

# ウレタン樹脂のリサイクル技術

Recycling Process for Polyurethane Resin

カオ ミン タイ  
CAO MINH THAI

佐谷 志保子  
SAYA Shioko

ウレタン樹脂は、冷蔵庫、自動車、建材などに断熱材やクッション材などとして広く使用されているが、三次元の網目構造を持つ熱硬化性樹脂であるため、熱可塑性樹脂のように加熱して再利用できず、焼却や埋立てによる処理しか方法がないのが現状である。当社は、再生が困難であると言われているウレタン樹脂を再び樹脂に再生する技術を開発した。この技術では、圧縮、混合、加熱を同時に行える押出機でウレタンを連続的に分解できるため、従来のバッチ方式の手法より処理速度が大幅に向上し、多量な処理が可能である。しかも、使用した分解剤が選択的に樹脂の化学結合を切断するとともに、分解剤自身が再生樹脂の骨格に組み込まれるため、再生工程において分解剤や分解物の分離・精製が不要であり、廃棄物がいっさい発生しないゼロエミッションプロセスの実現が可能である。使用済みの冷蔵庫の断熱材を、この技術でウレタン樹脂やエポキシ樹脂に再生し、バージン材と同等な特性を持つことを確認した。

Polyurethane used in refrigerators, automobile seats, and building materials can be decomposed chemically. However, the decomposition process is inefficient and has not been widely used up to the present time.

To increase the efficiency of the decomposition, Toshiba has developed a continuous decomposition process using an extruder. In this study, the properties of polyurethane and of epoxy resins reproduced from polyurethane decomposed by this continuous decomposition process were measured and compared with those of virgin resins.

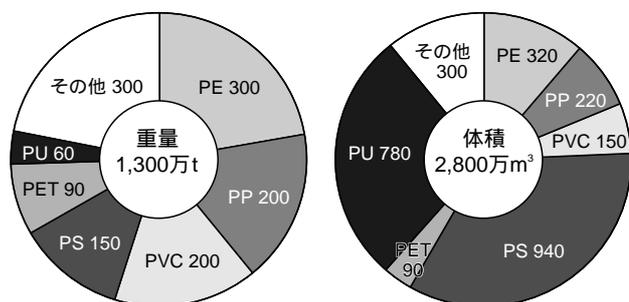
## 1 まえがき

ウレタン樹脂は、冷蔵庫や住宅の断熱材、車のシートや家具のクッション材など、多くの分野で使用されている。日本国内のプラスチックの生産量は図1に示すとおりで、ウレタン樹脂は年間約60万t(トン)生産されているが、体積に換算すると780万 $m^3$ にも達し、ポリスチレンに次いで第2位となっている。

ポリスチレンは加熱や溶媒への溶解によって再生できるが、ウレタン樹脂はエポキシ樹脂などと同じく、三次元の網目構造を持つ熱硬化性樹脂で、熱で溶けず、溶媒に不溶であるため、再生できず、焼却や埋立てで処分されているのが実情である。

一方、家電リサイクル法によって、2001年4月から冷蔵庫を含めた家電4品目のリサイクル処理が開始されている。更に、循環型社会の構築に向けて、自動車や建材のリサイクルも法の規制の対象となり、これらの製品に使われているウレタン樹脂の分解・再生が非常に重要な課題である。

当社は既に、熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂を化学的に分解・再生する技術を開発しており<sup>(1)(2)</sup>、それをベースとして、ウレタン樹脂にも適用できる技術を開発したので、その概要を述べる。



PE : ポリエチレン  
PP : ポリプロピレン  
PVC : ポリ塩化ビニール  
PS : ポリスチレン  
PET : ポリエチレンテレフタレート  
PU : ウレタン樹脂

図1. 日本国内のプラスチック生産量(1991年) ウレタン樹脂は比重が軽く、体積に換算すると、ポリスチレンに次いで第2位の生産量となっている。

Production of plastics in Japan in 1991

## 2 ウレタン樹脂のリサイクル技術

ウレタン樹脂のリサイクルは古くから研究され、1960年代にさかのぼる<sup>(3)</sup>。現在では、加水分解法、グリコール分解法やアミノ分解法などによって、ウレタン樹脂のリサイクルが技術的には可能であることがわかっている<sup>(4)</sup>。しかし、ウレタン樹脂の多くは断熱材やクッション材として使用されるため、比重が軽く、熱伝導率も極めて小さい。そのため、分解効率が悪くて経済的採算が取れず、実用化されていない。

当社は、ウレタン樹脂の分解の効率化と分解物の付加価値を高めることが重要であると考え、従来のバッチ方式の代わりに、押出機による連続分解方式を検討するとともに、ウレタン樹脂だけでなく、エポキシ樹脂への再生も試みた<sup>(5)(6)</sup>。

### 3 連続分解方式による分解実験

#### 3.1 実験装置・方法

実験に使用した連続分解方式の押出機は、東芝機械(株)製TEM37で、その模式を図2に示す。ウレタン樹脂及び分解剤は、それぞれホッパーと注入ベントから供給され、押出機のスクリーンの回転により圧縮、混合、加熱されて、分解物が出口から排出される。分解剤にはジエタノールアミンを使用し、ウレタン樹脂はポリエチレングリコールとイソシアネートを配合したものを最大5mm角に粉碎して試料とした。

また、同じ試料に対して、従来のバッチ方式による分解実験を行い、連続方式との分解性能を比較した。実験装置(フラスコ)を図3に示す。

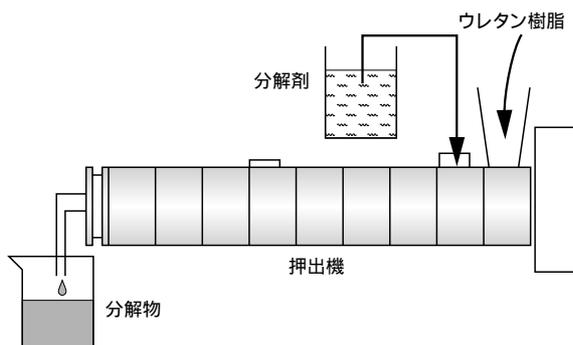


図2. 連続方式の分解実験装置 押出機のスクリーンの回転によって圧縮、混合、加熱が同時に行われ、ウレタン樹脂分解物が出口から排出される。

Extruder for continuous decomposition experiment

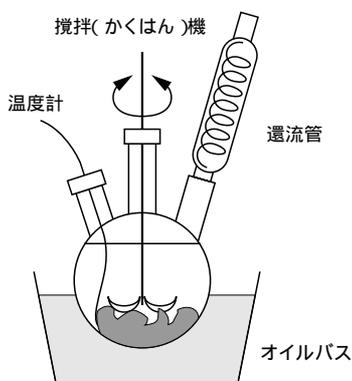


図3. 従来のバッチ方式分解実験装置 押出機を使用しない、従来のフラスコ分解装置を示す。

Conventional batch process

#### 3.2 分解実験の結果

分解実験の結果を表1に示す。ほぼ同じ温度で分解した場合、押出機では最長でも6分以内で完全に分解したが、バッチ方式の場合は最短でも45分、長い場合では3時間も必要であることがわかる。押出機によりウレタン樹脂が圧縮されて熱伝導率が上がり、その分、分解反応が速くなったものと考えられる。

表1. 分解性能の比較

Comparison of decomposition processes

項目	ウレタン樹脂の比率( wt% )			
	83.3	90.9	95.2	
連続方式	分解温度( )	157	169	180
	分解時間( min )	3	6	6
バッチ方式	分解温度( )	180	180	180
	分解時間( min )	45	50	180

押出機の出口から排出されている分解物の状態を図4に示す。ウレタン樹脂は完全に分解され、透明感のある液体となっていることがわかる。

分解物の粘度の比較を図5に示す。押出機による分解物は、従来のバッチ方式によるものより低粘度で、取扱いが容易であることがわかる。

GPC( Gel Permeation Chromatography )による分解物の分子量分布の測定結果を図6に示す。バッチ方式による分解物の分子量分布は低分子量から高分子量まで広く分布するが、押出機で分解した連続方式の場合、その分布がシャープになり、反応が短時間で完了していることを裏づけている。

以上の結果から明らかなように、押出機の圧縮によって熱



図4. 押出機から排出された分解物 ウレタン樹脂が完全に分解され、透明感のある液体となって押出機の出口から排出される。

Appearance of decomposed product

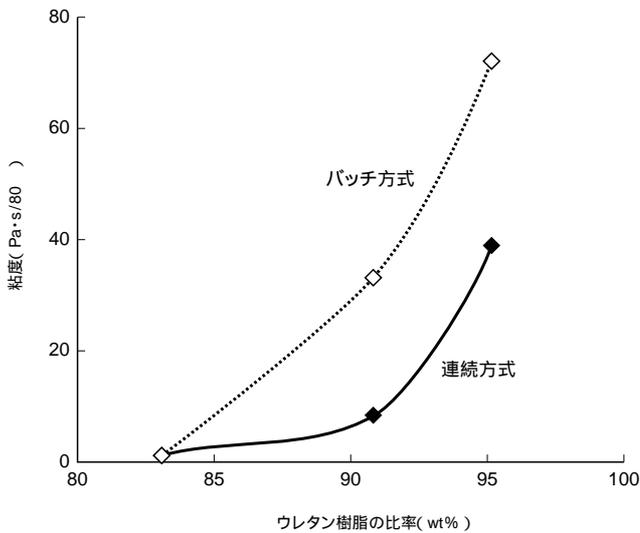


図5. 分解物の粘度比較 押出機によって生成した分解物は粘度が低く、取扱いが容易である。

Viscosity of decomposed products

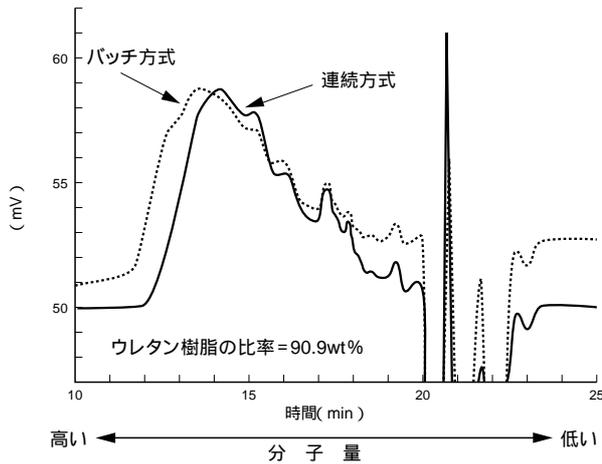


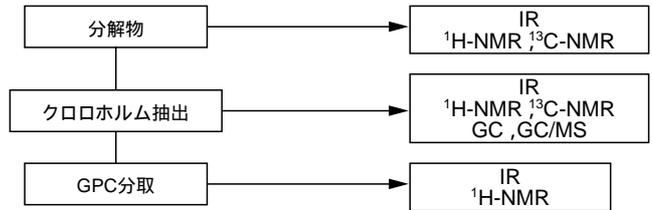
図6. 分解物の分子量分布の比較 押出機によって生成した分解物の分子量分布はシャープとなり、反応が短時間で完了していることを裏付けている。

Gel permeation chromatogram of decomposed product

伝導率が向上し、律速段階であった加熱工程が大きく短縮された。これにより分解反応が短時間で完了し、その分、分子量の分布がシャープになり、粘度も低くなったのである。

### 3.3 分解物の分析

ウレタン樹脂分解物を効果的に再生するには、分解物の組成などを把握する必要がある。図7の分析フローにより分解物を分析した結果、大部分はウレタン結合の一部が分解されてできたオリゴマーであり、全体の68wt( weight)%を占める。第二の成分は、ポリエチレングリコール、又はウレタン結合が部分的に分解されて生成したポリオール部分主体のオリゴマーが28 wt%であると推定される。



IR : InfraRed spectrophotometry( 赤外分光光度法 )  
 NMR : Nuclear Magnetic Resonance( 核磁気共鳴 )  
 GC : Gas Chromatography( ガスクロマトグラフィー )  
 MS : Mass Spectrometry( 質量分析法 )

図7. 分解物の組成分析のフロー 分解物を効果的に再生するため、分解物の成分が詳細に分析される。

Analysis flowchart for decomposed product

## 4 分解物の再生実験

上記の分析結果でわかるように、分解物のほとんどはOH基及びアミン基を持つ化合物で、いずれもイソシアネート又はエポキシ樹脂とよく反応し、ウレタン樹脂又はエポキシ樹脂に再生可能であると考えられる。

そこで、実際の冷蔵庫のウレタン樹脂を分解し、その分解物をウレタン樹脂及びエポキシ樹脂に再生することにした。

### 4.1 ウレタン樹脂への再生

冷蔵庫のウレタン樹脂のバージン材を粉碎し、押出機により前項の分解実験と同じ要領で分解した。分解剤は3章の実験と同じくジエタノールアミンを使用し、分解時のウレタン樹脂の比率を87.5 wt%とした。

上記の条件による分解物をバージン材のウレタン樹脂のポリオール成分に混ぜ、更にバージン材のイソシアネート成分を加えて高速攪拌(かくはん)し、発泡体のウレタン樹脂を作成した。こうして再生したウレタン樹脂の特性を表2にまとめた。

表2. 再生ウレタン樹脂の特性

Properties of reproduced polyurethane

項目	1	2	3	バージン材
分解物添加量 ( wt%)	9.6	18.5	26.7	0
密度 ( kg/m <sup>3</sup> )	28	31	28	25
圧縮強度 ( MPa )	0.143	0.180	0.092	0.138

表から明らかなように、分解物の添加量が増えるほど再生ウレタン樹脂の圧縮強度が大きく低下するが、約20%までの添加量ではバージン材と比較して強度の低下がなく、逆に向上する傾向を示している。

また、再生したウレタン樹脂の外観は、図8に示すとおり、バージン材のものとほとんど同じで、十分使用できると考え

5 あとがき



図8. 再生ウレタン樹脂の外観 再生ウレタン樹脂はバージン材とほとんど同じ外観で、十分使用可能であると考えられる。

Appearance of reproduced polyurethane

られる。

4.2 エポキシ樹脂への再生

ウレタン樹脂分解物はウレタン樹脂だけでなく、以下のとおり、エポキシ樹脂にも再生可能である。

再生実験に使用したウレタン樹脂は、83～91年に生産された使用済みの冷蔵庫からウレタン断熱材だけを取り出して、最大5 mm角に粉砕したものである。分解剤は3章の実験と同じくジエタノールアミンを用い、ウレタン樹脂の比率を83.3 wt%とした。押出機によって分解した分解物を、エポキシ樹脂100部に対して40部添加し、140℃で一晩加熱して硬化させた。

再生した樹脂の機械的特性及び電気的特性を、JISK6911に準じて測定した結果を表3に示す。表3から明らかのように、ウレタン樹脂分解物を硬化剤として使用した再生エポキシ樹脂は、比較材(通常の酸無水物硬化エポキシ樹脂)と比較して、機械的特性及び電気的特性がほぼ同じであることがわかった。

表3. 再生エポキシ樹脂の特性(JIS K 6911に準ずる)

Properties of reproduced epoxy resin

項目	再生材	比較材
曲げ強度 (MPa)	113.8	112.8
曲げ弾性率 (MPa)	3,364	3,040
体積抵抗率 (Ω・m)	$1.2 \times 10^{13}$	$3.2 \times 10^{13}$
比誘電率 (-)	4.9	4.7
tan (％)	1.0	1.8

今回の比較材料は、ワニスや注型樹脂などの電気絶縁材料によく使われている樹脂であり、再生材もこの樹脂と同等の性能を持つため、同様な用途への適用が期待される。

以上述べたとおり、冷蔵庫の断熱材のウレタン樹脂は、圧縮、加熱、混合の三つの機能を同時に行える押出機によって、従来の方法より効率よく、多量に分解処理できることがわかった。更に、この方法で得られた分解物は分離・精製が不要で、そのままウレタン樹脂やエポキシ樹脂に再生でき、バージン材と比較して、ほぼ同じ特性を持つことがわかった。

従来の技術ではウレタン樹脂に限らず、他の樹脂でも、ケミカルリサイクルの場合においては分解反応が複雑で、複数の化合物の生成や分解剤の残存などがあり、再生する前に分解物の分離・精製など煩雑な工程が必要である。しかし、今回開発した技術では、使用した分解剤は、分解物の骨格の一部に組み込まれ、しかもそれ自身はイソシアネートやエポキシ樹脂などと反応するため、分解物の分離・精製工程が不要であり、廃棄物がいっさい発生しないゼロエミッションが可能であることがわかった。

今後、実用化に向けて開発を進めていく。

文献

- (1) カオ ミン タイ,ほか.“エポキシ樹脂のケミカルリサイクル”.エコデザイン '99 ジャパンシンポジウム論文集.東京,1992-12.,p.242-245.
- (2) Cao Minh Thai, et al. “Chemical Recycling for Epoxy Resin”. Environmental Conscious Materials - Ecomaterial, H. Mostaghaci Ed. Ottawa, 2000-8, Canada Industrial Minister. p.237-245.
- (3) 特許公告 昭42-10634.
- (4) ポリウレタンテクニカルレポート.日本ウレタン工業会.1~4.
- (5) カオ ミン タイ,ほか.“ウレタンのケミカルリサイクル技術(1)連続分解法の検討”.日本化学会第79春季年会2001,講演予稿集II,2E6 10.神戸,2001-3,日本化学会.p.830.
- (6) 佐谷志保子,ほか.“ウレタンのケミカルリサイクル技術(2)ウレタン樹脂への再生”.日本化学会第79春季年会2001,講演予稿集II,2E6 11.神戸,2001-3,日本化学会.p.830.
- (7) カオ ミン タイ,ほか.“ウレタンのケミカルリサイクル技術(3)エポキシ樹脂への再生”.日本化学会第79春季年会2001,講演予稿集II,2E6 12.神戸,2001-3,日本化学会.p.830.
- (8) Shioko Saya, et al. “Chemical Recycling for Polyurethane”. International Symposium on Materials in the Automobile Industry. Toronto, 2001-8, The Metallurgical Society of CIM.



カオ ミン タイ CAO MINH THAI .D.Eng.

研究開発センター 環境技術・分析センター 研究主幹,工博。樹脂やプラスチックのリサイクル技術の研究・開発に従事。Environmental Engineering & Analysis Center



佐谷 志保子 SAYA Shioko

研究開発センター 環境技術・分析センター。樹脂やプラスチックのリサイクル技術の研究・開発に従事。Environmental Engineering & Analysis Center