

## イソシアネート系ポリマーのケミカルリサイクル技術の開発

高温高圧流体技術研究所  
朝日 信吉

### 【緒 言】

イソシアネート、特にトリレンジイソシアネート(TDI)はポリウレタンフォーム合成の重要な原料であるため、日本における生産量はメチレンジフェニルジイソシアネート(MDI)について多く、13万トン／年に及んでいる。TDI製造工程を図1に示す。トルエンの二トロ化とそれに続く水素化でトリレンジフェニルジアミン(TDA)が生成する。TDAのホスゲン化によって粗TDIが得られ、粗TDIを蒸留工程で精製して製品となるが、この精製時に大量のTDI蒸留残渣(TDIポリマー)が生成することが問題となっており、現在はそのほとんどが焼却処分されている。TDIポリマーは処理法の開発が望まれているイソシアネート系ポリマーであり、本研究では、TDIポリマーのアルコール分解による、イソシアネート系ポリマーのケミカルリサイクル技術の開発を行った。

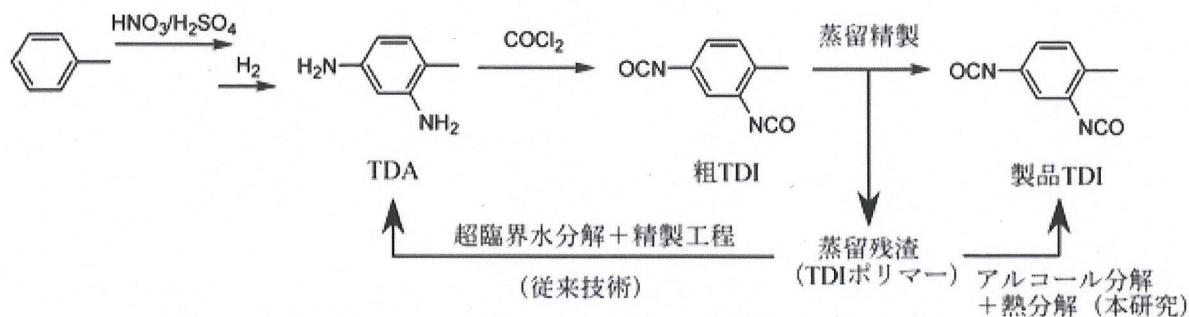
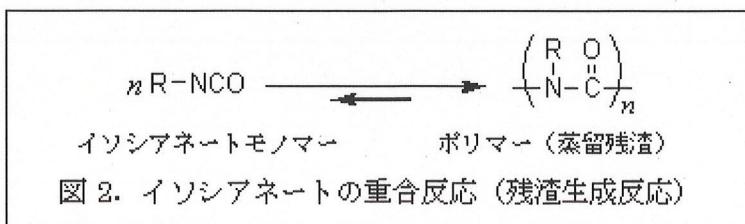


図1. TDIの合成工程とそれに伴って発生するポリマーのリサイクル工程図

### 【TDIポリマーの調製】

還流管を取り付けたナス型フラスコにTDIを14.15g仕込み、窒素雰囲気下、254°CでTDIを還流させて5時間反応させた。得られた反応混合物からTDIポリマーを取り出すため、 $3.0 \times 10^{-1}$ mbar(加熱用オイルバス100°C、蒸気温度55°C)で真空蒸留した。その結果、あめ色の残渣分6.09g(収率43%)、無色透明の液体留出分7.04gが得られた。残渣分についてのLC結果(GPCカラム)から、TDIポリマーの分子量Mwを約1000と決定した。



### 【亜臨界および超臨界メタノールによるTDIポリマー分解】

調製したTDIポリマーについてメタノール分解を行った。反応の追跡はFT-IRにより、TDIポリマーの吸収ピーク( $2280\text{cm}^{-1}$ )の消失を確認することで

行った。200°Cで22時間反応させると、ポリマーは完全に分解した。そのポリマー分解溶液について、GC (FID) 測定を行った結果を図3に示す。GC測定の結果、19.7分の主生成物のピークはTDIに2分子のメタノールが付加したTDIブロック化物（カルバメート）であることがわかった。それ以外のピークは、カルバメートのさらなる分解による、 $m/z=150, 162, 194$ などの脱炭酸による分解生成物であることがわかった。

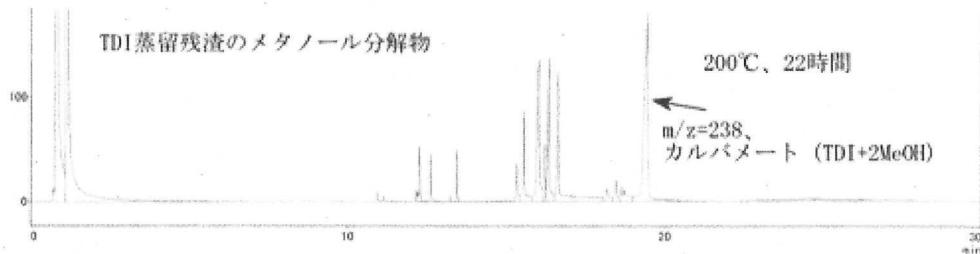


図3. TDI蒸留残渣分解物のGC(FID)クロマトグラム  
(メタノール分解, 200°C, 22時間)

ポリマー分解生成物 (200°C, 22時間) のTG-DTA結果を図4に示す。この測定結果から、この分解生成物の融解温度を140°C、分解温度を210°Cと決定した。TDIポリマーのメタノールによる分解は、若干の不純物が生成したものとの、分解率に関しては良好であり、きれいなTG-DTA曲線が得られた。分解温度も210°Cと比較的低く、TDIポリマーのケミカルリサイクルへの可能性が示唆された。メタノールよりも反応性が低いと考えられるその他のアルコール（エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール）に関しても、TDIポリマー分解について検討を行った。

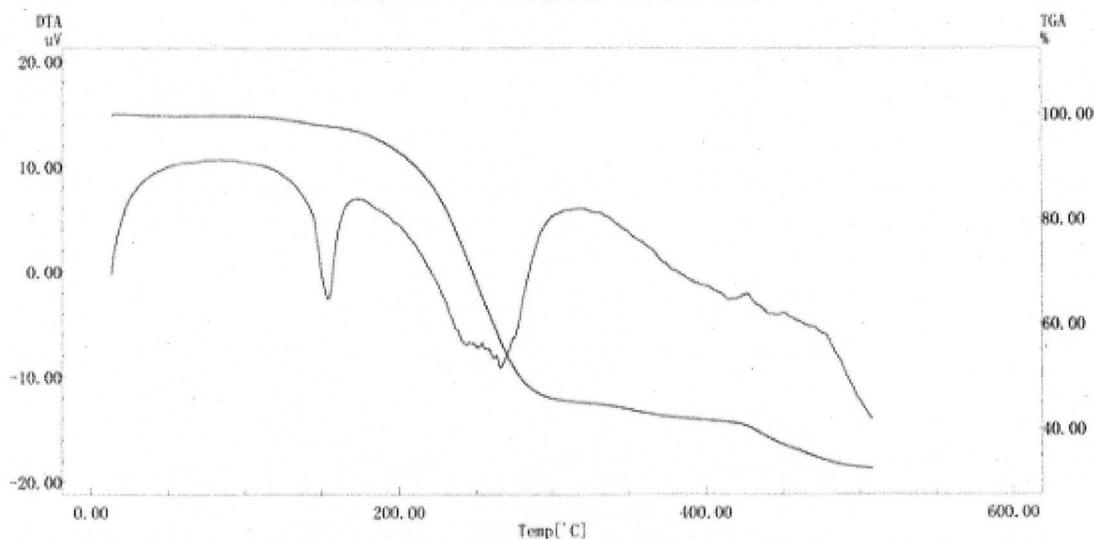


図4. TDI蒸留残渣分解物のTG-DTA  
(メタノール分解, 200°C, 22時間)

### 【まとめ】

本研究では、TDI残渣をアルコール化合物によって分解し、ケミカルリサイクルへの可能性を探った。分解率は高く、本方法のケミカルリサイクルへの適用可能性が示された。本研究のTDI残渣リサイクル方法によれば、以下のようないくつかの特徴・効果がある。

- ・ 分解生成物としてアミンではなく、カルバメートが生成する  
→カルバメートの熱分解により、直接、イソシアネートを再生できる
- ・ 反応条件がよりマイルドである  
→反応条件を達成しやすいため、ランニングコストが小さい

- ・反応温度がより低く、再生の工程数も少ないため、プロセスによって排出されるCO<sub>2</sub>が  
より少ない
- ・ノンハロゲンプロセスである。

