

(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
2019年8月22日(22.08.2019)



(10) 国際公開番号

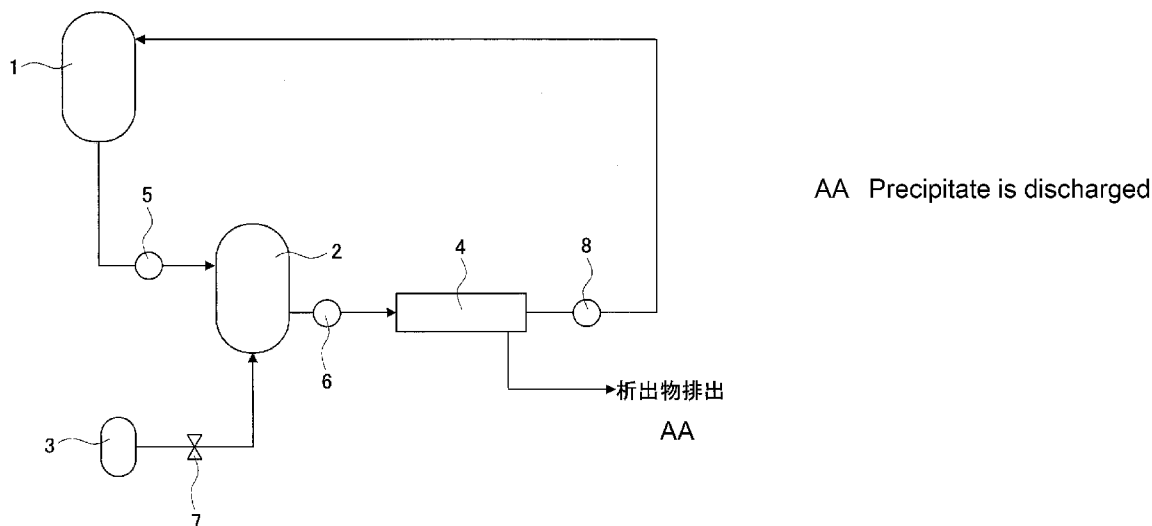
WO 2019/159752 A1

- (51) 国際特許分類:
C02F 1/58 (2006.01) *C08C 2/00* (2006.01)
C02F 1/38 (2006.01) *C08F 6/06* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/004003
- (22) 国際出願日: 2019年2月5日(05.02.2019)
- (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 2018-024066 2018年2月14日(14.02.2018) JP
- (71) 出願人: 日本ゼオン株式会社 (**ZEON CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 伊藤 修(**ITO, Osamu**); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: とこしえ特許業務法人(**TOKOSHIE PATENT FIRM**); 〒1600023 東京都新宿区西新宿7丁目22番27号 西新宿KNビル 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

(54) **Title:** WASTE WATER REUTILIZATION METHOD

(54) 発明の名称: 排水の再利用方法

図 1



(57) **Abstract:** This method is for reutilization of waste water containing a metal component that is generated in a phase separation process of causing phase separation by mixing an alkaline aqueous solution with a polymer solution obtained by a polymerization reaction using a homogeneous catalyst containing the metal component, the method comprising: a precipitation step for precipitating a precipitate containing the metal component contained in the waste water by performing pH adjustment on the waste water generated by the phase separation, to obtain an aqueous dispersion in which the precip-

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, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

itate is dispersed; a centrifugation step for separating the precipitate by performing a centrifugal operation on the aqueous dispersion in which the precipitate is dispersed; and a reutilization step for reutilizing the separation liquid obtained by the centrifugal operation in order to prepare an alkaline aqueous solution that is to be used in the phase separation step.

(57) 要約：金属成分を含む均一系触媒を用いた重合反応により得られた重合体溶液と、アルカリ性水溶液とを混合することで相分離させる相分離工程において生じる、前記金属成分を含む排水の再利用方法であって、相分離により生じた前記排水について、pH調整を行うことで、前記排水に含まれる前記金属成分を含む析出物を析出させることで、前記析出物が分散した水分散液を得る析出工程と、前記析出物が分散した水分散液について、遠心分離操作を行うことで、前記析出物を分離する遠心分離工程と、前記遠心分離操作により得られた分離液を、前記相分離工程に用いる、アルカリ性水溶液の調製のために再利用する再利用工程と、を備える排水の再利用方法を提供する。

明 細 書

発明の名称：排水の再利用方法

技術分野

[0001] 本発明は、重合体の製造において生じる排水、具体的には、金属成分を含む均一系触媒を用いた重合反応により得られた重合体溶液と、アルカリ性水溶液とを混合することで相分離を行った際に生じる、金属成分を含む排水を好適に再利用することができる、排水の再利用方法に関する。

背景技術

[0002] ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレンーイソプレンスチレンブロック共重合体（S I S）、スチレンーブタジエンスチレンブロック共重合体（S B S）などの種々の重合体は、金属成分を含む均一系触媒を用いた溶液重合により製造されている（たとえば、特許文献1参照）。

[0003] 一方で、溶液重合により得られた、これらの重合体溶液に対し、水や水溶液を添加することで相分離する相分離工程により凝固させた場合には、このような相分離工程により生じた排水中に、均一系触媒に由来の金属成分が含まれることとなる。そのため、このような排水を相分離工程などにおいて再利用に供すると、このような均一系触媒に由来の金属成分が原因となり、配管などに詰まりが発生してしまうという問題や、得られる重合体中における、均一系触媒に由来の金属成分の含有割合が高くなってしまい、得られる重合体の品質が低下してしまうという問題があった。そのため、このような相分離工程により生じた排水については、再利用が進んでいないのが現状であった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2004-83667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、このような実状に鑑みてなされたものであり、金属成分を含む均一系触媒を用いた重合反応により得られた重合体溶液と、アルカリ性水溶液とを混合することで相分離を行った際に生じる、金属成分を含む排水を好適に再利用することができる、排水の再利用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

[0006] 本発明者等は、上記目的を達成するために鋭意研究した結果、金属成分を含む均一系触媒を用いた重合反応により得られた重合体溶液と、アルカリ性水溶液とを混合することで相分離させる相分離工程において生じる、金属成分を含む排水について、pH調整を行うことで、排水に含まれる金属成分を含む析出物を析出させ、このような析出物が分散した水分散液について、遠心分離操作を行うことで、このような排水を、相分離工程において好適に再利用できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0007] すなわち、本発明によれば、金属成分を含む均一系触媒を用いた重合反応により得られた重合体溶液と、アルカリ性水溶液とを混合することで相分離させる相分離工程において生じる、前記金属成分を含む排水の再利用方法であって、相分離により生じた前記排水について、pH調整を行うことで、前記排水に含まれる前記金属成分を含む析出物を析出させることで、前記析出物が分散した水分散液を得る析出工程と、前記析出物が分散した水分散液について、遠心分離操作を行うことで、前記析出物を分離する遠心分離工程と、前記遠心分離操作により得られた分離液を、前記相分離工程に用いる、アルカリ性水溶液の調製のために再利用する再利用工程と、を備える排水の再利用方法が提供される。

[0008] 本発明の再利用方法において、前記遠心分離工程の後に、前記遠心分離操作により得られた分離液の電導度を測定する工程をさらに備え、前記分離液の電導度に応じて、前記析出工程におけるpH調整条件および／または前記遠心分離工程における遠心分離条件を変更することが好ましい。

本発明の再利用方法において、前記均一系触媒が、有機アルミニウム化合

物であることが好ましい。

本発明の再利用方法において、前記重合体溶液が、ポリブタジエン溶液であることが好ましい。

本発明の再利用方法において、前記遠心分離工程における遠心分離を、デカンタ型遠心分離装置を用いて行うことが好ましい。

本発明の再利用方法において、前記アルカリ性水溶液が、アルカリ金属の水酸化物の水溶液であることが好ましい。

本発明の再利用方法において、前記析出工程におけるpH調整後のpH値が、6～8の範囲であることが好ましい。

発明の効果

- [0009] 金属成分を含む均一系触媒を用いた重合反応により得られた重合体溶液と、アルカリ性水溶液とを混合することで相分離を行った際に生じる、金属成分を含む排水を好適に再利用することができる、排水の再利用方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0010] [図1]図1は、本発明の排水の再利用方法が適用される再利用システムの一例を示す図である。

[図2]図2は、本発明の排水の再利用方法において用いられる、遠心分離装置の一例を示す図である。

発明を実施するための形態

- [0011] 本発明の排水の再利用方法は、

金属成分を含む均一系触媒を用いた重合反応により得られた重合体溶液と、アルカリ性水溶液とを混合することで相分離させる相分離工程において生じる、前記金属成分を含む排水を再利用する方法であって、

相分離により生じた前記排水について、pH調整を行うことで、前記排水に含まれる前記金属成分を含む析出物を析出させることで、前記析出物が分散した水分散液を得る析出工程と、

前記析出物が分散した水分散液について、遠心分離操作を行うことで、前

記析出物を分離する遠心分離工程と、

前記遠心分離操作により得られた分離液を、前記相分離工程に用いる、アルカリ性水溶液の調製のために再利用する再利用工程と、を備えるものである。

[0012] 本発明の排水の再利用方法は、金属成分を含む均一系触媒を用いて重合を行うことで得られた重合体溶液と、アルカリ性水溶液とを混合することで相分離させる相分離工程において生じる、均一系触媒に由来の金属成分を含む排水を再利用する方法である。

[0013] 金属成分を含む均一系触媒としては、非水溶性有機溶媒に溶解する触媒であればよく、特に限定されないが、有機アルカリ金属化合物；有機アルカリ土類金属化合物；有機アルミニウム化合物；ランタン系列金属化合物などを主触媒とする均一系触媒；シクロペンタジエニルチタン化合物；などが挙げられる。なお、本明細書において、「金属成分を含む均一系触媒」および「均一系触媒」とは、重合後の、上記均一系触媒由来の触媒残渣をも含むものとし、通常、触媒残渣は金属成分を含む。

[0014] これらのなかでも、本発明の排水の再利用方法における再利用効率が高いという観点より、金属成分を含む均一系触媒としては、有機アルミニウム化合物が好ましい。

[0015] 有機アルミニウム化合物は、少なくとも1つの炭化水素基がアルミニウム原子に結合している化合物である。炭化水素基は、特に限定されないが、好ましくはアルキル基であり、より好ましくは炭素数が1～10のアルキル基、特に好ましくは炭素数が2～4のアルキル基である。

[0016] 有機アルミニウム化合物の具体例としては、たとえば、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノブロマイド、ジブチルアルミニウムモノクロライド、ジシクロヘキシルアルミニウムモノクロライド、ジフェニルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどの有機アルミニウムハライド化合物；トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピ

ルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどのアルキルアルミニウム化合物；ジエチルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムセスキハイドライドなどの有機アルミニウムハイドライド化合物が挙げられる。これらの中でも、有機アルミニウムハイドライド化合物およびアルキルアルミニウム化合物が好ましく、ジエチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、トリイソブチルアルミニウムがより好ましく、ジエチルアルミニウムモノクロライドが特に好ましい。これらの有機アルミニウム化合物はそれぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0017] また、金属成分を含む均一系触媒として、有機アルミニウム化合物を使用する場合には、遷移金属化合物を併用することが好ましく、遷移金属化合物としては、周期律表第8～10族の鉄族または白金族の元素を含有する化合物が好ましく、コバルト化合物、ニッケル化合物がより好ましく、コバルト化合物が特に好ましい。

[0018] 遷移金属化合物の具体例としては、たとえば、塩化コバルト、臭化コバルト、硝酸コバルト等の無機酸塩；ヘキサン酸コバルト、2-エチルヘキサン酸コバルト、ステアリン酸コバルト、ナフテン酸コバルト、酢酸コバルト、蔞酸コバルト、バーサチック酸コバルト（炭素数1以上のアルキル基が3つ結合した三級炭素にカルボキシル基を有する炭素数6～20の脂肪族モノカルボン酸のコバルト塩）、マロン酸コバルト等の有機酸塩；コバルトビスアセチルアセトナートやコバルトトリスアセチルアセトナート、アセト酢酸エチルエステルコバルト、ハロゲン化コバルトのトリアリールフォスフィン錯体、トリアルキルフォスフィン錯体、ピリジン錯体やピコリン錯体等の有機塩基錯体等；およびこれらに対応するニッケル化合物が挙げられる。これらの遷移金属化合物は、一種類を単独で用いても二種類以上を併用してもよい。これらのなかでも、ヘキサン酸コバルト、2-エチルヘキサン酸コバルト、ステアリン酸コバルト、ナフテン酸コバルト、これらに対応するニッケル化合物が好ましく、特に2-エチルヘキサン酸コバルトが好ましい。

[0019] 重合体溶液としては、上記した均一系触媒に加えて、非水溶性有機溶媒および重合体を含有するものであり、重合体溶液中においては、重合体は、非水溶性有機溶媒に溶解した状態で含有されている。重合体としては、均一系触媒を用いた重合により得られ、非水溶性有機溶媒に溶解するものであれば特に限定されない。重合体の具体例としては、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレンーイソプレンスチレンブロック共重合体（S I S）、スチレンーブタジエンスチレンブロック共重合体（S B S）、スチレンーエチレンーブタジエンスチレンブロック共重合体（S E B S）、スチレンーエチレンープロピレンスチレンブロック共重合体（S E P S）などが挙げられる。これらの中でも、有機アルミニウム化合物を用いた重合により好適に製造できるという観点より、ポリブタジエンが好適である。

[0020] 重合体の重量平均分子量（ M_w ）は特に限定されないが、テトラヒドロフラン（T H F）を溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィ（G P C）により測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量で、好ましくは30,000～300,000、より好ましくは35,000～250,000である。

[0021] また、重合体の分子量分布（ M_w/M_n ）は特に限定されないが、好ましくは2.0以下、より好ましくは1.5以下、特に好ましくは1.2以下である。重合体の分子量分布（ M_w/M_n ）は、T H Fを溶媒にしてゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（G P C）により測定されるポリスチレン換算の数平均分子量（ M_n ）で前記の重量平均分子量（ M_w ）を割った値（ M_w/M_n ）である。

[0022] 非水溶性有機溶媒としては、重合体が溶解するものであれば特に限定されない。非水溶性有機溶媒の具体例としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、トリメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジエチルシクロヘキサン、デカヒドロナフタレン、ビスシクロヘプタン、トリシクロデカン、ヘキサヒドロインデンシクロヘキサン、シクロオクタンなど

の飽和炭化水素；１－ブテン、２－ブテン、１－ペンテン、２－ペンテンなどの不飽和炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；ニトロメタン、ニトロベンゼン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルピロリドンなどの含窒素系炭化水素；ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類；クロロホルム、ジクロロメタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどの含ハロゲン系炭化水素；プロピレングリコール；などを挙げることができる。これらの中でも、不飽和炭化水素、飽和炭化水素および芳香族炭化水素が好ましく、飽和炭化水素がより好ましい。上記の非水溶性有機溶媒は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0023] 重合体溶液を得るための重合反応としては、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合、配位アニオン重合、配位カチオン重合、リビング重合等のいずれを用いてもよい。リビング重合としては、リビングアニオン重合、リビングカチオン重合、リビングラジカル重合等が挙げられる。得られる重合体の重量平均分子量および構造の制御や重合操作が容易という観点から、リビング重合による重合反応が好ましく、リビングアニオン重合による重合反応がより好ましい。

[0024] 次いで、本発明の排水の再利用方法について、図１に示す再利用システムを使用する場合を例示しながら、説明する。図１は、本発明の排水の再利用方法が適用される再利用システムの一例を示す図である。

図１に示す再利用システムは、凝固タンク１と、析出タンク２と、酸貯蔵タンク３と、遠心分離装置４とを備える。

[0025] (相分離工程)

相分離工程は、重合反応により得られた重合体溶液などの、金属成分を含む均一系触媒を用いた重合反応により得られた重合体溶液と、アルカリ性水溶液とを混合することで、相分離させて、重合体クラムを析出させる工程である。

[0026] たとえば、図１に示す再利用システムを用いる場合には、アルカリ性水溶

液の入った凝固タンク 1 に、金属成分を含む均一系触媒を用いた重合反応により得られた重合体溶液を連続的に供給し、混合することで、相分離を生じさせ、凝固により重合体クラムを析出させる。あるいは、金属成分を含む均一系触媒を用いた重合反応により得られた重合体溶液を連続的に凝固タンク 1 に供給し、凝固タンク 1 中で、アルカリ性水溶液を用いたスチームストリップングにより、これらを混合することで相分離を生じさせ、凝固により重合体クラムを析出させてもよい。この際には、重合体クラムが析出するとともに、均一系触媒に由来の金属成分を含有するセラム水が生成することとなるが、本発明の再利用方法は、このような排水のうち少なくとも一部を、相分離工程において再利用するものである。

[0027] そのため、相分離工程においては、重合体溶液に相分離を生じさせ、重合体クラムを析出させる際に、アルカリ性水溶液を用いるものであるが、本発明においては、後述するように、このようなアルカリ性水溶液のうち、少なくとも一部として、相分離工程により生じた排水としてのセラム水を用いるものである。

[0028] アルカリ性水溶液を形成するために用いる塩基としては、特に限定されないが、たとえば、トリエチルアミン、エチレンジアミンなどの有機塩基や水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩；アンモニアなどの無機塩基が挙げられる。なかでも、アルカリ金属の水酸化物が好ましく使用できる。相分離工程において用いる、アルカリ性水溶液の pH は、特に限定されないが、好ましくは 9.5～12.5 の範囲である。なお、相分離工程においては、クラム化剤を併用してもよい。

[0029] (析出工程)

析出工程は、上記相分離工程により生じた、均一系触媒に由来の金属成分を含有する排水（セラム水）について、pH 調整を行うことで、均一系触媒に由来の金属成分を含む析出物を析出させることで、このような析出物を含

む水分散液を得る工程である。

[0030] たとえば、図1に示す再利用システムを用いる場合には、凝固タンク1から排出された、均一系触媒に由来の金属成分を含有する排水（セラム水）を、析出タンク2に連続的に供給し、析出タンク2中において、酸貯蔵タンク3から供給される酸成分と混合することで、pH調整を行う。そして、析出タンク2中において、均一系触媒に由来の金属成分を含む析出物を析出させることで、このような析出物を含む水分散液とすることができる。

[0031] なお、均一系触媒に由来の金属成分を含む析出物は、通常、浮遊した状態にて、水分散液中に分散して含まれることとなる。そのため、析出工程においては、析出タンク2中における、均一系触媒に由来の金属成分を含む析出物の析出、および、このような析出物を含む水分散液の、析出タンク2からの排出は、連続的に行うことができる。

[0032] pH調整に用いる酸成分としては、特に限定されないが、たとえば、塩酸、硝酸、硫酸などが挙げられ、これらは水溶液の状態で添加することが好ましい。

[0033] 析出工程において、pH調整を行う際における、pH調整後のpH値としては特に限定されず、排水中に含まれる均一系触媒に由来の金属成分の種類に応じて適宜選択すればよいが、たとえば、均一系触媒として有機アルミニウム化合物を使用し、そのため、排水中に含まれる金属成分が、主としてアルミニウムである場合には、アルミニウムを含む析出物を適切に析出させるという観点より、pH調整後のpH値を6～8の範囲とすることが好ましく、6.5～7.5の範囲とすることがより好ましく、6.8～7.2の範囲とすることがさらに好ましい。

[0034] また、図1に示す再利用システムは、同図に示すように、入口pH計5、出口pH計6、および流量制御弁7を備える。入口pH計5は、析出タンク2に対し上流側に設置され、析出タンク2に供給される排水（セラム水）のpH値を測定可能となっている。一方、出口pH計6は、析出タンク2に対し下流側に設置され、析出タンク2から排出される、金属成分に由来の析出

物を含む水分散液のpH値を測定可能となっている。さらに、流量制御弁7は、酸貯蔵タンク3から析出タンク2への酸成分の供給量を制御するための制御弁である。

[0035] そして、図1に示す再利用システムによれば、出口pH計6の測定値と、pH調整後における目標pH値とを比較し、出口pH計6の測定値（実際のpH値）が、目標pH値から外れている場合には、入口pH計5による測定値と、出口pH計6による測定値とに基づいて、流量制御弁7を調整することで、析出タンク2への酸成分の供給量を調整できるものであり、これにより、析出工程におけるpH調整を適切に行うことができるものである。

[0036] また、このような入口pH計5、出口pH計6、および流量制御弁7によるpH値の調整は、これらの測定値を利用し、自動的に行われるような態様とすることが好ましく、フィードバック制御により行うことが特に好ましい。この場合において、このようなフィードバック制御は、不図示の制御装置CTRにより行うような態様とすることが好ましい。

[0037] フィードバック制御においては、たとえば、制御装置CTRにより、出口pH計6のpH値と、pH調整後における目標pH値との差 ΔpH （ $\Delta pH = \text{出口pH計6のpH値} - \text{目標pH値}$ ）を算出し、算出した差 ΔpH の値と、入口pH計5における測定値とに基づいて、流量制御弁7を制御することで、析出タンク2への酸成分の供給量を自動調整するような態様とすることができる。

[0038] たとえば、pH調整後における目標pH値が7.5である場合において、出口pH計6による測定値が8である場合、すなわち、差 ΔpH が+0.5である場合には、流量制御弁7を制御し、析出タンク2への酸成分の供給量を増加させる制御が行われる。また、この際における、析出タンク2への酸成分の供給量の増加幅は、入口pH計5による測定値と、出口pH計6による測定値とに基づいて算出される。あるいは、pH調整後における目標pH値が7.5である場合において、出口pH計6による測定値が7である場合、すなわち、差 ΔpH が-0.5である場合には、流量制御弁7を制御し、

析出タンク 2 への酸成分の供給量を減少させる制御が行われる。また、この際における、析出タンク 2 への酸成分の供給量の減少幅も、入口 pH 計 5 による測定値と、出口 pH 計 6 による測定値とに基づいて算出される。

[0039] なお、酸成分の供給量を自動調整する際における調整量は、過去の測定値に基づいて自動算出するような態様とすることができ、この際には、水温ごとに設定された制御マップあるいは補正值や、析出工程における処理量ごとに設定された制御マップあるいは補正值、さらには、水温および処理量ごとに設定された制御マップあるいは補正值などを制御装置 C T R に記憶させておき、これを参照することで、酸成分の供給量を自動調整する際における調整量を制御するような態様としてもよい。さらに、これら制御マップや補正值は、過去の測定値から、制御装置 C T R により自動算出されるような態様としてもよい。

[0040] (遠心分離工程)

遠心分離工程は、上記析出工程により得られた、析出物が分散した水分散液について、遠心分離操作を行うことで、析出物を分離する工程である。

[0041] たとえば、図 1 に示す再利用システムを用いる場合には、析出タンク 2 から連続的に排出される、析出物が分散した水分散液を、遠心分離装置 4 に連続的に供給し、遠心分離装置 4 により連続的に遠心分離操作を行うことで、析出物が分散した水分散液を、析出物と、分離液（上澄み液）とに分離する。

[0042] 遠心分離装置 4 としては、連続的に遠心分離操作を行うことができる装置であればよく、特に限定されないが、析出物が分散した水分散液中から、析出物をより適切に分離することができるという点より、デカンタ型遠心分離装置を用いることが好ましい。デカンタ型遠心分離装置としては、たとえば、図 2 に示すような、外側回転筒と、外側回転筒内に相対回転自在に設けられた、スクリーコンベアを有するデカンタ型遠心分離装置を好適に用いることができる。

[0043] 図 2 に示すデカンタ型遠心分離装置は、図 2 中における矢印の方向に回転

可能な外側回転筒 4 1 と、外側回転筒 4 1 と同軸上で、かつわずかな回転差を有して回転可能なスクリーコンベア 4 2 と、析出物が分散した水分散液を供給するためのフィードチューブ 4 3 と、固形物排出口 4 4 と、液面を調整するダンププレート 4 5 と、を備える。図 2 中、符号 4 6 は、駆動モーター、符号 4 7 は、ギアボックスであり、駆動モーター 4 6、ギアボックス 4 7 の作用により、外側回転筒 4 1 およびスクリーコンベア 4 2 は、図 2 における矢印の方向に任意の速度で回転可能となっている。また、スクリーコンベア 4 2 は、らせん状に形成されたスクリー羽根 4 8 を備えている。

[0044] そして、図 2 に示すデカンタ型遠心分離装置を用いた場合における遠心分離操作について説明すると、まず、析出物が分散した水分散液が、スクリーコンベア 4 2 内に設けられたフィードチューブ 4 3 を通って供給口 4 9 から、高速回転する外側回転筒 4 1 内に連続的に供給され、外側回転筒 4 1 の回転により、水分散液に高遠心力が与えられることにより、外側回転筒 4 1 内壁に水分散液中の析出物が、沈降分離される。そして、沈降分離された析出物は、外側回転筒 4 1 と同軸上で、かつわずかな回転差を有して回転するスクリーコンベア 4 2 のスクリー羽根 4 8 によって掻き寄せられて順次、固形物排出口 4 4 の方向に進み、固形物排出口 4 4 から、デカンタ型遠心分離装置の外部に連続的に排出される。一方、析出物が除去されることにより得られる分離液は、固形物排出口 4 4 とは反対側に設けられた、液面を調整するためのダンププレート 4 5 からオーバーフローして排出される。

[0045] なお、図 2 に示すデカンタ型遠心分離装置においては、遠心分離操作における遠心力は、外側回転筒 4 1 の回転によって発生するため、外側回転筒 4 1 の回転数に応じて、遠心力を調整することができる。そのため、図 2 に示すデカンタ型遠心分離装置を使用する場合には、外側回転筒 4 1 の回転数を調整することで、遠心分離操作における遠心力を上記範囲とすればよい。なお、外側回転筒 4 1 の回転数と、遠心力との間には、下記式 (1) が成り立つ。

$$RCF = R \times N^2 / 874 \quad (1)$$

(上記式(1)中、RCFは遠心力(単位: G)、Rは外側回転筒1の回転半径(単位: m)、Nは1分間当たりの回転数(単位: rpm)である。

)

[0046] また、図2に示すデカンタ型遠心分離装置を使用する場合における、デカンタ型遠心分離装置への析出物が分散した水分散液の供給速度は、たとえば、フィードチューブ43に析出物が分散した水分散液を送るためのポンプの送液圧力を制御することで、上記範囲に調整すればよい。

[0047] 外側回転筒41とスクリーコンベア42の回転数の差は、適宜設定すればよいが、好ましくは、1分間当たり15回転以下であり、より好ましくは12回転以下である。外側回転筒41とスクリーコンベア42の回転数の差をこのような範囲とすることにより、析出物が分散した水分散液からの、析出物の除去をより適切に行うことができる。また、遠心分離処理を行う際における温度は、好ましくは30～100℃、より好ましくは70～90℃である。

[0048] (再利用工程)

再利用工程は、上記遠心分離工程における遠心分離操作により得られた分離液を、上述した相分離工程に用いる、アルカリ性水溶液の調製のために再利用する工程である。

[0049] たとえば、図1に示す再利用システムを用いる場合には、遠心分離装置4から連続的に排出された、析出物が分離された分離液を、必要に応じて塩基を添加した後に、相分離工程に用いられる凝固タンク1に戻すことで、相分離工程において再利用する。なお、析出物が分離された分離液に、非水溶性有機溶媒成分が含まれる場合には、蒸留法など公知の方法により非水溶性有機溶媒成分を除去した後に、凝固タンク1に戻すような態様としてもよい。

[0050] 本発明の再利用方法によれば、上記した析出工程および遠心分離工程を経ることにより、相分離工程により生じた、均一系触媒に由来する金属成分を含む排水中から、均一系触媒に由来する金属成分を適切に除去できるものである。そのため、このような排水を、相分離工程に再利用した場合でも、配

管などに詰まりが発生してしまうという問題や、得られる重合体中における、均一系触媒に由来の金属成分の含有割合が高くなり、得られる重合体の品質が低下してしまうという問題を有効に解決できるものである。そして、その結果として、相分離工程により生じた、均一系触媒に由来する金属成分を含む排水を有効に再利用することができ、これにより生産性の向上を可能とするものである。

[0051] また、図1に示す再利用システムは、遠心分離装置4の下流側に、電導度計8を備えるものであり、電導度計8により、析出物が分離され、再利用に供される分離液の電導度が測定可能となっている。

[0052] 図1に示す再利用システムによれば、電導度計8により、再利用に供される分離液の電導度を測定することにより、測定された電導度から、再利用に供される分離液中における、均一系触媒に由来する金属成分の残存量を測定できるものである。そして、図1に示す再利用システムにおいては、測定された均一系触媒に由来する金属成分の残存量に応じて、析出工程におけるpH調整条件および／または遠心分離工程における遠心分離条件を、自動的に制御するものである。

[0053] たとえば、電導度計8により測定された電導度が、所定の規定値より高くなった場合（電導度計8から求められる、均一系触媒に由来する金属成分の残存量が、所定の規定値より高くなった場合）には、上述した制御装置CTRを介して、遠心分離装置4に対し、遠心分離の回転数（図2に示すデカンタ型遠心分離装置を使用する場合には、外側回転筒41の回転数）を増加させる制御を自動的に行うような態様とすることができる。この際における、遠心分離の回転数の増加幅は、電導度計8により測定された電導度の値に応じて設定される。

[0054] あるいは、電導度計8により測定された電導度が、所定の規定値より高くなった場合における別の制御態様として、上述した制御装置CTRにより、上記した析出工程におけるpH調整後における目標pH値を、より低い値に再設定する制御を行うような態様とすることもでき、このような制御は、上

述した遠心分離装置4における遠心分離の回転数の増加制御と併せて行うこともできる。なお、制御装置CTRにより、析出工程におけるpH調整後における目標pH値が、より低い値に再設定された場合には、出口pH計6による測定値と、目標pH値との差 ΔpH ($\Delta pH = \text{出口pH計6のpH値} - \text{目標pH値}$)は、通常、プラスの値をとるため、上述したフィードバック制御などの自動制御により、析出タンク2への酸成分の供給量を増加させる制御が行われる。

[0055] また、たとえば、電導度計8により測定された電導度が、所定の規定値に対し、第1の所定値以下の値だけ高くなった場合には、上述した遠心分離装置4における遠心分離の回転数を増加させる制御のみを行い、電導度計8により測定された電導度が、所定の規定値に対し、第1の所定値より大きい値であり、かつ、第2の所定値（第2の所定値>第1の所定値）以下の値だけ高くなった場合には、上述したpH調整後における目標pH値を再設定する制御を行うような態様とすることが好ましい。さらには、電導度計8により測定された電導度が、所定の規定値に対し、第2の所定値を超えて高くなった場合には、上述した遠心分離装置4における遠心分離の回転数を増加させる制御、および上述したpH調整後における目標pH値を再設定する制御の両方を行ってもよい。この場合においては、電導度計8により測定された電導度の値に応じて、pH調整後における目標pH値を再設定する際の、再設定後の目標pH値の値を決定すればよく、たとえば、電導度計8により測定された電導度の値が高いほど、再設定後の目標pH値の値を低く設定することができる。

[0056] また、上述した遠心分離装置4における遠心分離の回転数を増加させる制御、および上述したpH調整後における目標pH値を再設定する制御をした後において、電導度計8により測定された電導度が、所定の規定値未満となった場合には、遠心分離の回転数を段階的に低下させる制御や、pH調整後における目標pH値を、段階的に高い値に再設定する制御を自動的に行うような態様とすることが望ましい。さらに、上述した遠心分離装置4における

遠心分離の回転数を増加させる制御、および上述した pH 調整後における目標 pH 値を再設定する制御が行われた場合には、何らかの理由により、均一系触媒に由来する金属成分の除去効率が低下している場合もあるため、その旨のアラームを発出することで、管理者等に報知するような態様としてもよい。

[0057] 本発明の再利用方法においては、このような電導度測定に基づく自動制御を行うことにより、均一系触媒に由来する金属成分を含む排水中からの、均一系触媒に由来する金属成分の除去をより安定して行うことができるものであり、これにより、このような排水の再利用をより適切に行うことができるものである。より具体的には、このような排水を、相分離工程に再利用した場合でも、配管などに詰まりが発生してしまうという問題や、得られる重合体中における、均一系触媒に由来の金属成分の含有割合が高くなってしまい、得られる重合体の品質が低下してしまうという問題を、より適切かつ安定的に防止しながら、このような排水の再利用を効果的に行うことができるものである。特に、このような電導度測定に基づく自動制御を行うことにより、何らかの理由により、均一系触媒に由来する金属成分の除去効率が低下した場合でも、適切に対応することができる。

[0058] 以上、本発明の再利用方法について詳細に説明したが、本発明の再利用方法は、図 1 に示す再利用システムを用いる態様や、図 2 に示す遠心分離装置を用いる態様に何ら限定されるものではない。

実施例

[0059] 以下に、実施例および比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。

[0060] <実施例 1>

塩化アルミニウムと、水酸化ナトリウム水溶液とを混合することで、 $Al(OH)_3$ 濃度が 18,000 重量 ppm である、 $pH = 10.7$ の水酸化アルミニウム水溶液を調製した。

なお、上記にて調製した水酸化アルミニウム水溶液は、次に説明する排水（セラム水）に相当するものとして、調製した。すなわち、上記にて調製し

た水酸化アルミニウム水溶液は、金属成分を含む均一系触媒としての有機アルミニウム化合物を含有するポリブタジエン重合体溶液に対し、アルカリ性水溶液としての水酸化ナトリウム水溶液を混合することで相分離させた際に得られる、排水（セラム水）に相当するものとして、調製した。

[0061] 次いで、上記にて調製した水酸化アルミニウム水溶液に対し、塩酸水溶液を所定量添加することで、 $\text{pH} = 7.0$ に調整したところ、水溶液中に、水酸化アルミニウムに由来する析出物が析出し、水酸化アルミニウムに由来する析出物が浮遊した水分散液を得た。水分散液中の析出物の濃度を測定したところ、 $18,000$ 重量ppmであった。

[0062] 次いで、上記にて得られた、水酸化アルミニウムに由来する析出物が浮遊した水分散液に対し、温度 80°C 、遠心力 $1,500\text{G}$ 、容量 50ml の条件にて、 180 秒間の遠心分離操作を行ったところ、上澄み液（分離液）容量が 33ml 、沈殿物容量が 17ml である遠心分離液を得た。そして、得られた遠心分離液について、上澄み液（分離液）中の析出物の濃度を測定したところ、 210 重量ppmであり、沈殿物中の析出物の濃度は、 9.3 重量%であり、遠心分離による析出物の回収率は、 98% 以上であった。なお、本実施例において、各液中の析出物の濃度は、各液の水を除去する前の重量と、 100°C 、 5 分間加熱することで、水を除去した後の析出物の重量とから求めた。そして、得られた上澄み液（分離液）を、金属成分を含む均一系触媒としての有機アルミニウム化合物を含有するポリブタジエン重合体溶液の凝固プロセス中に、連続的に投入したところ、配管の詰まりや、重合体中におけるアルミニウム濃度の上昇は認められなかった。

[0063] 実施例1の結果より、金属成分を含む均一系触媒としての有機アルミニウム化合物を含有するポリブタジエン重合体溶液に対し、アルカリ性水溶液としての水酸化ナトリウム水溶液を混合することで相分離させた際に得られる、排水（セラム水）に対し、本発明の再利用方法を適用することにより、均一系触媒に起因する金属成分であるアルミニウムの含有量が低く抑えられた上澄み液（分離液）を好適に得ることができるものといえる。そのため、本

発明の再利用方法によれば、このような排水（セラム水）を、相分離工程に再利用した場合でも、配管などに詰まりが発生してしまうという問題や、得られる重合体中における、均一系触媒に由来の金属成分の含有割合が高くなり、得られる重合体の品質が低下してしまうという問題を有効に防止しつつ、排水（セラム水）の再利用を好適に行うことができるものといえる。

[0064] <比較例 1>

実施例 1 と同様にして、水酸化アルミニウム水溶液を調製し、 $\text{pH} = 7.0$ に調整することにより得られた、析出物の濃度が 18,000 重量 ppm である水分散液を、遠心分離操作を行わずに、金属成分を含む均一系触媒としての有機アルミニウム化合物を含有するポリブタジエン重合体溶液の凝固プロセス中に、連続的に投入したところ、配管の詰まりが発生してしまい、また、重合体中におけるアルミニウム濃度が上昇してしまう結果となった。

符号の説明

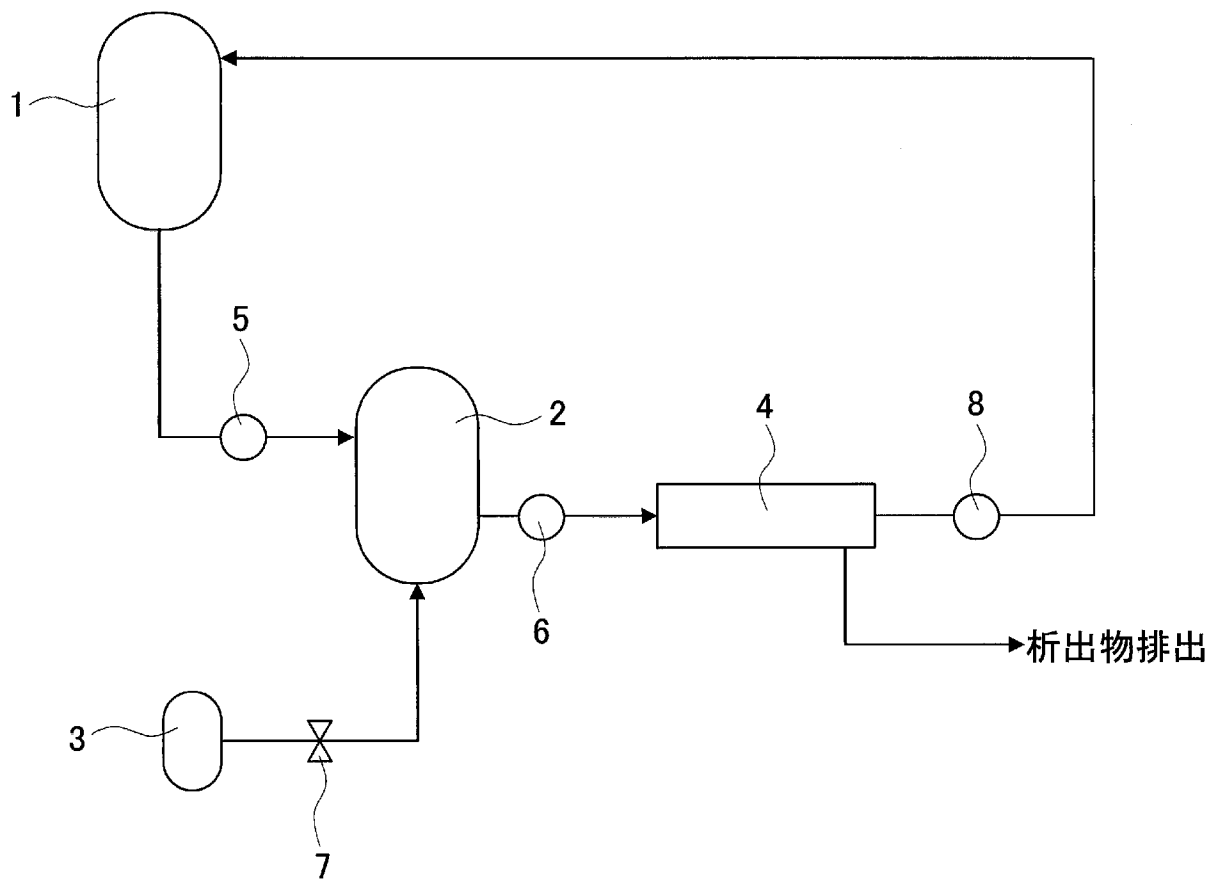
- [0065] 1 … 凝固タンク
2 … 析出タンク
3 … 酸貯蔵タンク
4 … 遠心分離装置
5 … 入口 pH 計
6 … 出口 pH 計
7 … 流量制御弁
8 … 電導度計

請求の範囲

- [請求項1] 金属成分を含む均一系触媒を用いた重合反応により得られた重合体溶液と、アルカリ性水溶液とを混合することで相分離させる相分離工程において生じる、前記金属成分を含む排水の再利用方法であって、
相分離により生じた前記排水について、pH調整を行うことで、前記排水に含まれる前記金属成分を含む析出物を析出させることで、前記析出物が分散した水分散液を得る析出工程と、
前記析出物が分散した水分散液について、遠心分離操作を行うことで、前記析出物を分離する遠心分離工程と、
前記遠心分離操作により得られた分離液を、前記相分離工程に用いる、アルカリ性水溶液の調製のために再利用する再利用工程と、を備える排水の再利用方法。
- [請求項2] 前記遠心分離工程の後に、前記遠心分離操作により得られた分離液の電導度を測定する工程をさらに備え、
前記分離液の電導度に応じて、前記析出工程におけるpH調整条件および／または前記遠心分離工程における遠心分離条件を変更する請求項1に記載の排水の再利用方法。
- [請求項3] 前記均一系触媒が、有機アルミニウム化合物である請求項1または2に記載の排水の再利用方法。
- [請求項4] 前記重合体溶液が、ポリブタジエン溶液である請求項3に記載の排水の再利用方法。
- [請求項5] 前記遠心分離工程における遠心分離を、デカンタ型遠心分離装置を用いて行う請求項1～4のいずれかに記載の排水の再利用方法。
- [請求項6] 前記アルカリ性水溶液が、アルカリ金属の水酸化物の水溶液である請求項1～5のいずれかに記載の排水の再利用方法。
- [請求項7] 前記析出工程におけるpH調整後のpH値が、6～8の範囲である請求項1～6のいずれかに記載の排水の再利用方法。

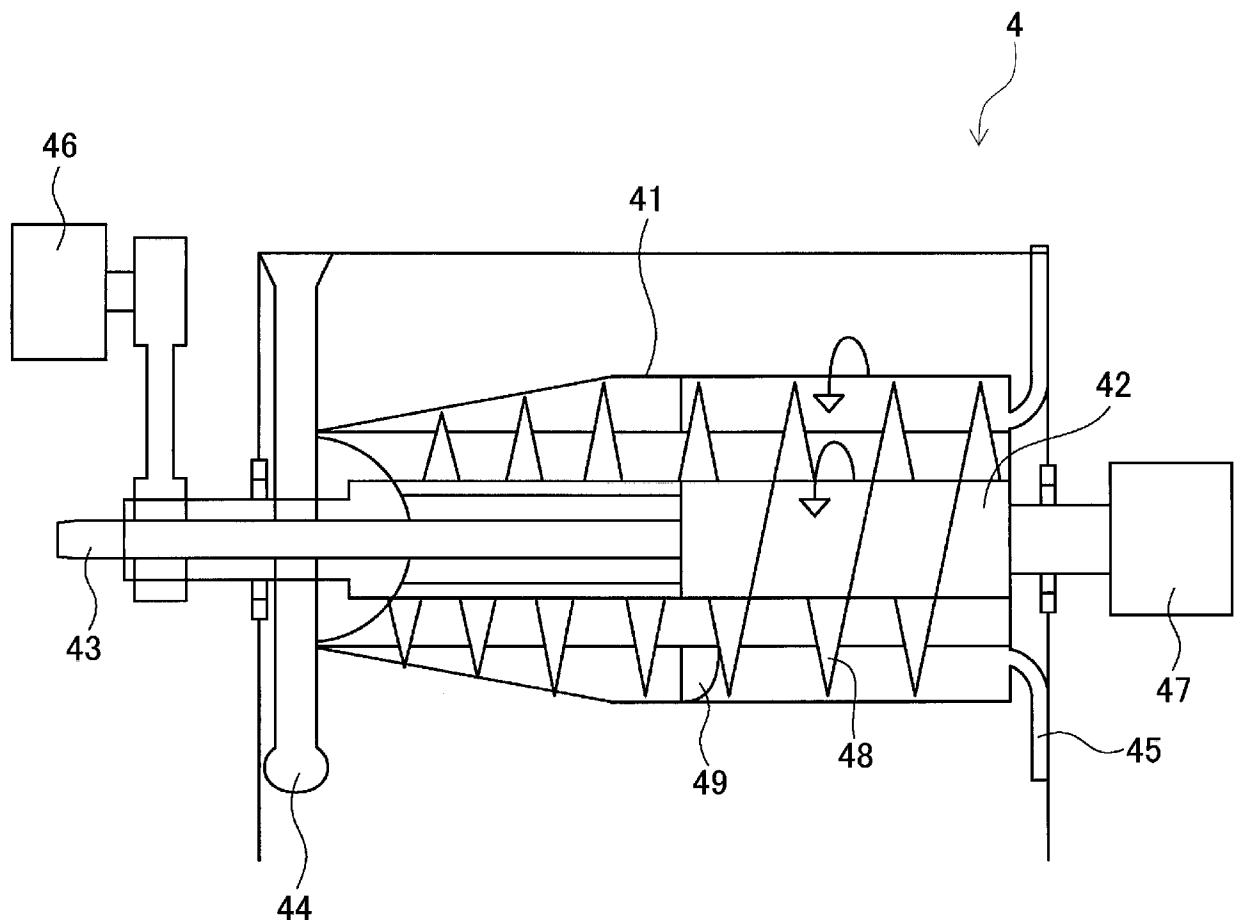
[図1]

図 1



[図2]

図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/004003

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C02F1/58 (2006.01) i, C02F1/38 (2006.01) i, C08C2/00 (2006.01) i,
C08F6/06 (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)

Int.Cl. C02F1/58, C02F1/38, C08C2/00, C08F6/06

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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.
A	JP 54-50088 A (UBE INDUSTRIES, LTD.) 19 April 1979, claims, page 1, lower right column, lines 1-16, page 2, upper left column, line 18 to upper right column, line 13, page 3, lower left column, line 6 to lower right column, line 6 (Family: none)	1-7
A	JP 9-24372 A (MITSUI HIGH-TEC, INC.) 28 January 1997, claim 1, paragraphs [0001]-[0002], [0009]-[0013], fig. 1 (Family: none)	1-7



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

15 April 2019 (15.04.2019)

Date of mailing of the international search report

07 May 2019 (07.05.2019)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/004003

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 61-78451 A (MITSUBISHI KAKOKI KAISHA LTD.) 22 April 1986, claims, page 2, lower left column, line 1 to page 3, lower left column, line 2, fig. 1 (Family: none)	1-7
A	JP 48-23194 B1 (MITSUI SEKIYU KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 11 July 1973, claim 1, column 3, line 8 to column 7, line 13, fig. 1-3 (Family: none)	1-7
A	JP 7-292035 A (UBE INDUSTRIES, LTD.) 07 November 1995, claims 1, 3, 5, paragraphs [0001], [0006], [0017], [0020]-[0021], [0023] (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C02F1/58(2006.01)i, C02F1/38(2006.01)i, C08C2/00(2006.01)i, C08F6/06(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. C02F1/58, C02F1/38, C08C2/00, C08F6/06

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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
A	JP 54-50088 A（宇部興産株式会社）1979.04.19, 特許請求の範囲、第1頁右下欄第1～16行、第2頁左上欄第18行～右上欄第13行、第3頁左下欄第6行～右下欄第6行（ファミリーなし）	1-7
A	JP 9-24372 A（株式会社三井ハイテック）1997.01.28, [請求項1]、[0001]～[0002]、[0009]～[0013]、[図1]（ファミリーなし）	1-7

C欄の続きにも文献が列挙されている。

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

の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

15.04.2019

国際調査報告の発送日

07.05.2019

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）

増田 健司

4D

4156

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

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 61-78451 A (三菱化工機株式会社) 1986. 04. 22, 特許請求の範囲、第 2 頁左下欄第 1 行～第 3 頁左下欄第 2 行、第 1 図 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 48-23194 B1 (三井石油化学工業株式会社) 1973. 07. 11, 特許請求の範囲 1、第 3 欄第 8 行～第 7 欄第 1 3 行、第 1 図～第 3 図 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 7-292035 A (宇部興産株式会社) 1995. 11. 07, [請求項 1]、[請求項 3]、[請求項 5]、[0 0 0 1]、[0 0 0 6]、[0 0 1 7]、[0 0 2 0] ～ [0 0 2 1]、[0 0 2 3] (ファミリーなし)	1-7