

(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2014-12236

(P2014-12236A)

(43) 公開日 平成26年1月23日(2014.1.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B01J 20/20 (2006.01)	B01J 20/20 F	4C080
C01B 31/10 (2006.01)	C01B 31/10	4G066
C01B 31/12 (2006.01)	C01B 31/12	4G146
B01J 20/28 (2006.01)	B01J 20/28 Z	4J002
A61L 9/16 (2006.01)	B01J 20/20 D	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-149838 (P2012-149838)
 (22) 出願日 平成24年7月3日(2012.7.3)

(71) 出願人 506158197
 公立大学法人 滋賀県立大学
 滋賀県彦根市八坂町2500
 (71) 出願人 391048049
 滋賀県
 滋賀県大津市京町4丁目1番1号
 (71) 出願人 000004101
 日本合成化学工業株式会社
 大阪府大阪市北区小松原町2番4号
 (74) 代理人 100094248
 弁理士 楠本 高義
 (74) 代理人 100129207
 弁理士 中越 貴宣

最終頁に続く

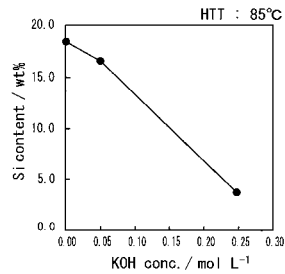
(54) 【発明の名称】 吸着ボード

(57) 【要約】

【課題】 環境負荷の小さい素材であるポリビニルアルコール系樹脂を介して比表面積が大きい活性炭粒子同士が強固に固着されてなる吸着ボードを提供しようとする。

【課題を解決するための手段】 初殻由来の活性炭の粒子を含む粒子同士がポリビニルアルコール系樹脂を介して結合されてなり、前記活性炭が初殻をアルカリ液で処理したのち、賦活処理されたものであり、前記活性炭の珪素含有量が0.5~6重量%である吸着ボードである。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

籾殻由来の活性炭の粒子を含む粒子同士がポリビニルアルコール系樹脂を介して結合されてなり、前記活性炭が籾殻をアルカリ液で処理したのち、賦活処理されたものであり、前記活性炭の珪素含有量が 0.5 ~ 6 重量%である吸着ボード。

【請求項 2】

籾殻由来の活性炭の粒子を含む粒子同士がポリビニルアルコール系樹脂を介して結合されてなる活性炭層を含み、前記活性炭が籾殻をアルカリ液で処理したのち、賦活処理されたものであり、前記活性炭の珪素含有量が 0.5 ~ 6 重量%である吸着ボード。

【請求項 3】

籾殻由来の活性炭の粒子と籾殻粒とを含む粒子同士がポリビニルアルコール系樹脂を介して結合されてなり、前記活性炭が籾殻をアルカリ液で処理したのち、賦活処理されたものであり、前記活性炭の珪素含有量が 0.5 ~ 6 重量%である吸着ボード。

【請求項 4】

請求項 1 から 3 のいずれかに記載の吸着ボードの製造に用いられる活性炭であり、籾殻をアルカリ液で処理したのち、賦活処理されたものであり、前記活性炭の珪素含有量が 0.5 ~ 6 重量%である籾殻活性炭。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、籾殻を炭化処理して得られる籾殻活性炭を用いてなる吸着ボードに関する。

【背景技術】**【0002】**

建材などのボードに脱臭性能を付与するために、活性炭を含有させることが行われる。具体的には、例えば、活性炭を含む粒子同士を接着剤を介して固着させたボードや、通常のボードの表面や内層に活性炭を含む粒子の層を接着剤を介して固着させたボードが挙げられる。

【0003】

一方、このような目的に用いる活性炭の原料として、バイオマスとして大量入手が可能な籾殻の利用が期待されている（例えば、特許文献 1 参照）。しかし、籾殻表面には、比表面積を増大させるための賦活化の障害となる強固なシリカ等の珪素成分皮膜が形成されている。この皮膜はアルカリ処理により除去が可能であるが、珪素成分を完全に除去した活性炭は、ポリビニルアルコールとの接着力が不良なため、活性炭を含む粒子同士をポリビニルアルコールを接着剤として固着させたボードの強度や、活性炭を含む粒子の層の耐剥離性に劣るといった問題がある。ポリビニルアルコールは水溶性であるので加工性に優れ、また籾殻との接着性に優れた接着剤として用いることができる（例えば、特許文献 2 参照）。また、ポリビニルアルコールは生分解性を有するので環境負荷の小さい接着剤として用いることができる。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0004】**

[特許文献 1] 特開 2004 - 345905 号公報

[特許文献 2] 特開 2008 - 038139 号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

本発明は、ポリビニルアルコールを介して比表面積が大きい活性炭粒子同士が強固に固着されてなる吸着ボード及び、この吸着ボードに用いられる籾殻活性炭を提供しようとする。

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 6 】

本発明の要旨とするところは、朮殻由来の活性炭の粒子を含む粒子同士がポリビニルアルコール系樹脂を介して結合されてなり、前記活性炭が朮殻をアルカリ液で処理したのち、賦活処理されたものであり、前記活性炭の珪素含有量が 0.5 ~ 6 重量%である吸着ボードであることにある。

【 0 0 0 7 】

また、本発明の要旨とするところは、朮殻由来の活性炭の粒子を含む粒子同士がポリビニルアルコール系樹脂を介して結合されてなる活性炭層を含み、前記活性炭が朮殻をアルカリ液で処理したのち、賦活処理されたものであり、前記活性炭の珪素含有量が 0.5 ~ 6 重量%である吸着ボードであることにある。

10

【 0 0 0 8 】

さらに、本発明の要旨とするところは、朮殻由来の活性炭の粒子と朮殻粒とを含む粒子同士がポリビニルアルコール系樹脂を介して結合されてなり、前記活性炭が朮殻をアルカリ液で処理したのち、賦活処理されたものであり、前記活性炭の珪素含有量が 0.5 ~ 6 重量%である吸着ボードであることにある。

【 0 0 0 9 】

また、本発明の要旨とするところは、前記吸着ボードの製造に用いられる活性炭であり、朮殻をアルカリ液で処理したのち、賦活処理されたものであり、前記活性炭の珪素含有量が 0.5 ~ 6 重量%である朮殻活性炭であることにある。

【 発明の効果 】

20

【 0 0 1 0 】

本発明によると、環境負荷の小さい素材であるポリビニルアルコール系樹脂を介して比表面積が大きい活性炭粒子同士が強固に固着されてなる吸着ボードが提供される。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 1 】

【 図 1 】 NaOH 水溶液の濃度と処理後の朮殻中の残留珪素の比率との関係を示すグラフ。

【 図 2 】 処理温度と処理後の朮殻中の残留珪素の比率との関係を示すグラフ。

【 図 3 】 KOH 水溶液の濃度と処理後の朮殻中の残留珪素の比率との関係を示すグラフ。

【 発明を実施するための形態 】

30

【 0 0 1 2 】

本発明の吸着ボードは、臭い成分や有害気体成分を吸着する目的で製造されたものである。この吸着ボードは素材として活性炭を使用することにより吸着性能が与えられる。

本発明の吸着ボードに用いられる活性炭は、朮殻をアルカリ液で処理したのち、CO₂ 賦活処理、もしくは ZnCl₂ 賦活処理などの賦活処理がされたものであり、この活性炭は、珪素含有率が 0.5 ~ 6 重量%であるものである。

【 0 0 1 3 】

朮殻のアルカリ処理は朮殻を NaOH 水溶液や KOH 水溶液などのアルカリ水溶液と朮殻とを混合して攪拌することにより行うことができる。アルカリ水溶液の濃度は 0.5 ~ 2 モルであることが好ましい。処理温度は 70 ~ 90 °C、処理時間は処理温度にもよるが 0.5 ~ 2 時間が好ましい。処理温度が 80 ~ 85 °C、処理時間が 0.8 ~ 1.2 時間であることがさらに好ましい。

40

【 0 0 1 4 】

このアルカリ処理により朮殻粒子の表面の珪素成分が処理時間が進むにつれ脱落する。アルカリ処理が過度に行われると朮殻粒子の表面の珪素成分がほぼ完全に脱落するが、本発明においては、朮殻粒子の表面に珪素成分が若干残留する程度のアルカリ処理を行う。

【 0 0 1 5 】

朮殻粒子の表面に珪素成分が残留する度合いはアルカリ処理後の朮殻の珪素成分の定量分析により求める。本発明においては、アルカリ処理後の朮殻の珪素含有率が 0.5 ~ 6 重量%であることが好ましい。朮殻粒子の表面に珪素成分が残留する度合いはアルカリ処

50

理の温度と時間を制御することにより調整することができる。

【0016】

初殻をアルカリ液で処理したのちの CO_2 賦活処理は、例えば、 CO_2 雰囲気中800～900、0.5～1時間で行うことが好ましい。

【0017】

初殻をアルカリ液で処理したのちの ZnCl_2 賦活処理は、例えば、1～2モル/Lの ZnCl_2 水溶液にアルカリ処理された初殻を浸漬したのち水分を蒸発させ乾燥後、 N_2 雰囲気中500～600、1～2時間で行うことが好ましい。アルカリ処理後の初殻の珪素含有率は0.5～6重量%であることが好ましい。アルカリ処理後の初殻を上述の賦活処理することにより、BET比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である初殻活性炭を得ることができる。これに対して、初殻をアルカリ処理することなく賦活処理を行った場合は、初殻表面の珪素成分皮膜が障害となって十分な賦活がなされないため、得られる初殻活性炭のBET比表面積はたかだか $400\sim500\text{ m}^2/\text{g}$ である。

10

【0018】

また、初殻粒子の表面の珪素成分がほぼ完全に脱落し、珪素含有率が0.5重量%未満となるようなアルカリ処理が行われると、その後の賦活処理により得られた初殻活性炭の珪素含有率も0.5重量%未満となり、比表面積は $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であるが、このような初殻活性炭はポリビニルアルコール系樹脂との親和性に乏しいので、ポリビニルアルコール系樹脂を接着剤として初殻活性炭粒子同士を結着して得られる成形体は強度が低い。

20

【0019】

これに対して、アルカリ処理後の初殻を上述の賦活処理することにより得られた本発明の初殻活性炭は珪素含有率が0.5～6重量%であり、珪素成分が表面に残留しているので、ポリビニルアルコール系樹脂との親和性が良く、このような初殻活性炭を用いてポリビニルアルコール系樹脂を接着剤として初殻活性炭粒子同士を結着して得られる成形体は強度が高い。また、この初殻活性炭は比表面積が上述のように大きいので、成形体も優れた吸着能を有する。初殻活性炭の珪素含有率が6重量%を越えて大きい場合は比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 未満となり、成形体の吸着能が劣る。

【0020】

アルカリ処理による初殻の珪素成分の除去の程度は、使用するアルカリ処理液の種類や濃度や処理温度や処理時間に影響される。図1にアルカリ処理液として NaOH 水溶液を用い、処理温度85、処理時間1時間としたときの、水溶液の濃度と処理後の初殻中の残留珪素の比率(重量%)との関係を示す。図1によると、処理液濃度が0.25～1モル/Lであれば処理後の初殻中の残留珪素の比率が1.8～2重量%となる。また、処理液濃度が0.25～1モル/Lであれば処理後の初殻中の残留珪素の比率が1.8～2重量%となる。処理液濃度が0.15モル/L以下であると処理後の初殻中の残留珪素の比率が11.1重量%以上となる。

30

【0021】

図2にアルカリ処理液として NaOH 水溶液を用い、処理液濃度1モル/L、処理時間1時間としたときの、処理温度と処理後の初殻中の残留珪素の比率(重量%)との関係を示す。図2によると、処理温度が40～85であれば処理後の初殻中の残留珪素の比率が5.5～2重量%となる。また、処理温度が20であれば処理後の初殻中の残留珪素の比率が17重量%となる。

40

【0022】

図3にアルカリ処理液として KOH 水溶液を用い、処理温度85、処理時間1時間としたときの、水溶液の濃度と処理後の初殻中の残留珪素の比率(重量%)との関係を示す。図3によると、処理液濃度が0.251モル/Lであれば処理後の初殻中の残留珪素の比率が3.6重量%となる。また、処理液濃度が0.05～1モル/L以下であると処理後の初殻中の残留珪素の比率が16.7重量%以上となる。

【0023】

50

本発明の吸着ボードは、本発明の初級活性炭と、接着剤であるポリビニルアルコール系樹脂の水溶液とを混合してなる素地体をプレス成形し、プレスされた状態で加熱乾燥して得ることができる。あるいは、このような素地体を凍結し、次いで解凍したのちプレスし、プレスされた状態で加熱乾燥して得ることができる。いずれの場合においても、プレスされた状態で加熱乾燥したのち、無荷重状態でさらに加熱乾燥してもよい。

【0024】

本発明の吸着ボードにおけるこの接着剤の含有比率は2～20重量%であることが好ましい。

【0025】

本発明において用いるポリビニルアルコール系樹脂は、一般的に酢酸ビニルを共重合して得られるポリ酢酸ビニルをケン化して得られるもので、ビニルアルコール構造単位を主成分とし、そのケン化度に応じて未ケン化部分である酢酸ビニル構造単位を有する水溶性樹脂である。

10

【0026】

本発明で用いられるポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度（JIS K6726に準拠して測定）は、通常500～10000であり、特に800～3000、殊に1500～2600である。

かかる平均重合度が小さすぎると、得られる吸着ボードの機械的強度が不十分となる場合があり、大きすぎると、初級活性炭とポリビニルアルコール系樹脂の水溶液を混合してなる素地体の流動性が不足し、プレス成形時に過度な圧力が必要となる場合がある。

20

また、ポリビニルアルコール系樹脂は、ケン化度（JIS K6726に準拠して測定）が、通常50～100モル%、特に80～99.9モル%、殊に86～99.8モル%であるものが好ましく用いられる。

【0027】

また、本発明では、ポリビニルアルコール系樹脂として、ビニルアルコール構造単位を主成分とし、部分的に側鎖に各種官能基を導入した変性ポリビニルアルコール系樹脂を用いることができる。かかる変性ポリビニルアルコール系樹脂としては、公知のものを用いることが可能であり、酢酸ビニルの重合時に各種単量体を共重合させ、これをケン化して得られた変性ポリビニルアルコール系樹脂や、未変性ポリビニルアルコールに後変性によって各種官能基を導入した変性ポリビニルアルコール系樹脂などが挙げられる。

30

【0028】

本発明の初級活性炭は単独でポリビニルアルコール系樹脂を接着剤として初級活性炭粒子同士を結着して成形体を得ることができるが、吸着性能を著しく損なわない程度に、例えば含有率30重量%以下で充填材を含有させてもよい。このような充填材としては、木材屑、初級以外の種子殻、石膏、炭酸カルシウムなどの無機塩類が例示される。

【0029】

本発明の吸着ボードの他の態様は、本発明の初級活性炭を含む粒子同士がポリビニルアルコール系樹脂を介して結合されてなる活性炭層を含む吸着ボードである。このような吸着ボードは、パーティクルボードのような基材ボードの表面に、本発明の初級活性炭とポリビニルアルコール系樹脂の水溶液とを混合してなる素地体を層状に塗布したのち加熱乾燥して得ることができる。あるいはその素地体を予めシート状に成形したのち基材ボードの表面に貼付して加熱乾燥して得ることができる。さらには、2個の基材ボードのあいだにこの素地体を層状にサンドイッチして加熱乾燥して得ることができる。

40

【0030】

本発明の吸着ボードのさらに他の態様は、本発明の初級活性炭と初級粒を含む粒子同士がポリビニルアルコール系樹脂を介して結合されてなる吸着ボードである。このような吸着ボードは、本発明の初級活性炭と、初級と、ポリビニルアルコール系樹脂の水溶液とを混合してなる素地体をプレス成形し、プレスされた状態で加熱乾燥して得ることができる。あるいは、このような素地体を凍結し、次いで解凍したのちプレスし、プレスされた状態で加熱乾燥して得ることができる。いずれの場合においても、プレスされた状態で加熱

50

乾燥したのち、無荷重状態でさらに加熱乾燥してもよい。籾殻とポリビニルアルコール系樹脂との接着力が高いので、この態様では極めて高強度の吸着ボードを得ることができる。また、この態様においても、吸着性能を著しく損なわない程度に、例えば含有率30重量%以下で充填材を含有させてもよい。このような充填材としては、木材屑、籾殻以外の種子殻、石膏、炭酸カルシウムなどの無機塩類が例示される。

【実施例】

【0031】

実施例、比較例におけるBET比表面積は島津製作所社製；トライスターII 2030により測定(N₂、77°K)した。

【0032】

籾殻活性炭の調製

【0033】

[実施例1]

1モルのNaOH水溶液10重量部に籾殻1重量部を投入し、85で1時間加熱処理した。処理後の籾殻を水洗、乾燥したのちCO₂賦活処理を行い、籾殻活性炭を得た。CO₂賦活処理条件は、CO₂流量：1000cc/min、温度900、処理時間30minであった。

【0034】

[実施例2]

実施例1で用いた籾殻に代えて粉碎された籾殻(100メッシュパス)を用いたほかは実施例1と同様にして籾殻活性炭を得た。

【0035】

[実施例3]

CO₂賦活処理に代えてZnCl₂賦活処理を行ったほかは実施例1と同様にして籾殻活性炭を得た。ZnCl₂賦活処理は、NaOH処理した籾殻1重量部を1モルのZnCl₂水溶液10重量部に投入し、100で水分を蒸発させたのち残渣物を105で12hr乾燥後、N₂雰囲気中で5001hr加熱することにより行った。

【0036】

[実施例4]

実施例3で用いた籾殻に代えて実施例2で用いた粉碎された籾殻(100メッシュパス)を用いたほかは実施例3と同様にして籾殻活性炭を得た。

【0037】

[実施例5]

NaOH水溶液に代えて0.25モルのKOH水溶液を用いたほかは実施例1と同様にして籾殻活性炭を得た。得られた籾殻活性炭の比表面積は1150m²/gであった。

【0038】

[比較例1]

実施例1で用いた未処理の籾殻に対して実施例1と同様のCO₂賦活処理を行い、籾殻活性炭を得た。

【0039】

[比較例2]

実施例2で用いた未処理の粉碎された籾殻に対して実施例1と同様のCO₂賦活処理を行い、籾殻活性炭を得た。

【0040】

[比較例3]

2モルのNaOH水溶液10重量部に籾殻1重量部を投入し、95で3時間加熱処理した。処理後の籾殻を水洗、乾燥したのち実施例1と同様のCO₂賦活処理を行い、籾殻活性炭を得た。

【0041】

表1に籾殻活性炭の灰分、BET比表面積、気孔容積、気孔サイズの測定結果を示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 2 】

【 表 1 】

	灰分 (重量%)	比表面積 (m^2/g)	気孔容積 (cm^3/g)	気孔サイズ (nm)
実施例1	2.0	1180	0.560	1.90
実施例2	4.2	1384	1.02	2.96
実施例3	13.2	1342	0.750	2.22
実施例4	12.0	1037	0.766	2.95
比較例1	15.7	424	0.242	2.28
比較例2	16.7	438	0.240	2.12
比較例3	—	1400	1.02	2.96

10

【 0 0 4 3 】

なお、表1の実施例1、実施例2の灰分の成分のほとんどは SiO_2 であった。実施例3、実施例4の灰分はZn成分を含むものであり、 SiO_2 の含有率は約2～4重量%であった。

20

【 0 0 4 4 】

吸着ボードの作成

【 0 0 4 5 】

[実施例 6]

実施例1で得られた珉殻活性炭1重量部を、ケン化度98.5%、重合度1800のポリビニルアルコール水溶液(濃度15重量%)の1重量部と混合し2MPaでプレス成形してプレス状態で180～12分間の加熱を行い幅10mm、厚み7mm、長さ75mmのボード片を得た。このボード片は、内装材として使用するのに十分な強度と、優れた吸着能を有していた。

30

【 0 0 4 6 】

[実施例 7]

実施例5で得られた珉殻活性炭1重量部を実施例6と同様のポリビニルアルコール水溶液1重量部と混合し2MPaでプレス成形してプレス状態で180～12分間の加熱を行い幅10mm、厚み7mm、長さ75mmのボード片を得た。このボード片は、内装材として使用するのに十分な強度と、優れた吸着能を有していた

【 0 0 4 7 】

[比較例 4]

比較例3で得られた珉殻活性炭を用いたほかは実施例6と同様にしてプレス成形、加熱してボード片を得た。このボード片は内装材として用いるための加工操作時に壊れてしまうほど強度が低く、実用化不能であった。

40

【 0 0 4 8 】

[実施例 8]

実施例2で得られた珉殻活性炭1重量部と珉殻1重量部とケン化度98.5%、重合度1800のポリビニルアルコールの10重量%水溶液3重量部を混練して混練物を得た。この混練物を攪拌しつつ80℃に加熱して乾燥し、粉粒体を得た。この粉粒体120gを縦10cm、横14.5cm、厚さ2.4cmのキャビティを有する型に入れて加圧成形し造形体とした。造形体を加圧状態でキャビティ内に0.2MPaの水蒸気源から水蒸気を3分間導入して造形体を処理した。開型してこの造形体を-20℃で20分間冷凍したのち室温で解凍した。解凍後80～20分の加熱により加熱乾燥し珉殻造形体を得た。この珉殻造形体はかさ高であり優れた吸着能を有しかつ内装材として十分な強度を有していた

50

。

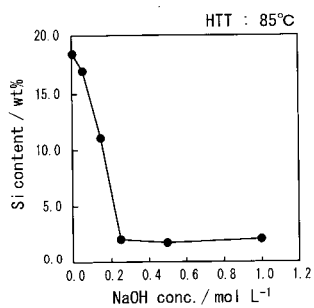
【産業上の利用可能性】

【0049】

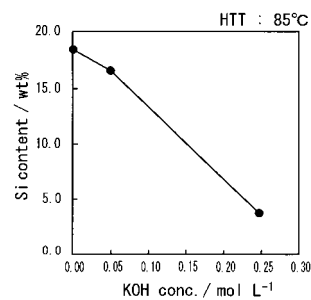
本発明の吸着ボードは、空気中の有害気体成分を吸収して室内を浄化する建材、自動車用内装材に適用可能である。また、本発明の吸着ボードは、珪殻という国内でコンスタントに大量に発生する天然物由来であり、接着剤であるポリビニルアルコール系樹脂も一般に生分解性を有するので、本発明の吸着ボードは、土壌改良材や肥料として土地に還元できるリサイクル素材となる可能性が大である。とくに、KOH処理を採用した吸着ボードは、肥料成分である珪素やカリウムを含有しているのでリサイクルにより稲倒れ防止効果のあるすぐれた土壌改良材や肥料となり得る。

10

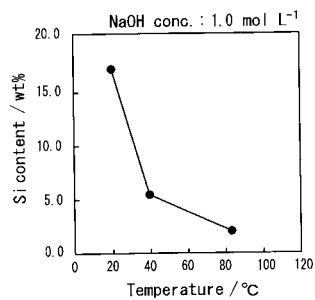
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
A 6 1 L 9/01 (2006.01)	A 6 1 L 9/16	D
C 0 8 L 29/04 (2006.01)	B 0 1 J 20/20	E
C 0 8 K 3/04 (2006.01)	A 6 1 L 9/01	B
	C 0 8 L 29/04	A
	C 0 8 K 3/04	

(72)発明者 菊地 憲次
滋賀県彦根市八坂町 2 5 0 0 公立大学法人 滋賀県立大学内

(72)発明者 徳満 勝久
滋賀県彦根市八坂町 2 5 0 0 公立大学法人 滋賀県立大学内

(72)発明者 山田 雅章
静岡県静岡市駿河区大谷 8 3 6 静岡大学農学部内

(72)発明者 脇坂 博之
滋賀県長浜市三ツ矢元町 2 7 - 3 9 滋賀県東北部工業技術センター内

(72)発明者 神澤 岳史
滋賀県長浜市三ツ矢元町 2 7 - 3 9 滋賀県東北部工業技術センター内

(72)発明者 渋谷 光夫
大阪府大阪市北区小松原町 2 番 4 号 日本合成化学工業株式会社内

F ターム(参考) 4C080 AA03 AA05 BB02 HH05 JJ03 KK08 LL03 MM05 NN25
4G066 AA05B AA13D AA22D AA37D AC07A AC12D BA02 BA23 BA25 BA26
CA02 DA03 FA11 FA18 FA21 FA37
4G146 AA06 AA17 AB01 AC04B AC09B AC27A AC27B AD32 BA31 BB03
BB04 BB22 BC03 BC07 BC23 BC32B BC33B BD03 BD09 BD16
BD18
4J002 BE021 DA036 GD02 GL00 GL01 GN00