

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年9月26日(26.09.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/141357 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 20/34 (2006.01) *B29B 17/02* (2006.01)
B01J 20/26 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/058288
- (22) 国際出願日: 2013年3月22日(22.03.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-068436 2012年3月23日(23.03.2012) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人北海道大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION HOKKAIDO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 Hokkaido (JP). ユニ・チャーム株式会社(UNICHARM CORPORATION) [JP/JP]; 〒7990111 愛媛県四国中央市金生町下分182番地 Ehime (JP).
- (72) 発明者: 船水 尚行(FUNAMIZU, Naoyuki); 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大学法人北海道大学内 Hokkaido (JP). 牛島 健(USHIJIMA, Ken); 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大学法人北海道大学内 Hokkaido (JP). 土方 野分(HIJKATA, Nowaki); 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大学法人北海道大学内 Hokkaido (JP). 吉川 宙希(YOSHIKAWA, Hiroki); 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大学法人北海道大学内 Hokkaido (JP). 小西 孝義(KONISHI, Takayoshi); 〒7691602 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 Kagawa (JP). 大庭 徹(OBA, Toru); 〒7691602 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 Kagawa (JP).
- (74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル青和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR RECLAIMING USED SUPERABSORBENT POLYMER

(54) 発明の名称: 使用済み高吸水性ポリマーの再生方法

(57) Abstract: Provided is a method enabling a used superabsorbent polymer recovered from used absorbent products and the like to be readily and inexpensively recovered without using acids or alkalis. The used superabsorbent polymer is treated with an aqueous solution of a multivalent metal salt such as calcium chloride or the like, the superabsorbent polymer treated with the aqueous solution of a multivalent metal salt is treated with an aqueous solution of an alkaline metal salt such as sodium chloride or the like, the superabsorbent polymer treated with the aqueous solution of an alkaline metal salt is washed with water, and the superabsorbent polymer washed with water is then dried.

(57) 要約: 使用済み吸収性物品等から回収した使用済みの高吸水性ポリマーを、酸やアルカリを使用せずに、簡単かつ安価に、再生する方法を提供する。使用済みの高吸水性ポリマーを塩化カルシウム等の多価金属塩の水溶液で処理し、多価金属塩水溶液で処理した高吸水性ポリマーを塩化ナトリウム等のアルカリ金属塩水溶液で処理し、アルカリ金属塩水溶液で処理した高吸水性ポリマーを水で洗浄し、そして水で洗浄した高吸水性ポリマーを乾燥する。



WO 2013/141357 A1

明 細 書

発明の名称：使用済み高吸水性ポリマーの再生方法

技術分野

[0001] 本発明は、使用済み高吸水性ポリマー（以下「SAP」ともいう。）の再生方法（水分吸収能力回復方法）に関する。また、本発明は、使用済み吸収性物品から高吸水性ポリマーを回収再生する方法に関する。

背景技術

[0002] 紙おむつ、失禁パッド、失禁ライナー、生理用ナプキン、パンティーライナー等の吸収性物品においては、多くの場合、その吸収体に、パルプと高吸水性ポリマーを混合したものが使用されている。使用済みの吸収性物品から高吸水性ポリマーを回収し、再生しすなわち水分吸収能力を回復させ、再利用することが検討されている。

[0003] たとえば、特許文献1には、使用済み吸収性物品に含有される、パルプ成分と高吸水性ポリマーとのゲル状混合物に、遷移金属塩単独または遷移金属塩とアルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩との混合物を添加して、高吸水性ポリマーに含まれる水分を脱水し、高吸水性ポリマーを収縮・固化するとともに、遷移金属塩により高吸水性ポリマーを着色した後、パルプ成分および高吸水性ポリマーをそれぞれ分離回収し、分離に使用した遷移金属塩、アルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩を、分離した高吸水性ポリマーから酸処理により回収し、酸処理後の高吸水性ポリマーをアルカリ処理して、高吸水性ポリマーの水分吸収能力を回復させる方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2003-225645

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1に記載の方法は、酸処理やアルカリ処理の工程を含む。酸やア

ルカリは装置を腐食するので、酸処理やアルカリ処理の工程を含まない方法が望まれる。また、酸やアルカリは人の肌を荒す。酸処理後のアルカリ処理で完全に中和されなかった場合、再生した高吸水性ポリマーに酸またはアルカリが残留する虞がある。酸またはアルカリが残留した再生高吸水性ポリマーを紙おむつ等の吸収性物品に再利用した場合、酸またはアルカリが人の肌を荒す虞があるという問題がある。

本発明は、酸やアルカリを使用せずに、簡単かつ安価に、使用済みの高吸水性ポリマーを再生する方法、すなわち使用済みの高吸水性ポリマーの水分吸収能力を回復させる方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、多価金属塩水溶液で処理することにより脱水された高吸水性ポリマーが、意外にも、酸やアルカリを使用せずとも、アルカリ金属塩水溶液で処理するだけで、水分吸収能力を回復することを見だし、本発明を完成した。

本発明は、使用済み高吸水性ポリマーの再生方法であって、使用済みの高吸水性ポリマーを多価金属塩水溶液で処理する工程および多価金属塩水溶液で処理した高吸水性ポリマーをアルカリ金属塩水溶液で処理する工程を含む。

本発明は、また、使用済み吸収性物品から高吸水性ポリマーを回収再生する方法であって、使用済みの吸収性物品から高吸水性ポリマーを回収する工程、回収した高吸水性ポリマーを多価金属塩水溶液で処理する工程、多価金属塩水溶液で処理した高吸水性ポリマーをアルカリ金属塩水溶液で処理する工程、アルカリ金属塩水溶液で処理した高吸水性ポリマーを水で洗浄する工程、および水で洗浄した高吸水性ポリマーを乾燥する工程を含む。

[0007] より詳しくは、本発明は、次のとおりである。

[1] 使用済み高吸水性ポリマーの再生方法であって、使用済みの高吸水性ポリマーを多価金属塩水溶液で処理する工程および多価金属塩水溶液で処理した高吸水性ポリマーをアルカリ金属塩水溶液で処理する工程を含む方法

。

[2] 多価金属塩がアルカリ土類金属塩であることを特徴とする [1] に記載の方法。

[3] アルカリ土類金属塩水溶液が、乾燥質量 1 g の高吸水性ポリマーあたり、4.5 ~ 10 ミリモルのアルカリ土類金属塩を含むことを特徴とする [2] に記載の方法。

[4] アルカリ金属塩水溶液が、乾燥質量 1 g の高吸水性ポリマーあたり、30 ~ 150 ミリモルのアルカリ金属塩を含むことを特徴とする [1] ~ [3] のいずれか 1 つに記載の方法。

[5] アルカリ金属塩水溶液で処理した高吸水性ポリマーを水で洗浄する工程をさらに含む [1] ~ [4] のいずれか 1 つに記載の方法。

[6] 使用済み吸収性物品から高吸水性ポリマーを回収再生する方法であって、使用済みの吸収性物品から高吸水性ポリマーを回収する工程、回収した高吸水性ポリマーを多価金属塩水溶液で処理する工程、多価金属塩水溶液で処理した高吸水性ポリマーをアルカリ金属塩水溶液で処理する工程、アルカリ金属塩水溶液で処理した高吸水性ポリマーを水で洗浄する工程、および水で洗浄した高吸水性ポリマーを乾燥する工程を含む方法。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、使用済みの高吸水性ポリマーを、酸やアルカリを使用せずに、簡単かつ安価に、再生することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1] 図 1 は、 CaCl_2 水溶液処理後の SAP の水分吸収量を示す。

[図2] 図 2 は、 NaCl 水溶液処理による SAP からの Ca 放出量を示す。

[図3] 図 3 は、 KCl 水溶液処理による SAP からの Ca 放出量を示す。

[図4] 図 4 は、 NaCl または KCl 水溶液処理後の SAP の水分吸収量を示す。

[図5] 図 5 は、酸処理による SAP からの Ca 放出量を示す。

[図6] 図 6 は、酸処理後の SAP の水分吸収量を示す。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明は、使用済み高吸水性ポリマーの再生方法であって、使用済みの高吸水性ポリマーを多価金属塩水溶液で処理する工程および多価金属塩水溶液で処理した高吸水性ポリマーをアルカリ金属塩水溶液で処理する工程を含む。

ここで、使用済み高吸水性ポリマーとは、高吸水性ポリマーの用途にかかわらず、水などの液体を吸収した後の高吸水性ポリマーをいうものとする。

本発明は、また、使用済み吸収性物品から高吸水性ポリマーを回収再生する方法であって、使用済みの吸収性物品から高吸水性ポリマーを回収する工程、回収した高吸水性ポリマーを多価金属塩水溶液で処理する工程、多価金属塩水溶液で処理した高吸水性ポリマーをアルカリ金属塩水溶液で処理する工程、アルカリ金属塩水溶液で処理した高吸水性ポリマーを水で洗浄する工程、および水で洗浄した高吸水性ポリマーを乾燥する工程を含む。

[0011] まず、使用済みの高吸水性ポリマーを多価金属塩水溶液で処理する工程について説明する。

高吸水性ポリマーは、通常、液中でナトリウムを解離し、高吸水性ポリマー中のカルボキシル基の酸素がマイナスの電荷をもち、マイナスの電荷をもった酸素に水が引き寄せられることで吸水する。しかし、液中に、アルカリ土類金属や遷移金属の2価またはそれ以上の陽イオンが存在すると、高吸水性ポリマー中のカルボキシル基の酸素はその陽イオンと結合し吸水性を失う。すなわち、多価金属塩水溶液で処理することにより、高吸水性ポリマーから水を離脱させる、すなわち高吸水性ポリマーを脱水することができる。

[0012] 多価金属塩としては、アルカリ土類金属塩、遷移金属塩等が使用できる。

アルカリ土類金属塩としては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムの水溶性の塩が使用できる。好ましいアルカリ土類金属塩としては、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、塩化マグネシウム、硝酸マグネシウム等が挙げられ、なかでも塩化カルシウムが好ましい。

[0013] 遷移金属塩としては、鉄、コバルト、ニッケル、銅等の水溶性の塩が挙げ

られ、吸水性ポリマーに取り込まれるものであれば、無機酸塩、有機酸塩、錯体等を問わず用いられるが、費用や入手容易性等の点から、無機酸塩または有機酸塩が好ましい。無機酸塩としては、たとえば、塩化鉄、硫酸鉄、燐酸鉄、硝酸鉄等の鉄塩、塩化コバルト、硫酸コバルト、燐酸コバルト、硝酸コバルト等のコバルト塩、塩化ニッケル、硫酸ニッケル等のニッケル塩、塩化銅、硫酸銅等の銅塩などが挙げられる。有機酸塩類としては、たとえば、乳酸鉄、酢酸コバルト、ステアリン酸コバルト、酢酸ニッケル、酢酸銅等が挙げられる。

- [0014] 多価金属塩の量は、高吸水性ポリマー 1 g (乾燥質量) あたり、好ましくは 4 ミリモル以上、より好ましくは 4.5 ~ 10 ミリモル、さらに好ましくは 5 ~ 8 ミリモルである。多価金属塩の量が少なすぎると、高吸水性ポリマーの脱水が不十分となる。多価金属塩の量が多すぎると、余分の多価金属イオンが高吸水性ポリマーに取り込まれないまま処理液中に残るので、多価金属塩の浪費につながり、処理費用を増加させる。
- [0015] 多価金属塩水溶液中の多価金属塩の濃度は、多価金属イオンが高吸水性ポリマーに取り込まれる濃度であれば特に限定されないが、好ましくは 4 ミリモル/リットル以上、より好ましくは 4.5 ~ 10 ミリモル/リットル、さらに好ましくは 5 ~ 8 ミリモル/リットルである。濃度が低すぎると、高吸水性ポリマーの脱水が不十分となる。濃度が高すぎると、余分の多価金属イオンが高吸水性ポリマーに取り込まれないまま処理液中に残るので、多価金属塩の浪費につながり、処理費用を増加させる。
- [0016] 多価金属塩水溶液処理の時間は、多価金属イオンが高吸水性ポリマーに取り込まれるのに十分な時間であれば特に限定されないが、好ましくは 10 分以上、より好ましくは 20 分 ~ 2 時間、さらに好ましくは 40 分 ~ 90 分である。処理時間が短すぎると、高吸水性ポリマーの脱水が不十分となる。処理時間がある値を超えると、高吸水性ポリマーに取り込まれる多価金属イオンの量は飽和するので、その値を超える処理時間は無意味である。
- [0017] 多価金属塩水溶液の温度は、多価金属イオンが高吸水性ポリマーに取り込

まれる温度であれば特に限定されないが、通常、0℃より高く、100℃より低い温度である。室温でも十分であるが、反応速度を速めるために加熱してもよい。加熱する場合は、室温～60℃が好ましく、室温～40℃がより好ましく、室温～30℃がさらに好ましい。

[0018] 次に、多価金属塩水溶液で処理した高吸水性ポリマーをアルカリ金属塩水溶液で処理する工程について説明する。

アルカリ金属塩水溶液で処理することにより、高吸水性ポリマーの水分吸収能力を回復させることができる。

なお、高吸水性ポリマーを多価金属塩水溶液で処理した後、好ましくは高吸水性ポリマーを乾燥せずに、アルカリ金属塩水溶液で処理する工程に供する。アルカリ金属塩水溶液で処理する工程の前に、高吸水性ポリマーを乾燥すると、高吸水性ポリマーの水分吸収能力を回復しにくくなる虞がある。

[0019] アルカリ金属塩としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムの水溶性の塩が使用できる。好ましいアルカリ金属塩としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム等が挙げられ、なかでも塩化ナトリウムおよび塩化カリウムが好ましい。

[0020] アルカリ金属塩の量は、高吸水性ポリマー1g（乾燥質量）あたり、好ましくは20ミリモル以上、より好ましくは30～150ミリモル、さらに好ましくは40～120ミリモルである。アルカリ金属塩の量が少なすぎると、高吸水性ポリマーの水分吸収能力の回復が不十分となる。アルカリ金属塩の量が多すぎると、余分のアルカリ金属イオンが高吸水性ポリマーに取り込まれないまま処理液中に残るので、アルカリ金属塩の浪費につながり、処理費用を増加させる。

[0021] アルカリ金属塩水溶液中のアルカリ金属塩の濃度は、高吸水性ポリマーから多価金属イオンを脱離させうる濃度であれば特に限定されないが、好ましくは20ミリモル／リットル以上、より好ましくは30～150ミリモル／リットル、さらに好ましくは40～120ミリモル／リットルである。濃度

が低すぎると、高吸水性ポリマーの水分吸収能力の回復が不十分となる。濃度が高すぎると、余分のアルカリ金属イオンが高吸水性ポリマーに取り込まれないまま処理液中に残るので、アルカリ金属塩の浪費につながり、処理費用を増加させる。

[0022] アルカリ金属塩水溶液処理の時間は、高吸水性ポリマーから多価金属イオンを脱離させるのに十分な時間であれば特に限定されないが、好ましくは1時間以上、より好ましくは2～10時間、さらに好ましくは4～8時間である。処理時間が短すぎると、高吸水性ポリマーの水分吸収能力の回復が不十分となる。処理時間がある値を超えると、高吸水性ポリマーの水分吸収量は増加しないので、その値を超える処理時間は無意味である。

[0023] アルカリ金属塩水溶液の温度は、高吸水性ポリマーから多価金属イオンを脱離させうる温度であれば特に限定されないが、通常、0℃より高く、100℃より低い温度である。室温でも十分であるが、反応速度を速めるために加熱してもよい。加熱する場合は、室温～60℃が好ましく、室温～40℃がより好ましく、室温～30℃がさらに好ましい。

[0024] 本発明の方法は、さらに、アルカリ金属塩水溶液で処理した高吸水性ポリマーを水で洗浄する工程を含むことができる。

洗浄は、アルカリ金属塩水溶液から高吸水性ポリマーを取り出し、多量の水の中に入れて攪拌することによって、行うことができる。洗浄は複数回行うことができる。洗浄に使用する水は、高吸水性ポリマーの水分吸収能力の回復を阻害する成分が含まれていない限り特に限定されないが、純水が好ましく、蒸留水やイオン交換水を好適に用いることができる。

1回の洗浄に使用する水の量、1回の洗浄の時間、洗浄回数は、洗浄後の高吸水性ポリマー中に残留するアルカリ金属塩の濃度を十分に下げることができる限り（再生された高吸水性ポリマーの用途において悪影響を及ぼさない程度の濃度である限り）、特に限定されないが、たとえば、1回の洗浄に使用する水の量は、高吸水性ポリマー1g（乾燥質量）あたり、好ましくは0.4L以上、より好ましくは0.6～2.0L、さらに好ましくは0.8

～1.5 Lである。1回の洗浄の時間は、好ましくは15分以上、より好ましくは30分～2時間、さらに好ましくは45分～1時間15分である。洗浄回数は、少なくとも1回、好ましくは2回、より好ましくは3回である。

1回の洗浄に使用する水の量、1回の洗浄の時間、洗浄回数が少なすぎると、洗浄後の高吸水性ポリマー中に残留するアルカリ金属塩の濃度が十分に下げることができない。1回の洗浄に使用する水の量、1回の洗浄の時間、洗浄回数が多すぎると、不経済である。

洗浄に使用する水の温度は、洗浄後の高吸水性ポリマー中に残留するアルカリ金属塩の濃度を十分に下げることができる限り特に限定されないが、通常、0℃より高く、100℃より低い温度である。室温でも十分であるが、反応速度を速めるために加熱してもよい。加熱する場合は、室温～60℃が好ましく、室温～40℃がより好ましく、室温～30℃がさらに好ましい。

[0025] 以上、本発明の方法を、回分式装置を用いて実施した場合を例に挙げて説明してきたが、本発明の方法は流通式装置を用いて実施することもできる。流通式装置を用いて実施する場合は、たとえば、流通式処理槽に使用済みの高吸水性ポリマーを充填し、多価金属塩水溶液を流通式処理槽に流し、多価金属イオンが高吸水性ポリマーに十分取り込まれた後、多価金属塩水溶液の供給を止め、代わりにアルカリ金属塩水溶液を流し、高吸水性ポリマーから多価金属イオンの大部分を脱離させた後、アルカリ金属塩水溶液の供給を止め、代わりに洗浄のための水を流し、アルカリ金属塩濃度が十分に下がった後、水の供給を止め、代わりに乾燥のための温風を流し、十分に乾燥したら、温風の供給を止め、高吸水性ポリマーを流通式処理槽から取り出すことによって行うことができる。

[0026] 高吸水性ポリマーとしては、親水性単量体を重合して得られる水膨潤性架橋重合体等が例示できる。その構造、組成としては特に限定されないが、具体的には、部分中和架橋ポリアクリル酸重合体、架橋され部分的に中和された澱粉-アクリル酸グラフトポリマー、イソブチレン-マレイン酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体のケン化物、アクリルアミドや(共)重

合体の加水分解物、アクリロニトリル重合体の加水分解物、（メタ）アクリルアミド誘導体、等が挙げられる。なかでも、ポリアクリル酸塩系架橋重合体が好ましい。ポリアクリル酸塩系架橋重合体としては、重合体中の酸基の50～90モル%が中和されていることが好ましく、塩としてはアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩などを例示することができる。

[0027] 本発明の使用済み吸収性物品から高吸水性ポリマーを回収再生する方法は、使用済みの吸収性物品から高吸水性ポリマーを回収する工程を含む。

吸収性物品としては、紙おむつ、失禁パッド、失禁ライナー、生理用ナプキン、パンティーライナー等が挙げられるが、高吸水性ポリマーを含む吸収性物品であれば、これらに限定されない。これらの吸収性物品は、通常、高吸水性ポリマーとパルプの混合物を吸収体として含む。

使用済みの吸収性物品から高吸水性ポリマーを回収するには、吸収性物品を解体し、高吸水性ポリマーを含む吸収体を取り出すことによって行うことができる。この時点で高吸水性ポリマーとパルプを分離してもよいが、高吸水性ポリマーとパルプの分離の手段は、特に限定されない。

本発明の使用済み吸収性物品から高吸水性ポリマーを回収再生する方法は、回収した高吸水性ポリマーを多価金属塩水溶液で処理する工程を含む。使用済みの吸収性物品から回収・分離した高吸水性ポリマーのみを多価金属塩水溶液処理工程に供することもできるが、使用済みの吸収性物品から回収した高吸水性ポリマーを含む吸収体（すなわち高吸水性ポリマーとパルプの混合物）を多価金属塩水溶液処理工程に供してもよい。後者の場合は、多価金属塩水溶液中で、脱水した高吸水性ポリマーが沈殿するので、沈降分離等により、比較的容易にパルプから高吸水性ポリマーを分離することができる。この場合は、沈降分離により得られた高吸水性ポリマーを、次のアルカリ金属塩水溶液で処理する工程に供する。

[0028] 再生した高吸水性ポリマーは、再度、吸収性物品の吸収体に使用することができる。再生した高吸水性ポリマーは、吸収性物品の吸収体以外の、高吸水性ポリマーが一般に使用される用途にも使用することができる。たとえば

、農園芸保水材、土木用止水材や光ケーブル用止水材等の産業用吸収性物品、メディカルシート等の医療材料、食品用鮮度保持材、食品用ドリップ吸収材等の用途にも使用することができる。

実施例

[0029] [高吸水性ポリマーの塩化カルシウム水溶液処理]

乾燥質量 1 g の高吸水性ポリマー（住友精化株式会社製アクアキープ）を測り取り、メッシュケース（250メッシュナイロンネット（NBC工業株式会社のN-No. 250HD）で200mm×200mmの袋状）に入れた。メッシュケースに入った高吸水性ポリマーを蒸留水 1 L 中で10分間攪拌し、高吸水性ポリマーを吸水させた。蒸留水に塩化カルシウム（1、2、3、4、5、6、8、10ミリモル）を加え、1時間攪拌した。蒸留水からメッシュケースを取り出し、10分間吊るすことで水切りを行った。その後、高吸水性ポリマーの水分吸収量を測定した。

なお、高吸水性ポリマー（SAP）乾燥質量 1 g の水分吸収量は次式に従い算出した。

$$\text{SAP 乾燥質量 1 g 中に含まれる水分量 (g)} = \text{水切り後の全体の質量} - (\text{メッシュケースの質量} + \text{SAP の質量 1 g})$$

また、比較例および実施例において、試薬はすべて和光純薬工業株式会社製のもので特級（JIS規格）を使用した。

結果を表 1 および図 1 に示す。

Ca の添加量と SAP 水分吸収量はほぼ比例関係にあり、水分吸収量は Ca の添加量を増やすことで減少した。また、乾燥重量 1 g の SAP あたり 4.5 ミリモルの Ca を添加することで、SAP は完全に吸水性を喪失することが分かる。

乾燥重量 1 g の SAP あたり 4.5 ミリモル以上の塩化カルシウムを含む水溶液で処理し、吸水性を喪失させた SAP を、以下、「不活化 SAP」と呼ぶ。

[0030]

[表1]

表1 CaCl₂水溶液処理後のSAP水分吸収量

Ca添加量 [mmol]	水分吸収量 [g/1g-SAP]
0 (未処理)	280
1	206
2	148
3	98
4	23
5	3.8
6	3.7
8	3.8
10	4

[0031] [不活化SAPのアルカリ金属塩水溶液処理]

蒸留水1Lに塩化ナトリウム(10、20、30、40、50、60、70ミリモル)、塩化カリウム(10、20、30、40、50、60、70ミリモル)をそれぞれ添加した水溶液に、前記の塩化カルシウム水溶液処理において6ミリモルの塩化カルシウムで処理した不活化SAPの乾燥質量1gが入ったメッシュケースを入れ、攪拌した。1、2、4、8時間後に、水溶液をサンプリングし、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP)を用いてCa量を測定した。8時間後、メッシュケースを取り出し、pH5.5の蒸留水1L中で1時間攪拌した。再度、pH5.5の蒸留水1L中で1時間攪拌した。メッシュケースを取り出し、10分間吊るし水切りを行った。その後、SAPの水分吸収量を測定した。

なお、水溶液中のカルシウムは、水溶液のサンプルを10倍希釈し、10規定のHClを100 μ L添加した後、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP-AES)を用いて分析した。

塩化ナトリウム水溶液処理によるSAPからのCa放出量を表2および図2に示す。

塩化カリウム水溶液処理によるSAPからのCa放出量を表3および図3に示す。

塩化ナトリウムまたは塩化カリウム水溶液処理後のSAPの水分吸収量を表4および図4に示す。

塩化ナトリウム、塩化カリウムのどちらを用いた場合も、中性条件下で添加するだけでCaの放出が見られた。Caの放出量は、加えたNaおよびKの量に応じて増加した。また、添加量とCa放出量の関係は、NaとKで違いはほとんど見られなかった。

塩化ナトリウム、塩化カリウムのどちらを用いた場合も、中性条件下で添加するだけで、SAPの水分吸収量は、加えたNaおよびKの量に応じて増加した。また、添加量とSAPの水分吸収量の関係は、NaとKで違いはほとんど見られなかった。添加量10ミリモルから20ミリモルにかけて急激に吸水量が増加した。20ミリモルから60ミリモルにかけて直線的に増加した。未使用のSAPの水分吸収量は280g/gなので、添加量70ミリモルでSAPの水分吸収量は元の約80%まで回復した。

[0032] [表2]

表2 NaCl水溶液処理によるSAPからのCa放出量

NaCl添加量 [mmol]	Ca放出量 [mmol]			
	1時間後	2時間後	4時間後	8時間後
10	0.176	0.245	0.305	0.36
20	0.443	0.613	0.708	0.743
30	0.733	0.93	1.013	1.028
40	1.095	1.21	1.26	1.245
50	1.108	1.32	1.455	1.445
60	1.22	1.478	1.588	1.603
70	1.218	1.518	1.71	1.705

[0033]

[表3]

表3 KCl水溶液処理によるSAPからのCa放出量

KCl添加量 [mmol]	Ca放出量 [mmol]			
	1時間後	2時間後	4時間後	8時間後
10	0.200	0.254	0.291	0.332
20	0.427	0.551	0.646	0.856
30	0.549	0.699	0.856	0.961
40	0.913	1.200	1.250	1.282
50	0.863	1.165	1.394	1.560
60	1.158	1.482	1.687	1.730
70	1.447	1.709	1.769	1.792

[0034] [表4]

表4 NaClまたはKCl水溶液処理後のSAPの水分吸収量

NaClまたはKCl添加量 [mmol]	水分吸収量 [g/1g-SAP]	
	NaCl処理	KCl処理
10	98	81
20	166	153
30	191	182
40	204	199
50	218	211
60	226	226
70	235	227

[0035] [不活化SAPの酸処理（比較例）]

蒸留水1Lに塩酸を添加してpHを1.5、3、4.5、6に調整した酸性水溶液に、前記の塩化カルシウム水溶液処理において6ミリモルの塩化カルシウムで処理した不活化SAPの乾燥質量1gが入ったメッシュケースを入れ、攪拌した。1、2、4時間後に、水溶液をサンプリングし、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP-AES）を用いてCa量を測定した。4時間後、メッシュケースを取り出し、pH5.5の蒸留水1L中で1時間攪拌した。再度、pH5.5の蒸留水1L中で1時間攪拌した。メッシュケースを取り出し、10分間吊るし水切りを行った。その後、SAPの水分吸収量を測定した。

酸処理によるSAPからのCa放出量を表5および図5に示す。

酸処理後のSAPの水分吸収量を表6および図6に示す。

pH 1.5の場合のみ、すなわち強酸性下のみにおいてSAP中のCaは放出された。この試験に使用した不活化SAPは、乾燥質量1gのSAPあたり3.6ミリモルのCaを含んでいたが、強酸性下で放出されたCaは3.3ミリモルであり、大半のCaが放出されたことが分かる。水分吸収量について見てみると、pH 1.5においてpH 3、4.5、6より、水分吸収量が多くなり、水分吸収能力の回復が見られた。しかしながら、大半のCaが放出されたことから本来のSAPの水分吸収量280g付近まで回復することが見込まれたが、水分吸収量は25g程度と、大幅な回復には至らなかった。以上より、Caを放出させるだけでは、SAPの水分吸収能力は回復しないことが分かる。

[0036] [表5]

表5 酸処理によるSAPからのCa放出量

pH	Ca放出量 [mmol]		
	1時間後	2時間後	4時間後
1.5	2.48	3.06	3.16
3	0.011	0.053	0.017
4.5	0	0	0
6	0	0	0

[0037] [表6]

表6 酸処理後のSAPの水分吸収量

pH	水分吸収量 [g/1g-SAP]
1.5	24
3	11
4.5	10
6	11.5

産業上の利用可能性

[0038] 再生した高吸水性ポリマーは、吸収性物品の吸収体をはじめ、農園芸保水材、土木用止水材や光ケーブル用止水材等の産業用吸収性物品、メディカル

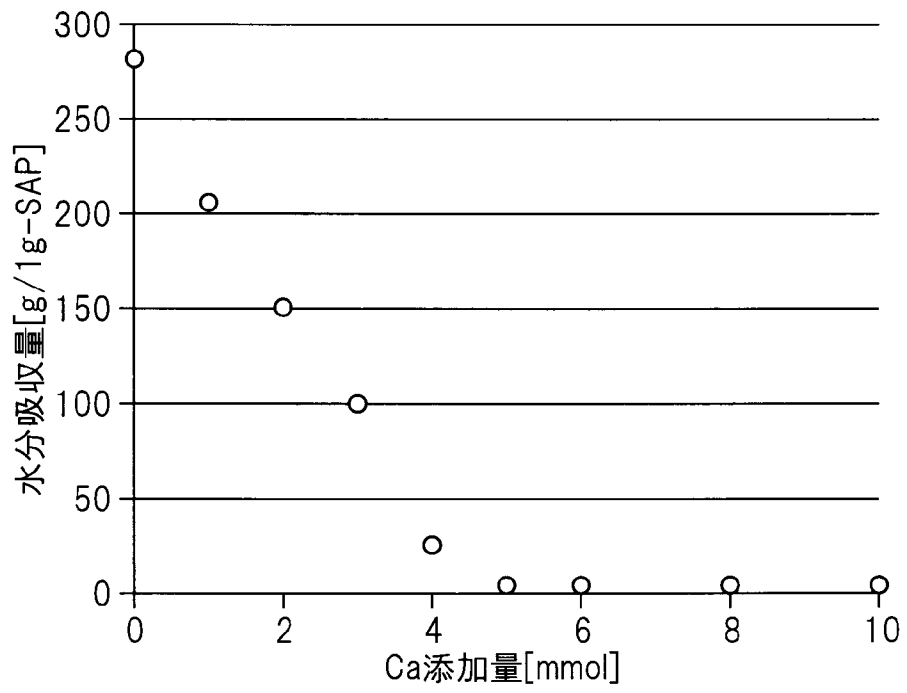
シート等の医療材料、食品用鮮度保持材、食品用ドリップ吸収材等の種々の用途に利用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 使用済み高吸水性ポリマーの再生方法であって、使用済みの高吸水性ポリマーを多価金属塩水溶液で処理する工程および多価金属塩水溶液で処理した高吸水性ポリマーをアルカリ金属塩水溶液で処理する工程を含む方法。
- [請求項2] 多価金属塩がアルカリ土類金属塩であることを特徴とする請求項1に記載の方法。
- [請求項3] アルカリ土類金属塩水溶液が、乾燥質量1gの高吸水性ポリマーあたり、4.5～10ミリモルのアルカリ土類金属塩を含むことを特徴とする請求項2に記載の方法。
- [請求項4] アルカリ金属塩水溶液が、乾燥質量1gの高吸水性ポリマーあたり、30～150ミリモルのアルカリ金属塩を含むことを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。
- [請求項5] アルカリ金属塩水溶液で処理した高吸水性ポリマーを水で洗浄する工程をさらに含む請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。
- [請求項6] 使用済み吸収性物品から高吸水性ポリマーを回収再生する方法であって、使用済みの吸収性物品から高吸水性ポリマーを回収する工程、回収した高吸水性ポリマーを多価金属塩水溶液で処理する工程、多価金属塩水溶液で処理した高吸水性ポリマーをアルカリ金属塩水溶液で処理する工程、アルカリ金属塩水溶液で処理した高吸水性ポリマーを水で洗浄する工程、および水で洗浄した高吸水性ポリマーを乾燥する工程を含む方法。

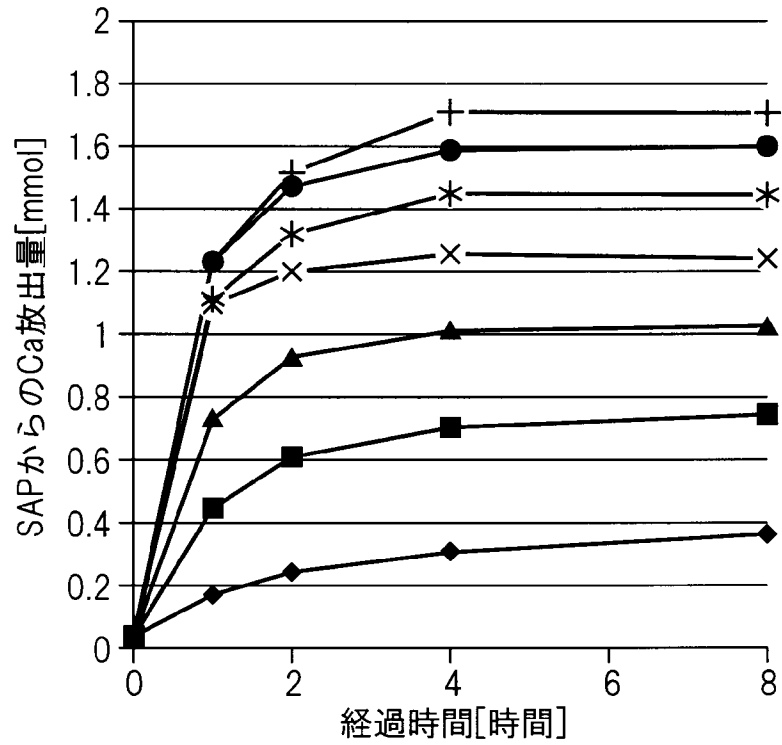
[図1]

図1



[図2]

図2



NaCl添加量

—◆— 10mmol

—■— 20mmol

—▲— 30mmol

—×— 40mmol

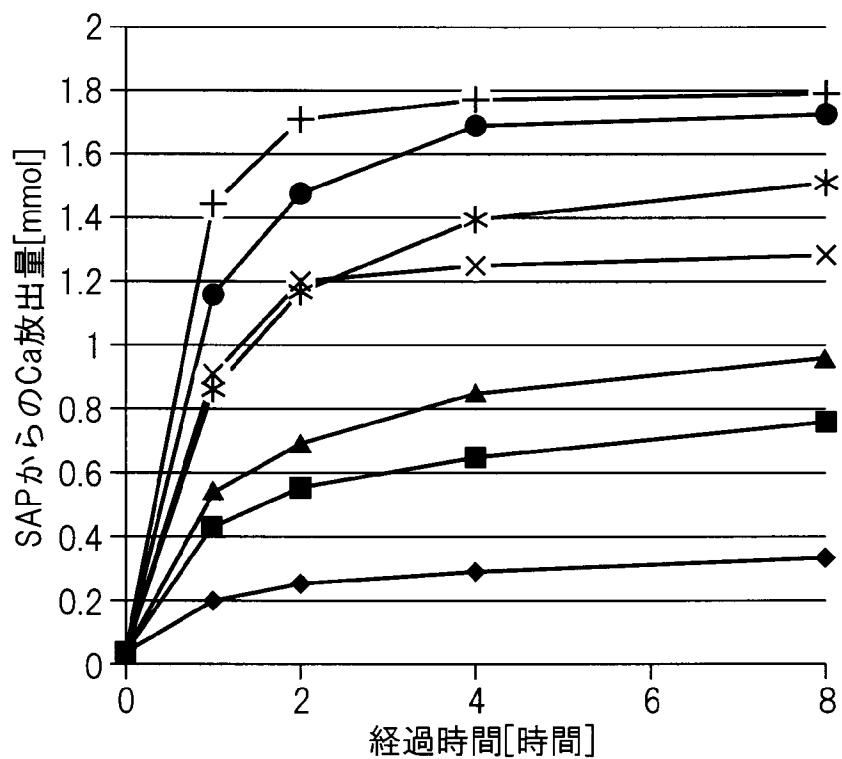
—*— 50mmol

—●— 60mmol

—+— 70mmol

[図3]

図3



KCl添加量

◆ 10mmol

■ 20mmol

▲ 30mmol

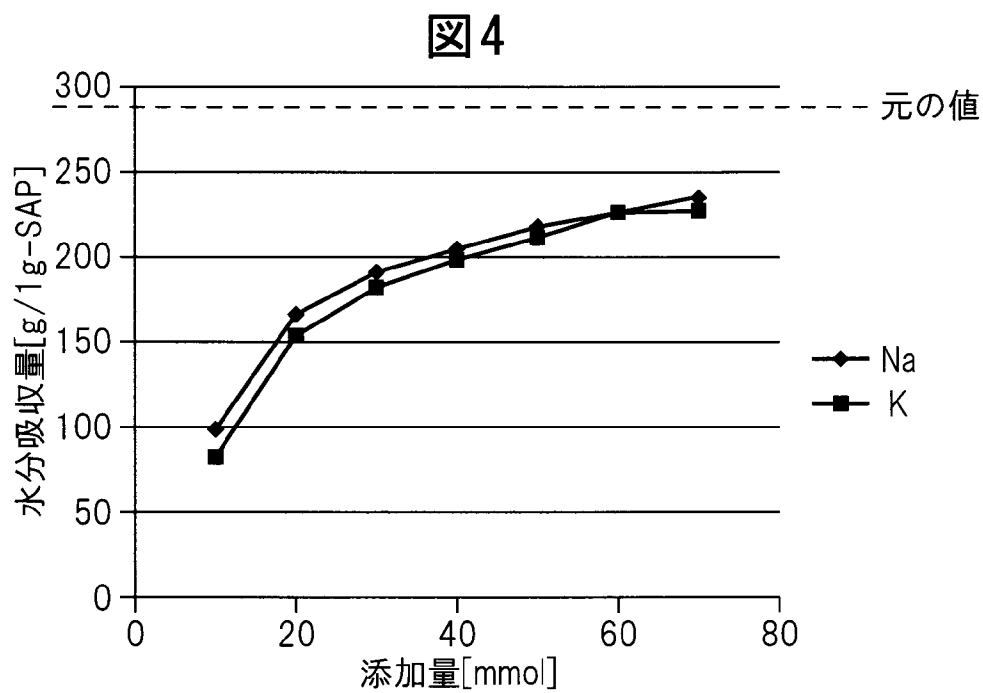
× 40mmol

* 50mmol

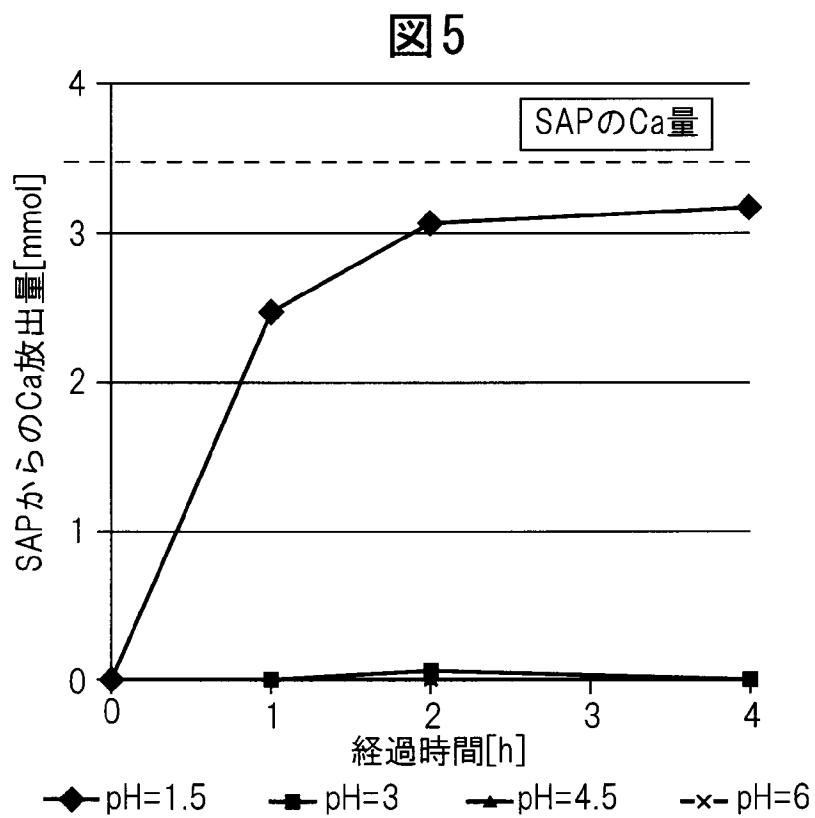
● 60mmol

+ 70mmol

[図4]

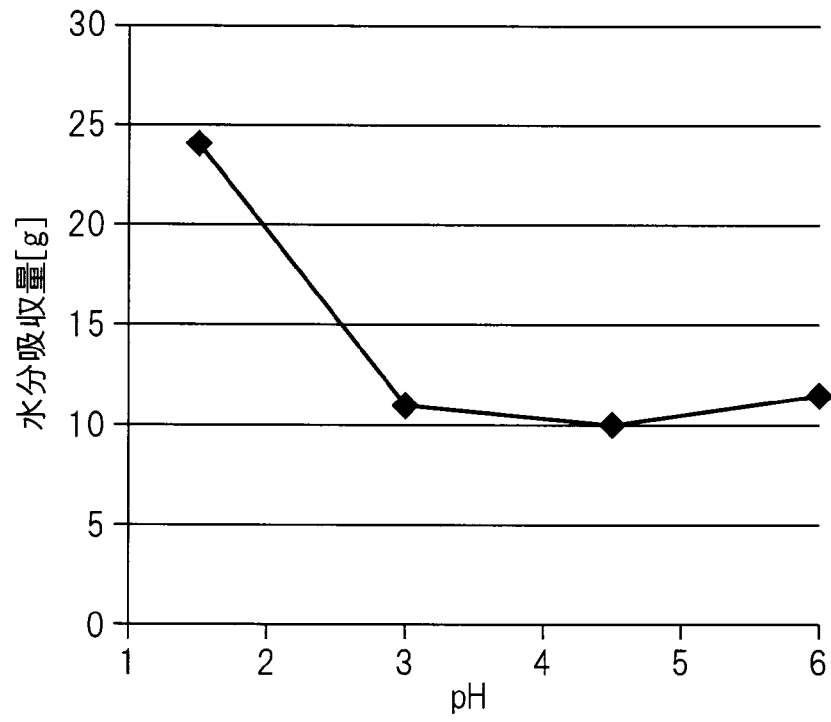


[図5]



[図6]

図6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/058288

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J20/34(2006.01)i, B01J20/26(2006.01)i, B29B17/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J20/34, B01J20/26, B29B17/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-326161 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 18 November 2003 (18.11.2003), claims; paragraphs [0030] to [0033], [0039] (Family: none)	1-4 5, 6
Y	JP 2005-270958 A (Fujio ABE), 06 October 2005 (06.10.2005), claims; paragraphs [0035] to [0037] & US 2007/0119301 A1 & WO 2005/082525 A1 & CN 1946478 A & TW 283636 B	5, 6
A	JP 2002-58998 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 26 February 2002 (26.02.2002), paragraph [0028]; examples (Family: none)	1-6

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 May, 2013 (28.05.13)Date of mailing of the international search report
11 June, 2013 (11.06.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/058288

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 62-238802 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 19 October 1987 (19.10.1987), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 2002-346333 A (Fumakilla Co., Ltd.), 03 December 2002 (03.12.2002), entire text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B01J20/34(2006.01)i, B01J20/26(2006.01)i, B29B17/02(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B01J20/34, B01J20/26, B29B17/02		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2003-326161 A (株式会社日本触媒) 2003. 11. 18, 特許請求の範囲、[0030]-[0033][0039] (ファミリーなし)	1-4 5, 6
Y	JP 2005-270958 A (阿部 富士男) 2005. 10. 06, 特許請求の範囲、[0035]-[0037] & US 2007/0119301 A1 & WO 2005/082525 A1 & CN 1946478 A & TW 283636 B	5, 6
<input checked="" type="checkbox"/> C 欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 28. 05. 2013	国際調査報告の発送日 11. 06. 2013	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 池田 周士郎 電話番号 03-3581-1101 内線 3468	4Q 3909

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2002-58998 A (三洋化成工業株式会社) 2002. 02. 26, [0028]、実施例 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 62-238802 A (三井東圧化学株式会社) 1987. 10. 19, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2002-346333 A (フマキラー株式会社) 2002. 12. 03, 全文 (ファミリーなし)	1-6