

(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
2017年9月14日(14.09.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/154097 A1

- (51) 国際特許分類:
B29B 17/02 (2006.01) *C08J 11/18* (2006.01)
C08J 11/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/057154
- (22) 国際出願日: 2016年3月8日(08.03.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 日立化成株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 清水 明(SHIMIZU, Akira); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 小林 和仁(KOBAYASHI, Kazuhito); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 青柳 浩一(AOYAGI, Kouichi); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所(TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: INORGANIC MATERIAL SEPARATION METHOD, REPROCESSED MATERIAL PRODUCTION METHOD, AND ORGANIC SUBSTANCE REMOVAL METHOD

(54) 発明の名称: 無機材料の分離方法、再生材料の製造方法、及び有機物の除去方法

(57) Abstract: This inorganic material separation method includes the following steps performed in the given order: a contact step in which a composite material is brought into contact with a processing liquid, said composite material including a first organic substance that is decomposed by the processing liquid, a second organic substance that is not decomposed by the processing liquid, and an inorganic material; and a separation step in which the inorganic material and the processing liquid are separated, said processing liquid including decomposition products of the first organic substance, and the second organic substance. At the contact step and the separation step, the temperature of the processing liquid is set to at least the softening point of the second organic substance.

(57) 要約: 処理液に、前記処理液によって分解する第一の有機物と、前記処理液によって分解しない第二の有機物と、無機材料と、を含む複合材料を接触させる接触工程と、第一の有機物の分解物及び第二の有機物を含む前記処理液と、前記無機材料と、を分離する分離工程と、をこの順に有し、前記接触工程及び分離工程は、前記処理液の温度を第二の有機物の軟化点以上とすることを含む、無機材料の分離方法。

WO 2017/154097 A1

明 細 書

発明の名称：

無機材料の分離方法、再生材料の製造方法、及び有機物の除去方法

技術分野

[0001] 本発明は、無機材料の分離方法、再生材料の製造方法、及び有機物の除去方法に関する。

背景技術

[0002] 樹脂等の有機材料と、炭素等の無機材料とを複合化した複合材料は様々な分野で利用されている。このような複合材料としては、樹脂と炭素繊維を含むカーボン繊維強化プラスチック（Carbon Fiber Reinforced Plastic、CFRP）、樹脂とガラス繊維を含むガラス繊維強化プラスチック（Glass Fiber Reinforced Plastic、GFRP）、樹脂と金属部品を含むモールドコイル、ワニスと導電性コイルを含むモーターコイル等が挙げられる。

[0003] 近年、使用済みの複合材料の廃棄量が増大傾向にあり、その再生利用技術の開発が検討されている。例えば、エポキシ樹脂又はポリエステル樹脂と、無機材料とからなる複合材料中の無機材料の再生利用方法として、複合材料を分解触媒と有機溶媒とを含む処理液で処理し、樹脂を分解した後にこれを処理液とともに無機材料から分離して、無機材料を回収する方法が提案されている（例えば、特開2001-172426号公報及び特開2002-194137号公報参照）。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特開2001-172426号公報及び特開2002-194137号公報に記載の方法は、複合材料に含まれる有機物が処理液によって分解される場合に有効であるが、複合材料が、その特性の改良等を目的として処理液によって分解しない有機物（例えば、熱可塑性樹脂）をさらに含む場合がある

。このような成分が分離されずに回収物中に残存していると、無機材料の品質が再生利用に必要な基準を満たさないおそれがある。

[0005] 本発明は上記に鑑みなされたものであり、有機物の除去性に優れる無機材料の分離方法、再生材料の製造方法、及び有機物の除去方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0006] 課題を解決するための具体的手段には、以下の態様が含まれる。

＜１＞処理液に、前記処理液によって分解する第一の有機物と、前記処理液によって分解しない第二の有機物と、無機材料と、を含む複合材料を接触させる接触工程と、

第一の有機物の分解物及び第二の有機物を含む前記処理液と、前記無機材料と、を分離する分離工程と、をこの順に有し、

前記接触工程及び分離工程は、前記処理液の温度を第二の有機物の軟化点以上とすることを含む、無機材料の分離方法。

＜２＞前記分離工程後の無機材料を、追加処理液に接触させる追加接触工程と、

前記追加処理液と、前記無機材料と、を分離する追加分離工程と、をさらに有する、＜１＞に記載の無機材料の分離方法。

＜３＞第一の有機物はエステル結合を含有する樹脂を含む、＜１＞又は＜２＞に記載の無機材料の分離方法。

＜４＞第二の有機物は熱可塑性樹脂を含む、＜１＞～＜３＞のいずれか１項に記載の無機材料の分離方法。

＜５＞前記無機材料は繊維状の無機材料を含む、＜１＞～＜４＞のいずれか１項に記載の無機材料の分離方法。

＜６＞前記処理液は有機溶媒と、分解触媒とを含む、＜１＞～＜５＞のいずれか１項に記載の無機材料の分離方法。

＜７＞処理液に、前記処理液によって分解する第一の有機物と、前記処理液によって分解しない第二の有機物と、無機材料と、を含む複合材料を接触させる接触工程と、

第一の有機物の分解物及び第二の有機物を含む前記処理液から、前記無機材料を再生材料として分離する分離工程と、をこの順に有し、

前記接触工程及び分離工程は、前記処理液の温度を第二の有機物の軟化点以上とすることを含む、再生材料の製造方法。

< 8 > 第一の有機物はエステル結合を含有する樹脂を含む、< 7 > に記載の再生材料の製造方法。

< 9 > 第二の有機物は熱可塑性樹脂を含む、< 7 > 又は < 8 > に記載の再生材料の製造方法。

< 10 > 前記無機材料は繊維状の無機材料を含む、< 7 > ~ < 9 > のいずれか 1 項に記載の再生材料の製造方法。

< 11 > 前記処理液は有機溶媒と、分解触媒とを含む、< 7 > ~ < 10 > のいずれか 1 項に記載の再生材料の製造方法。

< 12 > 処理液に、前記処理液に分解しない有機物が付着している無機材料を接触させる接触工程と、

前記有機物を含む前記処理液と、前記無機材料と、を分離する分離工程と、をこの順に有し、

前記接触工程及び分離工程は、前記処理液の温度を前記有機物の軟化点以上とすることを含む、有機物の除去方法。

< 13 > 前記無機材料は集束体を形成していない繊維を含む、< 12 > に記載の有機物の除去方法。

< 14 > 前記無機材料は複合材料から取り出された無機材料を含む、< 12 > 又は < 13 > に記載の有機物の除去方法。

< 15 > 前記有機物は熱可塑性樹脂を含む、< 12 > ~ < 14 > のいずれか 1 項に記載の有機物の除去方法。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、有機物の除去性に優れる無機材料の分離方法、再生材料の製造方法、及び有機物の除去方法が提供される。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。但し、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。以下の実施形態において、その構成要素（要素ステップ等も含む）は、特に明示した場合を除き、必須ではない。数値及びその範囲についても同様であり、本発明を制限するものではない。

本明細書において「工程」との語には、他の工程から独立した工程に加え、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の目的が達成されれば、当該工程も含まれる。

本明細書において「～」を用いて示された数値範囲には、「～」の前後に記載される数値がそれぞれ最小値及び最大値として含まれる。

本明細書中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本明細書中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本明細書において組成物中の各成分の含有率は、組成物中に各成分に該当する物質が複数種存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の物質の合計の含有率を意味する。

本明細書において「層」との語には、当該層が存在する領域を観察したときに、当該領域の全体に形成されている場合に加え、当該領域の一部にのみ形成されている場合も含まれる。

[0009] <無機材料の分離方法>

本実施態様の無機材料の分離方法は、処理液に、前記処理液によって分解する第一の有機物と、前記処理液によって分解しない第二の有機物と、無機材料と、を含む複合材料を接触させる接触工程と、

第一の有機物の分解物及び第二の有機物を含む前記処理液と、前記無機材料と、を分離する分離工程と、をこの順に有し、

前記接触工程及び分離工程は、前記処理液の温度を第二の有機物の軟化点

以上とすることを含む。

[0010] 上記方法によれば、複合材料が処理液によって分解しない有機物を含んでいた場合であっても、当該有機物を効率的に無機材料から除去することができる。

すなわち、処理液によって分解しない有機物であっても、複合材料と処理液とを接触させる際の処理液の温度を当該有機物の軟化点以上とすることにより、当該有機物は軟化して複合材料中の無機材料から分離し、処理液中に取り込まれる。

さらに、有機物を含む処理液と無機材料とが分離される際の処理液の温度を当該有機物の軟化点以上とすることにより、処理液中に取り込まれた有機物が無機材料に再付着するのが抑制される。その結果、処理液によって分解しない有機物であっても、無機材料から効率よく除去することができる。

尚、複合材料中の第二の有機物が第一の有機物中に島状に存在する場合には、第二の有機物の周囲にある第一の有機物が分解される際に第二の有機物も除去されるが、処理液の温度が第二の有機物の軟化点以上であるために、分離工程において無機材料への再付着が抑制される。

[0011] 本明細書において、有機物が「分解する」とは、処理液の作用によって有機物の分子構造が変化し、処理液に取り込まれうる程度の大きさにまで分子が小さくなることをいう。

[0012] (複合材料)

本実施形態の方法が適用可能な複合材料は、本実施形態の方法で使用する処理液によって分解する第一の有機物と、前記処理液に分解しない第二の有機物と、無機材料と、を含むものであれば特に制限されない。複合材料として具体的には、CFRP、GFRP、モールドコイル、モーターコイル等が挙げられる。

[0013] 複合材料に含まれる第一の有機物及び第二の有機物は、完全に硬化した状態であっても、完全に硬化していない状態（半硬化状態）であってもよい。例えば、複合材料がガラス繊維又はカーボン繊維に樹脂を含浸させたもの（

プリプレグ)である場合は、Bステージ状態であってもCステージ状態であってもよい。

[0014] 第一の有機物としては、例えば、樹脂が挙げられる。第一の有機物が樹脂である場合、熱硬化性樹脂であっても熱可塑性樹脂であってもよい。樹脂は完全に硬化又は固化した状態であっても、完全に硬化又は固化していない状態であってもよい。

[0015] 第一の有機物が樹脂である場合、その種類は特に制限されず、処理液、処理温度、処理時間等の条件に応じて選択される。処理液による分解の容易性の観点からは、エステル結合を含有する樹脂であることが好ましい。エステル結合を含有する樹脂としては、ポリエステル樹脂（不飽和ポリエステル樹脂又は飽和ポリエステル樹脂）、エステル結合を含有するエポキシ樹脂（酸無水物硬化エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂等）などが挙げられる。複合材料に含まれる第一の有機物は、1種のみであっても、2種以上であってもよい。

[0016] 第二の有機物としては、例えば、熱可塑性樹脂が挙げられる。第二の有機物は、第一の有機物中に分散していても、第一の有機物と混合していても、第一の有機物とは別の部材を形成していても、その他の状態であってもよい。

[0017] 第二の有機物が熱可塑性樹脂である場合、その種類は特に制限されない。例えば、ポリオレフィン樹脂及びポリアミド樹脂が挙げられる。複合材料に含まれる第二の有機物は、1種のみであっても、2種以上であってもよい。ポリオレフィン樹脂としては、ポリプロピレン、ポリエチレン等が挙げられる。ポリアミド樹脂としては、ナイロン6、ナイロン6, 6等が挙げられる。

[0018] 第二の有機物が熱可塑性樹脂である場合、その軟化点は、特に制限されない。処理効率の観点からは、例えば、使用する処理液の沸点以下であってよく、使用する処理液の沸点の30℃以下であることが望ましい。第二の有機物が軟化点の異なる熱可塑性樹脂を2種以上含む場合は、そのうちで最も高

い軟化点を第二の有機物の軟化点とする。

[0019] 複合材料に含まれる無機材料としては、炭素、ガラス、セラミックス、金属、半導体等が挙げられる。複合材料中における無機材料の形状は特に制限されず、繊維状、クロス状、粒子状、層状、板状、棒状等が挙げられる。複合材料に含まれる無機材料は、1種のみであっても、2種以上であってもよい。

[0020] 複合材料の形状は特に制限されない。例えば、シート状であっても、任意の形状の成形体であってもよい。分離される無機材料の所望の長さ又は大きさにあわせて複合材料を切断してもよい。

[0021] ある実施態様では、複合材料は繊維状の無機材料（例えば、炭素繊維）を含み、第一の有機物としてエステル結合を含有する樹脂（例えば、エポキシ樹脂）を含み、第二の有機物としてエステル結合を含有しない熱可塑性樹脂（例えば、ポリオレフィン樹脂）を含む。

[0022] （処理液）

本実施形態の方法に用いられる処理液は、本実施形態の方法で使用する複合材料に含まれる第一の有機物を分解しうるものであれば特に制限されない。例えば、第一の有機物がエステル結合を含有する樹脂を含む場合は、エステル結合の分解を生じる処理液を用いることが好ましい。エステル結合の分解を生じる処理液としては、有機溶媒と分解触媒とを含む処理液が挙げられる。

[0023] 処理液が有機溶媒を含む場合、有機溶媒の種類は特に制限されない。例えば、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒、アミド系溶媒、及びエステル系溶媒が挙げられる。

[0024] アルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブタノール、tert-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、イソペンチルアルコール、tert-ペンチルアルコール、3-メチル-2-ブタノール、ネオペンチルアルコ

ール、1-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、シクロヘキサノール、1-メチルシクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、3-メチルシクロヘキサノール、4-メチルシクロヘキサノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール（分子量200～400）、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、グリセリン、ジプロピレングリコール、ベンジルアルコール等が挙げられる。

[0025] ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-ヘキサノン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、ホルン、イソホルンアセチルアセトン、アセトフェノン等が挙げられる。

[0026] エーテル系溶媒としては、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アニソール、フェネトール、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセタール、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、テ

トラヒドロフラン、ジオキサン、アセタール等が挙げられる。

[0027] アミド系溶媒としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N, N', N'-テトラメチル尿素、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、カプロラクタム、カルバミド酸エステル等が挙げられる。

[0028] エステル系溶媒としては、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸ペンチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、3-メトキシブチルアセタート、2-エチルブチルアセタート、2-エチルヘキシルアセタート、酢酸シクロヘキシル、酢酸ベンジル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソペンチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸ブチル、酪酸イソペンチル、イソ酪酸イソブチル、イソ吉草酸エチル、イソ吉草酸イソペンチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、 γ -ブチロラクトン、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジブチル、マロン酸ジエチル、サリチル酸メチル、エチレングリコールジアセタート、ホウ酸トリブチル、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル等が挙げられる。

[0029] 中でも変性しにくさの観点からはアルコール系溶媒が好ましく、ベンジルアルコール及び1, 4-ブタンジオールからなる群より選択される少なくとも1種がより好ましく、ベンジルアルコールが更に好ましい。処理液に含まれる有機溶媒は、1種のみであっても、2種以上であってもよい。

[0030] 処理液の沸点は特に制限されず、複合材料に含まれる有機物の種類に応じて選択される。すなわち、処理液の沸点は、複合材料に含まれる第一の有機物が分解する温度以上であり、かつ第二の有機物の軟化点以上である温度から選択される。

[0031] 処理液が分解触媒を含む場合、分解触媒としてはリン酸塩等のアルカリ金

属化合物、金属水酸化物などが挙げられる。リン酸塩としてはリン酸三カリウム、リン酸三ルビジウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三リチウム等が挙げられる。金属水酸化物としては水酸化ルビジウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム等が挙げられる。

[0032] 中でも安全性の観点からはリン酸塩が好ましく、リン酸三カリウムであることがより好ましい。処理液に含まれる分解触媒は、1種のみであっても、2種以上であってもよい。処理液が分解触媒を含む場合の分解触媒の濃度は特に制限されない。例えば、5質量%～40質量%の範囲であってもよい。

[0033] (接触工程)

接触工程では、処理液に、前記処理液によって分解する第一の有機物と、前記処理液によって分解しない第二の有機物と、無機材料と、を含む複合材料を接触させる。接触の方法は特に制限されない。例えば、処理液中に複合材料を浸漬する方法、処理液を複合材料に吹付又は塗布する方法等が挙げられる。処理液によって第一の有機物を効率的に分解し、分解物を処理液中に取り込む観点からは、処理液中に複合材料を浸漬する方法であることが好ましい。

[0034] 接触工程は、処理液の温度を第二の有機物の軟化点以上とすることを含む。処理液の温度を第二の有機物の軟化点以上とする期間は特に制限されず、接触工程の開始から終了までの全体であっても、一部であってもよい。第二の有機物を効率よく除去する観点からは、少なくとも接触工程の終了時点を含むことが好ましく、接触工程の開始から終了までの全体であることがより好ましい。

なお、処理液によって第一の有機物が分解する温度が第二の有機物の軟化点よりも高い場合は、接触工程は、処理液の温度を第一の有機物が分解する温度以上とすることを含む。

[0035] 接触工程において、複合材料と処理液が接触している時間は特に制限されない。例えば、60分～600分の範囲であってよく、90分～240分の範囲であることが好ましい。

- [0036] 処理液の温度が第二の有機物の軟化点以上であるときの処理液の温度は、特に制限されない。例えば、 150°C 以上であってもよく、 180°C 以上であってもよい。
- [0037] 処理液の温度の上限は、反応速度の観点からは、処理液の沸点を $A^{\circ}\text{C}$ としたときに $(A-60)^{\circ}\text{C}\sim A^{\circ}\text{C}$ の範囲であってよく、 $(A-20)^{\circ}\text{C}\sim (A-5)^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが好ましい。処理液の温度は、接触工程の開始から終了まで一定であっても、変化してもよい。
- [0038] 接触工程は、処理液の温度が樹脂の硬化が促進されない温度である第一段階と、処理液の温度が第一段階よりも高い温度である第二段階と、をこの順に含んでもよい。複合材料に含まれる樹脂が完全に硬化していない場合は、処理液の温度を始めから高くすると樹脂の硬化が進み、分解しにくくなるおそれがある。従って、接触工程を第一段階と第二段階とに分けることは、複合材料に含まれる樹脂が完全に硬化していない場合に有効である。接触工程を第一段階と第二段階とに分けて行う場合、各段階における処理液の温度は複合材料に含まれる樹脂の種類、状態（形状等）、硬化の度合い等に応じて選択できる。
- [0039] 処理液との接触による複合材料中の第一の有機物の分解と第二の有機物の軟化を促進する観点からは、複合材料と接触している処理液が流動していることが好ましい。処理液を流動させる方法としては、例えば、処理液を内部に流入させるための管と流出させるための管を備えた容器内で、処理液を流動させながら複合材料を浸漬する方法が挙げられる。処理液が容器内を流動している場合の方向は特に制限されず、例えば水平方向であっても重力方向であってもよい。
- [0040] （分離工程）
- 分離工程では、第一の有機物の分解物及び第二の有機物を含む処理液と、無機材料と、を分離する。
- [0041] 第一の有機物の分解物及び第二の有機物を含む処理液と、無機材料と、を分離する方法は特に制限されない。例えば、接触工程を容器中で行った場合

は、処理液を先に容器から取り出してもよく、無機材料を先に容器から取り出してもよい。

[0042] 分離工程は、処理液の温度を第二の有機物の軟化点以上とすることを含む。処理液の温度を第二の有機物の軟化点以上とする期間は特に制限されず、分離工程の開始から終了までの全体であっても、一部であってもよい。第二の有機物を効率よく除去する観点からは、分離工程の開始から終了までの全体であることが好ましい。

[0043] 処理液の温度が第二の有機物の軟化点以上であるときの処理液の温度は、特に制限されない。例えば、第二の有機物の軟化点以上であってよく、軟化点より30℃以上高いことが好ましい。具体的には、例えば、150℃以上であってもよく、180℃以上であってもよい。

処理液の温度の上限は、処理液の沸点をA℃としたときに(A-60)℃～A℃の範囲であってよく、(A-20)℃～(A-5)℃の範囲であることが好ましい。処理液の温度は、分離工程の開始から終了まで一定であっても、変化してもよい。

[0044] 分離工程において、処理液の温度が第二の有機物の軟化点以上であるか否かは、第二の有機物の成分が判明している場合は、処理液の温度が当該成分の既知の軟化点以上であるか否かによって判断できる。あるいは、処理液にいったん取り込まれた第二の有機物が無機材料に再付着せずに処理液とともに分離する場合は、処理液の温度が第二の有機物の軟化点以上であると判断できる。

[0045] 分離工程後の第一の有機物の分解物及び第二の有機物を含む処理液は、廃棄しても、再利用してもよい。処理液を再利用する場合、処理液からの第一の有機物の分解物、第二の有機物又はその他の成分（分解反応により生じた物質等）の除去、未使用の処理液の追加などの、何らかの処理を必要に応じて実施してもよい。

[0046] （追加接触工程及び追加分離工程）

本実施形態の方法は、前記分離工程後の無機材料を、追加処理液に接触さ

せる追加接触工程と、前記追加処理液と、前記無機材料と、を分離する追加分離工程と、をさらに有してもよい。

[0047] 追加接触工程及び追加分離工程を実施することで、分離工程後も残存する第一の有機物又は第二の有機物のいずれか又は両方が無機材料に付着している場合であっても、無機材料に付着している第一の有機物又は第二の有機物をさらに除去することができる。

[0048] 追加接触工程及び追加分離工程を実施する場合、追加接触工程及び追加分離工程の方法は特に制限されず、それぞれ接触工程及び分離工程について上述した方法と同じ条件で行っても、条件を変更して行ってもよい。また、追加接触工程と追加分離工程を実施する回数は特に制限されない。

[0049] 追加処理液は、接触工程及び分離工程で使用する処理液と同じ成分であっても異なる成分であってもよい。追加処理液の具体例及び好ましい態様は、上述した処理液と同様である。ただし、無機材料に第一の有機物が付着していない場合、又は第一の有機物をさらに除去する必要がない場合は、追加接触工程で無機材料に接触させる追加処理液は、第一の有機物を分解するものであっても、分解しないものであってもよい。また、無機材料に第二の有機物が付着していない場合、又は第二の有機物をさらに除去する必要がない場合は、追加分離工程における処理液の温度は、第二の有機物の軟化点以上であっても、第二の有機物の軟化点より低くてもよい。

[0050] (その他の工程)

本実施形態の方法は、必要に応じて接触工程及び分離工程以外の工程を有していてもよい。例えば、分離後の無機材料を洗浄する工程、無機材料に付着している有機物が消失する温度で分離後の無機材料を熱処理する工程が挙げられる。

[0051] <再生材料の製造方法>

本実施態様の再生材料の製造方法は、処理液に、前記処理液によって分解する第一の有機物と、前記処理液によって分解しない第二の有機物と、無機材料と、を含む複合材料を接触させる接触工程と、

第一の有機物の分解物及び第二の有機物を含む処理液から、前記無機材料を再生材料として分離する分離工程と、をこの順に有し、

前記接触工程及び分離工程は、前記処理液の温度を第二の有機物の軟化点以上とすることを含む。

[0052] 上記方法によれば、複合材料が処理液によって分解しない有機物を含んでいた場合であっても、当該有機物を効率的に無機材料から分離することができる。その結果、再生利用に必要な品質の基準を満たす再生材料としての無機材料を効率よく製造することができる。

[0053] 上記方法における処理液及び複合材料の詳細及び好ましい態様、並びに各工程の詳細及び好ましい態様は、上述した無機材料の分離方法におけるものと同様である。

[0054] 上記方法で製造された再生材料の用途は、特に制限されない。具体的には、樹脂との複合材料の原料、断熱材、電磁波遮蔽フィルム等として利用できる。

[0055] <有機物の除去方法>

本実施形態の有機物の除去方法は、処理液に、前記処理液に分解しない有機物が付着している無機材料を接触させる接触工程と、

前記有機物を含む前記処理液と、前記無機材料と、を分離する分離工程と、をこの順に有し、

前記接触工程及び分離工程は、前記処理液の温度を前記有機物の軟化点以上とすることを含む。

[0056] 上記方法によれば、無機材料に付着している有機物を効率的に除去することができる。その結果、再生利用に必要な条件を満たす無機材料を得ることができる。

[0057] 上記方法において、接触工程及び分離工程を実施する方法及び具体的態様は特に制限されない。例えば、上述した無機材料の分離方法における接触工程及び分離工程の方法及び具体的態様として例示したものが適用できる。

[0058] 無機材料は、例えば、集束体を形成していない繊維を含んでいてもよい。

無機材料が集束体を形成していない繊維を含む場合は、集束体を形成していない繊維のみを含んでいても、集束体を形成している繊維をさらに含んでいてもよい。また、「集束体を形成していない繊維」には、一本の繊維の全体が集束体を形成していない場合と、一本の繊維の一部が集束体を形成していない場合の両方が含まれる。無機材料の材質としては、例えば、上述した無機材料の分離方法において例示したものが挙げられる。無機材料は、1種のみであっても、2種以上であってもよい。

[0059] 集束体を形成していない繊維を含む無機材料としては、例えば、複合材料から取り出された無機材料が挙げられる。複合材料に含まれている無機材料の繊維は、通常、複数の単繊維（フィラメント）が集束体（ストランド）を形成した状態であり、この状態を維持するために集束剤が付与されている。複合材料から無機材料を取り出す工程において、集束剤の少なくとも一部が無機材料から除去されると、複合材料から取り出した無機材料は集束体を形成していない繊維を含んだ状態となる。

[0060] 無機材料が複合材料から取り出された無機材料である場合、複合材料から無機材料を取り出す方法は特に制限されない。例えば、複合材料に含まれる樹脂等の有機物を処理液によって分解する方法であっても、有機物が消失する温度で熱処理する方法であっても、その他の方法であってもよい。

[0061] 無機材料に付着している有機物としては、複合材料から無機材料を取り出す際に、無機材料から分離されずに残存している有機物が挙げられる。このような有機物としては、例えば、上述した無機材料の分離方法において例示した熱可塑性樹脂が挙げられる。無機材料に付着している有機物は、1種のみであっても、2種以上であってもよい。

[0062] 処理液の種類は特に制限されず、沸点が無機材料に付着している有機物の軟化点（有機物が2種以上である場合は、そのうち最も低い軟化点）以上である溶媒から選択できる。例えば、上述した無機材料の分離方法において例示した有機溶媒から選択できる。ただし、本実施形態で使用する処理液は、第一の有機物を分解しうるものに限られない。処理液は、1種を単独でも2

種以上を併用してもよい。

実施例

[0063] 以下、本実施形態を実施例により具体的に説明するが、本実施形態はこの実施例に限定されるものではない。

[0064] <実施例 1>

下記に示す条件で、複合材料から無機材料を分離した。

複合材料としては、第一の有機物であるエステル結合を含有するエポキシ樹脂の硬化物と、第二の有機物であるポリプロピレン樹脂（エポキシ樹脂の硬化物中に分散している）と、無機材料である炭素繊維とから構成されているCFRP（厚さ5mmのシート状、樹脂含有率：40質量%）を使用した。処理液としては、ベンジルアルコールとリン酸三カリウムの混合物（リン酸三カリウムの濃度：10質量%）を使用した。

[0065] （接触工程）

処理液を満たした容器中にCFRPを浸漬して、処理液を流動させながらCFRPに接触させた。容器としては、処理液を流入させるための管を重力方向にみて下部に、処理液を流出させるための管を重力方向にみて上部に備え、処理液が内部を重力方向にみて下から上に流動する構造を有するものを使用した。処理液の温度は190℃とし、190℃での保持時間は120分間とした。

[0066] （分離工程）

溶解処理後に、処理液を容器内から排出させることで、炭素繊維と処理液を分離した。分離工程における処理液の温度は190℃とした。分離後の処理液は、エポキシ樹脂の分解物と、ポリプロピレン樹脂を含んでいた。

[0067] 分離後の炭素繊維を観察したところ、集束体を形成していない炭素繊維が存在していた。炭素繊維に付着しているエポキシ樹脂及びポリプロピレン樹脂の量は、炭素繊維を再利用するのに十分な程度に少なかった。

[0068] <比較例 1>

分離工程における処理液の温度を60℃とし、60℃での保持時間を12

0分間とした以外は実施例1と同様にして、CFRPから炭素繊維を分離した。

[0069] 分離工程後の炭素繊維を観察したところ、炭素繊維に付着しているエポキシ樹脂の量は、炭素繊維を再生材料として利用するのに十分な程度に少なかった。しかしながら、炭素繊維に付着しているポリプロピレン樹脂の量は実施例1よりも多かった。これは、分離工程における処理液の温度をポリプロピレン樹脂の軟化点より低くした結果、処理液中に取り込まれたポリプロピレン樹脂が炭素繊維に再付着したためと考えられる。

[0070] 以上より、本実施形態の方法は、無機材料からの有機物の除去性に優れていることがわかった。

請求の範囲

- [請求項1] 処理液に、前記処理液によって分解する第一の有機物と、前記処理液によって分解しない第二の有機物と、無機材料と、を含む複合材料を接触させる接触工程と、
- 第一の有機物の分解物及び第二の有機物を含む前記処理液と、前記無機材料と、を分離する分離工程と、をこの順に有し、
- 前記接触工程及び分離工程は、前記処理液の温度を第二の有機物の軟化点以上とすることを含む、無機材料の分離方法。
- [請求項2] 前記分離工程後の無機材料を、追加処理液に接触させる追加接触工程と、
- 前記追加処理液と、前記無機材料と、を分離する追加分離工程と、をさらに有する、請求項1に記載の無機材料の分離方法。
- [請求項3] 第一の有機物はエステル結合を含有する樹脂を含む、請求項1又は請求項2に記載の無機材料の分離方法。
- [請求項4] 第二の有機物は熱可塑性樹脂を含む、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の無機材料の分離方法。
- [請求項5] 前記無機材料は繊維状の無機材料を含む、請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の無機材料の分離方法。
- [請求項6] 前記処理液は有機溶媒と、分解触媒とを含む、請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の無機材料の分離方法。
- [請求項7] 処理液に、前記処理液によって分解する第一の有機物と、前記処理液によって分解しない第二の有機物と、無機材料と、を含む複合材料を接触させる接触工程と、
- 第一の有機物の分解物及び第二の有機物を含む前記処理液から、前記無機材料を再生材料として分離する分離工程と、をこの順に有し、
- 前記接触工程及び分離工程は、前記処理液の温度を第二の有機物の軟化点以上とすることを含む、再生材料の製造方法。
- [請求項8] 第一の有機物はエステル結合を含有する樹脂を含む、請求項7に記

載の再生材料の製造方法。

[請求項9] 第二の有機物は熱可塑性樹脂を含む、請求項7又は請求項8に記載の再生材料の製造方法。

[請求項10] 前記無機材料は繊維状の無機材料を含む、請求項7～請求項9のいずれか1項に記載の再生材料の製造方法。

[請求項11] 前記処理液は有機溶媒と、分解触媒とを含む、請求項7～請求項10のいずれか1項に記載の再生材料の製造方法。

[請求項12] 処理液に、前記処理液に分解しない有機物が付着している無機材料を接触させる接触工程と、

前記有機物を含む前記処理液と、前記無機材料と、を分離する分離工程と、をこの順に有し、

前記接触工程及び分離工程は、前記処理液の温度を前記有機物の軟化点以上とすることを含む、有機物の除去方法。

[請求項13] 前記無機材料は集束体を形成していない繊維を含む、請求項12に記載の有機物の除去方法。

[請求項14] 前記無機材料は複合材料から取り出された無機材料を含む、請求項12又は請求項13に記載の有機物の除去方法。

[請求項15] 前記有機物は熱可塑性樹脂を含む、請求項12～請求項14のいずれか1項に記載の有機物の除去方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/057154

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29B17/02(2006.01)i, C08J11/16(2006.01)i, C08J11/18(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)

B29B17/02, C08J11/16, C08J11/18

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
Y	JP 2013-234240 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 21 November 2013 (21.11.2013), claims; paragraphs [0002], [0012] to [0022] (Family: none)	1-15
Y	JP 54-56680 A (Koji YUZUKI), 07 May 1979 (07.05.1979), pages 1, 2 (Family: none)	1-15
Y	JP 2013-17954 A (Olympus Corp.), 31 January 2013 (31.01.2013), claims (Family: none)	1-15

☒ 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
06 June 2016 (06.06.16)

Date of mailing of the international search report
14 June 2016 (14.06.16)

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/JP2016/057154

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-19713 A (NKK Corp.), 21 January 2003 (21.01.2003), claims (Family: none)	1-15
A	JP 2001-172426 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 26 June 2001 (26.06.2001), paragraph [0004] & US 6962628 B1 column 1, line 59 to column 2, line 3 & WO 2001/025317 A2 & EP 1220876 B1 & CN 1434838 A & TW 284572 B & KR 10-0468802 B	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B29B17/02(2006.01)i, C08J11/16(2006.01)i, C08J11/18(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. B29B17/02, C08J11/16, C08J11/18

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
Y	JP 2013-234240 A（日立化成株式会社）2013.11.21, 特許請求の範囲, 段落 0002, 0012-0022（ファミリーなし）	1-15
Y	JP 54-56680 A（柚木宏治）1979.05.07, 第1,2頁（ファミリーなし）	1-15
Y	JP 2013-17954 A（オリンパス株式会社）2013.01.31, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-15

☒ 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

06.06.2016

国際調査報告の発送日

14.06.2016

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）

宮部 裕一

4Q

3840

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

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
Y	JP 2003-19713 A (日本鋼管株式会社) 2003. 01. 21, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2001-172426 A (日立化成工業株式会社) 2001. 06. 26, 段落 0004, & US 6962628 B1, 第 1 欄第 59 行-第 2 欄第 3 行 & WO 2001/025317 A2 & EP 1220876 B1 & CN 1434838 A & TW 284572 B & KR 10-0468802 B	1-15