

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5189246号
(P5189246)

(45) 発行日 平成25年4月24日 (2013. 4. 24)

(24) 登録日 平成25年2月1日 (2013. 2. 1)

(51) Int. Cl.

F 1

C O 8 J 3/12 (2006. 01)

A 6 1 L 9/01 (2006. 01)

A 6 1 L 9/16 (2006. 01)

B O 1 J 20/12 (2006. 01)

C O 8 K 3/00 (2006. 01)

C O 8 J 3/12

A 6 1 L 9/01

A 6 1 L 9/16

B O 1 J 20/12

C O 8 K 3/00

C F D Z

B

D

A

請求項の数 3 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-154457 (P2005-154457)
 (22) 出願日 平成17年5月26日 (2005. 5. 26)
 (65) 公開番号 特開2006-328240 (P2006-328240A)
 (43) 公開日 平成18年12月7日 (2006. 12. 7)
 審査請求日 平成20年4月1日 (2008. 4. 1)

(73) 特許権者 000003506
 第一工業製薬株式会社
 京都府京都市下京区西七条東久保町 5 5 番
 地
 (74) 代理人 100098464
 弁理士 河村 洸
 (74) 代理人 100149630
 弁理士 藤森 洋介
 (74) 代理人 100154449
 弁理士 谷 征史
 (74) 代理人 100117112
 弁理士 秋山 文男
 (72) 発明者 西田 善久
 京都府船井郡園部町仁江 3 7

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 保形性に優れた腐植質を含む火山灰造粒物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

腐植質を含む火山灰、粘結剤およびポリエステル系生分解性樹脂からなる造粒物であって、造粒物における腐植質を含む火山灰の含有量が 1 ～ 5 0 重量 %、粘結剤の含有量が 5 ～ 5 0 重量 %、および、ポリエステル系生分解性樹脂の含有量が 1 ～ 3 重量 % であって、粘結剤がベントナイト、アタパルジャイト、セピオライトおよびゼオライトから選ばれた少なくとも 1 種からなるものである造粒物。

【請求項 2】

請求項 1 記載の造粒物からなる脱臭剤。

【請求項 3】

気体用脱臭剤である請求項 2 記載の脱臭剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

本発明は、腐植質を含む火山灰、粘結剤およびポリエステル系生分解性樹脂からなる保形性に優れた造粒物、および該造粒物からなる脱臭剤に関する。

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

腐植質を含む火山灰土壌の表層部分は、非晶質粘土鉱物であるアロフェン土を主成分としている。また、黒ボク土は、主に洪積台地や山麓傾斜面に分布している腐植酸に富む黒

い表層土を持つ土壌であり、約 1 億年前に火山から噴出した軟質火山灰が地球上に繁茂した植物、動物の上に厚く降下し、約 5 0 0 0 年以上埋没している間に風化して生成された火山灰土壌である。腐植質を含有したアロフェン粘土鉱物、黒ボク土や腐植物質には、それぞれ固有の物理化学的吸収、吸着特性を有しており、種々な物質種（イオン、化合物、錯化合物など）に対して吸収、吸着、交換、緩衝作用などの挙動を示すことが知られている。このような腐植質の特性は、活性炭のように吸着能力が急激に低下したり、逆に吸着された物質が表面から脱着され、臭気発生や被処理物の再着色の原因とならず、長期安定吸着性能を有することが知られている。このような特性から従来、黒ボク土や腐植質アロフェン土を含む腐植質は、バインダーを用いてペレット状、球状、ハニカム状に成型し、脱臭剤やガス吸着剤として利用されているが、高湿度のガスが長期間通過すると成型物が崩壊するという問題があった。

10

【 0 0 0 3 】

ところで、特許文献 1 には、腐植質アロフェン土を用いた脱臭剤が開示されており、腐植質アロフェン土と接合剤として市販のセメント固化剤を用いた顆粒製品に、硫化水素を含む空気を流し続け、硫化水素に対する脱臭効果を測定したところ、市販の活性炭よりも長く脱臭効果が得られている。さらに、腐植質アロフェン土、市販のセメント固化剤および骨材として火山礫粉碎物を加えて均一に混合し、その固化製品を粉碎して塊状の水処理剤を製造し、水処理剤として実施したところある程度の吸着効果が得られている。しかしながら、硫化水素について、優れた脱臭効果が見られるが、水処理における吸着効果については十分な効果が得られていない。この場合、造粒することによって生じる比表面積の低下により、脱臭効果が低下することが考えられる。

20

【 0 0 0 4 】

また、特許文献 2 には、火山灰質成分である黒ボク土を用い、畜産施設から排出される臭気物質の脱臭に適した脱臭剤が開示されており、糞尿処理の現場で、黒ボク土 9 0 % に腐植土 5 % および火山灰 5 % を混合した粉末状のものを 2 0 L の水に溶解した脱臭剤を投入し、脱臭効果を調べたところ、無臭に近くなることが判明し、優れた脱臭効果が得られている。しかしながら、該脱臭剤は水に溶解させて用いるために、該脱臭剤の原料を用いて造粒物を製造した際、高湿度のガスによる成型物の崩壊を招く。また、流水の処理施設など連続的に脱臭を行なうような場合においても保形性が優れないため不向きである。

【 0 0 0 5 】

30

一方、吸着能に非常に優れている多孔性物質のベントナイト、アタパルジャイト、ゼオライトなどが粘結剤として用いられている。ベントナイトは、モンモリナイトを主成分とする粘土であり、優れた膨潤性を示し、水に対してきわめて親和性が強く、水に浸しておくと吸収して容積を増す性質を有する。また、陽イオン効果量が大きいため交換、緩衝作用に優れている。アタパルジャイトは結晶構造に空孔を有している多孔性粘土系鉱物であるが、優れた粘着性を生み出すのでバインダーやセメントスラリーの粘結剤などで使用されている。ゼオライトは、工業的に合成されている多孔性物質であり、分子篩、吸着剤、廃水処理剤、土壌改良剤、紙の充填剤など幅広く用いられている。

【 0 0 0 6 】

しかしながら、前記の脱臭剤やガス吸着剤において、高湿度のガスによる成型物の崩壊の問題は依然として解消されていない。

40

【 0 0 0 7 】

ところで、特許文献 3 には、天然石粒を生分解性樹脂によって結合させた結合体について開示されている。この結合体は、水が比較的容易に通過できるため、たとえば、道路の法面、河川の岸の法面などの工事の際の鉄筋コンクリート枠の枠内に取り付けられるパネル、植木鉢などに利用が可能である。しかしながら該特許文献の結合体は、水が接触するような環境下での保形性が優れているものの、脱臭または吸着などといった機能性はない。

【 0 0 0 8 】

さらに、特許文献 4 では、ゼオライト粉体と、熱可塑性の生分解性ポリエステル樹脂と

50

を含んだゼオライト成形体について開示されている。該成形体は、水に入れても形状が崩れない保形性に優れるものである一方、使用後は成形体中の樹脂を生分解させることにより除去して成形体をバラバラに崩壊させることができ、廃棄が容易であるといった効果がある。さらに、ガス吸着材、水処理材、各種分離材や触媒担体等の各種用途に用いられる。しかしながら、該成形体を脱臭剤として用いた場合、ゼオライトのみで脱臭を行なうため、脱臭効果が充分でない。

【0009】

【特許文献1】特許第3328439号公報

【特許文献2】特許第3533056号公報

【特許文献3】特開2004-182901号公報

10

【特許文献4】特開2004-189988号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、脱臭、吸着性能を保持しながら保形性の優れた造粒物、および該造粒物からなる脱臭剤を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、腐植質を含む火山灰、粘結剤およびポリエステル系生分解性樹脂からなる保形性に優れた造粒物に関する。

20

【0012】

粘結剤がベントナイト、アタパルジャイト、セピオライトおよびゼオライトから選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。

【0013】

ポリエステル系生分解性樹脂を0.1～10重量%含むことが好ましい。

【0014】

本発明は、前記造粒物からなる脱臭剤にも関する。

【発明の効果】

【0015】

腐植質を含む火山灰は、造粒すると比表面積が低下し、脱臭能力が低下する傾向があるが、本発明においては、多孔質鉱物の粘結剤を配合することにより、脱臭性能を改善することができる。また、バインダーとしてポリエステル系生分解性樹脂を用いた造粒物は、水中での型崩れすることなく保形性が良好であり、高湿度ガスに対する保形性が優れたものとなる。さらに、該造粒物は天然素材であるため、使用後の廃棄処理が簡便である。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明の造粒物は、腐植質を含む火山灰、粘結剤およびポリエステル系生分解性樹脂によって構成される。

【0017】

腐植質を含む火山灰の成分としては、例えば、アロフェン土、フミン酸、フルボ酸、腐植酸などを主成分としたものが好ましく使用される。また、その他の成分として、かんらん石、輝石、角閃石などが含まれる。

40

【0018】

造粒物における腐植質を含む火山灰の含有量は、1～50重量%が好ましい。腐植質を含む火山灰の含有量が、1重量%より小さいと、脱臭効果が落ちる傾向がある。

【0019】

粘結剤の含有量は、5～50重量%が好ましく、10～40重量%がより好ましく、15～25重量%がさらに好ましい。粘結剤の質量が、5重量%より小さいと、造粒物の保形性が悪化する傾向があり、一方、50重量%をこえると、脱臭効果が低下する傾向がある。粘結剤の具体例としては、Na型ベントナイト、アタパルジャイト、ゼオライト、セ

50

ピオライト、マイカ、Ca型ベントナイト、変性ベントナイトなどがあげられる。特に造粒性と脱臭効果の点で、Na型ベントナイト、Ca型ベントナイト、アタパルジャイト、ゼオライト、セピオライトが好ましい。

【0020】

本発明におけるポリエステル系生分解性樹脂は、従来から用いられている生分解性ポリエステル系高分子化合物であって、残留（未反応）モノマーおよび／またはオリゴマーを含んでいてもよく、これらのモノマー、オリゴマー、またはポリマーの末端にカルボキシル基を有するものである。

【0021】

具体例としては、乳酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシ吉草酸、リンゴ酸、グリコール酸等のヒドロキシアルカン酸、またはε-カプロラク톤の単独重合物、あるいはこれらの共重合物があげられる。

10

【0022】

また、コハク酸とエチレングリコールおよび／またはブチレングリコールの末端カルボン酸共重合物や、これらの残留モノマーや末端カルボン酸オリゴマー化物を含んだ、コハク酸とエチレングリコールおよび／またはブチレングリコールの末端アルコール共重合物も使用可能である。

【0023】

本発明におけるポリエステル系生分解性樹脂は、ポリエステル系生分解性樹脂エマルジョンまたはこれを粉末化したもを用いてもよい。該ポリエステル系生分解性樹脂エマルジョンは、ポリエステル系生分解性樹脂を乳化剤で乳化してなり、樹脂中に含まれるカルボン酸がアルカリ物質で中和されたものである。

20

【0024】

中和に使用するアルカリ性物質としては、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア水、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の一般的なアルカリ性物質を使用することができるが、安全性が高いという点からアミノ糖類が好適に用いられ、その例としては、カルボキシメチルセルロースのアミン変性物、2-アミノ-β-D-グルコピラノシド等の変性糖・多糖類があげられるが、中でも、D-グルコサミン、D-ガラクトサミン、キトサンなどの生体由来のバイオマスアミンが好適に用いられる。樹脂中のカルボン酸をこれらのアルカリ性物質で中和することにより、樹脂エマルジョンの貯蔵安定性を向上させることができる。

30

【0025】

前記乳化剤は、非イオン系界面活性剤を20～100重量%含有することが好ましく、50～100重量%含有することがより好ましい。このように非イオン系界面活性を特定量以上含有する乳化剤を用いることにより、水系状態でのpHを4～7に安定して保持することができ、熱可塑性樹脂の長期貯蔵性を向上させることができる。

【0026】

また、非イオン系界面活性剤は低分子量であることが好ましく、分子量(Mw)は3000以下が好ましく、1500以下がより好ましい。従来、界面活性剤が経時的に塗膜表面にブリードアウトすることによる不具合の発生等の問題があったが、低分子量の乳化剤を用いることにより、エマルジョン乾燥時に大部分が表面に移行し、これを一度の水洗いで除去することができるので、ほとんど不純物を含まない、耐水性に優れた成形品を得ることが可能となる。

40

【0027】

非イオン系界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアミンエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル等があげられる。中でも、ポリオキシエチレンラウリルエーテルやポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等が好ましい。

50

【 0 0 2 8 】

前記乳化剤においては、前記非イオン系界面活性剤以外に、アニオン系、カチオン系、あるいは両性の各種イオン系界面活性剤を用いることもできる。

【 0 0 2 9 】

アニオン系界面活性剤の例としては、アルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、スルホコハク酸塩、N - アシルアミノ酸塩、カルボン酸塩、スルホン酸塩、リン酸エステル等があげられる。また、カチオン系界面活性剤の例としてはアルキルアンモニウム塩、両性界面活性剤の例としてはアルキル（アミド）ベタイン、アルキルジメチルアミノオキシド等があげられる。

【 0 0 3 0 】

前記乳化剤の使用量は、通常は、ポリエステル系生分解性樹脂 1 0 0 重量部に対して 0 . 2 ~ 2 0 重量部（但し、固形分換算）である。

【 0 0 3 1 】

ポリエステル系生分解性樹脂を乳化剤を用いて乳化する具体的な方法は特に限定されず、従来から用いられている一般的な乳化方法を採用することができる。

【 0 0 3 2 】

例えば、ポリエステル系生分解性樹脂を、これを溶解できる溶媒に溶解して、乳化剤を添加した後、水を徐々に加える方法が用いられる。ここで溶媒としては、例えば、ブタノン等のケトン系溶媒、酢酸エチル等のエステル系溶媒、トルエン等の芳香族系溶媒、ジクロロメタン等の塩素系溶媒等が使用可能である。

【 0 0 3 3 】

あるいは、ポリエステル系生分解性樹脂を前記のような溶媒に溶解した後、乳化剤水溶液を加えて一気に転相点に到達させ、その後水希釈する方法や、ポリエステル系生分解性樹脂をその熔融温度まで昇温し、乳化剤を混合後、温水を加えて乳化する方法等も用いることができる。

【 0 0 3 4 】

本発明におけるポリエステル系生分解性樹脂には、必要に応じて、可塑剤、撥水剤、表面平滑剤、離型剤、増粘剤、流動性調整剤、酸化防止剤等の各種安定剤、着色剤、架橋剤、その他公知の添加物をさらに添加することができる。また、本発明の目的に反しない範囲で、現在使用されている各種樹脂エマルジョンを配合することも可能である。

【 0 0 3 5 】

エマルジョンを粉末化する方法は特に限定されず、例えば、自然乾燥、噴霧乾燥、凍結乾燥、パルス衝撃乾燥などの公知の手法を適宜用いることができる。

【 0 0 3 6 】

本発明の造粒物におけるポリエステル系生分解性樹脂の含有量は、0 . 1 ~ 1 0 重量%が好ましく、0 . 5 ~ 5 重量%がより好ましく、1 ~ 3 重量%がさらに好ましい。ポリエステル系生分解性樹脂の含有量が、0 . 1 重量%より小さいと、水中保形性が劣る傾向があり、1 0 重量%をこえると、脱臭効果が劣る傾向がある。

【 0 0 3 7 】

本発明の造粒物の製造方法としては、特に限定されないが、例えば、腐植質を含む火山灰土および粘結剤の混合物に対し、攪拌しながらポリエステル系生分解性樹脂水溶液を添加し、得られた造粒用粉末をペレット化する方法などがあげられる。

【 0 0 3 8 】

本発明の造粒物には、発明の効果を損なわない程度で種々の添加物を配合することができる。そのような添加物の具体例としては、例えば、粘結剤としてセメント、石灰、骨材として火山礫、レンガ破砕片、発砲コンクリート破砕片、接合剤として、タール、ピッチ、アラビアゴムゼラチン、デンプン、アルギン酸ソーダ、グアーガム、カラギーナン、キサンタンガム、こんにゃく粉などがあげられる。

【 0 0 3 9 】

また、本発明の造粒物は、脱臭剤として好適に用いられる。該脱臭剤が脱臭できる気体

10

20

30

40

50

としては、硫化水素、メチルメルカプタンなどの硫黄化合物、トリメチルアミン、メチルアミン、アンモニア、スカトールなどの窒素化合物、プロピオン酸、吉草酸などの脂肪酸などがあげられる。なお、脱臭剤以外にも、高BOD排水やリン含有排水などの水浄化剤などに使用することができる。

【実施例】

【0040】

実施例 1

小型ミキサー（MARU株式会社製）の受け皿に腐植質を含む火山灰土（無機物 83 重量%、有機物 17 重量%）800 g および Na 型ベントナイト 200 g を投入した。攪拌しながらバインダーとしてポリエステル系生分解性樹脂 A（商品名：プラセマ L 110（第一工業製薬（株）製）、ポリ乳酸エマルジョン）の 13.3% 水溶液を 300 g 添加（粉体 1000 g に対しバインダー 2 重量%）し、5 分間攪拌し、造粒用粉体を得た。

【0041】

得られた造粒用粉体をディスクペレッター（不二パウダル社製 F-5/11 型）に全量投入し、5 mm 径の円柱状造粒物を得た。その後、200 の高温乾燥機にて 2 時間乾燥させ、造粒物サンプルを得た。得られた造粒物サンプルを以下の測定方法により評価した。

【0042】

（一粒硬度）

一粒の破壊強度をレオメーター（CR150、サン科学社製）で測定し、10 粒の平均値を一粒硬度とした。

【0043】

（水中保形性評価）

100 cc の三角フラスコに水 50 cc を加え、造粒物サンプルを 10 粒を投入し、室温で保存した。1 カ月後、造粒品の外観を観察し、以下の指標により評価した。

○：型崩れがなく良好である。

：一部型崩れが起こっている。

×：全量型崩れが起こっている。

【0044】

（脱臭性能評価）

5 L のテドラバックに造粒物サンプルを 5 g 投入し、無臭空気を 3 リットル充填した。そこへ硫化水素を初期濃度が 50 ppm となるようにマイクロシリンジで注入し、注入時点から 30 分後、60 分後および 120 分後の硫化水素濃度を検知管間で測定した。なお、造粒物サンプルを投入しない空試験も実施し、30 分後、60 分後および 120 分後の硫化水素濃度が 50 ppm であることを確認した。

【0045】

脱臭率を次式にて算出した。結果を表 1 に示す。

$$\text{脱臭率} = (50 - (\text{測定値})) / 50 \times 100 (\%)$$

【0046】

実施例 2

バインダーとしてポリエステル系生分解性樹脂 B（商品名：プラセマ L 020 G（第一工業製薬（株）製）、可塑剤併用ポリ乳酸エマルジョン）を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法により造粒物サンプルを得た。得られた造粒物サンプルを前記測定方法により評価した。結果を表 1 に示す。

【0047】

比較例 1

バインダーとしてカルボキシメチルセルロース（CMC）（商品名：セロゲン BSH 6（第一工業製薬（株）製））を用い、添加量を半減した以外は、実施例 1 と同様の方法により造粒物サンプルを得た。得られた造粒物サンプルを前記測定方法により評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 8 】

比較例 2

バインダーとしてメチルセルロース（MC）（商品名：メトロースSM400（信越化学（株）製）を用い、添加量を半減した以外は、実施例 1 と同様の方法により造粒物サンプルを得た。得られた造粒物サンプルを前記測定方法により評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 9 】

比較例 3

バインダーを配合しなかった以外は、実施例 1 と同様の方法により造粒物サンプルを得た。得られた造粒物サンプルを前記測定方法により評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 0 】

【表 1】

表 1

	バインダー種類	添加量 (重量%)	水中 保形性	脱臭率(%)			硬度 (kg)
				30分	60分	120分	
実施例1	ポリエステル系 生分解性樹脂A	2	○	78	90	100	4.1
実施例2	ポリエステル系 生分解性樹脂B	2	○	77	85	100	3.7
比較例1	CMC	1	×	75	85	94	2.5
比較例2	MC	1	×	77	90	100	2.1
比較例3	なし	0	×	77	90	100	2.3

【 0 0 5 1 】

表 1 において、実施例 1 および 2 のバインダーとしてポリエステル系生分解性樹脂を用いた場合、水中で崩壊することなく保形性を保っていたが、比較例 1 ～ 3 における CMC および MC をバインダーにした脱臭剤については、全量型崩れが生じた。また、バインダーを含まないものも同様に崩れた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 L 67/00 (2006.01) C 0 8 L 67/00 Z B P
C 0 4 B 14/14 (2006.01) C 0 4 B 14/14
C 0 8 L 101/16 (2006.01) C 0 8 L 101/16

(72)発明者 塩原 啓
京都市北区等持院東町 5 1 片岡荘 7 号

審査官 渡辺 陽子

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

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 L
A 6 1 L 9
B 0 1 J 2 0