

テクニカルレポートVOL.1

# POLYURETHANES RECYCLE & RECOVERY

## 日本ウレタン工業協会

ウレタンフォーム工業会 TEL (03) 3504-1828  
ウレタン原料工業会 TEL (03) 3591-1855

### 1 はじめに

### 2 ポリウレタンはリサイクル可能な樹脂

### 3 ポリウレタンのリサイクル技術

#### 3-1 マテリアルリサイクル技術

- ①熱プレス成形法
- ②接着プレス成形法
- ③押出成形法
- ④フィラー用途

#### 3-2 ケミカルリサイクル技術

- ①グリコール分解法
- ②アミン分解法
- ③加水分解法（苛性ソーダ法）

#### 3-3 エネルギーリサイクル

#### 3-4 その他の技術

### 4 まとめ



資源保護のため再生紙を使用しております。  
00.02.

日本ウレタン工業協会

# POLYURETHANES RECYCLE & RECOVERY

ポリウレタンリサイクル テクニカルレポート

## はじめに

ポリウレタンは1937年ドイツ, Otto Bayer教授らにより世界で初めて発明されてから55年, 我が国に於いても工業化されて以来30年余を経た今日, あらゆるところで, 私たちの生活の中に溶け込み, 成長を遂げてきました。ポリウレタンは基本的には, 2種類の主原料, すなわちポリオールとポリイソシアネートに, その他の副原料を混合反応することにより, 比較的簡単な設備で, 軟質ポリウレタンフォーム, 半硬質ポリウレタンフォーム, 硬質ポリウレタンフォーム, ウレタンエラストマー等, 幅広い性質の製品を作ることが出来ます。(表1) しかし, あと数年で21世紀を迎えるにあたり, 私たちの豊さを支えて来たポリウレタンも, 他の樹脂と同様, 資源の枯渇問題, 環境破壊問題に直面しております。ポリウレタンが我々の生活に与えてくれる様々な便利さを, これからの地球環境に対する配慮を踏まえながら, 私たちの次の世代に残して行かなければなりません。このために日本ウレタン工業協会は環境問題に対し積極的に取り組み, 既に「人と地球にやさしいポリウレタン」と題したポリウレタンのリサイクルについての小冊子<sup>1)</sup>を発行していますが, 更にこの度, ポリウレタンがリサイクル可能な樹脂であることをいくつかの事例をあげ, 技術的な面から概論編としてまとめてみました。

表1 ポリウレタンの応用分野

ウレタンの分類	おもな応用・用途
軟質ポリウレタンフォーム	家具・自動車・航空機・鉄道用シート 寝具・衣料・スポーツ用品, 農業用
半硬質ポリウレタンフォーム	自動車用緩衝材, 遮音材
硬質ポリウレタンフォーム	断熱材, 建材, 構造材
ウレタンエラストマー	自動車用内外装材, 靴底, 工業材料 スポーツ用品
その他	塗料, 接着剤, シーラント, 繊維, 皮革

## 2 ポリウレタンはリサイクル可能な樹脂

1991年における日本のプラスチック総生産量は, 図1に示されているように, 約1,280万トン(熱硬化性樹脂:16%, 熱可塑性樹脂:84%)と統計<sup>2)</sup>されています。この中でポリウレタン製品は, 1991年の軟質, 半硬質, 硬質各フォームの生産量の合計は31万トン弱で, これにエラストマー2万トン強, RIM製品約3万トン, その他が更に加わります。図2<sup>3)</sup>は軟質, 硬質ウレタンフォームの用途分野別比率を示します。

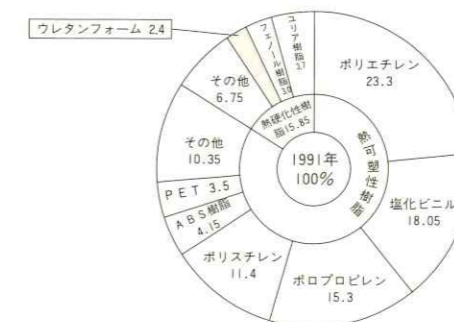


図1 生産量から見たプラスチック樹脂比率 (12,801,594 t)

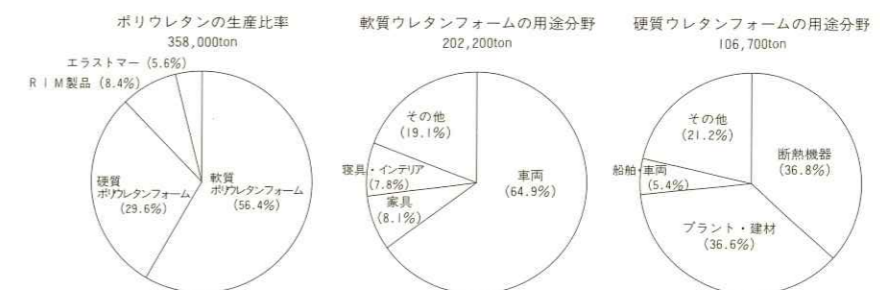


図2 ポリウレタンフォームの用途分野別比率

このようにポリウレタンはプラスチック樹脂全体から見ると, 3%と少ない生産量です。しかし, 発泡品はかさ比重が小さく, 重量に比してポリウムはもう少し高い比率になります。

ポリウレタンは区分の上からは熱硬化性樹脂ですが, 他の熱硬化性樹脂には見られない, 温度の変化により様々な性質を示す多変性樹脂です。ポリウレタンバンパーを例にとってみますと, -50~130℃では熱硬化性を示しますが, 温度を約160℃に上げると熱可塑性を示し始めます。更に温度を200℃迄上げると, ポリウレタンは低分子の重合体, 単量体に解離されます(解重合性), そして230℃になると更にシンプルな化合物に分解する性質, 熱分解性を示します。このような多変性を利用し各特性領域で様々なリサイクル技術が開発されています。



### 3 ポリウレタンのリサイクル技術

現在実施され、または実施可能と考えられているポリウレタンのリサイクル技術を図3に示します。そして又その具体的な技術内容について以下に紹介致します。

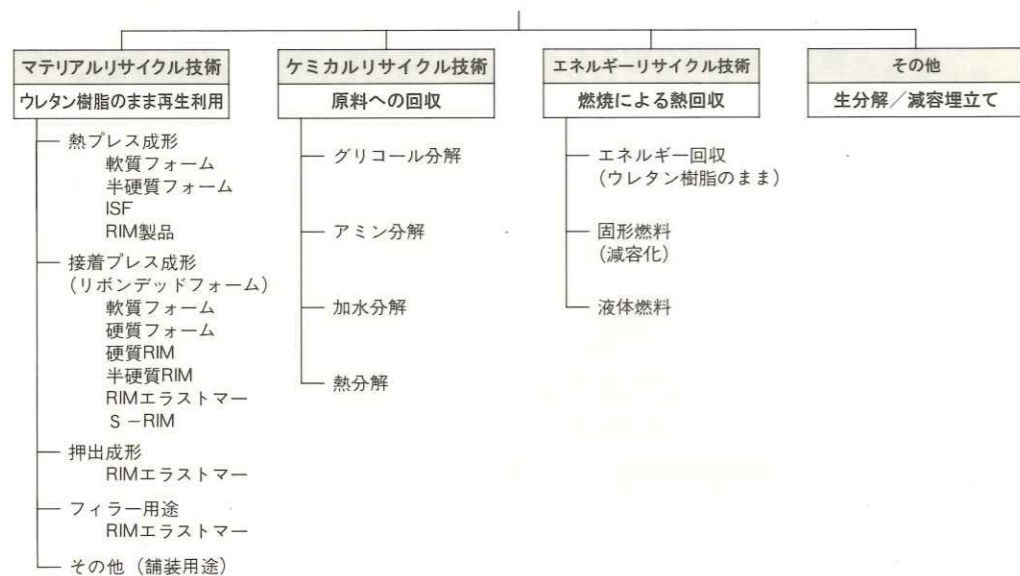


図3 ポリウレタンのリサイクル技術

#### マテリアルリサイクル技術

マテリアルリサイクルは、ウレタン樹脂のまま再生利用する技術で、熱プレス成形、接着プレス成形、押出成形があり、その他充填材(フィラー)としての用途があります。

##### (1)熱プレス成形

この方法は、接着剤を一切使わないでポリウレタンの粉砕物を加熱、加圧することのみで成形する方法です。これはウレタンが約160℃から200℃で熱可塑性を帯び、加圧により自己接着されるウレタンの多変性の特性を応用した成形技術であり、この方法によりウレタンバンパーの廃材をマッドガードへのリサイクルが検討されています。

##### (2)接着プレス成形

この方法はポリウレタンを粉砕機によりチップ化し、ウレタン系接着剤等を塗布し、加熱反応により接着成形する方法です。この方法はリボンデッド成形とも言われています。古くからポリウレタンのリサイクル方法として最も多く採用され、工業化されて来ました。

#### 軟質ポリウレタンフォーム

軟質ポリウレタンフォームスラブの断材等を粉砕機によりチップ化し、ウレタン系接着剤を塗布し型に充填し水蒸気の熱と水との反応により固着成形され、クッション材、カーペットの裏打ち材、サポーター等への用途に使用されています。またチップのまま、枕や人形等の詰め物にも多く使われています。図4は軟質ポリウレタンフォームの接着プレス成形工程を示します。

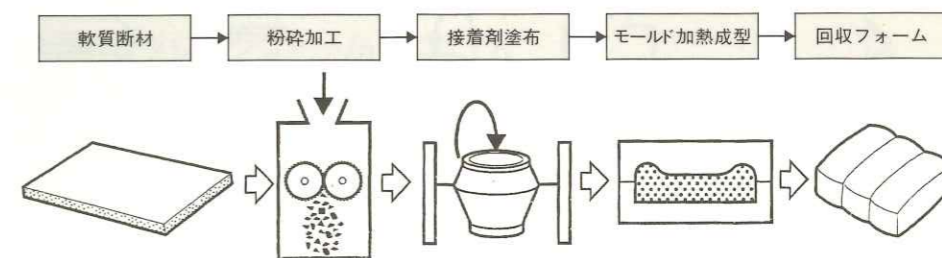


図4 軟質ポリウレタンフォームの接着プレス工程

#### 硬質ポリウレタンフォーム

硬質ポリウレタンフォームへの応用としては、断熱ボード製品の廃材を粉砕し接着剤で固め、熱プレスして板状製品への使用が検討されています。基本的な成形工程は図4と同じです。

#### 半硬質ポリウレタンフォーム

半硬質ポリウレタンフォームは自動車のクラッシュパッド等の内装部品によく使われています。このものは他樹脂と複合化されているため、粉砕され、接着剤を用いて成形品、例えばドラムストッパーや板状成形品などが試作されています。また、トリミング、塩ビ表皮、ポリウレタンフォームを分離する方法として、圧縮空気でブローすることにより吹上げ、比重差を利用し分離します。分離された塩ビは更に細かく粉砕されトランクマット等に、またポリウレタンフォームのチップはヘッドレストやアームレストに成形されて、再利用できると報告されています。<sup>(4)</sup>



## OLYURETHANES RECYCLE & RECOVERY

### RIMエラストマー

RIMバンパーを粉砕して接着剤を塗布し型の中に充填し、加熱プレス成形して、マッドガード等へのリサイクルが行われています。図5はこの工程を示します。尚最近のSPI (The Society of the plastics industry) のシンポジウム等での発表によると、海外ではRIM品の処理方法についての検討結果が多く発表されています。<sup>(5)</sup>

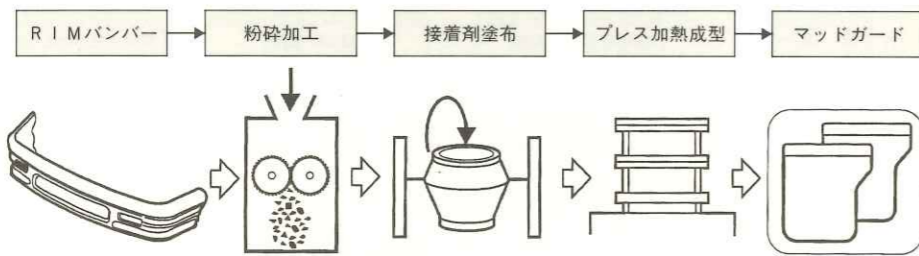


図5 RIMバンパーの接着プレス成形工程

### (3)押出成形法

この方法は最近のSPIのシンポジウムで発表されたもので、軟質マイクロセル・ポリウレタンフォーム（インテグラルスキンフォーム）の廃材を微粉末にし、熱可塑性樹脂（熱可塑性ポリウレタン等）を混入、押出成形機でペレット化し、インジェクション成形する方法です。鞋底等への利用が報告されています。図6<sup>(6)</sup>

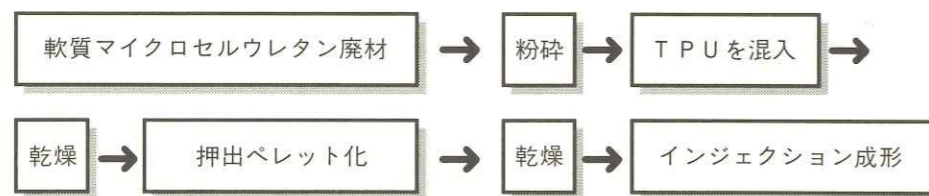


図6 押出成形工程

### (4)フィラー用途

ポリウレタンの廃材を粉砕して得られるチップや粉末を、そのまま充填材（フィラー）として利用されています。事例を次に示します。

#### ①RIMエラストマー

ウレタンRIM製品を微粉末化し、原料中に混合しR-RIM用フィラーとして使用する方法が検討されています。図7の様に3成分注入機を使用し、その内の1成分をフィラー供給用に使い、再びバンパー等のR-RIM製品に再利用出来ることが報告されています。<sup>(7)</sup>

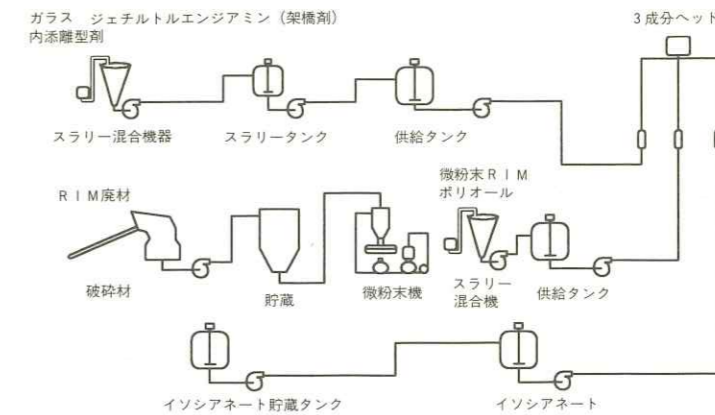


図7 ウレタンRIM廃材の原料フィラー3成分リサイクル工程

### ②硬質ポリウレタンフォーム

硬質ポリウレタンフォーム廃材のフィラーへの用途としては、これを粉砕してセメント用フィラーとして実用化しているところがあります。図8に示す通り、粉砕されたフォームは屋根用グラウンドモルタルの1成分として使用されており、断熱効果、軽量化、加工性（釘打ち可能）に優れる等の特徴を有します。<sup>(8)</sup>

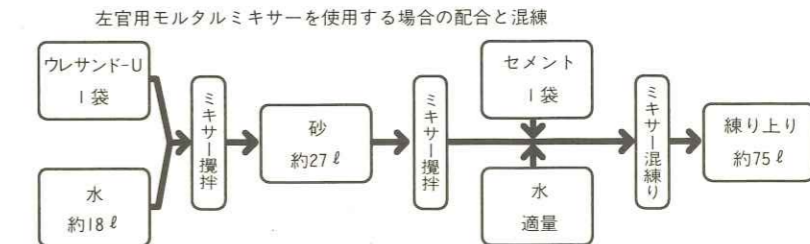


図8 硬質ポリウレタンフォームをセメント用フィラー材としての応用

### (5)その他（舗装用途）

#### ウレタンエラストマー

ウレタンエラストマーは、粉砕してチップ化し、陸上競技場、ジョギングコース、多目的グラウンド等の弾性層及びトッピング仕上材として使用されています。（図9）

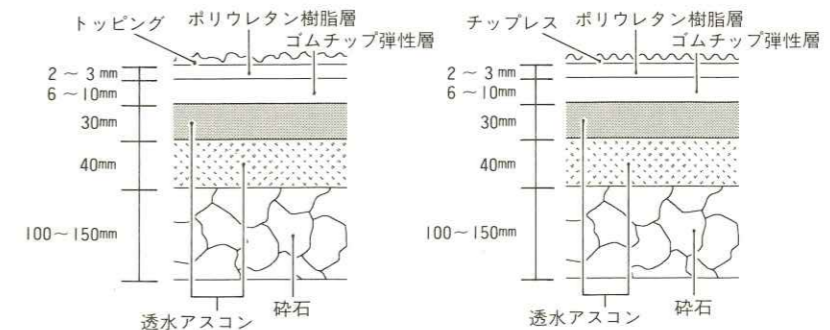


図9 標準断面層



## POLYURETHANES RECYCLE &amp; RECOVERY

## ケミカルリサイクル技術

これはポリウレタンを化学的な分解により、ウレタン原料に回収する方法です。この方法は、解重合により低分子（原料）化されるポリウレタンの多変性を応用したものです。次に各分解法による具体的事例について示します。

## (1)グリコール分解法

この方法は低分子脂肪族ジオールと触媒を用いウレタンを200℃付近にて分解しポリオールを回収するもので、日本では現在、この方法により、極小規模ですが化学的回収プラントが操業しています。図10はこのグリコール分解法を用いた硬質ポリウレタンフォームについてのポリオールの回収工程を示します。

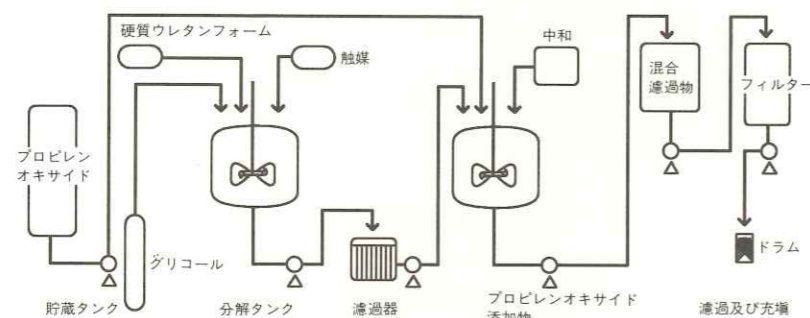


図10 グリコール分解法工程図

## (2)アミン分解法

ポリウレタンは第1級、第2級アミン化合物によっても容易に分解されます。分解の機構はエステル交換反応であるグリコール分解法にやや似ています。ウレタンあるいはウレアから、低分子量の水酸基またはアミノ基含有化合物を生じます。この反応の特徴はアミノ基の活性が強いため150℃以下の低い温度でも容易に分解されます。更にグリコール分解法では分解生成物がカルバメート中間体であるのに対してこの方法では、完全にモノウレアまで分解されます。

## (3)加水分解法（苛性ソーダ法）

この方法は分解剤として苛性ソーダを使用し、ウレタン等の結合を加水分解し、再び元の原料として回収する方法です。軟質ポリウレタンフォーム、硬質ポリウレタンフォームの回収ポリオール・パイロットプラントが検討されて来ました。また加水分解法として、アルコラート・苛性アルカリ法を採用したパイロットプラントも稼働し、これらは、いずれも技術的には完成されていますが、経済的な問題がまだ残されています。

## エネルギーリサイクル

これは、ポリウレタン廃棄物を直接燃料とする方法や、エネルギー回収として、特にRIM品より水蒸気や燃料ガスを得る方法が検討されています。この場合、石炭や燃料油と異なり、排出ガス成分には二酸化硫黄は全くなく、窒素酸化物も少ない等の利点が報告されています。<sup>9)</sup>天然・合成材料を問わず、窒素原子を含む化合物は、燃焼条件により、シアンガスを発生することがあります。ウレタンも窒素原子を含有する為、燃焼条件によっては、微量のシアンの発生が見られますが、天然の樹脂に比べ決して多いものではありません。<sup>10)</sup>（表2）また発熱量も約7000cal/gと、他のオレフィン系樹脂に比べても高くなく、燃料として使用されている石炭に近い数値であり、今後エネルギー資源として大いに期待できます。<sup>11)</sup>（表3）

表2 含窒素ポリマーからのHCN  
(500℃, 空气中)

ポリマー	mgCN/g
羊毛	67.7
アクリル繊維	20.4
ナイロン繊維	1.63
いわし干物 (12%H <sub>2</sub> O)	5.33
硬質PUF (TDI)	0.48
軟質PUF (TDI)	0.11

表3 ポリマーの燃焼熱

ポリマー	cal/g
ポリエチレン	11140
ポリプロピレン	10506
ポリスチレン	9604
ABS	8424
ナイロン	7371
塩化ビニル	4315
ウレタン(RIM)	6700~7660

## その他の技術

今やプラスチック廃棄物を埋め立てることは、社会問題となっていますが、これはプラスチックが低密度のためかさばること、推肥化しにくいことが理由にあげられています。減容化に関する技術では、ポリウレタンフォームは他の熱可塑性樹脂と共に2軸押出機により熔融減容化が可能です。その他、微生物による分解が、将来廃棄物処理の有用な手段になる可能性を持っていると考えられます。ポリウレタンのカビ等の作用による劣化に関する研究発表<sup>12)</sup>がされており、それによると、ポリエーテル系ポリウレタンは他のプラスチックと同じように菌類により崩壊しにくく、これに対して、ポリエステル系ポリウレタンはかなり崩壊することが観察されています。尚、日本では最近「生分解性プラスチック研究会」が官民合同で発足しました。今後このような研究会においてもポリウレタンの微生物分解の研究が論じられることでしょう。



# P

## POLYURETHANES RECYCLE & RECOVERY

### 4 まとめ

ポリウレタン廃棄物処理問題は、世界的な環境問題や資源の活用を考えるとき、他のプラスチック廃棄物と同様、もはや避けて通ることが出来ない段階に来ております。積極的な再利用としては軟質ポリウレタンフォームのリボン品が技術的にも確立され、クッション材やその他の詰め物材として使われており、更に今後いろいろな用途開発によって多くの利用が可能であると考えられます。たとえば、少し手をかけて再使用方法(マテリアルリサイクル)、燃焼時の発生熱量の有効利用法(エネルギーリサイクル)、原料の再生、有用中間物質への変換・利用方法(ケミカルリサイクル)、無毒性物質への変換法(生分解)、または、これらの組み合わせなどが考えられ、これらの研究開発が積極的に進められつつあります。

尚、ポリウレタン廃棄物処理検討に関する世界的な動きを見ますと、アメリカにおいてはSPI(The Society of the Plastics Industry)のポリウレタン部会があり、既にPURRC(The Polyurethane Recycle & Recovery Council)が組織され、様々な活動を開始しており、ドイツでも、プラスチックリサイクル協会EWK(Entwicklungsgesellschaft fuer Wiederverwertung von Kunststoffen)が組織され検討が始まっています。日本では、日本ウレタン工業協会JUII(The Japan Urethane Industries Institute)にリサイクル対策委員会が設置され、国内外の他団体との情報交換も行いつつ活動を開始しております。以上ポリウレタンのリサイクル技術に関しての概略を述べてきましたが、リサイクルを実施する上での共通の問題として、収集、分別を含め経済的にリサイクルシステムの輪をうまく回す必要があります。また、ここで述べて参りましたリサイクル技術はいずれも商業ベースで実用化するためにはその経済性、回収のシステム、量産技術、用途や市場の開拓など多くの困難な問題が横たわっており、これらを一つづつ、どのようにして解決していくのかが、これからの課題です。

### 参考文献

- (1) 日本ウレタン工業協会「人と地球にやさしいPOLYURETHANE」
- (2) 社団法人プラチック処理促進協会「ファクト・シート」P-23
- (3) フォームタイムズ1992.7.25
- (4) Seiji Miyama(Nissan Motor)「Conservation and Recycling」10[4] P265~272 (1987)
- (5) W.RASSHOFER,U.LIMAN and J.WAGNER「Material Recycling of RIM-Polyurethanes」SPI,91',POLYURETHANES WORLD CONGRESS P636  
REMORGON,G.H.DEAN,R.L.TABOR and M.ZAWISZA「The Processing and Use of RIM Regrind」SPI,91',POLYURETHANES WORLD CONGRESS P653
- (6) S.FRANYUTTI,P.SEIFERT,O.H.CLOUTIER,Recycling of Flexible Microcellular Polyurethane Foam,SPI,91',POLYURETHANES WORLD CONGRESS P698~704
- (7) REMORGON, G.H.DEAN, R.L.TABOR and M.ZAWISZA「The Processing and Use of RIM Regrind」SPI,91',POLYURETHANES WORLD CONGRESS P657
- (8) 宇部興産,「ウレサンドーU」取扱マニュアル
- (9) G.F.Baumann,J.I.Myers,and W.J.Farrissey「Proceedings of Polyurethane」SPI,91',POLYURETHANES WORLD CONGRESS P657
- (10) K.Asida,F.Yamauchi,M.Katoh,and T.Harada「Journal of Cellular Plastics」Vo.10,NO.4 July/Aug,1974,P181~185
- (11) 喜多伸之「プラスチックの燃焼性」P12  
I.F.BAUMANN and W.J.FARRISSEY「Energy Recovery from Automotive RIM parts」SPI,91',POLYURETHANES WORLD CONGRESS P356
- (12) Richard T.Darby and Arhtur M.Kaplan,Fungal「Susceptibility of Polyurethanes Applied Microbiology」vol.16,NO.6 P900~905,1968