

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6281074号
(P6281074)

(45) 発行日 平成30年2月21日 (2018. 2. 21)

(24) 登録日 平成30年2月2日 (2018. 2. 2)

| | |
|---------------------------------|----------------------|
| (51) Int. Cl. | F I |
| B O 1 J 20/30 (2006. 01) | B O 1 J 20/30 |
| B O 1 J 20/24 (2006. 01) | B O 1 J 20/24 B |
| A 6 1 F 13/53 (2006. 01) | A 6 1 F 13/53 3 0 0 |
| A O 1 K 1/015 (2006. 01) | A O 1 K 1/015 B |
| A O 1 G 7/00 (2006. 01) | A O 1 G 7/00 6 0 2 C |
| 請求項の数 5 (全 9 頁) 最終頁に続く | |

| | | | |
|------------|-----------------------------------|-----------|--------------------------------------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2016-22368 (P2016-22368) | (73) 特許権者 | 501174550 国立研究開発法人国際農林水産業研究センター 茨城県つくば市大わし1-1 |
| (22) 出願日 | 平成28年2月9日 (2016. 2. 9) | (74) 代理人 | 100082876 弁理士 平山 一幸 |
| (62) 分割の表示 | 特願2010-97436 (P2010-97436) の分割 | (72) 発明者 | 小杉 昭彦 茨城県つくば市大わし1番地1 国立研究 開発法人国際農林水産業研究センター内 |
| 原出願日 | 平成22年4月20日 (2010. 4. 20) | (72) 発明者 | 森 ▲隆▼ 茨城県つくば市大わし1番地1 国立研究 開発法人国際農林水産業研究センター内 |
| (65) 公開番号 | 特開2016-144803 (P2016-144803A) | (72) 発明者 | 荒井 隆益 茨城県つくば市大わし1番地1 国立研究 開発法人国際農林水産業研究センター内 最終頁に続く |
| (43) 公開日 | 平成28年8月12日 (2016. 8. 12) | | |
| 審査請求日 | 平成28年2月26日 (2016. 2. 26) | | |

(54) 【発明の名称】 吸水性素材の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

オイルパーム幹を圧搾して樹液を搾汁して得た残渣を乾燥する工程と、
前記乾燥後の残渣から粒子状固形分を分離する工程と、を有し、
J I S 法 - K - 7 2 2 3 に規定された1 gあたり10 g以上の吸水性能を有する多孔質
構造の前記粒子状固形分からなる吸水性素材を製造する、吸水性素材の製造方法。

【請求項2】

伐採したオイルパーム幹を圧搾して樹液を搾汁して得た残渣を乾燥する工程と、
前記乾燥後の残渣から粒子状固形分を分離する工程と、を有し、
J I S 法 - K - 7 2 2 3 に規定された1 gあたり10 g以上の吸水性能を有する多孔質
構造の前記粒子状固形分からなる吸水性素材を製造する、吸水性素材の製造方法。

10

【請求項3】

前記粒子状固形分は、木質部の柔組織から成る、請求項1又は2に記載の吸水性素材の
製造方法。

【請求項4】

前記粒子状固形分の分離工程は、乾燥後の残渣を篩分けすることで針状固形分と分離す
る、請求項1又は2に記載の吸水性素材の製造方法。

【請求項5】

得られる吸水性素材を、体液、土壌改良用水、土木工事用水又は農園芸用水を吸水する

20

ための吸水物品用に使用する、請求項 1 ~ 4 の何れかに記載の吸水性素材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は天然由来の吸水性素材の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

高吸水性素材は、自重の数十倍から数千倍の水を吸水できる素材であり、JIS法-K-7223によれば、樹脂1gあたり10g以上の吸水性能を備えるものを高吸水性樹脂と規定している。現在、ポリアクリル酸ナトリウムをN-N'-メチレンビスアクリルアミドで架橋した樹脂が合成系高吸水性樹脂の代表的なものとして広く使われている。合成系高吸水性樹脂は、使い捨て衛生用品等に広く使用されているものの、生分解性が低く、その処分方法が問題となっている。

10

【0003】

天然由来の素材である澱粉、又はパルプや紙等のセルロースは吸水性を有し、生分解性の観点で合成系高吸水樹脂より優れている。しかし、セルロースの吸水性は、繊維間の毛细管現象によるものであり、合成系高吸水性樹脂に到底及ばない。また、澱粉由来の吸水性素材も吸水性能が低く、高吸水性に分類されるものではない。さらに澱粉は、吸水した場合にスラリー状になるため取り扱いが難しい。

20

【0004】

セルロースや澱粉以外に、天然由来の多糖を主成分とする高吸水性の素材として、キサンタンガム由来のポリマー（特許文献1）やカラヤガム由来のポリマー（特許文献2）が知られている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2003-192703号

【特許文献2】特開2005-246121号

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、天然由来の多糖であるキサンタンガムやカラヤガムは水溶性であり、澱粉同様、水を吸水したときに溶解するため取り扱いが難しい。この問題を解決するために、特許文献1では、キサンタンガムを90 ~ 120 で加熱するか又はキサンタンガムの貧溶媒に混合してから加熱する処理を行っている。また、特許文献2ではカラヤガムにポリカルボン酸を添加してから120 ~ 180 で加熱して表面架橋を行っている。このように、天然由来の多糖を吸水性素材として利用するためには、一般に、天然素材からの抽出、精製という操作を必要とし、さらにカラヤガムやキサンタンガムのように、素材を不溶化するために加工処理を必要としている。

40

今日、天然由来の吸水素材に関して、素材の入手の容易さと加工処理を付加することなく、ランニングコストを低減できるものが求められている。

【0007】

本発明者らは天然由来の吸水素材について研究を進めた結果、これまで利用されることなく廃棄されていたオイルパーム由来の樹木組織が、高い吸水性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

【課題を解決するための手段】

【0008】

すなわち、本発明は、オイルパーム幹から得られる、幹中の柔組織と呼ばれる細かい粒子状の素材を主成分とする、吸水性素材の製造方法を提供する。オイルパーム幹中の柔組

50

織は、幹内部の木質部に存在する細かい粒子状の素材である。本発明の吸水性素材は、伐採されたオイルパーム幹から樹液を搾汁して残渣を得、搾汁後の残渣を乾燥し、木質部中の固形分から柔組織を分離することにより得ることができる。

【発明の効果】

【0009】

本発明によって得られる吸水性素材は、天然由来の素材であり、動物用のし尿処理、飼料添加剤、農園芸用資材等、種々の分野で利用可能である。

なお、キサントガムやカラヤガムとは異なり、加熱処理等を行う必要がないので安価に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

10

【0010】

【図1】本発明に用いるオイルパーム幹の外観を示す像である。

【図2】図1の破線に従って縦方向にオイルパーム幹を切断した断面図である。

【図3】オイルパーム由来の柔組織の像(×1)を示す図である。

【図4】オイルパーム由来の維管束の像(×1)を示す図である。

【図5】オイルパーム由来の柔組織の拡大像(×150)を示す図である。

【図6】オイルパーム由来の維管束の像(×550)を示す図である。

【図7】オイルパーム由来の柔組織のボールミル処理後の拡大像(×370)を示す図である。

【発明を実施するための形態】

20

【0011】

オイルパームは、パーム油を採取するために栽培されているヤシ科の植物であり、油脂生産性を維持するために約25年ごとに伐採、再植される。マレーシアでは、現在年間約4万ヘクタールの再植が行われるため約3,000万トンのオイルパームが伐採されているが、その幹の再利用はほとんどなされることなく、伐採されたまま放置されている。

【0012】

図1にオイルパーム幹の外観を示す。図2は、図1に破線で示すようにオイルパーム幹を縦方向に切断した断面図である。図2に示すように、オイルパーム幹は柔組織1、維管束2及び樹皮3からなる木質部を構成している。樹皮3付近の外層部は、比較的水分含量が低いため、外層部に限り合板への利用が図られている。しかし、柔組織1、維管束2に関しては、加水分解して、エタノール発酵用の原料として用いることが検討されているだけで、その利用は未だ確立されていない。なお、伐採オイルパーム幹中に含まれる多量の樹液中にはエタノール発酵に適した発酵可能な六単糖が多く含まれるため、樹液を直接エタノール発酵の原料とできることが本発明者らにより報告されている。

30

【0013】

オイルパーム幹は、樹液を採取した後の水不溶成分、すなわち、搾汁残渣を乾燥後、篩等により、パウダー状の細かい粒子状固形分と針状固形分とに容易に分けることができる。本明細書中では、パウダー状の細かい粒子状固形分を柔組織という。なお、樹液を搾汁せずに、伐採したオイルパーム幹を乾燥して、木質部から柔組織を分離することも可能である。

40

【0014】

オイルパームの柔組織、すなわち、本発明の吸水性素材は、微細な孔が密集した多孔質構造を有しており、この多孔質構造が吸水性能に重要な役割を果たしていると考えられる。

【0015】

オイルパームの柔組織は、オイルパーム幹の樹木中の木質部を解繊し、乾燥するだけで得ることができ、高温での加熱処理等の付加的な処理を必要としないので、製造に当たり、必要とするエネルギー量も少なく、多糖の抽出、精製に比べ、ランニングコストを低減することができる。

【0016】

50

オイルパームの柔組織は、水を加えると膨潤するが、水を含んでいない状態ではゲル状ではない。

【0017】

水分中に、塩類や有機成分が含まれていても、柔組織の吸水能はほとんど変化しないことも大きな特徴である。このため、柔組織を尿、汗、唾液、血液等の体液を吸収することを目的とした吸水物品、例えば紙おむつ、携帯用トイレ、ペット用のし尿吸収材、肉や魚の鮮度保持材などに適用することができる。また、体液だけでなく、泥水、河川水、海水を吸収する土木工事資材の吸水物品、土壌や肥料と混ぜて土壌改良材とする、あるいは、乾燥地での保水材のような農園芸資材の吸水物品として使用するなど、広範囲での利用が可能である。

10

【0018】

柔組織は、単独で、例えば布、不織布で包んで吸水物品としてもよいが、必要に応じ、吸水物品中に香料、消臭剤、無機物等を混合してもよい。

【0019】

本発明の吸水性素材は、あらかじめ水を含ませて、無機物、土壌あるいは肥料と混合してもよい。

【0020】

以下に、本発明に係る吸水性素材及びその製造方法を実施例に基づき説明する。なお、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

【実施例1】

20

【0021】

オイルパーム幹は、外側を取り巻く固い樹皮と黄白色の木質部とに分けられる。伐採したオイルパームの樹皮を除いて、木質部を圧搾し樹液を搾汁した後の固形残渣を60で1日から3日間乾燥させた。乾燥物を乳鉢で軽く粉碎後、篩により分画すると、パウダー状の細かい粒子、すなわち柔組織、(直径約30 μ m~50 μ m)と針状の固い固形分、すなわち維管束に分けることができた。柔組織の像を図3に、維管束の像を図4に示す。柔組織と維管束の分量は木質部の約50~60%が柔組織で、残りが維管束であった。

【0022】

柔組織及び維管束を70で1日間乾燥した。それぞれの固形分1g秤量し、自由膨潤できる条件(100倍吸水しても破裂しない袋の大きさ)のティーバッグにそれぞれ入れ、20の蒸留水1リットルに1時間浸漬した。その後3時間、ティーバッグを吊り下げて水切りをした後、秤量(20)し、浸漬前の樹脂量との重量差から下記式により吸水倍率を求めた。結果を表1に示す。

30

【0023】

吸水倍率 = (浸漬後の樹脂量(g) - 浸漬前の樹脂量(g)) / 浸漬前の樹脂量(g)

【0024】

比較のため、微結晶セルロース粉末(シグマセル;シグマアルドリッチ)、セルロース粉末(ワットマン社)、澱粉(トウモロコシ由来;和光純薬)、シリカゲル(和光純薬)、寒天(微生物培養用;和光純薬)、ジュランガム(和光純薬)をそれぞれ1g秤量し、自由膨潤できる条件(100倍吸水しても破裂しない袋の大きさ)のティーパック袋に入れ、20の蒸留水1リットルに1時間浸漬した。その後3時間、ティーバッグを吊り下げて水切りをした後、秤量(20)(これを浸漬後の樹脂量という。)し、浸漬前の樹脂量との重量差から吸水倍率を求めた。結果を表1に示す。

40

【0025】

【表 1】

| 試料 | 吸水倍率(g/g) |
|--------------------|-----------|
| オイルパーム幹柔組織 | 20.1 |
| オイルパーム幹維管束 | 1.4 |
| 微結晶セルロース粉末 (シグマセル) | 4.2 |
| セルロース粉末 (ワットマン) | 4.7 |
| 澱粉 (小麦由来) | 2.5 |
| シリカゲル | 3.1 |
| 寒天(培地用) | 9.8 |
| ジェランガム | 24.7 |

10

【0026】

この結果から、オイルパーム幹から得られる固形分、特に柔組織に非常に高い吸水性能を有することが明らかとなった。維管束では1.4倍の吸水倍率であるが、柔組織ではその約20倍もの吸水倍率を示した。すなわち、本発明の吸水性素材は、JIS法-K-7223に規定する高吸水性樹脂に匹敵する性能を備えていることがわかる。

【0027】

オイルパーム幹からの固形分はその構成成分としてセルロースやヘミセルロース、また少量の澱粉を含んでいることが知られているが、比較例として列挙した市販セルロースや澱粉成分に比較しても極めて高い吸水能を示した。従って本柔組織における吸水性能においては、セルロースや澱粉の有する吸水能とは異なる機能、又は構造により吸水能を有していることを示していた。また、商品化されている天然由来のジュランガムに匹敵する吸水倍率を示すことがわかる。

20

【実施例2】

【0028】

柔組織の吸水特性を検討するため、高塩濃度を含む溶液や有機溶媒を含む溶液の吸水効果について試験を行った。

柔組織1gをティーパック袋に入れ、20の塩化ナトリウム5%(w%)、10%、20%溶液1リットルに浸漬した。結果を表2に示す。

また有機溶媒を含む溶液に関しては、メタノール(和光純薬 特級) - 蒸留水10%、30%(v%)溶液、及びエタノール(和光純薬 特級) - 蒸留水10%、30%(v%)溶液をそれぞれ調製し、浸漬を行った。その結果を表3に示す。

30

【0029】

【表2】

| 吸水条件 | オイルパーム幹柔組織 吸水倍率 (g/g) |
|------------|--------------------------|
| 水 | 20.1 |
| 5% NaCl溶液 | 20.5 |
| 10% NaCl溶液 | 20.9 |
| 20% NaCl溶液 | 20.9 |

40

【0030】

【表 3】

| 吸水条件 | オイルパーム幹柔組織 吸水倍率 (g/g) |
|--------------|--------------------------|
| 蒸留水 (有機溶媒なし) | 20.1 |
| 10% メタノール溶液 | 18.2 |
| 30% メタノール溶液 | 17.8 |
| 10% エタノール溶液 | 19.1 |
| 30% エタノール溶液 | 17.8 |

10

【0031】

蒸留水に浸漬した柔組織の吸水倍率に比較し、5%、10%、20%塩化ナトリウム溶液に浸漬した吸水倍率にはほとんど変化は認められなかった。またメタノール、エタノール水溶液に浸漬した場合、吸水倍率の若干の低下は認められたが、ほぼ蒸留水と同等の吸水倍率を示した。これらの結果から、柔組織は、高塩濃度を含む溶液や有機溶媒を含む溶液においても蒸留水と同程度の吸湿能を有していることが明らかとなった。

【実施例 3】

20

【0032】

オイルパーム幹柔組織の吸水能に関して詳細に検討するため、調製された柔組織の電子顕微鏡において構造を観察した。その電子顕微鏡像を図5に示す。図5から、柔組織は卵の殻のような微細な多孔性構造が密集した構造体を有していることが明らかとなった。これに対し、図6に示すように、維管束部分では微細な孔が密集しておらず、構造的に全く異質であることがわかる。

【0033】

この構造が吸水性に関連しているかどうかを確認するために、ボールミル処理(5分間インターバル、6時間処理)を行い、この多孔質構造を破壊し、電子顕微鏡により確認した。その電子顕微鏡像を図7に示した。その結果、8割以上の多孔質が破れ、破壊されていることが確認できた。この多孔質構造が破壊された柔組織を用いて同じく浸漬処理を行った結果、吸水倍率は2.5倍と大幅に減少した。これらの結果から柔組織の吸水能はこの柔組織の持つ多孔質構造が重要であることが明らかとなった。

30

【実施例 4】

【0034】

柔組織の生分解性を確認するため、柔組織を0.05Mリン酸緩衝液pH5.5に浸漬したのち、ガーゼにより余分な水分を除いたものをシャーレに移し、微生物を含む土壌約0.5gと混合し、平らに広げ固形培地を作成し、30℃で培養した。培養2日目で主に糸状菌の旺盛な生育が確認された。

カビ酵素により柔組織が分解可能かどうかを確認するため、市販カビ酵素(シグマ社、セルラーゼ)を柔組織1gに対し1ml加えて50℃、酢酸緩衝液(pH5.0)中で48時間反応させた。反応後、分解液を、14,000回転、4℃、5分間遠心したのち、上清を適当な濃度に蒸留水で希釈し糖組成について測定を行った。

40

分解液に含まれる各遊離糖の測定には、アミネックスHPX-87Pカラム(バイオラッド)による示差屈折検出器を用いた高速液体クロマトグラフィー(島津製作所製、Prominence)により測定した。

その結果、セロビオース、グルコース、キシロピオース、キシロース、アラビノースが検出され、酵素により分解していることが確認された。これらの結果から柔組織は生分解能を持つ高吸水性素材であることが確認できた。

【0035】

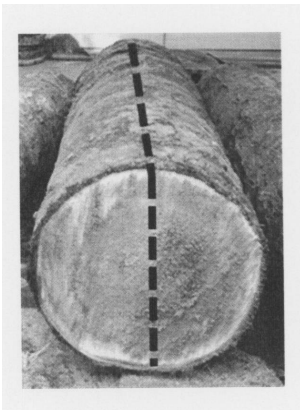
50

以上の結果から、オイルパーム幹から調製される柔組織の持つ高い吸水性能は、その特有な多孔性構造特性に依っていることが明らかとなり、さらに生分解性能を有していた。従ってオイルパーム幹から調製した固形分、特に柔組織は、高吸水性素材として利用することが可能である。

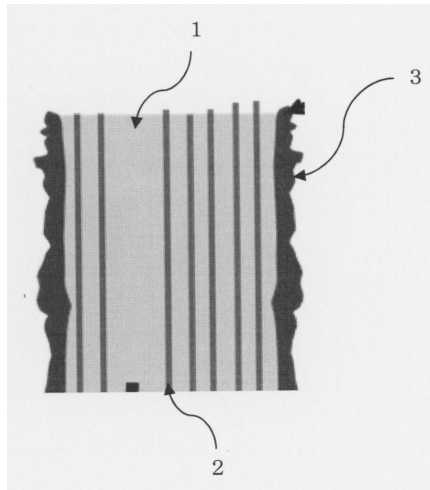
【0036】

本発明によって得られる吸水性素材は紙、布等の透水性素材で包み、吸水物品としてもよい。また、多孔性構造特性によるため海水など高塩濃度溶液や、可燃性の有機溶媒を含む溶液においても吸水性能はほとんど低下しないことから、これらの原因で環境汚染や被害を受けている、不良環境地域にける不良環境改善素材としても使用できる。また、水分を吸収させ、吸収した水分を徐々に放出する土壌改良材として用いることもできる。

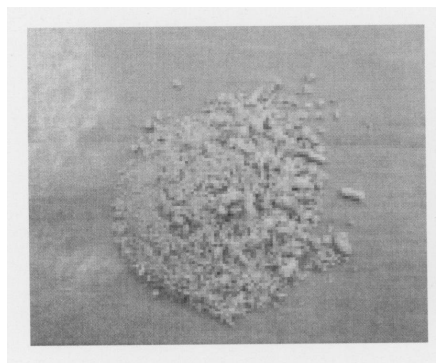
【図1】



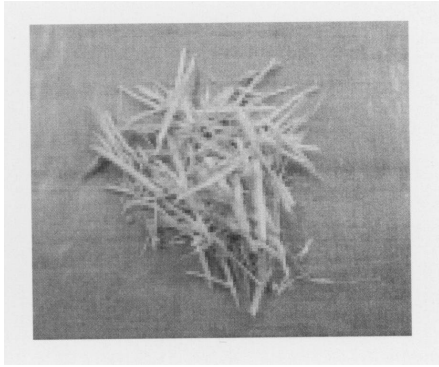
【図2】



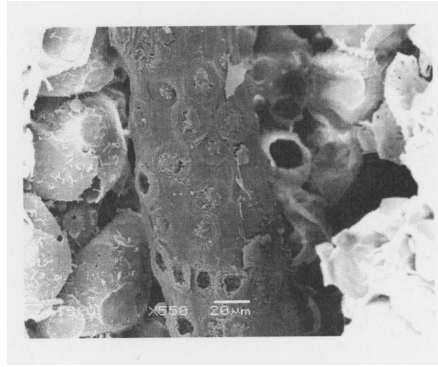
【図3】



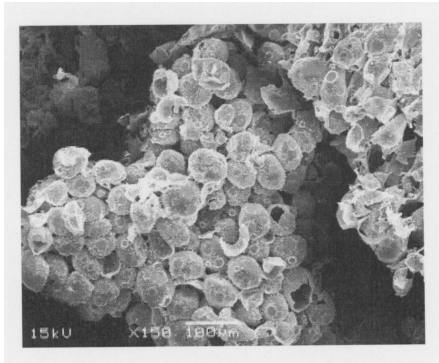
【 図 4 】



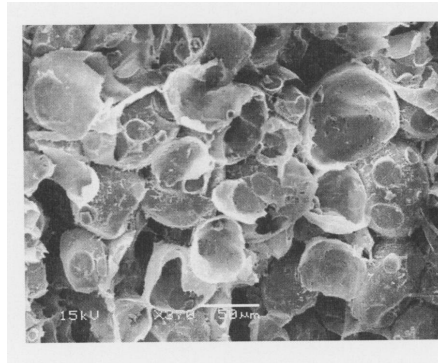
【 図 6 】



【 図 5 】



【 図 7 】



フロントページの続き

| | | | | | |
|----------------|--------------|------------------|----------------|--------------|--------------|
| (51)Int.Cl. | | | F I | | |
| <i>E 0 2 D</i> | <i>3/10</i> | <i>(2006.01)</i> | <i>E 0 2 D</i> | <i>3/10</i> | |
| <i>A 6 1 L</i> | <i>15/40</i> | <i>(2006.01)</i> | <i>A 6 1 L</i> | <i>15/40</i> | <i>2 0 0</i> |
| <i>A 6 1 L</i> | <i>15/60</i> | <i>(2006.01)</i> | <i>A 6 1 L</i> | <i>15/60</i> | <i>2 0 0</i> |

(72)発明者 村田 善則
茨城県つくば市大わし1番地1 国立研究開発法人国際農林水産業研究センター内

審査官 田中 則充

(56)参考文献 特開2001-145869(JP,A)
特開昭60-024117(JP,A)
特開2009-112246(JP,A)
特開2005-082904(JP,A)
特開2005-336373(JP,A)
特開平08-000221(JP,A)
森隆、外4名、オイルパーム幹からのエタノール及び乳酸の生産、日本エネルギー学会、2007年 8月 2日、p.196-197

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B 0 1 J 2 0 / 0 0 - 2 0 / 3 4
A 0 1 G 7 / 0 0 , 7 / 0 6
A 0 1 K 1 / 0 1 5
A 6 1 F 1 3 / 5 3
A 6 1 L 1 5 / 4 0 , 1 5 / 6 0
E 0 2 D 3 / 1 0