

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-257151

(P2004-257151A)

(43) 公開日 平成16年9月16日(2004.9.16)

| (51) Int. Cl. <sup>7</sup> | F I        | テーマコード (参考) |
|----------------------------|------------|-------------|
| EO2B 3/04                  | EO2B 3/04  | 3O1 2B022   |
| AO1G 1/00                  | AO1G 1/00  | 3O3D 2D018  |
| AO1G 7/00                  | AO1G 7/00  | 6O2C 2D044  |
| BO1J 20/26                 | BO1J 20/26 | D 4G066     |
| EO2D 17/20                 | EO2D 17/20 | 1O2A        |

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 24 頁)

|           |                            |          |   |
|-----------|----------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2003-50313 (P2003-50313) | (71) 出願人 | 000002288<br>三洋化成工業株式会社<br>京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 |
| (22) 出願日  | 平成15年2月27日 (2003.2.27)     | (72) 発明者 | 糟谷 和宏<br>京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内          |
|           |                            | (72) 発明者 | 藤浦 洋二<br>京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内          |
|           |                            | (72) 発明者 | 栗山 智<br>京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内           |
|           |                            | Fターム(参考) | 2B022 BA21 BB01<br>2D018 AA06                   |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 土のう代替品及び回収再利用方法

(57) 【要約】

【課題】 使用後回収して植物体育成用保水剤として再利用できる土のう代替品及びその再利用方法を提供する。

【解決手段】 吸水性樹脂(A)の粉末と、これを入れる袋状の布からなる土のう代替品において、該(A)が、カルシウムイオン吸収量が乾燥重量1gあたり0~100mgであり、25のイオン交換水中での吸水倍率が10~1,000倍であることを特徴とする土のう代替品である。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

吸水性樹脂 (A) の粉末と、これを入れる袋状の布からなる土のう代替品において、該 (A) が、カルシウムイオン吸収量が乾燥重量 1 g あたり 0 ~ 100 mg であり、25 のイオン交換水中での吸水倍率が 10 ~ 1,000 倍であることを特徴とする土のう代替品。

## 【請求項 2】

前記 (A) の塩素イオンの含有量が乾燥重量 1 g あたり 0.07 ~ 7 mmol であることを特徴とする請求項 1 記載の土のう代替品。

## 【請求項 3】

前記 (A) がノニオン系吸水性樹脂及び / 又はアニオン系吸水性樹脂であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の土のう代替品。

## 【請求項 4】

前記 (A) のゲル強度が 10,000 ~ 50,000 ダイ / cm<sup>2</sup> である請求項 1 ~ 3 の何れか記載の土のう代替品。

## 【請求項 5】

更に前記布を覆う外袋を備える請求項 1 ~ 4 の何れか記載の土のう代替品。

## 【請求項 6】

使用済の前記請求項 1 ~ 4 の何れか記載の土のう代替品の吸水性樹脂を使用した植物育成用保水剤。

## 【請求項 7】

使用済の前記請求項 1 ~ 4 の何れか記載の土のう代替品中の吸水性樹脂を回収して植物育成用保水剤として再利用する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は土のう代替品に関する。さらに詳しくは、再利用可能な吸水性樹脂が入った土のう代替品及び使用後その吸水性樹脂を回収して植物育成用保水剤として再利用する方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来、洪水や水災害等の際に水や土砂の侵入を防ぐために応急処置的に土のうが用いられているが、近年土砂を詰めた袋からなる土のうに替わり、取り扱い易さや保管し易さから水膨潤性吸水性樹脂を通水性のある袋に詰め、使用時に給水により、ゲル化、膨潤させて用いる土のう代替品が考案されている。そして、使用後の該土のう代替品の処理方法として、金属の無機酸塩及び / 又は塩基性基を分子内に 2 個以上有する有機化合物で処理する方法が提案されている (特許文献 1)。

## 【0003】

## 【特許文献 1】

特開 2002 - 58998 号公報

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかし、使用後の土のう代替品を処理しても、土のう代替品は吸水した水を排出してその容積が減少するのみであり、使用後は焼却等で廃棄されるのみで、使用済の土のう代替品中の吸水性樹脂即ちゲル状又は粉末状の吸水性樹脂が再利用されることはなく、資源として無駄であり、使用後に再利用できる土のう代替品が望まれていた。

## 【0005】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記問題点を改善した吸水性樹脂入りの土のう代替品を得るべく鋭意検討した結果、植物育成用保水剤として使用可能な吸水性樹脂を使用して吸水性樹脂入り土の

10

20

30

40

50

う代替品を構成すれば、使用後回収したゲル状又は粉末状の吸水性樹脂は廃棄せず植物体育成用保水剤として再使用できることを見だし本発明に到達した。

即ち本発明は、吸水性樹脂(A)の粉末と、これを入れる袋状の布からなる土のう代替品において、該(A)が、カルシウムイオン吸収量が乾燥重量1gあたり0~100mgであり、25のイオン交換水中での吸水倍率が10~1,000倍であることを特徴とする土のう代替品である。

#### 【0006】

##### 【発明の実施の形態】

本発明において吸水性樹脂(A)としては、カルシウムイオン吸収量が乾燥重量1gあたり0~100mgであり、25のイオン交換水中での吸水倍率が10~1,000倍であり、且つその平均粒径が10~1,000 $\mu$ mである吸水性樹脂であればアニオン系、ノニオン系、カチオン系吸水性樹脂であれ特に限定はないが、具体的には例えば下記の(1)~(5)の吸水性樹脂(a)にカルシウムイオン吸収量を調整したものが挙げられる。

(1)デンプン又はセルロース等の多糖類(イ-1)及び/若しくは単糖類(イ-2)と水溶性単量体及び/若しくは加水分解により水溶性となる単量体から選ばれる1種以上の単量体(ロ)と、架橋剤(ハ)とを必須成分として重合させ、必要により加水分解を行うことにより得られる吸水性樹脂。

(イ-1)としてはショ糖、セルロース、CMC、デンプン等が挙げられ、(イ-2)としてはペンタエリスリトール、ジグリセリン、ソルビトール、キシリトール、マンニトール、ジペンタエリスリトール、グルコース、フルクトース等が挙げられる。

#### 【0007】

(ロ)としては例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基を有するラジカル重合性水溶性単量体及びそれらの塩、及び水酸基、アミド基、3級アミノ基、第4級アンモニウム塩基を有するラジカル重合性水溶性単量体等が挙げられる。

カルボキシル基を有するラジカル重合性水溶性単量体としては、例えば不飽和モノ又はポリ(2価~6価)カルボン酸[(メタ)アクリル酸(アクリル酸及び/又はメタクリル酸をいう。以下同様の記載を用いる)、マレイン酸、マレイン酸モノアルキル(炭素数1~9)エステル、フマル酸、フマル酸モノアルキル(炭素数1~9)エステル、クロトン酸、ソルビン酸、イタコン酸、イタコン酸モノアルキル(炭素数1~9)エステル、イタコン酸グリコールモノエーテル、ケイ皮酸、シトラコン酸、シトラコン酸モノアルキル(炭素数1~9)エステル等]及びそれらの無水物[無水マレイン酸等]等が挙げられる。

#### 【0008】

スルホン酸基を有するラジカル重合性水溶性単量体としては、例えば、脂肪族又は芳香族ビニルスルホン酸(ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、スチレンスルホン酸等)、2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロキシプロピルスルホン酸、(メタ)アクリルアルキルスルホン酸[(メタ)アクリル酸スルホエチル、(メタ)アクリル酸スルホプロピル等]、(メタ)ア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等]等が挙げられる。

リン酸基を有するラジカル重合性水溶性単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルリン酸モノエステル[2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリロイルホスフェート、フェニル-2-アクリロイルロキシエチルホスフェート等]等が挙げられる。

上記カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基を含有する水溶性単量体の塩[例えばアルカリ金属塩(ナトリウム塩、カリウム塩等)、アルカリ土類金属塩(カルシウム塩、マグネシウム塩等)、アミン塩もしくはアンモニウム塩等]等が挙げられる。

#### 【0009】

水酸基含有ラジカル重合性水溶性単量体[アルキル基の炭素数が2~3個のヒドロキシアルキルモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(重量平均分子量Mw:100~4,000)モノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(Mw:100~4,000)モノ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(Mw:1

10

20

30

40

50

00~4000)モノ(メタ)アクリレート等];

アミド基含有ラジカル重合性水溶性単量体[例えば(メタ)アクリルアミド、N-アルキル(炭素数1~3)置換(メタ)アクリルアミド(N-メチルアクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド等)等];

3級アミノ基含有ラジカル重合性水溶性単量体[例えばジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド等];

第4級アンモニウム塩基含有ラジカル重合性水溶性単量体[例えば上記3級アミノ基含有単量体の4級化物(メチルクロライド、ジメチル硫酸、ベンジルクロライド、ジメチルカーボネート等の4級化剤を用いて4級化したもの)等];

エポキシ基含有ラジカル重合性水溶性単量体[例えばグリシジル(メタ)アクリレート等]

その他ラジカル重合性水溶性単量体[4-ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、N-ビニルピロリドン、N-ビニルアセトアミド等]等が挙げられる。

#### 【0010】

加水分解により水溶性となる単量体としては、少なくとも1個の加水分解性基[酸無水物基、低級アルキル(炭素数1~3)エステル基、ニトリル基等]を有するラジカル重合性単量体が挙げられる。酸無水物基を有するラジカル重合性単量体としては例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等の炭素数4~20のラジカル重合性単量体、エステル基を有するラジカル重合性単量体としては、例えば、モノエチレン性不飽和カルボン酸の低級アルキル(C1~C3)エステル[例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル等]、モノエチレン性不飽和アルコールのエステル[例えば、酢酸ビニル、酢酸(メタ)アリル等]等が挙げられる。ニトリル基を有するラジカル重合性単量体としては、例えば、(メタ)アクリロニトリル等が挙げられる。これらは加水分解は重合時であっても重合後であってもよく、通常加水分解によって塩を形成し水溶性となる。塩としては前記の塩形成基に記載した塩と同じものがあげられる。

これらの単量体は、単独で使用しても良いし、必要であれば2種以上を併用使用しても良い。

これらは2種以上併用してもよい。これらのうち好ましいものは、水溶性単量体である。より好ましいものは、水酸基含有ラジカル重合性水溶性単量体、アミド基含有ラジカル重合性水溶性単量体、カルボキシル基含有ラジカル重合性水溶性単量体及びその塩であり、特に好ましくは不飽和モノ又はポリカルボン酸及びその塩、最も好ましくは(メタ)アクリル酸及びその塩である。

#### 【0011】

架橋剤(ハ)としては、例えば、ラジカル重合性不飽和基を2個以上有する架橋剤、ラジカル重合性不飽和基と反応性官能基とを有する架橋剤、反応性官能基を2個以上有する架橋剤等が挙げられる。ラジカル重合性不飽和基を2個以上有する化合物の具体例としては、N、N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリン(ジ又はトリ)アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリアリルアミン、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、テトラアリロキシエタン及びペンタエリスリトールトリアリルエーテル等が挙げられる。

#### 【0012】

(イ)、(ロ)の官能基と反応し得る官能基を少なくとも1個有し、且つ少なくとも1個のラジカル重合性不飽和基を有する化合物[例えばヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、グリシジル(メタ)アクリレート等]が挙げられる。

(イ)、(ロ)の官能基と反応し得る官能基を2個以上有する化合物の具体例としては、多価アルコール(例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン等)、アルカノールアミン(例えば、ジエ

10

20

30

40

50

タノールアミン等)、及びポリアミン(例えば、ポリエチレンジアミン等)等が挙げられる。

これらの架橋剤は2種類以上を併用しても良い。これらのうち好ましいものは、ラジカル重合性不飽和基を2個以上有する共重合性の架橋剤であり、より好ましくはN,N'-メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラアリロキシエタン、ペンタエリスルトールトリアリルエーテル、トリアリルアミンである。

(イ)、(ロ)及び(ハ)の割合、吸水性樹脂の製造法は特に限定されない。

#### 【0013】

吸水性樹脂の製造法としては、例えば水溶液重合法、逆相懸濁重合法、噴霧重合法、光開始重合法、放射線重合法等が例示される。好ましい重合方法は、ラジカル重合開始剤を使用して水溶液重合する方法である。この場合のラジカル重合開始剤の種類と使用量、ラジカル重合条件についても特に限定はなく、通常と同様にできる。なお、これらの重合系に、必要により各種添加剤、連鎖移動剤(例えばチオール化合物等)等を添加しても差し支えない。

10

上記架橋剤の量が0.001%より少ない場合は、吸水時にゾル状になり、吸水性樹脂の機能である吸水・保水能力が小さくなる。また、乾燥性が非常に悪く、生産性が非効率的である。一方5%を超える場合は、逆に架橋が強くなりすぎ、十分な吸水・保水能力を発揮しない。これらの重合系に、必要により各種添加剤、連鎖移動剤(例えば、チオール化合物等)、界面活性剤等を添加しても差し支えない。

20

#### 【0014】

架橋する場合は、上記の架橋剤(ハ)を使用して架橋する場合と、架橋剤を使用しないで特定の温度に加熱して水酸基やアミド基等の官能基の反応性を利用した熱架橋による架橋の場合がある。該熱架橋を行える好ましい重合体としては(メタ)アクリルアミド、アルキル基の炭素数が2~3個のヒドロキシアルキルモノ(メタ)アクリレートを含む重合体が挙げられ、具体的には(メタ)アクリルアミド/(メタ)アクリル酸(アルカリ金属塩)共重合体、ヒドロキシアルキルモノ(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸(アルカリ金属塩)共重合体等を例示することができる。

#### 【0015】

熱架橋を行う方法としては、目的の粒径に調整する前に、重合体を所定温度に加熱して熱架橋させた後、必要により粉碎を行って目的の粒径に粒度調整しても良いが、好ましくは、重合体を目的の粒径の粉末状あるいは粒子状に粒度調整した後、所定温度に加熱して熱架橋させることにより、いわゆる表面架橋の原理で内部の架橋密度が低くかつ外部の架橋密度の高い吸水性樹脂を得る方法である。熱架橋の際の加熱温度は、好ましくは120~230、より好ましくは140~220である。加熱温度が120~230であると、加熱架橋が早く進行し、重合体が熱分解せず、品質が低下しないので好ましい。加熱時間に関しては、達成したい架橋度によって種々異なるが、目的の温度に達してから、好ましくは1~600分、更に好ましくは5~300分である。加熱時間が1分未満ではうまく熱架橋が起こらぬことがあり、一方加熱時間が600分を超えると、加熱する温度や重合体の組成にもよるが、一部分解が開始する場合がある。

30

40

#### 【0016】

含水ゲル状重合体の乾燥温度は、好ましくは60~230であり、より好ましくは100~200であり、特に好ましくは105~180である。乾燥温度が60以上の場合、乾燥に多くの時間を必要とせず経済的であり、一方、230以下である場合は、副反応や樹脂の分解等が起こりにくく、吸収性能と吸収速度が低下しない。乾燥する装置は通常の装置でよく、例えば、ドラムドライヤー、平行流バンド乾燥機(トンネル乾燥機)、通気バンド乾燥機、噴出流(ノズルジェット)乾燥機、箱型熱風乾燥機、赤外線乾燥機等が挙げられる。特に熱源は限定されない。これらの乾燥機は複数個を組み合わせで使用することもできる。乾燥後、粉碎し、さらに必要により粒度調整して吸水性樹脂を得る。粉碎機は従来公知のものが使用でき、粒度調整も篩い振とう機等の従来公知のものが使

50

用できる。

吸水性樹脂の製造法等は特開昭52-25886号、特公昭53-46199号、特公昭53-46200号及び特公昭55-21041号公報に詳細に記載されているものと同じものが挙げられる。

【0017】

(2) 上記(イ)と(ロ)とを重合させたもの(デンプン-アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、セルロース-アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物等)；

(3) 上記(イ)の架橋物(カルボキシメチルセルロースの架橋物等)；

(4) 上記(ロ)と(ハ)との共重合体(架橋されたポリアクリルアミドの部分加水分解物、架橋されたアクリル酸-アクリルアミド共重合体、架橋されたポリスルホン酸塩(架橋されたスルホン化ポリスチレン等)、架橋されたポリアクリル酸塩/ポリスルホン酸塩共重合体、ビニルエステル-不飽和カルボン酸共重合体ケン化物(特開昭52-14689号及び特開昭52-27455号公報に記載されているもの等)、架橋されたポリアクリル酸(塩)、架橋されたアクリル酸-アクリル酸エステル共重合体、架橋されたイソブチレン-無水マレイン酸共重合体、架橋されたポリビニルピロリドン、及び架橋されたカルボン酸変性ポリビニルアルコール)；並びに、

(5) 自己架橋性を有する上記(ロ)の重合体(自己架橋型ポリアクリル酸塩等)；

が挙げられる。以上例示した吸水性樹脂は2種以上併用してもよい。

中和塩の形態の吸水性樹脂である場合の塩の種類及び中和度については特に限定はないが、塩の種類としては好ましくはアルカリ金属塩であり、より好ましくはナトリウム塩及びカリウム塩であり、酸基に対する中和度は好ましくは50~90モル%であり、より好ましくは60~80モル%である。

以上例示した吸水性樹脂(a)は2種以上併用してもよい。

【0018】

これらの吸水性樹脂(a)のうち、好ましいものは架橋ポリアクリルアミド共重合体等のノニオン系吸水性樹脂；架橋されたポリアクリル酸(塩)、架橋されたアクリル酸-アクリル酸エステル共重合体、架橋されたイソブチレン-無水マレイン酸共重合体、及び架橋されたカルボン酸変性ポリビニルアルコール等のアニオン系吸水性樹脂であり、より好ましくは架橋ポリアクリルアミド共重合体及び架橋されたポリアクリル酸(塩)であり、特に好ましくは架橋されたポリアクリル酸(塩)である。

(a)の吸水倍率は、上記の架橋構造、特に架橋密度に依存し、一般に架橋密度が低い程、吸水倍率が大きくなる傾向がある。(a)の架橋密度は、全単量体に対する分岐点のモル%で、好ましくは0.01~10mol%、より好ましくは0.05~5mol%である。架橋剤により架橋構造を導入する場合、架橋剤の全単量体(該架橋剤自体をも含む)に対する共重合重量比は、好ましくは0.005~3wt.%、好ましくは0.01~2wt.%である。

【0019】

(a)の架橋密度が10mol%以下の場合には、(a)の吸水倍率が大きくなるために、吸水性樹脂の吸水・保水効果が大きくなる。一方、架橋密度が0.01mol%以上の場合には、該(a)の機械的強度が強くなり、取扱いが良好となる。

このようにして得られる(a)又は(A)は、粉末及び/又は粒状として使用する。粉末及び/又は粒状の形態、大きさは特に限定はないが、粉末の場合は平均粒子径(質量メジアン粒径)は好ましくは50~1000µmであり、25~1200µmの範囲の粒子が95質量%以上となるように粉碎したものをを用いることができる。特に好ましくは平均粒径が100~600µmであり、50~850µmの範囲の粒子が95質量%以上である。

ここで平均粒子径は質量平均粒子径を意味し、質量平均粒子径は、架橋重合体の各粒度分布を横軸が粒子径、縦軸が質量基準の含有量の対数確率紙にプロットし、全体の50%を占めるところの粒子径を求める方法により測定する。

上記の様に平均粒径は粉碎及び篩いによりコントロールできる。また逆相懸濁重合の場合

は重合条件によりコントロールすることもできる。

【0020】

本発明における(A)はカルシウムイオン吸収量が乾燥重量1gあたり0~100mgであることが必要である。

本発明において、「カルシウムイオン吸収量」は例えば以下の方法により好適に測定可能である。

(カルシウムイオン吸収量の測定)

1gの乾燥した吸水性樹脂(A)を、カルシウムイオン濃度200mg/Lの塩化カルシウム水溶液1Lに添加し、時々攪拌しながら25℃で48時間、恒温槽中で放置して、該(A)を膨潤させつつカルシウムイオンを吸収させる。膨潤した(A)を分離し、残存する上清(上記塩化カルシウム水溶液の過剰分)中のカルシウムイオン濃度を原子吸光分析により定量する(mg/L)。

10

【0021】

この際、上記原子吸光分析法によるカルシウムイオン分析においては、下記の条件が使用可能である。

<原子吸光分析の測定条件>

原子吸光分析装置：島津製作所社製、商品名：AA-6500オートシステム

点灯条件：Ca#8

電流：10mA/0mA

波長：422.7nm

20

スリット幅：0.5μm

このようにして測定したカルシウムイオン濃度の定量値( )に基づき、吸水性樹脂(A)1gあたりのカルシウムイオン吸収量は、次式により求められる。(A)と上清の分離に際し、未架橋の水溶性高分子が上清中に溶解している可能性があるため、必要に応じて、重量平均分子量1,000~3,000程度の限外濾過膜を用いた限外濾過による分離を行う。

吸水性樹脂(A)1gあたりのカルシウムイオン吸収量(mg/g) = 200 -

【0022】

上記方法により測定された「カルシウムイオン吸収量」が吸水性樹脂の乾燥重量1gあたり100mgを超える場合には、植物体育成用保水剤として使用した場合に、吸水性樹脂(A)に接触する植物体に「カルシウムイオン欠乏症」が生じ易くなり、植物が枯渇しやすくなる。本発明において植物体育成用保水剤として有効に発揮されるためには、この「カルシウムイオン吸収量」は、吸水性樹脂の乾燥重量1gあたり0~100mgであり、好ましくは0~80mgである。

30

ポリアクリル酸塩系の吸水性樹脂の場合には、吸水性樹脂(A)のカルシウムイオン吸収量を100mg以下とするために、該(A)が「カルボキシル基の多価金属塩」を含有することが、好ましい一態様である。該多価金属塩のイオンとしては、例えば、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、B<sup>3+</sup>、Be<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Mn<sup>2+</sup>等が挙げられる。中でも、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、B<sup>3+</sup>、Be<sup>2+</sup>が好ましく、Ca<sup>2+</sup>が特に好ましい。

40

該多価金属塩の含有量は、吸水性樹脂の乾燥重量1g当たり好ましくは0.1~7mmolであり、より好ましくは0.5~6.5mmolであり、特に好ましくは1.0~6.0mmolである。

【0023】

特にポリアクリル酸塩系の吸水性樹脂を使用する場合、アクリル酸及びアクリル酸のアルカリ金属塩を架橋重合させた後、上記の多価金属塩を添加する方法が好適に利用される。特に多価金属塩として塩化カルシウム、塩化マグネシウムを使用した場合には、アルカリ金属塩をCa、Mgに置換することにより、該吸水性樹脂のCa吸収量を抑制することができる。さらに後記する様に該吸水性樹脂に塩素イオンをも導入することができる。

これらの製造方法及び吸水性樹脂の具体例は、特願平10-316440号公報、特願平

50

11-290552号公報に記載されている。

【0024】

上記した「カルボキシル基の多価金属塩の含有量」は、例えば、以下の方法により測定可能である。

(カルボキシル基の多価金属塩の含有量の測定方法)

吸水性樹脂(A)をイオン交換水で充分洗浄した後乾燥し、0.2gの乾燥した(A)を、白金るつばに秤取り、電気炉で灰化した後、1N塩酸5mlで溶解、蒸留水を加えて50mlの定容として、原子吸光分析により多価金属イオン濃度(EmM)を求める。乾燥した(A)1g中のカルボキシル基多価金属塩の含有量は $E \times \text{価数} / 4$  (mmol)として算出される。この多価金属イオンの価数(例えば、Mgイオンであれば、価数=2)は、該多価金属イオンが混合している場合には、各多価金属イオンの価数を「重み付け平均」して得られた価数を用いる。

10

【0025】

この際、上記原子吸光分析法による陽イオンにおいては、前述した「カルシウムイオン分析」におけるのと同様の条件が使用可能である。

「ポリアクリル酸のアルカリ金属塩の架橋物」からなる従来のハイドロゲルは、非イオン性の親水性高分子架橋物からなるハイドロゲルと比較して著しく高い吸水倍率を有し、この高吸水倍率がゆえに従来、農業分野で吸水性樹脂として使用されてきた。しかしながら、このハイドロゲルは、解離性のイオン基の導入量が非常に大きく(例えば、アクリル酸のアルカリ金属塩の導入量が乾燥樹脂1gあたり約8mmol以上)、植物の生長に必須であるカルシウムイオン等の重金属イオンを吸着してしまい、植物生長を著しく阻害する傾向があった。上記の様にカルボキシル基を重金属塩とすると吸水倍率が低下してしまい、保水剤として十分な水分を補給することができなくなる。従って、カルボキシル基を重金属塩にする一方、

20

これに対して、解離性のイオン基(例えばカルボキシル基のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩)をある量導入して吸水倍率を確保する必要がある。上記解離性のイオン基を乾燥吸水性樹脂1gあたり0.3~7mmol導入した場合には、植物に対してカルシウムイオン欠乏症を生じさせることなく植物を育成させるに十分な保水効果(イオン交換水中での吸水倍率が10~1,000倍)を示すので好ましいことが見出されている。

【0026】

上記の様に、カルボキシル基を多価金属塩とすると吸水倍率が低下するので、吸水倍率を向上させるため、カルボキシル基を一定量以上のアルカリ金属塩とする必要がある。ここでカルボキシル基のアルカリ金属塩としては、ナトリウム塩又はカリウム塩が望ましい。(A)が、カルボキシル基を有するアニオン系吸水性樹脂の場合、該カルボキシル基のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩の含有量が、乾燥重量1gあたり好ましくは0.3~7mmolである。0.3mmol以上では吸水性樹脂の吸水倍率を10倍以上とすることが可能となり、7mmol以下であると、カルシウムイオン吸収量が乾燥吸水性樹脂1gあたり100mgを超えにくくなる。

30

【0027】

(カルボキシル基のアルカリ金属塩の含有量の測定方法)

吸水性樹脂(A)をイオン交換水で充分に洗浄した後乾燥し、0.2gの乾燥した(A)を、白金るつばに秤取り、電気炉で灰化した後、1N塩酸5mlで溶解、蒸留水を加えて50mlの定容として、原子吸光分析により陽イオン濃度(DmM)を求める。乾燥した(A)1g中のカルボキシル基塩の含有量は、 $D / 4$  (mmol = 1リットル中のモル濃度)として算出される。ここで使用した原子吸光分析用の溶液中の乾燥した(A)の濃度は、上述したように $0.2g / 50ml = 4g / 1L$  (リットル)であるから、乾燥した(A)1g中のカルボキシル基塩の含有量は、 $(D / 4)$  mmolとなる。

40

【0028】

さらに本発明においてはける前記(A)の塩素イオンの含有量が乾燥重量1gあたり0.07~7mmolが好ましいである。

50

塩素イオン含有量は例えば、以下の方法で測定できる。

(塩素イオン含有量の測定)

0.2 gの乾燥状態の(A)を200 mlのイオン交換水に浸漬し、2日間放置する。この上清をフィルターで濾過し、濾液中の塩素イオン濃度をイオン分析計(Ion Analyzer IA-100、東亜電波工業)により分析する。このようにして求めた塩素イオン濃度に基づき、上記イオン交換水200 ml中の塩素イオン量を計算により求め、該計算値を乾燥吸水性樹脂(A)0.2 g中の塩素イオン量とする。

【0029】

この際、上記イオン分析計による塩素イオン分析においては、下記の条件が使用可能である。

10

<イオン分析計の測定条件>

カラム：陰イオン用カラムPCI-201S(東亜電波工業社製)、及びカードカラムPCI-201SG(東亜電波工業社製)

溶媒：陰イオン用溶離液(東亜電波工業社製)

カラム槽温度：40 ± 4

上記方法により測定された「塩素イオン含有量」が吸水性樹脂(A)の乾燥重量1 gあたり0.07 ~ 7 mmolであると、後述する実施例に示すように上記の「カルシウムイオン欠乏症」を抑制することが可能となる。「塩素イオン含有量」はより好ましくは0.5 ~ 6.5 mmolであり、特に好ましくは1.0 ~ 6.0 mmolである。

塩素イオンのカウンター陽イオンの種類に特に制限はないが、Na, K, Ca, NH<sub>4</sub>イオンであることが好ましい。中でも、Naイオンであることが特に好ましい。

20

【0030】

吸水性樹脂(aA)に塩素イオンを含有させる方法としては、該(a)に塩素イオンを含有する水溶液を吸収させることによって行うことができる。また、(A)を水中で合成する場合には、この水溶液に塩素イオンを含有させておく方法がより好ましい。この時、塩素イオンの添加量は得られる吸水性樹脂(A)の乾燥重量1 gあたり0.07 ~ 7 mmolとなるように設定する。

また、既に(a)が塩素イオンを乾燥重量1 gあたり7 mmol以上含有している場合は、これを塩素イオンを含まない(あるいは低塩素イオン濃度の)水で洗浄することにより、塩素イオンの含有量を所望の設定値まで低減させることもできる。

30

【0031】

吸水性樹脂(A)の純水に対する吸水倍率は、通常10 ~ 1000倍、好ましくは100 ~ 1000倍である。吸水倍率が10倍未満であると吸水しても膨潤する度合いがあまり大きくない。また、吸水性樹脂のゲル強度も大きい程好ましく、好ましくは10,000 ~ 50,000 ダイン/cm<sup>2</sup>であり、より好ましくは20,000 ~ 50,000 ダイン/cm<sup>2</sup>である。ゲル強度が10,000 ダイン/cm<sup>2</sup>倍以上であると膨潤した後の土のうの袋を押し広げる力が強い。吸水性、ゲル強度は下記の方法で測定した。

【0032】

[吸水倍率の測定法]：250メッシュのナイロン製網で作成したティーバッグ(縦20 cm、横10 cm)に、30 ~ 100メッシュ(150 ~ 500 μ)の粒径に調整した吸水性樹脂0.2 gを入れ、純水500 ml中に1時間浸漬して吸収させた後、15分間吊して水切りしてから増加質量を測定して純水に対する吸水倍率とする。

40

[ゲル強度の測定法]：予め吸水性樹脂の生理食塩水に対する吸液量(Mg/g)を上記吸水性測定と同じティーバッグ法(JIS K7223-1996に準拠)で測定した。

[(M × 0.75) - 1] gの生理食塩水を100 ccのビーカーに採り、600 rpsで攪拌しながら1 gの吸水性樹脂(150 ~ 250 ミクロン)を添加して均一に吸収させ、表面が平滑な吸液ゲルを作製する。この吸液ゲルを25 に保温し、下記の条件でネオカードメーター(飯尾電機社製、M302型)を用いてゲル強度を測定した。

荷重 : 200 g

感圧軸の直径 : 8 mm

50

感圧軸の降下速度： 0.36 cm / 秒

【0033】

また、吸水性樹脂(A)の保水量/吸水量の比は好ましくは0.55~1.00であり、より好ましくは0.65~1.00である。保水量/吸水量の比が0.55以上であると吸水膨潤して土のう代替品としての役目をなし、積み重ねた場合にも離水が少ない。保水量/吸水量の比はモノマーの種類や架橋条件等によりコントロールできる。

また、吸水性樹脂(A)は、上記物性に加えて更にクリーブメーターによるその生理食塩水吸液ゲル弾性率が好ましくは $5 \times 10^3 \sim 20 \times 10^3 \text{ N/m}^2$ 、より好ましくは $6 \times 10^3 \sim 15 \times 10^3 \text{ N/m}^2$ であるとき、土のう代替品を積み重ねることによるゲルの反発弾性があり、荷重がなくなっても土のう代替品としての役目をなす。

10

ゲル弾性率は例えば重合条件(分子量と架橋度のバランス)等によって達成することができる。ゲル弾性率は吸水性樹脂の膨潤ゲルに一定の荷重(応力)をかけたときの瞬間圧縮変形量によって決められる弾性率のことであり、測定法は後記する。

【0034】

本発明における吸水性樹脂を入れる土のう代替品の袋としては柔軟性があり、且つ透水性があるのが好ましい。ここで透水性は100mlの25のイオン交換水が100cm<sup>2</sup>の面積を通過する時間(秒)で表すと30秒以下であり、好ましくは15秒以下であり、特に好ましくは5秒以下である。土のう代替品の袋は透水性シートで製造される。透水性シートとはシートに最初から孔があり水を通るシートの他に、孔があるシートを水溶性シートでラミネートしても水溶性シートが水に溶解してすぐに孔があいた状態になり透水性を有するものとなるものも含む。孔の大きさは水が通れば特に限定はないが、好ましくは0.1~5mm、特に好ましくは0.1~3mmである。

20

透水性シートの形態としては例えば編布、織布、不織布等の布帛;ポリエチレン、ポリプロピレン等のシートに微細な孔を数多く開けたもの等のメッシュフィルム等が挙げられる。透水性シートの厚みは0.1~5mmである。材質としては例えばポリエステル、ナイロン、アクリル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等及びその変性物等の合成樹脂又は繊維、レーヨン、アセテート等の半合成繊維、綿、羊毛、絹、パルプ繊維等の天然繊維等及びこれらの混紡、混織品等すべての繊維素材が適用できる。上記の透水性を有しない袋の場合は、水を注入できる開閉部を設けることにより、土のうが形成できる。開閉部の大きさは特に限定はない。

30

【0035】

吸水性樹脂を土のう代替品の袋に入れる場合は、(a)直接吸水性樹脂の粉末を入れる場合と(b)吸水性樹脂を透水性の袋に予め入れたいわゆるゲル化材を土のう代替品の袋に入れる場合がある。好ましくは(b)である。

(a)の場合は、例えば上記シートで袋の一端を開けた袋を形成し、その中に吸水性樹脂を入れた後袋を閉じる方法で製造できる。袋は水で膨潤した後も破れないことが必要であるため、通常袋は縫製、接着等で閉じられる。

【0036】

(b)の場合は、ゲル化材の袋は例えば水崩壊性の袋であってもよいし、水溶性の袋であってもよいし、閉じられた部分が水によって開封される袋であってもよい。水崩壊性の袋を形成する水崩壊性紙としては、例えば紙のパルプ繊維同士を水溶性若しくは親水性の糊料、水膨潤性ポリマー等で接着させて水との接触によりパルプ繊維同士がバラバラに崩壊する様にした紙(三島製紙社製の「ディゾルボWA」等)、さらにこれにヒートシール剤を併用して成形加工性(熱接着性)を加味した紙(三島製紙社製の「ディゾルボWAP」等)等が挙げられ、これらの紙は吸水により崩壊するスピードが速いものである。

40

【0037】

水溶性の袋を形成する水溶性のシート(フィルム)としては、水溶性ポバールフィルム、澱粉フィルム、カラギーナンフィルム等後記の水溶性高分子で形成されるシート(フィルム)が挙げられ、水崩壊性紙より水溶解(崩壊)速度は劣るものの、乾燥状態でのシート(フィルム)強度が大きいものである。また、上記水崩壊性紙と水溶性フィルムを貼り合

50

わせたラミネートシートを用いることもでき、これは少なくとも1種以上の、上記水崩壊性紙及び水溶性フィルムを接着、ラミネートしたもの（上記「ディゾルボWA」にポバールフィルムを貼り合わせた三島製紙社製の「ディゾルボWAL」等）が挙げられ、これらのラミネートシートは水への溶解（崩壊）性が速く且つフィルム強度がより大きくすることが出来る。さらに閉じられた部分が水によって開封され得る袋としては袋の少なくとも一部が水溶性高分子でシールされ、袋が透水性を有するもの（シート等）であればよい。透水性を有するシートの材質としては前記したものと同じでよい。好ましくは綿、麻、パルプ繊維、ナイロン等の親水性の材質である。

#### 【0038】

閉じられた部分が水によって開封される袋の場合は、透水性シートの少なくとも一部を水溶性高分子でシールする。すなわち、シール部分のシートの中に水溶性高分子を存在させた後シールした袋である。 10

水溶性高分子としては、シールによりシートを接着した後水溶性であれば特に限定はないが、通常重量平均分子量1,000~100万、好ましくは2,000~50万、特に好ましくは5,000~20万のものが挙げられる。重量平均分子量が1,000未満であると接着強度が弱く運搬時や作業時にシール部分が剥がれてしまう。100万を超えると水に溶解するのが遅くゲル化の時間が遅くなる。具体的には下記の(1)~(3)のものが挙げられる。

#### 【0039】

##### (1) 合成高分子

ポリビニルアルコール（ポバール；鹼化度は水に溶解すれば限定はないが、好ましくは70~95モル%であり、特に好ましくは75~90モル%）、ポリアクリルアミド、水溶性アクリル樹脂（アクリル酸ナトリウム、アクリル酸ヒドロキシエチル等の水溶性モノマーの単独又は共重合体）、水溶性ポリウレタン樹脂（イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のポリイソシアネートと分子量400~4000のポリエチレンオキシド等のポリオール等の反応物等）、水溶性エポキシ樹脂（分子量400~4000のポリエチレンオキシド等のポリオールとエチレングリコールジグリシジルエーテル等のポリエポキシドとの反応物等）、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン等； 20

##### (2) 半合成高分子

カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース系；酸化澱粉、変性澱粉等の澱粉系等； 30

##### (3) 天然高分子

コーンスターチ、小麦澱粉、タピオカ澱粉、馬鈴薯澱粉等の澱粉系；こんにゃくマンナン、ペクチン等の糖類；ふのり、寒天、アルギン酸ナトリウム等の海藻類；アラビアゴム、グアーガム、ローカストビーンガム、カラギーナン、トロロアオイ、トラガントガム等の植物粘質物；デキストラン、プルラン等の微生物による粘質物；にかわ、ゼラチン、カゼイン等のタンパク質等；

これらの内好ましくは合成高分子であり、特に好ましくはポリビニルアルコールである。

#### 【0040】

これらの材質が用いられるシールの形態としては例えば水溶性フィルム、水溶性コーティング剤、糊剤から選ばれるものが挙げられる。好ましくは水溶性フィルム、水溶性コーティング剤であり、特に好ましくは水溶性フィルムである。 40

水溶性フィルムとしては、水溶性の熱可塑性フィルムが好ましい。材料の重量平均分子量は好ましくは5000~100万、特に好ましくは1万~50万である。シートの厚みは特に限定はないが、好ましくは10 $\mu$ ~4mm、特に好ましくは50 $\mu$ ~2mmである。水溶性コーティング剤としては、重量平均分子量は好ましくは1000~50万、特に好ましくは5000~20万の水溶性高分子が使用できる。水溶性接着剤もこの中に含まれる。コーティング剤の濃度は刷毛、ローラー等で塗布できれば限定はないが、好ましくは10~100質量%である。コーティング剤を希釈する際に溶剤（トルエン、キシレン 50

等の芳香族系、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル系、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系等)や水が使用できる。粉末を塗布して熱溶融して接着してもよい。また、樹脂は非反応型であってもウレタンやエポキシ等の反応型であってもよい。コーティング剤の塗布量は固形分の重量で、好ましくは $0.1 \sim 50 \text{ g/m}^2$ 、特に好ましくは $0.2 \sim 20 \text{ g/m}^2$ である。糊剤としては、重量平均分子量は好ましくは $800 \sim 30$ 万、特に好ましくは $3000 \sim 15$ 万の水溶性高分子である。糊剤の濃度、塗布量等もコーティング剤と同じでよい。

#### 【0041】

吸水性樹脂を袋にいれたゲル化材の作製順は特に限定はない。袋はシートを二枚重ねてシールし袋状にしてもよいし、三枚以上重ねて袋状にしてもよい。一部が開いた最初から袋状のものに吸水性樹脂を入れた後開いた部分をシールして袋にしてもよい。水崩壊性、水溶性シート(フィルム)等を使用すると袋の表面が崩壊(溶解)するのでシールは縫製、接着であってもよいが、水溶性高分子を使用して袋にする場合はシートの一部を除きシールした後吸水性樹脂を入れその後残りの部分をシールする方法、シートの上に吸水性樹脂を置きその周囲をシールしてしまう方法等が挙げられる。

水溶性高分子でシールする場合は、ゲル化材の輸送時や取り扱い時にシール部分が剥がれない程度にシールされていれば特に限定はないが、通常ヒートシール(熱融着)、圧接着等で行われる。熱融着の温度は $50 \sim 300$ 、好ましくは $70 \sim 200$ である。圧接着の圧は $0.1 \sim 10 \text{ Kg/cm}^2$ であり、好ましくは $0.5 \sim 5 \text{ Kg/cm}^2$ である。これらの内好ましくはヒートシールである。通常は加圧下でヒートシールが行われる。条件は上記と同じでよい。これらのシールによってシート間の上記の水溶性高分子で二枚のシートを接着する。シートの接着強度は $0.1 \text{ kgf/25mm}$ 以上であり、好ましくは $0.2 \text{ kgf/25mm}$ 以上である。輸送時や取り扱い時にシール部分が剥がれない程度に接着すればよい。接着強度は下記の方法で測定できる。

[接着強度]接着強度測定装置で剥離強度( $180^\circ$ ピール剥離強度、引っ張り速度 $100 \text{ mm/分}$ 、単位; $\text{kgf/25mm}$ )を測定する。

#### 【0042】

水溶性フィルム若しくはコーティング剤を使用する場合は、シートの片面にフィルムを貼り合わせ若しくはコーティングした後、シートのフィルム若しくはコーティング面を内側にしてシールするか、一枚のシートのフィルム若しくはコーティング面を内側にして一方のシートと合わせシールしてもよい。また、シート間にフィルムを挿入しシールしてもよいし、コーティングの場合コーティング面が乾燥する前にシールしてもよい。糊剤の場合もコーティングと同様であるが、特にシール部のみ糊剤を塗布するのが好ましい。シート間に糊剤を挿入するか片方が両方のシートに糊剤を塗布した後シートの糊剤塗布面を合わせシールする。これらの方法を結合させることも可能である。これらの内好ましくはフィルムを貼り合わせたシート同士、又はコーティングしたシート同士を合わせてシールする方法である。これらの方法は作業性の面でも効率的である。

#### 【0043】

シートは吸水性樹脂を入れた後周囲をシールされ袋となるが、袋のシールされる全外周の長さの内、本発明の水溶性高分子でシールされる部分の占める割合は袋の全外周長さの $25\%$ 以上が好ましく、 $50\%$ 以上がさらに好ましく、 $75\%$ 以上が特に好ましい。最も好ましくは $100\%$ である。 $25\%$ 以上であればシール部が開封後吸水性樹脂が外部に出る時間が少なくなるからである。水溶性高分子でシールされていない残りの外周部分は水溶性高分子でないシール材(通常のポリエチレンシート、ポリプロピレンシート等)でシールされるか縫製してもよいが特に限定はない。シールの巾は取り扱い時に吸水性樹脂が袋から洩れなければ特に限定はないが、好ましくは $1 \sim 30 \text{ mm}$ であり、特に好ましくは $5 \sim 15 \text{ mm}$ である。

#### 【0044】

ゲル化材の袋に使用される全シートの面積の内、透水性シートの占める面積は $25\%$ 以上が好ましく、 $50\%$ 以上がさらに好ましく、 $75\%$ 以上が特に好ましい。最も好ましくは

10

20

30

40

50

100%である。25%以上であれば吸水性樹脂がすばやく吸水する水の量が十分に速く供給される。袋に使用される透水性シート以外のシートはここでいう透水性を持たないシートを指し、前記の水が通る穴を有さないものであり、穴があり通気性があっても水を通さないものをいう。材質は透水性シートのものと同じでよい。

ゲル化材の袋、シート形状は用途に応じて作製すればよく、円形、四角形（長方形、正方形、菱形、台形等）、三角形等任意の形でよく特に限定はないが通常四角形である。大きさも特に限定されないが、好ましくは四角形（特に長方形等）の1辺が5～30cm、特に好ましくは7～20cmである。1辺が5cm以上であればゲル化剤を生産する場合の効率もよく、30cm以下であると大きすぎて取り扱いが困難になることもない。

ゲル化材の1個の袋に挿入される吸水性樹脂の量は通常0.01～0.5g/cm<sup>2</sup>であり、好ましくは0.05～0.4g/cm<sup>2</sup>であり、特に好ましくは0.1～0.35g/cm<sup>2</sup>である。 10

このゲル化材を水性液状物に浸漬すれば、接着剤としての水溶性高分子が水に溶解し始め、同時に透水性シートを通して袋に侵入した水を吸水性樹脂が吸水膨潤し、その結果膨潤圧によってシートの接着面を押し広げシール部が容易に開封されることになる。シール部が開封されると吸水性樹脂が袋の外部に出て一気に吸水膨潤し水性液状物をゲル化させるという効果を奏する。

#### 【0045】

土のう代替品に入れる吸水性樹脂又はゲル化材に入れる吸水性樹脂に加えて、必要に応じて、消臭剤、芳香剤、殺菌剤、防かび剤、防腐剤、消泡剤〔アルコール系消泡剤、脂肪酸エステル系消泡剤、リン酸エステル系消泡剤、金属石鹼系消泡剤、鉱物油系消泡剤、ポリエーテル系消泡剤、シリコン系消泡剤等〕、発泡剤〔炭酸アンモニア、重炭酸ソーダ、ニトロユリア等の無機系発泡剤、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、ベンゼンスルホンヒドラジド、p-トルエンスルホンヒドラジド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスホルムアミド等の有機系発泡剤等〕、ブロッキング防止剤〔例えばシリカ、タルク、酸化チタン、炭酸カルシウム等の無機系ブロッキング防止剤、粒子径10μ以下の熱硬化性ポリウレタン樹脂、グアナミン系樹脂、エポキシ系樹脂、熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂、ポリ（メタ）アクリレート樹脂等の有機系ブロッキング防止剤等〕、界面活性剤、脱酸素剤〔黄リン、アルカリ性ピロガロール等の還元剤等〕、増量剤（CMC等）等を添加することができる。添加量は吸水性樹脂の吸水膨潤を妨げない範囲であれば特に限定はないが、好ましくは吸水性樹脂100質量部に対して50質量部以下、より好ましくは20重量部以下、特に好ましくは10重量部以下である。 20 30

#### 【0046】

土のう代替品は、上記の様に吸水性樹脂若しくは吸水性樹脂の入ったゲル化材が透水性の袋の中に封入されてなるものである。透水性の袋の材質としては前記のゲル化材に用いる透水性のものと同じものが使用できる。

袋の大きさは特に限定はないが、ゲル化材をいれる場合はゲル化材以上の大きさの袋の大きさであれば特に限定はないが、好ましくは20～50cm×50～80cm、より好ましくは25～30cm×60～70cmからなる袋である。袋の形も限定はない。上記代替品にはゲル化材を好ましくは1～10個、より好ましくは1～6個、特に好ましくは1～4個含むものである。土のう代替品の中にゲル化材を同じ間隔で両面テープで固定すると運搬時にゲル化材が動かず偏ることがなく、使用時に均一なゲル化となる。間隔の巾は好ましくは1～15cm、特に好ましくは3～10cmである。ゲル化材が土のう代替品の面積に占める割合は好ましくは10～70%であり、特に20～50%が好ましい。また、吸水性樹脂の粉末を土のうに入れた場合の様に土のう代替品からの洩れも生じない。 40

#### 【0047】

本発明において、土のう代替品は通常の土のうと同様な使い方でよいが、水を吸収する迄は薄い袋であり、水を吸収して初めて土のうの役目をなす。例えば洪水、大雨等に際して、堤防、ビル、家屋等を守るために雨水の侵入防止として好適に使用できる。ここで水性液状物としては含水液状物であればよく、特に限定はない。液状物中の混雑物としては、 50

砂、粘土、砂利、無機の酸化物、水酸化物、ゴム、プラスチック片、ガラス片、木くず、繊維くず、カーボン、炭水化物、タンパク質、固形脂肪、微生物、肉片、生物の死骸等の固形物や、水以外の有機溶剤、脂肪油、鉱油、石油、活性剤等の液状物が混合されているもよい。

液状物の水の割合は特に限定はないが、好ましくは50質量%以上である。該水性液状物の具体例としては、雨水、水道水、井戸水、河川水、池・湖沼水、海水、泥水等の一般水；鉱山、土木・建築工事現場、紙パルプ工場、繊維・染色工場、機械・金属加工工場、鉱石精練工場、化学工場、電気・電子関連工場、病院等の医療産業施設、食品加工工場、窯業、浄水場、下水処理場、家庭等から発生するヘドロ状の排水・廃液等が挙げられる。該液状物は静止した状態のものでもよいし、流動している状態のものでもよい。

10

## 【0048】

使用済みの土の代替品は従来は多くの水を含んだまま焼却されていた。そして、最近になって金属の無機酸塩及び/又は塩基性基を分子内に2個以上有する有機化合物で処理する方法が提案され吸収した水をはき出させて容積を減らして焼却される様になった。しかし、焼却されるのみで吸水性樹脂を再利用する方法はなかった。

本発明の土の代替品に供せられる吸水性樹脂(A)は、カルシウムイオン吸収量が乾燥重量1gあたり0~100mgであり、且つ25のイオン交換水中での吸水倍率が10~1,000倍であるので、また好ましくは塩素イオンの含有量が乾燥重量1gあたり0.07~7mmolであるので、植物体の発根阻害ないしは根の伸長阻害にならず、いわゆる「カルシウムイオン欠乏症」が生じない植物体育成用保水剤として利用できるものである。従来の吸水性樹脂は吸水するものの植物に水を供給する能力が乏しく、多く使用すると植物体の発根阻害ないしは根の伸長阻害が生じるので、回収して植物体育成用保水剤として使用出来なかった。

20

## 【0049】

使用済の本発明の土の代替品の吸水性樹脂は回収して、中のゲル状物をそのまま土に混ぜて使用することが出来るし、上記の様にして一旦乾燥して土に混ぜ使用することもできる。その際にはさらに吸水性樹脂(A)を混合してもよいし、担体(D)と混合して使用してもよい。また、植物体育成用保水剤として通常添加される添加剤を添加してもよい。そのままゲル状物を土と混ぜる場合の配合比は、ゲル中の(A)の濃度、土の種類等によっても異なるが、質量比で好ましくは1/99~90/10であり、より好ましくは2/98~50/50である。

30

担体(D)と混合して使用する場合は、(A)の種類、(D)の種類、植物の最適水分量により種々変化するが、(回収したゲル状物を乾燥したもの(G)と新たな(A)との合計量)/(D)との比率は重量比で、好ましくは0.1:99.9~80:20、より好ましくは5:95~70:30、特に好ましくは10:90~65:35である。(G)と(A)の合計量が0.1以上では保水能力が十分となり、80以下で使用する場合は成形性が良好で経済的な観点からも好ましい。

## 【0050】

ここで、使用される担体(D)としては、植物体育成用に適する物質として一般的に使用されているものでよく、特に制限されない。植物体育成用に適する物質としては、例えば無機物質及び/又は有機物質等の粉末、多孔体、ペレット状、繊維状及び発泡体等の水不溶性の固状のものが使用できる。後で述べる各種添加剤は除く。

40

無機物質としては、無機質粉末(土壌、砂、フライアッシュ、珪藻土、クレー、タルク、カオリン、ベントナイト、ドロマイト、炭酸カルシウム、アルミナ等)；無機質繊維(ロックウール、ガラス繊維等)；無機質多孔体[フィルトン(多孔質セラミック、くんたん)、パーミキュライト、軽石、火山灰、ゼオライト、シラスバルーン等]；無機質発泡体(パーライト等)等が挙げられる。

## 【0051】

有機物質としては、有機質粉末[ヤシガラ、モミガラ、ピーナッツの殻、ミカンの殻、木くず、木粉、ヤシの実乾燥粉体、合成樹脂粉末(ポリエチレン粉末、ポリプロピレン粉末

50

、エチレン - 酢酸ビニル共重合体粉末等)等] ; 有機質繊維 [天然繊維 [セルロース系のもの (木綿、オガクズ、ワラ等) 及びその他、草炭、羊毛等]、人造繊維 (レーヨン、アセテート等のセルロース系等)、合成繊維 (ポリアミド、ポリエステル、アクリル等)、パルプ [メカニカルパルプ (丸太からの碎木パルプ、アスプルンド法碎木パルプ等)、ケミカルパルプ (亜硫酸パルプ、ソーダパルプ、硫酸塩パルプ、硝酸パルプ、塩素パルプ等)、セミケミカルパルプ、再生パルプ (例えばパルプを一旦製紙して作った紙の機械的破砕又は粉碎物、又は故紙の機械的破砕または粉碎物である再生故紙パルプ等)等]、その他廃材 (紙オムツの製造より出る廃材等)等] ; 有機質多孔体 (ヤシ殻活性炭等) ; 有機質発泡体 [穀物、合成樹脂又はゴムの発泡体 (ポリスチレン発泡体、ポリビニルアセタール系スポンジ、ゴムスポンジ、ポリエチレンフォーム、ポリプロピレンフォーム、ウレタンフォーム等)等] ; 有機質ペレット [ゴム及び合成樹脂のペレット等]等が挙げられる。上記の植物体育成用担体は、単独で、あるいは必要に応じて2種類以上の併用が挙げられる。これらのうち好ましいものは、無機質多孔体、無機質発泡体、有機質繊維、ゴム及び合成樹脂である。発泡体の密度は  $0.01 \sim 1 \text{ g/cm}^3$  である。

10

20

30

40

50

**【0052】**

ゴム及び/又は合成樹脂については一般的に使用されているものでよいが、具体例としては下記のもので挙げられる詳しく説明する。

ゴムとしては、例えば、通常の天然ゴム (NR) のほか、スチレンブタジエンゴム (SBR)、ブタジエンゴム (BR)、イソプレンゴム、ブチルゴム (IIR)、エチレンプロピレンゴム、エチレンプロピレン非共役ジエンゴム、ポリクロロプレンゴム (CR)、ニトリルゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム等が挙げられる。

合成樹脂としては、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂が挙げられる。

熱可塑性樹脂としては、軟質、硬質をとわず、例えばエチレン - 酢酸ビニル共重合体もしくはそのケン化物、エチレン - アクリル酸塩共重合体、エチレン - アクリル酸エステル共重合体、クロロスルホン化ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、ウレタン系樹脂、スチレン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、オレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂等が挙げられるが、吸水によって容積が膨潤し得る程度の柔軟性を有するものが好ましく、硬質のものを使用するときは適当な可塑剤を用いて柔軟性を付与することが好ましい。

**【0053】**

ウレタン系樹脂としては、ポリオール、ジイソシアネート、鎖延長剤をバルク重合あるいは溶液重合することにより得られる直鎖状のポリウレタンをペレット化して押し出し成形、或いは射出成形するか溶液重合により得られたポリウレタン溶液を賦形して溶液を揮発除去するか、或いは凝固浴と接触させて凝固せしめる方法により製造されている。

スチレン系樹脂としては、例えば、スチレン重合体、スチレン - ブタジエン - スチレンブロック共重合体、スチレン - イソプレン - スチレンブロック共重合体、スチレン - エチレン - ブチレン - スチレンブロック共重合体、スチレン - エチレン - プロピレン - スチレンブロック共重合体等が挙げられる。

塩化ビニル系樹脂としては、例えば、高重合度塩化ビニル樹脂、部分架橋塩化ビニル樹脂、ニトリルゴム (NBR)、ウレタン樹脂あるいはポリエステル樹脂等と塩化ビニル樹脂とのブレンド物、ウレタン - 塩化ビニル共重合体、ニトリルゴム (NBR) - 塩化ビニル共重合体等などが挙げられる。

オレフィン系樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン - プロピレンゴムとポリオレフィンとの混合物、エチレン - プロピレンゴムにポリオレフィンをグラフト化した重合体等が挙げられる。

**【0054】**

ポリエステル系樹脂としては、例えば、芳香族ポリエステル - ポリエーテルブロック共重合体、芳香族ポリエステル - 脂肪族ポリエステルブロック共重合体等が挙げられる。

ポリアミド系樹脂としては、例えば、ポリエーテル - ポリアミドブロック共重合体、ポリエステル - ポリアミドブロック共重合体等が挙げられる。

これらの熱可塑性樹脂及びゴムの分子量は特に制限はないが、軟化点は好ましくは30～300であり、より好ましくは40～200であり、特に好ましくは50～150である。これらはそれぞれ単独、もしくは2種以上混合して用いることができる。熱硬化性樹脂としては、例えばホルマリン縮合樹脂系、エポキシ樹脂系、ウレタン樹脂系等が挙げられる。

ホルマリン縮合樹脂系としては、尿素樹脂（尿素とホルマリンとの反応物）、メラミン樹脂（メラミンとホルマリンとの反応物）、フェノール樹脂（フェノールとホルマリンとの反応物）、レゾシノール樹脂（レゾシノールとホルマリンとの反応物等）が挙げられる。

#### 【0055】

エポキシ樹脂系としては、末端に反応性のエポキシ基を持つ分子量数百から約一万のオリゴマーと適当な硬化剤と組み合わせ、硬化させることで製造され、例えば、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、脂環型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂（エポキシ当量；65～1000）と硬化剤（ポリアミン、酸無水物、ポリイソシアネート、ポリオール、ポリメルカプタン類等）との反応物（エポキシ基と各官能基との比率はモル比で1：10～10：1）等が挙げられる。

ウレタン樹脂系としては、直鎖状のポリエステル、ポリエーテル又はまたはポリエステルアミドをベースとし、ポリイソシアネートを反応させてNC O末端プレポリマー（NC O%：1～10%）を作り、鎖延長剤により高分子化し、熱又は適当な架橋剤により硬化せしめるプレポリマー法及びおよびポリオール、ジソシアネート、鎖延長剤、架橋剤を同時に混合して反応せしめるポリウレタンを得るワンショット法（イソシアネート/ポリオール等の活性水素 = 0.8 / 1～10 / 1）により製造され、注型法、混練法で成形される。

#### 【0056】

上記、ゴム及び熱可塑性樹脂の数平均分子量は、通常1万以上、好ましくは2～100万である。又、熱硬化性樹脂の硬化前の数平均分子量は、通常10万以下、好ましくは、5万以下である。数平均分子量はゲルパーミエーション（GPC法）で測定できる。

又、（D）の形態の大きさについては制限がないが、これらの粉末の粒子径（長径）は通常1～800 $\mu$ 、好ましくは5～200 $\mu$ であり、多孔体、繊維および発泡体の大きさは通常0.001～20mm、好ましくは0.01～10mmである。ペレットは通常1～1,000mmである。

#### 【0057】

さらに担体（D）を使用するときに結合剤（E）を用いてもよい。（E）としては一般的に使用されているものでよく、水溶性、非水溶性を問わず、いずれであっても使用することができる。該（G）は通常の状態ではいくらかは含水しており、それ自身接着性を有するものであるが、（G）の水分状態、形状、比重等により（G）と（D）との造形効果を高めるために必要により結合剤（E）を用いる。（E）の形状は特に制限はないが、25における粘度が100万以下、好ましくは10万以下の流動性を有する状態で使用されるものであり、例えば溶剤及び/又は水に溶解又は分散したもの等が好適に使用出来る。又、成形方法によって適時結合剤を選択使用でき、例えば天然高分子、半合成高分子、合成樹脂及び合成ゴム等などが挙げられる。（後述する添加剤は除く）

#### 【0058】

熱可塑性樹脂や溶剤可溶又は分散が可能なものとしてはゴム及び合成樹脂が挙げられる。

ゴム及び合成樹脂の例としては前記の（D）と同じものが挙げられる。

本発明において必要により使用する（D）と（A）を結合する役目をもつ結合剤（E）の量は、固形分で（A）と（D）の合計量に対し通常0～20重量%、好ましくは0.5～15重量%である。

#### 【0059】

回収したゲル状物を再利用する場合、ゲル状物に含まれている含水量が不明なため一旦ゲル状物を乾燥させて水分を取り除いた後使用する場合、回収したゲル状物の乾燥物（G）

10

20

30

40

50

を使用して (D) を使った植物育成用保水剤を製造する方法としては、例えば (i) 上記 (G) , (D) 及び必要により (E) の攪拌混合物を適当な形、大きさの型の中でペレット状に加圧成形する方法、(ii) 混合物を加圧成形し、適度な大きさに裁断・粉砕する方法、(iii) 上記 (i) で得られた裁断・粉砕物の表面に (A) 及び必要により (E) をまぶした後に再度加圧成形し、裁断・粉砕する方法、(iv) (iii) の加圧成形前の物を適当な形、大きさの型の中でペレット状に加圧成形する方法、(v) 一旦シート状、棒状あるいはブロック状に加圧成形した後、適度な大きさに裁断又は粉砕する方法、(vi) 混合物をシート状、棒状或いはブロック状に加熱成形した後、裁断又は粉砕する方法、(vii) 混合物を適当な形、大きさの型の中でペレット状に加熱成形する方法、(viii) 混合物をシート状、棒状或いはブロック状に発泡した後、裁断又は粉砕する方法等が挙げられる。上記方法の中にさらに必要により発泡させても良い。又、(G) , (D) 及び必要により (E) の混合の際に (G) (D) (E) の合計量の 1 ~ 50 % の水を加えゲルを増粘させて混合させても良い。これらの方法の中で好ましくは、(ii) 、(vi) 、(vii) 、(viii) である。

10

20

30

40

50

#### 【0060】

上記の方法で得られる再利用の植物体保水剤は、成形体がペレット状の加圧成形体、該シート状、棒状若しくはブロック状の加圧成形体の裁断物又は粉砕物、該シート状、棒状若しくはブロック状の加熱成形体の裁断物又は粉砕物、ペレット状の加熱成形体、該シート、棒状若しくはブロック状の発泡体の裁断物又は粉砕物からなる群より選ばれる植物育成用保水剤である。好ましくは該シート状、棒状若しくはブロック状の加圧成形体若しくは加熱成形体の裁断物又は粉砕物、成形体がペレット状の加圧成形体該シート、棒状若しくはブロック状の発泡体の裁断物又は粉砕物である。

#### 【0061】

本発明の再利用吸水性樹脂の発泡体を得る際に、上記 (D) が熱可塑性樹脂及びゴムの場合、(G) 、(D) に発泡剤、さらに必要ならば発泡促進剤又は発泡抑制剤を調合した後、加熱発泡することにより製造される。使用される発泡剤としては、ジアゾアミノ誘導體、アゾニトリル、アゾジカルボン酸誘導體、ジニトロペンタメチレンテトラミン (DPT) 、ベンゼンモノヒドロゾール、オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド (OBH) 、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム、プロパン、石油エーテル等が挙げられ、発泡体の発泡倍率により、または用途により異なるが、(D) 100 質量部に対して 1 ~ 80 質量部の範囲が望ましい。又、(G) と (D) との混合物を調製する際に必要ならば、可塑剤、安定剤、滑剤、充填剤、着色剤、難燃剤、帯電防止剤又は防カビ剤等を混合してもよい。又、(D) としてゴムを用いる場合には加硫剤、加硫促進剤、加硫助剤あるいは活性剤等のゴム薬品、ゴム補強剤、粘着賦与剤、加工助剤、酸化防止剤、赤外線吸収剤、(オゾン) 老化防止剤等を混合してもよい。配合量は (D) 100 質量部に対して 0.01 ~ 10 部である。

尚、発泡は通常の一段発泡又は二段発泡によって行われる。得られる発泡体の密度は、特に限定されるものではない。

#### 【0062】

上記 (D) が熱硬化性樹脂の場合、例えば、(G) を含有するウレタン樹脂の発泡は、通常のウレタンフォームを製造する際に予め (G) と (D) が混合されていればよく、通常のウレタンフォームを製造するのと同様の操作で製造できる。通常のポリウレタンフォームは、ポリイソシアネートとポリヒドロキシル化合物とを発泡剤及び適当な助剤の存在下に一段階に反応せしめるワンショット法によって、或いは過剰量のポリイソシアネートとポリヒドロキシル化合物とを反応せしめて得られるプレポリマーと水とを適当な助剤の存在下に反応せしめるトータルプレポリマー法によって、或いは過剰量のポリイソシアネートとポリヒドロキシル化合物とを反応せしめて得られるプレポリマーと追加量のポリヒドロキシル化合物とを発泡剤及びその他の適当な助剤の存在下に反応せしめるセミプレポリマー法等によって得られる。ここに発泡剤とは水の如き反応性の発泡剤の他、低沸点ハロゲン化炭化水素の如き非反応性の発泡剤を含む。その他の助剤とは触媒、発泡調整剤 (泡

安定剤)、着色剤等を意味する。

【0063】

上記の混合する装置は、混合物を均一に混合できるものであればいかなる装置でも良く、例えばヘシエルミキサー、リボンブレンダー、プラネタリーミキサー、タンブラー、万能混合機等が挙げられる。又、混合物を混練するには、例えば2軸押出機、単軸押出機、コニーダー、パンパリーミキサー、ニーダー、オープンロール等の加熱しながら剪断力下混練できる装置がある。

加圧成形方法の場合は、例えば乾式加圧成形法、直接粉末加圧成形法、湿式加圧成形法等が挙げられる。加圧成形はロール式加圧成型機(ブリケットマシン等)、ピストン式加圧成型機、スクリュース式加圧成型機、目皿押し出し式成型機(ディスクペレッター等)等を用いて行うことができる。上記加圧成型機のうち好ましいのはロール式加圧成型機及び/又は目皿押し出し式成型機である。又、加圧成形時の加圧は通常常温下で行うが、加熱(例えば30~300)下で行っても差し支えない。加圧成形時の圧力は基材の種類、大きさ(粒度)、性質等に合わせて適当に選ぶことができるが、通常1~3000kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは10~2,000kg/cm<sup>2</sup>である。得られた加圧成形物の形状は任意でよく、たとえばシート状、球状、円筒状、板状、塊状、直方体状、円錐状、角錐状、棒状等の種々の形状が挙げられる。これらの大きさは例えばシート状の場合は厚さ0.1~30mm、球状~棒状の場合は最大径0.1~30mmである。裁断物の大きさは任意でよく、又、粉碎物の大きさは通常0.001~20mm、好ましくは0.01~10mmである。裁断は公知の方法で良く例えばカッター、ペレタイザー等を使用して行い、粉碎も公知の方法で良く、例えば衝撃粉碎機(ピンミル、カッターミル、スキレルミル、ACMパルペライザー、遠心粉碎機等)や空気粉碎機(ジェットミル等)等を用いて行う。

【0064】

加温及び/又は乾燥成形方法の場合は、例えば押し出し成形、プレス成形、押し出し成形とプレス成形の併用、遠心成形等各種の方法が適用でき、特に制限はない。代表例として、押し出し成形方法の場合は、本発明の混合物を用い、スクリュース型真空押し出し成型機、スクリュース型押し出し成型機、プランジャー型押し出し成型機等で、その先端に付けたダイス等を通して所望の形に押し出し成形し、切断機又は粉碎機を用いて所望の長さ、大きさに切断、粉碎する。押し出し成形された混合物は、その後加熱及び/又は乾燥を行って目的の成形物が得られる。上記乾燥方法は公知の方法でよく、例えば透気乾燥(バンド乾燥等)や通気乾燥(循環乾燥等)、接触乾燥(ドラムドライヤー乾燥等)、減圧乾燥を行う方法等を例示することができる。又、加温及び/又は乾燥成形時の温度は基材の種類、大きさ(粒度)、性質等に合わせて適当に選ぶことができるが、通常30~300、好ましくは50~200である。上記において乾燥は通常大気圧下で行うが、減圧(750~5mmHg)下で行っても差し支えない。得られた加熱及び/又は乾燥成形物の形状は加圧成形の場合と同じである。乾燥物の含水量は10%以下であり、好ましくは7%以下である。

【0065】

また、再利用の植物育成用保水剤に、必要に応じて、肥料、農薬、殺虫剤、殺菌剤、消臭剤、芳香剤、防かび剤、防腐剤、ブロッキング防止剤、界面活性剤等の薬剤を併用することができる。これらの薬剤は植物育成用保水剤中に存在していればよく、あらかじめ植物育成用担体及び/又は吸水性樹脂に添加しておいてもよく、あるいは成形工程の前後において添加してもよい。この保水剤は、着色されていても着色されていなくてもよいが、視覚的な効果から顔料および/又は染料により着色されていることが好ましい。

【0066】

再利用の植物育成用保水剤の使用方法としては、栽培床材料として単独で使用してもよいし、土壌等の栽培床材料と混合する方法、植物に対して離れた特定箇所に投入する方法、栽培床の適当な深さに層状に埋没する方法が挙げられるが、一般的に播種周辺部、根系発達部、土壌表層部に投入することができる。即ち、再利用の植物育成用保水剤を用い

10

20

30

40

50

て、保水層又は保水塊を形成させ栽培植物に保持された水分が有効に利用されるならば、土壌のいかなる場所でも良い。又、本発明の植物体育成用保水剤を植生帯、植生マット、植生袋、植生盤等の資材に組み込んで使用することもできる。

再利用の植物体育成用保水剤は、水又は水溶液（例えば、肥料成分を水に溶解させた水性液）を吸収して、植物体育成用保水剤の質量に対して、好ましくは5～200倍、より好ましくは10～100倍に膨潤する性質を有するものである。

架橋ないし網目構造中に保持された「分散液体」は、水を主要成分として含む液体である限り、特に制限されない。より具体的には例えば、分散液体は、水自体であってもよく、また、水溶液（例えば、水溶性肥料等が溶解した水溶液）及び/又は含水液体（例えば、水と1価ないし多価アルコール等の混合液体）のいずれであってもよい。

10

【0067】

【実施例】

以下の各実施例及び比較例において、各物性測定方法及び評価の基準は次の通りである。

【0068】

[吸水量] 吸水倍率の測定方法に同じ。

[保水量]

150G(1100rpm、 $r = 10\text{cm}$ )の遠心力が発揮できる遠心分離器を準備する。遠心分離器に吸水量測定後の試料入りティーバッグをセットし、それと対角線上に空ティーバッグをセットし、150G×90秒遠心分離する。各々のティーバッグの重量を測定し、保水量( $\text{g/g}$ ) =  $(A - B) / 0.2$ より計算する。

20

【0069】

[ゲル強度] 上記の方法に同じ。

[ゲル弾性率]

26～30メッシュの篩いで篩別した吸水性樹脂を生理食塩水で50倍に膨潤させ、クリープメーターで測定する。コンピューターのクリープ解析プログラムにより下記測定条件に設定する。

1 初期高さ( $H_0$ )の条件設定: 0.01mm

2 圧縮時高さ( $H_0 - h_1$ )の測定条件: 0.01mm

3 荷重(応力): 30g

4 プランジャー降下速度(初期高さ測定時及び圧縮時): 1mm/sec

30

5 断面積

支持テーブルの中央に膨潤サンプル $0.20 \pm 0.10\text{g}$ を平坦(一層になるように)に置き、測定する。測定は3回行い平均する。弾性率は下式によって求める。

弾性率  $E_0 = P_0 / h_1 / H_0$  ( $\text{N/m}^2$ )

ここで、応力  $P_0 = F \times 98 / S$  ( $\text{N/m}^2$ )

荷重  $F = 30\text{g}$

断面積  $S = V_0 / (H_0 - h_1)$

サンプル体積  $V_0 = \text{サンプル重量 } W_0$

弾性率  $E_0 = 2940 \times H_0 \times (H_0 - h_1) / W_0 \times h_1$

【0070】

40

製造例1

1Lのビーカーに、アクリル酸230g、48%の水酸化ナトリウム水溶液133g、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル1.0g、及び水636gを添加し10に冷却した。この溶液を、断熱重合槽に入れ、窒素を通じて溶液の溶存酸素を0.1ppm(オリオン電気社製、商品名溶存酸素計DO220PBで測定)とした後、35%の過酸化水素水0.023g、L-アスコルビン酸0.00575g、および過硫酸カリウム0.23gを添加した。該添加後、約30分で重合反応が開始し、約2時間後に最高温度72に到達した。更に、この温度で5時間熟成させて重合を完結させた。得られた重合体は、含水ゲル状を有していた。この重合体をニーダー(入江商会社製、商品名BENCH KNEADER PNV-1;回転数70rpm)で約2時間攪拌して細断し、更に50

50

%の塩化カルシウム水溶液 35.5 g を配合し、ニーダーで約 2 時間攪拌して混合した。引き続き 110 で加熱乾燥した後、粉碎して平均粒径 370 ミクロン（日機装社製、商品名：マイクロトラック F R A 粒度分析計で測定）であって、カルシウムイオン吸収量 85.4 (mg/g)、塩素イオン含有量 1.6 (mmol/g)、吸水倍率 309 (g/g)、ゲル強度 30,000 (dyne/cm<sup>2</sup>)、ゲル弾性率  $10.3 \times 10^3$  N/m<sup>2</sup>、保水量/吸水量比 0.8 の吸水性樹脂 (A 1) を得た。

#### 【0071】

##### 製造例 2

市販の吸水性樹脂（三洋化成工業社製，商品名：サンフレッシュ S T - 500 D）10 g を 4 L の蒸留水で膨潤させたところに、1 L の CaCl<sub>2</sub> 溶液（Ca 含有 1 g；濃度 0.28%）を加え、よく攪拌した。時々攪拌しながら 2 時間ほど放置し、網（メッシュの細かさ：ナイロンメッシュ濾過布、250メッシュ、安積濾紙社製、商品名 N - No 250 HD）でゲルを濾し取った後、乾燥器（120）中で 1 時間乾燥させた。乾燥後、乳鉢で粉碎しゲル粉末とし、平均粒径 330 ミクロン、カルシウムイオン吸収量 62.9 (mg/g)、塩素イオン含有量 0.6 (mmol/g)、吸水倍率 244 (g/g)、ゲル強度 35,000 (dyne/cm<sup>2</sup>)、ゲル弾性率  $11.0 \times 10^3$  N/m<sup>2</sup>、保水量/吸水量比 0.75 の吸水性樹脂 (A 2) を得た。

#### 【0072】

##### 製造例 3

1 リットルのビーカーにアクリル酸 0.29 g (0.04 mol) に 48% の水酸化ナトリウム水溶液 0.33 g、50% アクリルアミド水溶液 278.4 g (1.96 mol)、水 278 g を添加し、5 に冷却した。この溶液を、断熱重合槽に入れ、窒素を通じて溶液の溶存酸素量を 0.1 ppm とした後、35% の過酸化水素水 0.0001 g、L - アスコルビン酸 0.00005 g 及び 4,4' - アゾビス (4 - シアノバレリクアシッド) 0.025 g を添加した。約 30 分後重合が開始し、約 5 時間後に最高到達温度約 75 に到達して重合が完結して、含水ゲル状の重合物が得られた。

このゲルを、ミートチョッパーで細分化した後、バンド乾燥機（透気乾燥機、井上金属株式会社製）を用いて 120 で 1 時間乾燥し、粉碎して平均粒径 500 ミクロンの未架橋の乾燥粉末を得た。この未架橋の乾燥粉末 100 g をステンレスのバットに 3 mm の厚みで入れ、160 の循環乾燥機で 120 分加熱して熱架橋させて、カルシウムイオン吸収量 3.3 (mg/g)、塩素イオン含有量 0 (mmol/g)、吸水倍率 55 (g/g)、ゲル強度 40,000 (dyne/cm<sup>2</sup>)、ゲル弾性率  $9.8 \times 10^3$  N/m<sup>2</sup>、保水量/吸水量比 0.8 の吸水性樹脂 (A 3) を得た。

#### 【0073】

##### 実施例 1 ~ 3

45 cm x 60 cm の大きさの麻袋（約 300 g）の中に上記製造例 1 ~ 3 で得られた吸水性樹脂 A 1 ~ A 2 200 g、A 3 1000 g を封入したものに、水 20 kg を吸収させて実施例 1 ~ 3 のしっかりとした土のう代替品 B 1 ~ B 3 を得た。

#### 【0074】

##### 実施例 4

「ハビックス JS 45 HD - W」（ハビックス社製、乾式パルプ不織布）に厚さ 30 μ のポバール (PVA) フィルム（クラレ社製、CP - 1220 T 10、鹸化度 87 ~ 89%）をラミネートしたシート (a) を 10 x 15 cm の大きさの長方形に切り、これを PVA フィルム側を重ねて 3 方の端（辺）をヒートシールして袋を作った。この中に吸水性樹脂 A 1 50 g を入れ、次いで開口部をヒートシール（密封）してゲル化材を作製した。実施例 1 と同様の麻袋の中にゲル化材 4 個を等間隔に離して入れ、両面テープで固定した後開口部を縫製して水 20 kg を吸収させてしっかりとした土のう代替品 B 4 を得た。

#### 【0075】

##### 比較例 1

10

20

30

40

50

実施例 1 において、上記吸水性樹脂 A 1 に替えて平均粒径 400  $\mu\text{m}$ 、カルシウムイオン吸収量 164 (mg/g)、塩素イオン含有量 0 (mmol/g)、吸水倍率 900 倍、ゲル強度 11,000 (dyne/cm<sup>2</sup>)、ゲル弾性率  $4.7 \times 10^3$  N/m<sup>2</sup>、水溶性成分含量 13.0%、保水量/吸水量比 0.8 のアクリル酸ソーダの架橋重合体を用いた以外は実施例 1 と同様にして、しっかりとした土のう代替品 B 5 を得た。

【0076】

実施例 1 ~ 4、比較例 1

上記の土のう代替品 B 1 ~ B 5 について、落下試験、ゲル化試験を行った。その結果を表 1 に示した。

【0077】

(1) 落下試験

土のう代替品を温度 5、湿度 30% R.H. の恒温恒湿機の中へ入れ 24 時間放置した後取り出し、直ちに 1.5 m の高さからコンクリートの床に自然落下させ袋の破裂の状況を見る。

(2) ゲル化試験

3 L のポリビーカーに水道水 2 L を入れ、液温を 25 に調整後、実施例で使用している吸水性樹脂 50 g を投入し、水道水全体がゲル化するまでの時間を測定する。

【0078】

【表 1】

|        | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 比較例 1 |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 土のう代替品 | B①    | B②    | B③    | B④    | B⑤    |
| 落下試験   | 破裂せず  | 破裂せず  | 破裂せず  | 破裂せず  | 破裂せず  |
| ゲル化試験  | 90秒   | 105秒  | 85秒   | 90秒   | 30秒   |

【0079】

また、上記の土のう代替品 B 1 ~ B 5 中のゲル状物について、植物の生長度合いの確認試験を行った。その結果を表 2 に示した。

【0080】

< 植物の生育度合い (1) の確認試験 >

30 cm x 20 cm x 20 cm のプラスチック製のプランターに砂質土壌 (例えば川砂) 5 kg を入れた。

砂質土壌 5.0 kg に土のう代替品 B 1 ~ B 5 中のゲル状物 2.0 kg 及び化学肥料 (窒素 : リン酸 : カリ = 1 : 1 : 1) 0.3 kg を加え十分に混合した土壌を砂質土壌の入ったプランターの上に積層し十分灌水した後、キュウリ、大根、イネを播種した。3 日おきに 100 g の水道水を灌水し、14 日間の各植物の生育状況 (12 株の平均値) を観察した。

【0081】

【表 2】

|       | 土のう代替品 | 地上部での生育度合い (cm) |      |      |
|-------|--------|-----------------|------|------|
|       |        | キュウリ            | 大根   | イネ   |
| 実施例 1 | B①     | 13.1            | 9.6  | 14.3 |
| 実施例 2 | B②     | 12.6            | 9.8  | 13.7 |
| 実施例 3 | B③     | 13.3            | 10.1 | 14.6 |
| 実施例 4 | B④     | 12.9            | 9.3  | 14.0 |
| 比較例 1 | B⑤     | 2.8             | 2.0  | 1.8  |

10

## 【0082】

実施例 1 で得られるゲル状物を 120 に温度調節した乾燥機で 3 時間乾燥し、水分 3.2 質量%の吸水性樹脂 C 1 を得た。

土のう代替品 B 1 に替えて土のう代替品 B 2 ~ 5 を用いた以外は上記と同様に土のう代替品のゲル状物を乾燥させて吸水性樹脂 C 2 ~ C 5 を得た。吸水性樹脂 C 2 ~ C 5 の水分はそれぞれ 2.8、3.5、3.0、2.9 質量%であった。

## 【0083】

実施例 5 ~ 8、比較例 2

上記で得られた乾燥した樹脂 C 1、2、4、5 と珪砂「天然珪砂 4 号」（粒度 20 ~ 65 mesh、土屋カオリン社製）を 15 : 85 の重量比で混合し、室温下、ブリケットマシン（新東工業社製）で 2,000 kg/cm（線圧）に加圧して、平均粒径が約 4 mm の大きさのペレット状植物育成用保水剤 1、2、4、5（実施例 5、6、8、比較例 2）を作成した。

20

## 【0084】

上記で得られた乾燥した樹脂 C 3 と珪砂「天然珪砂 4 号」（粒度 20 ~ 65 mesh、土屋カオリン社製）を 75 : 25 の重量比で混合し、室温下、ブリケットマシン（新東工業社製）で 2,000 kg/cm（線圧）に加圧して、平均粒径が約 4 mm の大きさのペレット状植物育成用保水剤 3（実施例 7）を作成した。

30

## 【0085】

植物育成用保水剤の試験方法を次に示す。

## &lt; 植物の生育度合い (2) の確認試験 &gt;

30 cm x 20 cm x 20 cm のプラスチック製のプランターに砂質土壌（例えば川砂）5 kg を入れた。

砂質土壌 8.7 kg に植物育成用保水剤 1 ~ 5 1.3 kg 及び化学肥料（窒素 : リン酸 : カリ = 1 : 1 : 1）0.5 kg を加え十分に混合した土壌を砂質土壌の入ったプランターの上に積層し十分灌水した後、キュウリ、大根、イネを播種した。3 日おきに 50 g の水道水を灌水し、14 日間の各植物の生育状況（12 株の平均値）を観察した。その結果を表 3 に示した。

40

## 【0086】

## 【表 3】

|       | 植物体育成用<br>保水剤 | 地上部での生育度合い (cm) |     |      |
|-------|---------------|-----------------|-----|------|
|       |               | キュウリ            | 大根  | イネ   |
| 実施例 5 | ①             | 11.6            | 8.5 | 11.3 |
| 実施例 6 | ②             | 10.8            | 8.8 | 11.6 |
| 実施例 7 | ③             | 11.1            | 9.0 | 12.0 |
| 実施例 8 | ④             | 11.6            | 8.1 | 11.9 |
| 比較例 2 | ⑤             | 2.5             | 1.6 | 1.3  |

10

【0087】

【発明の効果】

本発明の土のう代替品は下記の効果を奏する。

- (1) 吸水性能が大きく膨潤して外圧に強い土のう代替品となる。
- (2) 使用済の土のう代替品中の吸水性樹脂を回収して廃棄することなく植物体育成用保水剤として再利用することができる。
- (3) 再利用の植物体育成用保水剤は、植物の生育を阻害することがなく、吸水能が優れているので、植物に十分な水分を補給することができる。また、天然土壌に代わり軽量の基材を使い種々の形状に加工できるので、植え込み材料の重量を大幅に軽量化することができる。特に、施設園芸において生産、流通が吸速に伸びているセル成型苗、コミュニティポット苗、ポット苗等の「鉢物」用の植え込み材料として有効に利用できる。

20

フロントページの続き

Fターム(参考) 2D044 DA04

4G066 AB06D AB13D AC17B AE06B BA12 BA35 BA36 CA43 EA20