

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6669694号  
(P6669694)

(45) 発行日 令和2年3月18日(2020.3.18)

(24) 登録日 令和2年3月2日(2020.3.2)

(51) Int.Cl.	F 1
D 2 1 C 5/02 (2006.01)	D 2 1 C 5/02
B 0 9 B 3/00 (2006.01)	B 0 9 B 3/00 304 Z
B 0 9 B 5/00 (2006.01)	B 0 9 B 5/00
C 0 8 J 11/16 (2006.01)	C 0 8 J 11/16
A 6 1 L 11/00 (2006.01)	A 6 1 L 11/00 Z A B

請求項の数 4 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-126793 (P2017-126793)
(22) 出願日	平成29年6月28日(2017.6.28)
(65) 公開番号	特開2019-5733 (P2019-5733A)
(43) 公開日	平成31年1月17日(2019.1.17)
審査請求日	令和1年11月5日(2019.11.5)

早期審査対象出願

(73) 特許権者	000115108 ユニ・チャーム株式会社 愛媛県四国中央市金生町下分182番地
(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敏
(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(74) 代理人	100093665 弁理士 鮎谷 厚志
(74) 代理人	100139022 弁理士 小野田 浩之
(74) 代理人	100192463 弁理士 奥野 剛規

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】セルロースナノファイバー化用パルプ纖維を製造する方法、及びセルロースナノファイバー化用パルプ纖維

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

パルプ纖維及び高吸収性ポリマーを含む使用済の衛生用品由来のセルロースナノファイバー化用パルプ纖維であって、

前記セルロースナノファイバー化用パルプ纖維が、0.1質量%以下のリグニン含有率を有する、

ことを特徴とする、前記セルロースナノファイバー化用パルプ纖維。

## 【請求項 2】

前記セルロースナノファイバー化用パルプ纖維が、300mL/h以上の叩解度低下速度を有する、請求項1に記載のセルロースナノファイバー化用パルプ纖維。

## 【請求項 3】

前記セルロースナノファイバー化用パルプ纖維が、0.65質量%以下の灰分率を有する、請求項1又は2のいずれかに記載のセルロースナノファイバー化用パルプ纖維。

## 【請求項 4】

前記セルロースナノファイバー化用パルプ纖維が、20°以下の水接触角を有する、請求項1～3のいずれか1項に記載のセルロースナノファイバー化用パルプ纖維。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本開示は、使用済の衛生用品のパルプ纖維からセルロースナノファイバー化用パルプ纖

10

20

維を製造する方法、並びにパルプ纖維及び高吸収性ポリマーを含む使用済の衛生用品由來のセルロースナノファイバー化用パルプ纖維に関する。

【背景技術】

【0002】

使用済の使い捨ておむつ等の衛生用品をリサイクルするための技術が検討されている。

例えば、特許文献1には、主に衛生用品として再利用可能なりサイクルパルプを製造する方法が開示されている。具体的には、特許文献1には、パルプ纖維及び高吸収性ポリマーを含む使用済の衛生用品からパルプ纖維を回収し、衛生用品として再利用可能なりサイクルパルプを製造する方法であって、該方法が、使用済の衛生用品を、多価金属イオンを含む水溶液又はpHが2.5以下の酸性水溶液中で、使用済の衛生用品に物理的な力を作用させることによって、使用済み衛生物品をパルプ纖維とその他の素材に分解する工程、分解工程において生成したパルプ纖維とその他の素材の混合物からパルプ纖維を分離する工程、及び分離されたパルプ纖維をpHが2.5以下のオゾン含有水溶液で処理する工程を含むことを特徴とする方法が記載されている。

10

【0003】

特許文献1において、パルプ纖維をオゾン含有水溶液で処理する理由は、分離されたパルプ纖維には少なからず高吸収性ポリマーが残存しており、当該高吸収性ポリマーを酸化分解し、可溶化させることにより、パルプ纖維から除去するためである。特許文献1では、パルプ纖維をオゾン含有水溶液で処理する方法として、処理槽にオゾン含有水溶液を入れ、そのオゾン含有水溶液の中に分離されたパルプ纖維を入れる方法が開示されている。上記方法では、処理の際、オゾン含有水溶液を適度に攪拌して水流を作り出すことが好ましく、容器に入れた水溶液の中にオゾンガスを吹き込み、オゾンガスの泡の上昇によって、オゾン含有水溶液中に水流を発生させてもよい。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2016-881号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

30

特許文献1では、「リサイクルパルプ纖維」を『セルロースナノファイバー化用パルプ纖維』として再利用するために好ましい製造方法については記載されていない。

【0006】

使用済の衛生用品においては、パルプ纖維及び高吸収性ポリマーを含む吸収体等において、(i)高吸収性ポリマーが体液等の液体を吸収するにつれて肥大化し、パルプ纖維を巻き込む、(ii)肥大化した高吸収性ポリマー同士が、パルプ纖維を巻き込みつつゲルブロッキングを生じさせる等により、複数の高吸収性ポリマーと、複数のパルプ纖維とが、連結構造体を形成する場合が多い。

【0007】

そのような場合に、特許文献1に記載の方法では、連結構造体を構成する高吸収性ポリマー等を溶解可能な状態に分解することができるものの、連結構造体を構成するパルプ纖維をセルロースナノファイバーとして再利用するためには必ずしも好適とはいえないことが分かった。

40

従って、本開示は、リグニン含有率が低くかつその分布が狭く、セルロースナノファイバー化性に優れるセルロースナノファイバー化用パルプ纖維が製造可能である、使用済の衛生用品のパルプ纖維からセルロースナノファイバー化用パルプ纖維を製造する方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本開示者らは、使用済の衛生用品のパルプ纖維から、セルロースナノファイバー化用パ

50

ルブ纖維を製造する方法であって、次の各ステップ、混合液供給口と、上記混合液供給口よりも下方に配置された処理液排出口及びオゾン含有ガス供給口とを備える処理槽を準備する、準備ステップ、使用済の衛生用品由来の高吸収性ポリマー及びパルブ纖維と、水とを含む混合液を、上記混合液供給口から上記処理槽に供給する、混合液供給ステップ、オゾン含有ガスを、上記オゾン含有ガス供給口から上記処理槽内の処理液に供給する、オゾン含有ガス供給ステップ、上記処理槽内で、上記高吸収性ポリマー及びパルブ纖維を下降させながら、上記オゾン含有ガスを上昇させることにより、上記オゾン含有ガスを、上記高吸収性ポリマー及びパルブ纖維と接触させ、上記高吸収性ポリマーの少なくとも一部を上記処理液に溶解させるとともに、上記パルブ纖維からセルロースナノファイバー化用パルブ纖維を形成する、セルロースナノファイバー化用パルブ纖維形成ステップ、上記セルロースナノファイバー化用パルブ纖維を含む上記処理液を、上記処理液排出口から排出する、処理液排出ステップを含み、上記セルロースナノファイバー化用パルブ纖維が、0.1質量%以下のリグニン含有率を有することを特徴とする方法を見出した。10

【発明の効果】

【0009】

本開示の使用済の衛生用品のパルブ纖維からセルロースナノファイバー化用パルブ纖維を製造する方法は、リグニン含有率が低く且つその分布が狭く、セルロースナノファイバー化性に優れるセルロースナノファイバー化用パルブ纖維が製造可能である。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本開示の方法に係る実施の形態を示すフローチャートである。

【図2】図1のオゾン処理工程の装置の構成例を示す概略図である。

【図3】図1のオゾン処理工程の装置の他の構成例を示す概略図である。

【図4】図1のオゾン処理工程の装置のさらに他の構成例を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本開示は、具体的には以下の態様に関する。

【態様1】

使用済の衛生用品のパルブ纖維からセルロースナノファイバー化用パルブ纖維を製造する方法であって、次の各ステップ、30

混合液供給口と、上記混合液供給口よりも下方に配置された処理液排出口及びオゾン含有ガス供給口とを備える処理槽を準備する、準備ステップ、

使用済の衛生用品由来の高吸収性ポリマー及びパルブ纖維と、水とを含む混合液を、上記混合液供給口から上記処理槽に供給する、混合液供給ステップ、

オゾン含有ガスを、上記オゾン含有ガス供給口から上記処理槽内の処理液に供給する、オゾン含有ガス供給ステップ、

上記処理槽内で、上記高吸収性ポリマー及びパルブ纖維を下降させながら、上記オゾン含有ガスを上昇させることにより、上記オゾン含有ガスを、上記高吸収性ポリマー及びパルブ纖維と接触させ、上記高吸収性ポリマーの少なくとも一部を上記処理液に溶解させるとともに、上記パルブ纖維からセルロースナノファイバー化用パルブ纖維を形成する、セルロースナノファイバー化用パルブ纖維形成ステップ、40

上記セルロースナノファイバー化用パルブ纖維を含む上記処理液を、上記処理液排出口から排出する、処理液排出ステップ、

を含み、

上記セルロースナノファイバー化用パルブ纖維が、0.1質量%以下のリグニン含有率を有する、

ことを特徴とする、上記方法。

【0012】

使用済の衛生用品においては、パルブ纖維及び高吸収性ポリマーを含む吸収体等において、(i)高吸収性ポリマーが体液等の液体を吸収するにつれて肥大化し、パルブ纖維を50

巻き込む、(i) 肥大化した高吸収性ポリマー同士が、パルプ纖維を巻き込みつつゲルブロッキングを生じさせる等により、複数の高吸収性ポリマーと、複数のパルプ纖維とが、連結構造体を形成する場合が多い。

#### 【0013】

特許文献1に記載の方法では、オゾン含有ガスが、連結構造体を形成してない遊離のパルプ纖維を処理し、当該パルプ纖維に含まれるリグニンを分解することができるものの、連結構造体中を構成しているパルプ纖維、すなわち、高吸収性ポリマーに囲まれたパルプ纖維に接触しにくいため、当該連結構造体を構成しているパルプ纖維を十分に処理できない、すなわち、当該高吸収性ポリマーに囲まれたパルプ纖維に含まれるリグニンを分解しにくい場合があった。従って、特許文献1に記載の方法により製造されるリサイクルパルプ纖維は、リグニン含有率の分布が狭く、リグニン含有率が高いものを含んでいた。また、上記リグニン含有率の分布は、原料となる使用済の衛生用品が、複数種、例えば、異なる会社より販売されている同一種の製品(大人用使い捨ておむつ)、同一の会社より販売されている異なる種類の商品(例えば、大人用使い捨ておむつ及び子供用使い捨ておむつ)を含む場合に、より広くなる傾向があった。なお、リグニン含有率が高いリサイクルパルプ纖維は、セルロースナノファイバー化しにくい傾向がある。

10

#### 【0014】

上記製造方法は、所定のセルロースナノファイバー化用パルプ纖維形成ステップを含み、上記セルロースナノファイバー化用パルプ纖維形成ステップでは、高吸収性ポリマー及びパルプ纖維を下降させながら、オゾン含有ガスを上昇させ、高吸収性ポリマー及びパルプ纖維と、オゾン含有ガスとを接触させる。遊離の高吸収性ポリマー及び遊離のパルプ纖維、並びに連結構造体では、相対的に比重の高い遊離の高吸収性ポリマー及び連結構造体が、相対的に比重の低い遊離のパルプ纖維よりも沈降性が高い傾向にある。一方、オゾン含有ガスは、オゾンを消費して、高吸収性ポリマー及びパルプ纖維を処理しながら上昇するため、下方の位置に存在するオゾン含有ガスは、上方の位置に存在するオゾン含有ガスよりも、オゾンの含有率が高い(すなわち、フレッシュである)傾向にある。

20

#### 【0015】

なお、本明細書において、下降速度は、処理槽31内の処理液52の、下方への移動速度に関するものであり、一般的に、第1の流速と、第2の流速、処理槽の大きさ等によって一義的に決まる。一方、本明細書において、沈降性は、処理槽31内の処理液52に含まれる、パルプ纖維、高吸収性ポリマー及び連結構造体の、重力による鉛直方向への落下しやすさを表す性質を意味し、比重等に応じて、パルプ纖維、高吸収性ポリマー及び連結構造体のそれぞれが異なる沈降性を有する。

30

#### 【0016】

従って、上記製造方法では、沈降性が相対的に高い、遊離の高吸収性ポリマー及び連結構造体中の高吸収性ポリマーを、よりフレッシュなオゾン含有ガスで的確に酸化分解し、連結構造体を構成していたパルプ纖維を遊離させることができるとともに、沈降性が相対的に低く、処理液排出口に到達するまでに相対的に時間のかかる遊離のパルプ纖維を、オゾン含有ガスが時間をかけて処理し、遊離のパルプ纖維に含まれるリグニンを分解することができる。

40

#### 【0017】

また、一般的に、パルプ纖維は、リグニン含有率が高いほど、比重が高い傾向があることから、上記製造方法では、リグニン含有率が相対的に高いパルプ纖維が、リグニン含有率が相対的に低いパルプ纖維よりも相対的に沈降性が低いため、よりフレッシュなオゾン含有ガスが、リグニン含有率が相対的に高いパルプ纖維と接触し、そこに含まれるリグニンを分解することができる。

#### 【0018】

上記製造方法では、上記製造方法により製造されるセルロースナノファイバー化用パルプ纖維が、リグニン含有率の分布を拡げにくいところ、上記セルロースナノファイバー化用パルプ纖維が、所定の低濃度のリグニン含有率をさらに有する。従って、上記製造方法

50

では、リグニン含有率の分布が狭く、セルロースナノファイバー化性に優れるセルロースナノファイバー化用パルプ纖維を製造することができる。

【0019】

[態様2]

上記セルロースナノファイバー化用パルプ纖維が、300mL/h以上の叩解度低下速度を有する、態様1に記載の方法。

【0020】

上記製造方法では、セルロースナノファイバー化用パルプ纖維が、所定の叩解度低下速度を有するので、続くセルロースナノファイバー形成ステップにおいて、セルロースナノファイバー化用パルプ纖維が毛羽立ちやすく、セルロースナノファイバー化されやすくなる。従って、上記製造方法は、セルロースナノファイバー化性に優れるセルロースナノファイバー化用パルプ纖維を製造することができる。10

【0021】

[態様3]

上記セルロースナノファイバー化用パルプ纖維形成ステップにおいて、上記オゾン含有ガスを、マイクロバブル又はナノバブルとして、上記オゾン含有ガス供給口から供給する、態様1又は2に記載の方法。

【0022】

上記製造方法では、セルロースナノファイバー化用パルプ纖維形成ステップにおいて、オゾン含有ガスを、マイクロバブル又はナノバブルとしてオゾン含有ガス供給口から供給するので、高吸収性ポリマーと、パルプ纖維とが連結構造体を形成している場合であっても、マイクロバブル又はナノバブルが、高吸収性ポリマー、連結構造体及びパルプ纖維に浮力を与えるため、それらの沈降性が低下する。従って、高吸収性ポリマー、連結構造体及びパルプ纖維が、処理液排出口に到達するまでの時間が長くなり、オゾンが、遊離の高吸収性ポリマーと、連結構造体を構成する高吸収性ポリマーとを分解し、そして遊離のパルプ纖維と、連結構造体を構成するパルプ纖維とを十分に処理することができる。従って、上記製造方法は、セルロースナノファイバー化性に優れるセルロースナノファイバー化用パルプ纖維を製造することができる。20

【0023】

[態様4]

上記処理液が酸性である、態様1～3のいずれか一項に記載の方法。

【0024】

上記製造方法では、処理液が酸性（例えば、pH 2.5以下）である。従って、処理すべき高吸収性ポリマーを酸により不活化することができるか、又は処理すべき高吸収性ポリマーが既に不活化されている場合には、引き続き、高吸収性ポリマーが不活化された状態を保持することができる。それにより、高吸収性ポリマーと、パルプ纖維とが連結構造体を形成している場合であっても、オゾン含有ガス中のオゾンが、連結構造体を構成する高吸収性ポリマーを除去することができるとともに、オゾン含有ガス中のオゾンが、連結構造体を構成するパルプ纖維に作用し、パルプ纖維のリグニン含有率を下げることができる（リグニン含有率の低いセルロースナノファイバー化用パルプ纖維を形成することができる）。40

【0025】

[態様5]

上記混合液供給ステップの前に、上記高吸収性ポリマーを酸で不活化する不活化ステップをさらに含む、態様1～4のいずれか一項に記載の方法。

【0026】

上記製造方法は、所定の不活化ステップをさらに含むため、高吸収性ポリマーと、パルプ纖維とが連結構造体を形成している場合であっても、オゾン含有ガス中のオゾンが、使用済の衛生用品由来の高吸収性ポリマー、パルプ纖維及び水を含む混合液が処理槽に供給されてすぐに、連結構造体を構成する高吸収性ポリマーを除去することができるとともに50

、オゾン含有ガス中のオゾンが、連結構造体を構成するパルプ纖維に作用し、パルプ纖維のリグニン含有率を下げることができる（リグニン含有率の低いセルロースナノファイバー化用パルプ纖維を形成することができる）。

【0027】

【態様6】

上記酸が、排泄物に含まれる金属イオンと錯体を形成可能な酸である、態様5に記載の方法。

【0028】

上記製造方法では、上記酸が、排泄物に含まれる金属イオンと錯体を形成可能な酸であるため、製造されるセルロースナノファイバー化用パルプ纖維に、金属イオンが含まれにくい。従って、セルロースナノファイバー化用パルプ纖維から、セルロースナノファイバーを製造する際に、金属イオン及びその析出物が、セルロースナノファイバー形成工程に用いられる設備を痛めにくく、そしてセルロースナノファイバー化用パルプ纖維の微細化を阻害しにくい。10

【0029】

【態様7】

上記セルロースナノファイバー化用パルプ纖維が、0.65質量%以下の灰分率を有する、態様1～6のいずれか一項に記載の方法。

【0030】

上記製造方法では、上記製造方法により製造されるセルロースナノファイバー化用パルプ纖維が所定の灰分率を有する。従って、セルロースナノファイバー化用パルプ纖維から、セルロースナノファイバーを製造する際に、金属イオン及びその析出物が、セルロースナノファイバー形成工程に用いられる設備を痛めにくく、そしてセルロースナノファイバー化用パルプ纖維の微細化を阻害しにくい。20

【0031】

【態様8】

上記混合液供給ステップにおいて、上記混合液を、上記混合液供給口から上記処理槽に第1の流量で連続的に供給し、上記処理液排出ステップにおいて、上記処理液を、上記処理液排出口から第2の流量で連続的に排出する、態様1～7のいずれか一項に記載の方法。30

【0032】

上記製造方法では、混合液供給ステップにおいて、混合液を、混合液供給口から処理槽に第1の流量で連続的に供給し、処理液排出ステップにおいて、処理液を、処理液排出口から第2の流量で連続的に排出するため、処理すべき高吸収性ポリマー及びパルプ纖維の処理時間が均一化され、処理液に含まれるセルロースナノファイバー化用パルプ纖維のリグニン含有率の分布が狭くなる（ばらつきが少なくなる）。従って、上記製造方法は、セルロースナノファイバー化性に優れるセルロースナノファイバー化用パルプ纖維を製造することができる。

【0033】

【態様9】

上記処理液排出ステップの後に、上記セルロースナノファイバー化用パルプ纖維からセルロースナノファイバーを形成する、セルロースナノファイバー形成ステップをさらに含む、態様1～8のいずれか一項に記載の方法。

【0034】

上記製造方法は、セルロースナノファイバー化用パルプ纖維からセルロースナノファイバーを効率よく製造することができる。

【0035】

【態様10】

パルプ纖維及び高吸収性ポリマーを含む使用済の衛生用品由来のセルロースナノファイバー化用パルプ纖維であって、50

上記セルロースナノファイバー化用パルプ纖維が、0.1質量%以下のリグニン含有率を有する、

ことを特徴とする、上記セルロースナノファイバー化用パルプ纖維。

【0036】

上記セルロースナノファイバー化用パルプ纖維は、所定のリグニン含有率を有するので、セルロースナノファイバー化性に優れる。

【0037】

[ 態様 11 ]

上記セルロースナノファイバー化用パルプ纖維が、300mL/h以上の中解度低下速度を有する、態様10に記載のセルロースナノファイバー化用パルプ纖維。

10

【0038】

上記セルロースナノファイバー化用パルプ纖維は、所定の中解度低下速度を有するので、セルロースナノファイバー化用パルプ纖維が、続くセルロースナノファイバー形成ステップにおいて、毛羽立ちやすく、セルロースナノファイバー化されやすい。

【0039】

[ 態様 12 ]

上記セルロースナノファイバー化用パルプ纖維が、0.65質量%以下の灰分率を有する、態様10又は11のいずれかに記載のセルロースナノファイバー化用パルプ纖維。

【0040】

上記セルロースナノファイバー化用パルプ纖維は、所定の灰分率を有するため、セルロースナノファイバー化用パルプ纖維から、セルロースナノファイバーを製造する際に、金属イオン及びその析出物が、セルロースナノファイバー形成工程に用いられる設備を痛めにくく、そしてセルロースナノファイバー化用パルプ纖維の微細化を阻害しにくい。

20

【0041】

以下、使用済の衛生用品のパルプ纖維から、セルロースナノファイバー化用パルプ纖維を製造する方法（以下、単に「セルロースナノファイバー化用パルプ纖維の製造方法」と称する場合がある）について説明する。

なお、使用済の衛生用品とは、使用者によって使用された衛生用品であって、使用者の液体の排泄物を吸収した状態の衛生用品を含み、使用されたが排泄物を吸収していないもの、未使用のもの等を含む。

30

【0042】

まず、衛生用品の構成例について説明する。衛生用品は、表面シートと、裏面シートと、表面シートと裏面シートとの間に配置された吸収体とを備える。衛生用品としては、例えば、紙おむつ、尿取りパッド、生理用ナプキン、ベッドシート、ペットシートが挙げられる。

【0043】

表面シートの構成部材としては、例えば、不織布又はフィルムが挙げられ、具体的には液透過性の不織布、液透過孔を有する合成樹脂フィルム、これらの複合シート等が挙げられる。裏面シートの構成部材としては、例えば、不織布又はフィルムが挙げられ、具体的には液不透過性の不織布、液不透過性の合成樹脂フィルム、これら不織布と合成樹脂フィルムとの複合シートが挙げられる。

40

【0044】

吸収体の構成部材としては、吸収コア（例えば、パルプ纖維及び高吸収性ポリマー）と、コアラップとが挙げられる。パルプ纖維としては、衛生用品として使用可能であれば特に制限はないが、例えば、セルロース系纖維が挙げられる。セルロース系纖維としては、例えば、木材パルプ、架橋パルプ、非木材パルプ、再生セルロース、半合成セルロース等が挙げられる。高吸収性ポリマー（Super Absorbent Polymer: S A P）としては、衛生用品として使用可能であれば特に制限はないが、例えば、ポリアクリル酸塩系、ポリスルホン酸塩系、無水マレイン酸塩系のものが挙げられる。

【0045】

50

吸收体の一方の面及び他方の面は、それぞれ表面シート及び裏面シートに接着剤を介して接合されている。平面視で、表面シートのうちの、吸收体を囲むように、吸收体の外側に延出した部分（周縁部分）は、裏面シートのうちの、吸收体を囲むように、吸收体の外側に延出した部分（周縁部分）と接着剤を介して接合されている。従って、吸收体は表面シートと裏面シートとの接合体の内部に包み込まれている。接着剤としては、衛生用品として使用可能であり、後述の温水により軟化等して接合力が低下するものであれば特に制限はないが、例えば、ホットメルト型接着剤が挙げられる。ホットメルト型接着剤としては、例えば、スチレン-エチレン-ブタジエン-スチレン、スチレン-ブタジエン-スチレン、スチレン-イソブレン-スチレン等のゴム系主体、又はポリエチレン等のオレフィン系主体の感圧型接着剤又は感熱型接着剤が挙げられる。

10

#### 【0046】

図1は、使用済の衛生用品を構成材料に分離する材料分離方法を示すフローチャートである。この材料分離方法は、使用済の衛生用品を、フィルムと、不織布と、パルプ纖維と、高吸収性ポリマーとに分離する方法である。この材料分離方法は、前処理工程S11と、分解工程S12と、分離工程S13とを備える。

前処理工程S11は、使用済の衛生用品を水で膨潤させる。分解工程S12は、膨潤した使用済の衛生用品に物理的な衝撃を与えて、使用済の衛生用品を、フィルム、不織布、コアラップ等と、吸收コア（例えば、パルプ纖維及び高吸収性ポリマー）とに分解する。分離工程S13は、フィルムと、不織布と、パルプ纖維と、高吸収性ポリマーとを分離する。

20

#### 【0047】

本開示のセルロースナノファイバー化用パルプ纖維の製造方法は、この材料分離方法のうちの分離工程S13に含まれる。なお、パルプ纖維及び高吸収性ポリマーの混合物を、何らかの方法で予め取得している場合には、前処理工程S11、分解工程S12及び分離工程S13におけるセルロースナノファイバー化用パルプ纖維の製造方法より前の工程は実施不要である。以下、各工程について説明する。

#### 【0048】

前処理工程S11は、複数の使用済の衛生用品を、外部から回収等したときの状態のまま、すなわち、破壊、切断等を行なわず、丸められた状態又は折り畳まれた状態であればその状態のまま、かつ吸收体の高吸収性ポリマーの不活性もせず、水を吸収させて膨潤させる。本実施の形態では、使用済の衛生用品に温水を吸収させて膨潤させるか、又は、水を吸収させ膨張させた後に吸収された水を加熱して温水にする。温水とは、常温（20±15（5~35）：JIS Z 8703）よりも高い温度の水をいう。

30

#### 【0049】

通常、使用済の衛生用品に実際に吸収されている液状の排泄物の量は、衛生用品が吸収可能な最大吸収量と比べて非常に小さい（例えば、最大吸収量の約10~20質量%）。本実施の形態では、前処理工程S11において、使用済の衛生用品を温水に浸することで、使用済の衛生用品の最大吸収量に近い量（例えば、最大吸収量の80質量%以上）まで水を吸収させる。又は、使用済の衛生用品を常温の水に浸し、使用済の衛生用品の最大吸収量に近い量まで水を吸収させた後、温水の温度まで使用済の衛生用品全体を加熱する。それにより、使用済の衛生用品を、温水又は常温の水（以下、単に「温水」ともいう。）で非常に膨張した状態にできる。その結果、使用済の衛生用品には非常に高い内圧が生じることになる。なお、水を温水にする目的は、主に、後述されるように接着剤の接着力を弱めるためである。

40

#### 【0050】

ここで、使用済の衛生用品は、当初裏面シートを外側にして（表面シートを内側に隠して）丸められた状態又は折り畳まれた状態にある場合、温水に浸されることで、使用済の衛生用品の吸収体が温水中で温水を吸収して膨張する。その結果、使用済の衛生用品の内圧が高まり、使用済の衛生用品に外側へ向かって開こうとする力が働いて、丸められた状態又は折り畳まれた状態の使用済の衛生用品が外側へ向かって開いて、概ね平らな状態に

50

なる。すなわち、使用済の衛生用品を温水中において平坦に展開された状態にできる。このとき、使用済の衛生用品は、吸収体が多量の温水を吸収して非常に膨張しているので、その表面、すなわち、吸収体を包み込んでいる表面シート及び裏面シートのいずれかの箇所が容易にはち切れそうな状態になっている。すなわち、前処理工程 S 1 1 により、使用済の衛生用品を、いずれかの表面が裂けて切れそうな状態にできる。なお使用済の衛生用品が、当初から平坦に展開された状態の場合、その状態のまま表面のいずれかの箇所が容易にはち切れそうな状態になる。この状態は、使用済の衛生用品が破断等されている場合には生じ得ない。

#### 【 0 0 5 1 】

さらに、使用済の衛生用品が温水に浸され、及び／又は温水を吸収することで、各構成部材間の接合に使用されている接着剤（例えば、ホットメルト接着剤）を温水の熱により軟化させ、接着剤の接合力を低下できる。例えば、表面シートの周縁部分と裏面シートの周縁部分とを接合する接着剤を、温水の熱で軟化させ、その接着剤の接合力を低下できる。さらに、表面シートと吸収体とを接合する接着剤及び裏面シートと吸収体とを接合する接着剤を、温水の熱で軟化させ、それらの接着剤の接合力を低下できる。

10

#### 【 0 0 5 2 】

このように前処理工程 S 1 1 では、使用済の衛生用品の吸収体の膨張により、使用済の衛生用品の表面のいずれかの箇所がはち切れそうな状態、かつ、接着剤の接合力が低下された状態、を生じさせることができる。使用済の衛生用品がこのような状態になることと、後述の分解工程において、使用済の衛生用品を確実に分解することができる。

20

#### 【 0 0 5 3 】

前処理工程 S 1 1 における温水の温度は、使用済の衛生用品の接着剤が軟化できる限り特に限定されないが、例えば、60 以上が挙げられ、好ましくは 70 以上且つ 98 以下である。温水の温度を 70 以上とすることで、構成部材間を接合する接着剤を温水の熱でより軟化でき、接着剤の接合力をより低下できる。温水の温度を 98 以下とすることで、温水が確実に液体として存在するので、使用済の衛生用品に温水をより確実に吸収させることができる。吸収体の膨張及び温水の熱により、使用済の衛生用品の表面がはち切れそうな状態かつ接着剤の接合力が低下された状態をより確実に発生させることができる。温度の測定については、使用済の衛生用品を浸した状態の温水の温度を測定するか、又は、最大吸収量に近い量まで水を吸収した使用済の衛生用品の表面から 5 mm 内側の温度（温度センサの先端を挿入）を測定する。

30

#### 【 0 0 5 4 】

また、使用済の衛生用品の再利用においては、構成材料の殺菌は極めて重要である。温水の温度を 70 以上とすることで、使用済の衛生用品を殺菌（消毒）する効果を奏することも可能となるので好ましい。

#### 【 0 0 5 5 】

前処理工程 S 1 1 における処理時間、すなわち、使用済の衛生用品を温水に浸している時間は、使用済の衛生用品の吸収体が膨張できる限り特に限定されないが、例えば、2 ~ 60 分であり、好ましくは 4 ~ 30 分である。時間が短すぎると吸収体が十分に膨張できず、長すぎると時間が無駄になり処理コストが不必要に増加する。

40

#### 【 0 0 5 6 】

また、前処理工程 S 1 1 における吸収体の温水の吸収量は、後述の分解工程にて使用済の衛生用品を分解できる程度に吸収体が膨張できれば特に制限はないが、例えば、使用済の衛生用品の最大吸収量の 80 質量 % 以上が挙げられ、好ましくは 90 質量 % 以上である。それにより、使用済の衛生用品を、水で目一杯に膨張した状態にすることができる。その結果、使用済の衛生用品の吸収体に極めて高い内圧を生じさせることができる。

#### 【 0 0 5 7 】

ただし、最大吸収量は、以下の手順で測定する。

(1) 未使用の衛生用品を 100 以上の雰囲気で乾燥処理し、その衛生用品の質量を測定する。

50

(2) 水が吸収体に達し難くなるようなポケットを形成しうる伸縮材料(例えば、脚周り、ウエスト周り等の伸縮部材)が衛生用品に配置されている場合には、その伸縮部材に切り込みを入れることで、衛生用品を平らにする。

(3) 十分な水道水で満たされた水浴に、表面シートを下にして衛生用品を浸し、30分間放置する。

(4) 放置後、衛生用品を網の上に、表面シートを下にして載置し、20分水切りした後に、衛生用品の質量を測定する。

そして、水道水に浸す前後の質量差を最大吸収量と定義する。

#### 【0058】

次いで、分解工程S12は、前処理工程S11により展開され膨潤した複数の使用済の衛生用品に物理的な衝撃を与えて、複数の使用済の衛生用品を、フィルム(裏面シート)、不織布(表面シート)及びコアラップと、吸収コア(例えば、吸収体及び高吸収性ポリマー)とに分解する。10

#### 【0059】

使用済の衛生用品は、前処理工程S11により、展開されて平坦で、膨張により表面のいずれかの箇所がはち切れそうになっており、本実施の形態では、特に、温水の熱により、接着剤の接合力が低下された状態になっている。従って、分解工程S12において、その状態の使用済の衛生用品に物理的な衝撃を加えることで、表面のいずれかの箇所のうち、特に接合力が低下された表面シート(不織布)と裏面シート(フィルム)との接合部分がはち切れる。それにより、その接合部分を裂く(剥がす)ことができる。物理的な衝撃としては、特に制限はないが、例えば、使用済の衛生用品よりも硬い素材でできた面に、使用済の衛生用品を叩きつける方法、使用済の衛生用品を互いに対面配置された一対のドールの間に挟んで通過させつつ両側から押圧する方法等が挙げられる。20

#### 【0060】

本実施の形態では、分解工程S12は、回転軸が水平な回転ドラムの底部に、膨潤した複数の使用済の衛生用品を投入する投入する工程と、回転ドラムを回転軸周りに回転させて、複数の使用済の衛生用品を回転ドラムの上部に引き上げては、底部に叩きつける工程とを含んでいる。それにより、複数の使用済の衛生用品に物理的な衝撃を、安定的、継続的(連続的)かつ容易に加えることができる。回転ドラムとしては、例えば、横型洗濯機の洗濯槽の回転ドラムが挙げられ、よって分解工程S12は既存の横型洗濯機(例えば、株式会社稻本製作所製、ECO-22B)を用いて実施できる。回転ドラムの大きさは、上記衝撃が実現可能であれば特に制限はないが、内径及び奥行は、例えば、50~150cm及び30~120cmが挙げられる。回転ドラムの回転速度は、上記衝撃が実現可能であれば特に制限はないが、例えば、30回/分~100回/分、が挙げられる。30

#### 【0061】

また、使用済の衛生用品内に吸収された温水により、使用済の衛生用品の温度は比較的高温に保たれるが、接着剤の温度低下の抑制、並びに殺菌の効果の維持の観点から、回転ドラム内の雰囲気の温度は70以上が好ましく、75以上がより好ましい。回転ドラム内の温度は使用済の衛生用品の取り扱いの観点から、98以下が好ましく、90以下がより好ましい。回転ドラム内の水はできるだけ少ないことが好ましく、少なくとも底部にて使用済の衛生用品が水面よりも下にならない程度に少ないことが好ましい。使用済の衛生用品が水面よりも下になると、使用済の衛生用品への衝撃が水に吸収され、所望の衝撃を使用済の衛生用品へ与え難くなる。回転ドラムを回転させている時間は、表面シート、裏面シート、コアラップ等と、吸収コアとを分解することができる限り特に限定されないが、例えば、2~40分であり、好ましくは4~20分である。40

#### 【0062】

使用済の衛生用品は、物理的な衝撃により、表面シート(不織布)と裏面シート(フィルム)との接合部分がはち切れて、裂ける。それと同時に、その裂け目を介して、吸収体の内圧によって、使用済の衛生用品内の吸収コア(例えば、パルプ繊維及び高吸収性ポリマー)が外へ噴出してくる(飛び出してくる)。それにより、使用済の衛生用品を、表面50

シート(不織布)、裏面シート(フィルム)、コアラップ等と、吸収コア(例えば、パルプ纖維及び高吸収性ポリマー)とに、より確実に分解することができる。

【0063】

次いで、分離工程S13は、複数のフィルム(裏面シート)及び複数の不織布(表面シート)、コアラップ等と、吸収コア(例えば、パルプ纖維及び高吸収性ポリマー)とを分離する。ただし、不織布はフィルムに接合したまでもよい。上記分離方法としては、特に限定されないが、例えば、表面シート、裏面シート、コアラップ等を通さず、吸収コアを通すふるいを用いる方法が挙げられる。

【0064】

本実施の形態では、分離工程S13は、フィルム、不織布、コアラップ等と、吸収コアとを分離する前に、不活化剤を含む水溶液で高吸収性ポリマーを不活化する不活化工程S31と、フィルム及び不織布と、パルプ纖維、不活化された高吸収性ポリマー及び不活化により高吸収性ポリマーから排出された汚水を含む混合物とを分離する第1の分離工程S32とを含んでもよい。

10

【0065】

不活化工程S31では、第1の分離工程S32の前に、表面シート(不織布)、裏面シート(フィルム)及び吸収体(パルプ纖維及び高吸収性ポリマー)を、高吸収性ポリマーを不活化可能な不活化剤を含む水溶液に浸す。それにより、表面シート、裏面シート及びパルプ纖維に付着していた高吸収性ポリマーを不活化することができる。それにより、不活化の前には粘度の高い状態の高吸収性ポリマーを、不活化による脱水により、粘度の低い状態の高吸収性ポリマーにすることができる。

20

【0066】

ここで、不活化剤は、特に限定するものではないが、酸(例えば、無機酸及び有機酸)、石灰、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム等が挙げられる。上記酸は、パルプ纖維に灰分を残留させないことから、好ましい。不活化剤として酸を用いる場合は、pHが、好ましくは2.5以下であり、そしてより好ましくは1.3~2.4である。pHが高すぎると、高吸収性ポリマーの吸水能力を十分に低下させることができない。また、殺菌能力が低下するおそれもある。pHが低すぎると、設備の腐食のおそれがあり、排水処理時の中和処理に多くのアルカリ薬品が必要となる。

30

【0067】

上記無機酸としては、例えば、硫酸、塩酸、硝酸が挙げられるが、塩素を含まないこと、コスト等の観点から硫酸が好ましい。一方、上記有機酸としては、クエン酸、酒石酸、グリコール酸、リンゴ酸、コハク酸、酢酸、アスコルビン酸等が挙げられるが、排泄物に含まれる金属イオンと錯体を形成可能な酸、例えば、クエン酸、酒石酸、グルコン酸等のヒドロキシカーボネット系有機酸が特に好ましい。なお、排泄物に含まれる金属イオンとしては、カルシウムイオンが挙げられる。排泄物に含まれる金属イオンと錯体を形成可能な酸のキレート効果により、排泄物中の金属イオンがトラップされ除去可能であるためである。また、クエン酸は、その洗浄効果により、高い汚れ成分除去効果が期待できる。

なお、pHは水温により変化するため、本開示におけるpHは、水溶液温度20で測定したpHをいうものとする。

40

【0068】

不活化工程S31の処理温度、すなわち、不活化剤を含む水溶液の温度は、不活化の反応が進む限り、特に限定されない。その処理温度は、室温でもよいし、室温よりも高くしてもよいが、例えば、15~30が挙げられる。また、不活化工程S31の処理時間、すなわち、不活化剤を含む水溶液に表面シート、裏面シート及び吸収体を浸す時間は、高吸収性ポリマーが不活化され、脱水される限り、特に限定されないが、例えば、2~60分が挙げられ、好ましくは5~30分である。また、不活化工程S31の水溶液の量、すなわち、不活化剤を含む水溶液の量は、不活化の反応が進む限り、特に限定されない。水溶液の量は、例えば、使用済の衛生用品100質量部に対し、好ましくは300~300

50

0質量部であり、より好ましくは500～2500質量部であり、さらに好ましくは1000～2000質量部である。

【0069】

第1の分離工程S32では、表面シート(不織布)、裏面シート(フィルム)及びコアラップと、パルプ纖維、不活化された高吸収性ポリマー及び不活化により高吸収性ポリマーから排出された汚水を含む混合物とを分離する。ただし、汚水は、不活化工程S31において、不活化剤を含む水溶液による脱水により、高吸収性ポリマーから放出された水分、すなわち、排泄物由来の液体及び温水由来の水を含む汚水である。

【0070】

第1の分離工程S32において、表面シート及び裏面シートと、パルプ纖維、高吸収性ポリマー及び汚水とを分離する方法は、特に限定するものではない。例えば、不活化工程により生成した生成物(表面シート、裏面シート、パルプ纖維、高吸収性ポリマー、汚水等)を、目開き5～100mm、好ましくは目開き10～60mmのスクリーンを通しながら排出する。それにより、パルプ纖維、高吸収性ポリマー及び汚水は排水中に、表面シート及び裏面シートはスクリーン上に残ることで、それら生成物を分離することができる。なお、スクリーン上にはその他の不織布、フィルム等の大きな形状物が残存してもよい。特に、不活化の前には、高吸収性ポリマーは粘度の高い状態にあるため、表面シート、裏面シート及びパルプ纖維に付着した高吸収性ポリマーを分離することは容易とまではいえない。しかし、不活化の後には、脱水により、高吸収性ポリマーは粘度の低い状態になるので、表面シート、裏面シート及びパルプ纖維に付着した高吸収性ポリマーを、表面シート、裏面シート及びパルプ纖維から容易に分離することができる。従って、衛生用品の構成部材を効率よく分離・回収することができる。

10

20

【0071】

本実施の形態では、分離工程S13はフィルムと他の部材との接合部分の接着剤を溶かす溶剤により、接合部分の接着剤を除去する第2の分離工程S33をさらに含んでもよい。本実施の形態では、フィルムと不織布と吸収体との各接合部分の接着剤を溶解する溶剤により、各接合部分の接着剤を除去する。

【0072】

第2の分離工程S33では、フィルム(裏面シート)と他の部材(表面シートの不織布、表面シート、裏面シートの表面に残存する吸収体等)との接合部分の接着剤を溶剤により除去する。それにより、フィルムと他の部材とを、破断等せずにそのままの形状を維持したまま、互いに分離することができる。従って、衛生用品のフィルムのような構成部材を効率よく回収することができる。また、フィルムに接着剤を残さずに、フィルムと他の部材とを分離することができるので、フィルムを純度の高い樹脂として再利用可能である。それにより、フィルムの再利用のときに接着剤が悪影響を及ぼすことを抑制できる。不織布についてもフィルムと同様である。

30

【0073】

第2の分離工程S33に用いる溶剤としては、接着剤を溶解することが可能であれば特に制限はないが、例えば、テルペン炭化水素、テルペンアルデヒド及びテルベンケトンのうちの少なくとも一つを含むテルペンが挙げられる。この工程では、テンペルを含む水溶液が用いられ、水溶液中のテンペルの濃度は、例えば、0.05質量%以上2質量%以下が挙げられる。好ましくは0.075～1質量%である。テルペンの濃度が低すぎると、接合部分の接着剤を溶解することができないおそれがある。テルペンの濃度が高すぎると、コストが高くなるおそれがある。また、テンペルは、ホットメルト接着剤のような接着剤を溶解するだけでなく、油汚れ洗浄効果も有する。そのため、例えば、裏面シート等の衛生用品の構成部材に印刷がある場合、テンペルはその印刷インクも分解除去できる。

40

【0074】

テルペン炭化水素としては、例えば、ミルセン、リモネン、ピネン、カンファー、サビネン、フェランドレン、パラシメン、オシメン、テルピネン、カレン、ジンギベレン、カリオフィレン、ビサボレン、セドレンが挙げられる。中でも、リモネン、ピネン、テルピ

50

ネン、カレンが好ましい。また、テルペンアルデヒドとしては、例えば、シトロネラール、シトラール、シクロシトラール、サフランール、フェランドラール、ペリルアルデヒド、ゲラニアール、ネラールが挙げられる。テルペンケトンとしては、例えば、ショウノウ、ツヨシが挙げられる。テルペンの中でもテルペン炭化水素が好ましく、リモネンが特に好ましい。リモネンには、d-リモネン、l-リモネン、ジベンテン(d l-リモネン)の3種類があるが、いずれも好ましく用いることができる。テルペンは1種単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせて使用することもできる。

#### 【0075】

第2の分離工程S33の処理温度、すなわち、溶剤を含む水溶液の温度は、接着剤の溶解が進み、使用済の衛生用品を構成部材に分解する限り、特に限定されない。その処理温度は、室温でもよいし、室温よりも高くしてもよいが、例えば、15～30が挙げられる。また、第2の分離工程S33の処理時間、すなわち、溶剤を含む水溶液に表面シート、裏面シート及び吸収体を浸す時間は、接着剤の溶解が進み、使用済の衛生用品を構成部材に分解する限り、特に限定されない。その処理時間は、例えば、2～60分が挙げられ、好ましくは5～30分である。第2の分離工程S33の水溶液の量、すなわち、溶剤を含む水溶液の量は、接着剤の溶解が進み、使用済の衛生用品を構成部材に分解する限り特に限定されない。水溶液の量は、例えば、使用済の衛生用品100質量部に対し、好ましくは300～3000質量部であり、より好ましくは500～2500質量部である。第2の分離工程S33により、フィルム、不織布、吸収体等に残存する接着剤の量を、フィルム、不織布、吸収体等に対して1質量%以下にできる。

10

20

#### 【0076】

なお、本実施の形態では、他の好ましい態様として、上記不活化工程S31において、上記第2の分離工程S33を併せて行ってもよい。すなわち、表面シート、裏面シート及びパルプ纖維に付着した高吸収性ポリマーを不活化させつつ、表面シート、裏面シート及びパルプ纖維に付着した接着剤を溶解させてもよい。この場合、表面シート、裏面シート、パルプ纖維及び高吸収性ポリマーを浸漬させる水溶液としては、不活化剤及び溶剤の両方を含む水溶液を用いる。それにより、上記不活化工程S31において、裏面シート(フィルム)と、表面シート(不織布)と、吸収体(パルプ纖維及び高吸収性ポリマー)とを水溶液中で概ね分離した状態にできる。そして、その後の第1の分離工程において、裏面シート(フィルム)及び表面シート(不織布)と、吸収体(パルプ纖維及び高吸収性ポリマー)とを分離でき、第2の分離工程S33を省略できる。この場合、裏面シート(フィルム)と表面シート(不織布)とは、接着剤の除去により、実質的に分離される。

30

#### 【0077】

本実施の形態では、分離工程S13は、接合部分の接着剤を除去する工程の後に、フィルムを室温よりも高い温度の雰囲気又は熱風により乾燥させ、溶剤を除去する第1の乾燥工程S34をさらに含んでもよい。本実施の形態では、本工程にて不織布をも乾燥させる。

#### 【0078】

使用済の衛生用品の再利用においては、殺菌は極めて重要である。第1の乾燥工程S34では、分離されたフィルム(裏面シート)及び不織布(表面シート)を、高温の雰囲気又は熱風等で乾燥させる工程を行う。乾燥温度は、例えば、105～210が挙げられ、好ましくは110～190である。乾燥時間は、乾燥温度にもよるが、例えば、10～120分が挙げられ、好ましくは15～100分である。それにより、フィルム及び不織布の表面に残存する溶剤を蒸発させて除去するだけでなく、フィルム及び不織布を高温の雰囲気又は熱風等で殺菌することができる。それにより、溶剤を除去しつつ、殺菌(消毒)の効果を奏することも可能となる。

40

#### 【0079】

一方、本実施の形態では、分離工程S13は、分離された混合物からパルプ纖維を分離する第3の分離工程S35を含んでもよい。第3の分離工程S35では、分離された混合物(パルプ纖維、高吸収性ポリマー及び汚水を含む)からパルプ纖維を分離する方法とし

50

ては、特に限定されないが、例えば、分離された混合物を目開き 0.1 ~ 4 mm、好ましくは目開き 0.15 ~ 2 mm のスクリーンを通しながら排出する。それにより、高吸収性ポリマー及び汚水は排水中に、パルプ纖維（主に表面に高吸収性ポリマーが残存）はスクリーン上に残ることで、混合物からパルプ纖維を分離できる。このパルプ纖維は不純物を多く含むが、用途によっては、この状態で再利用可能である。

分離されたパルプ纖維には、高吸収性ポリマーが付着しており、分離されたパルプ纖維と、当該パルプ纖維に付着している高吸収性ポリマーとは、水と、所定の割合で混合されて、混合液として、オゾン処理工程 S 3 6 に進む。

#### 【 0 0 8 0 】

本実施の形態では、分離工程 S 1 3 は、高吸収性ポリマー及びパルプ纖維と、それらの連結構造体と、水とを含む混合液を、オゾンを含む水溶液で処理し、パルプ纖維付着する高吸収性ポリマーを低分子量化し、可溶化して除去するオゾン処理工程 S 3 6 を含んでいる。

#### 【 0 0 8 1 】

使用済の衛生用品においては、パルプ纖維及び高吸収性ポリマーを含む吸収体等において、(i) 高吸収性ポリマーが体液等の液体を吸収するにつれて肥大化し、パルプ纖維を巻き込む、(ii) 肥大化した高吸収性ポリマー同士が、パルプ纖維を巻き込みつつゲルロックを生じさせる等により、複数の高吸収性ポリマーと、複数のパルプ纖維とが、連結構造体を形成する場合が多い。上記混合液には、遊離のパルプ纖維及び遊離の高吸収性ポリマーに加え、複数の高吸収性ポリマー及び複数のパルプ纖維により構成される連結構造体が含まれる。

#### 【 0 0 8 2 】

オゾン処理工程 S 3 6 では、混合液（処理液）に含まれる高吸収性ポリマーを、水溶液中のオゾンにより酸化分解して、水溶液に可溶化させることにより除去する。

高吸収性ポリマーが酸化分解し、水溶液に可溶化した状態とは、高吸収性ポリマー、並びに連結構造体が、2 mm のスクリーンを通過する状態をいう。それにより、高吸収性ポリマー等の不純物を、混合液（処理液）から除去し、純度の高いパルプ纖維を生成できる。また、オゾン処理により、パルプ纖維の二次殺菌、漂白並びに消臭を行うことができる。

#### 【 0 0 8 3 】

図 2 は、オゾン処理工程 S 3 6 を実行する装置 2 の構成の一例を示す概略図である。装置 2 は、水と、第 3 の分離工程 S 3 5 で分離されたパルプ纖維と、高吸収性ポリマーとを含む混合液 5 1 を貯蔵する混合液貯蔵部 3 と、混合液 5 1 中に含まれる高吸収性ポリマーを、酸化分解してパルプ纖維から除去するオゾン処理部 4 とを備えている。

#### 【 0 0 8 4 】

混合液貯蔵部 3 は、混合液タンク 1 2 と攪拌機 1 3 とを含む。混合液タンク 1 2 は、配管 6 1 を介して供給された、混合液 5 1 を貯蔵する。攪拌機 1 3 は、混合液 5 1 中のパルプ纖維及び高吸収性ポリマーが水と分離して混合液 5 1 の下方へ沈まないように、混合液タンク 1 2 中の混合液 5 1 を攪拌する。

#### 【 0 0 8 5 】

一方、オゾン処理部 4 は、供給ポンプ 2 1 と処理槽 3 1 とオゾン供給装置 4 1 と送出ポンプ 2 2 とオゾン分解装置 3 4 とを含む。処理槽 3 1 は、処理液 5 2 として酸性水溶液を有する。処理槽 3 1 は、混合液供給口 3 2 と、処理液排出口 3 3 と、オゾン含有ガス供給口 4 3 とを備えている。混合液供給口 3 2 は、混合槽 3 1 の上部に配置され、混合液 5 1 を処理槽 3 1 に供給する。処理液排出口 3 3 は、混合槽 3 1 の下部に配置されており、処理液 5 2 を排出する。オゾン含有ガス供給口 4 3 は、混合槽 3 1 の下部、具体的には、処理液排出口 3 3 よりも上部に配置されており、オゾン含有ガス 5 3 を処理槽 3 1 内に送出する。

#### 【 0 0 8 6 】

具体的には、供給ポンプ 2 1 は、配管 6 2 を介して混合液タンク 1 2 の混合液 5 1 を、

10

20

30

40

50

混合液供給口 3 2 から、処理槽 3 1 の中に第 1 の流量で連続的に供給する。オゾン供給装置 4 1 は処理槽 3 1 に、オゾン含有ガス 5 3 を供給する。オゾン供給装置 4 1 のオゾン発生装置 4 2 としては、例えば、エコデザイン株式会社製オゾン水曝露試験機 E D - O W X - 2 、三菱電機株式会社製オゾン発生装置 O S - 2 5 V 等が挙げられる。オゾン含有ガス 5 3 は、オゾンを含んだ他の種類ガスであり、例えば、オゾンを含んだ酸素ガスが挙げられる。オゾン含有ガス供給口 4 3 は、配管 6 5 を介して処理槽 3 1 に供給されるオゾン含有ガス 5 3 を処理槽 3 1 内に送出し、処理槽 3 1 の下部（好ましくは底部）に配置される。オゾン含有ガス供給口 4 3 は、オゾン含有ガス 5 3 を複数の細かい気泡として処理液 5 2 中に処理液 5 2 ( 処理槽 3 1 ) の下部から上部へ向かって連続的に供給する。送出ポンプ 2 2 は、配管 6 3 を介して処理槽 3 1 内の処理液 5 2 を、処理液排出口 3 3 から処理槽 3 1 の外に第 2 の流量で連続的に排出する。オゾン分解装置 3 4 は、処理槽 3 1 の上部に蓄積したオゾン含有ガス 5 3 を配管 6 4 経由で受け取り、オゾンを無害化して外部へ放出する。なお、処理槽 3 1 内の処理液 5 2 は、オゾン処理工程 S 3 6 の開始前には処理液 5 2 のみであり、開始後は処理液 5 2 と混合液 5 1 とが混合された液となるが、本実施の形態では処理液 5 2 と混合液 5 1 とが混合された液も含めて、処理槽 3 1 内の液を処理液 5 2 とする。

#### 【 0 0 8 7 】

次に、オゾン処理工程 S 3 6 の具体的方法について説明する。

第 3 の分離工程 S 3 5 にて分離されたパルプ纖維及び高吸収性ポリマーは、予め設定された濃度になるように水と混合されて混合液 5 1 となる。混合液 5 1 のパルプ纖維の濃度は、処理槽 3 1 に投入され、処理液 5 2 と混合された状態で、予め設定された濃度になるように設定される。混合液 5 1 は、配管 6 1 を介して混合液タンク 1 2 に供給され、貯蔵される。パルプ纖維及び高吸収性ポリマーの比重は 1 より大きいので、パルプ纖維及び高吸収性ポリマーが、水と分離しないように、混合液 5 1 は混合液タンク 1 2 内で攪拌機 1 3 により攪拌される。

#### 【 0 0 8 8 】

そして、混合液タンク 1 2 内の混合液 5 1 は、供給ポンプ 2 1 により流量が制御され、配管 6 2 を介して、混合液供給口 3 2 から処理槽 3 1 に、第 1 の流量で連続的に供給される。処理液 5 2 は酸性水溶液であり、比重は概ね 1 である。従って、パルプ纖維及び高吸収性ポリマーは、処理液 5 2 の上部から下部へ向かって沈降してゆく。

#### 【 0 0 8 9 】

一方、オゾン発生装置 4 2 で生成されたオゾン含有ガス 5 3 は、配管 6 5 を介して処理槽 3 1 に供給され、処理槽 3 1 のオゾン含有ガス供給口 4 3 から処理液 5 2 内に細かい気泡（例えば、マイクロバブル又はナノバブル）の状態で放出される。すなわち、オゾン含有ガス 5 3 は、処理液 5 2 の下部から上部へ向かって上昇してゆく。

#### 【 0 0 9 0 】

そして、処理液 5 2 内を、下方に向かって移動する、すなわち、下降するパルプ纖維及び高吸収性ポリマーと、上方に向かって移動する、すなわち、上昇するオゾン含有ガス 5 3 とが、対向して進みつつ衝突し合う。そして、オゾン含有ガス 5 3 は、パルプ纖維及び高吸収性ポリマー、並びに連結構造体の表面に付着する。オゾン含有ガス 5 3 中のオゾンが、遊離の高吸収性ポリマーを酸化分解して、処理液 5 2 に溶解させる。それにより、パルプ纖維上の高吸収性ポリマーがパルプ纖維から除去される。そして、パルプ纖維は、処理槽 3 1 の底部へ下降し、オゾン含有ガス 5 3 は、処理槽 3 1 の上部の空間へ抜ける。

#### 【 0 0 9 1 】

遊離の高吸収性ポリマー及び遊離のパルプ纖維、並びに連結構造体では、相対的に比重の高い遊離の高吸収性ポリマーと、高吸収性ポリマーを含む連結構造体とが、相対的に比重の低い遊離のパルプ纖維よりも沈降性が高い傾向にある。一方、オゾン含有ガスは、オゾンを消費して、高吸収性ポリマー及びパルプ纖維を処理しながら上昇するため、下方の位置に存在するオゾン含有ガスは、上方の位置に存在するオゾン含有ガスよりも、オゾンの含有率が高い（すなわち、フレッシュである）傾向にある。

10

20

30

40

50

## 【0092】

従って、下方への移動が相対的に速い、遊離の高吸収性ポリマー及び連結構造体を、よりフレッシュなオゾン含有ガスで的確に酸化分解して遊離のパルプ纖維を形成することができる。一方、遊離のパルプ纖維は、下方への移動が相対的に遅いので、オゾン含有ガスが、時間をかけて遊離のパルプ纖維並びに形成するセルロースナノファイバー化用パルプ纖維）を処理することができる。具体的には、オゾン含有ガス中のオゾンが、パルプ纖維と対向しつつ衝突することにより、パルプ纖維（並びにセルロースナノファイバー化用パルプ纖維）のリグニンを分解することができる。

## 【0093】

その後、処理槽31の底部の処理液52（セルロースナノファイバー化用パルプ纖維を含む）は、送出ポンプ22の流量制御により、配管63を介して処理槽31の処理液排出口33から処理槽31の外に第2の流量で連続的に排出される。処理槽31の上部に蓄積したオゾン含有ガス53のオゾンはオゾン分解装置34で無害化されて外部へ放出される。

10

## 【0094】

このように、混合液51が処理槽31の上部から処理槽31の中に第1の流量で連続的に供給され、処理液52が処理槽31の下部（底部）から処理槽31の外に第2の流量で連続的に排出される。それにより、処理槽31内に上部から下部への連続的かつ安定的な流体（パルプ纖維を含む）の流れを強制的に生じさせることができる。

## 【0095】

処理槽31から排出される処理液52は、高吸収性ポリマーを除去された、セルロースナノファイバー化用パルプ纖維を含み、かつ、高吸収性ポリマーが酸化分解されて生成した低分子量の有機物を含んでいる。セルロースナノファイバー化用パルプ纖維は、送出ポンプ22より下流側の工程、例えば、後述される第4の分離工程S37にて回収される。

20

## 【0096】

本方法は、少なくとも、パルプ纖維及び高吸収性ポリマーを含む混合液51を、高吸収性ポリマーを溶解可能な処理液52を有する処理槽31の中に、第1の流量で連続的に供給しつつ、高吸収性ポリマーが除去されたセルロースナノファイバー化用パルプ纖維を含み、かつ、高吸収性ポリマーが酸化分解されて生成した低分子量の有機物を含む処理液52を、処理槽31の外に、第2の流量で連続的に排出する。このような構成を有することにより、処理槽31における混合液51を供給する混合液供給口32から処理液52を排出する処理液排出口33へ向かって連続的かつ安定的な流体（パルプ纖維を含む）の流れを強制的に発生させることができる。その流体の流れ、すなわち、水流により、パルプ纖維及び高吸収性ポリマーの処理量を多くしても、高吸収性ポリマーを処理（可溶化）し、そしてパルプ纖維を処理することができる。

30

## 【0097】

ここで、第1の流量と第2の流量は同一であることが好ましい。第1の流量及び第2の流量を同一にすることにより、処理槽31内の処理液52の量を一定に保つことができ、安定的に連続的な処理が可能である。ただし、処理槽31内の処理液52の量を略一定に保つことができると、すなわち、処理槽31内の処理液52の量が大幅に増加又は減少しなければ、第1の流量と第2の流量とは経時的に変動してもよい。すなわち、第1の流量と第2の流量とは、常時、完全に同一である必要はなく、経時的に平均して略同一であればよい。ここで、略同一とは、第1の流量と第2の流量との差が5質量%以内であることをいう。この場合にも、安定的に連続的な処理が可能である。

40

## 【0098】

処理液52にオゾン含有ガス53を供給する場合、処理液52中のオゾン濃度は、高吸収性ポリマーを酸化分解することができる濃度であれば、特に限定されないが、例えば、1～50質量ppmが挙げられ、好ましくは2～40質量ppmであり、さらに好ましくは3～30質量ppmである。処理液52中のオゾン濃度が低過ぎると、高吸収性ポリマーを完全に可溶化できず、パルプ纖維に高吸収性ポリマーが残存するおそれがある。逆に

50

、処理液52中のオゾン濃度が高過ぎると、酸化力も高まるため、パルプ纖維に損傷を与えるおそれがあるとともに、安全性にも問題を生じる可能性がある。オゾン処理温度は、高吸収性ポリマーを酸化分解できる温度であれば、特に限定されないが、例えば、室温のままでもよいし、室温より高くしてもよい。

#### 【0099】

処理液52(水溶液)中のオゾンの濃度は以下の方法で測定される。

(1) ヨウ化カリウム約0.15g及び10%のクエン酸溶液5mLを入れた100mLメスシリンダーに、オゾンが溶解した処理液52を85mL入れて反応させる。

(2) 反応後の処理液52を、200mLの三角フラスコに移動し、三角フラスコ内にデンプン溶液を加え、紫色に着色させた後、0.01mol/Lのチオ硫酸ナトリウムで無色になるまで攪拌しながら滴定し、添加量a(mL)を記録する。 10

(3) 以下の式を用いて、水溶液中のオゾンの濃度を算出する。

水溶液中のオゾンの濃度(質量ppm)を以下の式:

水溶液中のオゾンの濃度(質量ppm)

$$= a \text{ (mL)} \times 0.24 \times 0.85 \text{ (mL)}$$

により算出する。

#### 【0100】

オゾン含有ガス53中のオゾン濃度は、好ましくは40~200g/m<sup>3</sup>であり、より好ましくは40~150g/m<sup>3</sup>であり、さらに好ましくは40~100g/m<sup>3</sup>である。オゾン含有ガス53中のオゾン濃度が高過ぎると高吸収性ポリマーを完全に可溶化できず、高吸収性ポリマーが残存するおそれがある。オゾン含有ガス53中の濃度が高過ぎるとパルプ纖維の損傷、安全性の低下、製造原価の増加につながるおそれがある。なお、オゾン含有ガス53中のオゾン濃度は、例えば、紫外線吸収式のオゾン濃度計(例えば、エコデザイン株式会社製:オゾンモニタOZM-5000G)により測定することができる。 20

#### 【0101】

処理液52中のパルプ纖維及び高吸収性ポリマーの濃度は、処理液52中のオゾンにより高吸収性ポリマーを酸化分解することができる濃度であれば、特に限定されないが、例えば、0.1~2.0質量%が挙げられ、好ましくは0.2~1.0質量%であり、さらに好ましくは0.3~5質量%である。パルプ纖維の濃度が高過ぎると、高吸収性ポリマーを完全に可溶化できず、パルプ纖維に高吸収性ポリマーが残存するおそれがある。逆に、パルプ纖維の濃度が低過ぎると、酸化力も高まるため、パルプ纖維に損傷を与えるおそれがあるとともに、安全性にも問題を生じる可能性がある。混合液51中のパルプ纖維及び高吸収性ポリマーの濃度は、上記処理液52中のパルプ纖維及び高吸収性ポリマーの濃度と、処理液52の量とに基づいて適宜設定される。 30

#### 【0102】

パルプ纖維及び高吸収性ポリマーを含む処理液52にオゾンを供給する場合、処理液52は酸性であることが好ましい。より好ましくは、処理液52のpHは0より大きく5.0以下であり、さらに好ましくは1.5~2.5である。酸性の状態で処理することで、オゾンの失活が抑制され、オゾンによる高吸収性ポリマーの酸化分解効果が向上し、短時間で高吸収性ポリマーを酸化分解できる。処理液のpHを保つためには、混合液51のpHを処理液52のpHと同じにして、混合液51を処理槽31に供給してもよい。あるいは、処理液52のpHをpHセンサで監視し、pHが中性側に変動したときには、所定の酸性溶液を変動幅に応じた量だけ処理液52に付加してもよい。 40

#### 【0103】

処理槽31中の処理液52(混合液51を含む)の量は、高吸収性ポリマーを酸化分解することができる量であれば、特に限定されないが、処理槽31中の処理液52の体積V(単位:L)とパルプ纖維の質量W(単位:kg)が、30V/W 1000、を満たすことが好ましい。より好ましくは、50V/W 400であり、さらに好ましくは、100V/W 200である。V/Wが小さ過ぎると、高吸収性ポリマーを完全に可溶化できず高吸収性ポリマーが残存するおそれがある。V/Wが大き過ぎると、製造原価の50

増加にするおそれがある。なお、処理槽31の体積Vとしては、特に制限はないが、例えば、50～80Lが挙げられる。

【0104】

オゾン含有ガスの流量R<sub>o</sub>（単位：L／分）と処理槽31中の処理液52の体積V（単位：L）は、0.01 R<sub>o</sub> / V 1.25、を満たすことが好ましい。より好ましくは、0.03 R<sub>o</sub> / V 1.0であり、さらに好ましくは、0.06 R<sub>o</sub> / V 0.75である。R<sub>o</sub> / Vが小さすぎると高吸収性ポリマーを完全に可溶化できずパルプ纖維に高吸収性ポリマーが残存するおそれがある。R<sub>o</sub> / Vが大きすぎるとパルプ纖維の損傷、安全性の低下、製造原価の増加につながるおそれがある。なお、オゾン含有ガスの流量R<sub>o</sub>としては、特に制限はないが、例えば、3～6L／分が挙げられる。

10

【0105】

パルプ纖維が処理槽31内に存在する時間、すなわち、パルプ纖維が処理液52中で処理される時間（以下、「槽内処理時間」ともいう。）は、高吸収性ポリマーを酸化分解することができる時間であれば、特に限定されない。槽内処理時間は、処理液52のオゾン濃度が高ければ短くてよく、処理液52のオゾン濃度が低ければ長い時間を要する。槽内処理時間としては、例えば、2分～60分が挙げられ、好ましくは5分～30分である。処理液52中のオゾンの濃度（質量ppm）と槽内処理時間（分）の積（以下「CT値」ともいう。）は、好ましくは100～6000ppm・分であり、より好ましくは200～4000ppm・分であり、さらに好ましくは300～2000ppm・分である。CT値が小さ過ぎると、高吸収性ポリマーを完全に可溶化することができず、回収したパルプ纖維に高吸収性ポリマーが残存するおそれがある。CT値が大き過ぎると、パルプ纖維の損傷、安全性の低下、製造原価の増加につながるおそれがある。

20

【0106】

パルプ纖維が処理槽31内に存在する間に、高吸収性ポリマーは、オゾンにより低分子量成分に酸化分解され、処理液52に溶解する。処理液52中に溶解した低分子量成分は、処理液52と共に排出される。さらに、この工程では、オゾンの殺菌作用により、使用済の衛生用品が一次消毒される。

【0107】

本実施の形態では、好ましい態様として、オゾン処理工程S36（連続処理工程）が、混合液51を、処理槽31の上部から連続的に供給しつつ、処理液52を、処理槽31の下部から連続的に排出する工程、を含んでいる。混合液51中のパルプ纖維及び高吸収性ポリマーの比重は、処理液52の水の比重よりも大きいため、パルプ纖維及び高吸収性ポリマー、並びに連結構造体は、自然に沈降する。

30

【0108】

本実施の形態では、好ましい態様として、高吸収性ポリマーを溶解可能な処理液52が、高吸収性ポリマーを溶解可能に酸化分解するオゾン含有ガスを含有する水溶液である。オゾン処理工程S36（連続処理工程）は、オゾン含有ガスの複数の気泡を処理液52の下部から上部へ向かって連続的に送出する送出工程、をさらに含んでいる。このような、本方法の好ましい態様では、処理液52において、オゾン含有ガスが上昇し、パルプ纖維及び高吸収性ポリマーが下降する、すなわち、対向流になっている。それにより、パルプ纖維及び高吸収性ポリマーと、オゾン含有ガスとの接触確率を高めることができる。また、パルプ纖維及び高吸収性ポリマーがより深く沈降するほど、より高い濃度のオゾン含有ガスと接触することができる。従って、処理液52における浅いところで接触したオゾン含有ガスだけでは処理液52中に溶解し切れなかった高吸収性ポリマーを、処理液52における深いところで高濃度のオゾン含有ガスと接触させることができる。それにより、高吸収性ポリマーを確実に処理液52に溶解できる。よって、高吸収性ポリマーを確実に処理液中に溶解させて、纖維から除去することができる。

40

【0109】

本実施の形態では、好ましい態様として、上述の送出工程が、オゾン含有ガスを、マイクロバブル又はナノバブルの状態で送出する工程を含んでいる。ただし、マイクロバブル

50

とは、直径が  $1 \sim 1000 \mu\text{m}$  程度、好ましくは  $10 \sim 500 \mu\text{m}$  程度の気泡であり、ナノバブルとは、直径が  $100 \sim 1000 \text{ nm}$  程度、好ましくは  $100 \sim 500 \text{ nm}$  程度の気泡をいう。マイクロバブル又はナノバブルは、このように微細な気泡であり、単位体積当たりの表面積が大きく、液中の上昇速度が遅い、という性質を有する。そこで本方法では、好ましい態様として、そのような微細な気泡のオゾン含有ガスを処理槽 31 の処理液 52 の下部から上部に向けて送出する。

#### 【0110】

一方、パルプ纖維及び高吸収性ポリマーは、上部から下部へ向かって移動する。このとき、微細な気泡は上昇速度が遅いため、気泡がパルプ纖維に接触する確率を高められる。さらに、微細な気泡はパルプ纖維の表面での占有領域が狭いため、より多くの気泡がパルプ纖維の表面に接触できる。それにより、パルプ纖維及び高吸収性ポリマー、並びに連結構造体を微細な気泡で満遍なく包み込むことができ、それらとオゾン含有ガスとの接触面積をより増加させることができる。さらに、より多くの気泡がパルプ纖維の表面に接触することで、気泡の浮力により、パルプ纖維及び高吸収性ポリマー、並びに連結構造体の沈降性を低下させ、それらとオゾン含有ガスとの接触時間をより増加させることができる。これらにより、高吸収性ポリマーをより確実に処理液 52 中に溶解させて、パルプ纖維から除去することができる。

#### 【0111】

本実施の形態では、好ましい態様として、処理液 52 は酸性水溶液であり、例えば、pH 2.5 以下の酸性水溶液である。その場合、混合液 51 中の高吸収性ポリマーに部分的に吸水能力が残存していた場合でも、高吸収性ポリマーの吸水膨張を抑制することができる。それにより、高吸収性ポリマーを処理液 52 に短時間で溶解できて、高吸収性ポリマーをより確実に除去できる。特に、処理液 52 がオゾン含有水溶液の場合には、オゾン含有水溶液中のオゾンを失活し難くないので、高吸収性ポリマーをより短時間で酸化分解でき、溶解できて、高吸収性ポリマーを纖維からより確実に除去できる。

#### 【0112】

また、他の好ましい実施の形態として、処理槽 31 の構成は、図 2 以外の他の構成であつてもよい。図 3 は、図 1 のオゾン処理工程の装置 2 の他の構成例を示す概略図である。図 3 の装置 2 は、図 2 の装置 2 と比較して、オゾン処理部 4 の配管 63 が、二つの U 字管を互いに逆様かつ連続的に接続した連続 U 字管構造を有し、送出ポンプ 22 を省略している点で相違する。その場合、配管 63 が処理液 52 で満たされ、かつ、処理槽 31 内の処理液 52 の液面の高さが配管 63 で接続された次工程の槽内の液の液面の高さよりも高い場合、サイフォンの原理により処理液 52 は配管 63 を介して次工程の槽へ排出される。従って、処理の開始前に初期的に、処理槽 31 内の処理液 52 の液面の高さと次工程の槽内の液の液面の高さと同じにしておくと、処理の開始により、処理槽 31 内に混合液 51 を連続的に第 1 の流量で供給すると、サイフォンの原理で処理液 52 は第 2 の流量 = 第 1 の流量で配管 63 を介して次工程の槽へ排出されることになる。ただし、次工程の槽内の液の液面の高さについては、処理中も処理の開始前の高さを維持するようにする。この場合、送出ポンプ 22 が不要であり、かつ送出ポンプ 22 の第 2 の流量の制御が不要となる。

#### 【0113】

本実施の形態では、分離工程 S13 は、さらに、処理槽 31 から排出された処理液 52 からパルプ纖維を分離する第 4 の分離工程 S37 と、分離されたパルプ纖維を乾燥する第 2 の乾燥工程 S38 とを含んでいてもよい。

#### 【0114】

第 4 の分離工程 S37 では、処理槽 31 から排出された処理液 52 からパルプ纖維を分離する方法としては、特に限定されないが、例えば、セルロースナノファイバー化用パルプ纖維を含む処理液 52 を、例えば、目開き  $0.15 \sim 2 \text{ mm}$  のスクリーンメッシュを通過させる方法が挙げられる。セルロースナノファイバー化用パルプ纖維を含む処理液 52 を目開き  $0.15 \sim 2 \text{ mm}$  のスクリーンメッシュを通過させると、高吸収性ポリマーの酸

10

20

30

40

50

化分解による生成物を含む排水はスクリーンを通過する。一方、セルロースナノファイバー化用パルプ纖維はスクリーン上に残る。

【0115】

続く、第2の乾燥工程S38では、分離されたパルプ纖維を、高温の雰囲気又は熱風等で乾燥させる。乾燥温度は、例えば、105～210が挙げられ、好ましくは110～190である。乾燥時間は、乾燥温度にもよるが、例えば、10～120分が挙げられ、好ましくは15～100分である。それにより、パルプ纖維の表面に残存する溶剤が蒸発して除去されて、高吸収性ポリマー混率の極めて低い、純度の高いパルプ纖維を回収できる。従って、衛生用品の構成部材を効率よく回収できる。また、パルプ纖維を高温の雰囲気又は熱風等で殺菌（消毒）できる。

10

【0116】

本開示では、セルロースナノファイバー化用パルプ纖維は、0.1質量%以下のリグニン含有率を有し、そして好ましくは0.08質量%以下、そしてより好ましくは0.06質量%以下のリグニン含有率を有する。そうすることにより、セルロースナノファイバー化用パルプ纖維がセルロースナノファイバー化性に優れる。

【0117】

セルロースナノファイバー化用パルプ纖維のリグニン含有率は、愛媛県農林水産部農業指導課から昭和63年3月に発行された「土壤診断の手引き記載の方法」の第85頁～第87頁に記載の方法に従って測定することができる。以下、概要を転記する。

20

<試薬の準備>

(1) 温度：20±5及び湿度：65±5%RHの恒温恒湿室に、120で60分乾燥したセルロースナノファイバー化用パルプ纖維とを準備し、24時間静置する。

(2) 標準試薬として、市販のリグニン(95%)を準備する。

(3) 500mLビーカーに、ピロリン酸ナトリウム( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )22.3gを計量し、脱イオン水約400mLを加えて、ピロリン酸ナトリウムを溶解させ、ピロリン酸ナトリウム水溶液を作成する。

(4) 別の500mLビーカーに水酸化ナトリウム10gを計量し、脱イオン水約200mLを加え、水酸化ナトリウムを溶解させ、水酸化ナトリウム水溶液を作成する。

ピロリン酸ナトリウム水溶液及び水酸化ナトリウム水溶液を放冷し、それらを1Lのメスフラスコに加え、脱イオン水にて定容化し、ピロリン酸抽出液を作成する。

30

【0118】

<前操作>

(5) リグニン2gを、100mLの三角フラスコAに計量する。

(6) セルロースナノファイバー化用パルプ纖維2gを、別の100mLの三角フラスコBに計量する。

(7) 三角フラスコA及び三角フラスコBのそれぞれに、ピロリン酸抽出液20mLを添加し、3分間振とうする。

(8) 三角フラスコA及び三角フラスコBを15分静置した後、それぞれ、No.6濾紙にてろ過し、リグニン濾液及びセルロースナノファイバー化用パルプ纖維濾液を得る。

【0119】

40

<分析>

(9) ホールピペットを用いて、リグニン濾液5mLを50mLメスフラスコに加え、脱イオン水で定容化する(リグニン10,000ppm)。

(10) メスピペットを用いて、定容化したリグニン濾液を、4つの100mLメスフラスコに、1mL, 2mL, 5mL及び10mL加え、脱イオン水を加えて定容化し、検量液(100ppm, 200ppm, 500ppm, 1,000ppm)を形成する。

(11) 脱イオン水をブランクとし、検量液の透過率を波長530nmで測定し、235ページの吸光度換算表を参考に吸光度に換算する。

(12) 検量液濃度と、吸光度との検量線を作成する。

(13) セルロースナノファイバー化用パルプ纖維濾液の透過率を、脱イオン水をブラン

50

クとして測定し、235ページの吸光度換算表を参考に吸光度に換算し、検量線から、リグニン濃度を算出する。

(14) リグニン濃度から、リグニン含有率(質量%)を算出する。

なお、上述の市販のリグニン(95%)は、リグニン濃度等の市販のリグニン(例えば、ナカライトスク社のリグニン)に変更してもよい。

#### 【0120】

本開示の製造方法では、セルロースナノファイバー化用パルプ纖維が、好ましくは300mL以上、より好ましくは320mL以上、さらに好ましくは340mL以上、そしてさらにいっそう好ましくは360mL以上の叩解度低下速度を有する。そうすることにより、セルロースナノファイバー化用パルプ纖維が、続くセルロースナノファイバー形成ステップにおいて、毛羽立ちやすく、セルロースナノファイバー化されやすくなる。

10

#### 【0121】

本開示の製造方法では、セルロースナノファイバー化用パルプ纖維が、好ましくは990mL以下、より好ましくは800mL以下、さらに好ましくは700mL以下、そしてさらにいっそう好ましくは600mL以下の叩解度低下速度を有する。そうすることにより、セルロースナノファイバー化用パルプ纖維、並びに製造されるセルロースナノファイバーが損傷することを抑制することができる。

なお、上記叩解度低下速度は、本開示の製造方法が、セルロースナノファイバー化用パルプ纖維のリグニン含有率の低さ、リグニン含有率の分布の狭さ等を達成することにより得られるものである。

20

#### 【0122】

上記叩解度低下速度は、以下の叩解度低下試験に従って測定される。

##### <叩解度低下試験>

(1) セルロースナノファイバー化用パルプ纖維を、JIS P 8221-1:1998のパルプ-叩解方法-第1部:ビーター法に従って、1時間以上、好ましくは2時間叩解する。

(2) 叩解開始後、20分毎にサンプルを採取し、JIS P 8121-2:2012のパルプ-ろ水度試験方法-第2部:カナダ標準ろ水度法に従って、各サンプルの叩解度(カナダ標準ろ水度, Canadian Standard freeness)を測定する。なお、サンプルの叩解度が100mLを切った時点で試験をやめてもよい。

30

(3) 横軸に時間(h)、縦軸に叩解度(mL)をプロットし、最小二乗法で一次関数に近似し、その傾きの絶対値を、叩解度低下速度(mL/m)として採用する。

なお、叩解度低下速度は、その値が大きいほど、単位時間当たりの叩解度の低下が速い、すなわち、セルロースナノファイバー化用パルプ纖維が、叩解されやすい(毛羽立ちやすい)ことを意味する。

#### 【0123】

本開示では、セルロースナノファイバー化用パルプ纖維は、好ましくは20°以下の水接触角を有し、より好ましくは15°以下、そしてさらに好ましくは10°以下の水接触角を有する。そうすることにより、上記製造方法により製造されるセルロースナノファイバー化用パルプ纖維を、乾燥させて保管した後、セルロースナノファイバー化に当たり、水溶液に簡易に分散させることができる。なお、上記観点からは、上記セルロースナノファイバー化用パルプ纖維の水接触角は、0°であってもよい。

40

#### 【0124】

セルロースナノファイバー化用パルプ纖維の水接触角は、以下の通り測定することができる。

(1) 温度: 20 ± 5 及び湿度: 65 ± 5 %RH の恒温恒湿室に、アルミ製リング(外径: 43mm, 内径: 40mm, 高さ: 5mm)と、120°で60分乾燥した糖化用パルプ纖維とを準備し、24時間静置する。

(2) セルロースナノファイバー化用パルプ纖維1.5gを、アルミ製リング内に均等に充填し、セルロースナノファイバー化用パルプ纖維を、アルミ製リングごと、底面の平滑

50

なプレス機を用いて、3 Mpa の圧力で1分間圧縮し、セルロースナノファイバー化用パルプ纖維の表面を平滑化する。

(3) 圧縮されたセルロースナノファイバー化用パルプ纖維の水接触角を、JIS R 3257:1999の「基板ガラス表面のぬれ性試験方法」の6. 静滴法に準拠して測定する。接触角測定装置としては、協和界面科学株式会社製自動接触角計CA-V型が挙げられる。上記水接触角は、脱イオン水を滴下後、200ms後の値を意味する。

(4) 異なる20のサンプルにおいて水接触角を測定し、それらの平均値を採用する。

#### 【0125】

本開示では、セルロースナノファイバー化用パルプ纖維が、好ましくは0.65質量%以下、より好ましくは0.50質量%以下、さらに好ましくは0.30質量%、そしてさらにいっそう好ましくは0.20質量%以下の灰分率を有する。そうすることにより、セルロースナノファイバー化用パルプ纖維から、セルロースナノファイバーを製造する際に、金属イオン及びその析出物が、セルロースナノファイバー形成工程に用いられる設備を痛めにくく、そしてセルロースナノファイバー化用パルプ纖維の微細化を阻害しにくくなる。

上記灰分率は、高吸収性ポリマーを不活化する不活化工程S31において、不活化剤として排泄物に含まれる金属イオンと錯体を形成可能な酸、特にクエン酸を選択することにより下げることができる。

#### 【0126】

本明細書では、灰分は、有機質が灰化されてあとに残った無機質又は不燃性残留物の量を意味し、灰分率は、促成すべき資料に含まれる灰分の比率（質量比）を意味する。上記灰分率は、生理処理用品材料規格の「2.一般試験法」の「5.灰分試験法」に従って測定する。具体的には、灰分率は、以下の通り測定される。

(1) あらかじめ白金製、石英製又は磁製のるつぼを、500~550で1時間強熱し、放冷後、その質量を精密に量る。

(2) 120で60分乾燥したセルロースナノファイバー化用パルプ纖維2~4gを採取し、るつぼに入れ、その質量を精密に量り、必要ならばるつぼのふたをとるか、またはずらし、初めは弱く加熱し、徐々に温度を上げて500~550で4時間以上強熱して、炭化物が残らなくなるまで灰化する。

(3) 放冷後、その質量を精密に量る。再び残留物を恒量になるまで灰化し、放冷後、その質量を精密に量り、灰分率（質量%）とする。

#### 【0127】

本実施の形態では、好ましい態様として、オゾン処理工程S36（連続処理工程）の前に、高吸収性ポリマーの吸水性能を不活化可能な水溶液を用いて混合物を処理して、混合物中の高吸収性ポリマーの吸水性能を不活化する不活化工程S31と、オゾン処理工程S36（連続処理工程）の前に、不活化された高吸収性ポリマーと、パルプ纖維とを水溶液から分離する第1の分離工程S32とをさらに備える。このように、本方法では、好ましい態様として、不活化工程S31において、高吸収性ポリマーの吸水性能を不活化可能な水溶液で、高吸収性ポリマーの吸水性能を抑制するので、後工程のオゾン処理工程S36（連続処理工程）の段階で、より容易に、高吸収性ポリマーを処理液52により短時間で溶解できる。

#### 【0128】

本実施の形態では、好ましい態様として、不活化工程S31において、高吸収性ポリマーの吸水性能を不活化可能な水溶液は、酸性水溶液であり、例えば、pH2.5以下の酸性水溶液である。このように、本方法では、好ましい態様として、高吸収性ポリマーの吸水性能を不活化可能な水溶液が酸性水溶液なので、高吸収性ポリマーがより不活化され易く、それにより不活化工程S31の段階で、高吸収性ポリマーの吸水性能をより確実に抑制することができる。それにより、後工程のオゾン処理工程S36（連続処理工程）の段階で、より容易に、高吸収性ポリマーを処理液により短時間溶解できる。

#### 【0129】

10

20

30

40

50

また、他の好ましい実施の形態として、処理槽31は、少なくとも互いに直列に連結された第1の処理槽31-1と第2の処理槽31-2とを含んでもよい。図4は、図1のオゾン処理工程の装置2の他の構成例を示す概略図である。図4の装置2は、図2の装置2と比較して、オゾン処理部4が2個直列に接合されている点、言い換えると、第1の処理槽31-1と第2の処理槽31-2とが直列に接合されている点で相違する。その場合、例えば、第1の処理槽31-1は混合液51を供給され、第1の処理済み液（第1の処理槽31-1の処理液52-1）を排出し、第2の処理槽31-2は、第1の処理済み液を供給され、第2の処理済み液（第2の処理槽31-2の処理液52-2）を排出する、というように混合液51が多段階に処理される。その場合、容量の大きな処理槽31を一個備える場合と比較して、第1、第2の処理槽31-1、31-2ごとに新しい処理液52-1、52-2で処理が行われるので、例えば、第1の処理槽（初段の処理槽）31-1において溶解し切れなかった高吸収性ポリマーを、第2の処理槽（次段の処理槽）31-2において容易に溶解できる等、高吸収性ポリマーをより確実に溶解できて、繊維から除去できる。10

#### 【0130】

本実施の形態では好ましい形態として、さらに材料分離工程S1において、前処理工程S11にて、使用済の衛生用品を、破断等せずにそのままの形状で、かつ高吸収性ポリマーの不活化もせずに水で非常に膨張した状態にできる。それにより、使用済の衛生用品内に非常に高い内圧を生じさせ、その表面のいずれかの箇所がはち切れそうな状態にすることができる。そして、分解工程S12にて、このような状態の使用済の衛生用品に、物理的な衝撃を加えることで、その表面のいずれかの箇所を裂けさせて、内部の吸収コアを外部へ噴出させることができる。それにより、使用済の衛生用品を、少なくともフィルム（裏面シート）と、吸収コアとに分解できる。このとき、フィルムは概ね元の形状を維持しているので、その後の分離工程S13において、吸収コアから容易に分離できる。それにより、フィルムのような構成部材を、破断等せずにそのままの形状を維持したまま、他の構成部材から分離できる。従って、衛生用品のフィルムのような構成部材を効率よく回収できる。20

#### 【0131】

本実施の形態では好ましい形態として、接着剤の除去にテルペンを用いることで、衛生用品の構成部材を接着するホットメルト接着剤を常温で溶解可能となる。それにより、衛生用品を簡単かつ綺麗にばらけ易くでき、衛生用品から、パルプ繊維及び高吸収性ポリマーを分離し、不織布及びフィルムを、それぞれ別々に部材形態を残したまま分離できる。すなわち、衛生用品を破碎したり、複雑な分離工程を経由したりしなくても容易にパルプ繊維、フィルム、不織布を別々に回収できる。テルペンとしてリモネンを用いた場合、リモネンの副次効果として、柑橘系の爽やかな臭気があるため、排泄物由来の臭気をある程度覆い隠し、作業者の臭気負担、近隣への臭気影響等を低減できる。リモネンは、モノテルペンでスチレンと構造が似ているため、衛生用品に一般的に使用されているスチレン系のホットメルト接着剤を溶解できる。常温で衛生用品の洗浄処理が可能なため、エネルギーコストを低減でき、臭気の発生拡散を抑制できる。テルペンは油汚れ洗浄効果が高く、ホットメルト接着剤の溶解効果以外にも、フィルムに印刷がある場合、その印刷インクも分解除去可能であり、印刷されたフィルムも純度の高いプラスチック素材として回収可能である。30

#### 【0132】

また、高吸収性ポリマーの不活化にpH2.5以下の有機酸水溶液を用いたときは、パルプ繊維を劣化させ難い。また、有機酸としてクエン酸を用いたときは、クエン酸のキレート効果と洗浄力により、排泄物由来の汚れ成分除去効果が期待できる。また、除菌効果とアルカリ性臭気に対する消臭効果も期待できる。40

#### 【0133】

さらに、高吸収性ポリマーをオゾンで酸化分解することにより、パルプ繊維へのコンタミ、高吸収性ポリマー吸水による汚水の急激な増加等を防止することが可能である。オゾ50

ンの濃度を調整することにより、高吸収性ポリマーの酸化分解と殺菌を同時にを行うことが可能である。また、オゾンを使用した場合、塩素系薬剤を一切使用しないため、回収されたプラスチックの部材から、燃焼炉を痛め難い高品質のRPFの製造も可能である。処理工程中に塩類を使用していないため、パルプ纖維への残存が無く、低灰分で高品質のセルロースナノファイバー化用パルプ纖維が回収可能である。

【0134】

本開示の製造方法は、処理液排出ステップの後に、セルロースナノファイバー化用パルプ纖維をセルロースナノファイバー化する、セルロースナノファイバー形成ステップをさらに含むことができる。上記セルロースナノファイバー形成ステップとしては、特に制限されず、当技術分野で公知のセルロースナノファイバー化方法が含まれる。上記セルロースナノファイバー化方法としては、例えば、特開2010-235681号公報、特開2010-254726号公報等に記載の方法が挙げられる。

10

【0135】

上記セルロースナノファイバー形成ステップは、図1に示されるように、第2の乾燥工程S38において得られた、乾燥したセルロースナノファイバー化用パルプ纖維をセルロースナノファイバー形成ステップに供することができ、あるいは第4の分離工程S37において得られた、未乾燥のセルロースナノファイバー化用パルプ纖維をセルロースナノファイバー形成ステップに供してもよく、あるいはオゾン処理工程S36において得られた、セルロースナノファイバー化用パルプ纖維を含む処理液52をセルロースナノファイバー形成ステップに供することができる。

20

【実施例】

【0136】

介護施設から回収した、使用済の複数種の使い捨ておむつから、図1及び図2に示される方法に従って、セルロースナノファイバー化用パルプ纖維を製造した。オゾン処理工程S36に関連する条件は、以下の通りであった。

(i) 混合液51

- ・濃度：1質量%（パルプ纖維及び高吸収性ポリマーの濃度）

- ・pH：2.4

(ii) 処理槽31

- ・容量：60L

30

- ・高さ：2.6m

- ・第1の流量：2L/分

- ・第2の流量：2L/分

- ・槽内処理時間：30分

- ・V/W：100

- ・R<sub>o</sub>/V：0.033

(iii) オゾン含有ガス

- ・オゾン濃度：100g/m<sup>3</sup>

- ・形態：ナノバブル

【0137】

40

[製造例1]

不活化工程S31を、pH2.0のクエン酸で行い、上述の条件でオゾン処理工程S36を行い、得られたセルロースナノファイバー化用パルプ纖維を120℃で60分乾燥し、セルロースナノファイバー化用パルプ纖維No.1を得た。

[製造例2]

不活化工程S31を、消石灰で行った以外は、製造例1と同様にして、セルロースナノファイバー化用パルプ纖維No.2を得た。

【0138】

[比較製造例1]

オゾン処理工程S36において、オゾン含有ガスを送出しなかった以外は製造例1と同

50

様にして、セルロースナノファイバー化用パルプ纖維No.3を得た。

【比較製造例2】

オゾン処理工程S36において、オゾン含有ガスを送出しなかった以外は製造例2と同様にして、セルロースナノファイバー化用パルプ纖維No.4を得た。

【比較製造例3】

NBKPのバージンパルプ纖維を、セルロースナノファイバー化用パルプ纖維No.5とした。

【0139】

【実施例1及び2、並びに比較例1~3】

セルロースナノファイバー化用パルプ纖維No.1~No.5のリグニン含有率(質量%)、水接触角(°)及び灰分率(質量%)を、本明細書に記載の方法に従って測定した。結果を表1に示す。また、セルロースナノファイバー化用パルプ纖維No.1, No.2及びNo.5の叩解度低下速度(mL/h)と、当該叩解度低下試験において所定時間叩解した後の叩解度(mL)とを、本明細書に記載される叩解度低下試験に従って測定した。結果を、合わせて表1に示す。

【0140】

【表1】

表1

例No.	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
セルロースナノファイバー化用パルプ纖維No.	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
不活化	酸	消石灰	酸	消石灰	-
オゾン処理	有り	有り	無し	無し	-
リグニン含有率(質量%)	<0.10	<0.10	0.10	0.15	0.16
水接触角(°)	0	0	83.1	- <sup>a)</sup>	13.9
灰分率(質量%)	0.09	0.15	0.16	16	0.12
叩解度低下速度(mL/h)	485	360	-	-	275
叩解度(mL)/時間(分)	88/80	138/120	-	-	270/120

a) 異物多く、測定不可

【符号の説明】

【0141】

- 3 1 処理槽
- 3 2 混合液供給口
- 3 3 処理液排出口
- 4 3 オゾン含有ガス供給口
- 5 1 混合液
- 5 2 処理液
- 5 3 オゾン含有ガス
- S 3 6 オゾン処理工程

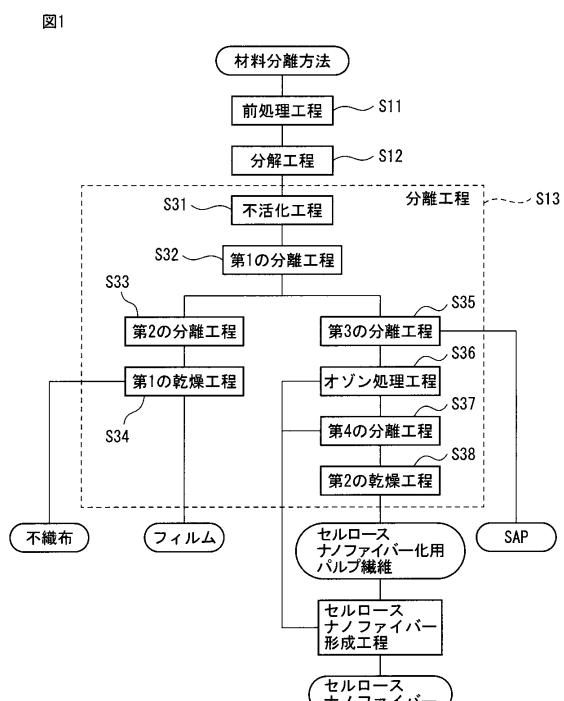
10

20

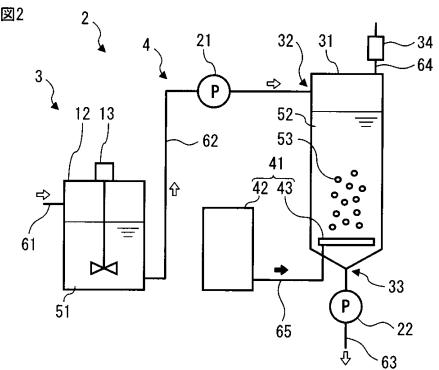
30

40

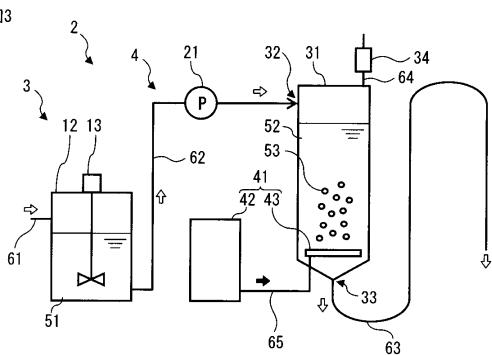
【図1】



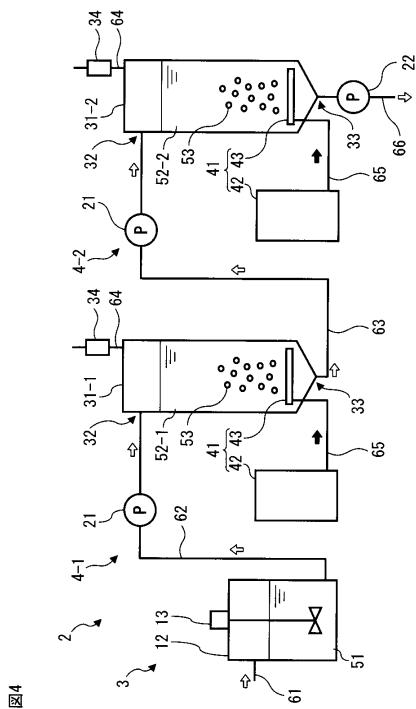
【図2】



【図3】



【図4】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

A 6 1 L 2/18 (2006.01)  
A 6 1 L 101/10 (2006.01)

A 6 1 L 2/18 100  
A 6 1 L 101:10

(74)代理人 100169328

弁理士 藤本 健治

(72)発明者 小西 孝義

香川県観音寺市豊浜町和田浜 1531-7 ユニ・チャーム株式会社テクニカルセンター内

(72)発明者 平岡 利夫

香川県観音寺市豊浜町和田浜 1531-7 ユニ・チャーム株式会社テクニカルセンター内

(72)発明者 栗田 範朋

香川県観音寺市豊浜町和田浜 1531-7 ユニ・チャーム株式会社テクニカルセンター内

審査官 長谷川 大輔

(56)参考文献 国際公開第2015/190140 (WO, A1)

特開2014-176510 (JP, A)

特開2017-100133 (JP, A)

特開2000-084533 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 09 B 1/00 - 5/00

B 09 C 1/00 - 1/10

B 29 B 17/00 - 17/04

C 08 J 11/00 - 11/28

D 21 B 1/00 - 1/38

D 21 C 1/00 - 11/14

D 21 D 1/00 - 99/00

D 21 F 1/00 - 13/12

D 21 G 1/00 - 9/00

D 21 H 11/00 - 27/42

D 21 J 1/00 - 7/00