

(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2021-161338
(P2021-161338A)

(43) 公開日 令和3年10月11日(2021. 10. 11)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
CO8J 11/28 (2006.01)		CO8J 11/28	CO8J 11/28	4B065
CO8G 18/82 (2006.01)		CO8G 18/82	CO8G 18/82	4F073
CO8J 7/14 (2006.01)		CO8J 7/14	CO8J 7/14	4F401
CO8J 7/00 (2006.01)		CO8J 7/00	CO8J 7/00	4J034
C12N 1/00 (2006.01)		C12N 1/00	C12N 1/00	S
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 21 頁)				

(21) 出願番号 特願2020-66649 (P2020-66649)
(22) 出願日 令和2年4月2日 (2020.4.2)

(71) 出願人 000229955
日本プラスト株式会社
静岡県富士宮市山宮3507番地15
(71) 出願人 504300088
国立大学法人帯広畜産大学
北海道帯広市稲田町西2線11番地
(74) 代理人 100116713
弁理士 酒井 正己
(74) 代理人 100179844
弁理士 須田 芳園
(72) 発明者 遠藤 和幸
静岡県富士宮市山宮3507番地15 日
本プラスト株式会社内

最終頁に続く

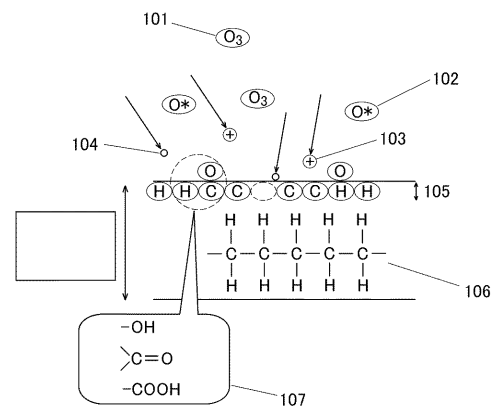
(54) 【発明の名称】 熱可塑性ポリウレタンの分解方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 難分解性の熱可塑性ポリウレタンであっても効率よく分解することが可能な方法の提供。

【解決手段】 熱可塑性ポリウレタンを分解する方法であって、前記熱可塑性ポリウレタンの表面に、ウレア結合を有する分子および大気中の酸素分子の解離エネルギーよりも高いエネルギーを有する媒体を照射して前記熱可塑性ポリウレタンの表面を改質させる工程と、表面を改質させた前記熱可塑性ポリウレタンにウレタン分解能を有する微生物を作用させる工程と、を有する、熱可塑性ポリウレタンの分解方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

熱可塑性ポリウレタンを分解する方法であって、

前記熱可塑性ポリウレタンの表面に、ウレア結合を有する分子および大気中の酸素分子の解離エネルギーよりも高いエネルギーを有する媒体を照射して前記熱可塑性ポリウレタンの表面を改質させる工程と、

表面を改質させた前記熱可塑性ポリウレタンにウレタン分解能を有する微生物を作用させる工程と、

を有する、熱可塑性ポリウレタンの分解方法。

【請求項 2】

前記熱可塑性ポリウレタンの表面の改質は、プラズマ発光照射、紫外線照射、コロナ放電処理、またはフレイム処理によって行われる、

請求項 1 に記載の熱可塑性ポリウレタンの分解方法。

【請求項 3】

前記熱可塑性ポリウレタンの表面の改質はプラズマ発光照射によって行われ、前記プラズマ発光照射の処理時間は 120 秒である、

請求項 1 または請求項 2 に記載の熱可塑性ポリウレタンの分解方法。

【請求項 4】

前記熱可塑性ポリウレタンの表面を改質させる工程の後に、

前記熱可塑性ポリウレタンを不飽和脂肪酸で処理する工程を有する、

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の熱可塑性ポリウレタンの分解方法。

【請求項 5】

前記熱可塑性ポリウレタンの表面を改質させる工程の後に、

前記熱可塑性ポリウレタンに不飽和脂肪酸および前記微生物と一緒に作用させる工程を有する、

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の熱可塑性ポリウレタンの分解方法。

【請求項 6】

前記不飽和脂肪酸は、オレイン酸、リノール酸およびエルカ酸からなる群より選択されるいずれか一種または二種以上である、

請求項 4 または請求項 5 に記載の熱可塑性ポリウレタンの分解方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、熱可塑性ポリウレタン (TPU) の分解方法に関する。

【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。

【0003】

微生物の分解作用を利用してポリウレタンを分解する方法としては、例えば、特開 2010 - 220610 号公報 (特許文献 1) や特開 2015 - 128407 号公報 (特許文献 2) に記載の方法が知られている。特許文献 1 には、ウレタン分解能を有する微生物としてストレプトマイセス (Streptomyces) 属に属する C13a 株を用いることが記載されている。また、特許文献 2 には、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、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微生物を作

10

20

30

40

50

用させる工程とを有するウレタンの分解方法が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2010-220610号公報

【特許文献2】特開2015-128407号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上記のように特許文献1および特許文献2に記載の方法によれば、微生物の分解作用を利用して効率よくウレタンを分解することができる。そこで本発明者らは特許文献1および特許文献2に記載の方法を利用して熱可塑性ポリウレタン(Thermoplastic Polyurethane: TPU)を分解することを試みた。しかしながら、熱可塑性ポリウレタンは難分解性であり微生物による分解が殆ど進行せず、熱可塑性ポリウレタンに変化は見られなかった。

10

【0006】

そこで本発明は、難分解性の熱可塑性ポリウレタンであっても効率よく分解することが可能な方法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】

【0007】

本発明に係る熱可塑性ポリウレタンの分解方法は、
熱可塑性ポリウレタンを分解する方法であって、
前記熱可塑性ポリウレタンの表面に、ウレア結合を有する分子および大気中の酸素分子の解離エネルギーよりも高いエネルギーを有する媒体を照射して前記熱可塑性ポリウレタンの表面を改質させる工程と、
表面を改質させた前記熱可塑性ポリウレタンにウレタン分解能を有する微生物を作用させる工程と、
を有する、熱可塑性ポリウレタンの分解方法。

20

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、難分解性の熱可塑性ポリウレタンであっても効率よく分解することが可能な方法を提供することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】図1は、熱可塑性ポリウレタンの表面を改質する原理を説明するための概略図である。

【図2】図2は、紫外線照射後に微生物を作用させて分解した熱可塑性ポリウレタンを電子顕微鏡によって観察した結果を示す図である。

【図3】図3は、紫外線照射後に不飽和脂肪酸で処理してから微生物を作用させて分解した熱可塑性ポリウレタンを電子顕微鏡によって観察した結果を示す図である。

40

【図4】図4は、各種処理をした後に分解した熱可塑性ポリウレタンの溶融特性を比較した図である。

【図5】図5は、表面を改質せずに微生物を作用させた熱可塑性ポリウレタンの溶融特性の測定結果の一例を示す図である。

【図6】図6は、プラズマ発光照射後に微生物を作用させて分解した熱可塑性ポリウレタンを電子顕微鏡によって観察した結果を示す図である。

【図7】図7は、プラズマ発光照射後に不飽和脂肪酸で処理してから微生物を作用させて分解した熱可塑性ポリウレタンを電子顕微鏡によって観察した結果を示す図である。

【図8】図8は、接触角を説明するための概略図である。

【図9】図9は、表面にプラズマ発光照射またはUV照射をした熱可塑性ポリウレタンの

50

接触角を比較した図である。

【図 1 0】図 1 0 は、各種処理をした後に分解した熱可塑性ポリウレタンの溶融特性を比較した図である。

【図 1 1】図 1 1 は、熱可塑性ポリウレタンの表面を改質しないで、微生物を作用させた場合の重量変化を示すグラフである。

【図 1 2】図 1 2 は、軟質発泡ポリウレタンに微生物を作用させた場合の重量変化を示すグラフである。

【図 1 3】図 1 3 は、微生物を作用させる前後の軟質発泡ポリウレタンの表面を観察した写真である。

【図 1 4】図 1 4 は、難分解性の熱可塑性ポリウレタンの構造の概略を表す図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

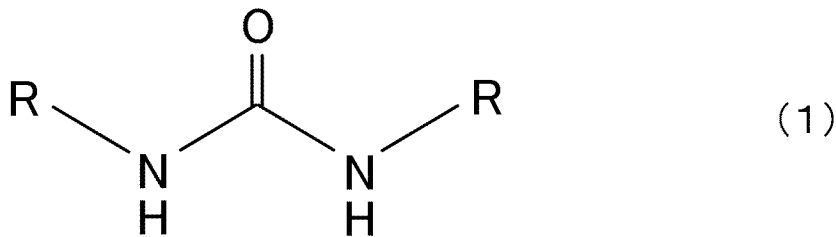
本発明者らは、難分解性の熱可塑性ポリウレタンに不飽和脂肪酸や微生物を作用させても分解が殆ど進行しない理由について検討を重ねた。その結果、熱可塑性ポリウレタンが不飽和脂肪酸や微生物の作用によって殆ど分解が進行しないのは、熱可塑性ポリウレタンの分子構造に起因していると考えに至った。

図 1 4 に示すように、難分解性の熱可塑性ポリウレタンは、ハードセグメントとソフトセグメントとが相分離した構造（海島構造）を有している。ハードセグメントの原料としてはウレア結合を有するポリウレタンが使用され、ソフトセグメントの原料としてはポリエーテル系のポリウレタンが使用されている。

ウレア結合は下記の式（1）に示すように、カルボニル基（=C=O）を挟んで左右対称の共役構造を有しており、下記の式（2）に示すように分極することで分子間の結合力が大きくなるため（下記の式（3）参照）、分解し難いという特性を有する。また、外部からのアタックに対しては、下記の式（4）に示すように、価電子が移動して緩和作用が働くため、分解し難い特性を示す。

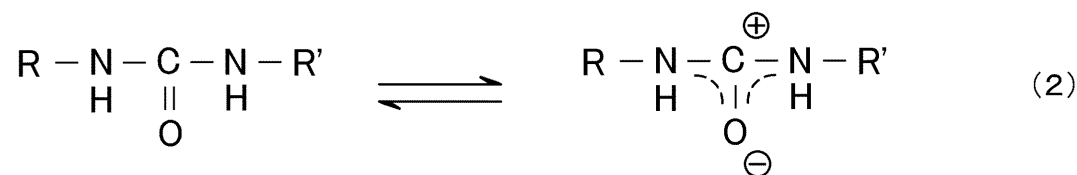
【0011】

【化 1】



【0012】

【化 2】



【0013】

物を作用させる工程において、微生物の吸着性を向上させて熱可塑性ポリウレタンの分解を促進させることができる。

【 0 0 1 8 】

図 1 に熱可塑性ポリウレタンの表面を改質する原理を説明するための概略図を示す。

大気中で、熱可塑性ポリウレタンの表面にウレア結合を有する分子および大気中の酸素分子の解離エネルギーよりも高いエネルギーを有する媒体を照射することで、熱可塑性ポリウレタンの表層 1 0 5 の分子をラジカル化させることができる。また、大気中にはイオン 1 0 3 や電子 1 0 4 の他に、オゾン 1 0 1 や酸素ラジカル 1 0 2 といった活性化した酸素が発生し、これらが熱可塑性ポリウレタンの表層 1 0 5 のラジカル化した分子と結合することで、ヒドロキシ基や、カルボニル基、カルボキシル基といった極性の高い官能基 1 0 7 が生成する。

10

【 0 0 1 9 】

熱可塑性ポリウレタンの表面の改質は、例えば、プラズマ発光照射、紫外線 (U V) 照射、コロナ放電処理、またはフレイム処理によって好ましく行うことができる。また、どの方法によって表面の改質を行うかにより、熱可塑性ポリウレタンの溶融特性は異なるものとなる。このため、熱可塑性ポリウレタンを単に分解することを目的とするのか、あるいは熱可塑性樹脂として再利用することを目的とするのかなど、目的に応じて好ましい溶融特性が得られるように表面改質の方法を選択すればよい。

【 0 0 2 0 】

プラズマ発光照射によって熱可塑性ポリウレタンの表面を改質する場合には、大気中で放電することによって発生させたプラズマを熱可塑性ポリウレタンの表面に作用させて改質を行う。大気中で放電することにより、空気中の酸素分子が解離し、酸素原子が励起して酸素イオンや自由電子を含むプラズマが発生する。プラズマは、基板表面と接触して熱可塑性ポリウレタンの最表面に作用して改質する。チャンパー内を減圧にしてチャンパー内全体を発光させるため、裏面も同時に改質することができる。なお、プラズマ発光照射による表面処理は、下記の紫外線照射に比べて材料に与えるダメージが少なく、改質効果の持続性が高いと言われている。

20

【 0 0 2 1 】

紫外線照射によって熱可塑性ポリウレタンの表面を改質する場合には、1 8 5 n m の U V で酸素をオゾン化し、2 5 4 n m の U V で活性酸素を生成させることにより熱可塑性ポリウレタンの表面を改質させる。紫外線は波長が短くエネルギーが高いので、他の手法よりも熱可塑性ポリウレタンの内部に作用させやすい。

30

【 0 0 2 2 】

コロナ放電処理によって熱可塑性ポリウレタンの表面を改質する場合には、高周波高電圧装置により発生した電子を放電させて空気中の酸素を解離し、熱可塑性ポリウレタンの表面を改質する。最表面に作用するため熱可塑性ポリウレタンのダメージは少ないが、表面の照射面しか改質できない。

【 0 0 2 3 】

フレイム処理によって熱可塑性ポリウレタンの表面を改質する場合には、燃焼ガスと空気の混合ガスを燃やすことで空気中の酸素をプラズマ化し、熱可塑性ポリウレタンの表面に親水基を生成させる。熱可塑性ポリウレタンへの熱的なダメージが懸念され、湿度が高いと改質効果が低くなるので注意が必要である。

40

【 0 0 2 4 】

(微生物を作用させる工程)

本発明に係る熱可塑性ポリウレタンの分解方法は、上記のようにして表面を改質させた熱可塑性ポリウレタンにウレタン分解能を有する微生物を作用させる工程を有する。

前記微生物は、ポリウレタンに対して分解能を有する微生物であればよい。例えば、ストレプトマイセス (S t r e p t o m y c e s) 属に属する微生物 (特許文献 1 参照) を好ましく用いることができる。

【 0 0 2 5 】

50

ウレタン分解能を有する微生物の一例として、受託番号 F E R M P - 2 1 7 7 0 で特定される微生物 (S t r e p t o m y c e s 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おり、また、2017年1月18日付にてブタベスト条約に基づく国際寄託への移管請求がなされ、独立行政法人製品評価技術基盤機構 特許生物寄託センター (千葉県木更津市かずさ鎌足2-5-8) に、受託番号 B P - 2 1 7 7 0 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・分解能を有する限り、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 可 能 である。

10

【0026】

熱可塑性ポリウレタンに微生物を作用させる方法は、熱可塑性ポリウレタン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中に熱可塑性ポリウレタン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熱可塑性ポリウレタンを添加し、ここに新たに前記微生物を接種してもよい。

【0027】

前記ストレプトマイセス (S t r e p t o m y c e s) 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。

20

【0028】

熱可塑性ポリウレタン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、熱可塑性ポリウレタン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、熱可塑性ポリウレタン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 2 6 ~ 4 5 、好ましくは 3 0 ~ 4 5 前後であればよい。

30

【0029】

(不飽和脂肪酸で処理する工程)

本発明に係る熱可塑性ポリウレタンの分解方法は、微生物を作用させる前に、表面を改質させた熱可塑性ポリウレタンを不飽和脂肪酸で処理する工程を有することが好ましい。微生物を作用させる前に熱可塑性ポリウレタンを不飽和脂肪酸で処理しておくことで、微生物によるウレタンの分解作用を飛躍的に高めることができる。

【0030】

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 以上、3 5 以下程度のことをいう。

40

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 (D H A) 、エルカ酸、トウハク酸、リンデル酸、および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。

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

50

ることができる。

【0031】

熱可塑性ポリウレタンを前記不飽和脂肪酸で処理する方法としては、例えば、熱可塑性ポリウレタンを不飽和脂肪酸に浸漬したり、不飽和脂肪酸を熱可塑性ポリウレタンに塗布したりする方法が挙げられる。特に、不飽和脂肪酸に熱可塑性ポリウレタンを浸漬する方法は、熱可塑性ポリウレタン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。

【0032】

熱可塑性ポリウレタン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時間程度以上処理することが好ましい。なお、産業的に行う場合には、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、熱可塑性ポリウレタン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。

10

【0033】

熱可塑性ポリウレタン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。

【0034】

熱可塑性ポリウレタンを前記不飽和脂肪酸で処理する工程においては、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熱可塑性ポリウレタン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、バ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熱可塑性ポリウレタンの内部にも早く浸透するため、熱可塑性ポリウレタンの表面だけでなく全体的な処理が可能となる。

20

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熱可塑性ポリウレタンに作用させることにより、熱可塑性ポリウレタン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。熱可塑性ポリウレタンに微生物を作用させる場合において、熱可塑性ポリウレタン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、上記のように熱可塑性ポリウレタンの破断応力や伸びといった物性が低下していると、熱可塑性ポリウレタンを小さく砕き易くなり好ましい。

30

【0035】

また、表面だけでなく内部まで不飽和脂肪酸によって十分に処理された熱可塑性ポリウレタンに微生物を作用させることで、熱可塑性ポリウレタンの内部まで均一に分解を進めることができる。熱可塑性ポリウレタン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熱可塑性ポリウレタンを細かく砕いて粉末状にすることが容易になる。

【0036】

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、熱可塑性ポリウレタンの表面を洗浄する効果も得られる。熱可塑性ポリウレタンの表面には、シリコーン系の離型剤が付着している場合があり、このような付着物は微生物による熱可塑性ポリウレタンの分解効率を低下させるものである。このような熱可塑性ポリウレタンの場合に、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、熱可塑性ポリウレタンの表面に付着したシリコー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、微生物による熱可塑性ポリウレタンの分解効率を低下させないようにすることができる。

40

【0037】

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、不飽和脂肪酸よりも粘度が低

50

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 of 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。

【0038】

不飽和脂肪酸とアルコールとの混合比は、後の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、3 : 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。

10

【0039】

また、熱可塑性ポリウレタン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、熱可塑性ポリウレタンを前記不飽和脂肪酸で処理する前に熱可塑性ポリウレタンをアルコールで洗浄すればよい。この場合には、アルコール中に熱可塑性ポリウレタンを浸漬して振とうする等の洗浄を行い、続いて、熱可塑性ポリウレタンに前記不飽和脂肪酸またはこれとアルコールとの混合物を作用させればよい。

【0040】

(不飽和脂肪酸および前記微生物と一緒に作用させる工程)

本発明に係る熱可塑性ポリウレタンの分解方法は、上記のようにして表面を改質させた熱可塑性ポリウレタンに不飽和脂肪酸とウレタン分解能を有する微生物と一緒に作用させる工程によって熱可塑性ポリウレタンを分解することもできる。

20

不飽和脂肪酸およびウレタン分解能を有する微生物は、上述のものを用いることができる。

【0041】

以上説明したように、本発明は下記(1)の熱可塑性ポリウレタンの分解方法に係るものであるが、下記(2)~下記(6)を実施形態として含む。

(1) 熱可塑性ポリウレタンを分解する方法であって、

前記熱可塑性ポリウレタンの表面に、ウレア結合を有する分子および大気中の酸素分子の解離エネルギーよりも高いエネルギーを有する媒体を照射して前記熱可塑性ポリウレタンの表面を改質させる工程と、

30

表面を改質させた前記熱可塑性ポリウレタンにウレタン分解能を有する微生物を作用させる工程と、

を有する、熱可塑性ポリウレタンの分解方法。

(2) 前記熱可塑性ポリウレタンの表面の改質は、プラズマ発光照射、紫外線照射、コロナ放電処理、またはフレイム処理によって行われる、

上記(1)に記載の熱可塑性ポリウレタンの分解方法。

(3) 前記熱可塑性ポリウレタンの表面の改質はプラズマ発光照射によって行われ、前記プラズマ発光照射の処理時間は120秒である、

上記(1)または上記(2)に記載の熱可塑性ポリウレタンの分解方法。

40

(4) 前記熱可塑性ポリウレタンの表面を改質させる工程の後に、

前記熱可塑性ポリウレタンを不飽和脂肪酸で処理する工程を有する、

上記(1)~上記(3)のいずれか一項に記載の熱可塑性ポリウレタンの分解方法。

(5) 前記熱可塑性ポリウレタンの表面を改質させる工程の後に、

前記熱可塑性ポリウレタンに不飽和脂肪酸および前記微生物と一緒に作用させる工程を有する、

上記(1)~上記(4)のいずれか一項に記載の熱可塑性ポリウレタンの分解方法。

(6) 前記不飽和脂肪酸は、オレイン酸、リノール酸およびエルカ酸からなる群より選択されるいずれか一種または二種以上である、

上記(4)または上記(5)に記載の熱可塑性ポリウレタンの分解方法。

【実施例】

50

【 0 0 4 2 】

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。

[実施例 1]

(被処理材)

自動車のインストルメントパネルに用いられていた熱可塑性ポリウレタンの廃材を 20 mm 角程度の大きさに粉碎したものを被処理材として用いた。

(表面を改質させる工程)

以下の条件で被処理材に UV 照射を行った。

- UV 照射条件 -

ランプ : 高圧水銀灯 (80 w)

ランプ / ワーク間距離 : 25 cm

照度 : 111 mw / cm

送り速度 : 1.4 m / min

1 回の積算光量 : 980 mj / cm

照射回数 : 5 回、10 回、20 回

10

【 0 0 4 3 】

(微生物を作用させる工程)

- 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 F E R M B P - 2 1 7 7 0 で特定される微生物 (菌株 : C 1 3 a) を用いた。

20

- 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 Y E S - G 培地を用いた。

下記表 1 に示す濃度の $K H P O _ 4$ 溶液と $K _ 2 H P O _ 4$ 溶液を用意し、それぞれ 10 mL 及び 40 mL を混合して S o l u t i o n A とした。他の S o l u t i o n B、S o l u t i o n C、および S o l u t i o n D は、下記の表 1 に示す通りの組成の溶液とした。調製後の S o l u t i o n 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、S o l u t i o n A を 20 mL、ゼラチンを 4.0 g、蒸留水を 970 mL、 $(N H _ 4) _ 2 S O _ 4$ 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 S o l u t i o n B を 10 mL、S o l u t i o n C (10 倍濃度) を 0.1 mL、S o l u t i o n D を 2 mL それぞれ加えて Y E S - G 培地を作製した。

30

【 0 0 4 4 】

【表 1】

溶液名	含有試薬	含有量
Solution A	KHPO_4	1.00g / 20mL (DW)
	K_2HPO_4	0.5g / 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

【0045】

前記微生物(C13a)を100mL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、140rpm、7日間、とした。

これにより得られた前培養液10mLを、1L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、140rpm、7日間、とした。

上記のようにして用意した被処理材が入った100mL三角フラスコに、本培養菌液を50mL加えて振盪培養した。培養の条件は40、80rpm、とした。

微生物を作用させる期間は24時間とした。

【0046】

- 洗浄工程 -

各培養期間の経過後に菌液を捨て、被処理材を蒸留水ですすいだ後に、40で十分に(overnight)乾燥させた。

【0047】

[実施例2]

熱可塑性ポリウレタンの表面を改質した後に、微生物を作用させる前に以下の不飽和脂肪酸で処理する工程を行った以外は実施例1と同様にして熱可塑性ポリウレタンの分解を行った。

(不飽和脂肪酸で処理する工程)

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。

オレイン酸を99%エタノールで10%(W/W)濃度に希釈したものを用意し、これを100mL三角フラスコに加えた。

前記被処理材4g~5g程度を上記100mL三角フラスコに入れて前記被処理材を完全に浸漬させ、アルミホイルで蓋をして常温で1時間処理した。

処理時間が経過後、三角フラスコ内を水道水および蒸留水によって洗浄し、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(overnight)乾燥させ、121、20分間、の条件で滅菌処理した。

【0048】

(評価)

- 電子顕微鏡による観察 -

実施例 1 および実施例 2 において分解された熱可塑性ポリウレタンの状態を電子顕微鏡により観察した。その結果を、図 2 および図 3 に示した。なお、図 2 および図 3 において「0 回」とは UV 照射を行わなかった場合の結果を示すものである。また、図 2 および図 3 において「- C 1 3 a」とは、微生物を作用させなかった場合の結果を示すものである。

図 2 および図 3 に示すように、UV 照射によって熱可塑性ポリウレタンの表面を改質してから微生物を作用させた場合には、表面にスポンジ状の網目構造が形成され、分解が進行していることが認められた。これは、UV で熱可塑性ポリウレタンの表面を改質することにより、表面に極性の高い酸素を取り込んだヒドロキシ基やカルボニル基、カルボキシル基が生成され、ここに微生物が吸着してウレア結合のバランスが崩れ分解が進行したと考えられる。なお、分解後の熱可塑性ポリウレタンの表面の変化は UV の照射エネルギーが大きい（照射回数が多い）程微生物の作用が大きい傾向に有った。

また、UV 照射後にオレイン酸による処理を行った方が、熱可塑性ポリウレタンの分解効果が高いことが確認された。

【0049】

- 熱分析 -

熱重量示差熱分析装置 (T G - D T A) として株式会社リガク製の「Thermo Plus EVO2」を使用して、各種処理後の熱可塑性ポリウレタンの溶融特性として溶融感度および溶融安定度を調べた。具体的には、各試料に空気を 200 ml / min の容量で供給しながら昇温速度 10 / min で加温し、700 に到達した時点までの重量変化と、物理変化や化学変化に伴う熱的变化を、基準物質 (Al₂O₃) と比較して温度の関数として検出した。軟化開始温度、溶融終点温度、沸騰点、分解開始温度、溶融感度、および溶融安定度を、下記表 2 および図 4 に示した。

なお、表 2 および図 4 においては、UV 照射を 20 回行った場合の結果を示している。また、図 5 に、熱分析装置 (T G - D T A) による溶融特性データの測定結果の一例として、熱可塑性ポリウレタンの表面を改質せずに微生物を作用させて得た試料の結果を示した。

【0050】

表 2 および図 4 において示す各用語の意味は以下のとおりである。

「初期パウダー」とは、熱可塑性ポリウレタンを成型するための原料であり 500 μm 程度の微細な球状粒子を意味する。

「無処理品」とは、用意した熱可塑性ポリウレタンを何も処理しなかったものを意味する。

「無処理分解品」とは、熱可塑性ポリウレタンの表面を改質せずに (UV 照射をせずに) 微生物を作用させて分解したものを意味する。

「無処理オレイン酸分解品」とは、熱可塑性ポリウレタンの表面改質を行わずに (UV 照射を行わないで)、オレイン酸で処理してから微生物を作用させて分解したものを意味する。

「UV 処理品」とは、熱可塑性ポリウレタンに UV 照射を行ったのみのものを意味する。

「UV / オレイン酸処理品」とは、熱可塑性ポリウレタンに UV 照射を行った後にオレイン酸で処理したのみのものを意味する。

「UV 処理分解品」とは、熱可塑性ポリウレタンに UV 照射を行った後に微生物を作用させたものを意味する。

「UV / オレイン酸処理分解品」とは、熱可塑性ポリウレタンに UV 照射を行った後にオレイン酸で処理してから微生物を作用させたものを意味する。

【0051】

なお、溶融感度とは、軟化開始してから完全に溶融した終点温度の温度差を表しており、この値が小さい程溶ける速度が速くなり、溶融感度が高いことを示す。分解後の熱可塑

性ポリウレタンを、新たに熱可塑性ポリウレタンとして再利用する場合には、溶融感度の高い方が、成型性が安定する。

また、溶融安定度とは、溶融終点温度と沸騰点の温度差を示しており、この値が大きい程、溶融状態の安定性が高くなり、熱可塑性樹脂としての材料特性が向上する。

【 0 0 5 2 】

【 表 2 】

	評価サンプル	A	B	C	D	E	F
		軟化開始温度(°C)	溶融終点温度(°C)	沸騰点(°C)	分解温度(°C)	溶融感度(B-A)	溶融安定度(C-B)
1	初期パウダー	159.6	194.8	252.3	329.2	35.2	57.5
2	無処理品	155.1	205.5	280.5	332.1	50.4	75.0
3	無処理分解品	155.2	213.9	291.5	341.2	58.7	77.6
4	無処理オレイン酸分解品	159.2	203.8	266.1	338.6	44.6	62.3
5	UV処理品	172.5	266.9	313.2	327.0	94.4	46.3
6	UV//オレイン酸処理品	167.0	266.2	306.4	333.0	99.2	40.2
7	UV処理分解品	167.6	237.3	292.4	334.6	69.7	55.1
8	UV//オレイン酸処理分解品	167.5	220.2	284.2	339.1	52.7	64.0

【 0 0 5 3 】

表 2 および図 4 に示すように、UV 照射を行った後の熱可塑性ポリウレタンは、UV 照

射前に比べて溶融感度及び溶融安定度の低下が認められた。

紫外線（UV）は短波長の電磁波でエネルギーが高く、他の改質手法よりも樹脂の内部に入り込んで作用する傾向が有る。UVを照射した場合溶融感度が悪くなるのは、UVの照射エネルギーが熱可塑性ポリウレタンの内部にまで作用し、ソフトセグメント末端部の架橋反応が進行し、融けにくくなった物と推測される。これにより、溶融感度の低下と溶融終点温度が上昇し、溶融安定度も悪くなり、熱可塑性ポリウレタンとしての再利用が難しくなることが分かった。

【0054】

[実施例3]

表面を改質させる工程を、以下の条件のプラズマ発光照射によって行った以外は実施例1と同様にして熱可塑性ポリウレタンの分解を行った。

10

（表面を改質させる工程）

- プラズマ発光照射条件 -

チャンパー内気圧 : 40 Pa
 RF電源 : 100 V
 バイアス電圧 : 600 V
 試料高さ : 13 mm (23 mm)
 原料ガス : 大気
 プラズマ照射時間 : 60 秒、120 秒、300 秒

【0055】

20

[実施例4]

熱可塑性ポリウレタンの表面を改質した後に、微生物を作用させる前に実施例2と同じ条件で不飽和脂肪酸による処理する工程を行った以外は実施例3と同様にして熱可塑性ポリウレタンの分解を行った。

【0056】

（評価）

- 電子顕微鏡による観察 -

実施例1および実施例2において評価したと同様に、実施例3および実施例4において分解された熱可塑性ポリウレタンの状態を顕微鏡により観察した。その結果を図6および図7に示した。なお、図6および図7において「0 s」とはプラズマ発光照射を行わなかった場合の結果を示すものである。また、図6および図7において「- C13 a」とは、微生物を作用させなかった場合の結果を示すものである。

30

図6および図7に示すように、プラズマ発光照射によって熱可塑性ポリウレタンの表面を改質してから微生物を作用させた場合には、UV照射を行った場合と同様に、熱可塑性ポリウレタンの表面にスポンジ状の網目構造が形成され、分解が進行していることが認められた。

電子顕微鏡による観察した結果、表面状態の変化より、プラズマ発光照射を行った場合には、UV照射を行った場合よりも、熱可塑性ポリウレタンの分解が進行していることが認められ、また、オレイン酸による処理を加えると、更に分解効果が高いことが分かった。

40

【0057】

- 接触角 -

表面改質の効果を簡易的に評価する手法として、図8に示すようにYoungの式 ($\cos \theta = (\sigma_s - \sigma_{1s}) / \sigma_1$) によって接触角を測定する方法がある。

表面にプラズマ発光照射またはUV照射をした熱可塑性ポリウレタンの接触角を測定した結果を下記の表3および図9に示した。表3および図9に示すように、UV照射を行った場合よりも、プラズマ発光照射を行った場合の方が水との親和性が高くなっており、表面の改質効果が高いことが確認された。

なお、表3および図9において「 θ 」は、試料高さが23 mmの場合の結果を示すものである。また、「UV照射」とは、熱可塑性ポリウレタンにUV照射を20回行ったもの

50

である。「未処理」とは、表面の改質を行わなかった熱可塑性ポリウレタンである。

【 0 0 5 8 】

【表 3】

表面処理		表/裏	接触角(°)				
			1	2	3	4	平均
プラズマ 発光照射 (照射時間)	(60s)	表	108.3	108.0	104.5	89.8	102.7
	(60s)	裏	82.2	65.7	108.3	93.2	87.4
	(120s)	表	52.1	51.8	48.9	60.8	53.4
	(120s)	裏	103.0	110.6	104.9	88.3	101.7
	(300s)	表	3.9	6.0	24.3	30.1	16.1
	(300s)	裏	42.1	53.4	89.5	104.4	72.4
	(300s)	表 [*]	33.1	21.0	1.4	1.5	14.3
	(300s)	裏 [*]	35.6	42.9	69.0	41.0	47.1
UV照射 (20回)		表	89.4	101.2	105.8	65.7	90.5
		裏	101.3	89.4	103.1	92.5	96.6
未処理		表	58.4	85.5	76.6	70.5	72.8
		裏	92.7	99.2	54.6	83.1	82.4

【 0 0 5 9 】

- 熱分析 -

前述の熱分析装置 (T G - D T A) を使用して、各種条件でプラズマ発光照射を行ってから分解した各熱可塑性ポリウレタンの溶融特性として溶融感度および溶融安定度を調べた。その結果を下記表 4 および図 1 0 に示した。

表 4 および図 1 0 において示す各用語の意味は以下のとおりである。

「プラズマ 6 0 s 分解品」、「プラズマ 1 2 0 s 分解品」、および「プラズマ 3 0 0 s 分解品」は、それぞれプラズマ発光照射を 6 0 秒間、1 2 0 秒間または 3 0 0 秒間行った後に、微生物を作用させたものを意味する。

「プラズマ 6 0 s / オレイン酸処理分解品」、「プラズマ 1 2 0 s / オレイン酸処理分解品」、および「プラズマ 3 0 0 s / オレイン酸処理分解品」とは、それぞれプラズマ発光照射を 6 0 秒間、1 2 0 秒間または 3 0 0 秒間行った後にオレイン酸で処理をしてから微生物を作用させたものを意味する。

なお、表 4 および図 1 0 において「 」は試料高さが 2 3 m m の場合の結果を示すものである。また、図 1 0 には、UV 照射を 2 0 回行った場合の実施例 1、2 の結果も併せて示した。図 1 0 に記載の「初期パウダー」、「無処理品」、「無処理分解品」、「無処理オレイン酸分解品」、「UV 処理品」、「UV / オレイン酸処理品」、「UV 処理分解品」、および「UV / オレイン酸処理分解品」は、表 2 および図 4 に示す用語について説明したものと同一ものを意味する。

【 0 0 6 0 】

【表 4】

	評価サンプル	A		B	C	D	E	F
		軟化開始 温度(°C)	溶融開始 温度(°C)					
9	プラズマ60s分解品	162.3	211.6	307.7	337.2	49.3	96.1	
10	プラズマ60s/オレイン酸処理分解品	160.9	213.7	306.9	340.4	52.8	93.2	
11	プラズマ120s分解品	157.1	207.4	274.5	331.8	50.3	67.1	
12	プラズマ120s/オレイン酸処理分解品	155.9	194.9	297.6	336.2	39.0	102.7	
13	プラズマ300s分解品	162.2	225.9	277.4	336.1	63.7	51.5	
14	プラズマ300s/オレイン酸処理分解品	158.1	224.5	290.0	332.9	66.4	65.5	
15	プラズマ300s※分解品	167.0	218.1	297.7	336.9	51.1	79.6	
16	プラズマ300s※/オレイン酸処理分解品	155.2	212.6	289.3	340.5	57.4	76.7	

【0061】

表4および図10に示すように、プラズマ発光照射を行ってから微生物を作用させた場合には、溶融感度が高くなり、溶けやすい特性が生じたことが分かる。プラズマ発光照射の時間で傾向を見ると、照射時間が120秒の場合が一番高い感度を示し、それを境に感度が低下することが分かった。

また、溶融安定度を見ると、安定する温度幅領域が広がっており、熱可塑性ポリウレタンとして再利用する際に、非常に良い傾向が得られていることが分かる。溶融安定度も照射時間を120秒とした場合が一番安定性の高い特性を示した。

これらの特性の発現は、熱可塑性ポリウレタンとして再利用する場合に有利に働くと考えられる。

【 0 0 6 2 】

[比較例 1]

UV照射による表面改質を行わなかった以外は実施例 1 と同様にして熱可塑性ポリウレタンの分解を行った。

【 0 0 6 3 】

[比較例 2]

UV照射による表面改質を行わなかった以外は実施例 2 と同様にして熱可塑性ポリウレタンの分解を行った。

【 0 0 6 4 】

(評価)

- 電子顕微鏡による観察 -

比較例 1 および比較例 2 において得られた熱可塑性ポリウレタンの状態を電子顕微鏡により観察した。その結果を、図 2 および図 3 の「0 回」の部分に示した。図 2 および図 3 に示すように、熱可塑性ポリウレタンの表面を改質せずに微生物を作用させた場合には、外観の変化は殆ど見られなかった。

- 熱分析 -

前述の熱分析装置 (T G - D T A) を使用して、比較例 1 および比較例 2 において得られた熱可塑性ポリウレタンの溶融特性 (溶融感度および溶融安定度) を調べた。その結果を、表 2 および図 4 の「UV 処理分解品」および「UV / オレイン酸処理分解品」の部分に示した。

- 重量変化 -

比較例 2 において得られた熱可塑性ポリウレタンの重量変化を図 1 1 に示した。なお、図 1 1 において、「1 日」～「7 日」は、微生物を作用させた期間を意味する。

図 1 1 に示すように、熱可塑性ポリウレタンの表面を改質せずに微生物を作用させた場合には、重量減少は殆どなかった。このことから、微生物の作用が発現せず、分解が殆ど進行しなかったと考えられる。

【 0 0 6 5 】

[参考例 1]

被処理材として、ステアリングの原料であるポリエーテル系の軟質発泡ポリウレタンを用意した。軟質発泡ポリウレタンをオレイン酸で処理した後に微生物を作用させた。オレイン酸による処理は実施例 2 と同様にして行った。また、微生物を作用させる方法は実施例 1 と同様にして行った。

(評価)

- 重量変化 -

参考例 1 において分解された軟質発泡ポリウレタンの重量変化を図 1 2 に示した。なお、図 1 2 において、「1 日」～「7 日」は、微生物を作用させた期間を意味する。

- 顕微鏡による観察 -

参考例 1 において分解された軟質発泡ポリウレタンの状態を顕微鏡により観察した。その結果を、図 1 3 に示した。図 1 3 においては、微生物による分解を行っていない軟質発泡ポリウレタンの状態を左側の写真に、微生物を 7 日間作用させた後の軟質発泡ポリウレタンの状態を右側の写真に示した。

【 0 0 6 6 】

軟質発泡ポリウレタンの場合には、図 1 2 に示すように、微生物を 7 日間作用させた後には、4 % 程度の重量減少が生じ、また、図 1 3 に示すように、独立発泡セルに微細空洞が形成されていた。これらの結果は、微生物の作用によって軟質発泡ポリウレタンが分解されたことを示している。

【 0 0 6 7 】

以上、説明したように、架橋構造等を有する難分解の熱可塑性ポリウレタンであっても予め表面の改質を行い、ヒドロキシ基やカルボニル基、カルボキシル基等の極性の高い官能基を生成させておくことで、微生物による分解効果が著しく高まる。熱可塑性ポリウレ

10

20

30

40

50

タンの表面を改質する方法としては、プラズマ発光照射、紫外線照射、コロナ放電処理、およびフレーム処理などが有効である。これらの方法によれば、空気中の酸素を活性化して熱可塑性ポリウレタンの表面に取り込むことで、極性の高い官能基を生成させることができる。熱可塑性ポリウレタンの表面に極性の高い官能基が生成することで、微生物が吸着しやすくなり、分解効果が向上する。

プラズマ発光照射はUV照射と比べて熱可塑性ポリウレタンの表面側に作用する傾向にあると考えられるが、実施例の結果によれば、プラズマ発光照射の照射エネルギーが大きくなり過ぎるとUV照射を行った場合と同様に溶融特性が低下してしまうことが確認された。

また、熱可塑性ポリウレタンの表面を物理的に改質する処理に加え、不飽和脂肪酸等による化学的な処理を組み合わせることで、微生物による分解効果を更に向上させることができる。

分解後の熱可塑性ポリウレタンを熱可塑性樹脂として再利用する場合には、表面改質の方法を適宜選択する（表面に与えるエネルギーを最適化する）ことで、再利用に適した溶融特性を有するものとするのが可能である。

【符号の説明】

【0068】

101 オゾン

102 酸素ラジカル

103 イオン

104 電子

105 表層

106 高分子主鎖

107 官能基

801 液体

802 固体

ⅰ：液体の表面張力

ⅱ：固体の表面張力

ⅲ：固体の表面張力 / 液体の表面張力

θ：接触角

141 特殊構造 A（高凝集ポリエステル）

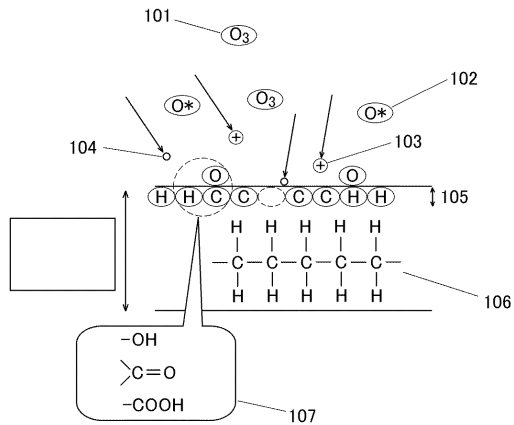
142 特徴構造 B（末端基）

10

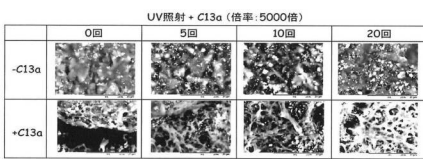
20

30

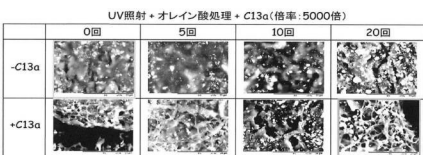
【図1】



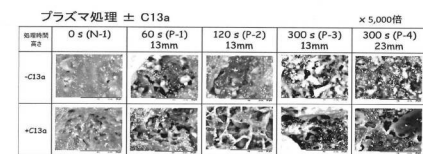
【図2】



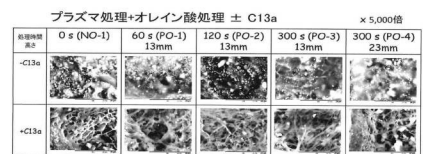
【図3】



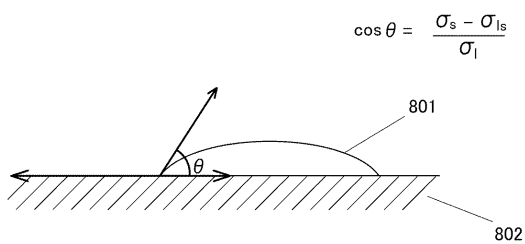
【図6】



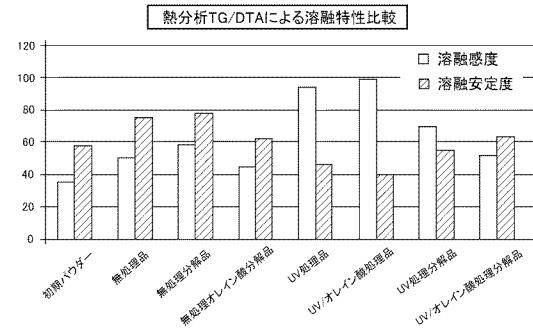
【図7】



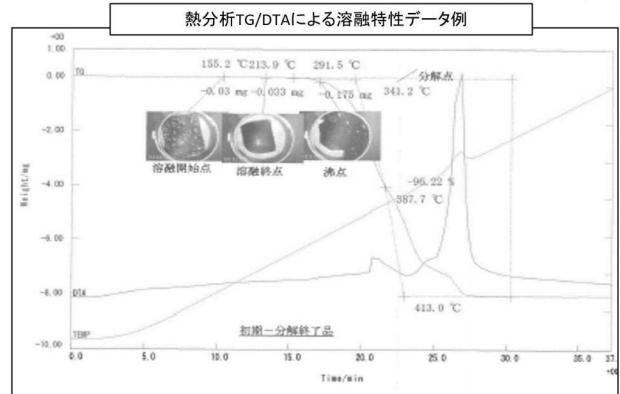
【図8】



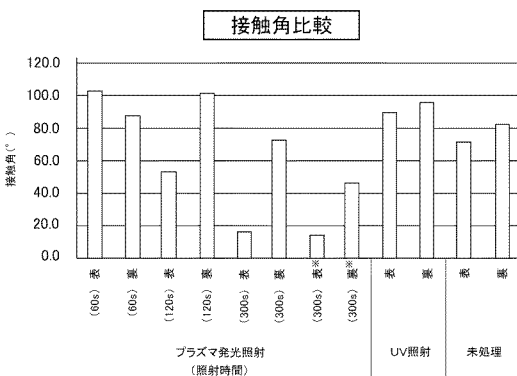
【図4】



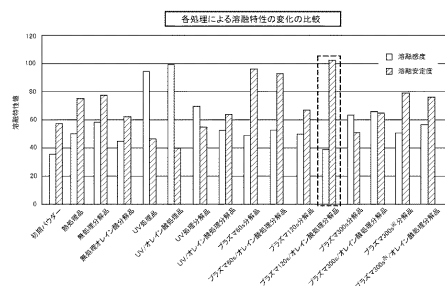
【図5】



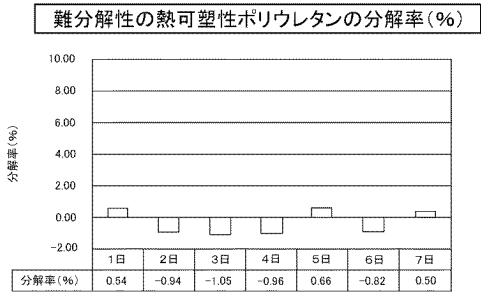
【図9】



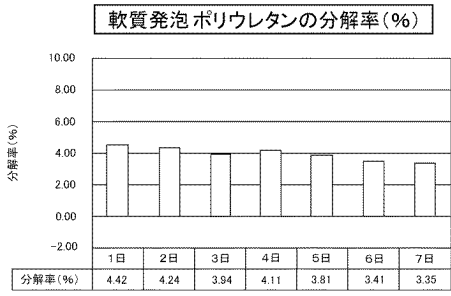
【図10】



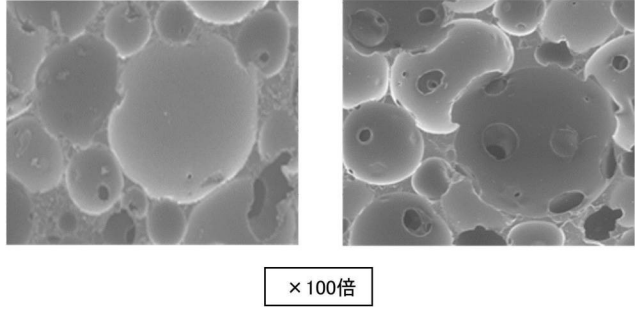
【図 1 1】



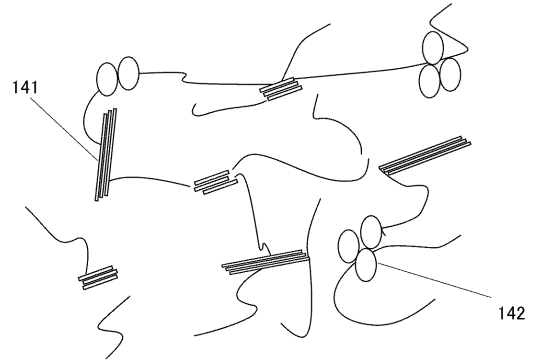
【図 1 2】



【図 1 3】



【図 1 4】



フロントページの続き

(72)発明者 大和田 琢二

北海道帯広市稲田町西2線1番地 国立大学法人帯広畜産大学内

Fターム(参考) 4B065 AA50X AC20 BD40 CA55

4F073 AA32 BA28 CA01 CA21 CA45 EA21 EA36 GA03 GA11 HA11

4F401 AA26 CA04 CA77 EA65 EA66 FA06Z

4J034 DF01 DG00 DH00 LA16 LA23 LB10 QC01 RA12 RA19