

POLYURETHANES RECYCLE & RECOVERY

テクニカルレポートVOL.4

1. はじめに	1
---------------	---

2. ケミカルリサイクル概要	2
----------------------	---

3. 各論	
3.1 グリコール分解法	3
3.2 アミン分解法	3
3.3 加水分解法	4
3.4 タンデムケモリシス	4
3.5 アンモニア分解法	4
3.6 熱分解法	6

4. リサイクル事例集	7
-------------------	---

5. まとめ	21
--------------	----

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



資源保護のため再生紙を使用しております。
98.10.

POLYURETHANES CHEMICAL RECYCLE

1. はじめに

ポリウレタンのリサイクルについては極めて多くの実用例があります。日本ウレタン工業協会リサイクル対策委員会においては、ポリウレタンのリサイクルについて過去テクニカルレポートVol.1（概論編）、Vol.2（マテリアル編）及びVol.3（サーマル編）を発行し、リサイクルの現状について述べて来ました。本資料ではポリウレタンのケミカルリサイクルについて紹介します。

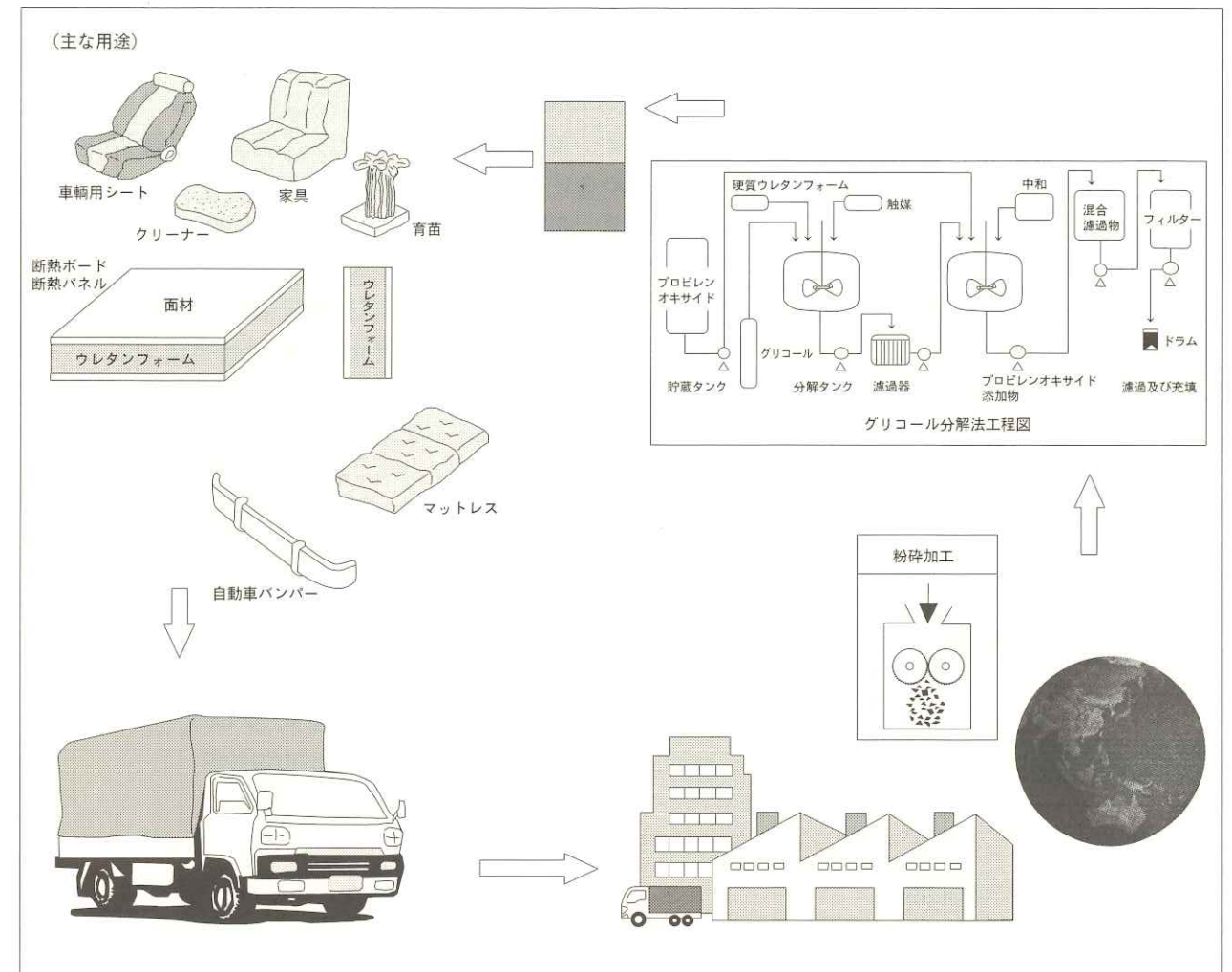
ケミカルリサイクルはポリウレタンを低分子量のモノマーあるいはオリゴマーに化学分解し、液状化して再利用する方法です。^(1-15,17-19,21,24,30-42) 化学分解の方法には化学反応の種類により5種類のタイプに分ける事ができます。それは、グリコール分解、^(31,38,40,43) アミン分解、⁽²⁾ アンモニア分解、^(1,32,38,41) 加水分解、及び^(16,22,23) 熱分解です。グリコール分解又はアミン分解した後、これらの液状化学分解生成物を開始剤としてアルキレンオキシドを付加重合し、^(8,12,13,39,40) ポリエーテルポリオールを合成する方法をタンデムケモリシスと呼んでいます。本資料においては、回収ポリウレタンの前処理工程、それぞれの化学分解プロセスの特徴、分解物の性状、再利用方法、再生品の物性などについて紹介します。ポリウレタンのケミカルリサイクルの現状を工業的に実用化されているもの、実用化が検討されているもの、基礎研究の段階のものに分けて、表1に示しています。

表1 - ポリウレタンのケミカルリサイクルの現状 - 方法と応用例

化学分解の法	軟質フォーム	硬質フォーム	半硬質/ISF	RIMエラストマー
グリコール分解法	◎	○	◎	◎
アミン分解法	△	△	△	△
加水分解法	△	△	△	△
タンデムケモリシス	○	◎	○	○
アンモニア分解法	△	△	△	△
熱分解法	△	△	△	△

◎ 実用化、企業化中
○ 開発段階
△ 基礎検討中

2. ケミカルリサイクルの概要



ポリウレタン回収

軟質、半硬質及び硬質
ウレタンフォーム
家具
寝具
自動車シート
ハンドル
冷蔵庫
建材

前処理工程

・ウレタンの種類の分別と異物の除去。
・粉碎又はチップ化
・圧縮減容化
(必要に応じて)

化学分解

ポリウレタンをグリコール、アミン、アンモニア、水等と反応させ、ウレタン結合を切断し、低分子量の液状物質に変換する。

再利用

・建材用、硬質ウレタンフォーム
・ホットエアダクト (自動車部品)
・工具運搬用プラスチック容器

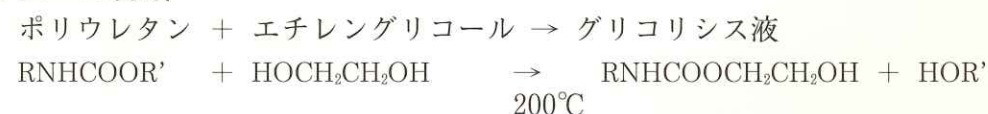
3. 各論

3.1 グリコール分解法

(1)プロセスの概要

ポリウレタンは水酸基などの活性水素を持つ化合物（例えば、種々のアルコール）、又はグリコール等によりウレタン結合及びユリア結合を分解することができます。これらの化学分解の中で化学反応として、又、製造プロセスにおける設備上の設計等において最も効果的な方法としてグリコールを使用する方法があり、これをグリコール分解法と言います。2-10mmにチップ化された回収ポリウレタンを反応容器に投入します。分解液としてエチレングリコール、触媒として少量のアルカノールアミンを添加し、約200℃で加熱します。1～2時間加熱するとポリウレタンが液状化し、水酸基価400-600mg KOH/gのポリオール混合物が得られます。グリコール分解の機構は下記に示してあります。

グリコール分解



分解物性状例

OH価	470mg KOH/g
粘度	1940 mPa.s

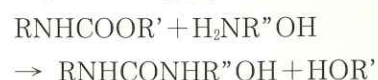
(2)再生品の用途

バンパー、靴底、接着剤、硬質ウレタンフォーム等

3.2 アミン分解法

(1)プロセスの概要

粉碎又はチップ化されたポリウレタンをアルカノールアミン（例えばモノエタノールアミン）に添加し数時間加熱するとポリウレタンがポリエーテルポリオール及び低分子量オリゴマーに分解します。例えば、140-150℃に加熱したジエタノールアミンにほぼ同量の前処理済みのポリウレタンを数時間かけて少量ずつ攪拌しながら添加し、さらに2時間加熱を続けると液状の分解物が得られます。液状の分解物は二層に別れ、上層から原料のポリエーテルポリオールと下層から低分子量オリゴマーが回収されます。アミン分解のメカニズムについては以下に示す通りです。

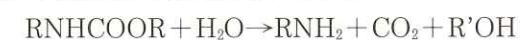


再生品の用途：断熱ボード、建材用パネル等

3.3 加水分解法

(1)プロセスの概要

ポリウレタンのウレタン結合を水との反応で分解し、選択的にポリオール、CO₂とアミンを回収する方法です。この分解法には常圧で行う場合と高圧で行う方法があります。高温・高圧で行われる方法が分解効率が良好です。反応の機構は下記の通りです。



3.4 タンデムケモリシス

(1)プロセスの概要

粉碎又はチップ化されたポリウレタン回収品をジエタノールアミンと水酸化カリウムの存在下で120℃で反応させます。アルカノールアミンによりポリウレタンが分解され、芳香族アミン、ポリオール、低分子量のカーバメート等の液状分解物が生成します。液状化した分解物にプロピレンオキシド及びエチレンオキシドを付加し、ポリエーテルポリオールを合成します。その合成ポリオールを原料として再利用します。プロピレンオキシド及びエチレンオキシドのフィード量により最終製品の酸基価は変わりますが、46.3重量%のプロピレンオキシドを付加重合した場合のポリオールの酸基価は156mg KOH/gで粘度は4950mPa.s/25℃です。

(2)プロセスの詳細及び使用原材料



(3)再生品の用途

バンパー、ホットエアダクト、硬質ウレタンフォーム等

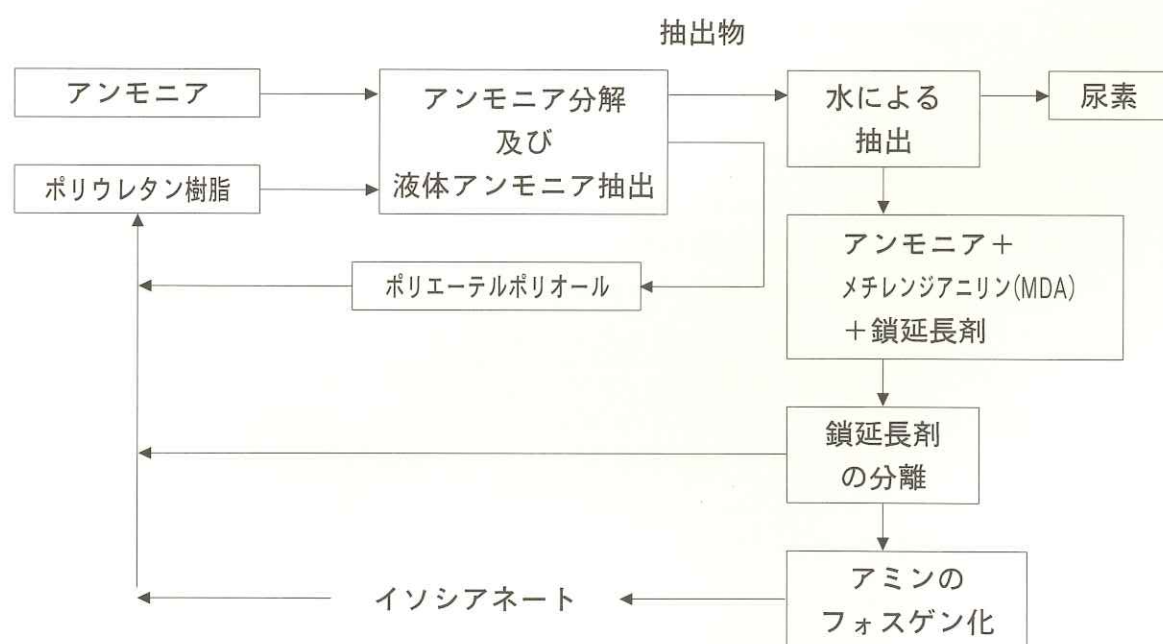
3.5 アンモニア分解法

(1)プロセスの概要

ポリウレタンエラストマー及び軟質ウレタンフォームは、ウレタン結合及び尿素結合をアンモニアで分解出来ます。分解生成物はポリオール、アミン及び尿素です。一定の条件のもとでポリエーテルポリオール、アミンはその分解物より分離されます。ポリオールは、ポリウレタン製造用の原料に再利用出来ます。又、回収したアミンはイソシアネートの合成用原料として再利用出来ます。例えば、下記の例で示す様にポリウレタンを同量のアンモニアと高温（139℃）高圧（14MPa）の下で約2時間反応させると、ポリエーテルポリオール、メチレンジアニリン（MDA）、鎖延長剤、及び尿素の混合物が得られます。

(ポリウレタン組成)	分解液 (重量%)
ポリエーテルポリオール 3官能、分子量：6000	ポリエーテルポリオール (66.5)
	+
鎖延長剤 1,4-ブタンジオール	MDA
	+
イソシアート ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)	1,4 BDO (32.5)
	+
	尿素

アンモニア分解によるポリウレタン樹脂のリサイクル・フローチャート



3.6 熱分解法

(1) プロセスの概要

ポリウレタンを熱分解して油化する方で、無酸素中で900℃近くの高温で単純に熱分解するか、あるいは40Mpa 500℃で水素ガス存在下で分解し液状化します。分解方法は次の通りです。

第1例 廃材を700-800℃に加熱された反応器に投入します。加熱された廃材はその基礎原料であるガスと油に分解します。ガスは工場の運転中にエネルギーとして使用し、油は精製して原料として使用します。

第2例 粉砕されたウレタン樹脂を水素添加反応器に投入し、40Mpa 500℃において水素と反応させる。この方法によりガソリンと類似の油とガスが得られます。

POLYURETHANES CHEMICAL RECYCLE

4. ケミカルリサイクル事例集

事例集-1 (東洋ゴム工業)

硬質ウレタンフォームのケミカルリサイクル (タンデムケモリシス)

1. 概要

図-1に示す様に硬質ウレタンフォームの屑、脂肪族ジオール、アルカノールアミン及び触媒を投入し、130-170℃で分解して褐色粘稠液体を得ます。この時起こる硬質ウレタンフォームの分解メカニズムは図-2に示すとおり、ジオールと硬質ウレタンフォーム屑の反応は水酸基を含むが遊離アミノ基を含まない生成物を生じます。一般的に硬質ウレタンフォームの様に比較的低分子量のポリオールからつくられたフォームの場合、分解液は均質な液体となります。この時点で得られた分解液は、表-1に示すとおり液体の性状及び発泡性において問題を有しています。この問題を解決するために、この液を濾過して異物を取り除いた後、プロピレンオキサイドを付加重合させ水酸基価の調整を行います。その後、pH調整を行い、濾過剤とともに濾過を行った後、製品となります。前処理工程、化学分解、及び再生ポリオールの製造等一連のプロセスは図-3に説明されているとおりです。

図-1 再生ポリオール製造フローチャート

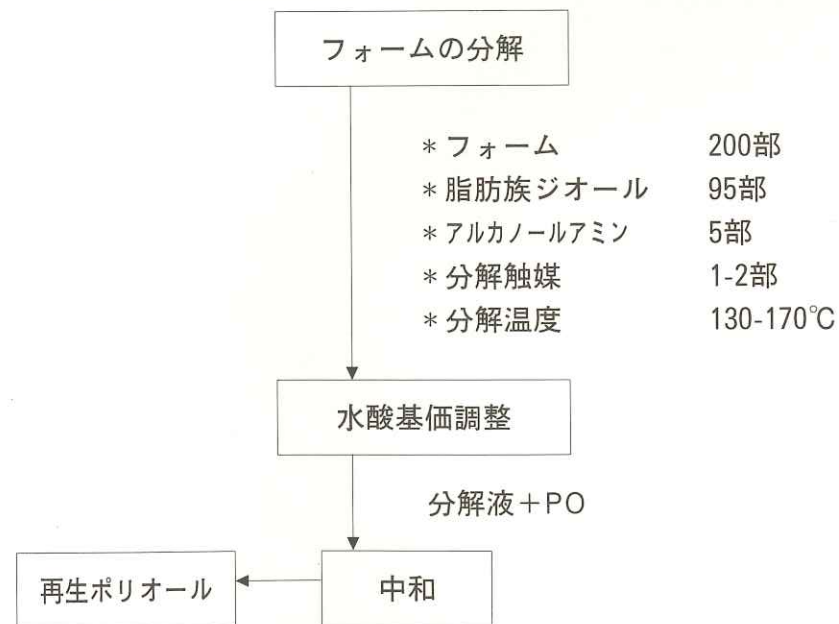


図-2 硬質ウレタンフォームの分解メカニズム

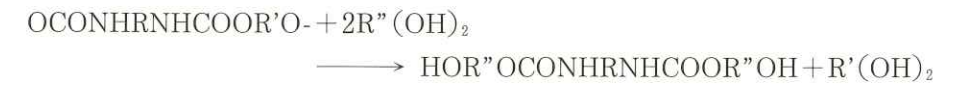
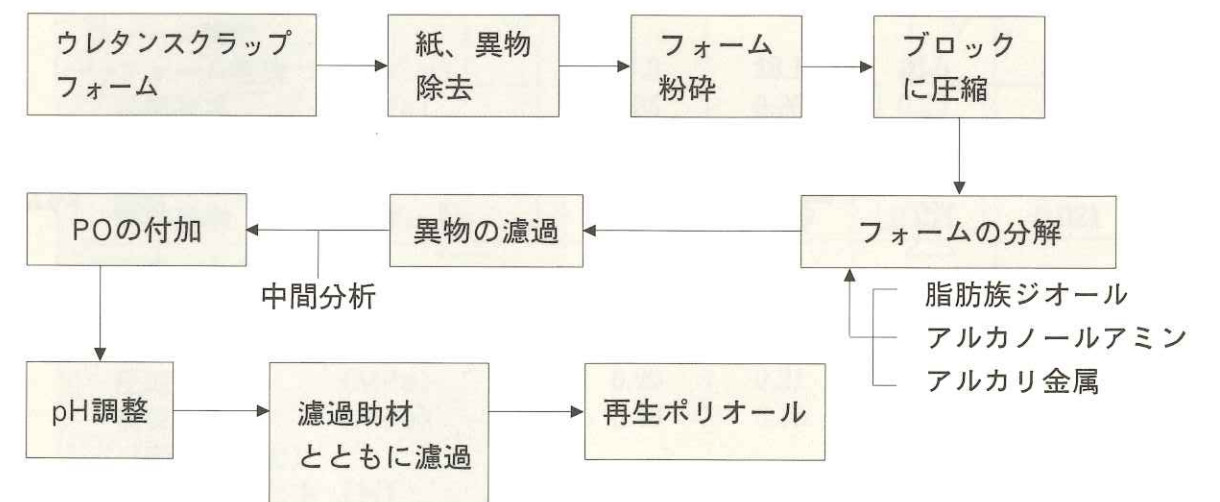


表-1 ケミカルリサイクル再生ポリオール

項目	中間分析	PO付加ポリオール
粘度 (mPa.s/25℃)	4,000-20,000	800-4,000
液性状安定性	分離あり	良好
ブレンド可能比率	10-15部	0-80部
発泡性		
セル荒れ	大	小
フライアビリティ	大	小
色調	黒褐色	褐色
水酸基価 (mg KOH/g)	550-750	420
比重	-	1.15
水分 (%)	-	0.07
pH	-	6.8

図-3 ウレタンスクラップ再生プロセス



2. ケミカルリサイクルプロセス

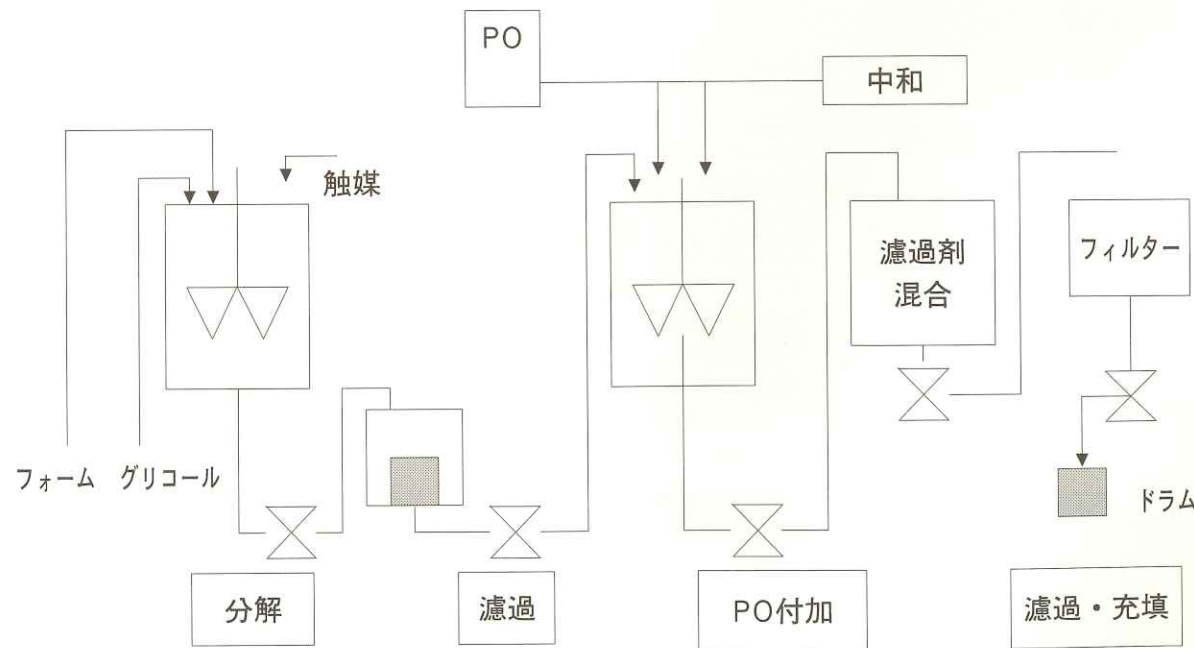
(1) 前処理工程 (スクラップ処理)

密度20-100kg/m³のウレタンフォームスクラップの前処理工程として、工程紙や異物の除去を行います。その後、粉碎機に投入してウレタン粉体とし、次にウレタン粉体を圧縮プレス機により、直径が約120mmで厚みが約35mmの円盤形状ブロックにそろえます。この時のブロック密度は約450-500kg/m³になるまで圧縮されます。

(2) スクラップの化学分解及び再生ポリオール製造

円盤状圧縮スクラップブロックとある種の脂肪族ジオール及び分解触媒としてアルカノールアミンとアルカリ金属を反応釜に一定比率で投入し、図-1に示される様に150℃前後で分解し、褐色の粘性液体(回収ポリエーテルポリオール)を得ます。回収率は約90%です。この回収ポリオールを濾過した後、反応釜に移して、プロピレンオキサイドを約8時間かけて一定量付加します。次に有機酸にて中和し、約10時間かけて脱水、濾過を経て再生ポリオールを得ます。この様にして再生されたポリオールの分析値の一例を表-1に、化学分解工程のプロセスフローチャートが図-4に示されています。この設備の生産能力は約400ton/年です。

図-4 ウレタンスクラップ化学分解及び再生フロー



(3) 再生ポリオールの基本性能

表-2に再生ポリオールを汎用のアミン系及びシュークローズ系バージンポリオールに70部まで混合し、同時に副原料として、触媒、整泡剤、難燃剤、発泡剤をブレンドした配合液の処方が示されています。このプレミックスレジジン配合液とジフェニルメタンジイソシアネートを混合攪拌し、フリー発泡した時の特性値を示しています。再生ポリオールの混合比率が70部処方(No.4)、バージンポリオールだけの処方(No.1)とフォーム物性上大きな変化の無い事が判ります。

表-2 再生ポリオール使用硬質ウレタンフォームの特性

項目	処方	No.1	No.2	No.3	No.4
再生ポリオール		0	30	50	70
ポリオールA (アミン系) (OHV=450, f=4)		50	35	25	-
ポリオールB (シュークローズ系) (OHV=530, f=5)		50	35	25	30
アミン触媒		1.5	1.5	1.5	1.5
シリコーン整泡剤		1	1	1	1
難燃剤		10	10	10	10
発泡剤		38	35	33	33
イソシアネートインデックス		110	110	110	110
発泡特性 (反応性, sec)					
クリームタイム		15	15	17	22
ゲルタイム		43	47	52	61
タックフリータイム		48	51	58	70
ライズタイム		53	56	65	80
フォーム特性					
フォーム密度 (kg/m ³)		27.3	28.1	28.0	30.0
圧縮強さ (MPa)		0.25	0.25	0.23	0.19
独立気泡率 (%)		96	96	94	90
低温寸法変化率 (%)		-0.8	-0.8	-0.4	-0.9
熱伝導率 (w/m.k)		0.020	0.020	0.021	0.021
ラミネートボード					
フォーム厚み (mm)		30	30	30	30
フォーム密度 (kg/m ³)		32.2	32.8	32.5	35.4
圧縮強さ (MPa)		0.20	0.21	0.19	0.24
引張り強さ (MPa)		0.18	0.18	0.17	0.10
(面材接着力)					
低温寸法変化率 (%)		-0.1	-0.1	-0.2	-1.0
熱伝導率 (w/m.k)		0.0230	0.0230	0.0243	0.0271

前記表-2に示した処方を用いて、ダブルコンベア式連続ラミネート発泡機にて、ポリエチレンフィルムラミネートクラフト紙を上下面材としたボード（ソフランボード）を成形します。表-2に示す様に混合比50部までは機械特性及び断熱性能に変化がなく、十分に使用できます。レジンシステムの見直し及び使用用途によっては再生ポリオールだけを使用した発泡システムも可能と考えており、今後の検討課題です。

(4) 再生コスト

フォームスクラップ回収ルートと再生プロセスの費用をすべて含めて、再生ポリオールはバージンポリオールの20-30%増しの価格となります。今後、スクラップ回収、再生プロセスの自動化、収率の更なる向上等によって、コストダウンの余地は十分にあります。

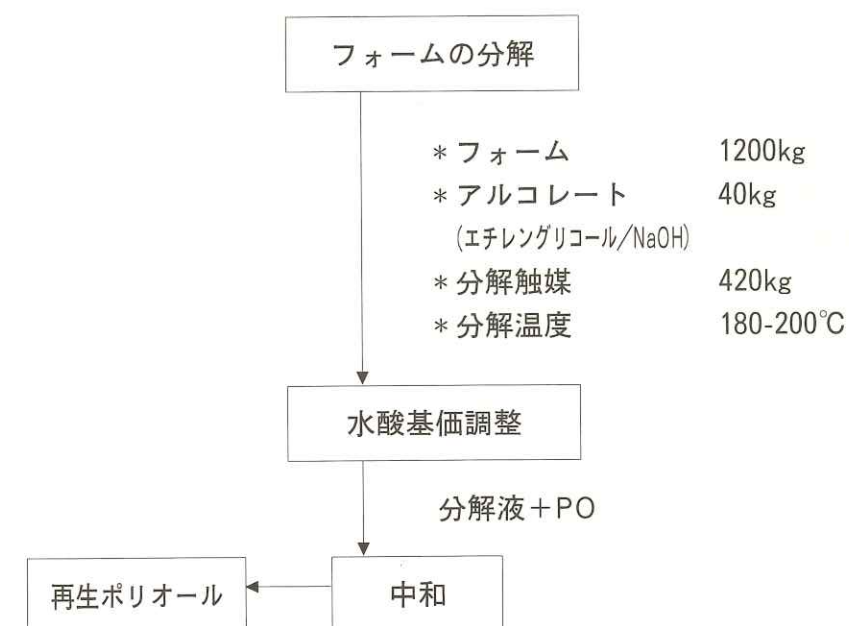
事例集-2 (第一工業製薬株式会社)

硬質ウレタンフォームのケミカルリサイクル (タンデムケモリシス)

1. プロセスの概要

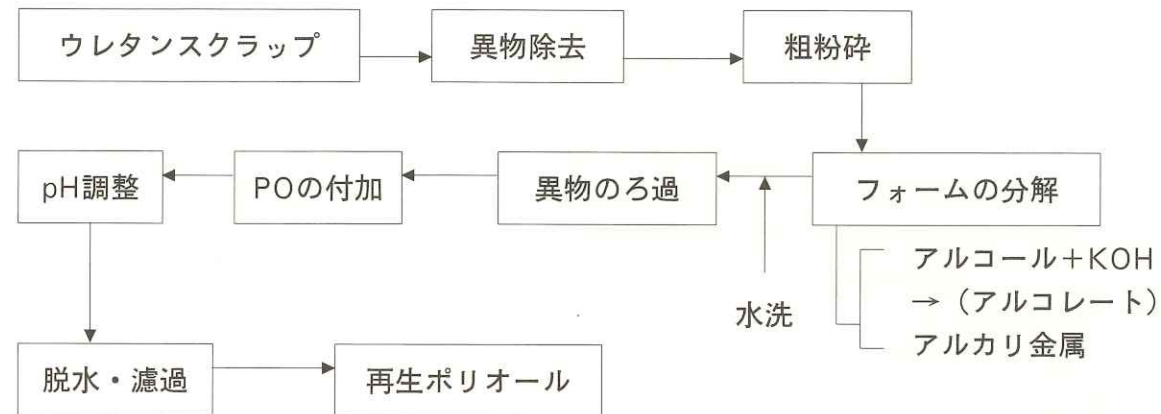
図-5に示す様にグリコールまたはアルカノールアミンの水酸基の一部をアルカリ金属でアルコレート化したものをそれぞれ単独に用いるか、またはこれらと水酸化アルカリを併用したものをを用いて、90-180℃の温度でウレタンフォームを分解します。得られた分解液にアルキレンオキシドを付加重合した後で精製して、アルカリ成分を除去しポリウレタン原料を回収するものです。プロセスの概要は図-6に示しました。

図-5 再生ポリオール製造フローチャート



POLYURETHANES CHEMICAL RECYCLE

図-6 ウレタンスクラップ再生プロセス



2. ケミカルリサイクルプロセス

(1) 前処理工程 (スクラップ処理)

前処理工程として、工程紙や金属、ポリエチレンなどの異物を除去した後、粉碎機に投入してウレタン粉体とし、化学分解工程へ供給されます。

(2) スクラップの化学分解及び再生ポリオールの製造

図-1に示したとおり、スクラップフォーム、エチレングリコールのアルコレートを反応釜に投入し180-200℃で分解します。分解液は水で水洗し、有機層のみ分離します。リン酸で中和した後、水酸化カリウムを添加し、必要とされる水酸基価が得られるまでプロキレンオキサイドを付加し、表-3に示される再生ポリオールを製造します。

表-3 再生ポリオールの製品規格

再生ポリオール	R-500	R-450
水酸基価(mg KOH/g)	490±20	455±15
水分(%) max	0.1	0.1
粘度(mPa.s/25℃)	23,000±5,000	14,000±4,000
pH	10.0±1.0	10.0±1.0
1, 2級アミン価(mg KOH/g)max	20	20
外観	暗褐色 粘稠液体	暗褐色 粘稠液体

(3) 再生ポリオール使用硬質ウレタンフォームの物性

この様にして再生されたポリエーテルポリオールを用いて硬質ウレタンフォームを発泡すると、表-4に示す様な物性の硬質ウレタンフォームを得ることができます。

表-4 再生ポリオール使用硬質ウレタンフォームの物性例

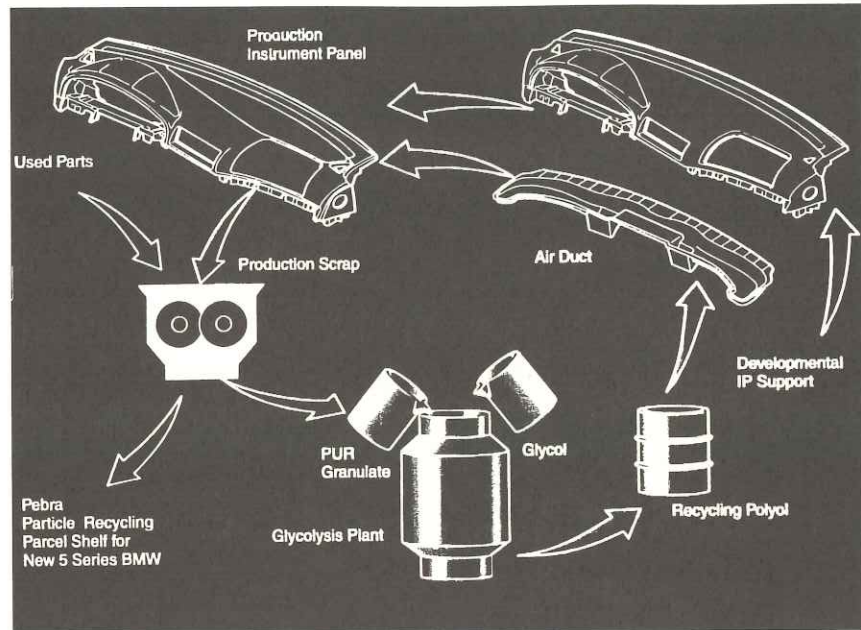
		VI	VII	VIII
配 合 部	ソルビトールのPO付加体 (分子量 650)	100	50	0
	分解液PO付加体	0	50	100
製 造 条 件	重量部			
	シリコーン油	1.0	1.0	1.0
	トリエチレンジアミン	0.5	0.5	0.5
	トリクロロモノフロロメタン (前出)	45.0	45.0	45.0
ウ レ タ ン フ ォ ー ム	密度(kg/m ³)	28.1	29.8	30.0
	物性			
	圧縮強度ライズに平行 (MPa)	0.12	0.18	0.20
	圧縮強度ライズに垂直 (MPa)	0.06	0.10	0.12

事例集-3 BMW-5シリーズ インstrumentパネル (インパネ) のケミカルリサイクル (グリコール分解法)

1. プロセスの概要

BMW社の新5-シリーズのインパネは図-7に示す様に、表皮、フォーム、芯材、ホットエアダクト、接着剤等すべての部位がポリウレタン樹脂で構成されています。インパネの廃材はBMW社の生産ラインでチップ化され、ケミカルリサイクル工場へ運ばれます。このインパネのスクラップはオーストリアのGetzner社で化学分解されたのち、その他の副資材と配合され、ホットエアダクト用のシステム液に加工されます。この再生ポリオールを使用してBMW社で部品の生産が行われます。この様なインパネのケミカルリサイクルがBMW社で実用化されています。

図-7 インstrumentパネル



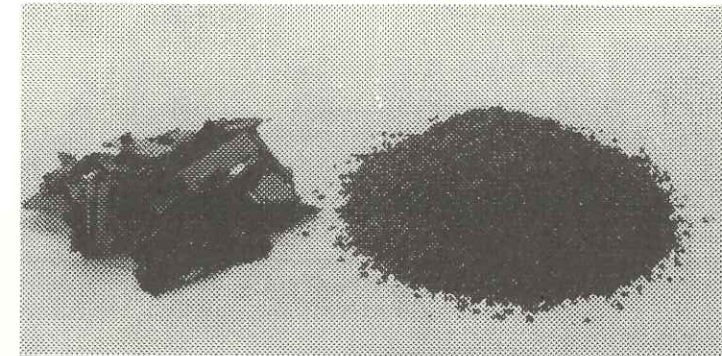
2. ケミカルリサイクルプロセス

(1) 前処理工程

インパネの工程内廃棄物、あるいは使用済みインパネをチップ化し、袋詰めにして出荷します。チップ化したもの（図-8）の品質は次の規格に従って管理されます。

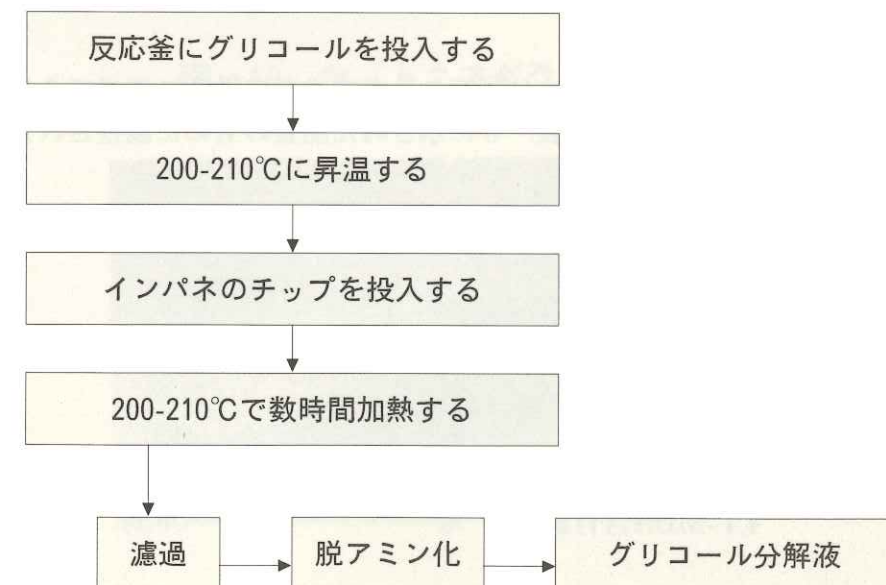
- 水分 : <math>< 1 \text{ wt}\%</math>
- チップサイズ : 10-12mm
- 風袋重量 : 250-300kg
- 一袋中のガラスの含有量 : $14.5 \pm 2 \text{ wt}\%$
- 一袋中の芯材の重量 : $58 \pm 5 \text{ wt}\%$
- 一袋中のフォームの重量 : $12 \pm 5 \text{ wt}\%$
- 一袋中の表皮の重量 : $30 \pm 5 \text{ wt}\%$
- 一袋中の粒子の含有量 : 25%
- PU及びガラス以外の物質の重量 : 2wt%

図-8 ウレタンスクラップ及び微粉化物



(2) スクラップの化学分解及び再生ポリオール製造

袋詰めにしたインパネのチップはGetzner社で開封され、ケミカルリサイクル用の反応釜へ投入され化学分解されます。化学分解のプロセスは次のとおりです。化学分解に使用するプラントは図-9に示されています。

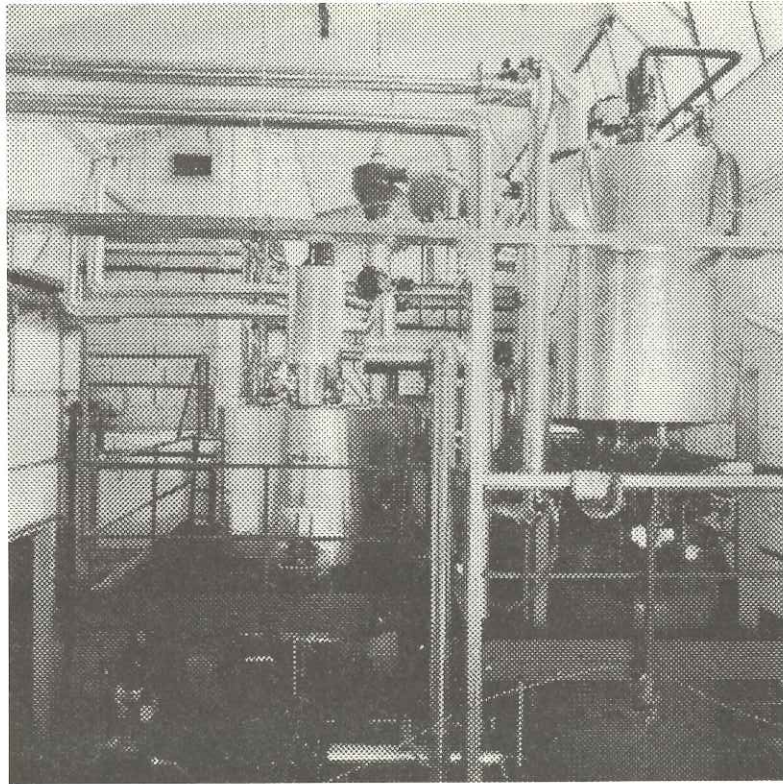


P

ポリウレタン テクニカルレポート

POLYURETHANES CHEMICAL RECYCLE

図-9 Getzner社のグリコール分解プラント



回収されたグリコール分解液はそのままでは量産に使用できないのでバージンポリオールと混合され、表-5に示された品質のものに調整されます。

表-5 商品ポリオールの品質

水酸基価	mgKOH/g	310
酸価	mgKOH/g	0.7
水分	%	0.2
粘度	mPa.s	2400
ガラス含有量	%	<0.5
4,4'-MDA含有量	%	<0.14

- (3) グリコール分解ポリオールを使用したホットエアダクトの成形
上記の様に調整されたグリコール分解液に33重量%のミルドガラスをブレンドし、表-6に記載されている成形条件でホットエアダクトが生産されます。

表-6 成形条件

イソシアネート	Desmodur. VP. PU. 78 IFO1
ポリオール	再生ポリオール
ガスロード	15-20%
ポリオール温度	65-70°C
イソシアネート	40°C
注入タイム	0.8秒

生産は型締機2台を使用します。それぞれの型締機には2台のモールドが設置されます。それぞれモールドにはHennecke社のMP-type混合ヘッドが設置されます。ウレタン材料は内部離型材が添加されているため1回の外部離型材の塗布でモールドあたり1000回の脱型が可能です。成形はクローズモールド注入方式です。生産されたホットエアダクトが図-10に示されています。この部品のポリマー物性については表-7に示されています。

図-10 ホットエアダクト

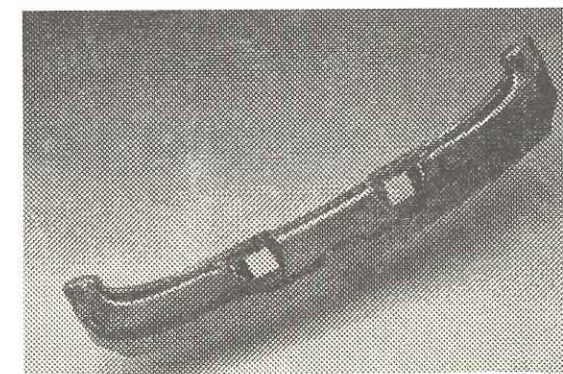


表-7 ホットエアダクトの物性及び品質規格

	規 格	物性値
密度(kg/m ³)	1,050±100	1,050
引張りモデュラス(MPa)	>2,000	2,077
引張り強度(MPa)	>30	37.1
伸び(%)	-	4.17
曲げ弾性率(MPa)	>2,500	2,771

ホットエアダクトに含まれるウレタン樹脂及びガラスのリサイクル率はそれぞれ20%及び23%です。

事例集-4 RIMバンパー廃材のケミカルリサイクル(グリコール分解法)

1. プロセスの概要

ウレタンバンパーの廃材を粉碎し、グリコール分解を行います。分解液を架橋剤と混合し、その他の副原料を添加します。発泡剤として水を使用します。この様にして再生されたポリオールシステム液に20重量%のワラストカップを補強材として添加し、RRIM成形用の原液に調整します。

この再生ポリオールシステムとイソシアネートをRRIM成形機で攪拌混合し、図-11に示す様な部品運搬用のボックスが製造されます。ポリマー物性は表-8に示されています。従来のボックスと比較すると約30%の軽量化が達成されています。西ドイツでは1994年度に800トンのグリコール分解液が再利用されています。その他の用途としてバンパー廃材のバンパーへのリサイクルが検討されていますが、すべての品質を満足させるためには、再生率が低く、これを上げるためにリグラインド法との併用が検討され、合わせて25%の再生率が達成可能であることが実証されています。

図-11 部品運搬用ボックス

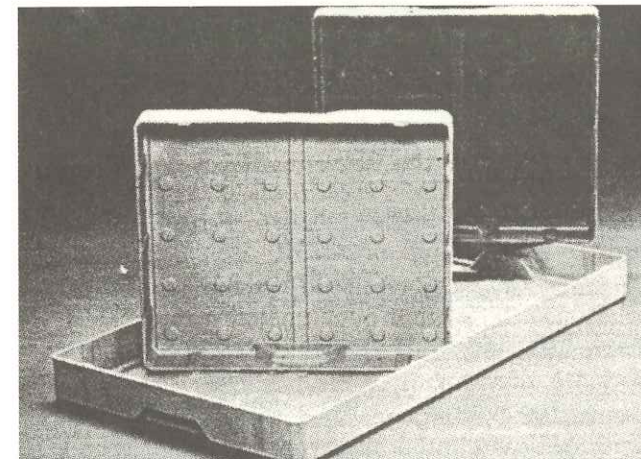


表-8 部品運搬用ボックスのポリマー物性

密度	(kg/m ³)	700
ショア硬度		65
曲げ弾性率	(MPa)	1900
引張り強度	(MPa)	35
伸び	(%)	4
HDT	(°C)	120
インパクト-25°C	(KJ/m ²)	3

POLYURETHANES CHEMICAL RECYCLE

5. まとめ

ポリウレタンを化学分解して原料のポリエーテルポリオール及びイソシアネート成分を回収しようという試みは1960年代後半より行われてきました。化学分解の方法は、今まで述べてきたように大きく大別すると5種類の化学反応に分類されます。それぞれの化学分解の種類によって、回収される分解物組成は異なっており、再利用の方法も異なります。グリコール分解において低分子量の分解生成物中の芳香族ジアミンは安全性の点から密閉系で次工程へ送るか、他の誘導体に変成された後再利用されます。又、化学分解生成物に含まれる芳香族ジアミンは反応性が高いため、バージンの原料に10-20%ブレンドして再利用するのが現実的です。リサイクル率を高めるためには分解生成物にプロピレンオキサイドあるいはエチレンオキサイドを付加重合し、比較的高分子量のポリオールに変換した後利用するケモリシスが望ましい方法です。

アミン分解及びアンモニア分解において、ポリウレタンはポリオールとアミンに分解します。ポリオールは再利用し、アミンはイソシアネートの原料として再利用する事が可能です。

しかしながら、ポリウレタンのケミカルリサイクルには以下の様に解決しなければならない問題点が多くあります。

- 1) ポリウレタンは用途によってその原料組成が多様であり、同一組成の分解生成物を得るためには回収ポリウレタンを原料成分別に分別しなければなりません。
- 2) ポリウレタン製品は、一般に面材や繊維等と複合化されているため、異物の除去が必要です。
- 3) 回収されたポリウレタンは化学分解工程へ行く前に洗浄されなければなりません。
- 4) 再利用する際に個々の用途に関して配合の最適化が不可欠です。

今まで述べてきた様に、ポリウレタンのケミカルリサイクルは量産スケールで既に実用化されているもののその実例はまだ限られたものです。このリサイクル方法が、広く行き渡るためには上記問題に加え工業的規模での経済性を成り立たせる必要があります。そのためには、大規模の化学分解が行えるためのインフラの設備が不可欠になるでしょう。

ケミカルリサイクル文献

- 1) Alcoholysis-a Process for Chemically recycling PUR and Mixed Wastes.(Bauer,G.,- Kunstst. Ger. Plast., 81(4), 15-18,302, 304-305(1991))
- 2) Chemical recycling of polyurethanes and separation of the components by supercritical ammonia. (Lentz, H - Makromol. Chem. Marcomol. Symp 57, 305-310(1992))
- 3) Recent Development in the Chemical recycling of Flexible Polyurethanes. (Hooper, J.F.G - Cell Polym 11(5), 388-396(1992))
- 4) Recycling of Microcellular Polyurethane Elastomer Waste. (Modesti, M - J. Elastomer Plast, 24(4), 288-305,(1992))
- 5) Utilizing PUR-RRIM Moulded Parts as Raw Materials. (Bauer, G-Kunst, Ger Plast 83(4), 11-14, 265-269(1993))
- 6) Degradation behavior of polymeric material found in auto shredder residue wastes. (Day, M - J, Therm Anal., 40(2), 669-676(1993))
- 7) Solvolysis helps PU take a step toward efficient, practical recycling. (Kugler, M - urethane technol.,11(1) 49-50, 52(1994))
- 8) New Chemical recycling Process for Polyurethanes. (Van Der Wal - Reinf Plastic Compos 13-(1), 87-96(1994))
- 9) 廃硬質ポリウレタンフォームの分解物を利用した汎用接着剤
薛曙昌、賀飛峰、尾本充、比田井隆雄、今井嘉夫、高分子論文集、50(11)、847-853 (1993)
- 10) リサイクル関連装置と技術 ケミカルリサイクル
三宅彰、プラスチックスエージ、40(7臨)、82-9(1994)
- 11) Polyurethane: Chemisches Recycling realisiert. (Plastverarbeiter 45. Jahrgang 1994 Nr.7)
- 12) New Perspectives for the Chemical recycling of Polyurethanes (H. R van Der Wal - Utec '94 Paper 53)
- 13) New Chemical Recycling Process for Polyurethane (H. R Van Der Wall - SPI, Oct, 1992)
- 14) New Polyol Made by Glycolysis from PUR and PIR Rigid Foam Scrap and Their Application (B Naber - SPI Sept, 1995)
- 15) Recycling and Recycled Content for Polyurethane Foam (D.A. Hick - SPI 1995)

POLYURETHANES CHEMICAL RECYCLE

- 16) Tertiary Recycling of Waste Polyurethane Car Seat Foam (K. Tatsumoto - SPI 1995)
- 17) Recycling of Polyurea - Urethane RIM (J. E. Kresta - SPI, 1995)
- 18) Polyurethanes Recycling and Waste Management (Utech '94 conference, The Hague, 22-24, March, 1994)
- 19) Polyurethanes Recycling and Waste Management (D. A. Hicks - Utech Match 1994)
- 20) A European Strategy for Recycling (C. Bastian - Utech, 1994)
- 21) Chemical recycling of an All - Polyurethane Instrument Panel - Industrial realisation (J. Kerscher - Utech, 1996)
- 22) Impact of Rigid Polyurethane Post Consumer Waste on the Texaco Gasification Process (D. A. Hicks - Utech 1996)
- 23) Chemical Degradation of Polyurethane (V. Gajewski - SPI 1990)
- 24) Recycling of Polyurethane Waste and Mixed Polymer Waste by Means of Alcoholysis Reaction (G. Bauer - SPI 1991)
- 25) Recycling Rigid Polyurethane Foam: Opportunities and Challenges (R. E. Riley - SPI 1992)
- 26) PURRC Flexible Foam Task Group Contributions to the Recycling/Recovery of Flexible Polyurethane Foam (A. C. Kirk - SPI 1992)
- 27) The Recyclability of Flexible Polyurethane and Polyester Fiber (V. Dutt - SPI 1994)
- 28) Recycling of Polyurethane Residues (A. Hoffman - SPI, 1992)
- 29) Polyurethane Recycling in Perspective (C. Bastian - SPI, 1993)
- 30) Developments in the recycling of polyurethanes and Design of Foams for Easier Recycling (K - W Kroesen - SPI, 1992)
- 31) ポリウレタンのケミカルリサイクル (岡本弘、化学工業 1994年7月号、P57-65)
- 32) Recycling and recovery of Polyurethanes - Possibilities and Limitations (Dr. E. Weigand - Plastverarbeiter 46, 1995)
- 33) General Purpose Adhesives Prepared from Chemically Decomposed Waste Rigid Polyurethane Foams (Y. Imai etc - SPI, 1993)
- 34) Recycling Polyurethane Waste Using Thermocatalytic Glycolysis (Yu. L. Morozov - SPI 1993)
- 35) Recycling of Polyurethanes by Chemical and Physical Methods: Prospect of Reuse in the Car Industry (A. Petrone - SPI 1993)

- 36) Recycling of Polyurethane Put into Practice (E. Weigano - SPI 1993)
- 37) ポリウレタン樹脂のリサイクル技術について (千葉孝憲、合成樹脂工業、1991年9月号、P104-109)
- 38) Recovery of polyol from flexible polyurethane foam wastes (M. Buggy - Key Engineering material vol. 99-100, pp. 65-78, 1995)
- 39) 硬質ウレタンフォームのケミカルリサイクル実施例 (石野政治、中井孝弘、大賀隆史、プラスチックエージ 1996年7月号 P117-121)
- 40) 硬質ポリウレタン廃棄物の再生について (第一工業製薬株式会社内部資料)
- 41) ポリウレタンのリサイクルと再利用の可能性と課題 (住友バイエルウレタン株式会社内部資料)
- 42) PURRC Flexible Foam Task Group Contributions to the Recycling/Recovery of Flexible Polyurethane Foam (A, C, KIRK, 34th Annual Polyurethane Technical/Marketing Conference, Oct. 21-24, 1992)
- 43) アミノリシス法 (三井東圧化学株式会社 社内資料)

文献

PATENT

- 1) US 3441616 Process for recovery of polyether polyol from polyurethane reaction products - Wyandotte
- 2) US 4316992 Process for polyol recovery from polyurethane foam comprising alcohol and steam hydrolysis - Ford Motor
- 3) US 2937151 Method for recycling cured cellular polyurethanes - Goodyear Tire
- 4) US 3109824 Method of dissolving polyurethanes and polymer using tall oil -Mobay
- 5) US 3404103 Method of decomposing urethane polymer-Bridgestone Tire
- 6) US 3880997 Insecticidal and acaricidal phosphorous containing esters of 2-hydroxyquinoxaline - Bayer
- 7) US 4025559 Method for continuous hydrolysis of polyurethane foam in restricted tubular reaction zone and recovery - Ford Motor
- 8) US 4399236 Process for separating polyurethane hydrolyzates into polyetherand diamine - Bayer
- 9) US 4511680 Process for the continuous high temperature glycolysis cleavage of polyurethane plastics waste in screw machines - Bayer
- 10) US 3700440 Dodging method in which the photochromic material is stable to light and heat-
- 11) US 3983087 Novel process of reclaiming polyurethane foam - The Upjone Company
- 12) 特開昭 51-33168 ポリウレタンフォームの分解方法 -第一工業製薬
- 13) " 51-44179 ポリウレタンフォームの分解方法 -第一工業製薬
- 14) " 51-74097 ポリウレタン原料の再生方法 -第一工業製薬
- 15) " 51-79198 ポリウレタン原料の再生方法 -第一工業製薬
- 16) " 48-28407 ポリウレタン屑の回収方法 -ザ・アップジョン・カンパニー
- 17) " 50-49606 ポリエーテルポリオールから誘導されたカトウ性ポリウレタンフォーム屑からの均値混合物への変換方法 -ザ・アップジョン・カンパニー
- 18) 特公昭 53-34000 ポリウレタン屑の回収方法 -ザ・アップジョン・カンパニー
- 19) " 55-38971 ポリイソシアネート屑の回収法 -ザ・アップジョン・カンパニー
- 20) " 42-10634 ポリウレタンフォームの分解方法 -ブリヂストンタイヤ株式会社

- 21) 特公昭 43-14959 ウレタン重合物の分解により生成されたポリエーテルの精製方法 -ブリヂストンタイヤ株式会社
- 22) " 43-21079 ウレタン重合物の分解方法 -ブリヂストンタイヤ株式会社
- 23) " 43-5280 ウレタン重合物の分解方法 -ブリヂストンタイヤ株式会社
- 24) 特開昭 49-90377 ポリウレタンフォームの低圧加水分解及びその生成物の回収 -フォードモーターカンパニー
- 25) " 49-89778 流動床でのポリウレタンフォーム連続加水分解方法及びその生成物の回収 -フォードモーターカンパニー
- 26) 特公昭 49-90375 制限された管状の反応帯中でのポリウレタンフォームの連続加水分解法及びその生成物の回収 -フォードモーターカンパニー
- 27) 特公昭 46-20069 ポリウレタン樹脂の分解回収法 -横浜ゴム株式会社
- 28) DE 19519333 Recycling waste polyurethane polyurea to give hydroxyl cpds of low amine content -Bayer
- 29) DE 19512778 Prodn. of isocyanate - creative polyol dispersion from waste polyurethane -Bayer
- 30) DE 4442379 Reprocessing of polyurethane plastics -Bayer
- 31) DE 427524 Recovering isocyanate - reactive components from polyurethane and polyurea -Bayer
- 32) US 4328368 Continuously hydrolyzing urethane foam particles using steam to recover liquid polyol -General Motor Corp.