

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-128407

(P2015-128407A)

(43) 公開日 平成27年7月16日(2015.7.16)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C12N 1/20 (2006.01)	C12N 1/20 F	4B065
C08J 11/10 (2006.01)	C08J 11/10	4F401
C08J 11/06 (2006.01)	C08J 11/06	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2014-108764 (P2014-108764)	(71) 出願人	504300088 国立大学法人帯広畜産大学
(22) 出願日	平成26年5月27日 (2014. 5. 27)		北海道帯広市稲田町西2線11番地
(31) 優先権主張番号	特願2013-250967 (P2013-250967)	(71) 出願人	000229955 日本プラスト株式会社
(32) 優先日	平成25年12月4日 (2013. 12. 4)		静岡県富士宮市山宮3507番地15
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100116713 弁理士 酒井 正己
		(74) 代理人	100094709 弁理士 加々美 紀雄
		(74) 代理人	100179844 弁理士 須田 芳園
		(72) 発明者	大和田 琢二 北海道帯広市稲田町西2線11番地 国立 大学法人帯広畜産大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ウレタンの分解方法およびウレタンの分解剤

(57) 【要約】

【課題】環境中のウレタンを効率的かつ安価に処理する新規なウレタンの分解方法及びウレタンの分解剤を提供すること。

【解決手段】ウレタンを含む被処理材を不飽和脂肪酸で処理する工程と、前記脂肪酸で処理した被処理材にウレタン分解能を有するストレプトマイセス (*Streptomyces*) 属に属する微生物を作用させる工程と、を含むことを特徴とするウレタンの分解方法。前記ストレプトマイセス (*Streptomyces*) 属に属する微生物は、受託番号 F E R M P - 2 1 7 7 0 で特定される微生物であることが好ましい。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ウレタンを含む被処理材を不飽和脂肪酸で処理する工程と、
前記不飽和脂肪酸で処理した被処理材にウレタン分解能を有するストレプトマイセス (*Streptomyces*) 属に属する微生物を作用させる工程と、
を含むことを特徴とするウレタンの分解方法。

【請求項 2】

前記被処理材を前記不飽和脂肪酸で処理する工程において、前記不飽和脂肪酸とアルコールとを混合して用いることを特徴とする請求項 1 に記載のウレタンの分解方法。

【請求項 3】

前記被処理材を前記不飽和脂肪酸で処理する工程の前に、前記被処理材をアルコールで処理する工程を含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のウレタンの分解方法。

【請求項 4】

前記ストレプトマイセス (*Streptomyces*) 属に属する微生物が、受託番号 FERM P - 21770 で特定される微生物であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のウレタンの分解方法。

【請求項 5】

前記不飽和脂肪酸が、オレイン酸、リノール酸及びエルカ酸からなる群より選択されるいずれか一種又は二種以上の混合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のウレタンの分解方法。

【請求項 6】

前記アルコールが、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、2 - メチル - 1 - ブタノール及び 2 - メチル - 2 - ブタノールからなる群より選択されるいずれか一種又は二種以上の混合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のウレタンの分解方法。

【請求項 7】

前記被処理材を前記不飽和脂肪酸で処理しながら前記微生物を作用させることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のウレタンの分解方法。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の微生物及び不飽和脂肪酸を含むことを特徴とするウレタンの分解剤。

【請求項 9】

更にアルコールを含むことを特徴とする請求項 8 に記載のウレタンの分解剤。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、微生物を用いてウレタンを分解する方法及びウレタンの分解剤に関する。

【背景技術】**【0002】**

ポリウレタンはウレタン結合を有するポリマーで、ウレタン樹脂とも呼ばれている。ポリウレタンは、水分による加水分解や空気中の窒素酸化物 (NO_x)、塩分、紫外線、熱、微生物などの影響で徐々に分解され、人体や水生生物などに対して有害な化合物を生成する。漏出したポリウレタンは甚大な環境汚染を引き起こす可能性があるため、通常土砂等に吸着させる、囲うなどの防止処置をして回収し、容器に密閉後処理されている。ポリウレタンについてはリサイクル系も開発されているが、廃ポリウレタンの約 40% はまだ埋め立てられている。以下、「ポリウレタン」を単に「ウレタン」と略記することもある。

【0003】

発明者等は、土壌中よりウレタンに対して吸着能と分解能を有する新規な微生物を見出し、特許出願をした (特許文献 1)。当該微生物は、菌学的性質や DNA 分析から、スト

10

20

30

40

50

レプトマイセス (Streptomyces) 属に属する新規な放線菌と判明した。この微生物は、ウレタンに対して吸着性を有するため、水中に分散しているウレタン粒子を結合・凝集させ、ウレタンを効果的に除去 (吸着・浄化) することができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2010-220610号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献1に記載の微生物はウレタンに対して吸着能と分解能を有するが、産業的に利用するためにはウレタンの分解率を更に向上させる必要があり、その点で改良の余地があった。

そこで本発明は、環境中のウレタンを効率的かつ安価に処理する新規なウレタンの分解方法及びウレタンの分解剤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】

本発明者等は上記課題を解決すべく、まず、ウレタンを微生物によって分解されやすい状態に変化させることについて鋭意検討を重ねた。そして、ウレタンを主成分とする自動車のステアリングは、紫外線や化粧品等の他にヒトの皮脂でも劣化されている点に着目した。その結果、ヒトの皮脂の主成分の一つにオレイン酸があり、このような不飽和脂肪酸でウレタンを前処理することが有効であることを見出し、本発明を完成させた。

【0007】

即ち、本発明は以下の構成を採用する。

(1) ウレタンを含む被処理材を不飽和脂肪酸で処理する工程と、

前記不飽和脂肪酸で処理した被処理材にウレタン分解能を有するストレプトマイセス (Streptomyces) 属に属する微生物を作用させる工程と、を含むことを特徴とするウレタンの分解方法。

(2) 前記被処理材を前記不飽和脂肪酸で処理する工程において、前記不飽和脂肪酸とアルコールとを混合して用いることを特徴とする上記(1)に記載のウレタンの分解方法。

(3) 前記被処理材を前記不飽和脂肪酸で処理する工程の前に、前記被処理材をアルコールで処理する工程を含むことを特徴とする上記(1)又は(2)に記載のウレタンの分解方法。

(4) 前記ストレプトマイセス (Streptomyces) 属に属する微生物が、受託番号FERM P-21770で特定される微生物であることを特徴とする上記(1)~(3)のいずれかに記載のウレタンの分解方法。

(5) 前記不飽和脂肪酸が、オレイン酸、リノール酸及びエルカ酸からなる群より選択されるいずれか一種又は二種以上の混合物であることを特徴とする上記(1)~(4)のいずれかに記載のウレタンの分解方法。

(6) 前記アルコールが、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、2-メチル-1-ブタノール及び2-メチル-2-ブタノールからなる群より選択されるいずれか一種又は二種以上の混合物であることを特徴とする上記(1)~(5)のいずれかに記載のウレタンの分解方法。

(7) 前記被処理材を前記不飽和脂肪酸で処理しながら前記微生物を作用させることを特徴とする上記(1)~(6)のいずれかに記載のウレタンの分解方法。

(8) 上記(1)~(7)のいずれかに記載の微生物及び不飽和脂肪酸を含むことを特徴とするウレタンの分解剤。

(9) 更にアルコールを含むことを特徴とする上記(8)に記載のウレタンの分解剤。

【発明の効果】

【0008】

10

20

30

40

50

本発明により、環境中のウレタンを効率的かつ安価に処理する新規なウレタンの分解方法及びウレタンの分解剤を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

(ウレタンの分解方法)

本発明に係るウレタンの分解方法は、ウレタンを含む被処理材を不飽和脂肪酸で処理する工程と、前記不飽和脂肪酸で処理した被処理材にウレタン分解能を有するストレプトマイセス (*Streptomyces*) 属に属する微生物を作用させる工程と、を含む方法である。この方法によれば、環境中に漏出したウレタンや、有機溶剤を含む工場廃液に含まれるウレタン原材料を効率的かつ安価に処理することができる。回収されたウレタンはリサイクルすることも可能であるため、資源の有効活用にもつながる。

10

以下、各工程について詳細に説明する。

【0010】

- 被処理材を不飽和脂肪酸で処理する工程 -

前記ウレタンは、カルボニルを介してアミノ基とアルコール基が脱水縮合した化合物、すなわちカルバミン酸エステルを意味する。本発明において分解の対象となるウレタンには、カルバミン酸エチルなどの低分子からポリウレタンなどのポリマーまで、分子構造中にウレタン結合を有するすべてのウレタンが含まれる。

【0011】

前記ポリウレタンはウレタン結合により重合してなるポリマーであり、塗料、接着剤、ウレタンフォーム、繊維製品、靴、自動車部品、建材などに利用されている。また、ポリウレタンには、直鎖状から分枝状のもの、架橋を含むもの、弾性体、発泡体などさまざまなものがあり、エステル系とエーテル系とに大別できる。本発明において分解の対象となるポリウレタンは特に限定されないが、粒径が大きい乳濁しているものが、吸着・分解により透明になる様子が目視で確認できる程度の比較的大きな粒径のウレタンを使用することが望ましい。

20

【0012】

前記被処理材はウレタンを含むものであれば特に限定されるものではない。前記被処理材としては、例えば、ウレタン、特にポリウレタンを含有する廃棄物(廃液)や土壌などを挙げることができる。

30

また、被処理材は表面にバリアコートなどのコーティングが施されていない方が分解効果が高いが、バリアコートされている被処理材であっても本発明のウレタンの分解方法によって十分に分解することが可能である。

【0013】

前記不飽和脂肪酸は、構造中に二重結合を1個以上含んでいる不飽和脂肪酸であればよい。また、前記不飽和脂肪酸は、室温の使用温度条件下で液体であると被処理材の処理が容易となり好ましい。この場合室温とは例えば、0 ~ 35 程度のことをいう。

前記不飽和脂肪酸としては、例えば、オレイン酸、リノール酸、パルミトレイン酸、
- リノレン酸、 - リノレン酸、アラキドン酸、ドコサヘキサエン酸(DHA)、エルカ酸、トウハク酸、リンデル酸、パルミトレイン酸、エライジン酸などが挙げられる。これらの不飽和脂肪酸は一種単独で用いても良いし、二種以上を混合して用いてもよい。

40

また、前記不飽和脂肪酸は、構造中に二重結合を2個以上含むものよりも1個含む不飽和脂肪酸の方が好ましい。

上記の不飽和脂肪酸の中でも、オレイン酸やエルカ酸、リノール酸を特に好ましく用いることができる。

【0014】

前記被処理材を前記不飽和脂肪酸で処理する方法としては、例えば、被処理材を不飽和脂肪酸に浸漬したり、不飽和脂肪酸を被処理材に塗布したりする方法が挙げられる。特に、不飽和脂肪酸に被処理材を浸漬する方法は、被処理材全体に不飽和脂肪酸を作用させることができ、また、簡便な方法であるため好ましい。

50

【0015】

被処理材を不飽和脂肪酸で処理する時間は長ければ長いほど好ましいが、数秒程度でも効果が得られる。より高い効果を得るためには1時間以上処理することが好ましい。また、本発明のウレタンの分解方法を産業的に利用する際には、あまりに長時間の処理を行うことは不利益であるため、長くても48時間程度にすることが好ましい。これらの観点から、被処理材を不飽和脂肪酸で処理する時間は8時間以上、24時間以下にすることがより好ましい。

【0016】

被処理材を不飽和脂肪酸で処理する際の温度は特に限定されず、不飽和脂肪酸が液体を保持する温度範囲で行うことが好ましい。例えば、不飽和脂肪酸としてオレイン酸やリノール酸を用いる場合には、30℃程度で処理を行えばよい。

【0017】

被処理材を不飽和脂肪酸で処理する際には、前記不飽和脂肪酸をアルコールと混合して用いることが好ましい。一般に、不飽和脂肪酸は粘度が高く取り扱いが困難であるが、アルコールと混合すると粘度が低下するため取り扱い性が改善される。また、不飽和脂肪酸とアルコールとを混合した処理液の粘度が低下していると、処理液中に浸漬した被処理材同士が凝集して固着するという現象を抑制できる。これにより、パラツキの少ない安定した処理が可能となる。更に、粘度が低い前記処理液は被処理材の内部にも早く浸透するため、被処理材の表面だけでなく全体的な処理が可能となる。

このようにして不飽和脂肪酸とアルコールとを混合した前記処理液を被処理材に作用させることにより、被処理材の破断応力や伸びといった物性を大幅に低下させることができる。被処理材に微生物を作用させる場合において、被処理材は大きな塊のままのものよりもなるべく小さく砕いたものの方が微生物の分解効率がよくなる。このため、上記のように被処理材の破断応力や伸びといった物性が低下していると、被処理材を小さく砕き易く好ましい。

【0018】

また、不飽和脂肪酸によって表面だけでなく内部まで十分に処理された被処理材に微生物を作用させることで、被処理材の内部まで均一に分解を進めることができる。このように被処理材の内部まで分解が十分に進んでいると、微生物を作用させた後の被処理材を細かく砕いて粉末状にすることが容易になる。

【0019】

また、不飽和脂肪酸とアルコールとを混合した処理液を用いることで、被処理材の表面を洗浄する効果も得られる。ウレタンを含む被処理材の表面には、シリコン系の離型剤やアクリルウレタン系のバリアコートが付着している場合があり、これらの付着物は微生物による被処理材の分解効率を低下させるものである。このような被処理材の場合に、前記不飽和脂肪酸とアルコールとを混合した処理液を用いることで、被処理材の表面に付着したシリコン系離型剤やアクリルウレタン系のバリアコートを除去することができ、微生物による被処理材の分解効率を低下させないようにすることができる。

【0020】

前記アルコールの種類は特に限定されるものではないが、不飽和脂肪酸よりの粘度が低く、かつ、不飽和脂肪酸に対して十分な溶解親和性を有するものであることが好ましい。また、前記シリコン系離型剤やアクリルウレタン系バリアコートの洗浄効果が高いものが好ましい。入手の容易性等からは低級アルコールを用いることが好ましい。具体的には、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、2-メチル-1-ブタノール及び2-メチル-2-ブタノールからなる群より選択されるいずれか一種又は二種以上の混合物を好ましく用いることができる。

【0021】

不飽和脂肪酸とアルコールとの混合比は、後工程を考えて不飽和脂肪酸の吸着量をなるべく少なくする事を考慮し、体積比で、1:9~7:3であることが好ましく、2:7~6:4であることがより好ましく、5:5であることが更に好ましい。

【 0 0 2 2 】

また、被処理材の表面の洗浄を目的として前記アルコールを使用する場合には、前記被処理材を前記不飽和脂肪酸で処理する前に被処理材をアルコールで洗浄すればよい。この場合には、アルコール中に被処理材を浸漬して振とうする等の洗浄を行い、続いて、被処理材に前記不飽和脂肪酸又はこれとアルコールとの混合物を作用させればよい。

【 0 0 2 3 】

- 被処理材に微生物を作用させる工程 -

被処理材に作用させる微生物はウレタン分解能を有する微生物であれば特に限定されないが、ウレタンを分解する能力が十分に高い微生物であることが好ましい。このような微生物として、本発明者等はこれまでにストレプトマイセス (*Streptomyces*) 属に属する微生物を発見した。本発明においてもこの微生物 (特許文献 1 参照) を好ましく用いることができる。

10

【 0 0 2 4 】

本発明において用いることができる微生物の 1 例として、受託番号 F E R M P - 2 1 7 7 0 で特定される微生物 (*Streptomyces C 1 3 a*) を挙げることができる。当該微生物は、2009 年 2 月 12 日付にて、独立行政法人 産業技術総合研究所 特許生物寄託センター (茨城県つくば市東 1 1 1 つくばセンター 中央第 6) に、上記した受託番号で寄託されている。なお、上記微生物の変異株も、これと同等のウレタン吸着・分解能をもつ限り、本発明において好ましく用いることができる。具体的には、例えば、*S . a l b o g r i s e o l u s* (N B R C 1 2 8 3 4)、*S . t h e r m o l u t e u s* (N B R C 1 4 2 6 9)、及び *S . v i r i d o d i a s t a t i c u s* (N B R C 1 3 1 0 6) などを好ましく利用することができる。

20

以下では前記受託番号 F E R M P - 2 1 7 7 0 で特定される微生物を用いる場合を例にして本発明のウレタンの分解方法を説明する。

【 0 0 2 5 】

被処理材に前記微生物を作用させる方法は、被処理材と微生物とが接触する方法であれば特に限定されるものではない。例えば、前記微生物を培養している培養液に被処理材を添加して前記微生物の培養を続ける方法が挙げられる。なお、微生物を含んでいない培養液中に被処理材を添加し、ここに新たに前記微生物を接種してもよい。

前記トレプトマイセス (*Streptomyces*) 属に属する微生物は土壌菌であるため、比較的低い温度、炭素と無機塩の単純な培地で強い増殖力があり、簡便な方法 (一般的な振盪培養) で培養できる。また、胞子の形成により厳しい環境でも生存でき、一般的に抗菌化合物を生産するため、ヘテロな微生物環境でも生息率が高いという利点を有する。前記微生物を培養するための培地や培養方法は、前記特許文献 1 の記載に従って行えばよい。

30

【 0 0 2 6 】

被処理材に前記微生物を作用させる時間は長ければ長いほど好ましいが、被処理材中のウレタンの含有量及び作用させる微生物の量を勘案してウレタンが十分に分解されるように行えばよい。

また、被処理材に前記微生物を作用させる温度は、微生物の増殖やウレタンの分解に適した温度、例えば 26 ~ 45、好ましくは 30 ~ 45 前後であればよい。

40

【 0 0 2 7 】

本発明に係るウレタンの分解方法においては、被処理材を前記不飽和脂肪酸で処理しながら前記微生物を作用させること、すなわち、前記不飽和脂肪酸の存在下で被処理材に前記微生物を作用させることが好ましい。例えば、前記微生物の培養液中に前記不飽和脂肪酸と被処理材とを添加して前記微生物の培養を行えばよい。このときの不飽和脂肪酸の濃度は、0.1% (W/V) 以下とすればよい。

このようにすることで、より簡易な方法で被処理材に含まれるウレタンを分解させることが可能となる。

【 0 0 2 8 】

50

(ウレタンの分解剤)

本発明に係るウレタンの分解剤は上記した微生物と不飽和脂肪酸とを含むものである。

前記微生物を適当な培地(培養液)に接種し、これに前記不飽和脂肪酸を加えたものをウレタンの分解剤として用いることができる。前記微生物は公知の方法にしたがって担体に固定化されていても構わない。この場合には、微生物のウレタンへの作用を損なわないように適当な多孔質担体の表面に微生物を吸着させればよい。固定化した微生物は、使用後に回収して再利用することもできる。例えば、前記微生物と前記不飽和脂肪酸とを含む培養液にクレー等の多孔質担体を加えた水和剤を調整し、これをウレタンの分解剤として用いることができる。

【0029】

また、本発明のウレタンの分解剤は、本発明の目的を損なわない範囲で、微生物の増殖や、ウレタンの分解・吸着を助ける他の成分を適宜含んでいてもよい。例えば、エステラーゼなどを含むことができる。

更に、本発明のウレタンの分解剤は、凍結乾燥させた前記微生物や固定化微生物と、前記不飽和脂肪酸とを含むものであってもよい。

【0030】

また、本発明のウレタン分解剤は、更にアルコールを含むことが好ましい。なお、アルコールは微生物に対して殺菌作用を有するため、ウレタン分解剤がアルコールを含む場合には、このアルコールと微生物とが接触しないようにしておく必要がある。

アルコールと不飽和脂肪酸を別々に被処理材に作用させる場合には、それぞれを被処理材に作用させた後に微生物を作用させる分解剤のキットとなっていればよい。また、アルコールと不飽和脂肪酸とを混合した処理液を有する分解剤の場合には、前記処理液を被処理材に作用させた後に、被処理材を洗浄し、微生物を作用させる分解剤のキットとなっていればよい。

【実施例】

【0031】

以下に、実施例を参照しながら本発明についてより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0032】

[実施例1]

(被処理材)

ウレタンを含む被処理材として小片を用意した。ある種のポリウレタン製ステアリングホイールをRIM成形する際には、把持操作するリム部表面などを覆って保護する保護膜としてのバリアコートと、成形型の製品形成部分(キャビティ)に吹き付ける。この小片は、キャビティに吹き付けるときに近接する合わせ面(パーティング面)にも付着するバリアコートと、パーティング面に薄く洩れ広がるウレタン反応液とが一体化された成形バリから切り出されたものである。バリをおよそ40mm×10mm程度の大きさにカットした小片を被処理材として用いた。被処理材の厚さは0.3mm~0.5mm程度であった。前記小片の表面に付与されているバリアコートはアクリルウレタン系の塗料で、10~20μmの厚さでコーティングされたものである。

(不飽和脂肪酸)

不飽和脂肪酸としてはオレイン酸(和光純薬工業株式会社製、等級:和光一級)を使用した。

(微生物)

ウレタンの吸着・分解能を有する微生物として前記受託番号FERM P-21770で特定される微生物(菌株:C13a)を用いた。

【0033】

(培地)

前記微生物を培養する培地としては、以下のようにして調製したYES-G培地を用いた。

10

20

30

40

50

下記表 1 に示す濃度の KH_2PO_4 溶液と Na_2HPO_4 溶液を用意し、それぞれ 10 mL 及び 40 mL を混合して Solution A とした。他の Solution B、Solution C、及び Solution D は下記表 1 に示す通りの組成の溶液とした。調製後の Solution A ~ D は 121、20 分間、の条件で滅菌処理した。

3 L 三角フラスコに、Solution A を 20 mL、ゼラチンを 4.0 g、蒸留水を 970 mL、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を 0.5 g 入れて混合し、121、20 分間、の条件で滅菌処理した。冷却後、この 3 L 三角フラスコに Solution B を 10 mL、Solution C (10 倍濃度) を 0.1 mL、Solution D を 2 mL それぞれ加えて YES - G 培地を作製した。

【0034】

【表 1】

溶液名	含有試薬	含有量
Solution A	KH_2PO_4	0.182g / 20mL (DW)
	Na_2HPO_4	0.379g / 40mL (DW)
Solution B	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.5g / 10mL (DW)
Solution C (10倍濃度)	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2.0g
	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.028g
	ZnCl_2	0.022g
	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.026g
	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.15g
	DW	100mL
Solution D	Yeast extract	0.1g / 10mL

※表中の「DW」は蒸留水を意味する

【0035】

- 被処理材を不飽和脂肪酸で処理する工程 -

100 mL 三角フラスコにオレイン酸を約 60 mL 加えた。前記被処理材を 40 枚用意して前記 100 mL 三角フラスコに入れ、アルミホイルで蓋をして常温で放置した。オレイン酸による処理時間は 1 時間として。

処理時間が経過後、三角フラスコ内を水道水及び蒸留水による洗浄をした後、更に蒸留水を加えて超音波による洗浄をした。三角フラスコから被処理材を取り出し、更に、蒸留水によって洗浄を行った。その後、40 で十分に (over night) 乾燥させた。

各被処理材の重量を測定した後、4 つの 100 mL 三角フラスコに被処理材を 10 枚ずつ入れて、121、20 分間、の条件で滅菌処理した。

同様の操作により、オレイン酸による処理時間を 8 時間、24 時間、48 時間にしたものそれぞれ用意した。

【0036】

- 被処理材に微生物を作用させる工程 -

前記微生物 (C13a) を 100 mL の YES - G 培地に接種して振盪培養して前培養液を得た。培養の条件は、40、140 rpm、11 日間、とした。

これにより得られた前培養液 10 mL を、1 L の YES - G 培地に加えて振盪培養して本培養菌液を得た。培養の条件は 40、140 rpm、9 日間、とした。

前記で用意した被処理材が 10 枚ずつ入ったそれぞれの 100 mL 三角フラスコに、本培養菌液を 50 mL ずつ分注して振盪培養した。培養の条件は 40、80 rpm、とした。

オレイン酸による処理時間が 1 時間、8 時間、24 時間、48 時間のそれぞれの被処理材について、前記微生物を作用させる期間が 7 日間、14 日間、28 日間、63 日間となるようにして培養を行った。

【0037】

- 評価 -

各培養期間の経過後に菌液を捨て、蒸留水ですすいだ後に超音波による洗浄を行った。更に蒸留水で洗浄した後に、40℃で十分に（over night）乾燥させた。

各被処理材の重量を測定し、微生物を作用させる前の重量との比較から重量減少率（％）を算出した。

以上の手順を2回繰り返した。その重量減少率（％）の結果を下記表2に示す。

【0038】

【表2】

培養期間 (日)	回数/平均	オレイン酸処理時間(時間)			
		1	8	24	48
7	1回目	11.22	15.35	12.76	13.45
	2回目	12.14	10.21	16.73	14.51
	平均	11.68	12.78	14.75	13.98
14	1回目	17.57	14.72	11.96	13.56
	2回目	16.57	19.13	16.83	15.86
	平均	17.07	16.93	14.40	14.71
28	1回目	24.42	22.24	17.09	17.26
	2回目	23.51	29.20	27.70	17.49
	平均	23.97	25.72	22.40	17.38
63	1回目	31.73	37.98	39.49	29.62
	2回目	24.45	37.19	37.18	42.41
	平均	28.09	37.59	38.34	36.02

【0039】

[比較例1]

オレイン酸で前処理をせずに前記微生物（C13a）を作用させた以外は実施例1と同様にして被処理材を処理した。その重量減少率（％）の結果を下記表3に示す。

【0040】

【表3】

回数/平均	培養期間(日)			
	7	14	28	63
1回目	0.76	1.01	1.23	1.63
2回目	3.49	4.69	4.74	5.54
平均	2.13	2.85	2.99	3.59

【0041】

[比較例2]

オレイン酸による前処理を24時間行い、前記微生物を加えないYES-G培地を作用させた以外は実施例1と同様にして被処理材を処理した。その重量減少率（％）の結果を下記表4に示す。

【0042】

【表4】

オレイン酸処理時間 (時間)	処理期間(日)			
	7	14	28	63
24	0.58	0.94	1.24	1.36

【0043】

【実施例 2】

オレイン酸の代わりにリノール酸（和光純薬工業株式会社製、等級：和光一級）を用い、リノール酸による処理時間を24時間として振盪しながら処理した以外は実施例1と同様にして被処理材を処理した。その重量減少率（%）の結果を下記表5に示す。

【0044】

【表5】

回数/平均	リノール酸処理時間 (時間)	培養期間(日)		
		7	28	69
1回目	24	2.15	7.09	7.36
2回目		1.85	5.89	9.33
平均		2.05	6.50	8.35

【0045】

【比較例 3】

オレイン酸の代わりに下記表6に示す前処理剤を用いて24時間処理として振盪しながら処理するか、あるいは前処理剤による処理をしなかった以外は実施例1と同様にして被処理材に前記微生物を作用させた。その重量減少率（%）の結果を下記表6に示す。

【0046】

【表6】

培養期間 (日)	回数/平均	薬剤(処理時間:24時間)						
		無処理	酢酸	ブタノール	水酸化カルシウム	グリセリン	ヘアリキッド	アーマーオイル
7	1回目	1.16	0.42	0.15	0.77	1.06	1.22	1.40
	2回目	1.20	0.96	0.55	1.13	1.20	0.83	1.23
	平均	1.20	0.70	0.40	0.95	1.15	1.00	1.30
14	1回目	1.44	0.65	0.42	1.12	1.43	1.51	1.45
	2回目	1.82	1.58	1.08	1.79	1.61	1.37	1.56
	平均	1.60	1.15	0.75	1.45	1.50	1.45	1.55
69	1回目	2.04	1.24	0.90	1.99	2.45	2.22	2.48
	2回目	2.34	1.79	1.30	1.76	1.89	1.41	1.93
	平均	2.19	1.52	1.10	1.88	2.17	1.82	2.21

【0047】

なお、酢酸は酢酸（特級）と蒸留水とを混和して5%酢酸とし、水酸化カルシウムは水酸化カルシウム（特級）を蒸留水にとかした飽和溶液としたものを用いた。ヘアリキッドは、表示成分が「エタノール、水、PPG-40ブチル、DPG」のものを用いた。アーマーオイルは表示成分が「シリコン、乳化剤、界面活性剤」であり、液性が中性のものを用いた。

【0048】

【実施例 3】

ウレタンを含む被処理材としてバリアコートをしらない以外は実施例1と同一の方法によって得た成形バリを用い、不飽和脂肪酸としてオレイン酸、リノール酸を用い、不飽和脂肪酸による処理時間を24時間とした以外は実施例2と同様にして被処理材の処理を行った。その重量減少率（%）の結果を下記表7に示す。

【0049】

【表 7】

培養期間 (日)	回数/平均	不飽和脂肪酸(処理時間:24時間)	
		オレイン酸	リノール酸
7	1回目	21.05	4.35
	2回目	26.74	14.10
	平均	23.90	9.23
28	1回目	40.31	12.13
	2回目	23.56	18.95
	平均	31.94	15.54
63	1回目	58.85	6.24
	2回目	48.66	20.39
	平均	53.76	13.32

【0050】

[比較例 4]

被処理材として実施例 3 に記載のものを使用し、前処理剤として比較例 3 に記載の前処理剤を用いて 24 時間処理として振盪しながら処理するか、あるいは前処理剤による処理をしなかった以外は実施例 1 と同様にして被処理材に前記微生物を作用させた。その重量減少率(%)の結果を下記表 8 に示す。

20

【0051】

【表 8】

培養期間 (日)	回数/平均	薬剤(処理時間:24時間)				
		無処理	酢酸	ブタノール	水酸化カルシウム	グリセリン
7	1回目	0.81	0.86	0.06	0.31	0.75
	2回目	0.86	0.15	0.44	0.93	0.64
	平均	0.84	0.51	0.25	0.62	0.70
14	1回目	1.55	1.63	0.91	0.94	1.56
	2回目	1.12	0.67	0.71	0.95	0.79
	平均	1.34	1.15	0.81	0.95	1.18
63	1回目	1.44	1.56	1.04	1.58	1.56
	2回目	1.23	0.74	0.82	1.16	0.96
	平均	1.34	1.15	0.93	1.37	1.26

【0052】

[実施例 4]

被処理材として、実施例 1 に記載の被処理材 A (バリア層あり) 又は実施例 3 に記載の被処理材 B (バリア層なし) を用いた。そして、オレイン酸による処理時間を、数秒間、15 分間、30 分間とした以外は実施例 1 と同様にして被処理材に前記微生物を作用させた。その重量減少率(%)の結果を下記表 9 に示す。

40

【0053】

【表 9】

培養期間 (日)	被処理材A			被処理材B		
	数秒	15分間	30分間	数秒	15分間	30分間
7	13.65	11.75	11.43	16.90	20.85	21.17
14	20.56	17.89	21.59	20.60	25.31	25.28
28	16.92	24.24	23.01	20.65	35.67	36.72

【0054】

なお、被処理材をオレイン酸で数秒間処理する条件は、ピーカーに被処理材を入れ、そこに被処理材が浸る程度のオレイン酸を注ぎ、ピンセットで3回程度かき混ぜた後にオレイン酸をふき取るものとした。その後の洗浄処理は実施例1と同様にして行った。

10

【0055】

[実施例5]

(微生物)

ウレタン分解能を有するストレプトマイセス属に属する微生物として、*S. albogriseolus* (NBRC12834)、*S. thermoluteus* (NBRC14269)、及び*S. viridodiastaticus* (NBRC13106)の3種類の微生物を使用した。

【0056】

20

(培地)

前記微生物を培養するための培地として、下記表10に示す組成のYES-G培地及び下記表11に示す組成のYM培地を用意した。なお、それぞれの培地は121、20分間、の条件で滅菌処理し、また、YM培地はpHを7.3に調整した。

【0057】

【表10】

成分	含有量
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.5 g
Gelatin	4.0 g
K ₂ HPO ₄	1.0 g
KH ₂ PO ₄	0.5 g
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.5 g
MnCl ₂ ·4H ₂ O	2.0 mg
CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.028 mg
ZnCl ₂	0.022 mg
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.027 mg
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0.026 mg
FeCl ₃ ·6H ₂ O	0.15 mg
yeast extract	0.02 g
蒸留水	1.0 L

【0058】

【表 1 1】

成分	含有量
Yeast Extract	4 g
Malt Extract	10 g
Glucose	4 g
蒸留水	1.0 L

【0059】

- 被処理材を不飽和脂肪酸で処理する工程 -

実施例 1 と同様にしてオレイン酸による処理時間を 24 時間としたものを用意した。

【0060】

- 被処理材に微生物を作用させる工程 -

< YES - Go 培地による培養 >

100 mL の YES - Go 培地に *S. albogriseolus* を接種して振盪培養し、前培養液を得た。培養の条件は、30、140 rpm、11 日間とした。

これにより得られた前培養液 10 mL を、1 L の YES - Go 培地に加えて振盪培養して本培養菌液を得た。培養の条件は 30、140 rpm、9 日間とした。

前記で用意した被処理材が 10 枚ずつ入ったそれぞれの 100 mL 三角フラスコに、本培養菌液を 50 mL ずつ分注して振盪培養した。培養の条件は 30、80 rpm、とした。*S. albogriseolus* を作用させる時間が 7 日間、14 日間、63 日間となるようにして培養を行った。

S. albogriseolus を *S. thermoluteus* 及び *S. viridodiastaticus* に換えた以外は上記と同様にして各微生物に前記被処理材を作用させた。

なお、*S. thermoluteus* については培養温度を 40 とした。

【0061】

< YM 培地による培養 >

前記 YES - Go 培地に換えて YM 培地を用いた以外は上記と同様にして前記被処理材に各微生物を作用させた。

【0062】

- 評価 -

実施例 1 と同様に、各培養期間の経過後に被処理材を洗浄、乾燥し、微生物を作用させる前の重量との比較から重量減少率 (%) を算出した。結果を表 1 2 に示す。

【0063】

【表 1 2】

		培養期間(日)		
		7	28	63
<i>S.albogriseolus</i>	YES-Go	16.3	32.4	34.8
	YM	5.1	21.0	44.4
<i>S.thermoluteus</i>	YES-Go	19.3	19.8	34.2
	YM	3.5	5.4	29.9
<i>S.viridodiastaticus</i>	YES-Go	14.4	21.1	30.3
	YM	8.0	25.0	46.5

【0064】

[比較例 5]

実施例 5 においてオレイン酸による被処理材の処理を行わなかった以外は実施例 5 と同

10

20

30

50

様にして被処理材に各微生物を作用させた。微生物を作用させる前後の被処理材の重量変化から重量変化率(%)を算出した。結果を表13に示す。

【0065】

【表13】

		培養期間(日)		
		7	28	63
S.albogriseolus	YES-Go	0.8	0.8	1.5
	YM	1.4	0.6	0.1
S.thermoluteus	YES-Go	1.4	1.4	2.2
	YM	0.9	0.7	0.2
S.viridodiastaticus	YES-Go	1.0	1.2	2.3
	YM	1.1	1.4	3.6

【0066】

[実施例6]

オレイン酸とエタノールを表14に示す混合比で混合して処理液を作製し、それぞれの処理液の粘度を測定した。その結果、エタノールを50体積%以上含む処理液は粘度が十分に低下していることが確認された。結果を表14に示す。

20

【0067】

【表14】

比率(体積比) オレイン酸:エタノール	粘度(20°C) MPa·s
100 : 0	31
50 : 50	15
25 : 75	8
10 : 90	4
0 : 100	1.2

【0068】

上記で作製したオレイン酸とエタノールの混合比が50:50の処理液に、実施例1で用いたと同じ被処理材を浸漬して24時間作用させた。被処理材の表面にはアクリルウレタン系のバリアコートがされ、更に、シリコン系の離型剤が付着していた。なお、前記被処理材の最表面には低分子量のスキン層が形成されていた。

【0069】

この被処理材について、前記処理液を作用させる前後で赤外分光法による測定を行った。その結果、処理液を作用させる前の被処理材には 1020 cm^{-1} 付近にSi-O-Siの構造を示すピークが、 780 cm^{-1} にSi-CH₃の構造を示すピークが検出され、離型剤成分が付着していることが確認された。一方、処理液を作用させた後の被処理材からは 1020 cm^{-1} 付近と 780 cm^{-1} のピークが検出されず、離型剤成分が離脱していることが確認された。

40

【0070】

更に、前記処理液を作用させる過程において被処理材の表面がどのように変化するかを顕微鏡により確認した。その結果、前記処理液を作用させる前においては被処理材の表面は平滑であり、前記処理液を1時間作用させた後には最表面が多少荒れた状態となり、前記処理液を24時間作用させた後には再び平滑な表面となっていた。これは、エタノールを50体積%含むオレイン酸の処理液を被処理材に作用させたことで、最表面に形成されたバリアコートのスキン層を取り除くことができたことを示している。なお、スキン層は外部からの環境負荷を和らげ材料の物性を保護する役目を果たしているため、これを除去

50

することで被処理材の分解を促進することができる。低分子量の材料はアルコール等の溶剤に溶けやすいため上記の前処理によってスキン層を取り除くことができたと考えられる。

【 0 0 7 1 】

また、上記のようにして前処理をした被処理材の物性として、破断応力と伸びを測定した。その結果、2週間後の伸びが112%、4週間後の伸びが83%、2週間後の破断応力が0.99 N/mm²、4週間後の破断応力が0.75 N/mm²であった。

オレイン酸のみで被処理材を処理した場合には、伸びは2週間後が106%、4週間後が118%であり、破断応力は2週間後が0.89 N/mm²、4週間後が0.96 N/mm²であった。

これにより、オレイン酸にエタノールを添加して用いた場合には、2週間後にはオレイン酸のみで処理した場合と同等の被処理材の物性の低下がおり、4週間後にはオレイン酸のみで処理した場合よりも大きく被処理材の物性が低下することが示された。これは、不飽和脂肪酸にアルコールを添加した処理液を用いることで、オレイン酸が被処理材の内部に早く浸透して作用したためであると考えられる。

【 0 0 7 2 】

上記のようにして前処理をした被処理材を用いて、実施例1と同様にして微生物(C13a)を作用させたところ、1週間後の重量減少率は14.0%、2週間後の重量減少率は18.2%、4週間後の重量減少率は20.4%であった。

【 0 0 7 3 】

[実施例 7]

オレイン酸、エルカ酸、リノール酸及びリノレン酸をそれぞれエタノールと混合して処理液を作製した。各不飽和脂肪酸とエタノールとの混合比は体積比で50:50となるようにした。

実施例6と同様にして、各処理液に実施例1で使用した被処理材を浸漬し、24時間作用させた。

そして、各被処理材を洗浄して乾燥させた後、実施例1と同様にして微生物(C13a)を作用させた。その結果、構造中の二重結合の数が1個であるオレイン酸及びエルカ酸を前処理に用いた方が、二重結合の数が2個以上である脂肪酸の場合よりも微生物による分解効率が高いことが示された。結果を表15に示す。

【 0 0 7 4 】

【 表 1 5 】

処理液 混合比(50体積%)	炭素数	二重結合 の数	融点 (°C)	重量減少率(%)		
				1週間後	2週間後	4週間後
オレイン酸/エタノール	18	1	15	14.0	18.9	20.7
エルカ酸/エタノール	22	1	28~32	16.3	23.2	27.9
リノール酸/エタノール	18	2	-5	2.1	3.5	6.5
リノレン酸/エタノール	18	3	-11	4.5	3.3	4.1

【 0 0 7 5 】

[実施例 8]

実施例1で用いたと同じ被処理材を用意し、これを蒸留水で3回軽く洗浄し、続いて蒸留水による超音波洗浄を15分間行なった。そして、ペーパータオルに包んで、40℃で24時間乾燥させた。

上記のようにした被処理材の重量を測定し、続いて、121℃、20分の条件で、オートクレーブ滅菌処理をした。

前記YES-GO培地に、オレイン酸を0.01(w/v)%、0.10(w/v)%、1.0(w/v)%となるように添加した培地を用意した。それぞれの培地にC13aを接種し、前記滅菌処理後の被処理材を添加して培養を行った。培養条件は、40℃で80

10

20

30

50

r p mとした。

培養後1週間、2週間、及び4週間の3点で被処理材を回収し、それぞれ蒸留水で3回軽く洗浄し、続いて蒸留水による超音波洗浄を15分間行なった。そして、ペーパータオルに包んで、40℃で24時間乾燥させた。乾燥後の各被処理材の質量を測定し、培地に添加する前の質量を基準として重量変化率を算出した。結果を表16に示す。

【0076】

【表16】

オレイン酸の添加割合(w/v)		処理前	1週間後	2週間後	4週間後
0.01%	C13a	0	1.2	1.2	0.3
	培地のみ	0	-0.5	-0.5	0.1
0.10%	C13a	0	1.6	0.2	0.1
	培地のみ	0	6.8	7.5	5.1
1.00%	C13a	0	45.8	28.8	2.8
	培地のみ	0	73.4	72	71.1

【0077】

表16に示すように、オレイン酸の添加量が多い培地に添加した被処理材は重量が大きく増加しており、これは被処理材にオレイン酸が吸着したことを示している。一方、同じオレイン酸の添加量でもC13aを含む場合には、被処理材の分解が進むことから、2週間、4週間と経過するにしたがって重量の増加率が小さくなっていった。

以上により、被処理材を予め不飽和脂肪酸で処理しない場合であっても、微生物を作用させる際に同時に不飽和脂肪酸を作用させることでウレタンの分解を促進できることが示された。

フロントページの続き

(72)発明者 遠藤 和幸

静岡県富士宮市山宮3 5 0 7 番地 1 5 日本プラスト株式会社内

Fターム(参考) 4B065 AA50X BA22 CA55

4F401 AA26 AC01 AD09 CA02 CA31 CA50 CA77 EA59 EA65