%) 5.0 g、及びアクリル酸 50.0 g と 1, 4 - ブタンジオールジアクリレート 160 mg との混合物を攪拌しながら少量ずつ添加し、発泡を調整できるようにした。発泡終了後、実施例 1 と同様の方法で、重合を開始した。薄切りした組成物を水酸化カリウム 21.5 g を含む水道水 (ドイツ硬度 20 °) に漬けておくと、24 時間後にはその重量が約 60 倍に増大した。

【実施例 4】

【 0 0 4 5 】

20

アイフェルゴルト 115.0 g、火山土 15.0 g 及びベントナイト 20.0 g を、きめ細かく攪拌しながら、ケイ酸カリウム (50 重量%) 12.0 g、水酸化カリウム 14.0 g、尿素 2.0 g 及びりん酸 (50 重量%) 1.5 g を含む軟水炭酸水 64.0 g の中に添加した。この中にペルオキシ二硫酸ナトリウム水溶液 (1.0 重量%) 2 ml を添加した。その後、アクリル酸 50.0 g 及び 1, 4 - ブタンジオールジアクリレート 200 mg の混合物を攪拌しながら少量ずつ添加し、発泡を調整できるようにした。発泡終了後、実施例 1 と同様の方法で、重合を開始した。薄切りした組成物を水道水 (ドイツ硬度 20 °) に漬けておくと、24 時間後にはその重量が約 20 倍に増大した。

【実施例 5】

【 0 0 4 6 】

30

アイフェルゴルト 100.0 g、火山土 15.0 g、及びベントナイトと増量粘土とを含む混合物 (ベントナイトと増量粘土の混合比は 1 : 1、更に 50 % 水酸化カリウム溶液 10.0 g とケイ酸カリウム 12.0 g とを口ウの中に内蔵したものを含む) 40.0 g を、きめ細かく攪拌しながら、尿素 2.0 g、りん酸 (40 重量%) 1.5 g 及び水酸化カリウム 14.0 g を含む軟水炭酸水 64.0 g の中に添加した。この中にペルオキシ二硫酸ナトリウム水溶液 (1.0 重量%) 2 ml を添加した。その後、アクリル酸 50.0 g 及び 1, 4 - ブタンジオールジアクリレート 200 mg の混合物を攪拌しながら少量ずつ添加し、発泡を調整できるようにした。発泡終了後、実施例 1 と同様の方法で、重合を開始した。薄切りした組成物を水道水 (ドイツ硬度 20 °) に漬けておくと、24 時間後にはその重量が約 28 倍に増大した。

【実施例 6】

40

【 0 0 4 7 】

実施例 4 と同様の方法で製造した組成物の中から取り出し、その後寸断して得られた 100 g の細粒を、15.0 g の炭酸カルシウムとよく混合し、部分乾燥し、大麦栽培用の培地に用い、良い結果を得た。

【実施例 7】

【 0 0 4 8 】

実施例 4 と同様の方法で製造した組成物の中から取り出し、その後寸断して得られた 100 g の細粒を、100 g のおが屑とよく混合し、部分乾燥し、動物の寝藁に用いた。

【実施例 8】

【 0 0 4 9 】

50

実施例 4 と同様の方法で製造した組成物の中から取り出し、その後寸断して得られた 100 g の細粒を、100 g の唐胡麻粉とよく混合し、部分乾燥し、窓台に置く植木箱用に用いた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 5 G 3/04 (2006.01)		B 0 1 J 20/10	C
C 0 8 K 3/34 (2006.01)		C 0 5 G 3/00	1 0 3
C 0 8 K 7/24 (2006.01)		C 0 5 G 3/04	
C 0 8 L 101/14 (2006.01)		C 0 8 K 3/34	
C 0 9 K 17/02 (2006.01)		C 0 8 K 7/24	
C 0 9 K 17/20 (2006.01)		C 0 8 L 101/14	
C 0 9 K 101/00 (2006.01)		C 0 9 K 17/02	H
		C 0 9 K 17/20	H
		C 0 9 K 101:00	

(72)発明者 ファブリッツ, ゲルハルト
ドイツ国、4 7 8 0 0 クレーフェルト、コイトマンシュトラッセ 2 6 9

審査官 天野 宏樹

(56)参考文献 特開平 0 1 - 2 4 3 9 2 7 (J P , A)
特開昭 6 0 - 1 6 6 2 5 1 (J P , A)
特開昭 6 0 - 1 0 6 5 3 1 (J P , A)
特開昭 5 0 - 1 5 7 1 3 6 (J P , A)
特表平 1 1 - 5 1 1 1 8 3 (J P , A)
特表昭 5 8 - 5 0 1 2 3 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C09K17/00-17/52,101/00
A01G1/00,7/00
A01N25/08-25/10
B01J20/00-20/34
C05G3/00,3/04