

重縮合ポリマーのケミカルリサイクル (PET、PBT、PC、PA、PU、PF、エンブラ)

重縮合ポリマーのうち熱可塑性の PET、PBT、PC、PA6、PA6,6 と、熱硬化性の PU (ポリウレタン)、PF (フェノール樹脂) について、その重合方法と解重合法ケミカルリサイクル (CR) の開発状況を解説した。また、エンジニアリングプラスチックの POM、m-PPE、PPS、PEEK などの CR の可能性を検討した。近年、循環経済移行の要請から、PET の大規模な CR プラントの建設が世界的に進んでいる。一方、既に PA6 と PU の CR が実用化され、PC と PA6,6 の CR の開発・実用化が始まっている。

2023年10月



株式会社 旭リサーチセンター

シニアリサーチャー 府川 伊三郎

まとめ

◆取り上げた重縮合ポリマー（樹脂・繊維）は、PET、PBT、PC、PA6、PA6,6、PU（ポリウレタン）、PF（フェノール樹脂）である。このうちで、PET、PC、PA6、PUのケミカルリサイクル（CRと略す）の開発と工業化が進んでいる。その状況を表1に示す。表中の◎は工業化（計画中）、○は（過去に）パイロット研究、△は（過去に）研究を示す。

（2～45頁）

表1 重縮合ポリマーのケミカルリサイクルの開発と工業化状況

分類		熱可塑性重縮合ポリマー					熱硬化性重縮合ポリマー	
プラスチック・繊維名		PET	PBT	PC	PA6	PA6,6	PU	PF
用途		樹脂・繊維	樹脂	樹脂	樹脂・繊維	樹脂・繊維	樹脂・繊維・ゴム	樹脂
モノマー		テレフタル酸	テレフタル酸	BisA	ε-カプロラクタム	アジピン酸	TDI・MDI・HDI	フェノール
		MEG（モノエチレングリコール）	ブタンジオール	ホスゲン またはDPC		ヘキサメチレンジアミン	ポリエーテルポリオールなど	ホルムアルデヒド
解重合 法CR	（アルカリ）加水分解	◎gr3n ◎Loop Industries		◎三菱ケミカル ○帝人	◎Aquafill ◎東レ	◎Solvay ○旭化成	△	
	グリコール分解	◎JEPLAN ◎loniga ◎帝人		△			◎Dow ◎Covestro	
	メタノール分解	◎Eastman		△			△	
	アミノ分解	△		△			△	
	超臨界分解法	△		△	△		△	○住友ベーク
	酵素分解法	◎Carbios			△			

出所：本レポートの記載内容と参考文献（3）、（5）を基に旭リサーチセンター作成。

◆PETには、原料モノマーを回収できる各種の解重合手法、すなわちグリコール分解法、メタノール分解法、（アルカリ）加水分解法、酵素分解法などがあり、いずれも工業化段階にある。近年、酵素分解法、マイクロ波支援加熱分解法、超臨界分解法、解重合触媒（イオン液体触媒など）開発などの技術革新が進んでいる。（2～19頁）

◆PBTはPETの類縁ポリマーであり、（アルカリ）加水分解法が適用できる。（20頁）

◆PCをアルカリ触媒存在下で溶媒を使って解重合してビスフェノールAを回収することができる。日本で過去にパイロット研究が行われた。その他にメタノール分解法、フェノール分解法、超臨界分解法があり、いずれも原料モノマーを回収できる。最近、三菱ケミカルがPCのCRを世界で初めて実用化することを発表した。（21～25頁）

- ◆PA6 は、酸やアルカリの触媒により加水分解され、原料モノマーの ϵ -カプロラクタムを回収できる。日本では東レが、海外ではイタリアの Aquafil が実用化している。CRの対象は、使用済みの PA6 繊維が中心である。 (26～30 頁)
- ◆PA6,6 は触媒の存在下で解重合すると、アジピン酸とヘキサメチレンジアミンの原料モノマーが回収される。最近、旭化成とマイクロ波化学は共同で、マイクロ波技術を用いて常温常圧で高速に解重合する技術を開発し、共同実証試験を開始した。 (31～33 頁)
- ◆PU は 3 次元的に架橋している熱硬化性樹脂であるが、PU フォームを中心に解重合によるモノマー回収を目指す開発が進められてきた。既に、Covestro と Dow がグリコール分解法を実用化し、PU 中の主要重量成分のポリオール部分を回収して原料に再使用している。なお、ジイソシアネートとポリオールからの各種 PU の製造、各種 PU 製品に含まれるイソシアネート由来化学結合とそれらの解重合反応について基礎的に解説した。 (34～42 頁)
- ◆PF (フェノール樹脂) は主鎖がメチレン基で化学的解重合は難しい。住友ベークライトは超臨界熱分解法技術を開発し、実証プラントを 2011 年頃に稼働した。 (43～45 頁)
- ◆エンジニアリングプラスチック (エンプラと略す) は、ポリエステル系 (解重合が容易)、ポリアミド&ポリイミド系 (解重合が容易)、ポリ (チオ) エーテル系 (解重合が困難) に分類される (表 2)。エンプラと重縮合ポリマーはかなりの部分重なるので、*印のエンプラの解重合について解説した。黄色地はスーパーエンプラである。 (46～55 頁)

表 2 エンジニアリングプラスチックの化学結合による分類

種類	結晶性ポリマー		非晶性ポリマー	
	名称	Tm (°C)	名称	Tg (°C)
ポリエステル系	ポリエチレンテレフタレート (PET)	270	ポリカーボネート (PC)	152
	ポリブチレンテレフタレート (PBT)	224		
	* 液晶ポリエステル (LCP)	各種	* ポリアリレート (Par)	193
ポリアミド&ポリイミド系	ポリアミド6 (PA6)	225		
	ポリアミド6,6 (PA6,6)	265	* ポリエーテルイミド (PEI)	217
ポリ (チオ) エーテル系	* ポリアセタール (POM)	178	* 変性ポリフェニレンエーテル (m-PPE)	211
	* ポリフェニレンスルフィド (PPS)	285	* ポリスルホン (PSu)	190
	* ポリ (エーテルエーテルケトン) (PEEK)	343	* ポリエーテルスルホン (PES)	225

出所：各種資料より旭リサーチセンター作成。

目次

はじめに.....	1
1. PET（ポリエチレンテレフタレート）のケミカルリサイクル（CR）.....	2
1.1 PET（樹脂、繊維）の工業的製法（重合）.....	2
1.2 PETの解重合手法.....	4
1.3 PETの主要CR企業の概要.....	5
1.4 グリコール分解法（触媒・プロセスと工業化状況）.....	6
1.5 メタノール分解法.....	12
1.6 （アルカリ）加水分解法.....	14
1.7 メタノール・アルカリ分解法.....	16
1.8 DMC・アルカリ分解法.....	17
1.9 酵素分解法.....	18
2. PBT（ポリブチレンテレフタレート）のCR.....	20
2.1 PBTの工業的製法（重合）.....	20
2.2 PBTのCR.....	20
3. PC（ポリカーボネート）のCR.....	21
3.1 PCの工業的製法（重合）.....	21
3.2 PCの化学的解重合法CR.....	22
3.3 PCのCRの実用化.....	25
4. PA6（ポリアミド6、ナイロン6）のCR.....	26
4.1 PA6の工業的製法（重合）.....	26
4.2 PA6の化学的解重合法.....	26
4.3 東レのPA6のCRの実用化.....	27
4.4 Aquafil（イタリア）のPA6のCRの実用化.....	28
4.5 BASFのUltrad® Cycled®.....	29
4.6 学術研究.....	30

5. PA6,6 (ポリアミド 6,6、ナイロン 6,6) の CR.....	31
5.1 PA6,6 の工業的製法 (重合)	31
5.2 PA6,6 の化学的解重合法.....	31
5.3 PA6,6 の化学的解重合法の実用化.....	32
6. PU (ポリウレタン) の CR.....	34
6.1 PU の工業的製法 (重合)	34
6.2 各種 PU 製品とその製法	35
6.3 PU の化学的解重合法 CR	37
6.4 PU の化学的解重合法 CR の実用化例.....	39
7. PF (フェノール樹脂) の CR.....	43
7.1 フェノール樹脂の工業的製法 (重合)	43
7.2 化学分解法と開発事例	44
8. エンジニアリングプラスチックの CR.....	46
8.1 ポリエステル系エンブラの CR.....	46
8.2 ポリアミド&ポリイミド系エンブラの CR.....	48
8.3 ポリ (チオ) エーテル系エンブラの CR.....	49
おわりに.....	56
参考文献.....	57

はじめに

重縮合・重付加ポリマー（重縮合ポリマーと略す¹）の解重合法によるケミカルリサイクル（CR と略す）は 20 年以上前から開発されてきたが、得られる再生プラスチックはバージンプラスチックに比べコストが高く、実用化されなかった。

近年、世界的なプラスチックのサーキュラーエコノミーへの移行の強い要請から、使用済み汎用プラスチック（PE、PP、PS、PET）を元の原料（ナフサ）やモノマーに戻す CR の実用化が本格化している。その波は、エンジニアリングプラスチック、合成繊維²、熱硬化性樹脂に広がりつつある。これらのベースポリマーの多くは重縮合ポリマーである。

そこで、今回重縮合ポリマーについて、重合法と解重合法の基礎、過去の CR の研究開発、最近の開発と工業化の状況をまとめた。重縮合ポリマーの代表である PET の CR については、既に ARC リポート（参考文献(6)、(9)）で解説しているが、他の重縮合ポリマーの CR の参考になると考え、詳細に解説した。

重縮合ポリマーは、重合反応の逆反応を利用した化学的な解重合により再生（原料）モノマーを得ることが可能である。その再生モノマーを重合することにより再生ポリマーが得られ、全体としてクローズドループが形成される（図 1）。本リポートは、このクローズドループを形成する CR に焦点を当てた。

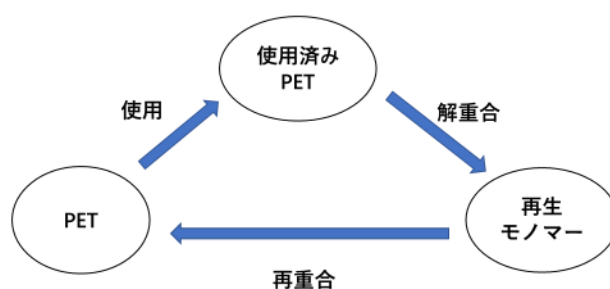


図 1 PET の解重合法によるクローズドループのケミカルリサイクル (CR)

出所：旭リサーチセンター作成。

¹ PU は重付加ポリマーであるが、重縮合ポリマーと類似の解重合が行われているので、便宜的に縮合ポリマーに含めた。

² 合成繊維は染料などを含むためメカニカルリサイクル (MR) がしにくく、CR は有効な方法である。

1. PET(ポリエチレンテレフタレート)のケミカルリサイクル(CR)

gr3n (PETのCR技術を開発したスタートアップ)は、「2022年の世界のPETの需要は約8,000万トンと予想され、30%が樹脂(ボトルなど)(2,400万トン)、70%が繊維(5,600万トン)で、成長率は年4%である。使用済みPETのうち、3,500万トンは埋め立て、1,700万トンは焼却、1,900万トンは繊維の再使用、700万トンはメカニカルリサイクル(MRと略す)、200万トンはMR処理時のロス」と述べている³。なお、2019年頃のPETの状況については、参考文献(6)のARCレポートに詳しく述べている。

重縮合ポリマーの中では、PETが最もCRの研究・開発と、工業化が進んでいる。これまでに多様な化学的解重合の手法(グリコール分解法、メタノール分解法、(アルカリ)加水分解法、酵素分解法など)が開発され、さらにこれらの手法が一斉に工業化されつつある。PETのCRは、他の重縮合ポリマーにとってはCRを考える上でお手本である。また、PET樹脂とPET繊維は、基本的には同じ方法でCRが可能である⁴。

1.1 PET(樹脂、繊維)の工業的製法(重合)⁵

(1) 直接重合法(またはTPA法)

PETはテレフタル酸(TPAと略す)とモノエチレングリコール(MEGと略す)の縮合とそれに続くエステル交換反応で工業的に製造される。TPAとしては高純度テレフタル酸(PTAと略す)が使用される。

① 縮合反応ステップ

PTAとMEGは縮合し、副生物として水が生成する。縮合反応は平衡反応なので、PTAとMEGの混合物を加熱しながら水を除去していくと平衡は生成系にシフトする(下式)。



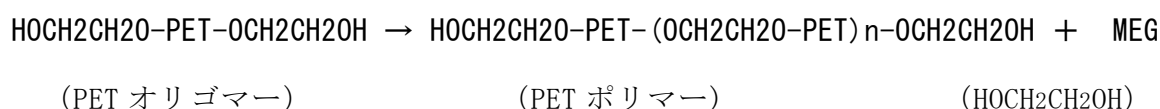
³ <https://www.milanpolymerdays.org/blog/recycling-polymeric-materials-via-an-alkaline-hydrolysis-depolymerization-process-gr3n-approach>

⁴ 「繊維 to 繊維リサイクルの課題」帝人フロンティア株式会社(2023年1月20日)
https://www.meti.go.jp/shingikai/mono_info_service/resource_recycling/pdf/001_06_00.pdf

⁵ https://www.jstage.jst.go.jp/article/transjtmsj/61/1/61_90/_pdf

② エステル交換ステップ

通常、PTA に対して MEG を当モルより過剰にして縮合させて、両末端がエチレングリコール基の PET オリゴマーをつくる。この PET オリゴマーを加熱しながら、副生物の MEG を減圧下に除去していくと、下式の反応が繰り返され、高分子量の PET が得られる。最終的に得られる PET の両末端は安定構造のエチレングリコール基になる。

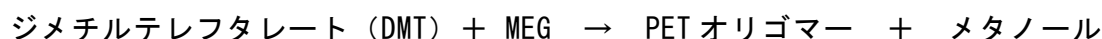


重縮合の反応条件の一例は、まず 250～260℃で副生物を除去しながら 3.5 時間反応させたのち、温度を上げて 280～300℃で副生物を除去しながら 0.1 時間反応させる⁶。

(2) DMT 法

以前は、ジメチルテレフタレート (DMT と略す) と MEG を原料とするエステル交換法が工業的に採用されていた。当時は、TPA の精製が難しかったため、精製しやすい DMT をモノマー原料に使用した。

① 重縮合反応ステップ：副生メタノールを反応系から除去しながら重縮合（下式）。

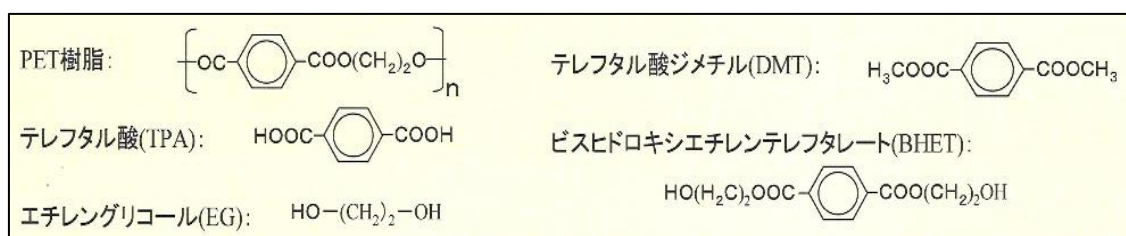


② エステル交換ステップ

直接重合法と同様に、PET オリゴマーをつくり、エステル交換反応により両末端エチレングリコール基の PET を得る。式は略す。

上記の(1)と(2)の重縮合反応やエステル交換反応には各種の触媒が使用される。

(参考)主要化合物の化学式(参考文献(1))



注：テレフタル酸ジメチル (DMT) はジメチルテレフタレート (DMT) と同じ化合物。
エチレングリコール (EG) とモノエチレングリコール (MEG) とはここでは同じ化合物。

⁶ <https://www.milanpolymerdays.org/blog/recycling-polymeric-materials-via-an-alkaline-hydrolysis-depolymerization-process-gr3n-approach>

(3) ボトル用 PET と繊維用 PET の製造

樹脂も繊維も同じ PET であるが、分子量が異なる。ボトル用の PET の分子量は固有粘度 (I. V. =0.8) で、繊維の固有粘度 (I. V. =0.6) よりも高い。

通常、無溶媒の熔融重合で繊維用ペレットを製造する。そして、繊維用ペレットをさらに固相重合により分子量を上げてボトル用ペレットを製造する。

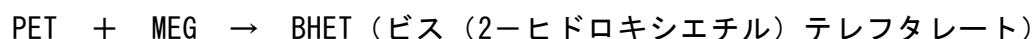
熔融重合は重合度が上がるにつれて熔融粘度が上がり攪拌が難しくなり、副生物の MEG の除去が難しくなる。このため、ボトル用ペレットの製造には、熔融粘度の制約がない固相重合が用いられる。固相重合は PET を結晶化させた後、PET のガラス転移温度以上かつ結晶融点以下の温度で重合する。重合温度が高い方が反応速度上は有利だが、結晶融点に近いとペレットが融着するので、それ以下の温度にする。

1.2 PET の解重合手法

(1) 各種の PET 解重合手法

PET の解重合には次の 7 つの手法がある。これら 7 つの手法のうちアミン分解法を除いてすべて原料モノマーを回収できるのが PET の解重合の最大の特徴である。

① グリコール分解法 (glycolysis)



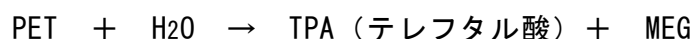
(再重合: BHET を加熱しながら、重合系より MEG を除去)

② メタノール分解法 (methanolysis)



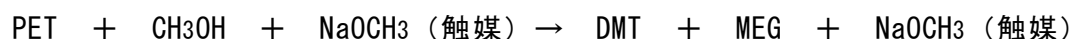
(再重合は DMT 法)

③ (アルカリ) 加水分解法 (hydrolysis)

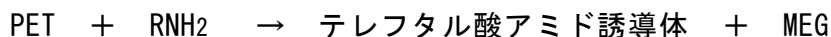


(再重合は直接重合法)

④ メタノール・アルカリ分解法: NaOCH₃ (ナトリウムメトキシド) を使用した場合



⑤ アミン分解法 (aminolysis)



⑥ 超臨界分解法 (下式は超臨界メタノールを使用した場合)



⑦ 酵素分解法: 特定酵素により PET のみが選択的に分解され、TPA と MEG が得られる。



1.3 PET の主要 CR 企業の概要

表 3 に、PET の主要 CR 企業の解重合法と CR プラントの建設状況を示す。

表3 PETの主要ケミカルリサイクル(CR)企業の概要とCRプラントの建設状況

	JEPLAN	Ioniqa	Eastman Chemical	gr3n	Loop Industries	Carbios
企業規模	スタートアップ	スタートアップ	PETの大手メーカー	スタートアップ	スタートアップ	スタートアップ
所在地	日本	オランダ	米国	スイス	カナダ	フランス
プロセス	グリコール分解法	グリコール分解法	メタノール分解法	アルカリ・加水分解法	メタノール・アルカリ分解法	発酵法(酵素)
特徴	分解温度 220°C、無触媒、BHETの分子蒸留	磁性流体にグラフトしたイオン液体触媒使用	以前開発した自社技術。酢酸亜鉛触媒	マイクロウェーブ加熱、200°C未満、10分以内	常温・常圧、アルカリ(NaOCH ₃)使用	
対象の廃PET	樹脂と繊維	樹脂	樹脂と繊維	樹脂と繊維	樹脂と繊維	樹脂と繊維
生成物	BHET	BHET	DMT、MEG	TPA、MEG	DMT、MEG	TPA、MEG
設備の年間処理能力	・2万トン(川崎市、2004年) ・休止中であったが本格再稼働(2021年11月発表)	・1万トン(オランダ、2019年) ・Kochがスケールアップのため3千ユーロ投資(2022年9月発表)	・米国に10万トン工場建設(2022年末稼働)、2.5億ドル投資(2021年1月発表) ・フランス・ノルマンディに16万トン工場計画:10億ドル投資、2025年稼働(2022年1月発表)	・EU Horizon 2020 支援の DEMETO プロジェクト ・Next Chem は1,000トン工場(イタリア)完成(2022年4月発表)	・SUEZ、SK Geo Centric と提携して工場建設計画:7万トン、フランス・Saint-Avoid、2023年着工、2027年試運転開始、設備投資4.5億ユーロ(2023年2月発表) ・SK Geo Centric と蔚山に9.4万トン工場計画、2025年稼働(2022年11月発表)	・デモプラント稼働中 ・Indorama と5万トン計画:フランスの Indorama のプラントサイト、2025年稼働2億ユーロ投資(2022年2月発表)

出所: 各種資料より旭リサーチセンター作成。

1.4 グリコール分解法(触媒・プロセスと工業化状況)

MEGを使ったグリコール分解法の開発と事業化が進んでいる。日本では、2003年に帝人ファイバーが、また2004年にペトリバース(株)がアイエス法を工業化した。また、最近、Ioniqa(オランダ)とIBM(米国)が新たな触媒の開発に成功している。Ioniqaは既に1万トン/年の解重合プラントを持っている。

MEG使用のグリコール分解法では、新たな化合物を〔解重合—再重合〕系に導入することがないので、全体プロセスがシンプルなことが大きな特徴である。また、MEGは沸点が197℃と高いので解重合速度を上げるために温度を上げて、低い圧力で解重合ができる。

しかし、MEGを使用するグリコール分解法においても解重合速度は遅い。よりエネルギー消費が少なく副生物の少ない経済的プロセスのニーズは高く、より温和な条件で短時間にPETを分解すべく、触媒開発や溶媒の添加が鋭意検討されてきた。

グリコール分解反応の触媒としては、酢酸亜鉛($Zn(OAc)_2$)が以前から最もよく知られている。その他触媒として、各種の金属塩、金属を含まないアルカリ塩、イオン液体、ハイドロタルサイトなど数多く開発されてきた。

この中で、イオン液体は温和な条件で解重合ができること、触媒の繰り返し使用ができることが特徴で注目されている。イオン液体の中では、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムブロマイド($[bmim] Br$)が優れた触媒性能を有することが見出された。この触媒を使うと、180℃、8時間でPETを100%分解する。さらに、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラクロロフェレート($[bmim] FeCl_4$)は、140℃、8時間でPETを100%分解する(参考文献(5))。後者の触媒は、Ioniqa(オランダ)の触媒につながるものである。

PETに、ジメチルスルホキサイド(DMSO)、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン(THF)、塩化メチレンなどの溶媒の添加も検討されている。これらの溶媒は、低温で固体PETを膨潤、溶解する働きがあり、分解反応を加速し、解重合温度を下げる効果がある。半面、生成物との分離の煩雑さや安全性の懸念(塩化メチレンなど)もある。

また、グリコール法の問題の1つは生成物のBHETの融点(106~109℃)が高く、蒸留による精製が難しいことにある。各社、独自の精製法を開発しているものと推定される。

(1) JEPLAN(アイエス法)

① アイエス法の経緯

2004年にペトリバースが建設した川崎市にあるアイエス法のプラントは、さまざまな経緯を経て、現在はJEPLANの所有である。世界的に数少ない既存CRプラントで、解重合と再重合・ペレット化の設備が含まれている。初期設備費は80億円で、追加投資を含めて100億円といわれる。

アイエス法のプラントを建設したペトリバースは倒産し、ペトリファインテクノロジー(株)(PRTと略す)が継承した。2014年頃にPRTは開発経緯、事業状況、川崎工場概要を記載した資料を発表した⁷。ここには川崎工場の全景写真も掲載されている。

その後、JEPLANはPRTを買収し、PRTを子会社にした。川崎工場はしばらく休止していたが、JEPLANは2021年11月に本格的に再稼働したことを発表した。

JEPLANはもともと繊維のリサイクルに取り組んでいる会社で、福岡県北九州市にPET繊維のCRの小規模プラントを持っている。PETのボトルと繊維のCR事業を手がけている。

② アイエス法のプロセス (図2)

図2にアイエス法のプロセスを示す。第1ステップ～第3ステップからなる。



図2 アイエス法のPETボトルの解重合と再重合

出所：アイエス法に関する公表資料(参考文献(1))などに基づき旭リサーチセンター作成。

⁷ https://www.meti.go.jp/policy/recycle/main/3r_policy/policy/html/pdfjirei/03_refine.pdf

プロセスの最大の特徴は、BHET を MEG 溶媒で再結晶した後、分子蒸留⁸により最終精製する工程である。精製された高純度 BHET は再重合に使用できる。再生 PET を使って、過去再生ボトルが製造された（ボトル to ボトルを実現している）。図 2 を見ると、着色物や汚染物質を除去することが大変であることがわかる。分子蒸留をはじめとして、BHET の精製にかなりのコストがかかっているであろう。

CR は汚染物質があってもリサイクルできると謳っているが、その分コストがかかることは間違いない。当然ながら、クリーンな廃 PET の方が CR しやすい。

(2) 帝人(帝人ファイバー)

① 帝人は PET の CR のパイオニアであり、2003 年に日本で初めて PET の CR プラントを建設した。この日本プラントは 2008 年に停止し、その後中国で工場がつくられ稼働していたが、原料（廃 PET）の入手ができなくなったことから 2018 年に事業は終了した経緯がある。

② 帝人の「DMT 法ケミカルリサイクルプロセス」

帝人の「DMT 法ケミカルリサイクルプロセス」を図 3 に示す⁹。解重合生成物の BHET とメタノールを反応させ、エステル交換反応により DMT と MEG に変換して、DMT を精製する。精製 DMT を MEG とのエステル交換により BHET に変換した後、再重合する。

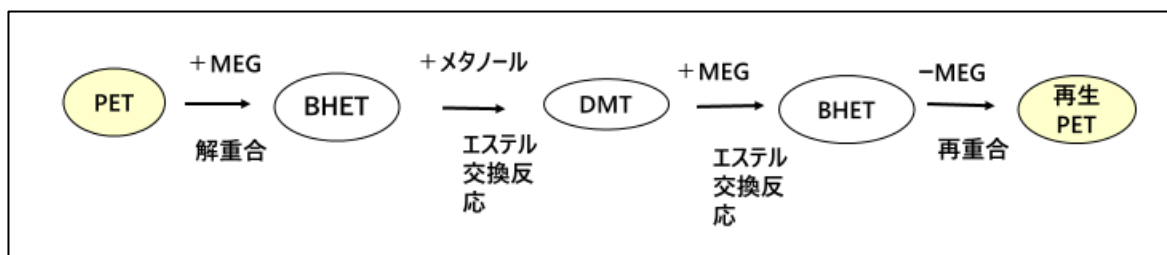


図 3 帝人の「DMT 法ケミカルリサイクルプロセス」のフロー

出所： 帝人フロンティア <https://www2.teijin-frontier.com/news/post/120/>

⁸ 分子蒸留は、 10^{-3} Torr 以下の高真空下で行う蒸留で、普通の減圧蒸留では蒸留できない高沸点物質、または、熱に不安定な物質などに応用が可能である。この分子蒸留法技術の確立が BHET 精製のキーになっている(出所:参考文献(1))。

⁹ <https://www2.teijin-frontier.com/news/post/120/> (2022 年 5 月 18 日)

DMT（沸点 288℃）はBHET に比べ沸点が低く、精製が容易であるのがメリットである。半面、グリコール分解法にメタノールを使用することは、シンプルなグリコール分解法の特徴が半減する可能性がある。

③ 帝人の「DMT 法ケミカルリサイクルプロセス」のライセンス

2022 年 12 月 1 日発表：帝人は日揮ホールディングス、伊藤忠とともに PET の CR 技術ライセンス事業を行う合弁会社（リピート (RePEaT)）を設立した¹⁰。

2023 年 2 月 15 日発表：帝人、日揮、伊藤忠商事の 3 社合弁会社のリピートはこのほど、中国の浙江建信佳人新材料有限公司とポリエステル of CR 技術のライセンス契約を締結した。CR 生産に関する設備の設計や運転などの技術を提供する。

④ 帝人フロンティアの新規グリコール分解法技術

2022 年 5 月 18 日発表：帝人フロンティアは、DMT を経由せず、BHET から直接 PET をつくる図 4 の新プロセスの開発に成功した。

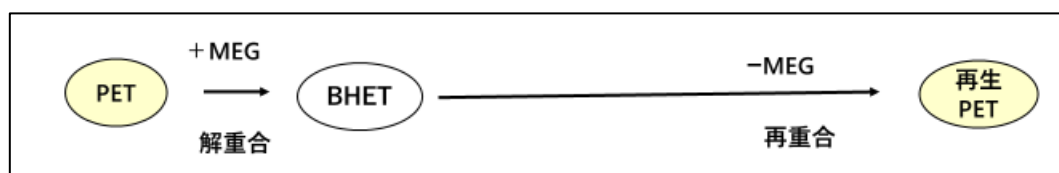


図4 帝人の新規グリコール分解法技術のフロー

出所： 帝人フロンティア <https://www2.teijin-frontier.com/news/post/120/>

それによれば、「a. 新リサイクル技術は、従来のグリコール分解法に新たに開発した解重合触媒を用いることで、再生ポリエステル原料の変色を抑制することが可能となり、石油由来のポリエステル原料と同等の品質の再生ポリエステル原料にリサイクルすることができる。b. 新リサイクル技術は、DMT 法よりも工程数が少ないためにエネルギー消費量が少なく、さらには排水、排液、解重合触媒などを再利用することができるため廃棄物の削減が可能である。c. 帝人フロンティアは、本年 5 月にパイロットプラントを松山事業所内に設置して実証試験を進めていく。」と述べている。

¹⁰ https://www.teijin.co.jp/news/2022/12/01/20221201_01.pdf

(3) Ioniqa(オランダ)

- ① Ioniqa は Eindhoven University of Technology (オランダ) からスピンオフした会社であり、固有のイオン液体触媒による解重合技術が特徴である。
- ② 技術の詳細は、まず着色した使用済み PET 製品 (着色 PET ボトルなど) を細かくしたものに、イオン液体 (Ionic liquid) 触媒を表面にグラフト (結合) した磁性流体 (Magnetic fluid) と MEG の混合物を加え、攪拌しながら 1 時間加熱する。30 秒静置すると、下層に着色した磁性流体を含む層ができる。上層を分離すると、BHET モノマーが得られる。触媒をグラフトした磁性流体は容易に分離でき、何回も再使用できるのが特徴である。
- ③ 出願人検索で、Ioniqa の USP10266479、10421849、10316163 の 3 件が抽出された。実施例の 1 つは、a. 溶媒に MEG を使用、b. ブチルイミダゾリウム (+)-FeCl₄(-) タイプのイオン液体と、表面が酸化鉄になっている鉄 (数百 nm) の磁性流体とを、官能基をもつシランカップリング剤 (例: トリエトキシシリルプロピル) を用いてグラフト (結合) した触媒を使用、c. 解重合温度は 180~190℃である。

磁性流体—シランカップリング剤—イオン液体触媒の推定構造を図 5 に示す。

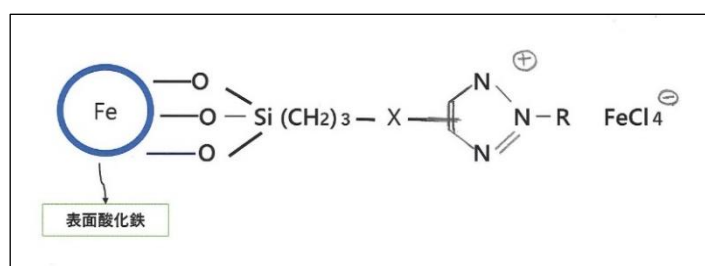


図 5 Ioniqa の磁性流体-イオン液体触媒の構造(イメージ)

出所: Ioniqa の情報から旭リサーチセンターが作成。

なお、Ioniqa がどんな方法で BHET の精製を行っているかはわからない。

- ④ 2019年7月9日発表：IoniqaのPET解重合プラントが2019年夏にオランダで完成し（モノマー生産能力は1万トン/年）、工業的規模のPET・CRを実現した¹¹。
- ⑤ 2022年9月13日発表：Koch Technology Solutions（KTS）とIoniqaはPETのCRリサイクル事業化のために提携した。提携の一環として、KTSは3,000万ユーロをIoniqaに投資する¹²。KTSは持っているPETバリューチェーン関連技術を拡大しようとしている。

(4) IBM(米国)

- ① 2018年に、IBMの研究者がPET容器包装やPET繊維をCRする新技術（「VOLCAT」と命名）を発表した¹³。新規の分解触媒を用いるPETのグリコール分解法である。従来のリサイクル技術とは異なり、回収廃プラの洗浄や分別が不要な上に、従来品より高品質のPETを再生産できるという。IBMが開発した「VOLCAT」は、洗浄・分別費用が抑えられ、触媒がリサイクルできるためコストが安いという。

学会発表によれば、IBMは以前よりPETのMEGによる解重合反応の触媒を開発しており、第一世代としてはTBD触媒を、第二世代ではDBU触媒を開発したが、第一世代は触媒の回収ができず、第二世代はコストが高く黄色のPETしか得られなかった。今回の第三世代の触媒は揮発性のトリアルキルアミン（N(Alk1)(Alk2)(Alk3)）触媒であり、触媒リサイクルが可能である（図6）。

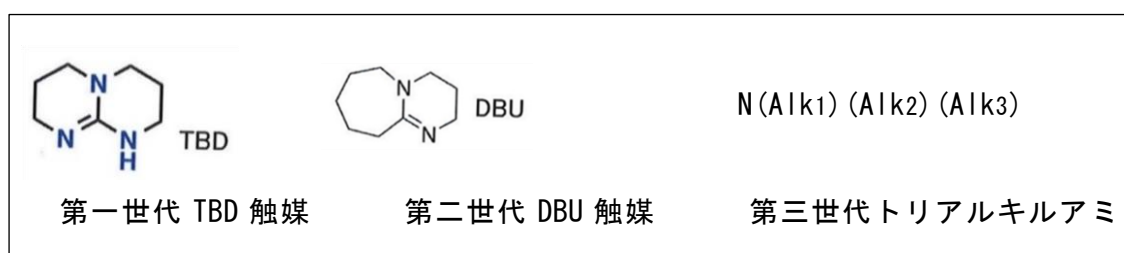


図6 IBMのPET解重合触媒の構造

出所：IBM（脚注13）

IBMはコンピューターサイエンスを活用して触媒開発をしてきたという。

¹¹ <https://ioniqa.com/ioniqa-takes-first-10-kiloton-pet-upcycling-factory-into-operation/>

¹² <https://ioniqa.com/ioniqa-takes-a-new-step-in-100-recyclable-pet-plastic/>

¹³ Polyester Digestion: VOLCAT Summit on Realizing the Circular Carbon Economy Bob Allen, Greg Breyta, Jamie Garcia, Gavin Jones and Jim Hedrick IBM Almaden Research Center July 24, 2018 https://www.energy.gov/sites/prod/files/2018/10/f56/Robert_Allen_CCE_PanelDay1_0.pdf

- ② 2021年3月10日発表：Technip Energies、IBM、Under Armour は、合成繊維、PET ボトル、硬質食品容器に一般的に使用される PET の新しいリサイクルフレームワークと循環経済を構築し、商業化するための合弁契約を締結した¹⁴。Technip Energies は大手エンジニアリング会社、Under Armour は繊維とアパレルの会社である。

2023年7月現在、その後の発表はない。

1.5 メタノール分解法

(1) メタノール分解法の概要

メタノールと MEG は似た化学構造なので、メタノール分解法は、グリコール分解法と同じような解重合速度と予想される。ただし、MEG（沸点 197℃）に比べてメタノールの沸点（65℃）は低いので温度を上げるためには、高圧下での解重合にならざるを得ない。例えば、180～280℃、20～40 気圧の条件で分解される。グリコール分解法と同様に、触媒や溶媒添加により解重合速度をアップし、圧力を下げる試みが行われてきた。DMT の精製は TPA よりも容易だが、アルコールやフタレート不純物を含むといわれる。

(2) Eastman Chemical の PET メタノール分解法の工業化

- ① Eastman Chemical は、メタノール分解法で米国とフランスに大型の PET 解重合プラントを建設中である。プロセスは同社が過去に開発した技術である。プロセスの詳細は公表していない。室井高城アイシーラボ代表は、「微量の酢酸亜鉛を触媒として用いることや、ジメチルスルホキシド（DMSO）または N-メチルピロリドンのような極性非プロトン性溶媒をメタノールに加えることでメタノール分解を促進している」と述べている¹⁵。

- ② 2021年1月28日発表：Eastman Chemical の CEO の Mark Costa とテネシー州知事の Bill Lee は共同で、テネシー州 Kingsport に世界最大の CR プラントを建設するこ

¹⁴ <https://www.technipenergies.com/en/media/news/technip-energies-ibm-and-under-armour-form-joint-venture-advance-possibilities-plastics>

¹⁵ 室井高城、「プラスチックリサイクル」第3章 ケミカルリサイクル技術の開発動向と応用展開（サイエンス&テクノロジー社、2021年7月28日発刊）

とを表明した。この2年間に2.5億ドルを投資し、10万トン/年の廃PETを処理するプラントを建設する。技術はメタノール分解法である¹⁶。2022年末稼働見込みである。

- ③ 2021年2月1日記事 (C&EN)：これは、米国で発表される最も野心的なCRのイニシアティブといえるだろう。Eastman Chemicalは、2022年末までに本拠地テネシー州Kingsportの化学コンプレックスに2.5億ドルを投じてPET解重合プラントを建設する。

このプラントは自社技術のメタノール分解法を採用して、年間10万トンの使用済みのPETカーペット繊維やPET容器包装をDMTとMEGに分解する。Eastman Chemicalは、これらモノマーを使用して、詰め替え可能なウォーターボトルなどの製品に成形されるTritan Renew (商標) 製品などの特殊PETを製造する¹⁷。

なお、Tritan Renewは、再生モノマーとバージンモノマーをブレンドして重合して製造した再生材で、再生材含有量はマスバランス方式により決められる。

- ④ 2022年1月16日発表：フランスのマクロン大統領とEastmanのCEO Mark Costaは共同で、Eastmanがフランスで10億ドル投資し、廃PET処理能力16万トン/年のCRプラントとイノベーションセンターを建設することをプレスリリースした。完成は2025年である¹⁸。技術は、メタノール分解法である。

- ⑤ 2022年5月11日記事：フランスプラントの立地は、Port-Jérôme-sur-Seineに決定した¹⁹。

- ⑥ ここで、Kingsport新プラント(処理能力10万トン/年で投資2.6億ドル)に比べ、フランス新プラント(処理能力16万トン/年で投資10億ドル)は処理能力の割に投資額が大きいことが注目される。フランス新プラントはイノベーションセンターの建設費が入っていることと、グラス・ルーツ・プラントの建設でインフラ設備が必要なこ

¹⁶ <https://www.eastman.com/en/media-center/news-stories/2021/governor-lee-announce-plastic-recycling-facility>

¹⁷ <https://cen.acs.org/environment/recycling/Eastman-build-250-million-plastics/99/web/2021/02>

¹⁸ <https://www.eastman.com/en/media-center/news-stories/2022/eastman-invest-accelerate-circular-economy>

¹⁹ <https://www.businessfrance.fr/discover-france-news-normandy-a-hotspot-for-recycling-pet-plastics-in-europe-and-around-the-world>

と、また（再）重合設備を新設するためと推定される。一方、Kingsport は本拠地でありインフラや PET 重合プラントがそろっていると推定される。

1.6 (アルカリ)加水分解法

(1) 加水分解法の概要

加水分解法には、中性、酸性、アルカリ性がある。中性の加水分解は触媒を使用しても解重合速度が遅いのが欠点である。解重合速度を上げるために高温、高圧の条件になるので、実用化には至っていない。酸性加水分解は硫酸を使えば、90℃でも解重合速度は十分速い。ただし、反応器腐食と生成物の純度が低いという問題があり、実用化されていない。

一方、アルカリ加水分解法は実用化が進んでいる。この方法の欠点は生成物の TPA の精製が DMT より難しいことである。TPA はジカルボン酸で融点が高い（融点 300℃（密閉管内））ので蒸留精製は難しく、再結晶での精製となる。工業化例を下記に示す。

(2) gr3n(スイス)と NextChem(イタリア)による工業化

① スタートアップの gr3n は、EU の DMT0 プロジェクトとして PET の解重合技術を開発した。マイクロ波を利用して急速に温度を上げる方法である。gr3n によれば、通常のアルカリ加水分解では、分解温度が 210～250℃で 3～5 時間かかるといわれるが、マイクロ波利用熱分解炉を利用すると分解温度 200℃未満で、10 分以内で分解できるという。原料には、使用済みの PET ボトルとポリエステル繊維が使用できる²⁰。連続プロセスであり、欧州（EP2736968）などに特許出願している²¹。

gr3n は、ウェブサイト自社プロセスについて比較的詳しい説明をしている²²。この中で、MEG を溶媒に使用することが記載されており注目される。

② 2022 年 4 月 6 日記事：NextChem は EU の DEMETO プロジェクトの一環として、イタリアで最初となるポリエステル繊維と PET ボトルの CR 実証プラント（1,000 トン/年）

²⁰ <https://gr3n-recycling.com/technology.html>

²¹ <https://gr3n-recycling.com/about.html>

²² <https://www.milanpolymerdays.org/blog/recycling-polymeric-materials-via-an-alkaline-hydrolysis-depolymerization-process-gr3n-approach>

の建設を完了した。工場は、イタリア・Chieti の Abruzzo Technology Park にある。技術は gr3n のアルカリ加水分解法である。このプロジェクトは、DEMO プロジェクトのアドバイザーボードメンバーである Unilever、Coca-Cola、Oviesse、Danone、Henkel などの支援を受けている²³。

(3) Depoly(スイス、スタートアップ)の金属酸化物触媒 & UV 照射支援アルカリ分解法

- ① 2020 年に EPFL 大学 (スイス) をスピンアウトして設立された Depoly は、PET およびポリエステル繊維を低温で解重合してモノマーを回収する CR 技術を開発した²⁴。そして、DePoly は 1,380 万ドルの資金調達ラウンド (Seeds) を獲得し、CR 技術のスケールアップに使用することを発表した (2023 年 6 月 27 日)²⁵。この資金調達ラウンドは、BASF Venture Capital と Wingman Ventures が共同で主導し、Beiersdorf など 6 社以上が参加した。

DePoly によると、その技術は室温と常圧で作動し、予備洗浄、選別、予備溶融、または他のプラスチックや繊維の除去を必要とせず、混合プラスチック、混合色、汚染ストリーム、布地、繊維を含むものなど、これまで MR ができなかったものにも対処できるといふ。

2020 年、DePoly は年間 50 トンの PET とポリエステル繊維を処理するパイロットプラントを建設し、運転を続けている。今回の資金により、同社は年間 500 トンの生産能力を持つ実証プラントを建設し、2024 年に稼働する予定である。

- ② Depoly の創設者の Christopher Ireland の US 20220153674 A1 によれば、金属酸化物触媒を含むアルカリ・水・エタノール溶液に PET を加え、室温で UV 照射をしながら解重合すると、TPA と MEG を回収される。金属酸化物の代表例は酸化チタンと酸化亜鉛である。触媒の存在下に UV 照射すると、アルカリから「O. sup. 2-」、「H00-」、H00H、

²³ <https://www.mairetecnimont.com/en/newsroom/news/first-demonstration-plant-for-chemical-recycling-textiles/>

²⁴ https://www.basf.com/global/en/who-we-are/organization/group-companies/BASF_Venture-Capital/portfolio/DePoly.html

²⁵ <https://www.recyclingtoday.com/news/seed-funding-helps-depoly-scale-pet-chemical-recycling-technology/>

「H00. sup. -」、「H0-」や「OH. sup. -」などのラジカルが発生して、解重合を促進すると推定している。

実施例：PET (powder) 8g、PET : NaOH=1 : 7.5、300mL の 80 : 20 のエタノール・水混合溶液、120 mgの TiO₂ からなる溶液を攪拌しながら常温で4時間、UV black light 照射をする。TPA が約 90%の収率で得られた。MEG も回収される。

1.7 メタノール・アルカリ分解法

Loop Industries (Loop と略す) が開発したメタノールとアルカリ触媒を使用する解重合合法を、メタノール・アルカリ分解法と本リポートでは命名した。分解生成物は DMT と MEG である。

(1) 解重合プロセス

Loop は、2019 年頃に常温常圧の解重合技術を開発したと発表し注目された。当初は加水分解法（アルカリ触媒）であったが、生成物の TPA の精製が難しいことから DMT の形で回収できるプロセスに変更した。

Adel Essaddam (Loop 副社長) 発明の USP10252976 からすると、メタノールとナトリウムメトキシド (NaOMe) を使用していると推定される。

その実施例によれば、1 kgの PET と塩化メチレン 500g を混合し、40 分間室温で攪拌して、PET を膨潤した後、NaOMe を 32g とメタノールを 667g 加え、攪拌しながら 55℃で 120 分間解重合を行い DMT と MEG を回収した。DMT の収率は 90%であった。塩化メチレンの代わりにジメチルスルフォキシド (DMSO) を使用して、同様な条件で解重合した場合の DMT の収率は 89%であった。

(2) スケールアップと工業化

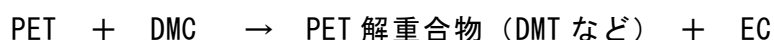
Loop は、PET 樹脂の世界的リーダーである Indorama Ventures (Indorama と略す、タイ) と 2019 年に合弁会社を設立し、Indorama の米国・サウスカロライナ州 Spartanburg

の PET 製造工場サイトに PET 解重合法工場 2 万トン/年を建設する予定であったが、相当遅れている²⁶。

一方、SUEZ、Loop、SK Geo Centric の 3 社は合弁で、フランス北東部に解重合法工場を建設することを発表した²⁷。また、SK Geo Centric（韓国）は Loop 技術を導入して、韓国・蔚山に 9.4 万トン/年の解重合法工場を建設する計画を発表した。稼働は 2025 年の見込みである²⁸。

1.8 DMC・アルカリ分解法

最近、産業技術総合研究所（産総研と略す）の田中真司主任研究員は PET の新規な解重合反応を見出し発表した（本リポートでは、DMC・アルカリ分解法と命名した）²⁹。PET をアルカリ金属アルコキシド触媒の存在下にメタノールとジメチルカーボネート（DMC と略す）を使って低い温度で分解すると、高収率で DMT とエチレンカーボネート（EC と略す）が生成する（下式）。



副生 EC はメタノールとエステル交換反応をさせれば、DMC と MEG になるので、全体としてクローズドループを形成できる。

解重合反応の一例を示すと、次の通りである。「反応条件を最適化したところ、アルカリ金属メトキシド触媒が良好な活性を示し、特にリチウムメトキシド触媒を、適切な比率の DMC/メタノール溶液中で用いることにより、28℃の常温であっても 90% 近くの収率で DMT が得られることを見出した。フレーク状の PET を用いた場合には、表面積の小ささから反応効率は下がるが、50℃まで加熱することによって 3 時間程度で PET フレーク

²⁶ <https://resource-recycling.com/plastics/2020/11/11/loop-industries-challenged-by-setbacks-and-legal-strife/>
<https://resource-recycling.com/plastics/2022/03/30/indorama-to-invest-8-billion-in-chemical-recycling-and-more/>

²⁷ <https://www.ajudaily.com/view/20230217145505989>

²⁸ <https://skinnonews.com/global/archives/11807>

²⁹ 触媒学会誌 触媒 No.65 No.2 84 頁 (2023)

は完全に解重合し、ろ過、溶媒濃縮、水洗を経て 94% の高い収率で DMT を単離することに成功した。」(触媒学会誌)

1.9 酵素分解法

(1) 酵素分解法の概要

PET の酵素分解は、100℃ 以下の低い温度と常圧での分解が可能なことや分解対象物の選択性（混紡でも特定の素材だけを選択的に分解する）が高いという特徴がある。このことから多くの研究が行われ、最近のトピックス分野になっている。

その中で、フランスのスタートアップの Carbios が分解酵素のブレイクスルーに成功した。

(2) Carbios の酵素分解法の工業化

① Carbios は既に酵素による PET 解重合法の 1,000 万ドルを投資したデモプラント(リヨン郊外)を完成させ、再生 PET の評価に入っており、順調に開発が進んでいる³⁰。さらに、Indorama とフランスでプラントを建設する予定である。

② 2020 年 4 月 8 日記事：Carbios は TBI と共同で新規酵素を使った PET 解重合技術の開発に成功し、その論文が雑誌『Nature』に掲載された。それによれば、PET の分解収率は当初 10 時間で 1% であったものが、90% に向上した³¹。実験例を紹介すると、

「20g の PET の酵素解重合の一例は、PET/水が 20% (w/w)、酵素/PET が 0.2% (w/w)、温度は 72℃、PH は 8 (NaOH 水溶液) の条件で、12 時間分解させると解重合は 90% 完了した。生成 PTA は活性炭カラムで脱色し、酸性にして PTA を沈殿させ、最後に再結晶により 99.8% 以上の高純度の PTA を得た。」(参考文献(5))

³⁰ <https://www.carbios.com/en/enzymatic-recycling/>

³¹ <https://carbios.fr/en/carbios-announces-the-publication-of-an-article-on-its-enzymatic-recycling-technology-in-the-prestigious-scientific-journal-nature/>
<https://www.nature.com/articles/s41586-020-2149-4>

- ③ 2022年2月24日発表：CarbiosとIndoramaは、5万トン/年の工場をフランスのLonglavilleにあるIndoramaのPET生産工場内に建設し、2025年に稼働の見込みである。投資額はインフラ投資0.5億ユーロを含め、2億ユーロである³²。
- ④ 2023年1月12日：Carbiosは2020年に締結した酵素のトップメーカーのNovozymesとのPET分解酵素供給に関する共同開発契約を強化した。NovozymesはCarbiosのフランスのプラントやライセンサーに対して独占的に酵素を供給する。

³² <https://www.indoramaventures.com/en/updates/other-release/1895/carbios-to-build-in-france-its-first-of-a-kind-manufacturing-plant-for-fully-bio-recycled-pet-in-partnership-with-indorama-ventures>

2. PBT(ポリブチレンテレフタレート)のCR

2.1 PBT の工業的製法(重合)

高純度テレフタル酸 (PTA) + 1,4-ブタンジオール (BDO)

→ PBT (ポリブチレンテレフタレート) + H₂O

または、

ジメチルテレフタレート (DMT) + 1,4-ブタンジオール (BDO)

→ PBT (ポリブチレンテレフタレート) + CH₃OH (メタノール)

これらは PET の重合と同じタイプで、MEG の代わりに 1,4-ブタンジオール (BDO と略す) を使用する。なお、MEG の沸点 197℃より、BDO の沸点は 228℃で若干高い。

2.2 PBT の CR

PBT の CR は PET の解重合手法が適用できるだろう。例えば、(アルカリ)加水分解法では TPA と BDO が得られ、メタノール分解法では DMT と BDO が得られる。BDO を使ったグリコール分解法では、BHPT (ビス (2-ヒドロキシプロピル) テレフタレート) と BDO が得られるはずである。BHPT は BHET よりも分子量が高くなる。

PBT の解重合の研究は少ない。一例を示す。

2011 年に、佐藤修主任研究員ら (産総研・コンパクト化学システム研究センター) の研究が報告されている³³。「PBT について、飽和蒸気圧下の高温水処理を検討した。PBT は温度 250℃以上でほとんど完全に分解し、原料モノマーであるテレフタル酸とテトラヒドロフラン (THF) が収率 90%で回収された。この結果を基にしたエネルギー収支を計算し、リサイクルプロセスモデルを提案した。」(予稿集抄録抜粋)

解重合生成物の 1 つの BDO が高温条件下で脱水環化して、テトラヒドロフランになったものと考えられる。

³³ 資料名: 日本化学会講演予稿集 (日本化学会春季年会講演予稿集) 巻:91st 号:2 ページ:610
発行年:2011年03月11日
https://jglobal.jst.go.jp/detail?JGLOBAL_ID=201102273492125888

3. PC(ポリカーボネート)のCR

3.1 PCの工業的製法(重合)

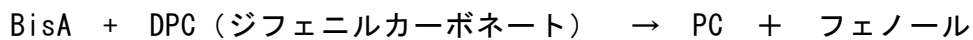
(1) ホスゲン法(従来法)

ホスゲン法PCは、ビスフェノールA (BisA と略す) とホスゲンを原料に、塩化メチレンと苛性ソーダ水溶液を使用した界面重縮合法で製造される(下式)。



(2) 溶融重合法(またはエステル交換法)

溶融重合法では、BisA とジフェニルカーボネート (DPC と略す) のエステル交換反応でPCがつくられる。BisA とDPCの混合物を加熱し、減圧でフェノールを重合系から除去していくとPCが得られる(下式)。この反応は平衡反応で、フェノールを除去することにより平衡を右にシフトすることができる。



現在、旭化成の開発したCO₂を原料とする非ホスゲン法の溶融重合法PCの製造プラントが増えており、世界5か国の6社が大規模に生産している。その製造フローを図7に示す³⁴。

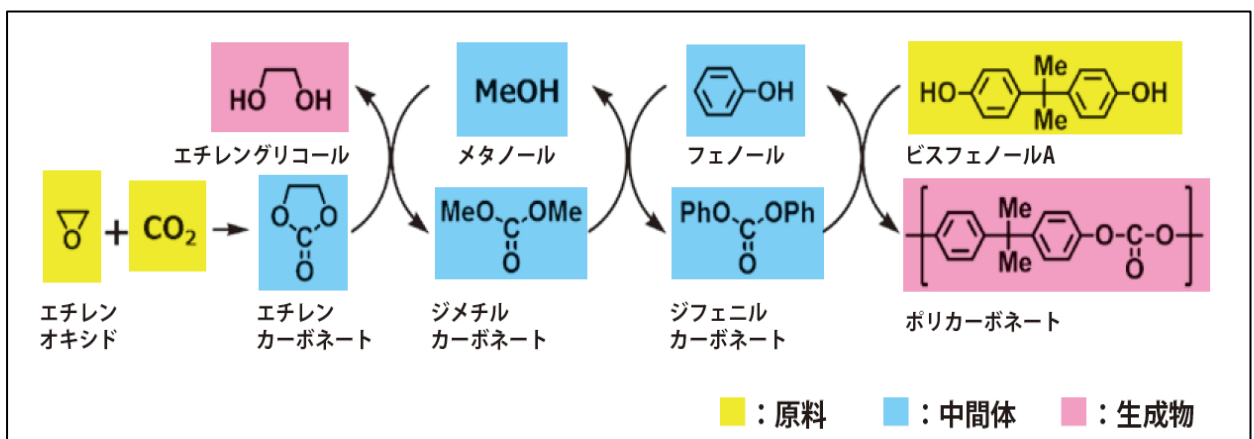


図7 旭化成のCO₂を原料とする非ホスゲン法ポリカーボネート製造プロセス

出所: JACIのGSC入門No. 2 https://www.jaci.or.jp/gscn/GSCgs/j02/gsc_j02.php

図7のエチレンカーボネート(EC)以降PCの製造までの工程はすべてエステル交換反

³⁴ https://www.jaci.or.jp/gscn/GSCgs/j02/gsc_j02.php

応であり、各ステップはほぼ定量的に進む。

3.2 PCの化学的解重合法 CR

次の方法が知られている。

(1) アルカリ分解法(下式)



この方法は、PCの主原料の BisA が回収できる実用性の高いプロセスである。また、分解生成物が一種類なので精製しやすい。半面、カーボネート結合は分解して CO₂ になってしまうので、完全なリサイクルではない。BisA (モル分子量 228g/mol) の PC (単位モル分子量 254 g/mol) 中に占める重量比率は約 90% である。

① 開発事例 1 ビクター・三井石炭化学 (2000~2002 年度) (参考文献(1)) : PC 製の CD、DVD のリサイクルが目的

a. 粉砕された廃 PC を液相 (溶媒 : シクロヘキサノール) 中で、触媒 (炭酸ナトリウム) を使い、250℃ で熱分解を行う。得られた液状物を蒸留し、原料モノマーである BisA を回収する (図 8)。

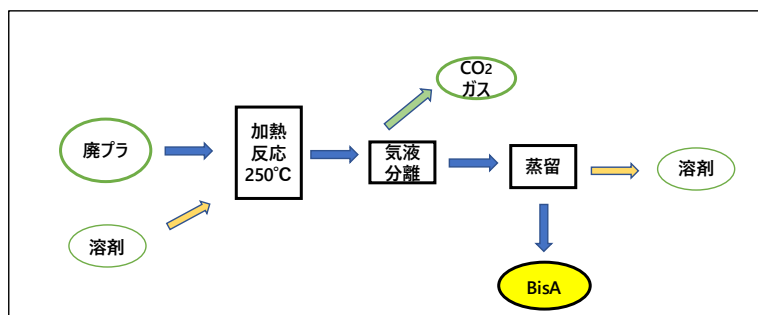


図8 ポリカーボネートの解重合

出所：参考文献(1)

b. 技術ポイントは液相分解法によるマイルドな反応条件下でのモノマーの高収率回収である。課題として、製造コストを下げるための低価格な分解反応溶剤の選定が必須であると指摘されている。

c. オートクレーブ（小型実験装置）での検討で、BisA の回収率 78wt% を達成。シミュレーションでは、4 基の蒸留塔を使用することで、BisA 純度を 99.9wt% にアップできる見通しを得た。

② 開発事例 2 帝人化成（2005 年頃）（参考文献(1)）

帝人化成は PC の低コスト化 CR 技術を開発した。40～50℃ の低温でゆっくり反応させる手法（アルカリ分解）により、急激な分解による副生物の発生を抑えることができ、低コスト化を達成した。また、精製工程は、溶液状態での高度な精製技術を確立し、一般の蒸留法に比べて大幅なコストダウンが可能となった。

2005 年 2 月に松山工場に実証プラント（2 億円）を建設し、事業化の是非を判断すると発表されたが、その後の情報はない。実用化されていないと思われる。

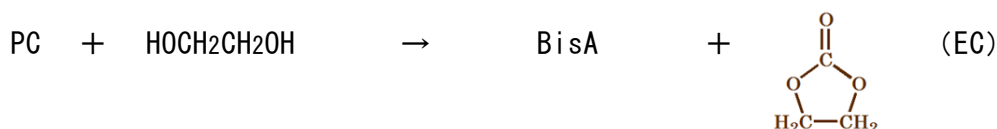
(2) メタノール分解法と MEG 分解法

バース大学(イギリス)の CSCT(Centre for Sustainable and Circular Technologies) は、亜鉛ベースの触媒とメタノールを使用して、市販の PC を室温で 20 分以内に完全に解重合し、分解生成物として BisA と DMC が回収されたことを発表した（下式、2022 年 2 月 24 日）³⁵。無限のサイクル数にわたって製品の品質を維持できるとしている。実験室レベルの成果である。



この方法は、PC のカーボネート結合部分も DMC の形で回収されるのが特徴である。DMC は市販の化合物であり、DMC を利用できるメーカー（販売や社内で使用）には好都合な分解法である。

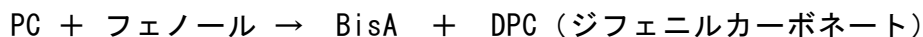
同様に、MEG を用いたグリコール分解による BisA とエチレンカーボネート (EC) の生成も報告されている（下式、参考文献(3)）。



³⁵ Upcycling plastic waste into more valuable materials could make recycling pay for itself – Centre for Sustainable and Circular Technologies (csct.ac.uk)

(3) フェノール分解法(アイデア)

PC を高温フェノールに溶解すると、平衡反応的に有利な BisA と DPC に分解される(下式)。溶融重合反応の逆反応である。



この方法は BisA だけでなく、カーボネート基も DPC の形で回収されるので溶融重合法 PC の原料モノマーがすべて回収される。溶融法 PC プラントでは温度の高いフェノールがプラント内で循環しているので、これを利用して廃 PC を解重合すれば、全体として完全なリサイクル系になる。

なお、原料廃 PC としては、溶融法の PC だけでなくホスゲン法の PC も使用可能である。まだ、このフェノール分解法は実用化されていないであろう。

(4) 超臨界水分解法、超臨界メタノール分解法

超臨界を用いた方法が開発されたが、実用化には至っていない模様である。

- ① Bayer : 超臨界水分解法 (US6887968B2) で、反応条件は、高圧、300°C、5 分。
- ② 関西新技術研究所 : 超臨界メタノール分解法 (特開 2003-41049) によれば、250°C、7.7MPa で、60 分間反応すると、BisA は収率 90%、DMC は収率 88%、副生物収率は 10% であった。カーボネート結合部分が DMC に変換することが特徴である (下式)。



(5) イオン液体触媒を使用した文献

イオン液体触媒を用いることで、解重合温度を下げるができる。

- ① X. Song らは、PC の加水分解にイオン液体触媒の 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムアセテートが有効な触媒であることを見出した。この触媒を使うと、PC は比較的低温 (140°C) で 3 時間以内にほぼ完全に分解した。BisA の収率は 96% 以上であった。イオン液体触媒は、BisA 収率に影響を与えることなく、最大 6 回再利用できた³⁶。
- ② F. Liu らは、PC をイオン液体の 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリドの存在下で、105°C、2.5 時間メタノールと反応させ、PC をほぼ完全に分解した。

³⁶ X.Song, F.Liu, L.Li, X.Yang, S.Yu and X.Ge, J. Hazard. Mater., 2013, 244-245, 204-208

BisA と DMC が 95% を超える収率で得られた。イオン液体触媒は、その性能に大きな影響を与えることなく 8 回再利用できる³⁷。

イオン液体触媒のコストを考えると、高い収率は得られたが、酸や塩基触媒などの従来の塩基触媒と比較して高価すぎるとのコメントもある（参考文献(5)）。

(6) マイクロ波支援のアルカリ分解の文献

マイクロ波加熱には、材料の内部まで高速に加熱するという利点がある。マイクロ波中での PC のアルカリ加水分解を、相間移動触媒（PTC）の存在下で検討した研究がある³⁸。それによると、PTC の存在下で得られた最も高い PC の転化率は 80% であり、BisA モノマーは定量的収率で得られた。最適反応条件は 160℃、反応時間は 10%NaOH で 10 分、40%NaOH で 5 分であった（参考文献(5)）。

3.3 PC の CR の実用化

三菱ケミカルが、PC の CR 実用化を 2023 年 3 月 15 日に発表した³⁹。

「三菱ケミカルグループは、PC の CR の世界初の事業化に向けて、2030 年に年間 1 万吨規模の処理能力の実現を目指す検討を開始した。現在福岡事業所に実証設備を建設中で、2023 年 8 月の完工後、同年度中に実証実験を完了し具体的な事業化検討を進める予定である。なお、本実証事業は環境省の『令和 4 年度二酸化炭素排出抑制対策事業費等補助金 脱炭素社会を支えるプラスチック等資源循環システム構築実証事業』の補助事業⁴⁰として採択されている。」

本技術に関するプロセスの詳細は発表されていない。

³⁷ F. Liu, Z. Li, S. Yu, X. Cui and X. Ge, J. Hazard. Mater., 2010, 174, 872-875

³⁸ G. P. Tsintzou, E. V. Antonakou and D. S. Achilias, J. Hazard. Mater., 2012, 241-242, 137-145
G. P. Tsintzou and D. S. Achilias, Waste Biomass Valorization, 2013, 4, 3-7

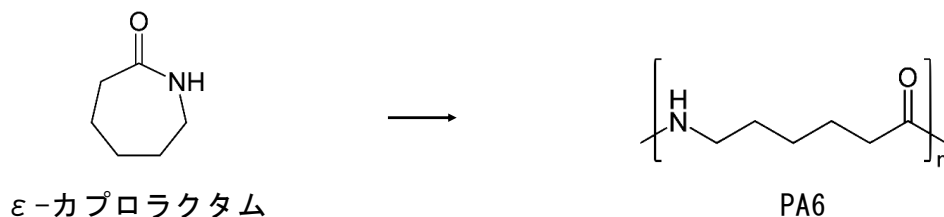
³⁹ https://www.mcgc.com/news_release/01527.html

⁴⁰ 「ポリカーボネートの高度ケミカルリサイクルプロセス実証事業：ポリカーボネート樹脂（PC）のリサイクル比率向上のために、マテリアルリサイクルに適用できない不純物や劣化部を含む低品質の廃 PC を原料とし、分解によって得られたリサイクルモノマーを高品質の PC 樹脂に再生する高度ケミカルリサイクルプロセスの実証を行う。」

4. PA6(ポリアミド 6、ナイロン 6)の CR

4.1 PA6 の工業的製法(重合)

PA6 は ϵ -カプロラクタムの開環重合で製造される。 ϵ -アミノカプロン酸から ϵ -カプロラクタムをつくる段階(環化)で縮合反応が利用されている。



4.2 PA6 の化学的解重合法⁴¹

(1) 概要

PA6 は触媒(リン酸触媒など)の存在下に加熱水蒸気で解重合され、モノマーの ϵ -カプロラクタムとなる。生成物が ϵ -カプロラクタムだけなので、精製が容易である。収率は 85~95% と高い。PA6 は繊維と樹脂に使用されるが、リサイクルのターゲットは繊維がメインである。樹脂についてもリサイクルは可能である。樹脂によく使用されるガラス強化 PA の解重合も可能である。

(2) 過去の開発例

東レ、帝人などの開発例がある。繊維の CR が中心である。PA6 単一素材の漁網が最初のリサイクルのターゲットになった。その後は PA6 製のユニフォームがターゲットとなっている。東レについては 2 件の文献⁴²が報告されている。それらによれば、カプロラクタムの重合時、オリゴマーが副生物として生成するので、重合工場内で解重合して、カプロラクタムに戻すことは前からやっていた。PA の解重合生成物もこの工程に入れ、完全モノマー化する。

⁴¹ 参考文献(1)

⁴² 前川幸洋 東レのナイロンリサイクル ~完全循環型ケミカルリサイクル 繊維と工業 Vol.55, No.6, 198 (1999)、三坂祐介 ナイロン 6 製ユニフォームにおけるケミカルリサイクル 高分子 57 巻 5 月号 367(2008)

実際のリサイクルでは、回収した PA 繊維製品中に含まれる他の素材（ボタン、他の繊維素材、染料など）の選別・分離が最大の課題のようである。

4.3 東レの PA6 の CR の実用化

(1) 2021 年 5 月 11 日化学工業日報記事

東レは、名古屋事業場（愛知県）で、ポリアミド 6 の CR 専用設備導入を検討する。グローバル・リサイクルド・スタンダード（GRS）に沿い、新たに蒸留装置などを設置、バージン由来と区別して製造できる体制を整える。100%CR チップを 2022 年度から月数十トン程度生産し、糸やテキスタイルなどの繊維製品に加工して供給する予定。国内では初の試みとなる。同事業場で生産技術を確立させ、20 年代末には海外で月数百トンレベルの生産も想定している。現地子会社インドネシア・トーレ・シンセティクス（ITS）がその候補に挙げられている。

(2) 2021 年 12 月 10 日記事⁴³: 繊維ニュースのインタビューに対する東レ繊維 GRLI 事業推進室長兼地球環境事業戦略推進室主幹の説明

「既に 20 年くらい前から警察官用雨合羽を回収し、PA 原料に戻す CR に取り組んできた。欧米のアパレルからを中心に PA6 の CR を求める要望が強まっている。このため、名古屋事業場に PA6 の CR 専用の設備を導入し、2022 年度から月産数トン規模で本格化させる。他社と連携し廃棄された製品を回収する取り組みも検討している。」

(3) 東レのウェブサイト⁴⁴

「再利用できないプラスチックをモノマーやガスなど基礎原料に戻す CR も既に PA 繊維製品で実現している。」

⁴³ <https://www.sen-i-news.co.jp/seninews/view/?article=374346>

⁴⁴ <https://www.toray.co.jp/sustainability/activity/social/recycling.html>

4.4 Aquafil(イタリア)のPA6のCRの実用化

(1) 2019年2月1日記事⁴⁵

カーペットやアパレル用のPA系の世界的大手メーカーであるAquafilは、2011年にEconyl®繊維を開発した。これは、再生カプロラクタムを原料にした100%リサイクルPAである。Aquafilは、この解重合プラントをスロベニアに持っている。もともとは工場廃棄物などの産業廃棄物が原料だったが、同社は後に、廃棄されたPA漁網を海から回収し、それをバージンPAに戻すプログラムを開始することで注目された。現在、同社は米国のフェニックスにカーペトリサイクル施設を開設することで、さらに大きな一歩を踏み出した。それは再生モノマーを生産するための廃棄物の収集および前処理施設である。廃棄されたカーペットは、埋め立て地向け廃棄物から回収されるか、カリフォルニア州のカーペット管理法に基づいて収集される。この法律は、「廃棄されたカーペットが新製品の資源となることを保証する」という拡大生産者責任の原則に基づいている。

カーペットは事前に選別されてPA6製のカーペットのみが集められる。次に、一連のプロセス（乾式破碎、湿式スクラビング、遠心分離）を経て、3つの異なるストリームに分けられる。まず、カーペットのフィラーとして使用されていた炭酸カルシウムは、道路建設やコンクリートに使用するために分離され、利用される。次に、裏打ち材に一般的に使用されているポリプロピレンは除去され、射出成形プラスチック製品の製造に再利用する。残りの約3分の1は、押し出されてペレット化された再生PAとなる。これらのペレットはスロベニアに送られ、そこでEconyl®プロセスの最終ステップ（解重合）を経て新しいバージンPAが製造される。

同社は既にカリフォルニア州ウッドランドに2番目のリサイクル施設を建設する計画を立てている。その施設は、フェニックスの施設と同様に、3,600万ポンド（約16,200トン）の廃カーペットを取り込んで、約1,200万ポンド（約5,400トン）のPA原料を生産する。

⁴⁵ Better recycling through chemistry By RP Siegel February 1, 2019
<https://www.greenbiz.com/article/better-recycling-through-chemistry>

PAはカーペットに使用される最も一般的な材料であり、製造されたすべてのカーペットの約4分の3を占めていることを注記すべきである。

(2) 2021年2月12日発表

伊藤忠商事とAquafilは、PA6のリサイクル事業について戦略的な提携をした。PA廃棄物の回収から、再生PAのECONYL®PA製品の開発、製造、販売まで提携し、事業を拡大する⁴⁶。

発表資料によれば、「PA6はさまざまな分野で繊維やプラスチック材料に使用されている。しかし、他の素材と配合したPAを配合した製品が多く、リサイクルが難しい素材である。2011年、Aquafilは、漁網、カーペット、産業廃棄物などの回収されたPA廃棄物粗原料であるε-カプロラクタムに戻すECONYL®再生システムをつくった。独自のCR技術により、Aquafilは不純物を完全に除去し、バージン品質の素材と同じ機能を備えた再生PA製品を実現した。

ECONYL®PAは完全に廃棄物からつくられているため、石油からつくられた従来のPAと比較して最大90%のCO₂を排出削減できる。ECONYL®PAは、ファッションとカーペット業界に焦点を当て、世界中の2,000を超えるブランドから環境に優しい素材として採用されている。ファッション業界では、バーバリー、グッチ、プラダなどの主要ファッションブランドから注目を集め、強い支持を得ている。」と述べている。

4.5 BASFのUltramid® Ccycled®

BASFのUltramid®、Ccycled®は廃プラの熱分解でつくられた再生原料（再生ナフサなど）から既存の石化プロセスで製造されたPA6で、マスバランス方式により再生材に指定されたものである⁴⁷。東レやAquafilの解重合法によるCR再生材とは製法が異なる。

⁴⁶ <https://www.itochu.co.jp/en/news/press/2021/210212.html>

⁴⁷ https://chemicals.basf.com/global/en/Monomers/polyamide_intermediates/sustainable_products/Ultramid_Ccycled.html

4.6 学術研究

(1) 酵素分解

PA 材料の酵素加水分解に関する多くの研究が行われてきた。例えば、*Arthrobacter sp* 由来の酵素ナイロンヒドロラーゼ (NylC_{p2}) は、ナイロン 6 (PA6) 粉末の加水分解の触媒として働き、モノマーおよび 2 量体の溶液への放出および不溶性オリゴマーの生成をもたらすことが報告された⁴⁸ (参考文献(5))。

(2) 超臨界アルコールによる PA6 の CR

山口大学と宇部興産は共同で、2008 年に論文発表している⁴⁹。

「PA6 をイソプロピルアルコールなどの超臨界第二級アルコールで処理すると 90%以上の収率でモノマーである ϵ -カプロラクタムが得られた。

この反応を超臨界メタノール中で行うと、PA6 は速やかに消失するものの、 ϵ -カプロラクタムの収率は大変低く、カプロラクタムがさらにこの条件で反応した生成物が得られることを見出した。この中に、付加価値の高い 6-ヒドロキシカプロン酸メチルが含まれている。」(論文抜粋)

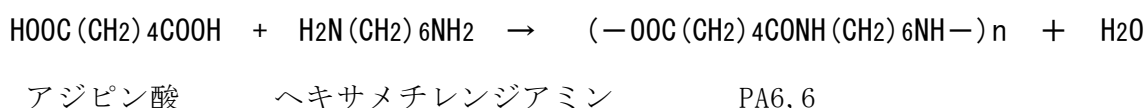
⁴⁸ S. Negoro *ら* J. Biol. Chem. , 2012, 287, 5079–5090

⁴⁹ A. Kamimura, Y. Oishi, K. Kaiso, T. Sugimoto and K. Kashiwagi, ChemSusChem 2008, 1, 82–84
http://www.fsrj.org/act/7_nenkai/15/Proceeding-15/O-14%E3%80%80.pdf

5. PA6,6(ポリアミド 6,6、ナイロン 6,6)のCR

5.1 PA6,6の工業的製法(重合)

PA6,6 はアジピン酸 (ADA) とヘキサメチレンジアミン (HMD) の脱水縮合で製造される。繊維とプラスチックに使用されている。プラスチックはガラス繊維強化樹脂で使用されることが多い。PA6 よりも融点が高く、耐熱性に優れていることが特徴である。



5.2 PA6,6の化学的解重合法

(1) PA6,6 は触媒存在下で加水分解し、モノマーのアジピン酸とヘキサメチレンジアミンとなる。2つのモノマーが生成するため、PA6 の解重合に比べ再生モノマーの精製が難しいとされる。PA6,6 の化学的解重合法に関する文献は PA6 に比べ少ない⁵⁰。

(2) 2020年にマイクロ波加熱を用いた酸触媒による解重合技術に関する文献が発表された⁵¹。マイクロ波を使用しない従来法では、解重合を完全に行うことができずオリゴマーが混在する問題があったが、本方法ではこれを解決し、完全にモノマーに分解できたという。得られたモノマーいずれも純度 100%であったという。

実験例：PA6,6 を 200℃、HCl/アミドモル比 1.25 の塩酸水溶液中、10 分のマイクロ波照射で、アジピン酸とヘキサメチレンジアミンに完全に分解した。ヘキサメチレンジアミンの収率は 86%、アジピン酸の収率は 90%であった。またガラス繊維を 35%含むガラス強化 PA6,6-GF35 を 200℃、HCl/アミドモル比 1.25 の塩酸水溶液中、15 分のマイクロ波照射で、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸に完全に分解した。ヘキサメチレンジアミンの収率は 81%、アジピン酸の収率は 83%で、その他にガラス繊維 (GF) が回収された。分解物水溶液を冷却すると、アジピン酸が固体になり沈殿し、一方、ヘキサメチレンジア

⁵⁰ PA6,6 の大手メーカーの INVISTA(米国)は、MR は行っているが、CR は行っていない。

⁵¹ <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.0c05706>

ミンは2倍モルのHClと錯体をつくり、水溶液に溶解するためのろ過で分離できる。錯体にアルカリを加えればヘキサメチレンジアミンが回収できる。

5.3 PA6,6の化学的解重合法の実用化

(1) 旭化成

2023年4月27日に、旭化成は「旭化成およびマイクロ波化学は、本年4月、マイクロ波技術を用いて、自動車向けエアバッグ、自動車部品などに使用されるPA6,6の製造工程で発生する端材、使用済み廃材をマイクロ波を用いて解重合し、直接モノマーに戻すCR技術の実用化を目指した共同実証試験を開始した」ことを発表した⁵²。

「2021年度から開始した実験室レベルでの検討では、マイクロ波によるPA6,6の高収率での解重合を確認し、解重合後の分離・精製プロセスの原理確認ができた。このたび、2023年度内にマイクロ波化学の大阪事業所内にベンチ設備の作製を開始し、2024年度にベンチ設備を用いた小型実証試験を行い、実用化に向けてプロセスの基礎データを収集する。本取り組みで用いられるマイクロ波化学が有するマイクロ波プラスチック分解技術プラットフォーム“PlaWave®”により、低エネルギーでPA6,6を解重合し、モノマーのヘキサメチレンジアミンとアジピン酸を高収率で得ることができる(図9)。

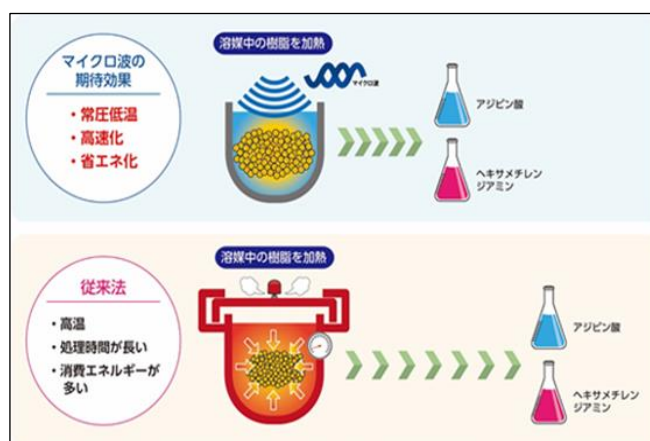


図9 旭化成ーマイクロ波化学によるマイクロ波によるPA6,6の解重合

出所：旭化成プレスリリース（脚注52）

⁵² <https://www.asahi-kasei.com/jp/news/2023/ze230427.html>
<https://mwcc.jp/cms/wp-content/uploads/2023/04/pr20230427.pdf>

本技術での解重合由来のヘキサメチレンジアミンとアジピン酸を用いた PA6,6 製造工程は、既存の PA6,6 製造工程より GHG 排出量削減が期待できる。」(抜粋)

(2) Solvay(ベルギー)

PA6,6 のリーダーである Solvay は、CR により製造した再生 PA6,6 を市場に提供すると発表した(2023年7月11日)⁵³。同社のブラジルの Santo Andre 工場で生産される 100% の再生材の PA6,6 (商標: Rhodianyl) で、既に SCS 認証を取得している。

国際的に認められた第三者認証機関である SCS Global Services は、Solvay グループのスクラップ管理や最終的に100%再生材を生成する最先端の解重合反応を含む製造プロセス全体のトレーサビリティを検証するために厳格な監査を実施した。

Rhodianyl は、自動車、小型家電、繊維市場向けのエンジニアリングプラスチックとして販売される。

⁵³ <https://www.solvay.com/en/press-release/solvay-launches-scs-certified-rhodianyl-polymer-100-recycled-content>

6. PU(ポリウレタン)のCR

6.1 PUの工業的製法(重合)

(1) PUの原料(ジイソシアネートとポリエーテルポリオール)

PUの原料は、ジイソシアネート(TDI、MDI、HDI、IDIなど(図10))と多官能性のポリエーテルポリオール(ポリオールと略す、HOROH)である。

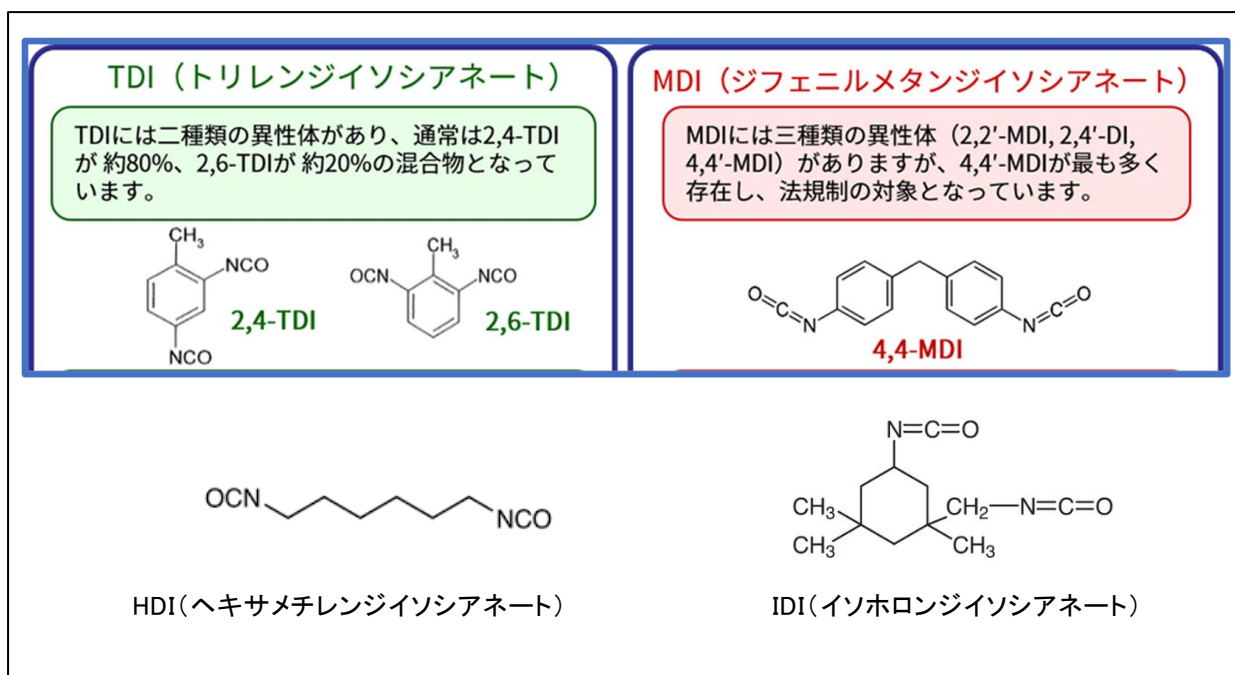
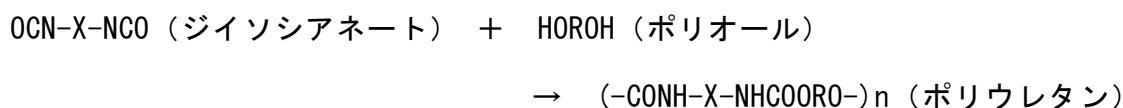


図10 TDI、MDI、HDI、IDIの化学構造と特徴

出所：TDIとMDIについてはOKIエンジニアリング (https://www.oeg.co.jp/env_meas/isocyanate.html)

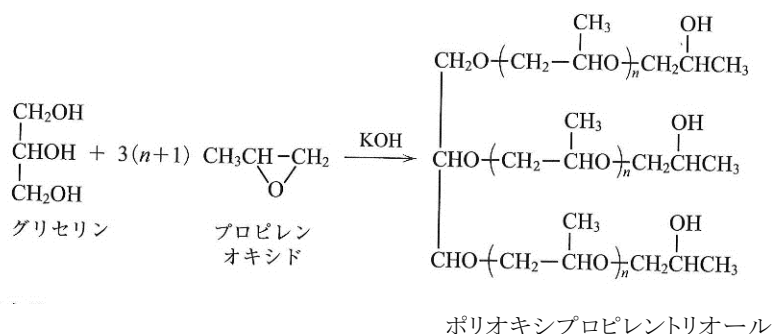
ジイソシアネートとポリオールを反応させてPUが製造される(下式)。-NHCOO-結合がウレタン結合である。



(2) イソシアネートと各種化合物との反応により生成する化学結合

イソシアネートはアルコールと反応してウレタン結合を生成するばかりでなく、水やアミンとの反応により、尿素結合が生成する。また、イソシアネートと尿素誘導体との

なお、ポリオキシプロピレントリオールはグリセリンを開始剤にしてプロピレンオキシドを重合して合成される（下式⁵⁴）。

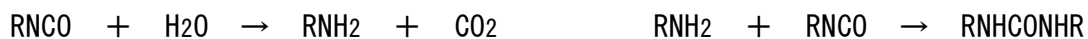


② 硬質 PU フォーム：断熱材用途などに使用される。

通常、MDI とポリオールから合成される。

③ イソシアネートと水によるフォームの生成

水を添加するとイソシアネート基の一部が分解、CO₂ を発生し、ウレタン発泡体が得られる。分解してできたアミンは活性で、別のイソシアネートと反応して尿素結合（-NHCONH-）を形成する（下式）。



(2) PU 弾性繊維：スパンデックスとも呼ばれる

PU 弾性繊維は線状ポリマーでウレタン結合と尿素結合からなるハード部分とポリエーテルオール（代表的なものは PTMG（ポリテトラメチレングリコール））のソフト部分から構成されるブロックポリマーである。ハード部分とソフト部分は相分離して凝集することにより、架橋せずとも強度と弾性を兼ね備えた弾性繊維を与える。

PU 弾性繊維は線状ポリマーであるが、ハード部の凝集力が強く熱不融のポリマーの場合が多い。

合成原料はジイソシアネート（MDI など）、フェニレンジアミン、ポリテトラメチレングリコール（PTMG）である。PTMG は、テトラヒドロフラン（THF）の開環重合でつくられる。

⁵⁴ 「工業有機化学」H.A.Wittcoffら著 田島慶三、府川伊三郎訳 東京化学同人刊(2015)

(3) PU エラストマー

PU 弾性繊維と同じようなハード部とソフト部からなる熱可塑性の PU 系エラストマーが市販されている。架橋された PU エラストマーもある。

(4) PU を使用した人工皮革

不織布などに PU を浸み込ませて人工皮革がつくられる。

(5) PU 塗料

PU 塗料はジイソシアネートと各種ポリオールから合成される。ジイソシアネートとしては芳香族の TDI、MDI だけでなく脂肪族の HDI（ヘキサメチレンジイソシアネート：OCN(CH₂)₆NCO）や IDI（イソフォロンジイソシアネート）が使用される（図 10）。HDI と IDI はベンゼン環を含まない脂肪族系ジイソシアネートなので、黄変しにくい PU 塗料が得られる。

6.3 PU の化学的解重合法 CR

PU の化学的解重合法はグリコール分解が代表的で、他にアミン分解などがある。

PU はジイソシアネート（TDI または MDI）とポリオールから合成されるが、ポリオールの分子量（例えば、市販のポリオキシプロピレントリオールのモル質量(3,000g/mol)）が TDI (174g/mol) や MDI (250g/mol) よりもかなり大きいので、化学的解重合法ではまずこの重量比率が高いポリオールの回収がターゲットとなる。

(1) グリコール分解

① ポリウレタン結合のグリコール分解

廃 PU をグリコールと反応させて、再生ポリオールが得られる（模式的に下式で表わす）。



例えば、ジエチレングリコールをグリコール分解剤に、共分解剤にジエタノールアミンを共分解剤に使用して、180～220℃に加熱して解重合する。ジエチレングリコール（沸点 245℃）は MEG（沸点 197℃）より沸点が高く、高温で解重合をしたい時には

好適である。得られたポリオールにバージンのジイソシアネートを反応させて、再生ポリウレタンをつくることができる。

② 各種イソシアネート由来化学結合のグリコール分解

実際の各種PUにはウレタン結合以外に、尿素結合、ビュレット結合、アロファネート結合などの化学結合が含まれている。それらの化学結合を含むモデル化合物は図12のようにグリコール分解される。

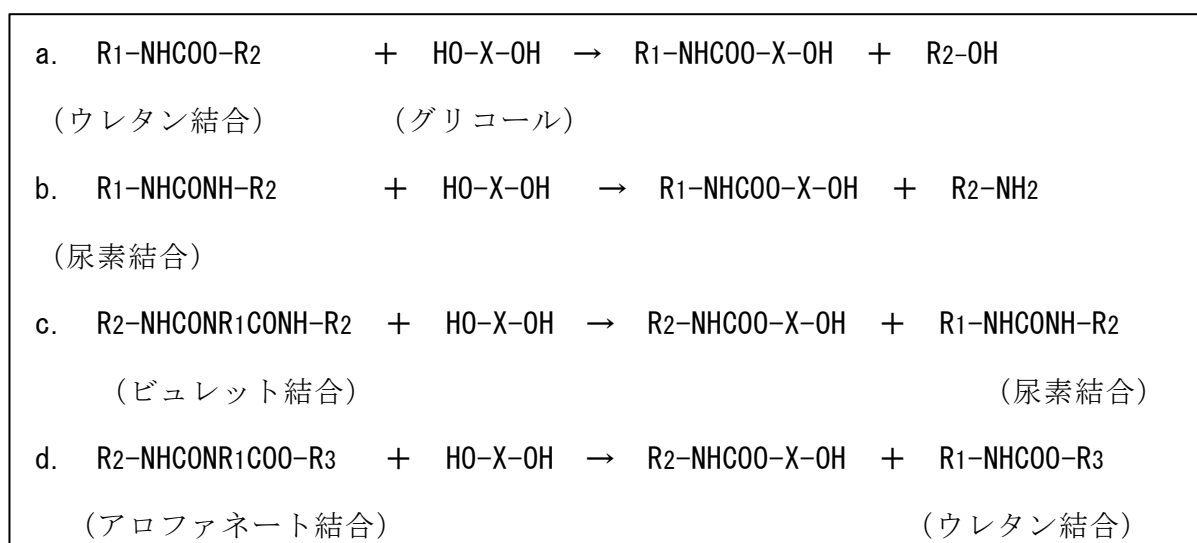


図12 各種イソシアネート由来結合のグリコール分解

注：c. で生成した尿素結合と d. で生成したウレタン結合はさらにグリコールで分解される。

出所：各種資料より旭リサーチセンター作成

(2) アミン分解(ポリオール、芳香族アミンなどが回収される)

文献抜粋⁵⁵：アミン分解は、PU 廃棄物とジブチルアミン、エタノールアミン、ラクタムまたはラクタム付加物などのアミンとの高温で加圧下の反応である。このプロセスでは、水酸化カリウムと水酸化ナトリウムが主な触媒である。ポリオール、芳香族アミンカーバメートが主な生成物である。生成物の回収を改善するためにエチレンオキシドやプロピレンオキシドを反応させてアミンを変換させる。最後に、ポリオールは分離され、

⁵⁵ Polyurethane Waste Reduction and Recycling : From Bench to Pilot Scales Designed Monomers and Polymers 14 (2011) 395-421

<https://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1163/138577211X587618>

新しい PU フォーム用にバージンポリオールとして使用できる。リサイクルされたポリオールからアミン汚染物質が除去されていないと、できたフォームの特性が大きく変化してしまう。

MDI ベースの柔軟な PU フォームは、モノマーであるポリオールおよびアミンベースの化合物を回収するために 150°C、触媒なしでアルカノールアミンによって分解される。分解生成物は完全に2つの層に分離される。上部の液体層は汚染されたポリオールであり、下の液体層はメチレンジフェニルアミン(MDA)およびアルカノールアミン誘導体である。

6.4 PU の化学的解重合法 CR の実用化例

(1) 日本ウレタン工業協会

日本ウレタン工業協会の資料には、「PU のリサイクル技術としては、MR、CR、サーマルリサイクルがある。CR とは PU を化学分解や熱分解などで元の原料として回収するリサイクル方法である。粉碎した PU を分解剤と加熱することにより、元の原料に戻すことができる。断熱材は化学分解により、元の原料に戻して再利用されている。」と記載されている。

(2) PU 廃棄物の CR 「FOAM2FOAM」プロジェクト(スペイン)⁵⁶

スペインのこのプロジェクトは、特定の制御された反応条件下で、化学薬品（通常は触媒の存在下で溶媒を含む）を補助的に使用して、グリコール分解でポリマー鎖を切断する（解重合する）CR のフィージビリティスタディを目的としている。このプロセスは、ポリウレタンの再製造に使用できる新しい高品質のポリオールを取得するために使用される。得られたポリオールに応じて、さまざまな種類の物品（リジッド、フレキシブル、フォーム）を製造できる。

⁵⁶ Recycling Magazine 2020.7.31

<https://www.recycling-magazine.com/2020/07/31/chemical-recycling-of-polyurethane-waste/>

(3) Covestro(ドイツ、PUの大手メーカー)

① 2021年3月25日発表

Covestroは軟質PUフォームのClosed Loopリサイクルを実現した⁵⁷。マットレスに使用されている軟質ポリウレタンフォームについて化学的に2つの主要原料を回収する基本技術を実験室で開発した。従来の技術は、1つの主要原料の回収だけを行うものであった。

実験室の基本技術の確認とスケールアップのため、ドイツのレバークーゼンにパイロットプラントを建設し、2021年初めから稼働している。まず、1つの主要原料（ポリオール）の回収に取り組み、その後もう1つの原料（TDA:トルエンジアミン）の回収実験を2021年夏に行う予定である。成功すれば、実用化を検討する。そうすれば、Closed Loopが完成する。

「この革新的なリサイクルの重要なステップは、パートナーである Redwave と Recticel と共同で開発したインテリジェントなフォームの選別技術である。

そして、当社独自の取得済みのリサイクル技術は、フォームフレークを溶解する化学分解ステップから始まり、精製ステップと TDA への加水分解が続き、さらに TDA はイソシアネートに変換する必要がある。」

② 2021年12月6日発表

Covestro と Eco-mobilier（フランス）が協力して、次のレベルのPUマットレスフォームのリサイクルに取り組む⁵⁸。

「両社のコラボレーションの戦略的目的は、共同パイロットモデルを設計および検証することにより、ヨーロッパの中古家具からのポリウレタンフォームのリサイクルと再利用の採用を促進し、実現することである。」

なお、Eco-mobilierは家具のリサイクラーである。

⁵⁷ <https://www.covestro.com/press/closing-the-loop-for-polyurethane-mattresses-public/>
<https://www.thechemicalengineer.com/news/covestro-pilots-chemicals-recycling-process-to-close-loop-on-used-mattress-foam/>

⁵⁸ <https://www.covestro.com/press/covestro-and-eco-mobilier-collaborate-for-tackling-next-level-pu-mattress-foam-recycling>

(4) Dow(米国、欧州)

① 2021年7月7日日刊ケミカルニュース記事⁵⁹

Dowは化石原料ベースの供給原料に代わる、モビリティ分野のPU廃棄物を原材料とした循環型原料をベースとする新ポリウレタンソリューションの生産に向けたマスバランスアプローチを発表した。

RENUVA™ マットレスリサイクルプログラムにより、Dowは使用済みPUフォーム(マットレス)からRENUVA™ポリオールをつくり、これを新しいマットレスやその他の用途に使用することができる。

② 2021年9月22日発表

新しいRENUVA™プラント(フランス)の立ち上げによりマットレスのリサイクルが現実のものになった⁶⁰。

ポリウレタンフォームでつくられた古いマットレスは、回収され、解体され、化学的にリサイクルされて、ポリウレタンを製造するための重要な出発材料である新しいポリオールが作成される。

このRENUVA™ポリオールは、マットレスを含むさまざまな用途向けに設計されている。本日の発表は、ポリウレタンフォームの回収とリサイクルの大きな前進であり、使用済みマットレスのループを閉じるため(Closed Loop)の大きな進歩である。

増大するマットレス廃棄物の問題に取り組むために、プラントは年間最大200,000枚のマットレスを処理することができる。

RENUVA™マットレスリサイクルプラントは、Dowとマットレスライフサイクル全体の主要プレーヤー(化学イノベーターのOrrion Chemicals Orgaform、マットレス収集のエキスパートであるEco-Mobilier、フォームメーカーのThe Vita Groupら)の強力なコラボレーションによるものである。

⁵⁹ <https://chemical-news.com/2021/07/07/>

⁶⁰ <https://corporate.dow.com/en-us/news/press-releases/mattress-recycling-now-a-reality-with-startup-of-new-renuva-plant.html>

③ Dow のこの分野で、主要な化学品（各種ウレタン原料）だけでなく、硬質、半硬質、軟質のフォーム、コーティング、接着剤、シーラント、エラストマー、複合材料用の完全に配合されたポリウレタンシステムを販売している。

Dow は、ウレタン原料のプロピレンオキシド (PO)、プロピレングリコール (PG)、およびポリオールの世界最大の生産者であり、高品質の芳香族ジイソシアネート (MDI など) の主要な生産者である。

(5) BASF

BASF は、使用済みのフレキシブルな PU フォームの CR 技術を開発し、ドイツ・ブランデンブルクにあるパイロットプラントでテストを開始した。当面はポリオールの回収である⁶¹。

⁶¹ <https://cefic.org/a-solution-provider-for-sustainability/chemical-recycling-making-plastics-circular/chemical-recycling-via-conversion-to-feedstock/chemical-recycling-process-for-used-mattresses>

7. PF(フェノール樹脂)のCR

7.1 フェノール樹脂の工業的製法(重合)

フェノール樹脂にはレゾール型とノボラック型がある。フェノールと過剰のホルムアルデヒドを、塩基触媒の存在下で付加・縮合させてレゾール(中間体オリゴマー)を合成する。一方、過剰のフェノールとホルムアルデヒドを酸触媒存在下で付加・縮合させてノボラック(中間体オリゴマー)を合成する(図13)。

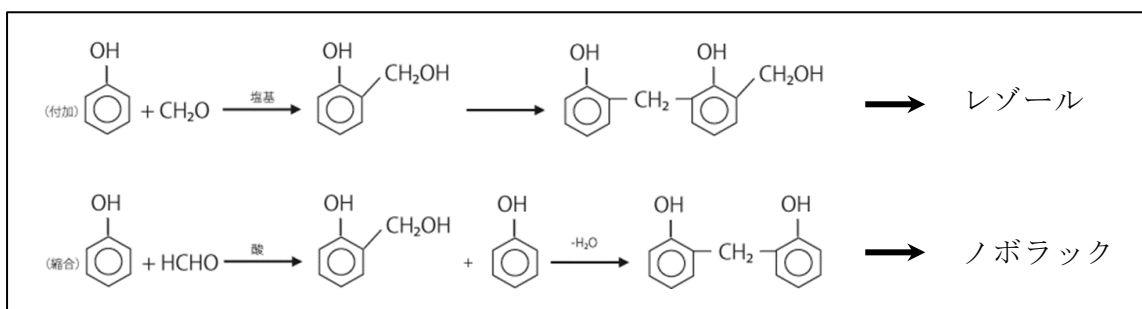


図13 レゾールとノボラックの合成

出所：プラスチック素材辞典 (<https://plastics-material.com/pf/>、フェノール樹脂) を基に旭リサーチセンター作成。

そして、レゾールは、加熱重縮合して、硬化したレゾール型フェノール樹脂となる。また、ノボラックは架橋剤にヘキサメチレンテトラミンを用いて硬化させて、ノボラック型フェノール樹脂となる(図14)。ヘキサメチレンテトラミンは、加熱するとホルムアルデヒドを発生し、フェノールをメチレンで結合し架橋する。

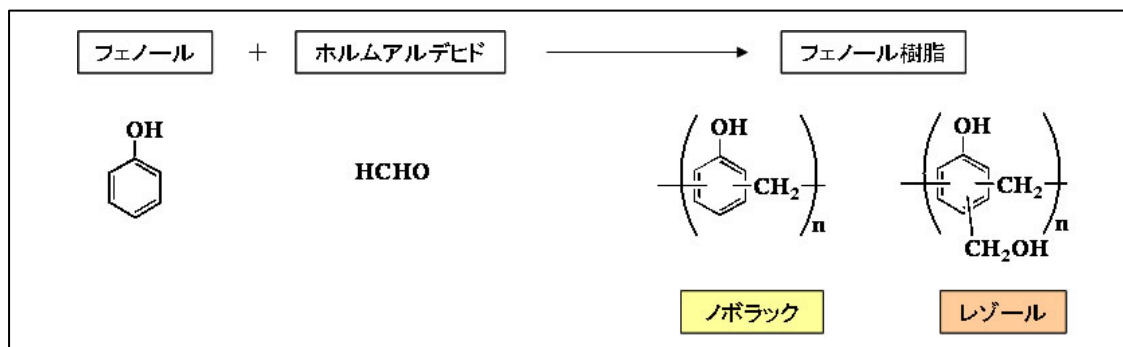


図14 フェノール樹脂の合成

出所：フェノールフォーム協会 http://www.jpfa.org/withthe_phenolicfoam/

レゾール型フェノール樹脂は、接着剤、塗料、断熱材などに使用される。

ノボラック型フェノール樹脂は、鋳造用や電子材料などに使用される。

7.2 化学分解法と開発事例

フェノール樹脂はその主鎖骨格が炭化水素で、酸素や窒素を含む官能基がなく化学分解はしにくい樹脂である。次のような液相分解法と超臨界法の報告がある。

(1) フェノール樹脂の液相分解法

2000～2002年に（財）クリーンジャパンセンターを中心に、日立化成工業、三井石炭液化などによりフェノール樹脂の液相分解法によるベンチ評価が行われ、フェノールモノマーを40%以上回収することに成功した。回収率は高くない。反応条件は溶媒、触媒を使用し、250～300℃である（参考文献(1)）。

(2) 住友ベークライトの超臨界流体を用いたCR

リサイクル実証プラントが静岡工場に2007年に建設された（図15）。少なくとも2011年は稼働中であった。



図15 住友ベークライトのフェノール樹脂の超臨界熱分解実証プラント

出所：住友ベークライト 環境・社会報告書 2009

本技術については、

①住友ベークライト 環境・社会報告書 2009

<https://www.sumibe.co.jp/csr/report/files/csr2009.pdf>

②後藤純也（住友ベークライト）「ネットワークポリマー」 Vol.30 No.3 172（2009）

https://www.jstage.jst.go.jp/article/networkpolymer/30/3/30_172/_pdf/-char/ja

③合成樹脂工業会の静岡工場見学会（2011.2.9）：新聞記事

https://www.jtpia.jp/pdf/recycle_kengaku2_news.pdf（2011）などに詳しい。

本 CR 技術の最大の特徴は、超臨界または亜臨界状態の水/フェノール混合溶媒（2成分系溶媒）を反応溶媒として用いることで、硬化したフェノール樹脂を 10～20 分間程度の短い反応時間で完全に分解して、化学原料として再生レジン（フェノールノボラックの代替品になる）を高収率で回収できることである。

臨界の条件は、400℃、37MPa の高温高压である。反応速度論的な解析により、フェノール樹脂硬化物の粒子径やガラス転移温度と反応速度との関係、あるいは反応温度と反応速度との関係が定量的に評価された。

また、再生レジンを原料とした再生製品はバージン製品と同等レベルの特性であり、CR の工程を繰り返しても再生レジンや再生製品の特性が変化しないことが実験的に検証された。

流通式ベンチプラントでの基礎検討を経て、2007 年に年間数百トンのフェノール樹脂の廃棄物を処理する能力がある実証プラントが建設され、量産技術の開発が進められた。

8. エンジニアリングプラスチックの CR

表 2 に示すように、代表的なエンジニアリングプラスチック（エンブラと略す）を主鎖の化学結合構造から 3 つに分類した。ポリエステル系、ポリアミド&ポリイミド系、ポリ（チオ）エーテル系である。さらに、それぞれを結晶性ポリマーと非晶性ポリマーに分類した。ポリマーの重要な特性として、結晶性ポリマーについては結晶融点（ T_m ）を、非晶性ポリマーについてはガラス転移温度（ T_g ）を記載した。また、連続使用可能温度が 150℃以上のものはスーパーエンブラと呼ばれる（表 2 の黄色地）。

エンブラの多くは熱可塑性重縮合ポリマーである。既に解重合について説明したポリマーは省略し、本節では表 2 の * 印のポリマーの解重合について説明する。

表 2 エンジニアリングプラスチックの化学結合による分類(再掲)

種類	結晶性ポリマー		非晶性ポリマー	
	名称	T_m (°C)	名称	T_g (°C)
ポリエステル系	ポリエチレンテレフタレート (PET)	270	ポリカーボネート (PC)	152
	ポリブチレンテレフタレート (PBT)	224		
	* 液晶ポリエステル (LCP)	各種	* ポリアリレート (Par)	193
ポリアミド&ポリイミド系	ポリアミド6 (PA6)	225		
	ポリアミド6,6 (PA6,6)	265	* ポリエーテルイミド (PEI)	217
ポリ（チオ）エーテル系	* ポリアセタール (POM)	178	* 変性ポリフェニレンエーテル (m-PPE)	211
	* ポリフェニレンスルフィド (PPS)	285	* ポリスルホン (PSu)	190
	* ポリ（エーテルエーテルケトン）(PEEK)	343	* ポリエーテルスルホン (PES)	225

出所：各種資料より旭リサーチセンター作成。

8.1 ポリエステル系エンブラの CR

ポリエステル系エンブラは重縮合反応やエステル交換反応で製造される。

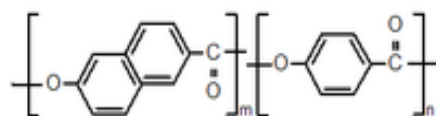
ポリカーボネートは、そのカーボネート基が炭酸エステル基と呼ばれるように、ポリエステル的一种である。エステル交換反応も起こる。

ポリエステル系エンブラの解重合には、重合反応（重縮合反応やエステル交換反応）の逆反応が利用される。このため、ポリエステル系エンブラは解重合しやすいポリマーといえる。

ポリエステル系エンブラのうちの PET、PBT、PC については、既に述べたので省略する。液晶芳香族ポリエステルと非晶性ポリアリレートについて述べる。

(1) 結晶性の液晶芳香族ポリエステル

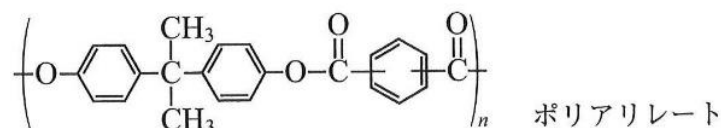
いくつかの種類が市販されているが、耐熱性が一番高い 6-ヒドロキシ 2-ナフトエ酸と 4-ヒドロキシ安息香酸との重縮合ポリマーを取り上げた（下式⁶²）。



PET で利用されているアルカリ加水分解法で解重合できれば、高価なモノマーである 6-ヒドロキシ 2-ナフトエ酸と 4-ヒドロキシ安息香酸を回収できる。

(2) 非晶性ポリアリレート

非晶性にするために BisA、パラのテレフタル酸 (TPA)、メタのイソフタル酸 (IPA) の 3 元共重合体になっている（下式⁶³）。



ポリアリレートは PET で利用されているアルカリ加水分解法解重合により、原料モノマーの BisA、TPA、IPA が回収されるであろう。非晶性なので、液晶ポリマーより解重合は容易であろう。再重合の際には、TPA と IPA をそれぞれ反応性の高いフェニルテレフタレートとフェニルイソフタレートに変換してから BisA と重縮合させる。

⁶² フリー百科事典『ウィキペディア (Wikipedia)』液晶ポリマー

⁶³ 「工業有機化学」 H.A.Wittcoffら著 田島慶三、府川伊三郎訳 東京化学同人刊 (2015)

8.2 ポリアミド&ポリイミド系エンプラの CR

ポリアミド&ポリイミド系エンプラは、モノマー製造段階か重合段階で縮合反応が使用されている。ポリアミド&ポリイミド系エンプラの解重合については、縮合反応の逆反応が利用される。ポリアミド系エンプラは解重合しやすいポリマーである。PA6、PA6,6の解重合については既に述べたので省略する。

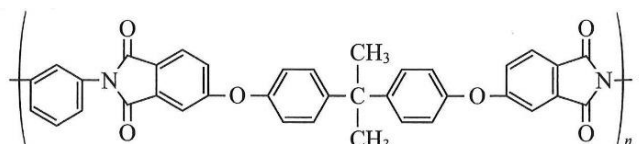
特殊ポリアミドとポリエーテルイミドの解重合について述べる。

(1) 特殊ポリアミド

PAにはPA6、PA6,6以外に、PA6,10、PA10、PA11、PA12 などのような炭素数の多い高級PAがある。またアジピン酸とテレフタル酸の混合物をヘキサメチレンジアミンと共重合した芳香族含有共重合PAもある。これらは基本的にアミド部分がアルカリ加水分解され、モノマーが回収できるであろう。

(2) ポリエーテルイミド

ポリイミド骨格を持つスーパーエンプラとしてポリエーテルイミド(下式⁶⁴)がある。主鎖にイミド結合とエーテル結合を含むが、イミド基の方がアルカリ加水分解しやすいだろう。加水分解生成物は、メタフェニレンジアミンと芳香族テトラカルボン酸になる。



⁶⁴ 「工業有機化学」 H.A.Wittcoffら著 田島慶三、府川伊三郎訳 東京化学同人刊(2015)

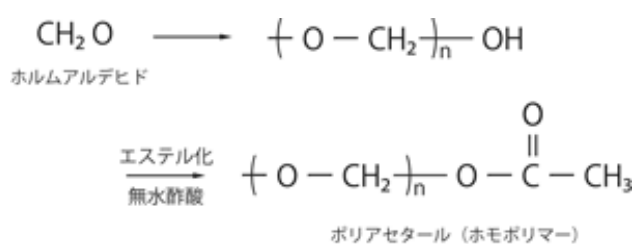
8.3 ポリ(チオ)エーテル系エンプラの CR

(1) POM(ポリオキシメチレン、ポリアセタール)の CR

① POMの製造方法

a. ホモポリマー

ホルムアルデヒドを重合して、POMのホモポリマーが得られる。ホモポリマーはいわゆるジッパー反応により、末端から解重合してホルムアルデヒドを生成する。このため、ポリマー末端を無水酢酸で封止して熱安定化している（下式⁶⁵）。



b. コポリマー

トリオキサン（ホルムアルデヒド3量体）に少量のエチレンオキシドを共重合させてコポリマーを合成する。合成コポリマーを加熱して末端から熱分解させると、共重合成分の-OCH₂CH₂O-構造に到達し、そこで熱分解は停止する。得られたポリマーの末端は-OCH₂CH₂OH になり安定化する。これが製品のコポリマーである。

② POMのCR

前述のように、POMは加熱するとホルムアルデヒドに分解する性質があるので、無酸素条件下で解重合し、生成物のホルムアルデヒドを回収する方法が考えられる。ポリプラスチックより、下記が依頼されている。

「公開番号 2006-169282（特許 4447444）出願人 ポリプラスチック：

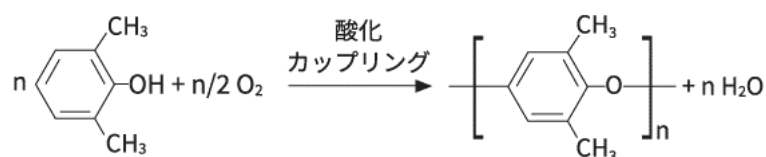
ポリアセタール樹脂と、触媒としてアルミナ、ゼオライトなどの金属酸化物を混合し、ポリアセタールの融点以上に加熱して樹脂を分解し、モノマーであるホルムアルデヒドを気相で分離し、高収率にてこれを回収する。」

⁶⁵ プラスチック素材辞典 <https://plastics-material.com/>

(2) m-PPE(変性ポリフェニレンエーテル)のCR

① PPEの製造方法

モノマーである2,6-キシレノールの酸化カップリング重合でPPEは製造される。フェノールの酸化カップリングは、オルトとパラに起こるが、2,6-キシレノールはオルト位がメチル基でブロックされているので、酸化カップリングはパラ位に選択的に起こる。これを利用した重合法である(下式、出所は旭化成)。



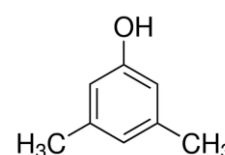
通常の市販品はm-PPEと呼ばれ、PPEにHIPS(ゴムを含む耐衝撃性PS)を少量ブレンドしたものである。したがって、PPEをCRする場合は、事前にm-PPEからHIPSを溶媒で溶解除去する必要がある。

② PPEのCR

PPE中のエーテル結合は、電子吸引基(スルホン基やケトン基)が隣接していないので安定であり、アルカリ加水分解による解重合は難しい。

一方、モノマー回収が目的なので、PPEの水素還元による2,6-キシレノールの合成が期待される。

ところが、Bo Fengらの研究によれば、PPEを水素還元すると2,6-キシレノールでなく、3,5-キシレノール(右式)が選択的に生成することが明らかになった⁶⁶。



PPE中のメチル基に保護されたエーテル基に比べ裸のエーテル基の方が水素還元を受けやすいことは十分考えられる。研究論文のタイトルは「Plastic waste to drug intermediate: targeted cleavage of C-O bonds in polyphenylene oxide to 3,5-dimethyl phenol」である。Ru/Nb₂O₅触媒によりポリフェニレンオキサ

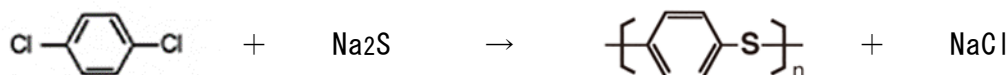
⁶⁶ <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2021/gc/d1gc02767k>

イド (PPE のこと) は選択的に 3, 5-ジメチルフェノールを生成する。3, 5-ジメチルフェノールは医薬用途に使用される。

(3) PPS(ポリフェニレンスルフィド)のCR

① PPSの製造方法

ジクロロベンゼンと硫化ソーダ (Na₂S) を反応させると PPS が生成し、副生物は食塩である。



② PPSの解重合

PPSの解重合はアルカリによる分解が考えられる。アルカリに硫化ソーダ (Na₂S) を使用して、PPS を分解して 1, 4-ベンゼンジチオールが得られれば面白い。ジクロロベンゼンと重合すれば、再生 PPS が得られる可能性がある。

a. 2008 年に Wang, S. J. らは、PPS を弱塩基存在下に Na₂S で解重合した後に、酸化することにより大環状ジスルフィド化合物の合成を報告している⁶⁷。

b. 産総研の南安規主任研究員らは、PPS と Na₂S/9H₂O を K₂CO₃ 存在下に反応させると、下式の 2~4 量体の芳香族ジチオールが得られるという興味ある研究成果を発表している (図 14)⁶⁸。この 2~4 量体芳香族ジチオールは、ジクロロベンゼンと重合すれば、再生 PPS が得られる可能性がある。

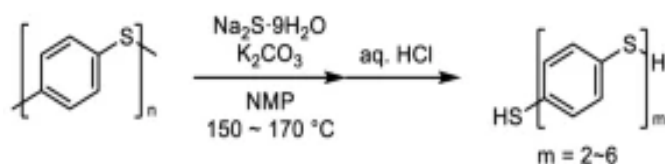


図 14 PPS の Na₂S による解重合

出所: 産総研 南安規主任研究員らの論文 (<https://www.nature.com/articles/s42004-023-00814-8>)

⁶⁷ Novel Synthesis of Macrocyclic Disulfides from Poly(phenylene sulfide) by Depolymerization Reaction J.Appl.Poly.Sci.110,4049-4054 (2008)

<https://www.researchgate.net/publication/230191564>

⁶⁸ Communications Chemistry 6, Article number: 14 (2023)

<https://www.nature.com/articles/s42004-023-00814-8>

(4) PSu(ポリスルホン)、PES(ポリエーテルスルホン)、PEEK(ポリエーテルエーテルケトン)の
CR

① PSu、PES、PEEK の製造方法

電子吸引基含有芳香族ジハライドとジヒドロキシ芳香族化合物をアルカリ存在下で重縮合させて、ポリスルホン (PSu)、ポリエーテルスルホン (PES)、ポリ(エーテルエーテルケトン) (PEEK) がつくられる。副生物はアルカリハライド (NaCl、KCl、KF など) である (図 16⁶⁹)。

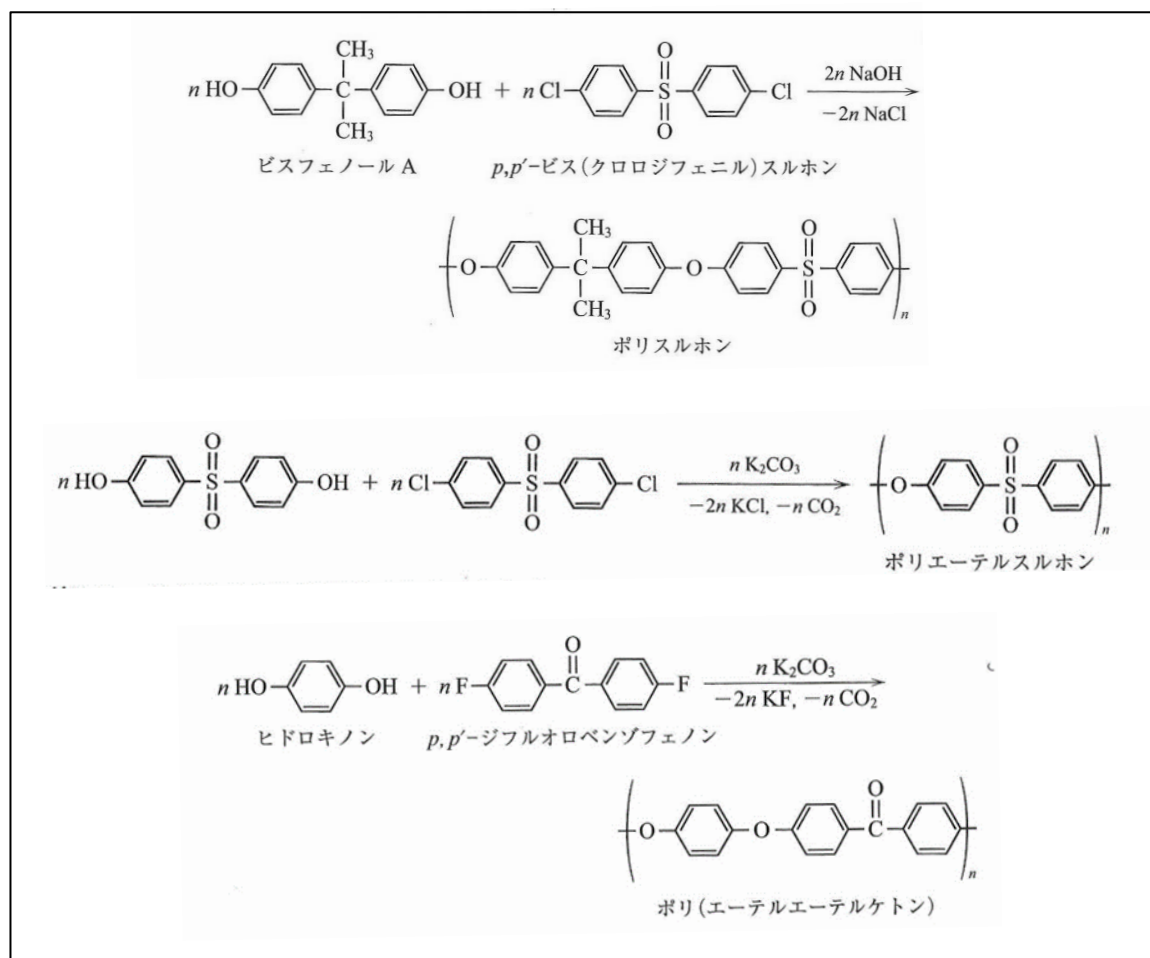


図 16 ポリスルホン(PSu)、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリ(エーテルエーテルケトン) (PEEK)の重合反応式

出所：脚注 69

⁶⁹ 「工業有機化学」 H.A.Wittcoffら著 田島慶三、府川伊三郎訳 東京化学同人刊(2015)

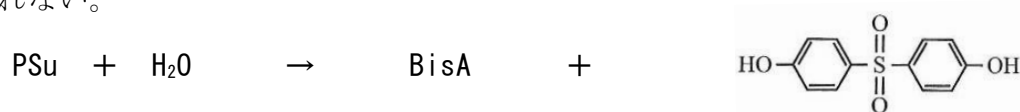
ここで使用される芳香族ジハライドのハロゲン基は、電子吸引性のスルホン基 (SO₂ 基) やカルボニル基 (CO 基) により活性化されている。スルホン基の方がケトン基より電子吸引性が強く、ハロゲン基はより活性になる。そのため、*p,p'*-ビス(クロロフェニル)スルホンはビスフェノール類と重縮合して PSu や PES を生成する (図 16)。ケトン基はハロゲンの活性化する力は弱いので、クロル基でなく反応性の高いフッ素基を有する *p,p'*-ジフルオロベンゾフェノンが使用される (図 16)。

② PSu、PES の解重合

重縮合しやすいポリマーほど、アルカリ加水分解分解しやすいと考えられる。

PSu>PES>PEEK の順である。回収される化合物は 1~2 種のビスフェノールである。

- a. PSu の解重合では、BisA (原料モノマー) と *p,p'*-ビス(ヒドロキシフェニル)スルホンが生成する (下式)。*p,p'*-ビス(ヒドロキシフェニル)スルホンは、前述のように PES の 1 つの原料である。当然ながら *p,p'*-ビス(クロロフェニル)スルホンは得られない。



- b. PES の解重合では、*p,p'*-ビス(ヒドロキシフェニル)スルホンのみが得られる。PES の原料モノマーの 1 つである。



- c. 住友化学は、PES を解重合して原料モノマーを製造する方法について特許出願している (特開 2013-249324 (2013))。ポリエーテルスルホンを、水酸化ナトリウムなどの塩基を溶解させた亜臨界水と接触させて、ポリエーテルスルホン樹脂を原料モノマーに分解し、*p,p'*-ビス(ヒドロキシフェニル)スルホンを得ている。

- d. Solvay は、同社のポリスルホンが ISCC (国際持続可能性および炭素認証) Plus スキームの下でマスバランスの認定を取得したことを発表した (2023 年 4 月 17 日)⁷⁰。

⁷⁰ <https://www.solvay.com/en/press-release/solvay-launches-first-iscc-plus-certified-mass-balance-sulfone-polymers>

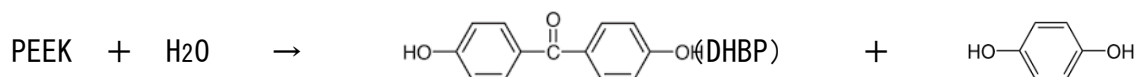
「Solvay のマスバランス認定ポリスルホン材料は、2022 年に ISCC Plus 認定を受けた同社のジョージア州オーガスタのサイトで生産されたモノマーをベースにし、現在は世界中で市販されている。」

このポリスルホンは、解重合法 CR によりつくられたものではないと考えられる。

③ PEEK の解重合

a. 加水分解法

PEEK は耐スチーム性が特に優れることを特徴としているので、アルカリ加水分解は容易ではないだろう。加水分解できれば、*p, p'*-ジヒドロキシベンゾフェノン(DHBP)とヒドロキノン(原料モノマー)が回収される。



DHBP は、ポリエーテルケトン(PEK)の原料である。DHBP と *p, p'*-ジフルオロベンゾフェノンを重縮合すると PEK が得られる。PEK のエーテル結合は 2 つのカルボニル基に挟まれて活性化されているので、PEEK のエーテル結合より加水分解しやすい。PEK の加水分解生成物は 1 種類で DHBP だけである。

b. 硫化ソーダや有機硫黄化合物を用いる分解法

産総研の南安規主任研究員らは、PEEK をモノマー単位へ分解できるいくつかの解重合法を開発した(2023 年発表)⁷¹。

まず、PEEK を硫化ソーダで解重合して、下記の生成物を得ている(図 17)。

⁷¹ Depolymerization of robust polyetheretherketone to regenerate monomer units using sulfur reagents
Communications Chemistry (nature.com) Communications Chemistry 6, Article number: 14 (2023)
<https://www.nature.com/articles/s42004-023-00814-8>
プレスリリース:https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2023/pr20230124/pr20230124.html

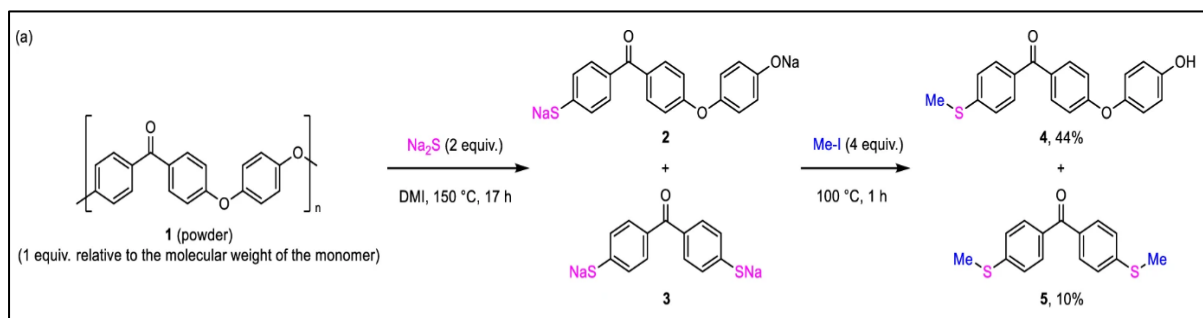


図 17 PEEK の硫化ソーダによる解重合

出所：産総研 南安規主任研究員らの論文 (<https://www.nature.com/articles/s42004-023-00814-8>)

図 17 の 2 や 3 の化合物は、*p, p'*-ジフルオロベンゾフェノンと縮合させれば、ポリ（チオ）エーテルケトン類が得られるだろう。新しいスーパーエンブラになる可能性がある。

また、南安規主任研究員らはチオール基を持つ有機硫黄化合物による PEEK の解重合法についても以下のように発表している。「この技術は有機硫黄化合物のチオールと塩基を解重合剤に使用することによって、樹脂の一般的な熱分解温度の 600～1,500°C を大きく下回る 150°C、19 時間以内に PEEK をモノマー単位へと分解する。また、重合可能モノマーの前駆体（ジチオベンゾフェノン）と PEEK の原料モノマー（ヒドロキノン）をそれぞれ 93%、95% という高収率で得ることができる。得られたモノマーからベンゾフェノン-ビスフェノール A-交互共重合体などいろいろな高分子を合成できる。」(プレスリリース抜粋)

おわりに

1. 重縮合ポリマーのCRの開発と工業化状況のまとめた（表1）。

表1 重縮合ポリマーのケミカルリサイクルの開発と工業化状況（再掲）

分類		熱可塑性重縮合ポリマー					熱硬化性重縮合ポリマー	
プラスチック・繊維名		PET	PBT	PC	PA6	PA6,6	PU	PF
用途		樹脂・繊維	樹脂	樹脂	樹脂・繊維	樹脂・繊維	樹脂・繊維・ゴム	樹脂
モノマー		テレフタル酸	テレフタル酸	BisA	ε-カプロラクタム	アジピン酸	TDI・MDI・HDI	フェノール
		MEG（モノエチレングリコール）	ブタンジオール	ホスゲンまたはDPC		ヘキサメチレンジアミン	ポリエーテルポリオールなど	ホルムアルデヒド
解重合法CR	(アルカリ)加水分解	◎gr3n ◎Loop Industries		◎三菱ケミカル ○帝人	◎Aquafill ◎東レ	◎Solvay ○旭化成	△	
	グリコール分解	◎JEPLAN ◎loniq ◎帝人		△			◎Dow ◎Covestro	
	メタノール分解	◎Eastman		△			△	
	アミノ分解	△		△			△	
	超臨界分解法	△		△	△		△	○住友ベーク
	酵素分解法	◎Carbios			△			

注：表中の◎は工業化（計画）、○は（過去に）パイロット研究、△は（過去に）研究を示す。
 出所：本レポートの記載内容と参考文献(3)、(5)を基に旭リサーチセンター作成。

2. クローズドループのCRが世界的要請である。PETの各種の解重合手法は、いずれもモノマーのTPA（またはDMT）とMEGの両方が回収されるので理想的である。PCのアルカリ分解法は、原料の大部分であるBisAが回収される。PA6の加水分解法解重合では1つのモノマーのカプロラクタムが回収される。PUフォームの解重合では、重量比率の高いポリオール部分の優先的回収が行われる。アミン分解法のようにモノマー以外のものが生成する手法は、生成物の用途開発が難しいと考えられる。

3. PETを中心に解重合の技術革新が進んでいる。酵素分解法、マイクロ波支援分解法、超臨界分解法、解重合触媒（イオン液体など）開発などである。PET以外の重縮合ポリマーは、これらの技術革新の活用を図るべきだろう。

一方、汚染物質の除去方法、再生モノマーの精製法などは地味ではあるが、重要な技術開発アイテムである。バージンモノマーと同等の品質（色、不純物など）とみなされるためには相当な努力が必要である。

4. 重縮合ポリマーやエンブラのCRは成長期に入っている。PETが成功事例になり、他のポリマーも本格的に実用化されることが期待される。

参考文献

- (1) 経済産業省資料：プラスチックのケミカルリサイクルの動向調査報告書
<https://dl.ndl.go.jp/pid/1285840/1/1>
- (2) 合成樹脂工業協会 CR 関係資料
<https://www.jtpia.jp/tech/>
- (3) Chemical Recycling of Polymeric Materials from Waste in the Circular Economy.
ECHA (2021.8)
https://echa.europa.eu/documents/10162/1459379/chem_recycling_final_report_en.pdf/887c4182-8327-e197-0bc4-17a5d608de6e?t=1636701265520
- (4) J Datta, From polymer waste to potential main industrial products: Actual state of recycling and recovering (2016)
<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10643389.2016.1180227?scroll=top&needAccess=true>
- (5) S.Thiyagarajan ら、Back-to-monomer recycling of polycondensation polymers: opportunities for chemicals and enzymes, RSC Adv/, 2022, 12, 947-970
<https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2022/ra/d1ra08217e>
- (6) ARC リポート リサイクルが進む PET 樹脂は循環経済を実現するか 2020 年 2 月
https://arc.asahi-kasei.co.jp/report/arc_report/pdf/rs-1043.pdf
- (7) ARC リポート プラスチックのケミカルリサイクルとその技術開発(上)(下) 2020 年 5 月
https://arc.asahi-kasei.co.jp/report/arc_report/pdf/rs-1046.pdf
https://arc.asahi-kasei.co.jp/report/arc_report/pdf/rs-1047.pdf
- (8) ARC リポート 2030 年の日本のプラスチック (リサイクルとバイオマスプラスチック)
2023 年 4 月
https://arc.asahi-kasei.co.jp/report/arc_report/pdf/rs-1062.pdf
- (9) ARC リポート 世界で建設が進むケミカルリサイクルプラントの動向 2023 年 7 月
https://arc.asahi-kasei.co.jp/report/arc_report/pdf/rs-1063.pdf

<本レポートのキーワード>

重縮合ポリマー、エンジニアリングプラスチック、ケミカルリサイクル、解重合、
PET、PC、PA、PU

(注) 本レポートは、ARC のWEB サイト (<https://arc.asahi-kasei.co.jp/>) から
検索できます。

このレポートの担当

シニアリサーチャー 府川 伊三郎

E-mail fukawa.ig@om.asahi-kasei.co.jp