

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-248452

(43) 公開日 平成9年(1997)9月22日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J	20/24		B 0 1 J 20/24	B
	20/26		20/26	J
	20/28		20/28	Z
C 0 2 F	1/40		C 0 2 F 1/40	E

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全6頁)

(21) 出願番号 特願平8-54520

(22) 出願日 平成8年(1996)3月12日

(71) 出願人 591159491

運輸省船舶技術研究所長
東京都三鷹市新川6丁目38番1号

(71) 出願人 000001063

栗田工業株式会社
東京都新宿区西新宿3丁目4番7号

(71) 出願人 591190955

北海道
北海道札幌市中央区北3条西6丁目1番地

(72) 発明者 長田 修

東京都三鷹市新川6丁目38番地1号 運輸
省船舶技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 重野 剛

最終頁に続く

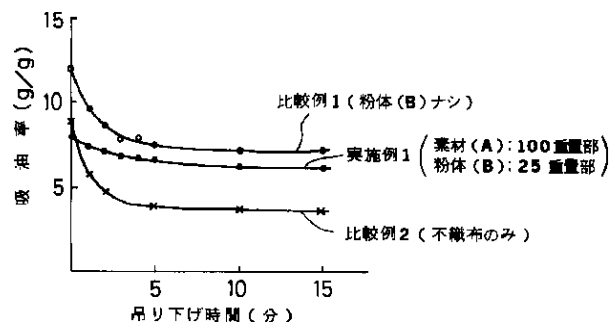
(54) 【発明の名称】 油吸着材及び油吸着マット

(57) 【要約】

【課題】 吸油性能及び保油性能が共に良好な油吸着材を提供する。

【解決手段】 リグノセルロース物質を、細胞の基本形態を残したまま、物理的に解繊、裁断又は粉碎して繊維状或いは細片状とし、これを250 ~ 450 で、5 ~ 100分加熱した後、冷却して得られる天然物系素材(A)と、ポリスチレンブロックとポリブタジエンブロックとを含むブロック共重合物の粉体(B)とを含有する油吸着材。素材(A)及び粉体(B)の混合物と、バインダーと不織布とを用いてマット状に成形してなる油吸着マット。

【効果】 吸油性能が著しく高い素材(A)が多量の油を選択的に迅速に吸着し、吸着した油を粉体(B)がゲル化させて固定するため、吸油性能及び保油性能に優れ、外部から圧力が加わっても、一旦吸着した油を外部に流出させることがない。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記素材 (A) と粉体 (B) とを含有する油吸着材。

(A) リグノセルロース物質を、細胞の基本形態を残したまま、物理的に解繊、裁断又は粉碎して繊維状或いは細片状とし、これを 250 ~ 450 で、5 ~ 100 分加熱した後、冷却して得られる天然物系素材。

(B) ポリスチレンブロックとポリブタジエンブロックとを含むブロック共重合物の粉体。

【請求項 2】 下記素材 (A) 及び粉体 (B) を含む吸油材料を不織布に保持させてなる油吸着マット。

(A) リグノセルロース物質を、細胞の基本形態を残したまま、物理的に解繊、裁断又は粉碎して繊維状或いは細片状とし、これを 250 ~ 450 で、5 ~ 100 分加熱した後、冷却して得られる天然物系素材。

(B) ポリスチレンブロックとポリブタジエンブロックとを含むブロック共重合物の粉体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水面上に流出した油、地上での運送、貯蔵中に流出した油、或いは作業現場で漏出した油などを速やかに吸着して回収除去するための油吸着材及び油吸着マットに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、タンカーや製油所等から水面上に流出した油を処理する方法としては、オイルフェンスを張って油の拡散を防ぎ、フェンス中の油をポンプで汲み上げる方法、油処理剤を散布する方法、ポリプロピレン製の吸着マットを使用する方法等がある。

【0003】なお、特開平 7 - 1 5 5 5 9 0 号公報には、リグノセルロース物質を、細胞の基本形態を残したまま、物理的に解繊又は裁断、粉碎して所定の条件で加熱した後冷却して得られる油吸着材が提案されている。

【0004】また、特開平 5 - 2 2 0 3 8 8 号公報には、常温において、油を選択的に吸着して凝固させる吸着・凝固剤として、ポリスチレンブロックとポリブタジエンブロックからなるブロック共重合物の粉体よりなるものが提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記従来の流出油の処理法のうち、油をポンプで汲み上げる方法では、広範囲に流出した油を汲み取る際には、非常な困難を伴う。また、油処理剤を散布しても、一部の油が水中に分散してしまうため、有機物の分解速度が遅い水域（沿岸部等）では環境に大きなダメージを与えることとなる。

【0006】ポリプロピレン製の吸着マットを用いる方法では、油を飽和状態まで吸収させた場合、その後のマット回収時に、マットを掴む、積むという動作で外部から圧力がかかると、マット内に吸着保持されている油がマット外に流出する（所謂「油の垂れ戻り」）という現

象を生じる。

【0007】特開平 7 - 1 5 5 5 9 0 号公報の油吸着材は、油吸着性能には優れるが、保油性能が十分であるとは言えず、保油性能のより一層の改善が望まれる。また、特開平 5 - 2 2 0 3 8 8 号公報の吸着・凝固剤についても、吸油性能等のより一層の改善が望まれている。

【0008】本発明は上記従来の問題点を解決し、吸油性能及び保油性能が共に良好で水面上に流出した油や、地上での運送、貯蔵中に流出した油、更には、作業現場で漏出した油など各種の油を速やかに吸収でき、しかも油の垂れ戻りもない油吸着材及び油吸着マットを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の油吸着材は、下記素材 (A) と粉体 (B) とを含有するものである。

【0010】本発明の油吸着マットは、下記素材 (A) 及び粉体 (B) を含む吸油材料を不織布に保持させてなるものである。

【0011】素材 (A) : リグノセルロース物質を、細胞の基本形態を残したまま、物理的に解繊、裁断又は粉碎して繊維状或いは細片状とし、これを 250 ~ 450 で、5 ~ 100 分加熱した後、冷却して得られる天然物系素材。

【0012】粉体 (B) : ポリスチレンブロックとポリブタジエンブロックとを含むブロック共重合物の粉体。

【0013】本発明の油吸着材及び油吸着マットにおいては、吸油性能が著しく高い上記 (A) の天然物系素材が多量の油を選択的かつ迅速に吸着し、吸着した油を上記 (B) の粉体がゲル化させて固定する。このため、吸油性能のみならず保油性能にも優れ、外部から圧力が加わっても、一旦吸着した油を外部に流出させることがない。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0015】まず、本発明の油吸着材及び油吸着マットを構成する素材 (A) 及び粉体 (B) について説明する。

【0016】素材 (A) の原料となるリグノセルロース物質としては、特に制限はないが、安価で入手し易いことから、農業や林業等の各種生産工程で排出される廃棄物、例えば、古紙、木粉、樹皮、端材等の材産系廃棄物、ジャガイモパルプ、ピートパルプ等の農産系廃棄物などを用いるのが好ましい。

【0017】素材 (A) の製造に当たっては、まず、上記リグノセルロース物質を細胞の基本形態を残したまま、加圧解繊機等を用いて、物理的に解繊、裁断又は粉碎して繊維状或いは細片状とする。この解繊、裁断又は粉碎の操作は、得られる繊維状物又は細片状物の高密度（含水率 3 ~ 9 % 程度の範囲において）が 0 . 0 1 ~ 0 . 2

g/cm^3 、特に $0.01 \sim 0.03 g/cm^3$ となるように行うのが好ましく、このような嵩密度に調整することにより、得られる素材(A)の油吸着性能を著しく高いものとすることができる。

【0018】上記解繊、裁断又は粉碎により得られた繊維状物又は細片状物は、次いで、 $250 \sim 450$ 、好ましくは $300 \sim 350$ で $5 \sim 100$ 分間加熱した後、冷却する。

【0019】このように、リグノセルロース物質を好ましくは所定の嵩密度となるように解繊、裁断又は粉碎して得られた繊維状物又は細片状物を所定の温度で所定時間加熱処理することにより、油吸着に有効な微細孔隙を多く有し、かつ、撥水性が高く、従って、吸水性が小さく、油の選択吸着性の高い素材(A)を得ることができる。

【0020】このようにして得られる素材(A)の嵩密度は $0.01 \sim 0.2 g/cm^3$ 、特に、 $0.01 \sim 0.03 g/cm^3$ であることが好ましい。

【0021】一方、粉体(B)としては、重量平均分子量(Mw)が $30 \sim 50$ 万、スチレン成分含有量 $20 \sim 40$ 重量%程度のポリスチレン/ポリブタジエンブロック共重合体の粉体が好ましく、その粒子径は $0.001 \sim 1$ mm程度であることが好ましい。

【0022】なお、粉体(B)としては、このポリスチレン/ポリブタジエンブロック共重合体の粉体と共に、ポリノルボルネンの粉体を混合使用しても良い。この場合、ポリノルボルネンの粉体の粒子径もまた、 $0.001 \sim 0.1$ mm程度であることが好ましく、その使用割合は、ポリスチレン/ポリブタジエンブロック共重合体の粉体 100 重量部に対して 400 重量部以下、特に $50 \sim 200$ 重量部の範囲である。

【0023】本発明においては、上記素材(A) 100 重量部に対して、粉体(B)を $10 \sim 40$ 重量部の範囲で用いるのが好ましい。素材(A)に対する粉体(B)の割合が 10 重量部未満では、粉体(B)を配合したことによる保油性の改善効果が十分に得られず、 40 重量部を超えると、相対的に吸油性の高い素材(A)の割合が減って、吸油性が損なわれる場合がある。

【0024】このような素材(A)及び粉体(B)を含有する本発明の油吸着材の使用形態としては次のようなものが挙げられる。

【0025】① 素材(A)と粉体(B)とを混合し、これを、そのまま油流出面に散布する。

② 素材(A)と粉体(B)との混合物を適当な袋(例えば、ポリプロピレン、ポリエステル、天然繊維カボック等の織布又は不織布よりなる袋、或いは、紙袋)に入れ、油流出面に置く。

【0026】次に、本発明の油吸着マットについて説明する。

【0027】本発明の油吸着マットは、上記素材(A)

及び粉体(B)を含む吸油材料を不織布に保持させたものである。この油吸着マットは、2枚以上の不織布の間に上記素材(A)と粉体(B)とを含む吸油材料を介在させたものであることが好ましい。この不織布同士の間介在された吸油材料は、素材(A)と粉体(B)との混合物を適宜のバインダーを用いて硬化させたものであることが好ましい。この硬化材料としては、熱可塑性合成樹脂の粉末又は繊維が好適であり、具体的にはポリエステル繊維、ポリプロピレン繊維等が挙げられる。このバインダーの添加量は、多過ぎると相対的に素材(A)及び粉体(B)の割合が低減して吸油性及び保油性が損なわれ、逆に少な過ぎるとマット状に成形することが困難となることから、素材(A)及び粉体(B)の合計 100 重量部に対して $10 \sim 50$ 重量部とするのが好ましい。

【0028】素材(A)、粉体(B)及びバインダーを混合して加熱することにより素材(A)及び粉体(B)が板状となるが、この加熱を行うに際し、この混合物を不織布同士の間層状に介在させ、且つ該混合物の層と不織布との間にホットメルト樹脂シートを介在させておくのが好ましい。

【0029】具体的には、不織布/ホットメルト樹脂シート/上記混合物/ホットメルト樹脂シート/不織布の順で積層し、この積層体を $100 \sim 200$ kg/cm²、 $150 \sim 200$ で加熱する。この加熱により、バインダー及びホットメルト樹脂が溶融する。これを冷却すると、素材(A)及び粉体(B)を含んだ吸油材料層が不織布間に介在され、且つこの吸油材料層が不織布に接着されたサンドイッチ状3層構造の油吸着マットが得られる。

【0030】なお、上記混合物を成形した後、不織布を貼着する方法も採用し得るが、上述の如く、成形と不織布の貼着を同時に行うのが有利である。

【0031】不織布としては、吸油性の点からポリプロピレンの不織布を用いるのが好適であるが、その他、天然繊維カボック等を用いることができる。また、不織布は厚さ $0.035 \sim 0.5$ mm、目付 $15 \sim 100$ g/m²程度のものが好適である。

【0032】上記の吸油材料層は、密度 $0.05 \sim 0.2 g/cm^3$ 程度であることが好ましく、その厚さは、油吸着マットの用途によっても異なるが、一般的には $0.5 \sim 7$ cm程度とされる。

【0033】このような油吸着マットは、油流出面に置いて、所定時間放置することで油を十分に吸着させた後回収することで、容易に流出油処理に用いることができる。この油吸着マットは、この流出油処理に当り油のみを効率的に選択吸着することができ、しかも、油を吸着した油吸着マットの回収に当っては、その優れた保油性により、"油の垂れ戻り"現象を起こすこともなく、良好な作業性のもとに油吸着マットを回収することが

10

20

30

40

50

きる。

【0034】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

【0035】実施例1

① まず、下記方法により素材(A)及び粉体(B)を製造した。

【0036】素材(A)の製造

トドマツ間伐材の製材で生じた端材をチップ-に入れ、得られたチップを、加圧解繊機で水蒸気圧7kgf/cm²(温度約170)、5分間の加圧条件、加圧部分のクリアランス0.8mmで物理的に解繊して、トドマツファイバ-を得た。このトドマツファイバ-の高密度を測定したところ、含水率8%で、0.012g/cm³であった。なお、高密度は、9メッシュのふるいの上からブラシ等でトドマツファイバ-をほぐしながら、静かに1Lのポリプロピレン製容器に降り注ぎ、すりきりいっぱいになったときの重量を測定して算出した。

【0037】このトドマツファイバ-を、特開平7-155590号公報記載の回転加熱炉の加熱容器に入れ、毎分3回の回転を与えながら300で60分間加熱した後、放冷して、高密度0.015/cm³(高密度は上記と同様にして測定した。)の素材(A)を得た。

【0038】粉体(B)の製造

アルキルリチウム系触媒によるリビングアニオン重合により、重量平均分子量(Mw)40万でスチレン成分含有量30重量%のS-B-S型スチレン/ブタジエンブロック共重合体を製造した。

【0039】② 次に、上記素材(A)及び粉体(B)と、下記バインダー繊維、ホットメルト樹脂シート及び不織布を用いて、油吸着マットを製造した。

*【0040】バインダー繊維：芯鞘型ポリエステル繊維

芯=高融点(255前後)ポリエステル

鞘=低融点(100前後)ポリエステル

ホットメルト樹脂シート：目付=30g/m²

不織布：ポリエステル不織布

目付=30g/m²

厚さ=0.01mm

まず、素材(A)100重量部とバインダー繊維33重量部とを混合し、更に粉体(B)25重量部を混合し、

10 得られた混合物を、不織布/ホットメルトシート/混合物/ホットメルトシート/不織布の順で積層し、温度200、圧力200Kg/cm²で加熱成形した。なお、混合物は、不織布1cm²当り4.6gの割合で用いた。

【0041】このようにして得られた厚さ5cmの油吸着マットを10cm×10cmの大きさに切断して試料マットとした。

20 【0042】③ この試料マットを、20に保った油(A重油)槽中に静かに投入し、マットの油吸着量が飽和状態に達した時(目視による)の最大吸油率(吸油前のマット重量に対する吸油量の割合)Wmax(g/g)と、吸油後1分間吊り下げた後の吸油率Wmean(g/g)を測定し、下記式により保持油率を算出した。

【0043】

保持油率(%)=(Wmean/Wmax)×100

結果を表1に示す。なお、測定は4つの試料マットについて行い、各試料マットの結果と平均値を表1に示した。

30 【0044】

*【表1】

試料	油保持率(%)						註
	測定回					平均	
	1	2	3	4	5		
実施例1	91.6	87.2	86.9	91.1	—	89.2	(A)/(B)=100/25
比較例2	91.4	83.0	87.2	83.8	89.2	86.8	粉体(B)含有せず
比較例3	54.1	62.0	59.1	63.6	59.2	59.0	ポリプロピレン不織布のみ

【0045】比較例1,2

比較のため、粉体(B)を用いなかったこと以外は上記と同様にして製造した試料マット(比較例1)、及び、ポリプロピレン製不織布(比重0.9の長繊維不織布：10cm×10cm×0.2cm厚さ)よりなる試料布(比較例2)について、上記と同様にして保持油率を求め結果を表1に示した(ただし、測定は5回行った。)

【0046】また、実施例1及び比較例1のマットと比較例2の布について、吊り下げをそのまま継続し、吸油率の経時変化を調べ、結果を図1に示した。

【0047】表1及び図1より、本発明品は保油性が著しく良好であることがわかる。

50 【0048】特に図1より次のことが明らかである。即ち、実施例1の試料マットは、初期吸油率が8g/gであり、15分後には吸油率が6.2g/gとなる。この

吸油率の差が作業中の二次汚染となるが、その値は1.8 g/gと極めて小さい。これに対して、粉体(B)を用いなかった比較例1のマットでは、初期吸油率12 g/gが15分後に7.1 g/gにまで4.9 g/g低下し、ポリプロピレン不織布よりなる比較例2の試料布では、初期吸油率8.9 g/gが3.7 g/gにまで5.2 g/gも低下しており、いずれも二次汚染が大きい。

【0049】実施例2, 3

素材(A)100重量部に対する粉体(B)の添加量を20重量部(実施例2)又は50重量部(実施例3)としたこと以外は実施例1と同様にして油吸着マットを製造した。

【0050】この実施例2, 3と、前記実施例1及び比較例1の油吸着マットを、各々、25のC重油面に浮かべ、5分間静置した。その後、直径1mmの針金をメッシュ状に編んだ金網(目開き17mm)の上に5分間放置した後、重量を測定し、重量吸油率(g/g:試料マット重量に対する油吸着量の割合)及び体積吸油率*

* (1 g/cm³:試料マットの体積に対する油吸着量の割合)を求め、結果を図2, 3に示した。

【0051】図2, 3より、素材(A)100重量部に対し粉体(B)を10~40重量部とくに20~30重量部配合することにより、吸油率が向上することがわかる。

【0052】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の油吸着材及び油吸着マットは、吸油性能及び保油性能が共に良好で、水面上に流出した油や、地上での運送、貯蔵中に流出した油、更には、作業現場で漏出した多種類の油を速やかに吸収し、"油の垂れ戻り"といった問題を生起することなく、良好な取扱い作業性のもとに効率的に回収除去することができる。

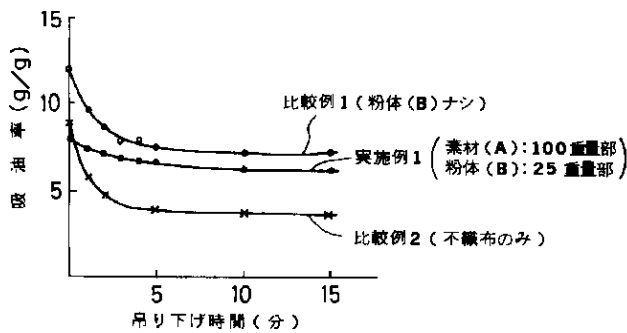
【図面の簡単な説明】

【図1】試料の吸油率の経時変化を示すグラフである。

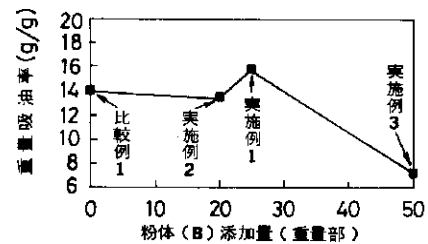
【図2】試料の重量吸油率を示すグラフである。

【図3】試料の体積吸油率を示すグラフである。

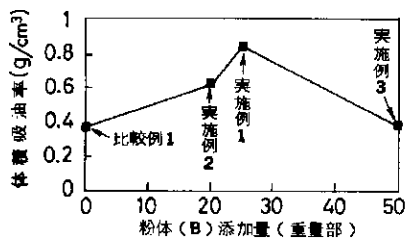
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 藤井 忍
東京都三鷹市新川6丁目38番地1号 運輸省船舶技術研究所内

(72)発明者 齋藤 勝
北海道旭川市西神楽1線10号174番地7
北海道立林産試験場内

(72)発明者 梅原 勝雄
北海道旭川市西神楽 1 線10号174番地 7
北海道立林産試験場内

(72)発明者 遠藤 由彦
東京都新宿区西新宿 3 丁目 4 番 7 号 栗田
工業株式会社内