

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 2 月 20 日 (20.02.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/014044 A1

- (51) 国際特許分類: **C05F 17/00**, B09B 3/00, C02F 11/14, C08F 220/06, 220/54 (ITO, Shinji) [JP/JP]; 〒745-0843 山口県 徳山市 新宮町 1 番 1 号 Yamaguchi (JP). 田代 裕統 (TASHIRO, Hi-ronori) [JP/JP]; 〒745-0843 山口県 徳山市 新宮町 1 番 1 号 Yamaguchi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/07664
- (22) 国際出願日: 2002 年 7 月 29 日 (29.07.2002) (74) 代理人: 大谷 保, 外 (OHTANI, Tamotsu et al.); 〒105-0001 東京都 港区 虎ノ門 3 丁目 2 番 2 号 ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): AU, CA, KR, NZ, US.
- (30) 優先権データ:
特願 2001-235879 2001 年 8 月 3 日 (03.08.2001) JP
特願 2002-201158 2002 年 7 月 10 日 (10.07.2002) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都 墨田区 横綱一丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP). 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 伊藤 真治
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COMPOSTING AID AND METHOD OF CAUSING RAW COMPOST MATERIAL TO GEL OR SOLIDIFY WITH THE SAME

(54) 発明の名称: 堆肥化助剤及びそれを用いた堆肥原料のゲル化又は固化方法

(57) Abstract: A composting aid comprising a biodegradable crosslinked polymer, especially a crosslinked unsaturated-carboxylic acid polymer derived from a polymer comprising repeating units having a specific structure. It has biodegradability and high water absorption. When applied to a raw compost material, the composting aid causes the raw compost material to gel or solidify and accelerates composting.

(57) 要約:

生分解性を有するポリマー架橋物からなる堆肥化助剤、特に特定構造の繰り返し単位から構成された重合体から誘導されてなる不飽和カルボン酸系重合体架橋物からなる堆肥化助剤であり、生分解性及び高吸水性を有し、堆肥原料に施用することにより、該堆肥原料をゲル化又は固化し、かつ堆肥化を促進する堆肥化助剤を提供するものである。

明 細 書

堆肥化助剤及びそれを用いた堆肥原料のゲル化又は固化方法

技術分野

本発明は、堆肥化助剤及びそれを用いた堆肥原料のゲル化又は固化方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、生分解性及び高吸水性を有するポリマー架橋物からなる堆肥化助剤、及びこの堆肥化助剤を、動物糞尿、生ゴミなどの堆肥原料に施用して、該堆肥原料を効果的にゲル化又は固化する方法に関するものである。

背景技術

家畜糞尿などの堆肥化（コンポスト化）には微生物による発酵を促進するために水分調整材が不可欠である。すなわち堆肥化は、人、牛、馬、豚、鶏などの動物の糞尿の中の有機物を微生物によって分解変化させて有機質肥料である堆肥を製造することであり、この際、働く微生物は主として好気性微生物であり、水分は微生物には必須であるが、あまり高水分では通気性が悪くなるので普通は60～70質量％程度に調整されている。

現状としては、この水分調整のための材料としてオガクズ、稲ワラ等が使用されているが、その水分調整材の吸水倍率は自重の1～5倍程度であって、極めて低く、吸水率の低さから生じる水分調整材（オガクズ、稲ワラ等）の大量使用による影響で堆肥量が増し、域内処理が困難となり、結果として、設備の大型化、処理コストの増大等が問題となっている。

また、オガクズ、稲ワラ等の使用量が多い（例えば、生じる堆肥量の半分以上が該水分調整材である）ため、堆肥化に時間がかかる、完熟堆肥ができにくい等の問題点があった。また、一般に高含水の堆肥原料（例えば牛の糞尿、生

ゴミなど、またはこれらとオガクズ、稲ワラ等との混合物)は非常に取扱いにくく、ベルトコンベアによる移動、ダンプカーなどによる運搬の際には、高含水の堆肥原料がスラリー状で横に拡がり、流失、飛散による周囲の汚染を生ずる、あるいは運搬効率の低下といった問題点を有していた。

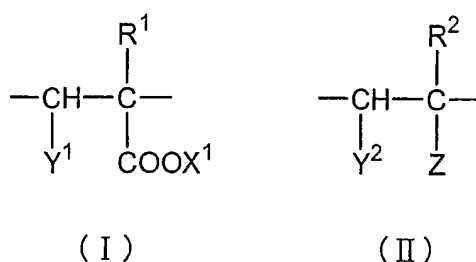
また、堆肥化処理に、通常のポリアクリル酸架橋物を使用することについては、例えば特開昭56-114889号公報、特開昭57-81893号公報、特開昭58-208189号公報、特開昭62-20889号公報、特開平6-205624号公報、特開平8-208362号公報などに開示されており、公知である。しかしながら、通常のポリアクリル酸架橋物は、堆肥化助剤として、前記問題点を必ずしも十分に解消し得るとはいえない。

発明の開示

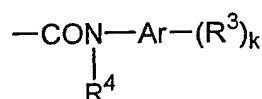
本発明は、このような従来技術が有する問題点を解消し、堆肥化に長時間を要しない、短時間に生分解する、処理施設の小型化を可能とする、運搬効率を向上させる、などの優れた効果を発揮する堆肥化助剤、及びこの堆肥化助剤を堆肥原料に少量施用することにより、該堆肥原料をゲル化又は固化する方法を提供することを目的とするものである。

本発明者らは、前記の優れた効果を発揮する堆肥化助剤を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、生分解性を有するポリマー架橋物、特に特定構造の重合体から誘導された不飽和カルボン酸系重合体架橋物が、堆肥化助剤として、その目的に適合し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、生分解性を有するポリマー架橋物からなる堆肥化助剤、特に一般式(I)及び一般式(II)



〔式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ水素原子又はメチル基、 X^1 は水素原子、アルカリ金属原子又はアンモニウム基、 Y^1 及び Y^2 は、それぞれ水素原子又は $-\text{COOX}^2$ (ただし、 X^2 は水素原子、アルカリ金属原子又はアンモニウム基である。)を示し、 Z は、式



(式中、 R^3 は、少なくとも一つがアミノ基、アミド基又は $-\text{OR}$ であって、残りが炭素数 1～8 の炭化水素基、ハロゲン基、 $-\text{SR}$ 、 $-\text{COOX}^3$ 、 $-\text{SO}_3\text{X}^3$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{NO}_2$ 又は $-\text{CN}$ (ただし、 R は水素原子又は炭素数 1～4 の炭化水素基、 X^3 は水素原子、アルカリ金属原子又はアンモニウム基を示す。)であり、 R^4 は水素原子、メチル基又はエチル基、 Ar は環を構成する原子の数が 18 以下の芳香族炭化水素基又は複素環式基を示し、 k は 1～5 の整数である。)で表される基を示す。]

で表される繰り返し単位から構成された重合体から誘導されてなる不飽和カルボン酸系重合体架橋物からなる堆肥化助剤を提供するものである。

本発明はまた、前記堆肥化助剤を堆肥原料に施用することにより、該堆肥原料に含まれる水分を吸収して流動性を失わせることを特徴とする堆肥原料のゲル化又は固化方法をも提供するものである。

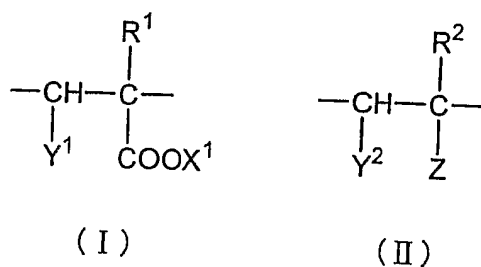
発明を実施するための最良の形態

本発明の堆肥化助剤は、生分解性を有するポリマー架橋物からなるものであって、この生分解性を有するポリマー架橋物としては、例えば後述の不飽和カルボン酸系重合体架橋物、アクリル系架橋物、ポリアミノ酸系架橋物、多糖類架橋物などを挙げることができ、これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、オガグズ、稲わら、もみがら、樹皮などと併用することもできる。

前記生分解性を有するポリマー架橋物は、吸水倍率が50～5000、好ましくは100～3000の範囲にあるものが有利である。ここで、吸水倍率とは、ポリマー乾燥物を十分な量の水又は水溶液中で膨潤させた際のポリマーに最大限保持されている水分質量（g）のポリマー乾燥質量（g）に対する比率を意味する。

本発明の堆肥化助剤としては、特に以下に示す不飽和カルボン酸系重合体架橋物からなるものが好適である。

前記不飽和カルボン酸系重合体架橋物は、一般式（I）及び一般式（II）

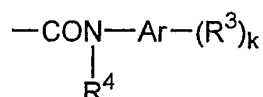


で表される繰り返し単位から構成された重合体から誘導されてなる架橋物（以下、架橋物Iと称することがある。）である。

前記一般式（I）及び（II）において、 R^1 及び R^2 は、それぞれ水素原子又はメチル基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよい。 X^1 は水素原子、アルカリ金属原子又はアンモニウム基を示し、アルカリ金属原子としては

、例えばナトリウム、カリウム、リチウムなどを挙げることができる。Y¹ 及び Y² は、それぞれ水素原子又は -COOX² を示す。ここで X² は、前記 X¹ の説明と同じである。Y¹ と Y² は、たがいに同一でも異なってもよい。

また、Zは式



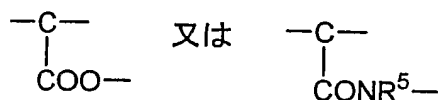
で表される基を示す。ここで、R³ は、少なくとも一つがアミノ基、アミド基又は -OR であって、残りが炭素数 1～8 の炭化水素基、ハロゲン基、-SR、-COOX³、-SO₂X³、-CHO、NO₂ 又は -CN である。上記炭素数 1～8 の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基などが挙げられる。また、ハロゲン基としては、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素の中から選ばれる基が挙げられる。R は、水素原子又は炭素数 1～4 の炭化水素基を示し、該炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基などが挙げられる。X³ は、前記 X¹ の説明と同じである。

一方、R⁴ は水素原子、メチル基又はエチル基、Ar は環を構成する原子の数が 18 以下の芳香族炭化水素基又は複素環式基を示し、k は 1～5 の整数である。該 Ar としては、二価以上のベンゼン残基、ビフェニル残基、ナフタレン残基、アントラセン残基などが好ましく挙げられる。

このような一般式 (I) 及び一般式 (II) で表される繰り返し単位から構成された重合体においては、前記一般式 (II) で表される繰り返し単位の含有量は 3

0 モル％以下が好ましい。この含有量が 30 モル％を超えると親水性に劣り、吸水性が不十分となるおそれがある。また、該含有量が少なすぎると生分解性が低下する。したがって、親水性及び生分解性のバランスの面から、前記一般式 (II) で表される繰り返し単位のより好ましい含有量は 0.25 ～ 30 モル％の範囲であり、特に 1 ～ 30 モル％の範囲が好ましい。

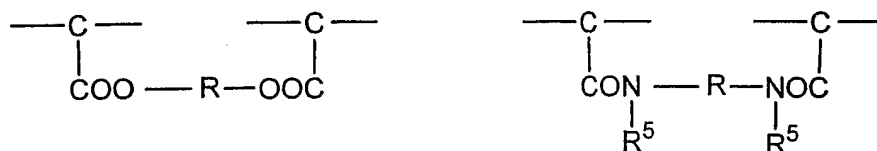
本発明の架橋物 I は、前述の重合体から誘導された架橋物であり、その架橋構造としては、



(式中、 R^5 は水素原子、メチル基又はエチル基を示す。)

で表される構造を有するものを挙げることができる。

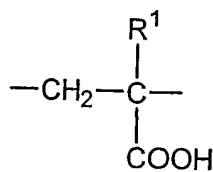
架橋構造として具体的には、



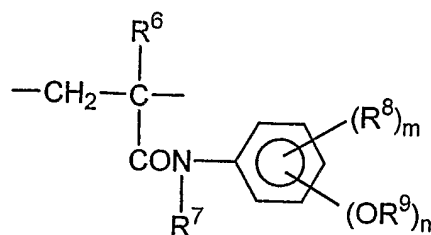
(R は炭素数 1 ～ 8 の炭化水素基又はこの炭化水素基に OH が結合したものである。)

を挙げることができる。

本発明に係る不飽和カルボン酸系重合体架橋物としては、例えば一般式 (I-a) 及び一般式 (II-a)



(I - a)



(II-a)

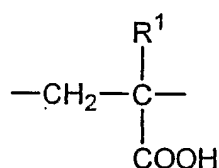
[式中、R¹ は前記と同じであり、R⁶ は水素原子又はメチル基、R⁷ は水素原子、メチル基又はエチル基、R⁸ は炭素数 1～8 の炭化水素基又はアミノ基、R⁹ は水素原子又は炭素数 1～4 の炭化水素基を示すが、R⁸ 及び R⁹ は少なくとも一つはアミノ基又は OR⁹ である。m 及び n は、それぞれ 0～5 の整数であり、かつ (m+n) が 1～5 の整数である。]

で表される繰り返し単位から構成された重合体から誘導されてなる架橋物（以下、架橋物 I - a と称することがある。）を好ましく挙げることができる。ここで、 R^8 のうちの炭素数 1 ～ 8 の炭化水素基及び R^9 のうちの炭素数 1 ～ 4 の炭化水素基は、前記一般式 (II) 中の Z における R^3 において説明したとおりである。

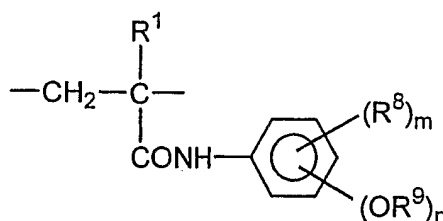
前記重合体における一般式 (II-a) で表される繰り返し単位の含有量は、好ましくは 0.25 ~ 30 モル%、より好ましくは 0.5 ~ 25 モル% の範囲である。該単位の含有割合が 0.25 モル% 未満であると、その不飽和カルボン酸系共重合体架橋物 I-a の生分解性が低下することがあり、また、この単位の含有割合が 30 モル% を超えると、その不飽和カルボン酸系共重合体架橋物 I-a の吸水性の低下を招くことがある。また、この不飽和カルボン酸系共重合体架橋物 I-a は、架橋化した状態においてはその分子量の測定が困難であるが、その架橋構造の結合様式がエステル結合などの加水分解の可能な構造を有するものでは、例えば水酸化ナトリウムなどにより加水分解することによって、その分子量の測定が可能になる。そして、このような加水分解物についての数平均分子量は、

1 0, 0 0 0 ~ 1, 0 0 0, 0 0 0 の範囲ににあるのが好ましい。

また、本発明に係る不飽和カルボン酸系重合体架橋物としては、例えば前記一般式 (I-a) 及び (II-a) における R^1 及び R^6 が同一であり、かつ一般式 (II-a) における R^7 が水素原子である、すなわち、一般式 (I-a) 及び一般式 (II-b)



(I-a)



(II-b)

(式中、 R^1 、 R^8 、 R^9 、 m 及び n は前記と同じである。)

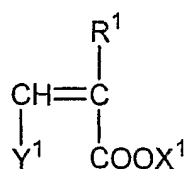
で表される繰り返し単位から構成された重合体から誘導されてなる架橋物（以下、架橋物 I-b と称することがある。）も好ましく挙げることができる。

この架橋物 I-b においては、該重合体における一般式 (II-b) で表される繰り返し単位の含有割合は、好ましくは 0.25 ~ 30 モル%、より好ましくは 0.5 ~ 25 モル%の範囲とするのが、この重合体を架橋化した場合に、高い生分解性と吸水性を兼ね備えた不飽和カルボン酸系共重合体架橋物 I-b が得られることから好ましい。これは、該単位の含有割合が 0.25 モル%未満であると、架橋化して得られる不飽和カルボン酸系共重合体架橋物 I-b の生分解性が低下することがあり、また、該単位の含有割合が 30 モル%を超えると、得られる不飽和カルボン酸系共重合体架橋物 I-b の吸水性の低下を招くことがあるからである。

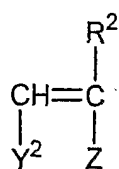
本発明に係る不飽和カルボン酸系重合体架橋物 I は、以下に示す製造方法 I 又は製造方法 II によって効率よく製造することができる。

製造方法 I :

この製造方法 I においては、一般式 (III) 及び一般式 (IV)



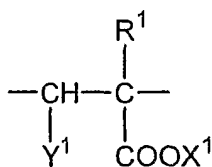
(III)



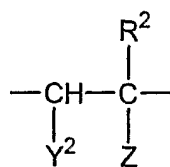
(IV)

(式中、 R^1 、 R^2 、 X^1 、 Y^1 、 Y^2 及び Z は前記と同じである。)

で表されるエチレン性不飽和化合物を、共重合及び架橋化することにより、一般式 (I) 及び一般式 (II)



(I)



(II)

(式中、 R^1 、 R^2 、 X^1 、 Y^1 、 Y^2 及び Z は前記と同じである。)

で表される繰り返し単位から構成された重合体から誘導されてなる不飽和カルボン酸系重合体架橋物 I を製造する。

前記一般式 (III) で表されるエチレン性不飽和化合物としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸及びこれらのアルカリ金属塩やアンモニウム塩などが挙げられる。これらのエチレン性不飽和化合物は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、本発明の目的が損なわれない範囲で、他の共重合成分として、例えば無水マレイン酸、アクロレイン、ビニルアセテート、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、マレイン酸ハーフアルキルエステルなどを適宜併用

することができる。

一方、一般式 (IV) で表されるエチレン性不飽和化合物としては、例えばN-(4-ヒドロキシフェニル)-(メタ)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-(メタ)アクリルアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)-(メタ)アクリルアミド、N-(4-アミノフェニル)-(メタ)アクリルアミド、N-(2-アミノフェニル)-(メタ)アクリルアミド、N-(3-アミノフェニル)-(メタ)アクリルアミド、N-(2,5-ジヒドロキシフェニル)-(メタ)アクリルアミド、N-(2,3-ジヒドロキシフェニル)-(メタ)アクリルアミド、N-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-(メタ)アクリルアミド、N-(3,4-ジヒドロキシフェニル)-(メタ)アクリルアミド、N-(3,5-ジヒドロキシフェニル)-(メタ)アクリルアミド、N-(2,5-ジメトキシフェニル)-(メタ)アクリルアミド、N-(2,3-ジメトキシフェニル)-(メタ)アクリルアミド、N-(2,4-ジメトキシフェニル)-(メタ)アクリルアミド、N-(3,4-ジメトキシフェニル)-(メタ)アクリルアミド、N-(3,5-ジメトキシフェニル)-(メタ)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシ-5-メトキシフェニル)-(メタ)アクリルアミド、N-(5-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)-(メタ)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)-(メタ)アクリルアミド、N-(3-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)-(メタ)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)-(メタ)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)-(メタ)アクリルアミド、N-(3-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)-(メタ)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)-(メタ)アクリルアミド、N-(3-ヒドロキシ-5-メトキシフェニル)-(メタ)アクリルアミド、3-カルボキシ-N-(4-アミノフェニル)-(メタ)アクリルアミド、3-カルボキシ-N-(3-アミノフェニル)-(メタ)アクリルアミド、3-カルボキシ-N-(2-アミノ

フェニル)－(メタ)アクリルアミド、3－カルボキシーN－(4－ヒドロキシフェニル)－(メタ)アクリルアミド、3－カルボキシーN－(3－ヒドロキシフェニル)－(メタ)アクリルアミド、3－カルボキシーN－(2－ヒドロキシフェニル)－(メタ)アクリルアミドなどを挙げることができる。これらのエチレン性不飽和化合物は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらのエチレン性不飽和化合物は、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸又はその反応性誘導体、例えば酸ハライド、低級アルキルエステル、塩、酸無水物などと、対応する芳香族アミノ化合物とを反応させることにより、製造することができる。

この製造方法 I においては、前記一般式 (III) で表されるエチレン性不飽和化合物と、一般式 (IV) で表されるエチレン性不飽和化合物とを、共重合および架橋化すればよい。これら共重合反応と架橋化反応は、架橋化反応を架橋剤を用いて行う場合には、両反応を 1 工程で行ってもよいし、先に共重合反応させた後に、架橋化反応を行うようにする 2 工程で行ってもよい。また、この架橋化反応を放射線照射によって行う場合には、先に共重合反応させた後に、放射線架橋を行うようにすればよい。

前記一般式 (III) で表されるエチレン性不飽和化合物と一般式 (IV) で表されるエチレン性不飽和化合物との共重合にあたっては、ラジカル開始剤によるのが好ましい。そして、この共重合反応に適したラジカル開始剤としては、例えば、過酸化水素と還元剤の組合せからなるラジカル開始剤が用いられる。還元剤としては、二価の鉄イオンや銅イオン、亜鉛イオン、コバルトイオン、バナジウムイオンなどの金属イオン、アスコルビン酸、還元糖などが用いられる。これらラジカル開始剤の使用割合は、原料全体に対して、通常 0.1～100 質量%、好ましくは 0.5～50 質量%である。また、有機過酸物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス－2,4－ジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサン

カルボニトリル、テトラメチルチウラムジスルフィド、過硫酸塩などを用いてもよい。これら化合物の使用割合は、原料全体に対して、通常0.1～10質量%、好ましくは0.5～5質量%である。

また、架橋剤としては、1分子中にカルボキシル基と反応し得る2つ以上の官能基を持つ化合物、または1分子中に2つ以上の炭素-炭素不飽和結合を有する化合物が好適に用いられる。このうち、1分子中にカルボキシル基と反応し得る2つ以上の官能基を持つ化合物としては、1,4-ジアミノブタンなどの多価アミン類、エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールト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、ジプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、プロピレングリコール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、ポリビニルアルコール、ペンタエリスリトール、ソルビット、ソルビタン、グルコース、マンニット、マンニタンなどが好適に用いられる。また、1分子中に2つ以上の炭素-炭素不飽和結合を有する化合物としては、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メタクリレート、ポリ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などが好適に用いられる。

そして上記架橋剤の使用割合については、ここで用いる原料全体に対して、通常、0.001～10質量%、好ましくは0.01～5質量%である。これは、この架橋剤の使用割合が0.001質量%未満であると、得られる不飽和カルボン酸系共重合体架橋物Iの架橋度が十分に向上しないことがあり、またその使用割合が10質量%を超えると、得られる不飽和カルボン酸系共重合体架橋物Iの架橋度が高くなり過ぎて、吸水性の低下を招くようになることがあるからである。

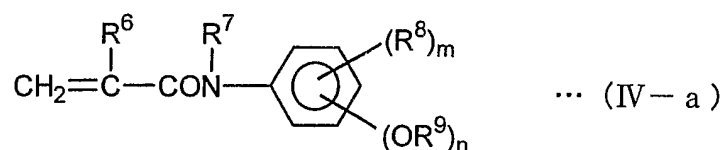
そして、この不飽和カルボン酸系共重合体架橋物Iを製造する場合の反応温度

は、0～200℃の範囲で適宜選択することができる。また、重合時間については、原料化合物の種類や重合温度により左右されるが、通常、1～12時間、好ましくは1～8時間とするのがよい。

また、放射線照射による架橋化反応を行う場合には、上記の共重合反応で得られた不飽和カルボン酸系共重合体の水溶液を、例えばガラス製のバイアル瓶などの放射線透過性を有する容器に入れて放射線照射すればよい。ここで用いる放射線としては特に制約はなく、 α 線、 β 線、 γ 線、電子線、中性子線、X線などが挙げられるが、これらの中でも好ましいのは γ 線である。この γ 線の照射をする場合、例えばコバルト60を線源とする照射装置で発生させたものが好適に用いられる。そして、この γ 線の照射をする場合の線量率は、1.0～1.4kGy/時間の範囲内とするのが好ましく、照射線量が30kGy以上となるような条件とすることにより、適度の架橋化度を有する不飽和カルボン酸系共重合体架橋物を得ることができる。

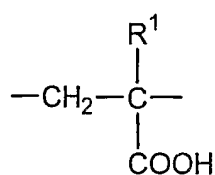
このようにして、本発明の不飽和カルボン酸系重合体架橋物Iを効率よく得ることができる。

また、前記不飽和カルボン酸系重合体架橋物I-aは、この製造方法Iに準じて製造することができる。すなわち、アクリル酸又はメタクリル酸あるいはその両方と、一般式(IV-a)

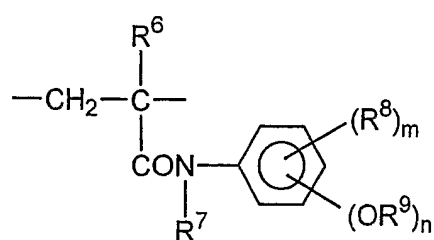


(式中、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^9$ 、 m 及び n は前記と同じである。)

で表される化合物を共重合及び架橋化することにより、一般式(I-a)及び一般式(II-a)



(I-a)



(II-a)

(式中、 R^1 、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^9$ 、 m 及び n は前記と同じである。)

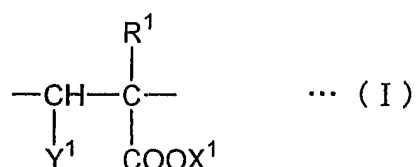
で表される繰り返し単位から構成された重合体から誘導されてなる架橋物 I-a を製造することができる。

共重合方法、架橋化方法などについては、前述のとおりである。また、前記一般式 (IV-a) で表される化合物としては、例えば N-(4-ヒドロキシフェニル)-(メタ)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-(メタ)アクリルアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)-(メタ)アクリルアミド、N-(4-アミノフェニル)-(メタ)アクリルアミド、N-(2-アミノフェニル)-(メタ)アクリルアミド、N-(3-アミノフェニル)-(メタ)アクリルアミド、N-(2,5-ジヒドロキシフェニル)-(メタ)アクリルアミド、N-(2,3-ジヒドロキシフェニル)-(メタ)アクリルアミド、N-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-(メタ)アクリルアミド、N-(3,4-ジヒドロキシフェニル)-(メタ)アクリルアミド、N-(3,5-ジヒドロキシフェニル)-(メタ)アクリルアミド、N-(2,5-ジメトキシフェニル)-(メタ)アクリルアミド、N-(2,3-ジメトキシフェニル)-(メタ)アクリルアミド、N-(2,4-ジメトキシフェニル)-(メタ)アクリルアミド、N-(3,4-ジメトキシフェニル)-(メタ)アクリルアミド、N-(3,5-ジメトキシフェニル)-(メタ)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシ-5-メトキシフェニル)-(メタ)アクリルアミド、N-(5-ヒドロキシ-2-メト

キシフェニル)－(メタ)アクリルアミド、N－(2－ヒドロキシ－3－メトキシフェニル)－(メタ)アクリルアミド、N－(3－ヒドロキシ－2－メトキシフェニル)－(メタ)アクリルアミド、N－(2－ヒドロキシ－4－メトキシフェニル)－(メタ)アクリルアミド、N－(4－ヒドロキシ－2－メトキシフェニル)－(メタ)アクリルアミド、N－(3－ヒドロキシ－4－メトキシフェニル)－(メタ)アクリルアミド、N－(4－ヒドロキシ－3－メトキシフェニル)－(メタ)アクリルアミド、N－(3－ヒドロキシ－5－メトキシフェニル)－(メタ)アクリルアミドなどが挙げられる。これらは一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

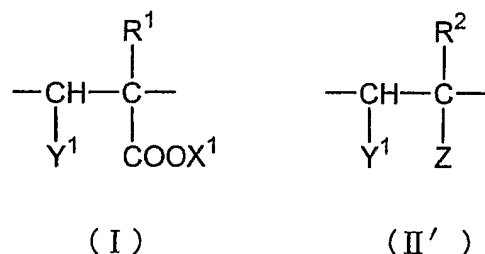
製造方法II：

この製造方法IIにおいては、一般式(I)



(式中、R¹、X¹及びY¹は前記と同じである。)

で表される繰り返し単位から構成された重合体に、縮合反応によりZを導入、架橋化することにより、一般式(I)及び一般式(II')



(式中、R¹、X¹、Y¹及びZは前記と同じである。)

で表される繰り返し単位から構成された重合体から誘導されてなる不飽和カルボ

ン酸系重合体架橋物（以下、架橋物 I' と称することがある。）を製造する。

前記一般式（I）で表される繰り返し単位から構成された重合体としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸及びこれらのアルカリ金属塩やアンモニウム塩などの中から選ばれる少なくとも一種の単量体を重合させて得られたものを用いることができる。この際、本発明の目的が損なわれない範囲で、他の共重合成分として、例えば無水マレイン酸、アクロレイン、ビニルアセテート、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、マレイン酸ハーフアルキルエステルなどを適宜併用することができる。

また、この重合体に縮合反応させてZを導入するために用いられる化合物としては、例えばp-アミノフェノール、o-アミノフェノール、m-アミノフェノール、p-ジアミノベンゼン、o-ジアミノベンゼン、m-ジアミノベンゼン、2,5-ジヒドロキシアニリン、2,3-ジヒドロキシアニリン、2,4-ジヒドロキシアニリン、3,4-ジヒドロキシアニリン、3,5-ジヒドロキシアニリン、2,5-ジメトキシアニリン、2,3-ジメトキシアニリン、2,4-ジメトキシアニリン、3,4-ジメトキシアニリン、3,5-ジメトキシアニリン、3-アミノ-4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、5-アミノ-2-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、2,4-ジアミノ安息香酸、2-アミノ-4-ヒドロキシ安息香酸、2,4-ジアミノベンズアルデヒド、2-アミノ-4-ヒドロキシベンズアルデヒドなどを挙げることができる。これらは一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

この縮合反応は、液相及び固相のいずれでも行うことができる。液相で縮合反応を実施する場合、触媒は必ずしも必要とはしないが、硫酸や、塩酸、リン酸、硝酸、p-トルエンスルホン酸などの触媒を使用すると、この縮合反応をより促進することができる。また、この反応時の溶媒としては、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、スルホランなどが用いられる

。そして、この縮合反応の温度を100～200℃、好ましくは120～180℃とし、反応時間を0.5～12時間とするのが好ましい。

また、この縮合反応においては、脱水剤を使用して効率よく反応を行うことができる。この脱水剤としては、例えば、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸フェニルジクロリド、リン酸フェニルジクロリド、リン酸トリプロピル、オキシ塩化リン、トリフェニルホスフィン、塩化チオニル、テトラクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、2-エトキシ-1-エトキシカルボニル-1,2-ジヒドロキノリン、ジシクロヘキシルカルボジイミド、N-エチル-N'-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド、1-アシルイミダゾリド、トリフェニルホスフィンと四塩化炭素の混合物、トリフェニルホスフィンとブロモトリクロロメタンの混合物などが好適なものとして挙げられる。さらに、これら脱水剤は、単独で使用してもよいし、ピリジンやトリエチルアミンなどのアミン系触媒と併用してもよい。そして、例えば、亜リン酸トリフェニルを用いる場合には、縮合反応の温度を50～150℃、好ましくは70～130℃とし、反応時間を0.5～5時間とすればよい。

一方、固相で縮合反応を実施する場合には、熱媒体として、空気、窒素、ヘリウム、二酸化炭素などの不活性ガス、あるいは炭化水素溶媒を用い、100～200℃程度の温度において、0.5～5時間行うのがよい。この際、圧力は、ガスを熱媒体に用いる場合は常圧でよく、一方炭化水素溶媒を用いる場合には、該炭化水素溶媒が蒸発しない程度の圧が望ましい。また、熱媒体にガスをを用いる場合、反応材料に対し、ガス空間速度が1.0 h⁻¹以上になるようにガスを流すのが有利である。

この製造方法IIにおいては、このようにして重合体に縮合反応によりZを導入、架橋化処理する。この架橋化処理は、架橋剤を加え、架橋反応させることにより、行うことができる。該架橋剤としては、1分子中にカルボキシル基と反応し得る2つ以上の官能基を持つ化合物、または1分子中に2つ以上の炭素-炭素不

飽和結合を有する化合物が好適に用いられる。

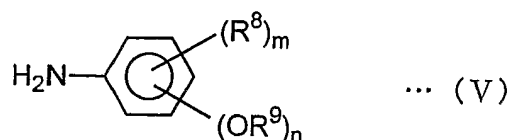
このような架橋剤としては、前述の製造方法 I において、架橋剤として例示した化合物と同じものを挙げることができる。該架橋剤の使用割合については、ここで用いる原料全体に対して、通常 0.001～10 質量%、好ましくは 0.01～5 質量%である。これは、この架橋剤の使用割合が 0.001 質量%未満であると、得られる不飽和カルボン酸系重合体架橋物 I の架橋度が十分に向上しないことがあり、またその使用割合が 10 質量%を超えると、得られる不飽和カルボン酸系共重合体架橋物 I の架橋度が強くなり過ぎて、吸水性の低下を招くようになることがあるからである。

そして、この架橋反応を行う際の反応温度は、液相反応の場合、0～200℃の間で、架橋剤に合わせ適宜選択することができる。また、反応時間については、通常、1～12 時間、好ましくは 1～5 時間とすればよい。

縮合反応を固相で行う場合、縮合反応と同時に架橋反応を行うことができる。したがってこの際の架橋反応の条件は、前記固相における縮合反応の条件と同じになる。

このようにして、本発明に係る不飽和カルボン酸系重合体架橋物 I' を効率よく得ることができる。

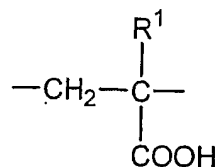
また、前記不飽和カルボン酸系重合体架橋物 I-b は、この製造方法 II に準じて製造することができる。すなわち、アクリル酸又はメタクリル酸あるいはその混合物の重合体に、一般式 (V)



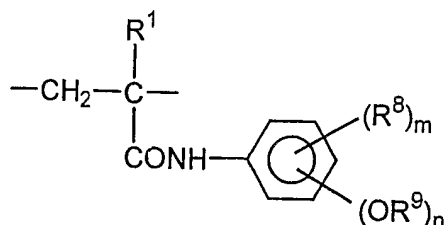
(式中、 R^8 、 R^9 、 m 及び n は前記と同じである。)

で表される芳香族化合物を縮合反応させ、架橋化することにより、一般式 (I-

a) 及び一般式 (II-b)



(I-a)



(II-b)

(式中、 R^1 、 R^8 、 R^9 、 m 及び n は前記と同じである。)

で表される繰り返し単位から構成された重合体から誘導されてなる架橋物 I-b を製造することができる。

前記アクリル酸又はメタクリル酸あるいはその混合物の重合体としては、特に制約はないが、数平均分子量において10,000～1,000,000の範囲にあるものが好適である。この重合体は、重合体鎖の側鎖のカルボキシル基における水素原子がアルカリ金属原子やアンモニウム基により置換された形態のものをを用いてもよい。

縮合反応方法及び架橋化方法などについては上述のとおりである。また、前記一般式 (V) で表される化合物としては、例えばp-アミノフェノール、o-アミノフェノール、m-アミノフェノール、p-ジアミノベンゼン、o-ジアミノベンゼン、m-ジアミノベンゼン、2,5-ジヒドロキシアニリン、2,3-ジヒドロキシアニリン、2,4-ジヒドロキシアニリン、3,4-ジヒドロキシアニリン、3,5-ジヒドロキシアニリン、2,5-ジメトキシアニリン、2,3-ジメトキシアニリン、2,4-ジメトキシアニリン、3,4-ジメトキシアニリン、3,5-ジメトキシアニリンなどが挙げられる。

これらは一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明に係る不飽和カルボン酸系重合体架橋物の乾燥処理は、200℃以下の

温度で実施するのが好ましく、凍結乾燥法を採用することもできる。また、造粒する場合、造粒方法としては特に制限はなく、使用目的に応じて、例えば破碎造粒法、押出し造粒法、あるいは含水ゲル状態で破碎する方法など、従来公知の方法の中から適宜選択することができる。

次に、本発明の堆肥原料のゲル化又は固化方法においては、堆肥原料に対し、前述の本発明の堆肥化助剤を施用することにより、該堆肥原料に含まれる水分を吸収して流動性を失わせ、堆肥原料のゲル化又は固化を行う。

前記堆肥原料としては、動物の糞尿、生ゴミ又はこれらの混合物を用いることができる。動物の糞尿の例としては、人、牛、馬、豚、鶏などの糞尿が挙げられ、生ゴミの例としては、廃野菜、野菜クズ、残飯、比較的高水分の食品残渣、飲料残液などが挙げられる。

また、前記堆肥原料をゲル化又は固化させるために施用する堆肥化助剤の量は、堆肥原料に対して、通常 0.01～30 質量%、好ましくは 0.1～10 質量%の範囲で選定される。

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、各例における諸特性は、以下に示す方法に従って求めた。

(1) 数平均分子量の測定

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により、ポリアクリル酸を標準物質として測定した。測定条件としては、日本分光 (株) 製「GPC 900 装置」〔検出器：内蔵示差屈折計、カラム：ASAHI PAK (GSM-700 + GS-310)〕を用い、移動相はアセトニトリル / 1 mM NaH₂PO₄ + 7 mM Na₂HPO₄ = 3 / 7、カラム温度 40℃、流速 0.7 ミリリットル / 分、注入量 200 マイクロリットルとした。

(2) ¹H-NMR 測定

¹ H-NMRは、日本電子社製「GX-270装置」を用い、重水にて測定した。

(3) 吸水性の評価

60 mm×80 mmの不織布製の袋に樹脂0.3 gを入れ、これを0.9質量%生理食塩水中に30分間浸漬する。その後、水中から取り出したサンプルを、30度に傾けた金網上で1分間水切りし、重量を測定する。ブランクの重量を差し引き、樹脂1 g当たりの値に換算したものを吸水倍率とし、吸水性を評価した。

(4) 生分解性の評価

60 mm×80 mmの不織布製の袋に樹脂0.1 gを入れ、これを下水処理場から採取した活性汚泥1000 ppm濃度の水溶液に入れ、通気しながら28日間生分解性試験を行った。終了後、袋から樹脂を取り出し、乾燥させたのち、重量を測定し、重量差から生分解率を算出し、生分解性を評価した。

実施例 1

(1) N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミドの合成

攪拌機および温度計を備えた内容積500ミリリットルの三つ口フラスコに、p-アミノフェノール21.8 g、水酸化ナトリウム8.2 gおよび水100ミリリットルを入れて溶解させた。ついで、このフラスコを氷冷して攪拌しながら、これに、アクリロイルクロライド18.1 gを塩化メチレン100ミリリットルに溶解させた溶液を2時間かけて滴下した。この溶液の滴下終了後、さらに1時間にわたり、室温で攪拌下に反応させた。

つぎに、この反応生成物中に析出した固体を濾取した。得られた固体は、濃度0.1規定の塩酸水溶液と水で順に洗浄を行い、さらに乾燥して、目的とするN-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド27.4 g(収率84%)を得た。

(2) 不飽和カルボン酸系共重合体架橋物の製造

攪拌装置、熱電対を備えた容量100ミリリットルのセパラブルフラスコに、アクリル酸3.6gと、N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド0.82gおよびメタノール22ミリリットルを入れて攪拌した。ついで、これを70℃のオイルバスに浸し、反応系内の温度が一定になった後、ラジカル開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.18gを加えて5時間重合反応を行った。そして、重合反応の終了後、水50ミリリットルを加え、水酸化ナトリウムを加えてpHを7に調整した後に乾燥して、不飽和カルボン酸系共重合体を得た。

¹H-NMRによる分析の結果、一般式(II)に由来する繰り返し単位の割合は、5.0モル%であった。

次に、この不飽和カルボン酸系共重合体3gを水9ミリリットルに溶解し、50ミリリットルナスフラスコに入れた。そこに1,4-ジアミノブタン15mgを添加し、攪拌の後、150℃のオイルバスに浸し、1時間反応を行い、架橋化した。その後、凍結乾燥して不飽和カルボン酸系共重合体架橋物を得た。この架橋物の性能評価結果を第1表に示す。

実施例2

実施例1において、重合時に添加するN-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミドの量を0.41gに変更した以外は、実施例1と同様な操作を行い、不飽和カルボン酸系共重合体架橋物を得た。この架橋物の性能評価結果を第1表に示す。

実施例3

(1) 3-カルボキシーN-(4-アミノフェニル)アクリルアミドの合成

1リットルナス型フラスコにp-ジアミノベンゼン10.9gを入れ、これにアセトン550ミリリットルを加えて溶解させた。ここに、アセトン50ミリリットルに無水マレイン酸9.8gを溶解させた溶液をゆっくりと添加した。この混合溶液を20℃で14時間反応させた。析出物をろ過、洗浄したのち、減圧乾燥を行い、3-カルボキシーN-(4-アミノフェニル)アクリルアミドを得た。

。収率は60%であった。

(2) 不飽和カルボン酸系共重合体架橋物の製造

攪拌装置、熱電対、還流冷却管、原料フィード用のケミカルポンプを備えた100ミリリットルセパラブルフラスコに、アクリル酸7.2g、水酸化ナトリウム4.0g、3-カルボキシー-N-(4-アミノフェニル)アクリルアミド3.0g、水11.4g、塩化第二鉄4水和物7.8mgを加えたのち、100℃のオイルバスに浸した。ここに60質量%過酸化水素2.8gをケミカルポンプを用いて4時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに1時間反応を行った。反応終了後、水酸化ナトリウムによりpH7に調整し、アセトンにて再沈殿精製を行った。その後、得られた生成物を凍結乾燥することにより、不飽和カルボン酸系共重合体を得た。

この共重合体について、¹H-NMR分析の結果、一般式(II)に由来する繰返し単位の割合は6.2モル%であった。

次に、この不飽和カルボン酸系共重合体を、実施例1と同様にして架橋化し、不飽和カルボン酸系共重合体架橋物を得た。この架橋物の性能評価結果を第1表に示す。

実施例4

実施例3において、重合時に添加する3-カルボキシー-N-(4-アミノフェニル)アクリルアミドの量を1.5gに変更した以外は、実施例3と同様な操作を行い、不飽和カルボン酸系共重合体架橋物を得た。この架橋物の性能評価結果を第1表に示す。

比較例1

実施例1において、N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミドを添加しなかったこと以外は、実施例1と同様な操作を行い、樹脂を得た。この樹脂の性能評価結果を第1表に示す。

第1表

実施例 比較例	一般式 (II) の量 (モル%)	吸水倍率 (倍)	生分解率 (%)
実施例 1	5.0	30	32
実施例 2	2.5	33	21
実施例 3	6.2	29	36
実施例 4	2.7	35	25
比較例 1	—	40	1

(生分解率：28日間の生分解性試験)

実施例 5

数平均分子量45万のポリアクリル酸10.0g、p-アミノフェノール3.03g、1,4-ジアミノブタン0.061gを100ミリリットルの水に溶解して混合した。このものを凍結乾燥し、ポリアクリル酸、p-アミノフェノール及び1,4-ジアミノブタン混合物を得た。この混合物1.0g（容積約1ミリリットル）を、底に内径0.5mm以下のメッシュを配設し、熱電対を備えた内径3cmのガラス製円筒に入れた。円筒上部から加熱した空気をガス空間速度（GHSV）が 1 h^{-1} 以上となるように導入し、温度を 150°C （ $\pm 5^{\circ}\text{C}$ ）に調節しながら、0.5時間加熱を行った。その後、1N水酸化ナトリウム水溶液30ミリリットルを加えて室温で6時間攪拌した。

次いで、凍結乾燥して、不飽和カルボン酸系重合体架橋物を得た。元素分析の結果、一般式 (II) に由来する繰り返し単位の割合は、4.9モル%であった。

この架橋物の性能評価結果を第2表に示す。

実施例 6

数平均分子量45万のポリアクリル酸10.0g、p-アミノフェノール3.03g、1,4-ジアミノブタン0.061gを100ミリリットルの水に溶解

して混合した。このものを凍結乾燥し、ポリアクリル酸、p-アミノフェノール及び1,4-ジアミノブタン混合物を得た。この混合物1.0gを100ミリリットルフラスコに入れ、ここにn-ウンデカン50ミリリットルを入れた。油水分離器と冷却管を取り付け、150℃で1時間加熱を行った。加熱後、ウンデカンを洗い流し、乾燥したのち、1N水酸化ナトリウム水溶液30ミリリットルを加え、室温で6時間攪拌した。

次いで、凍結乾燥して、不飽和カルボン酸系重合体架橋物を得た。元素分析の結果、一般式(II)に由来する繰り返し単位の割合は15.4モル%であった。

この架橋物の性能評価結果を第2表に示す。

比較例2

実施例5において、p-アミノフェノールを添加しなかったこと以外は、実施例5と同様な操作を行い、樹脂を得た。この樹脂の性能評価結果を第2表に示す。

第2表

実施例 比較例	一般式(II)の量 (モル%)	吸水倍率 (倍)	生分解率 (%)
実施例5	4.9	35	20
実施例6	15.4	28	41
比較例2	—	37	1

(生分解率：28日間の生分解性試験)

実施例7

試料の調整

数平均分子量45万のポリアクリル酸500.0g、p-アミノフェノール76.0g及び1,4-ジアミノブタン0.72gを水2000ミリリットルに加え、溶解、混合した。このものを厚さがほぼ1cmになるようにバットに入れ、

減圧下、100℃にて48時間乾燥させた。その後、常圧下150℃にて3.5時間反応させた。加熱終了後、生成物を粉碎し、水酸化ナトリウム水溶液にてpHが7となるように中和した。この後、減圧下、100℃に再度乾燥し、破碎後、篩にかけ500メッシュ以下の粉体とした。

一般式(II)に由来する繰り返し単位の割合は9.7モル%であった。また、得られた架橋体の吸水倍率は30倍であった。

堆肥化試験

上記試料(1kg)をスラリー状の牛の糞尿100kgに混合した。この混合物を実施例7とし、上記試料を加えないものを比較例3とする。これらの試験体を-15℃～5℃の外気中に放置した。放置直後、①固化の有無について評価を行い、10日後に、②糞尿スラリーの表層の状態、③-5℃(外気温度)時の糞尿混合物の内部温度、④微生物の増殖状況について評価を行った。結果を第3表に示した。

実施例8

(1) 不飽和カルボン酸系重合体の無水物化

SUS(ステンレス鋼)製のパットにポリアクリル酸の粉末250gを取り、減圧乾燥機に入れ、真鍮ポンプで減圧にし150℃で4時間加熱した。得られたポリアクリル酸無水物の無水化率は43モル%であった。

(2) 不飽和カルボン酸系共重合体架橋物の製造

ダルトンミキサーにo-アミノフェノール15.2gを取り、テトラヒドロフラン1リットルを加え溶解させた。この溶液に(1)で得られたポリアクリル酸無水物94.7gを加え、ダルトンミキサーで攪拌させながら60℃で3時間反応させた。水酸化ナトリウム36.1gを溶解させた水1リットルを加え、ポリアクリル酸を中和した後、テトラヒドロフランを反応系から留去した。この後、エチレングリコールジグリシジルエーテルを1.21g加え、均一になるように1時間室温で攪拌した。この水溶液をSUS製のパットに移し、送風乾燥機に入

れ 70℃ で 24 時間静置し、架橋反応および乾燥を行なった。乾燥後、反応物を粉砕し不飽和カルボン酸系共重合体架橋物を得た。

一般式 (II) に由来する繰り返し単位の割合は 10.0 モル%であった。また、得られた架橋体の吸水倍率は 51 倍、生分解率は 23 % であった。

また、堆肥化評価を実施例 7 と同様にして行った。その結果を第 3 表に示した。

なお、本実施例においてのみ、生分解率の評価は、下記 (4') の方法で行った。

(4') 生分解性の評価

JIS K 6953 に準拠し、コンポスト化条件での生分解性試験を 28 日間実施した。分解に伴って放出される二酸化炭素量を測定し、以下の式から生分解率を算出した。

$$\text{生分解率 (\%)} = [\{ (\text{CO}_2) \text{T} - (\text{CO}_2) \text{B} \} / \text{ThCO}_2] \times 100$$

(CO₂) T : 試験物質入りのコンポストから放出された二酸化炭素総量

(CO₂) B : 空試験によって放出された二酸化炭素総量

ThCO₂ : 試験物質から放出される理論上の二酸化炭素総量

第3表

堆肥化試験の評価項目	実施例7	実施例8	比較例3
①固化の有無	有 (固化)	有 (固化)	無 (尿が流出)
②糞尿スラリーの表層状態	柔軟である	柔軟である	凍結している
③-5℃ (外気温度時) の糞尿混合物の内部温度	27℃	25℃	3℃
④微生物の増殖状況	増殖が認められる	増殖が認められる	増殖が認められない

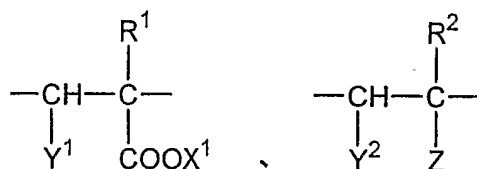
産業上の利用可能性

本発明によれば、生分解性及び高吸水性を有し、堆肥原料に施用するとにより該堆肥原料をゲル化又は固化し、堆肥化に長時間を要しない、短時間に生分解する、処理施設の小型化を可能とする、運搬効率を向上させる、などの優れた効果

を発揮する堆肥化助剤を提供することができる。

請求の範囲

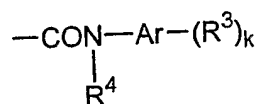
1. 生分解性を有するポリマー架橋物からなる堆肥化助剤。
2. 生分解性を有するポリマー架橋物が、一般式 (I) 及び一般式 (II)



(I)

(II)

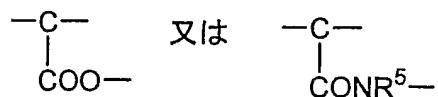
[式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ水素原子又はメチル基、 X^1 は水素原子、アルカリ金属原子又はアンモニウム基、 Y^1 及び Y^2 は、それぞれ水素原子又は $-\text{COOX}^2$ (ただし、 X^2 は水素原子、アルカリ金属原子又はアンモニウム基である。)を示し、 Z は、式



(式中、 R^3 は、少なくとも一つがアミノ基、アミド基又は $-\text{OR}$ であって、残りが炭素数 1～8 の炭化水素基、ハロゲン基、 $-\text{SR}$ 、 $-\text{COOX}^3$ 、 $-\text{SO}_3\text{X}^3$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{NO}_2$ 又は $-\text{CN}$ (ただし、 R は水素原子又は炭素数 1～4 の炭化水素基、 X^3 は水素原子、アルカリ金属原子又はアンモニウム基を示す。)であり、 R^4 は水素原子、メチル基又はエチル基、 Ar は環を構成する原子の数が 18 以下の芳香族炭化水素基又は複素環式基を示し、 k は 1～5 の整数である。)で表される基を示す。]

で表される繰り返し単位から構成された重合体から誘導されてなる不飽和カルボン酸系重合体架橋物である請求項 1 記載の堆肥化助剤。

3. 不飽和カルボン酸系重合体架橋物が、下記の式

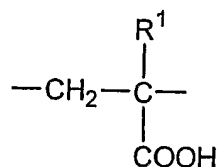


(式中、 R^5 は水素原子、メチル基又はエチル基を示す。)

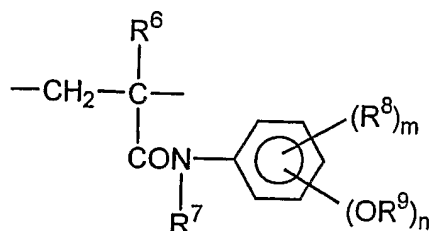
で表される構造を架橋構造として有する請求項 2 記載の堆肥化助剤。

4. 不飽和カルボン酸系重合体架橋物が、一般式 (II) で表される繰り返し単位の含有量が 30 モル%以下の重合体から誘導されたものである請求項 2 記載の堆肥化助剤。

5. 不飽和カルボン酸系重合体架橋物が、一般式 (I-a) 及び一般式 (II-a)



(I-a)



(II-a)

[式中、 R^1 は前記と同じであり、 R^6 は水素原子又はメチル基、 R^7 は水素原子、メチル基又はエチル基、 R^8 は炭素数 1～8 の炭化水素基又はアミノ基、 R^9 は水素原子又は炭素数 1～4 の炭化水素基を示すが、 R^8 及び R^9 は少なくとも一つはアミノ基又は OR^9 である。 m 及び n は、それぞれ 0～5 の整数であり、かつ $(m+n)$ が 1～5 の整数である。]

で表される繰り返し単位から構成された重合体から誘導されたものである請求項 2 記載の堆肥化助剤。

6. 一般式 (I-a) 及び一般式 (II-a) における R^1 及び R^6 が同一であり、かつ一般式 (II-a) における R^7 が水素原子である請求項 5 記載の堆肥化助剤。

7. 不飽和カルボン酸系重合体架橋物が、一般式 (II-a) で表される繰り返し単位の含有量が 0.25 ~ 30 モル%の重合体から誘導されたものである請求項 5 記載の堆肥化助剤。

8. 請求項 1 に記載の堆肥化助剤を堆肥原料に施用することにより、該堆肥原料に含まれる水分を吸収して流動性を失わせることを特徴とする堆肥原料のゲル化又は固化方法。

9. 請求項 2 に記載の堆肥化助剤を堆肥原料に施用することにより、該堆肥原料に含まれる水分を吸収して流動性を失わせることを特徴とする堆肥原料のゲル化又は固化方法。

10. 堆肥原料が、動物の糞尿、生ゴミ又はこれらの混合物である請求項 8 記載の堆肥原料のゲル化又は固化方法。

11. 堆肥原料が、動物の糞尿、生ゴミ又はこれらの混合物である請求項 9 記載の堆肥原料のゲル化又は固化方法。

12. 堆肥化助剤を、堆肥原料に対して 0.01 ~ 30 質量%の割合で施用する請求項 8 記載の堆肥原料のゲル化又は固化方法。

13. 堆肥化助剤を、堆肥原料に対して 0.01 ~ 30 質量%の割合で施用する請求項 9 記載の堆肥原料のゲル化又は固化方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07664

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C05F17/00, B09B3/00, C02F11/14, C08F220/06, C08F220/54

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)

Int.Cl⁷ C05F1/00-17/02, C05G1/00-5/00, B09B3/00, C02F11/14, C08F220/06, C08F220/54

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

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

WPI (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 8-208362 A (Sekisui Plastics Co., Ltd.), 13 August, 1996 (13.08.96), Claims; Par. Nos. [0013], [0016] to [0018], [0020] to [0044] (Family: none)	1
A	JP 2000-109524 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 18 April, 2000 (18.04.00), Claims; Par. Nos. [0008], [0072] (Family: none)	2-13
P, X	JP 2001-261475 A (Toshio HARA), 26 September, 2001 (26.09.01), Claims; Par. Nos. [0003], [0011] to [0017] (Family: none)	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
28 October, 2002 (28.10.02)Date of mailing of the international search report
12 November, 2002 (12.11.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C05F17/00, B09B3/00, C02F11/14, C08F220/06, C08F220/54

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 (IPC))

Int. Cl⁷ C05F1/00-17/02, C05G1/00-5/00, B09B3/00, C02F11/14, C08F220/06, C08F220/54

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 1971-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001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)
 WPI (DIALOG)

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 請求の範囲の番号
X	JP 8-208362 A (積水化成工業株式会社) 1996.08.13, 【特許請求の範囲】, 【0013】, 【0016】-【0018】, 【0020】-【0044】 (ファミリー無し)	1
A	JP 2000-109524 A (出光石油化学株式会社) 2000.04.18, 【特許請求の範囲】, 【0008】, 【0072】 (ファミリー無し)	2-13

☒ 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

28.10.02

国際調査報告の発送日

12.11.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

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)

吉住 和之

4V

3133

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

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 請求の範囲の番号
P X	J P 2001-261475 A (原 敏夫) 2001. 09. 26, 【特許請求の範囲】, 【0003】, 【0011】 - 【00 17】 (ファミリー無し)	1