

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5030193号
(P5030193)

(45) 発行日 平成24年9月19日(2012.9.19)

(24) 登録日 平成24年7月6日(2012.7.6)

(51) Int. Cl.	F I	
CO8J 3/28 (2006.01)	CO8J 3/28	CEP
BO1J 20/24 (2006.01)	BO1J 20/24	B
BO1J 20/30 (2006.01)	BO1J 20/30	
CO8L 3/02 (2006.01)	CO8L 3/02	ZAB
CO8L 3/08 (2006.01)	CO8L 3/08	ZBP
請求項の数 4 (全 5 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2001-240148 (P2001-240148)	(73) 特許権者	505374783
(22) 出願日	平成13年8月8日(2001.8.8)		独立行政法人日本原子力研究開発機構
(65) 公開番号	特開2003-48997 (P2003-48997A)		茨城県那珂郡東海村村松4番地49
(43) 公開日	平成15年2月21日(2003.2.21)	(74) 代理人	100140109
審査請求日	平成20年5月1日(2008.5.1)		弁理士 小野 新次郎
		(74) 代理人	100075270
			弁理士 小林 泰
		(74) 代理人	100080137
			弁理士 千葉 昭男
		(74) 代理人	100096013
			弁理士 富田 博行
		(74) 代理人	100092015
			弁理士 桜井 周矩
		(74) 代理人	100093713
			弁理士 神田 藤博
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 高吸水性デンブengel

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

カルボキシメチルデンブengel(CMS)とデンブengelとのみをブレンドし、水と良く練り糊状のペースト状態で電離性放射線の照射によって得られる高吸水性デンブengel。

【請求項2】

電離性放射線は 線、電子線、X線であり、線量は0.1~1,000kGyである請求項1記載の高吸水性デンブengel。

【請求項3】

CMSとデンブengelのブレンド比(デンブengel/CMS)は、0.2/1~4/1とし水と良く練ったペースト状態である請求項1又は2記載の高吸水性ゲル。

【請求項4】

1グラムの乾燥ゲルが50グラム以上の水を吸収する請求項1~3のいずれかに記載の高吸水性デンブengel。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、使い捨てオムツ等のように多量に水を吸収する生分解性の高分子吸水ゲルに関する。この高分子吸水ゲルは、材料的には水溶性のデンブengel誘導体とデンブengelとからなる橋かけ高分子吸水ゲルからなる。これは土壌中の微生物により生分解する環境に優しい高分子吸水ゲルである。

【 0 0 0 2 】

【 従来 の 技術 】

吸水性のゲルには、アクリル酸ソーダ、デンプンにアクリル酸をグラフト重合したもの、又はポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール、アクリルアミド若しくはポリビニルピロリド水溶液を電離性放射線で照射し、橋かけ反応によって得られる吸水ゲルがある。ホルマリンやグルタルアルデヒドなどによる化学処理による橋かけによって得られる吸水ゲルもある。吸水ゲルは、農業、医療、衛生用品の分野で多量に使用されている。今後も生産量が増大していくことが予測されている。

【 0 0 0 3 】

【 発明 が 解決 し よ う と す る 課 題 】

ポリアクリル酸ソーダなどのような水溶性ポリマーを橋かけして得られる吸水ゲルは、使い捨てオムツなどの衛生用品に広く使われている。しかし、幼児や病院で使った使い捨てオムツなどは、主に焼却処理により処分されている。濡れたオムツなどを焼却炉に入れると、燃焼温度が低下しダイオキシンの発生にもつながる。又、土壌中に埋設処理した場合は分解せず、長い期間滞留する。

10

【 0 0 0 4 】

デンプンなどの天然材料については、ホルマリン、グルタルアルデヒド、エピクロロヒドリンなどの試薬を使い化学橋かけにより吸水材を合成する方法がある。しかし、これらの化学物質は、毒性が強く、作業現場の環境汚染と吸水材中への残留といった問題がある。

【 0 0 0 5 】

このため環境に負荷を与えない材料による吸水材が求められている。土壌中の微生物によって分解・消化し、使用後の処理の容易な生分解性高分子は環境低負荷型材料として注目されている。しかし、生分解性材料では吸水量の増大、吸水速度の向上、価格の低減が重要な課題となっている。これらの解決が生分解性吸水材の用途拡大に急務となっている。生分解性のデンプン吸水剤は使用後の回収システムが構築できれば、コンポスト化により処分でき肥料として再資源として使うことのできる循環型材料になる。

20

【 0 0 0 6 】

【 課 題 を 解 決 す る た め の 手 段 】

本発明は、高吸水性デンプンゲルに関するものであり、それは、カルボキシメチルデンプン(CMS)をデンプンと良く混合し、水を添加してペースト状態(糊状)になるように良く練り、電離性放射線を照射することにより得られる。

30

【 0 0 0 7 】

CMSは水との濃度が10%以上のペースト状態で照射を行うと橋かけ反応が起き、生分解性吸水ゲルになることは公知である(特願2000-152372号)。そこで、実用化の促進を計るため、CMS吸水ゲルの吸水量や吸水速度のような特性を上げる研究を鋭意行った。

【 0 0 0 8 】

本発明では、CMSに何も処理していないデンプンを加えることにより本課題を解決した。デンプンは低価格であるため、生分解性CMSゲルの価格の低減にも繋がる。

【 0 0 0 9 】

【 発 明 の 実 施 の 形 態 】

CMS単独のペースト状照射では、10~60%のCMS濃度で橋かけ反応が起きる。60%以上のCMS濃度では水が均一に分散しないため放射線橋かけが起きにくい。デンプンを添加した場合も同様で橋かけはCMSとデンプンの全濃度が水に対し60%までが限度である。CMSとデンプンのブレンド比(デンプン/CMS)は、0.2/1~4/1である。好ましくは1/1付近のブレンド比が最も好ましい。

40

【 0 0 1 0 】

本発明においては、まずCMSとデンプンを前記ブレンド比の範囲となるようブレンドし、更に所望の濃度になるよう水を添加して、これらを溶解することができる温度で良く混ぜることにより濃厚液を調製する。

50

【0011】

次に、このようにして得られたデンプンとCMSを含む濃厚液に高エネルギー電離性放射線を照射することにより橋かけ反応が起こり、ゲルが得られる。ここで、電離性放射線は、工業的生産のためコバルト60からの線と加速器による電子線、X線が好ましい。電子加速器は厚物の照射ができる加速電圧1MeV以上の中エネルギーから高エネルギー電子加速器が最も好ましい。照射前の試料に圧力をかけフィルム状に加工すれば1MeV以下の低エネルギー電子線加速器でも電子線が透過するため放射線橋かけによりゲルを得ることができる。照射中の酸素による橋かけへの影響はほとんどないが、照射中の水分の蒸発防止及び橋かけ密度の低下を抑制するため、ポリエステルなどのプラスチックフィルムなどにより試料上面をカバーして照射するのが望ましい。

10

【0012】

本発明の電離性放射線は、線、電子線、X線であり、照射の線量は0.1~1,000kGyである。

本発明で用いられる材料は、室温の水に溶解するCMSと加温下で水に溶解して糊状になるデンプンである。

【0013】

CMSはトウモロコシ、コメ、ジャガイモ、タピオカ、サツマイモなどを原料としたデンプンをカルボキシメチル化したものである。カルボキシメチルの置換度は0.05から2.0のものが合成でき、水に溶解する。

【0014】

デンプンはトウモロコシ、コメ、ジャガイモ、タピオカ、サツマイモなどから得られるものである。これらは放射線照射により分解型の材料である。

本発明は、CMSとデンプンを水と良く混合し、加温下で糊化したものを照射して達成した。デンプンは単独で照射を行った場合、分解が起き粘度低下を引き起こす。しかしながら、本発明のようにデンプン誘導体と混合し、照射を行うと、デンプンも橋かけを起こし、CMS単独の照射よりもゲル分率が高く、高吸水性を持つゲルが得られることを発見した。

20

【0015】

(1)ゲル分率

照射後得られたゲルを凍結乾燥し、50真空乾燥器中で恒量になるまで乾燥する。乾燥した試料を200メッシュのステンレス網に入れ、多量の水に48時間浸漬する。橋かけしない溶解成分は水側に移るため、ゲル成分のみが金網中に残る。ゲル分を包含したステンレス網をメタノール中に1時間浸漬し、その後50で24時間乾燥する。ゲル分率は次式により算出する。

30

【0016】

ゲル分率(%)=(溶解成分を除いたゲル重量/初期乾燥重量)×100

(2)吸水量

ペースト状で照射により得られたゲルを乾燥し、それを純水に漬け、1gの乾燥ゲルが吸収する水の量(25水中平衡重量)を求めた。

【0017】

本発明のハイドロゲルはCMS単独のゲルよりもデンプンを添加して照射することによりゲル分率が増大し、水吸収量も著しく増大する。これは現在、良く使われている高分子吸収材であるアクリル酸ソーダの吸水量を上回るものである。

40

【0018】

また、本発明のハイドロゲルの利点は、土壌中の微生物により分解・消化される材料であるため、分解後は肥料として活用でき、再びデンプンなどを生み出すことのできる資源循環型の材料である。したがって、現在主に焼却処分にて処理されている使い捨てオムツなどに変わる環境に適した高分子吸収材になると期待できる。

【0019】

【実施例】

50

実施例 1

材料として、コーンデンプン 5 g (5 %)、CMS 20 g (20 %)、蒸留水 75 g を採取し、70 で良く混合しペースト (糊) 状にする。これを塩化ビニリデン製の袋に入れ、脱気した後、加速器により電子線を 5 k Gy 照射した。ゲル分率 98 %、ドライゲル 1 g が 398 g を吸水する。コンポスト化試験による生分解性は、三週間で 59 % が分解した。

【 0 0 2 0 】

比較例 1

CMS 単独の濃度 20 % (CMS 20 g、水 80 g) のペーストに電子線を 5 k Gy 照射したところゲル分率 51 %、ドライゲル 1 g が 253 g を吸水する。コンポスト化試験による生分解性は、三週間で 38 % が分解した。

10

【 0 0 2 1 】

実施例 2

実施例 1 と同様の方法で橋かけ実験を行った。コーンデンプン 10 g (10 %)、CMS 20 g (20 %)、蒸留水 70 g を 70 で良く混合しペースト (糊) 状にする。これをポリ塩化ビニリデン袋に入れ、脱気した後、加速器により電子線を 3 k Gy 照射した。ゲル分率が 70 %、ドライゲル 1 g が 360 g の水を吸収した。コンポスト化試験による生分解性は、三週間で 68 % が分解した。

【 0 0 2 2 】

比較例 2

CMS 濃度 20 % (CMS 20 g、水 80 g) のペーストに電子線を 3 k Gy 照射したところゲル分率 55 %、ドライゲル 1 g が 255 g を吸水する。コンポスト化試験による生分解性は、三週間で 41 % が分解した。

20

【 0 0 2 3 】

以上のように明らかにデンプンが CMS のゲル分率、吸水量、生分解性の向上に有効であることが明らかである。

この他にデンプンの添加は CMS ゲルにフィラー効果として作用し、強靱性が増す。このため吸水ゲルとして使用した場合、ゲルが壊れることがない有用な性質が得られる。このようにデンプンは CMS ゲルのゲル分率、吸水量、生分解性の向上のほかにゲル強度の改善にも有効であることが分かった。

30

【 0 0 2 4 】

【 発明の効果 】

本発明により、CMS にデンプンを加え水と良く練りペースト状で照射を行うと、CMS 単独よりもゲル分率、吸水性、生分解が向上することを見出した。

【 0 0 2 5 】

本発明のゲルは、幾つかの応用が期待できる。衛生用品では使い捨てオムツがある。生分解性であるため、使用后回収しコンポスト化処理により処分できる。

その後は肥料として用いることができる。

【 0 0 2 6 】

乾燥地農業の土壌改良剤として土壌に本発明のゲルを混合すると、作物の根に常に湿潤環境を与えるため収穫量が増える。収穫後は生分解し、作物の栄養源になり再びデンプンを作る循環形資源となる。さらに、砂漠化防止にも役立つと期待できる。過度の放牧や耕作により土地がやせ、砂漠化が進んできているところでは、本発明のゲルを土壌中に混合することにより雨水が保持でき土地に湿潤環境を与えるため、作物が育ち砂漠化を防止できるようになる。

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
A 6 1 F 5/44	(2006.01)	A 6 1 F 5/44	H
A 6 1 F 13/49	(2006.01)	A 4 1 B 13/02	D
A 6 1 F 13/53	(2006.01)	A 6 1 L 15/00	
A 6 1 L 15/00	(2006.01)		

(74)代理人 100091063

弁理士 田中 英夫

(74)代理人 100102727

弁理士 細川 伸哉

(74)代理人 100117813

弁理士 深澤 憲広

(74)代理人 100123548

弁理士 平山 晃二

(72)発明者 吉井 文男

群馬県高崎市綿貫町1 2 3 3 番地 日本原子力研究所高崎研究所内

(72)発明者 長澤 尚胤

群馬県高崎市綿貫町1 2 3 3 番地 日本原子力研究所高崎研究所内

(72)発明者 久米 民和

群馬県高崎市綿貫町1 2 3 3 番地 日本原子力研究所高崎研究所内

審査官 阪野 誠司

(56)参考文献 特開平10-330433(JP,A)

国際公開第99/055265(WO,A1)

特開昭55-016016(JP,A)

特開昭48-014775(JP,A)

特開2001-329070(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 3/00- 3/28

C08K 3/00- 13/08

C08L 1/00-101/16

A41B 13/00- 17/00

A61F 5/00- 5/58

A61F 13/00- 13/84

A61L 15/00- 33/00

B01J 20/00- 20/34