

奨励金No.1614

硬質ポリウレタンのケミカルリサイクル手法の開発

岩崎 孝紀

九州大学大学院工学研究院応用化学部門 教授

Development of chemical recycling of rigid polyurethane forms

Takanori Iwasaki

Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyushu University,
Professor



硬質 PU フォームの水素を用いた化学分解手法の開発を目的に、硬質 PU フォーム関連化合物の水素化反応を検討した。その結果、硬質 PU フォームに使われるポリエステルポリオールがエステル結合を損なうことなく回収できることを明らかにした。硬質 PU フォームの架橋構造であるイソシアヌレートは本触媒系によって速やかに水素化されることを明らかにした。また、類似の触媒系がエステル共存下でホルムアミド選択的に水素化する特異な化学選択性を有することを見出した。これらの成果は、本触媒による硬質 PU フォームの化学分解の実現可能性を小分子モデル系で明確に示すものである。

To develop a chemical degradation method for rigid PU foams using hydrogen, we investigated the hydrogenolysis of compounds related to rigid PU foam. We demonstrated that the polyester polyol used in rigid PU foams can be recovered without hydrogenation of the ester moieties. Isocyanurates, the cross-linking structure of rigid PU foam, were rapidly hydrogenated by the catalytic system. Furthermore, we demonstrated that a similar catalytic system exhibits a unique chemoselectivity, selectively hydrogenating formamide in the presence of esters. These results with small-molecule model systems clearly demonstrate the feasibility of the chemical degradation of rigid PU foams using the catalyst.

1. 研究内容

ポリウレタン（PU）は生産量第 6 位の高分子材料であり、様々な用途に利用されている。PU の特徴は、ジイソシアネートモノマーとポリオールモノマーの組み合わせによって物性を容易に調整可能なことに加えて、発泡体の製造も容易なことにある。廃プラスチックによる海洋汚染に対する懸念や石油資源由来のナフサの高騰および廃プラスチックの焼却処分による二酸化炭素排出量の増大などから近年廃プラスチックのリサイクルが注目を集めている。PU のリサイクルでは、多くの場合 PU が熱可塑性を持たないことから化学分解

によるケミカルリサイクル手法の開発が必要不可欠である。これまでに、軟質 PU フォームの化学分解手法としてグリコールやアミンといった求核的な反応剤を用いる方法など幅広く検討されているが、多くの場合ポリオールモノマーの回収に留まるなどより効率的な方法論の開発が望まれている。

このような背景のもと、研究代表者らは独自の遷移金属触媒を用いた水素を反応剤とするウレタンのホルムアミドとアルコールへの変換反応を見出した。本触媒系の特徴は、一般にアミドよりも反応性が低いとされるウレタンをホルムアミドと

アルコールに分解することにより、従来の水素化触媒の多くがホルムアミドをさらに水素化し、アミンとメタノールまで分解することと対照的である。また、本手法を用いることによって軟質 PU フォームを分解できることも明らかにしている (*J. Am. Chem. Soc.* 2024, 146, 25562.)。本研究では、独自の触媒を PU の生産量の 1/3 を占める硬質 PU フォームの化学分解手法へと応用することを目的とした。硬質 PU フォームは建物などの断熱材用途で使用され、その構造的特徴としてイソシアネートの環化三量体であるイソシアヌレート構造を架橋構造として含むことが挙げられる。イソシアヌレート構造は化学的に安定であるため、そのリサイクルのための化学分解は極めて困難である。そこで本研究では硬質 PU フォームの水素を用いた化学分解手法の開発を目的に、イソシアヌレートなどの関連する化合物の水素化反応を検討した。

1.1 エステル存在下ポリウレタンの選択的水素化分解

独自に開発したイリジウム触媒とセシウム塩基を組み合わせると、ウレタン結合を水素ガスによって切断し、ホルムアミドとアルコールに分解できることを 2024 年に報告した (*J. Am. Chem. Soc.* 2024, 146, 25562.)。硬質 PU フォーム用ポリオールとして主鎖にエステルを含むポリエステルポリオールが用いられることもあるが、エステル結合は酸性や塩基性の条件ではウレタンの分解物であるアルコールと反応することが知られている。そこで、イリジウム触媒と組み合わせる塩基添加剤の影響を調査し、フェノール誘導体のカリウム塩を用いると、エステルがウレタン分解物のアルコールと反応することなく定量的に回収できることを明らかにした (図 1A)。

次に、ポリエステルポリオールから生産される硬質 PU フォームのモデルとして、主鎖にウレタン結合とエステル結合を含むポリウレタンに最適

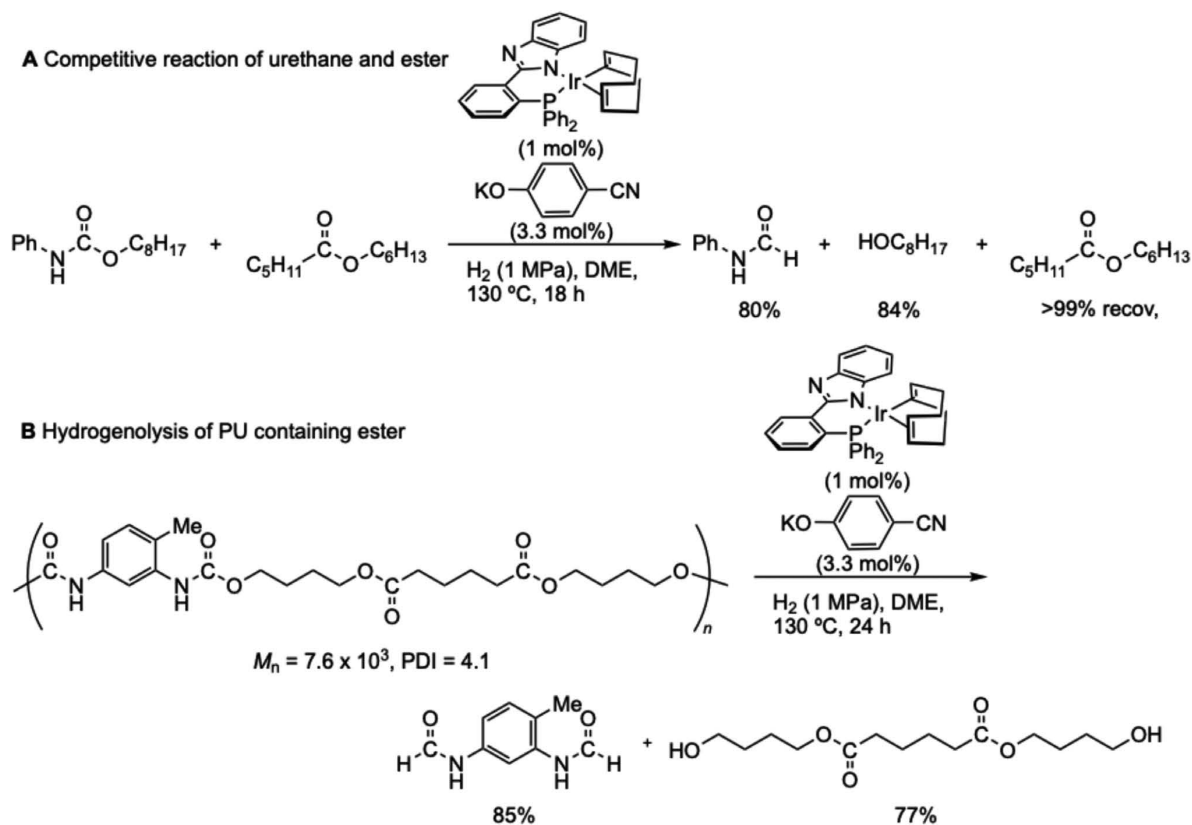


図 1. エステル共存下におけるウレタン選択的な水素化分解

な条件を適用したところ、エステルを分解することなくジホルムアミドとジオールが回収できることを明らかにした（図 1B）。エステルはウレタンに比べて求電子性が高く、ウレタンの化学分解手法である水素化反応やグリコール分解、アミン分解などではエステルが優先して分解することが知られている。そのため、ポリエステルポリオール由来の PU の分解ではエステルが優先して分解するためにポリエステルポリオールをリサイクルすることは困難と考えられていた。これに対して本触媒系ではエステルを損なうことなくポリエステルポリオールが回収可能であることを明らかにした。

1.2 硬質ポリウレタン関連化合物の水素化分解

硬質 PU フォームに含まれるイソシアヌレート分解が可能なかを調査するために、モデル分子を用いて水素化分解を検討した。その結果、イリジウム触媒存在下、塩基添加剤を用いる条件で分解反応が進行し、ホルムアニリドとアニリンが 68%、17%収率で得られることを明らかにした（図 2）。実際の硬質 PU フォームではイソシアヌレートとウレタン結合が共存している。そこで、

イソシアヌレートとウレタンの反応性の差を明らかにするために競争反応をおこなった。その結果、イソシアヌレートが優先して消費されることが明らかとなった。一方、反応初期では転化率に対してホルムアニリドおよびアニリンの収率が低いことから、イソシアヌレートの最初の水素化による鎖状中間体への変換は速く、続く鎖状中間体の水素化が相対的に遅いことが示唆された。イソシアヌレートは硬質 PU フォームの架橋点であることからイソシアヌレートが優先して反応する事実は、実際の硬質 PU フォームの水素化分解において有利であると期待される。

1.3 ホルムアミドの化学選択的水素化分解

1.1 で示した塩基添加剤の検討の過程で、リチウムアルコキシドを塩基添加剤として用いるとホルムアミドの水素化によるメタノールとアミンへの変換が加速されることを見出した。一般に、アミドの水素化反応では、アミドの C-N 結合の切断による低級アミンとアルコールへの変換と、C=O 結合の切断による高級アミンへの変換が競合することが知られている。これに対して、本触媒系では前者が選択的に進行する特徴を有する。さ

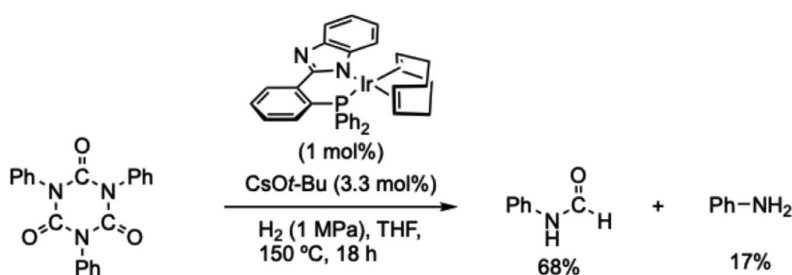


図 2. イソシアヌレートの水素化分解

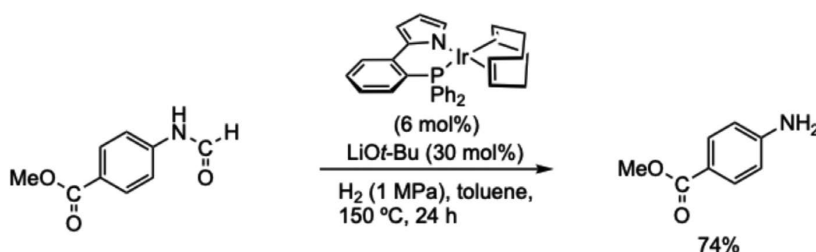


図 3. エステル共存下におけるアミド選択的な水素化反応

らに、エステルが共存してもホルムアミド選択的に反応が進行することが明らかとなった。具体的には分子内にエステルとアミドを有する基質の水素化反応を行うとエステルを保持したアミンが選択的に得られ、エステルの水素化は全く観測されなかった（図 3）。

2. 発表（研究成果の発表）

原著論文

- 1) Yamada, Y.; Iwasaki, T.; Tanaka, S.; Nozaki, K. Selective Degradation of Polyurethanes in Mixed Plastic Wastes via Ir-Catalyzed Hydrogenolysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2026, 65, e4288189.
- 2) Ajiro, S.; Iwasaki, T.; Nozaki, K. Chemoselective Hydrogenolysis of Formamides in the Presence of Esters by an Iridium Catalyst. *ACS Catal.* 2026, 16, 11306–11314.

学会発表

- 3) 山田 悠斗・岩崎 孝紀・田中 真司・野崎 京子、イリジウム触媒を用いた水素化分解による混合廃プラスチック中のポリウレタンの選択的分解、日本化学会第 106 春季年会、千葉、2026 年 3 月
- 4) 岩崎孝紀、混合廃プラスチックの選択的分解を志向した触媒的結合切断反応の開発、第 74 回高分子討論会、大阪、2025 年 9 月
- 5) Yuto Yamada, Takanori Iwasaki, Kyoko Nozaki, Chemoselective Hydrogenolysis of Urethanes to Formamides and Alcohols by Iridium Catalyst and its Application to Chemical Recycling of Polyurethanes, 22nd International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS XXII)、京都、2025 年 9 月