

令和6年度環境省委託業務

令和6年度脱炭素型循環経済システム構築促進事業
(うち、プラスチック等資源循環システム構築実証事業)
異種プラスチック積層フィルムの分離技術の実証事業
委託業務
成果報告書

令和7年3月
グンゼ株式会社

成果報告書概要

1. 業務目的

食品用包装等に使用されるフィルム材料は、特性の違う材料を積層させることで気密性、耐ピンホール性、耐熱性等の複数の機能を併せ持つことが可能となり、不可欠な材料になっている。しかし環境面で積層フィルムは材料毎に分離することが難しいため使い捨てになっている問題がある。

グンゼ株式会社は共押出により一枚で複数材料が積層したプラスチックフィルムを製造しており、製造工程で発生する端材等のリサイクルができないことが課題になっている。そのため積層フィルムの分離技術を開発してまずは社内端材のリサイクルを実現し、将来的にはポストコンシューマーリサイクル(PCR)に展開することを目指す。

具体的には、ナイロン(NY)/ポリエステル(PET)積層フィルムから NY 樹脂と PET 樹脂の回収と、回収した NY 樹脂を用いたフィルム化が可能な事を明らかにする。また、その知見を基に NY/印刷層/オレフィン(P0)ラミネートフィルムから NY 樹脂と P0 樹脂を回収し、回収した NY 樹脂を使用したフィルム化が可能な事を明らかにする。さらに回収に必要な溶剤が再利用できることも実証することで、商業的に持続可能なリサイクルモデルの提案を最終目的とする。

2. 本年度の業務内容と結果

(1) NY/PET 積層フィルムの再利用方法検討

当社内に設置した異種分離パイロット設備を活用し、溶解した NY 樹脂を回収する最適条件を見出した。各条件の回収 NY 樹脂の分子量、純度を測定し、樹脂の劣化度合を評価し、回収品が大きく劣化していないことを確認した。

使用済溶剤の蒸留を実施し、再生溶剤を得る方法を検討した。必要な純度に到達する条件を見出すことができた。

得られた回収 NY 樹脂を使用しフィルムを作製した。単体でのフィルム化により物性面に問題がないことが分かったが、フィルムの黄変が課題として挙げられた。また、当社フィルムに少量添加し、8%まで投入し黄変の課題は残るものの、物性面に問題ないことが分かった。

(2)NY/印刷層/P0 ラミネートフィルムの分離方法検討

当社内に設置した異種分離パイロット設備を活用し、溶解した NY 樹脂を回収する最適条件を見出した。各条件の回収 NY 樹脂の分子量、純度を測定し、樹脂の劣化度合を評価し、回収品が大きく劣化していないことを確認した。

また、ラボスケールで P0 樹脂を回収する条件を見出した。回収 P0 樹脂の分子量、純度を測定し樹脂の劣化度合を評価した。

(3)LCA の検証・評価

LCA は ISO14040 の手順を参考に目的設定・分析調査・結果の検討により、社内にて検証及び評価を実施した。現方法の延長では GHG 排出量がベースラインを大きく上回るため、回収プロセスの見直しが必要と判明した。特に投入濃度、溶剤の購入、精製に係る CO₂ 排出量、およびコストが大きく影響していることが分かった。

3.今後の取組

本業務は 3 年間の取り組みとし、本年度は本プロセスにおける基礎技術の確立、次年度は課題解決に向けた改善策の検討、最終年度で本プロセスの実施モデルを提案する。次年度は商業的なモデル構築を具体化していくため、CO₂ 排出量、および処理コスト改善のためプロセス検討(連続式処理の方法、貧溶媒レス方式)を追加し検討を進める。

Summary

1. Business Purpose

Film materials used for food packaging can achieve multiple functions such as airtightness, pinhole resistance, and heat resistance by laminating materials with different properties, making them indispensable. However, from an environmental perspective, laminated films are difficult to separate by material, leading to the problem of disposability.

Gunze Corporation manufactures plastic films in which multiple materials are laminated into a single layer using co-extrusion. However, an issue has arisen where the waste materials generated during the manufacturing process cannot be recycled. To address this, the company aims to develop a separation technology for laminated films, first realizing the recycling of in-house waste and eventually expanding to post-consumer recycling (PCR) in the future.

Specifically, the project seeks to clarify the recovery process for nylon (NY) resin and polyester (PET) resin from NY/PET laminated films and to demonstrate that film production using the recovered NY resin is feasible. Furthermore, based on this knowledge, the project will explore the recovery of NY resin and polyolefin (PO) resin from NY/printing layer/PO laminated films and verify that film production using the recovered NY resin is possible. Additionally, by proving that the solvents required for the recovery process can be reused, the ultimate goal is to propose a commercially sustainable recycling model.

2. Business Activities and Results for This Fiscal Year

(1) Examination of Reuse Methods for NY/PET Laminated Films

Using the heterogeneous separation pilot equipment installed in our facility, we identified the optimal conditions for recovering dissolved NY resin. The molecular weight and purity of the recovered NY resin were measured under various conditions, and an assessment of resin degradation confirmed that the recovered material had not significantly deteriorated.

Distillation of used solvents was conducted to explore methods for obtaining regenerated solvents, and the necessary conditions to achieve the required purity were successfully determined.

Films were produced using the recovered NY resin. While there were no issues with the physical properties when formed as a standalone film, yellowing of

the film was identified as a challenge. Additionally, when a small amount of recovered NY resin was added to our existing film at levels up to 8%, the yellowing issue persisted, but no significant physical property issues were observed.

(2) Examination of Separation Methods for NY/Printing Layer/P0 Laminated Films

Using the heterogeneous separation pilot equipment installed in our facility, we identified the optimal conditions for recovering dissolved NY resin. The molecular weight and purity of the recovered NY resin were measured under various conditions, and an assessment of resin degradation confirmed that the recovered material had not significantly deteriorated.

Additionally, conditions for recovering P0 resin at a laboratory scale were identified, and the molecular weight, purity, and degradation level of the recovered P0 resin were evaluated.

(3) Verification and Evaluation of LCA

LCA was verified and evaluated internally by referring to the procedures of ISO 14040, through goal setting, analysis, and examination of results.

It was determined that under the current method, GHG emissions significantly exceed the baseline, necessitating a review of the recovery process. In particular, input concentration, solvent procurement, CO₂ emissions related to purification, and overall costs were identified as major influencing factors.

3. Future Initiatives

This project is planned as a three-year initiative. In the first year, the focus is on establishing the fundamental technologies of this process. The second year will focus on examining and implementing improvement measures to address identified challenges, while the final year will propose an implementation model for the process.

To further develop a commercially viable model next year, additional considerations will be given to process improvements, including continuous processing methods and solvent-free approaches, to reduce CO₂ emissions and processing costs.

目次

1. 概要	6
1.1. 背景	6
1.2. 目的	11
1.3. 実施体制、技術内容	13
1.4. 実施計画	21
2.1.NY/PET 積層フィルムの再利用方法検討	24
2.1.1.NY 樹脂回収方法の検討	24
2.1.2.使用溶剤の再利用方法検証	41
2.1.3.回収 NY 樹脂を使用したフィルム化の検討	54
2.2.NY/印刷層/PE ラミネートフィルムの分離方法検討	78
2.2.1.NY 樹脂回収方法の検討	78
2.2.2.PO 樹脂回収方法の検討	96
2.3.LCA の検証・評価	103
2.3.1.概要	103
2.3.2.目的及び調査範囲	103
2.3.2.1.目的	103
2.3.2.2.調査範囲	104
2.3.3.分析	107
2.3.3.1.調査データ	107
2.3.3.2.バックグラウンドデータ	112
2.3.4.環境影響評価と考察	112
3.総括と今後の取り組み	124
4.参考文献	131

1. 概要

1.1. 背景

グンゼ株式会社（以下、「当社」という。）は昨今のプラスチック商品に対する環境意識の高まりを受けて、2019年12月に資源循環基本方針を制定した。当社プラスチックカンパニーはさまざまな業界にプラスチックフィルムを提供しており、社会的責任を果たすため資源循環に関する取り組みを加速させている。

プラスチック資源循環基本方針

グンゼは、プラスチックの3R + Renewable※を積極的に推進し、廃棄量を削減することで、プラスチック資源が循環する社会の実現に貢献する。

1. プラスチックの減量化・再利用を推進する。
2. 分別・リサイクルしやすい製品設計と再生原料の積極的使用により、効果的・効率的なプラスチック資源循環に貢献する。
3. 植物由来原料による製品開発を行い、石油化学原料の使用量削減に貢献する。
4. 廃棄物の適切な管理と環境負荷を低減する生産活動により、つくる責任を果たす。

※3R + Renewable：

3RはReduce（リデュース＝製品をつくる時に使う資源の量を少なくすることや廃棄物の発生を少なくすること）、Reuse（リユース＝使用済製品やその部品等を繰り返し使用すること）、Recycle（リサイクル＝廃棄物等を原材料やエネルギー源として有効利用すること）の頭文字Rを指し、これにRenewable（リニューアブル＝再生利用）を加えたもの。

図. 1 グンゼ(株)資源循環基本方針

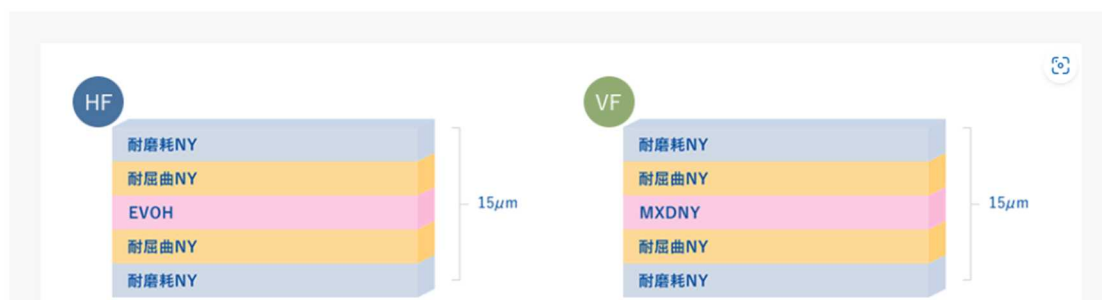
当社のフィルムは主に下記の5点で、ほとんどが競合他社との差異化を図るための異種積層フィルムである。



図. 2 グンゼ(株)プラスチックカンパニー商品群

特に食品用包装に使用されるフィルム(図. 2 の複合ナイロン(NY)フィルム)は、特性の違う材料を積層させることで気密性、耐ピンホール性、耐熱性等の複数の機能を併せ持つことができています。これにより食品の長期保存や包装軽量化が実現でき、食品流通にとって不可欠な材料になっている。

例えば、食品の保持期間を延ばすことを目的としたバリア NY フィルム(HF タイプ、VF タイプ)や包装材料の減量化、ラミネート工程削減を目的としたハイブリッド NY フィルムである。



EVOH：エチレン-ビニルアルコール共重合体、MXDNY：芳香族環を有する脂肪族ポリアミド

図. 3 グンゼ(株)バリア NY フィルムのフィルム構成例



図. 4 グンゼ(株)ハイブリッド NY フィルムのフィルム構成例

これらのフィルムは複数樹脂を積層させることで1枚のフィルムで多様な機能をもたらすことができる一方、工場から出た端材はリサイクルが困難なためほとんど廃棄されているのが現状である。不良品であるロール、フィルム破断時に出る破れ屑、顧客オーダーに合わせるためのスリット工程で排出される端材などがある。



図. 5 フィルム製膜工程で発生する端材例

また、当社ナイロンフィルムのほとんどは図. 6 のようなラミネートされた構成で世の中に出回るため、消費後はさらにリサイクルが困難である。特に使用先で排出される打ち抜き端材と呼ばれるものについてはロス率が高く(当社推定で約 10～20%)、廃棄物が多いことが課題である。最近ではこのようなラミネート品を使用したリサイクルへの取り組み事例が数件報告されているため、社会的な問題といえる。

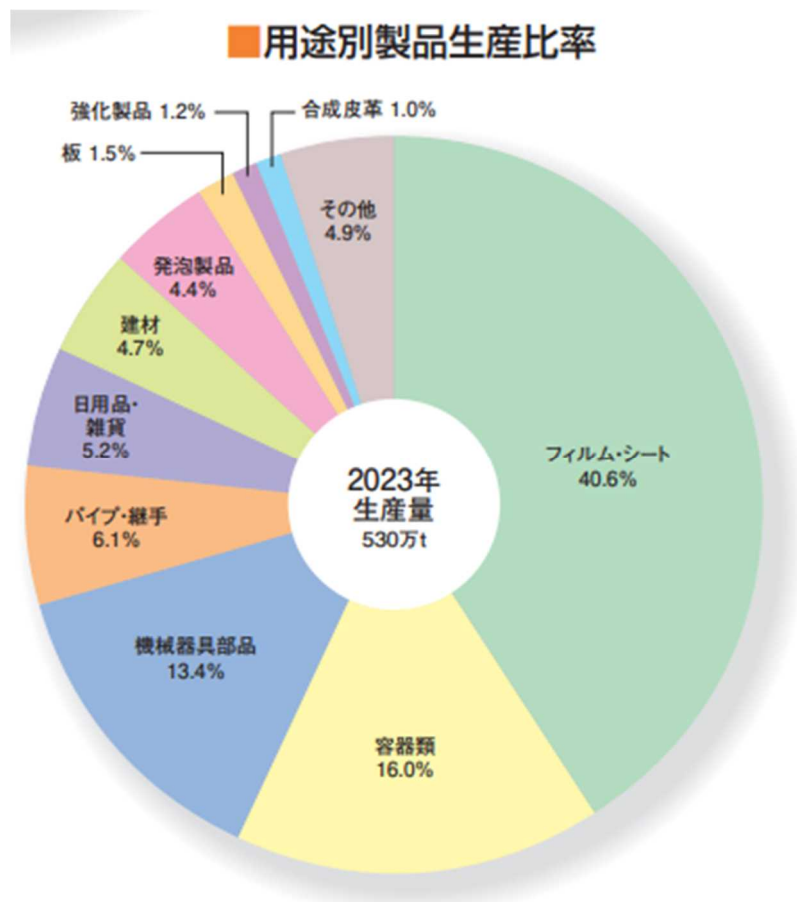


LLDPE：線状低密度ポリエチレン
 VM-PET：アルミ蒸着PET

図. 6 ラミネート製品の構成一例

ナイロンフィルムの生産量としては下記データより約7.2万tと推測され、そのほとんどが水平リサイクルされていないのが現状である。推定量は(2023年生産量：887万t)×(ポリアミド系樹脂2.0%)×(フィルム・シート比率40.6%)より算出した。

また、2023年のプラスチックマテリアルフロー（図．9）によると、廃プラの排出量は約769万tに対し、マテリアルリサイクル、ケミカルリサイクルできているのは約197万tと25%程度しかなく、ほとんどがサーマルリサイクルされていることがわかる。



図．7 プラスチック用途別生産比率 ^[1]

1.2. 目的

上記を踏まえ、下記の４点を本実証事業の最終目標として設定する。

- ・当社で排出される NY/PET 積層フィルム由来の端材の水平リサイクルが可能な事を示す
- ・使用先で排出される NY/PO ラミネートフィルム由来の端材の水平リサイクルが可能な事を示す
- ・本プロセスを実行することにより CO₂ 排出量を削減できる事を示す
- ・本プロセスの商業化が可能な事を示す

上記の目標を達成するため、令和６年度の実施目標を表．１のように設定した。

表. 1 令和6年度の実施目標

	項 目	採択時の技術の状況	本年度の目標	最終目標
0	異種積層フィルムの水平リサイクル技術確立	ラボレベルでの条件によりNY樹脂の水平リサイクルができるとこまで確認できた。	・NY/PET積層フィルムでの水平リサイクルが可能な事をパイロット設備で実証する。 ・NY/印刷層/POラミネートフィルムの分離回収が可能な事を実証する。	・NY/PET積層フィルム、NY/印刷/POラミネートフィルムから回収率80%以上でNY樹脂およびPO樹脂が回収できることを実証する。 ・回収したNY樹脂、PO樹脂の劣化度合いが10%以下になることを実証する。 ・回収したNY樹脂を添加したフィルムの衝撃強度が0.7J以上、貫孔強度が7N以上になることを実証する。
1	NY/PET積層フィルムの再利用方法検討	・回収したNYの物性劣化がないことを確認できた。(300g/バッチ) ・NY樹脂の回収において最適な溶剤(プロピレングリコール)を選定済である。 ・溶剤の再利用方法については未検討である。	・回収条件毎のNY樹脂の収率と劣化度を測定する。併せて回収樹脂をフィルムにしたときの物性(規格 衝撃強度0.7J以上、貫孔強度7N以上)を測定し、フィルム製造の原料品質を満たせるかを評価する。 ・次に再生溶剤を用いた回収NY樹脂の収率と劣化度を測定し、上記同様にフィルム製造の原料品質を満たせるかを評価する。	・回収率80%以上でNY樹脂が回収できることを実証する。 ・回収したNY樹脂の劣化度合いが10%以下になることを実証する。 ・回収したNY樹脂を添加したフィルムの衝撃強度が0.7J以上、貫孔強度が7N以上になることを実証する。
2	NY/印刷層/POラミネートフィルムの分離方法検討	分離回収方法は未定である。	・回収条件毎のNY樹脂の収率と劣化度を測定し、NY/PET積層フィルムの評価結果と照合するかたちでフィルム製造の原料品質を満たせるかを評価する。 ・PO樹脂についてはラボ試験を実施して、パイロット設備での回収条件を評価する。	・回収率80%以上でNY樹脂およびPO樹脂が回収できることを実証する。 ・回収したNY樹脂、PO樹脂の劣化度合いが10%以下になることを実証する。 ・回収したNY樹脂を添加したフィルムの衝撃強度が0.7J以上、貫孔強度が7N以上になることを実証する。
3	LCAの検証・評価	・事前試験結果の条件より回収に必要なエネルギー消費による環境影響度(CO2排出量)を把握できている状況。 ・溶剤使用および溶剤再生に係る環境影響度は把握できていない。	回収試験水準毎にデータを収集し、回収原料の品位に対する環境影響度(CO2排出量等)の傾向を把握して実装に向けた課題を抽出する。 ①NY/PET積層フィルムからのNY回収試験水準毎の環境影響度と回収NYの品位の傾向を明確にする。更にフィルム製造試験の結果を含めて評価する。 ②再生溶剤によるNY/PET積層フィルムからのNY回収試験水準毎の環境影響度と回収NYの品位の傾向を明確にする。更にフィルム製造試験の結果を含めて評価する。 ③NY/印刷層/POラミネートフィルムからのNY回収試験水準毎の環境影響度と回収NYの品位の傾向を明確にする。 ④NY/印刷層/POラミネートフィルムからのPO回収試験水準毎の環境影響度と回収POの品位の傾向を明確にする。	・回収率と劣化度の目標を満たす回収条件についての環境影響を明確にする。 ・ライフサイクルのCO2排出量削減を含む環境影響に対する課題解決の可否を明確にする。

1.3. 実施体制、技術内容

本委託業務の実施体制としては図. 10 のようになり、基本的にはグンゼ㈱が実施する。

業務実施体制図

(A) グンゼ㈱(受託者)

- ・プロジェクト全体総括
- ・全体事業計画策定
- ・異種分離技術の実証
- ・技術的課題の評価分析
- ・LCAの検証・評価
- ・事業性の評価
- ・報告書とりまとめ

図. 10 実施体系図

本業務は3年間にわたる業務とし、各年度の目標を以下のように設定する。
令和6年度は基礎的な技術確立を実行し、具体的には①NY/PET 積層フィルムから NY 樹脂を回収し得られた NY 樹脂が一部再利用可能であることを実証②NY/PO ラミネートフィルムから NY 樹脂を回収することを目標とする。

令和7年度は令和6年度の結果から得られた課題を改善するための検討を実施する。具体的には本リサイクルプロセスによる①処理コスト削減②CO₂削減に寄与する検討を実施する。

令和8年度は改善策を踏まえて実現可能なモデル、設備構想、省 CO₂、低コストのプロセスを提案する。

本業務の基本的な技術としては、樹脂の溶解性に着目した分離回収方法である。

具体的には、図. 11 の A : PET 樹脂、B : NY 樹脂とした当社 PET/NY 積層フィルムの場合、粉碎した PET/NY 積層フィルム破砕物を溶剤(プロピレングリコールもしくはエチレングリコール)へ漬け、170℃程度まで昇温させ、NY 樹脂のみを溶解させる。

NY 樹脂成分が十分に溶解した後、PET 樹脂成分を取りだし、NY 樹脂成分が溶けた液を冷却し、水を添加することで晶析させ、B 成分を固液分離にて回収し、NY 樹脂と PET 樹脂に分ける方法である。理論上は回収率 100%付近まで可能と考えており、2 種類の積層フィルムから各々の樹脂を純度よく抽出する最適な方法として検討している。

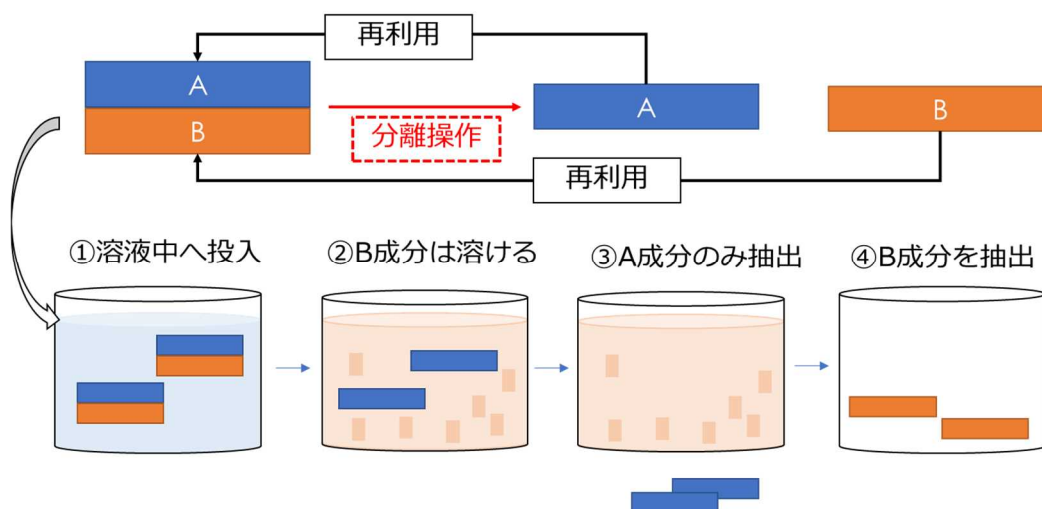


図. 11 溶液による抽出方法

回収した樹脂を後述する造粒、乾燥工程を経て加工する。加工された原料をバージン樹脂と混ぜて原料として少なくとも 10%以上を添加することでフィルム特性の劣化がないことを示し、水平リサイクルが可能な事を実証する。過去の当社のラボ検討により 10%までであればフィルム物性(強度面、光学特性)に問題ないことを確認しており、対フィルムで 10%以上の添加が可能な事を実証する。

仮に本工程を経ず、そのまま混ざった原料を使用した場合、フィルム強度の低下によるピンホール発生、透明性の低下(白化)、欠点（フィッシュアイ）の増加等、様々な弊害が起こり、ナイロンフィルムの水平リサイクルをするためには本工程のような分離する工程が必要である。

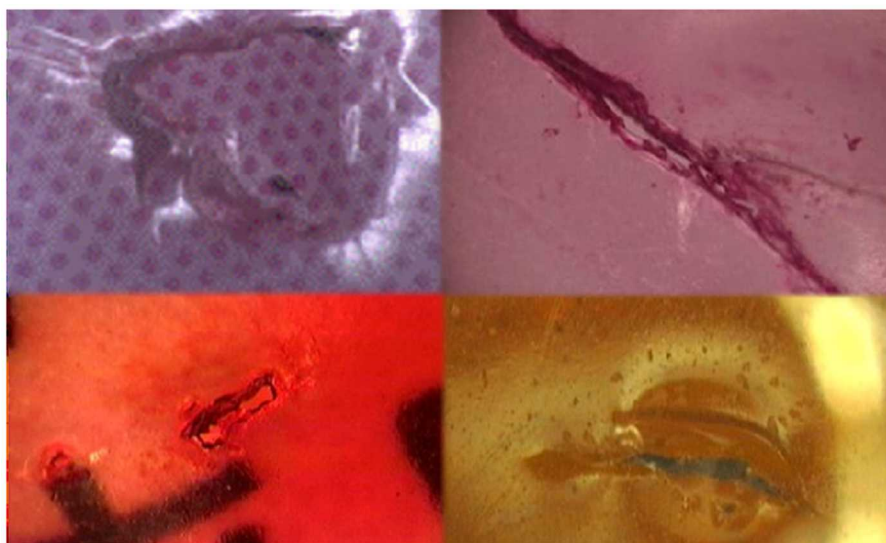


図. 12 ナイロンフィルムに生じるピンホールの画像

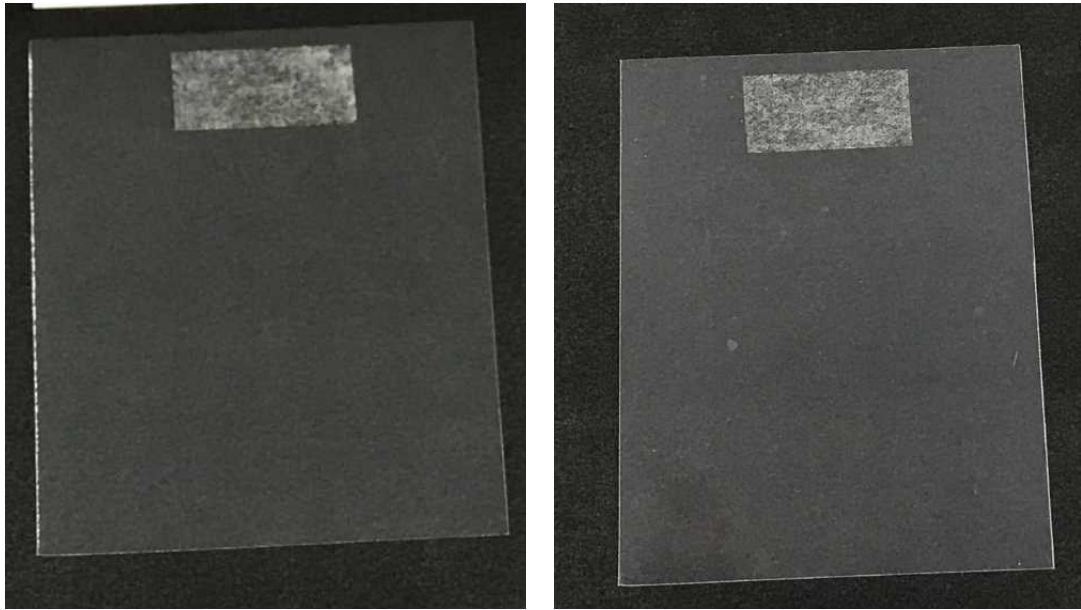


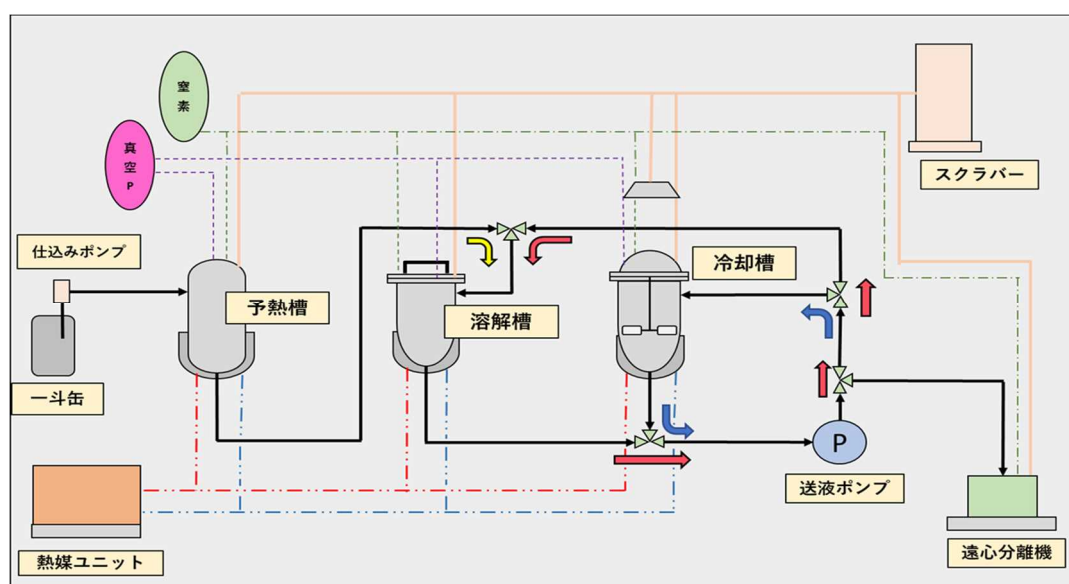
図. 13 (左)通常フィルム外観(右)異樹脂混入フィルムの外観

実際に、パイロット設備での処理方法を説明する。本委託事業は当社に導入した設備を用いて溶解による分離方法の検証を行う。



図. 14 パイロット処理設備外観

設備構成としては下記フロー（図．15）となっており、溶剤を事前に加温するための予熱槽、破碎フィルムを投入し加温した溶剤で所定の樹脂を溶解させる溶解槽、溶解後の液を冷却し溶解液から溶解させた溶質を析出させる冷却槽、析出した液から溶質を取り出すための遠心分離機、フロー図への記載はないが、固液分離後の濾物を均一形状にする造粒機、付着、内包した溶剤を乾燥させるための流動層乾燥機という設備構成である。予熱槽(E-02)、溶解槽(V-01)、冷却槽(V-02)、遠心分離機(S-01)、造粒機、流動層乾燥機を図．16のように配置している。



図．15 予熱槽から遠心分離までのフロー

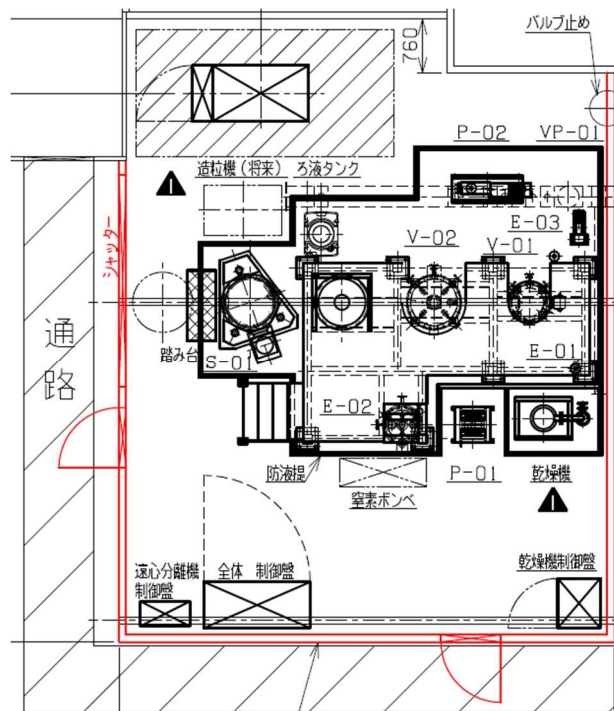


図. 16 当社パイロット設備配置図

パイロット設備を用いた一連の分離工程を図. 11 で上述したように PET/NY 積層フィルムを例として説明する。各設備写真とフローを図. 17 に示す。

- ① 破碎した PET/NY 破碎フィルムをメッシュかごに投入し、溶解槽内へセットする。
- ② プロピレングリコール(もしくはエチレングリコール)が入った一斗缶からケミカルポンプで吸い上げ、予熱槽へ溶剤を投入する。
- ③ 予熱槽内の溶剤温度が 170℃以上に達したら、溶解槽の脱気、窒素パージを実施する。パージ完了後、予熱槽へ窒素ガスを送り、溶解槽へ圧送、溶解槽へ送液後、約 1 時間 170℃付近で NY 樹脂を溶解する。
- ④ NY 樹脂の溶解が完了したら、冷却槽へ溶解液を送液ポンプで送液し、冷却槽内で十分に冷却(120℃以下)させた後、貧溶媒となる水を投入する。貧溶媒はプロピレングリコール同等量追加する。
- ⑤ 水を追加後十分に降温(80℃以下)させた後、遠心分離機へ送液ポンプで送液、遠心分離機で固液分離し、濾物である NY 樹脂を回収する。
- ⑥ 溶解槽内のかごを引き上げ、未溶解の PET 樹脂を回収する。乾燥後、原料として使用する。
- ⑦ 濾物(NY 樹脂)を回収し、造粒機で 1mm の大きさに造粒する。
- ⑧ 造粒したものを流動層乾燥機へ投入し、100℃で 2 時間乾燥する。乾燥後の NY 樹脂を原料として使用する。

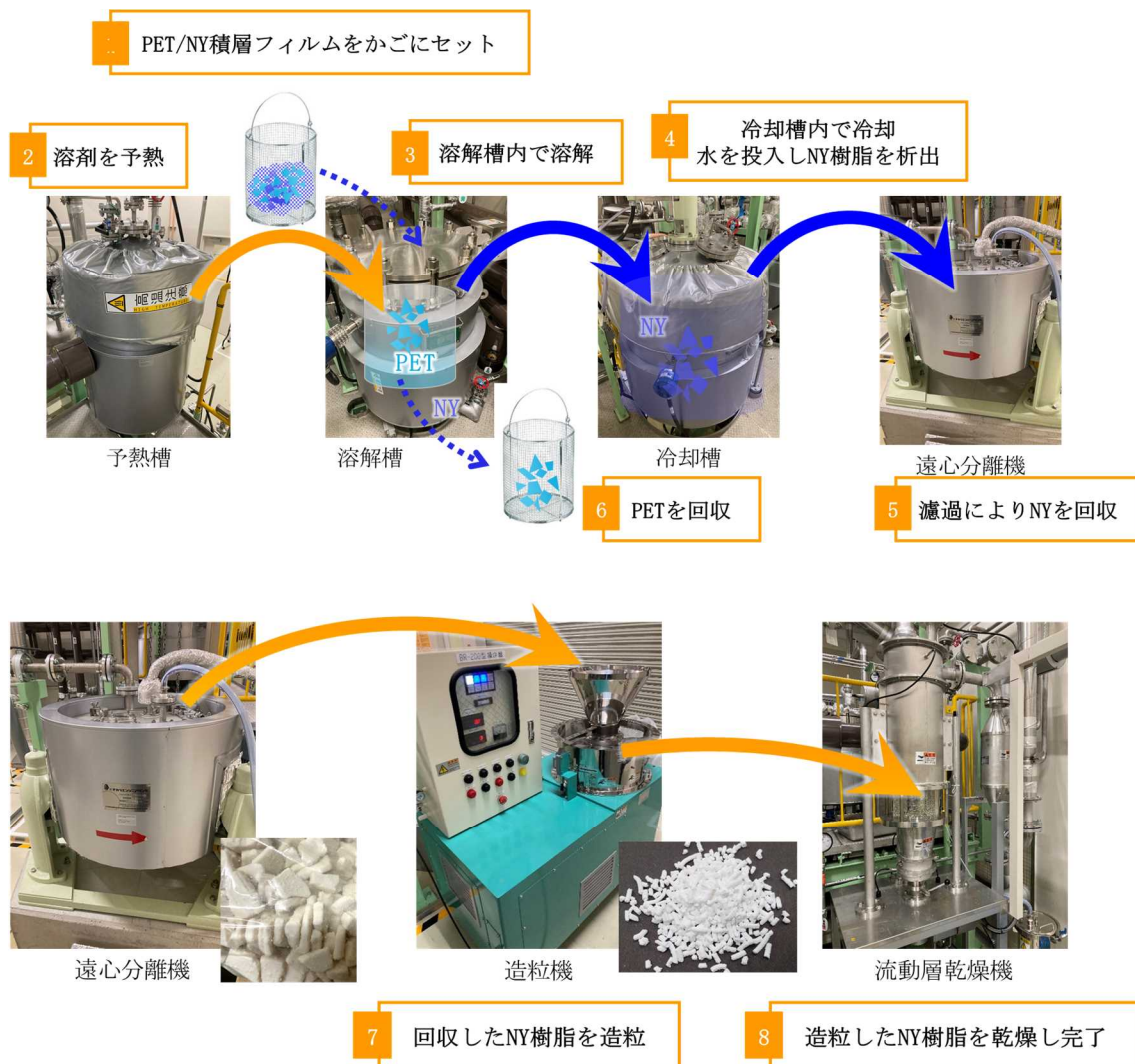


図. 17 PET/NY 積層フィルムの分離工程フロー

図. 17 中の樹脂は PET/NY フィルムの分離の場合を示す。図. 11 における A 成分は PET で B 成分は NY である。

本プロセス時の温度ログデータを図. 18 に示す。縦軸に温度、横軸に経過時間を取って、予熱槽底部温度(紫)、溶解槽底面温度(赤)、溶解槽内上部(オレンジ)、冷却槽内底部温度(黄緑)の 4 点を記録している。予熱槽の温度が 170～180℃まで達した後、溶解槽、冷却槽内の脱気、窒素(N₂)パージを実施、一時的に槽内の温度が下がることが確認される。N₂ パージ後に溶解槽へ送液し、溶解を液温 170℃付近で開始させる。終了後は溶解槽から冷却槽へ送液し、冷却槽内の温度が急上昇していること、貧溶媒である水を投入する事により約 40℃降温することがわかる。

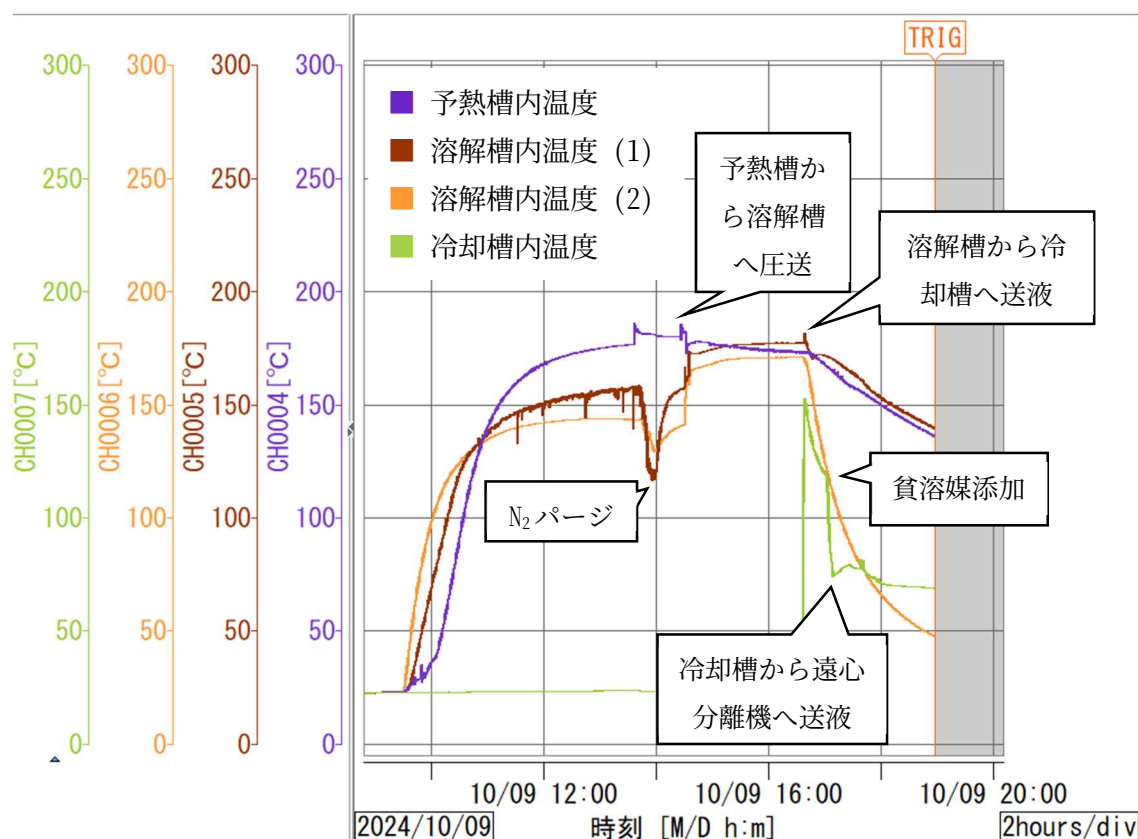


図. 18 パイロット設備温度ログデータ

遠心分離後の濾物は溶剤を含むため、図. 19 に示す押出造粒機を選定した。溶剤を含む濾物を上部のホッパーから投入し、①加圧羽根と②押出羽根が逆方向に回転して原料が加圧混練され、③スクリーンへ押し出し、造粒する仕組みである。また、造粒後の乾燥については、乾燥温度が低温域(100℃付近)であること、条件次第でフィルム製膜時に必要な水分率(1%以下)まで落とせること、乾燥物にムラがないこと、将来的に大バッチでの処理可能性があることから流動層乾燥機を選定した(図. 20)。底網式の容器内を風が下から上に吹き上げることで、投入した粉体が流動しながら温風と接触して乾燥する仕組みである。

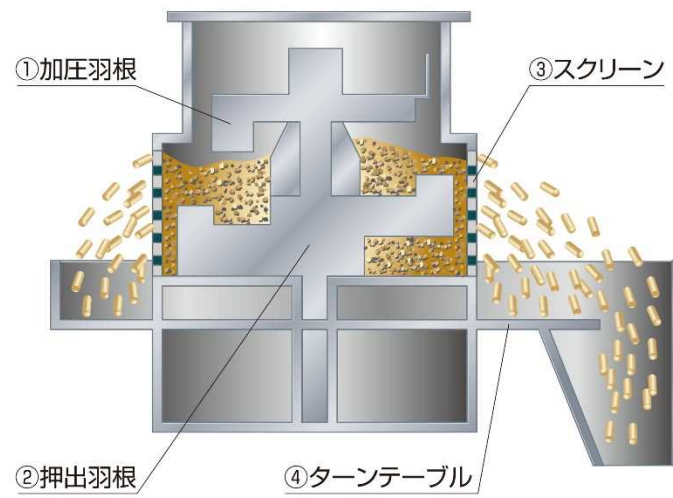


図. 19 造粒機の構造^[2]

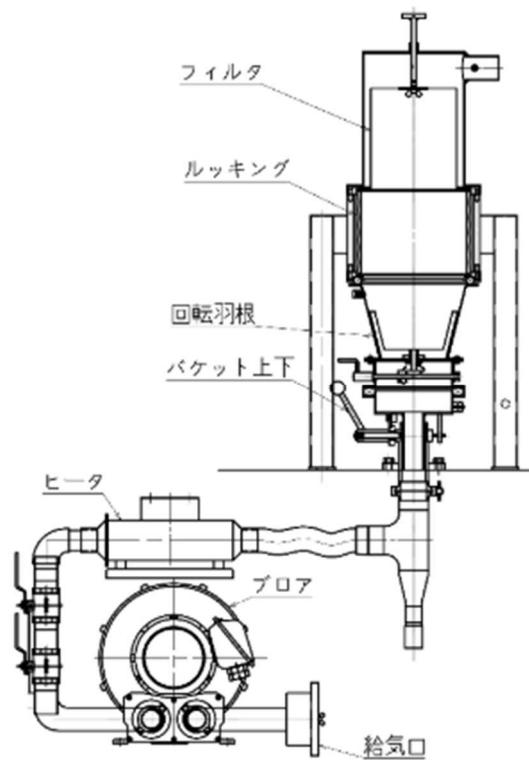


図. 20 流動層乾燥機の構造^[3]

1.4. 実施計画

2024 年 4 月度申請時より 3 年間の実施を計画した。当初の計画を表. 2 に示す。

当社の PET/NY、NY/EVOH/NY、PE/NY/PE 積層フィルムを中心とした水平リサイクル技術確立を計画していた。しかし、1.1 項で述べた通り、NY 樹脂を使用した NY フィルムは 7.2 万 t 生産されており、仮に当社推定のロス率 15%とすると 1.1 万 t/年ものロスが発生していることとなる。そのため、当社廃棄ロス分だけではなく、市場回収想定フィルムのリサイクル技術開発を優先した計画へ変更した。変更後の本年度計画を表. 3 に示す。

表．2 申請時の実施計画

No.	フィルム構成	回収物	備考	令和6年度				令和7年度				令和8年度			
				4-6	7-9	10-12	1-3	4-6	7-9	10-12	1-3	4-6	7-9	10-12	1-3
1	NY/PET	NY		条件出し	条件出し	品質確認	フィルム化	物性確認							
2		PET				条件出し	条件出し	品質確認	フィルム化	物性確認					
3		NY	溶剤再利用		蒸留トライ	分離回収	品質確認	フィルム化	物性確認						
4	NY/EVOH/NY	NY						条件出し	品質確認	フィルム化	物性確認				
5		EVOH							条件出し	品質確認	フィルム化	物性確認			
6		NY	溶剤再利用						蒸留トライ	分離回収	品質確認	フィルム化	物性確認		
7	PE/NY/PE	NY								条件出し	品質確認	フィルム化	物性確認		
8		PE									条件出し	品質確認	フィルム化	物性確認	
9		NY	溶剤再利用								蒸留トライ	分離回収	品質確認	フィルム化	物性確認
10	NY/印刷/PE (市場流通品)	NY										条件出し	品質確認	フィルム化	物性確認

表. 3 採択時の実施計画

工 程 表

実施期間 委託業務実施上の区分	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	摘 要
(1) ①PA樹脂回収方法の検討				——				——					
(1) ②使用溶剤の再利用方法検証				——									
(1) ③回収PA樹脂を使用したフィルム化の検討									——				
(2) ①PA樹脂の回収方法検討					——								
(2) ②PE樹脂の回収方法検討							——						
(1)、(2)の検討に係る出張				——									
(3) LCAの検証・評価				——									
(4) 現地視察会及び検討会の開催							——						
(5) 評価審査委員会の出席							——				——		
(6) 報告書の作成										——			
(7) 実証事業の目標設定（内部打合せ含む）				——									

※本工程表に変更が生じた場合には、新旧工程を表示する。

新工程 ——
旧工程 - - - - -

2.業務内容

2.1.NY/PET 積層フィルムの再利用方法検討

複数の樹脂を積層しているために再利用が困難であるために、当社でも特に廃棄が多い（年間 200-300 t）NY/PET 積層フィルムについての処理を検討、実施した。

2.1.1.NY 樹脂回収方法の検討

はじめに NY/PET 積層フィルムから NY 樹脂を回収する方法を検討した。

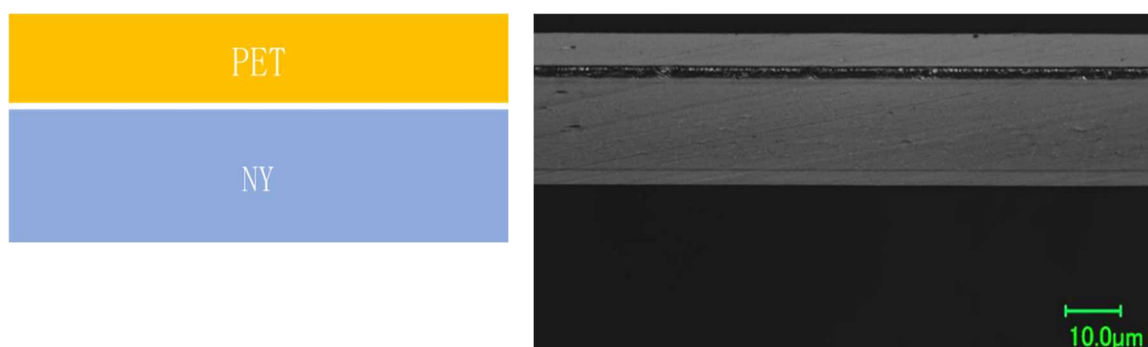


図. 21 NY/PET 積層フィルム模式図(右)と断面 (左)

NY 樹脂の溶解に使用する溶剤は、NY 樹脂に対する溶解性を鑑みて溶解度パラメータ (SP 値) より、NY の SP 値に近い溶剤を選定した。選定したものは全て消防法第 4 類の引火性液体に該当する。指定数量内を鑑みると第 3 石油類以下が望ましいと考え、第 3 石油類、第 4 石油類の中で検討した。最後にコストの観点からプロピレングリコールを選定した。表.4 にて、検討した溶剤を示す。

エチレングリコールは同様の性質を持ち、プロピレングリコールより安価である。しかし、プロピレングリコールは FDA にて一般的に認識された安価な化合物でもある^[4]ため比較的暴露環境に置かれる試験設備では、より毒性の低いプロピレングリコールを選定した。

表. 4 検討溶剤一覧

溶剤	CAS	SP 値 ^{*1} (cal/cm) ^{1/2}	消防法	試薬価格 ^{*2} (円/500 mL)
プロピレングリコール	57-55-6	12.6	三石水溶	2,100
炭酸プロピレン	108-32-7	13.3	三石非水	6,250
ジメチルスルホキシド	67-68-5	14.5	三石水溶	11,200
エチレングリコール	107-21-1	14.6	三石水溶	1,710
ベンジルアルコール	100-51-6	12.1	三石非水	2,650

*1 NY 樹脂の SP 値は 13.6(cal/cm)^{1/2}

*2 試薬価格は富士フィルム和光純薬株式会社のウェブサイト^[5]の価格を参照

まずはラボテストにおいて、プロピレングリコールに対する NY/PET 積層フィルムの投入量（溶解濃度）が、NY 樹脂の回収率に与える影響を検証した。

プロピレングリコール 50 mL を攪拌子とともにビーカーに入れ、170℃に加熱したオイルバス内に設置した。その後、プロピレングリコールを 300 rpm で攪拌しながら、20 分加熱した。なお、揮発抑制のためにビーカー上部にアルミホイルで蓋をした。NY/PET 積層フィルムの粉碎品を粉碎品の NY 成分がプロピレングリコールに対し、2%、4%、6%、8%、10%となるように計量した。フィルム粉碎品をプロピレングリコールに投入し、10 分間溶解した。PET 塊をザルで分離後、溶解液が 120℃になるまで冷却した。プロピレングリコールを 300 rpm で攪拌中に蒸留水 50 mL を 5 回に分けて投入し、濾過工程後、110℃に加熱した真空オーブンにて 6 時間乾燥した。

検証結果を表.5 と図. 22 に示す。NY 溶解濃度が 4%を超えると、NY 樹脂の収率が低下するという傾向が見られた。また、NY 溶解濃度が 8%以上では降温による析出工程で写真のように高粘度のゲルとなり、配管の閉塞を起こすと考えられた。

表. 5 溶解濃度に関するラボ試験条件と結果

回収条件		溶解濃度 2%	溶解濃度 4%	溶解濃度 6%	溶解濃度 8%	溶解濃度 10%
溶媒温度	(°C)	170	170	170	170	170
溶解時間	(min)	10	10	10	10	10
晶析温度	(°C)	120	120	120	120	120
水添加割合 ^{*1}	(%)	100	100	100	100	100
水添加時温度	(°C)	120	120	120	120	120
収率 ^{*2}	(%)	90.2	89.9	86.3	85.8	83.1

*1 溶解時に使用した溶液に対しての投入量

溶液 50ml に対し水 50ml であれば 100%、溶液 50ml に対し水 100ml であれば 200%

*2 下記算出式にて求めた

収率(%)=(回収 NY 樹脂重量/投入した NY/PET 樹脂の NY 重量)*100

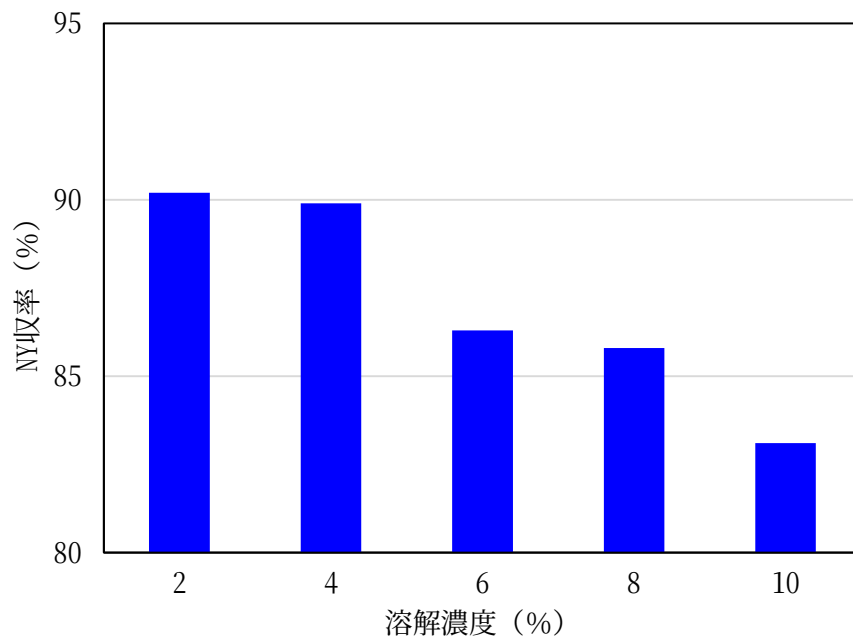


図. 22 NY の溶解濃度に対する NY 樹脂収率



図. 23 析出後の溶液状態 溶解濃度 2%(左)10%(右)

上記ラボ試験の結果から、溶解濃度の上昇に伴い、粘度も上昇することが確認できた。ラボ試験では溶解濃度 6%までは流動性が確認できたため、パイロット設備において、溶解濃度 6%で実施した。しかしながら、収率が低く、かつ実施後に溶解槽下部、および配管が閉塞する不具合が発生した（図. 24、図. 25）。



図. 24 溶解槽内の様子



図．25 配管閉塞の様子

これらの現象は、NY がプロピレングリコールによって十分に溶解されていなかったことが原因であると考えた。そこで、ラボ試験において溶解時間が NY の溶解程度に与える影響を検証した。

プロピレングリコール 50 mL を攪拌子とともにビーカーに入れ、170℃に加熱したオイルバス内に設置した。その後、プロピレングリコールを 300 rpm で攪拌しながら、20 分加熱した。なお、揮発抑制のためにビーカー上部にガラス板で蓋をした。NY/PET 積層フィルムの粉碎品 1.5 g を計量し、ネットに入れて縛り（図．26）、10 分または 30 分間溶解した（図．27）。ネットを取り出し、120℃になるまで冷却した。プロピレングリコールを 300 rpm で攪拌中に蒸留水 50 mL を 5 回に分けて投入し、濾過工程後、110℃に加熱した真空オーブンにて 1 時間乾燥した。



図．26 NY/PET フィルム粉碎品(左)ネットで包んだ様子(右)



図. 27 溶解中の様子

10 分間溶解したものと 30 分間溶解したものでは、NY 収率に大きな差は見られなかった（表.6）。したがって、パイロット設備での試験についても、溶解時間の延長は溶解槽下部、および配管の閉塞の解決には至らないと考えられた。

表. 6 溶解時間に関するラボ試験条件と結果

試験 No.		1	2
溶媒温度	(°C)	170	170
溶解時間	(min)	10	30
晶析温度	(°C)	120	120
水添加割合 ^{*1}	(%)	100	100
水添加時温度	(°C)	120	120
収率 ^{*2}	(%)	89.2	90.1

^{*1} 溶解時に使用した溶液に対しての投入量

溶液 50ml に対し水 50ml であれば 100%、溶液 50ml に対し水 100ml であれば 200%

*2 下記算出式にて求めた

$$\text{収率(\%)} = (\text{回収 NY 樹脂重量} / \text{投入した NY/PET 樹脂の NY 重量}) \times 100$$

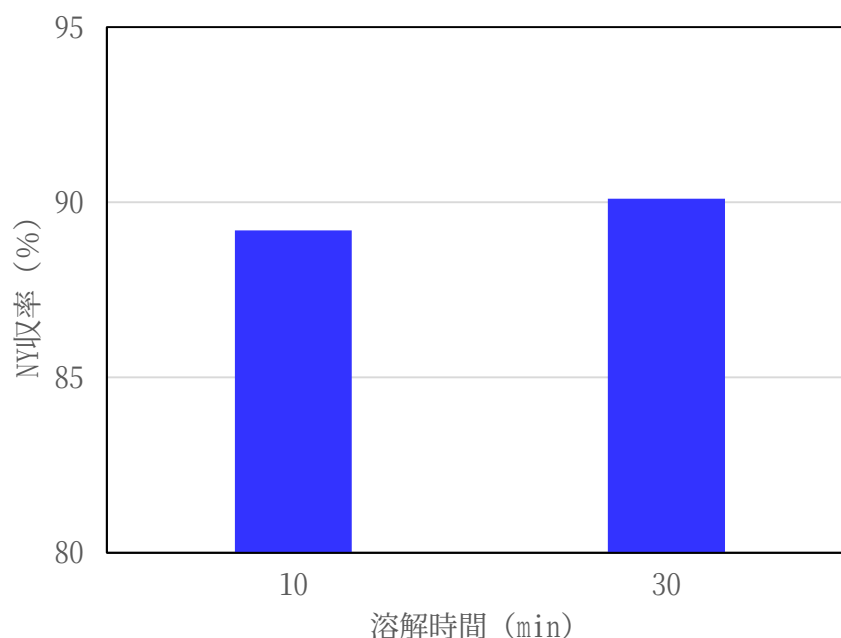


図. 28 溶解時間が NY 樹脂回収率に与える影響

そこで、装置稼働性を重視し、溶解濃度 2%まで落としてパイロット設備を稼働したところ、実施後の配管閉塞がなく、溶剤洗浄をするのみで問題ないことを確認した。しかし、溶解濃度を低下させることで、回収 NY 樹脂あたりの溶剤使用量が増えてしまうという課題が残る。

次に、析出工程の「A：水添加量」、「B：濾過温度」、溶解工程の「C：基材濃度」、「溶解温度」の各因子が収率に与える影響を効率的に調べるために実験計画法を用いて実験を行った。各因子 2 水準で検定が可能な L8 直行配列表を用いて試験を進めた。L8 直交配列表は 2 水準の因子を最大 7 つまで対応可能で、8 回の実験を行うことで要因効果を検定でき、特定の因子同士の交互作用を検定することが可能である。表.7 に因子と水準、表.8 に L8 直交配列表、表.9 に試験結果を示す。

なお、表.8 の L8 直行配列表は A～D が因子、表中の 1, 2 が水準を示しており、例えば A×B は因子 A と B の交互作用を示している。今回の場合は A～D の因子と A×B、A×C、B×C の交互作用の検定が可能である。交互作用についてはこれまでの実験結果を踏まえて設定している。

表. 7 因子と水準

工程	因子		水準 1 ^{*1}	水準 2	備考
析出工程	A	水添加量	100%	40%	(対 PG 量)
	B	濾過温度	80℃	60℃	
溶解工程	C	基材濃度	2%	6%	
	D	溶解温度	170℃	130℃	

*1 水準 1 は現行条件を示す

表. 8 L8 直行配列表

	因子	A	B	A×B	C	A×C	B×C	D	水準 組合せ
	列 No.	1	2	3	4	5	6	7	
実験 No.	1	1	1	1	1	1	1	1	A1B1C1D1
	2	1	1	1	2	2	2	2	A1B1C2D2
	3	1	2	2	1	1	2	2	A1B2C1D2
	4	1	2	2	2	2	1	1	A1B2C2D1
	5	2	1	2	1	2	1	2	A2B1C1D2
	6	2	1	2	2	1	2	1	A2B1C2D1
	7	2	2	1	1	2	2	1	A2B2C1D1
	8	2	2	1	2	1	1	2	A2B2C2D2
	成分	a	b	a b	c	a c	b c	a b c	

表. 9 L8 実験結果

実験 No.	A:水添加量	B:濾過温 度	C:基材濃度	D:溶解温度	NY 収率
	[%]	[°C]	[%]	[°C]	[%]
1	100 (50ml)	80	2 (1.5g)	170	90.0
2	100 (50ml)	80	6 (4.5g)	130	16.4
3	100 (50ml)	60	2 (1.5g)	130	29.1
4	100 (50ml)	60	6 (4.5g)	170	86.9
5	40 (20ml)	80	2 (1.5g)	130	21.9
6	40 (20ml)	80	6 (4.5g)	170	82.2
7	40 (20ml)	60	2 (1.5g)	170	92.0
8	40 (20ml)	60	6 (4.5g)	130	48.4

表. 10 分散分析表

因子	平方和 S	自由度 ϕ	平均平方 V	F0 値
A	60.0	1	60.0	0.7
B	263.7	1	263.7	3.0
e (誤差設定)	89.1	1	89.1	
C	0.1	1	0.1	0.0
A×C	131.6	1	131.6	1.5
B×C	93.9	1	93.9	1.1
D	6920.6	1	6920.6	77.6
計	7559.0	7		

分散分析の結果をみると、他に比べて因子 D の F0 値が非常に高いことから、「D：溶解温度」が NY 収率に大きく影響していることがわかった（表.10）。「A：水添加量」「B：濾過開始温度」「C：基材濃度」は NY 収率への影響が小さく、それぞれの交互作用も確認されなかったが、A～C の 3 因子の中では「B：濾過開始温度」の影響が高い傾向であった。濾過開始温度が低いと、凝集時のサイズが大きくなり、収率が高くなったと考えられる。また、「D：溶解温度」の影響が他の因子を比べて極端に大きかったことについては、溶解温度の水準の取り方に起因していると考えている。

また、回収した NY 樹脂は黄変するという課題があった。一般的に NY 樹脂は酸素存在下において酸化されやすく、熱が加わることによりその反応は加速する。パイロット設備では、空気中の酸素と、NY 樹脂溶解のため熱により、NY の酸化が進みやすい環境と考えられる。NY 樹脂の酸化は、黄色を呈する原因と考えられている。そこで、不活性雰囲気下での処理方法を検討し、窒素パージ手順を加えて、NY 樹脂の回収を実施した。

パイロット設備を下記条件（表．11）で稼働したところ、不活性雰囲気下での処理により、回収 NY 樹脂の黄変を抑制することができた（図．29）。

表．11 窒素パージ有無による効果確認結果

試験 No.		1	2
溶媒設定温度	(°C)	190.0	190.0
基材濃度 ^{*1}	(%)	2.0	2.0
真空度	(Mpa)	-0.09	-0.09
パージ回数		1	無し
循環時間	(min)	60	60
水添加時温度	(°C)	115.5	120.0
水添加割合	(%)	92.6	92.6
晶析温度	(°C)	83.5	80.0
収率 ^{*2}	(%)	86.3%	81.5%
乾燥温度	(°C)	110	90
乾燥時間	(min)	60	60

*1 溶解時に使用した溶液に対しての投入 NY/PET 樹脂の NY 重量

*2 下記算出式にて求めた

収率(%)=(回収 NY 樹脂重量*(100-水分率(%)))/投入 NY/PET 樹脂の NY 重量)*100



図．29 黄変した回収 NY 樹脂(左)と白色の回収 NY 樹脂(右)

パイロット設備における条件を確立し、安定して白色 NY 樹脂の回収が可能となったため、得られた NY 樹脂回収品の分子量、純度を測定し、回収品に問題がないことを確認した。

分子量分布の分析結果を図．30、図．31 に示す。処理前のフィルムと比較し、分子量分布に変化がないことを確認した。また、処理前のフィルムでは確認された低分子量成分が処理後の NY 樹脂では見られなかった（図．31 赤枠部）。

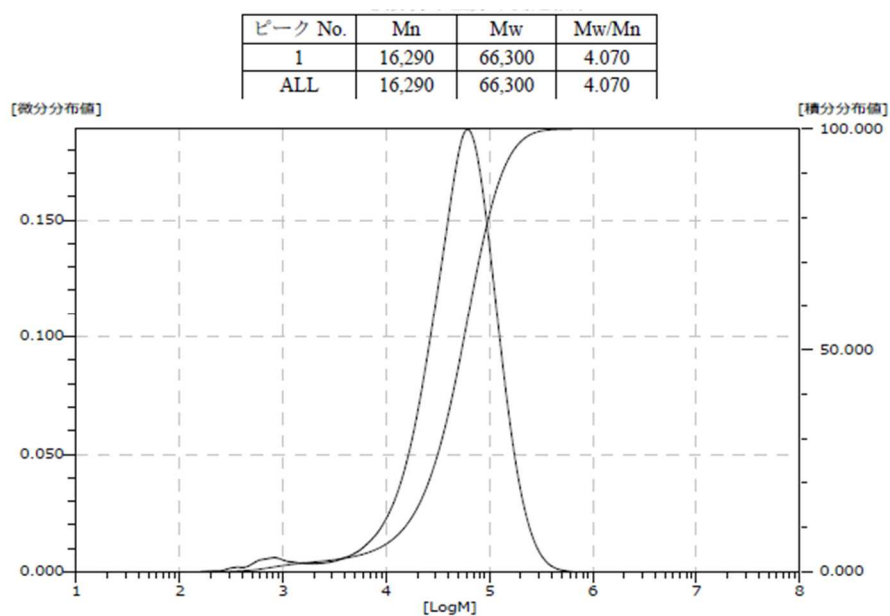


図. 30 回収処理前フィルム(NY 樹脂部分)の分子量分布

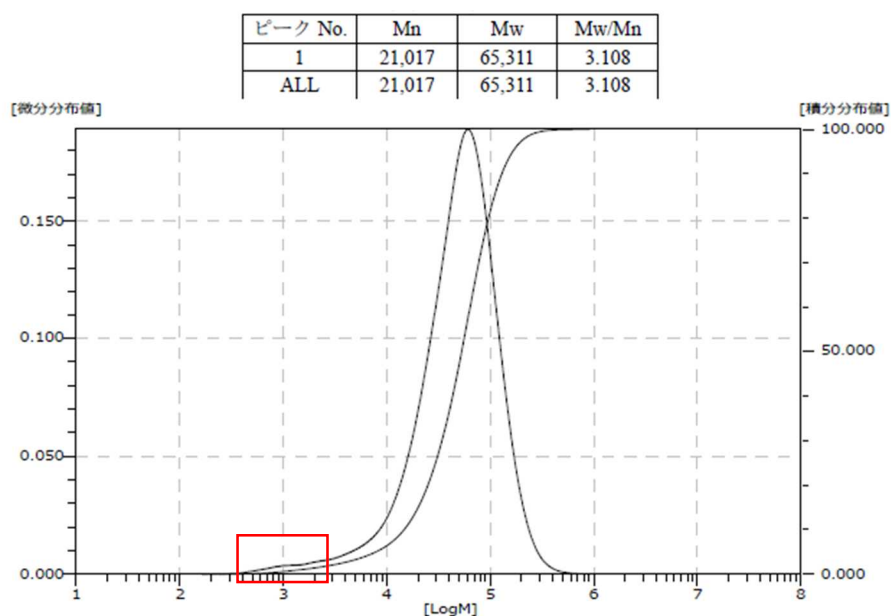


図. 31 処理後 NY 樹脂の分子量分布

次に、純度を測定した。今回使用した NY/PET の NY 樹脂には 6 ナイロン、66 ナイロン、MXD（メタキシレンジアミン）ナイロンを含むため、まずは MXD ナイロンの定量分析を紫外可視分光光度計(UV)で測定することにより試みた。両試料ともに良い検量線が得られたが、定量値はともに 100wt%以上を示し、定量することはできなかった

(図. 32)。原因は不明であるが、夾雑成分の影響を補正できる標準添加法であっても、UV ではその補正が機能しないほど、夾雑の影響を受けた可能性が考えられた。

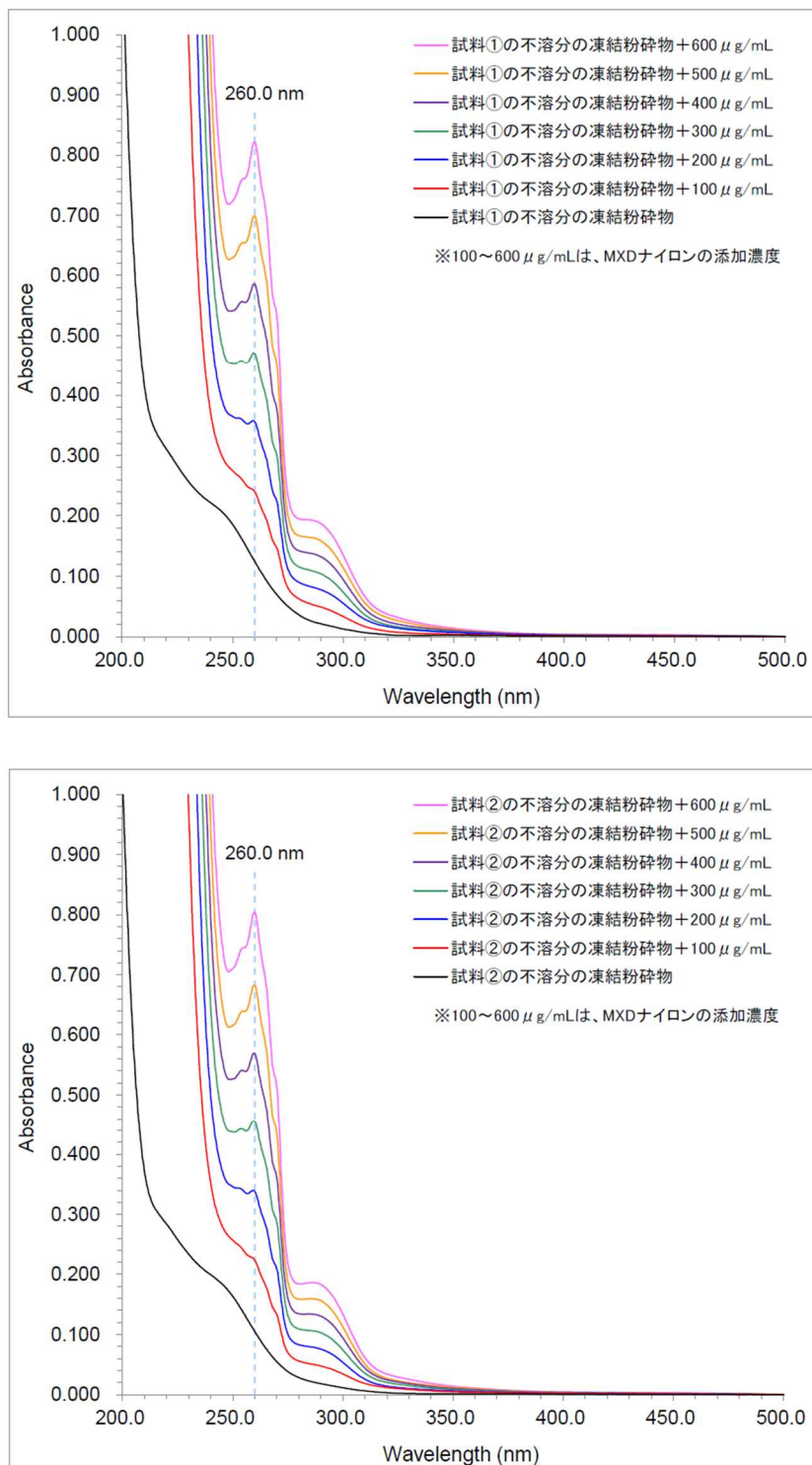
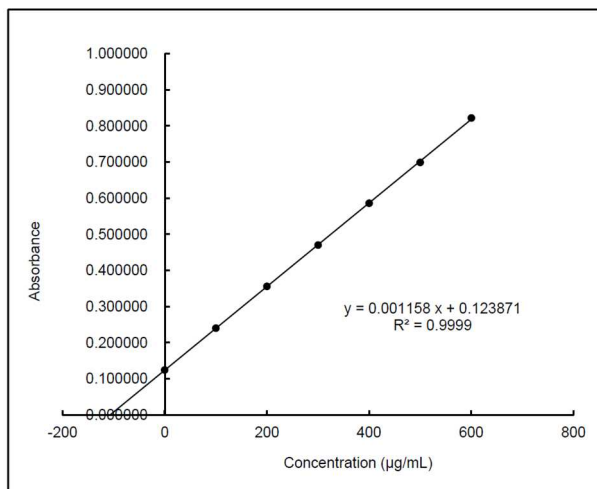
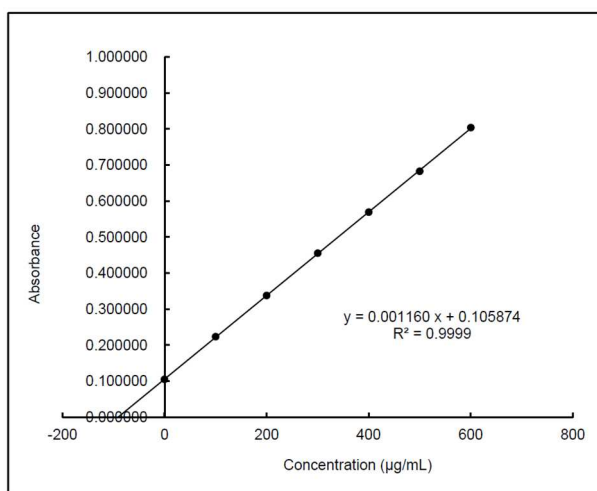


図. 32 処理前基材フィルム(上)と処理後 NY 樹脂(下)

および各添加溶液の UV スペクトル



(A) MXDナイロン添加濃度 (μg/mL)	(B) 260.0nmの吸光度
0	0.124496
100	0.239988
200	0.355969
300	0.470369
400	0.585930
500	0.699304
600	0.822104



(A) MXDナイロン添加濃度 (μg/mL)	(B) 260.0nmの吸光度
0	0.104718
100	0.223549
200	0.337791
300	0.455190
400	0.569234
500	0.683042
600	0.804161

図. 33 標準添加法による検量線(上：処理前、下：処理後)

表. 12 試料中 MXD ナイロン含有量の定量結果

試料	(A) 試料量 (g)	(B) 検量線	(C) 溶液中濃度 (μg/mL)	(D) 検体中の MXD ナイロン含有量 (wt%)
処理前フィルム	0.0121	$Y=0.001158X + 0.123871$	107	定量できず (320)
処理後 NY 樹脂	0.0120	$Y=0.001160X + 0.105874$	91.3	定量できず (270)

また、GC/MS 分析による 6 ナイロン、66 ナイロンの定性結果を確認した。MXD ナイロンの定量ができなかったため、試料中の含有量は求められなかった。相対含量を表. 13 に示す。6 ナイロン、66 ナイロンの比は処理前後で大差ないことがわかった。また、処理後の NY 樹脂においても PET が 2.9%混入していることがわかった。これは、投入したフィルムが粉碎品であるため、投入かごの網の目(φ1)をフィルム粉碎物がすり抜けて溶解液側へ移行してしまったことが原因と考えられる。また、接着成分の溶解も原因の一つとして考えられた。

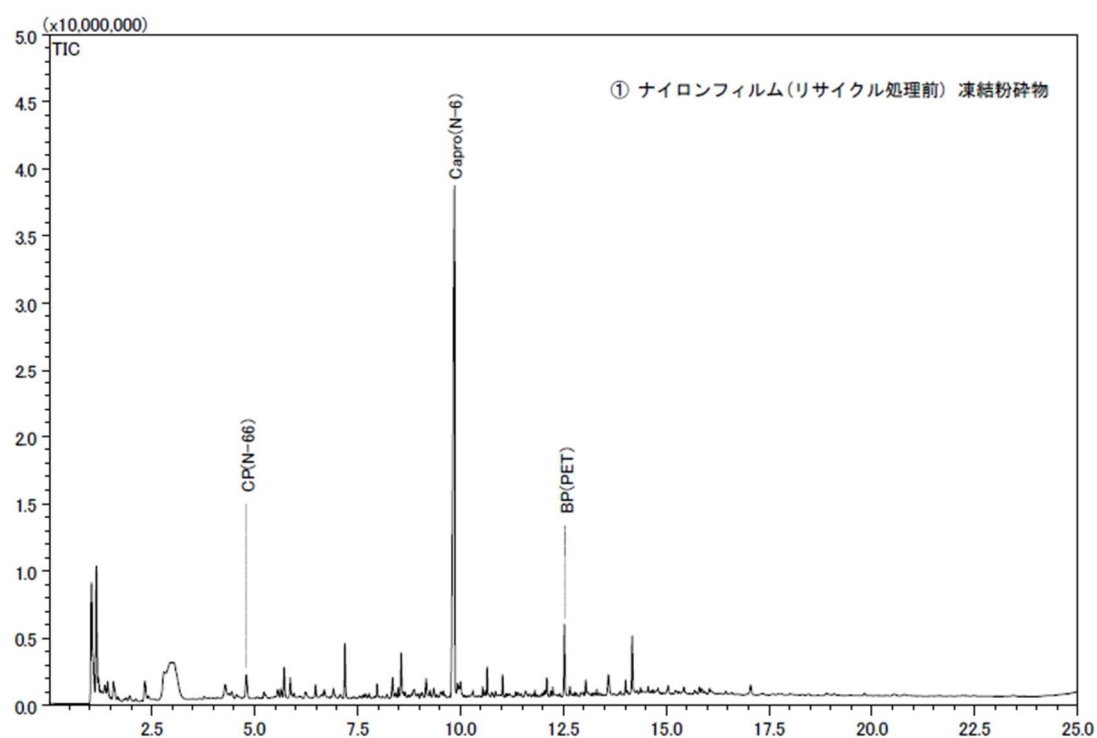
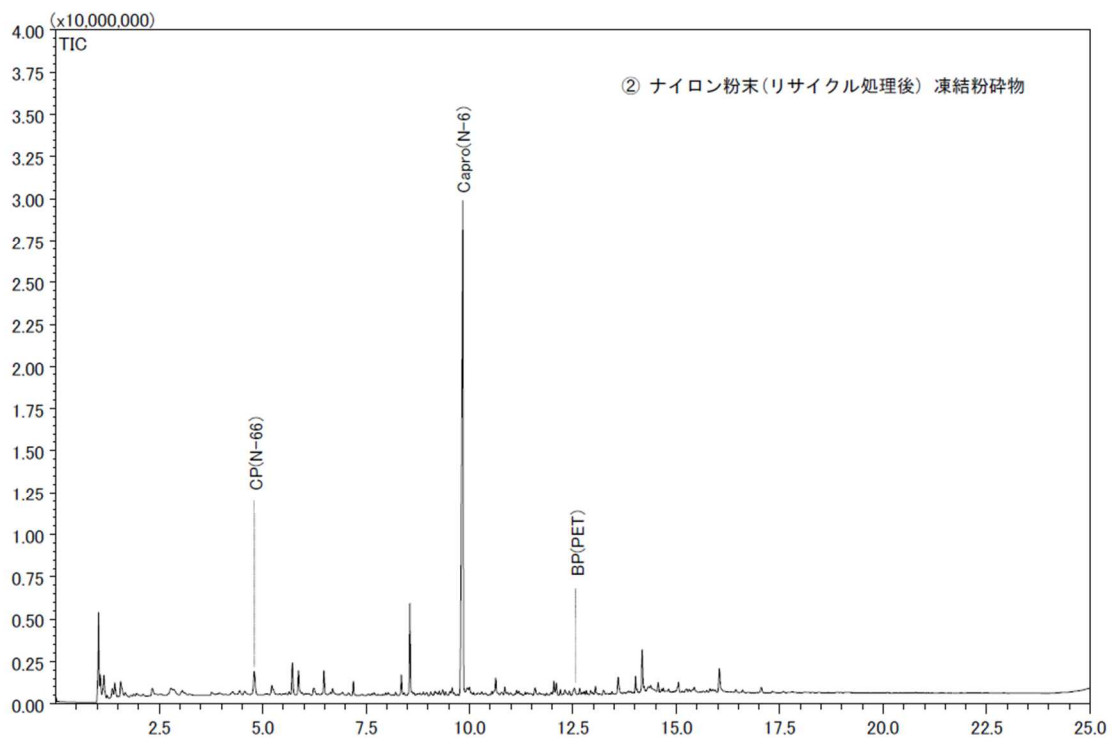


図. 34 回収処理前 NY フィルムの GCMS スペクトル



図．35 回収 NY 樹脂の GCMS スペクトル

表．13 試料中の 6 ナイロン、66 ナイロン、PET 含有量の定量結果

試料	相対含有量 ^{*1} (wt%)		
	6 ナイロン	66 ナイロン	PET
ナイロンフィルム (リサイクル処理前)	57.8	8.0	34.2
ナイロンフィルム粉末 (リサイクル処理後)	82.2	14.9	2.9

*1 分析対象の 6 ナイロン、66 ナイロン、PET について、含有量の合計を 100wt%とした場合の各樹脂の含有量を示す

また、パイロット設備によるリサイクル処理前後の NY 樹脂について FT-IR 分析を実施したところ、処理前の NY 樹脂表面は MXD ナイロンとほぼ同じスペクトルであるが、回収した NY 樹脂は MXD ナイロンとやや異なるスペクトルを示しており、6 ナイロン、66 ナイロン、MXD ナイロンのうち、MXD ナイロンが十分回収できていない可能性があると考えられる。

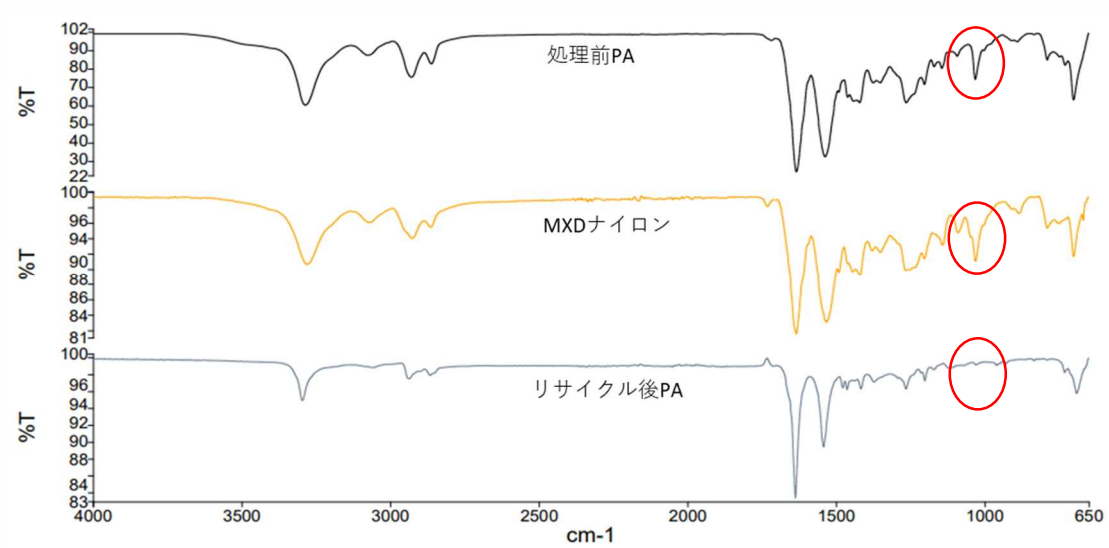


図. 36 リサイクル前後NY樹脂のFT-IR スペクトル

2.1.2.使用溶剤の再利用方法検証

次に、異種分離のコスト削減方法の一つとして、使用溶剤の再利用方法を検証した。本プロセスにおいて排出される廃液は、水とプロピレングリコール、ろ過しきれなかったNY樹脂等の高沸成分の混合廃液である。成分のほとんどは水とプロピレングリコールである。

排出された廃液を蒸留、精製することでプロピレングリコールを再利用できないか検討するために、薄膜蒸発器を使用したテストを実施した。薄膜蒸発器を採用した理由は、蒸留塔などの他の設備と比較して、設備導入コストが低いことが挙げられる。また、メンテナンスが比較的容易であり、多少の汚れがあってもワイパーで掻きとるため、伝熱面の確保ができ安定した運転が可能という利点が挙げられる。

まずは図. 37 の薄膜蒸発器にて、廃液の分留を試みた。



図. 37 小型薄膜蒸発器^[6]

試験フローを図. 38 に示す。1pass でプロピレングリコールと水を分留、2pass 目でプロピレングリコールを精製した。

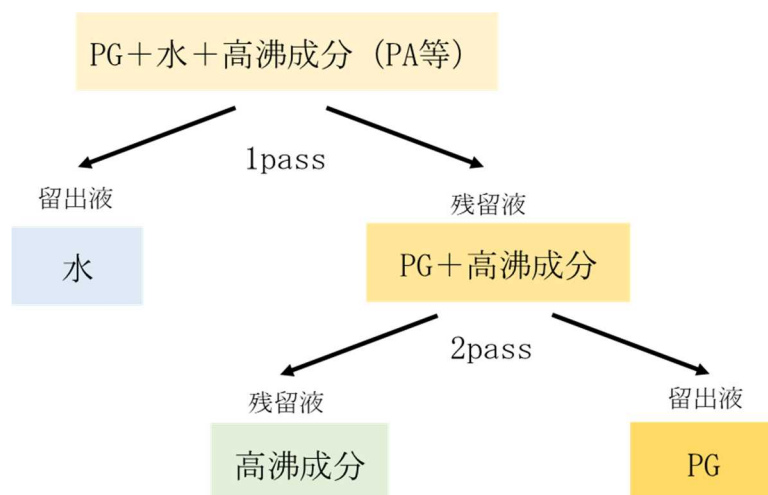


図. 38 少量蒸留試験フロー (1)

テスト中のプロピレングリコールの純度測定は、水とプロピレングリコールの屈折率差から求めた。事前に濃度の異なるプロピレングリコールの屈折率を測定し、検量線を作成した。1pass の残留液は購入品のプロピレングリコールの値より高く、純度としては100%を超えてしまった。これは回収した廃液中に含まれる溶解物が原因と推察された。

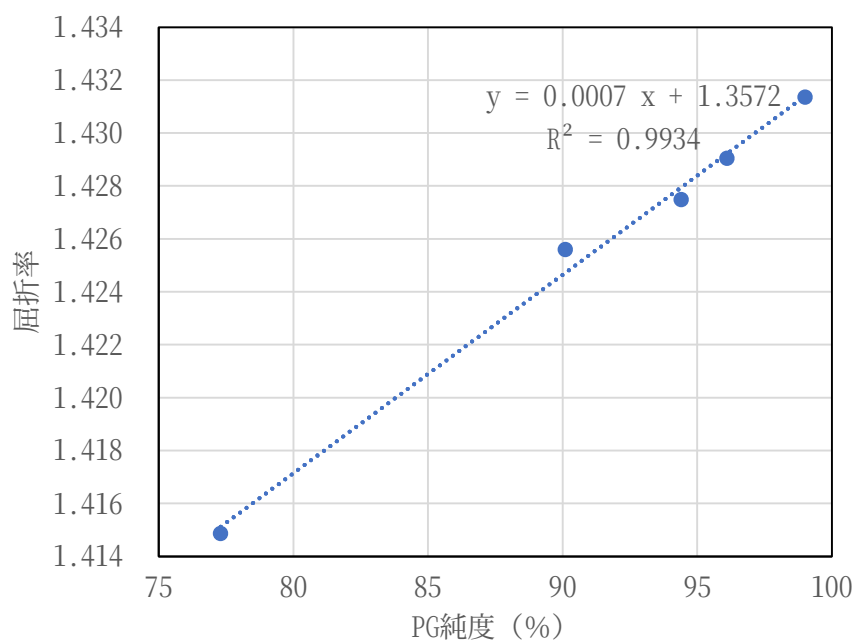


図. 39 水とプロピレングリコールの屈折率差による検量線



図. 40 2pass テスト中の抽出液(左)と残留液(右)

2pass 後の抽出液の GC 測定を実施し、純度は 92%前後ということが判明した（表. 14）。

表. 14 少量蒸留テスト条件と結果 (1)

		1pass	2pass
本体温度	(°C)	90	123
真空度	(kPa)	3.0	3.0
留出率	(%)	44.7	96.9
残留液 PG 純度 ^{*1}	(%)	87.7	-
留出液 PG 純度 ^{*1}	(%)	-	91.7

*1 GC 測定による算出

少量試験にて、約 92% のプロピレングリコールが得られたため、中型薄膜蒸発器 (図.41) を借用しスケールアップしたテストを実施した。



図. 41 中型薄膜蒸発器 ^[6]

結果として、中型薄膜蒸発器を用いた中量試験では、純度 89～91%のプロピレングリコールを得ることができた。テスト条件を表. 15 に示す。



図. 42 2pass テスト中の留出液(左)と残留液(右)

表. 15 中量蒸留テスト条件、結果

		1pass	2pass
本体温度	(°C)	138.0-139.5	174.8-175.4
流量	(kg/h)	8.6-10.3	14.8-15.8
真空度	(kPa)	22.2-22.7	2.8-3.0
留出率	(%)	36.0-50.6	87.7-94.3
留出液 PG 割合 ^{*1}	(%)	-	89.3-90.8

^{*1} GC 測定による算出

中型薄膜蒸発器において蒸留したプロピレングリコールを使用し、パイロット設備にて回収試験を実施したところ、予熱槽内温度が 135°C 付近までしか上昇しなかった（図. 44）。通常のプロセス（購入品のプロピレングリコール使用時）においては、180°C 付近まで予熱槽内温度が上昇する（図. 43）。

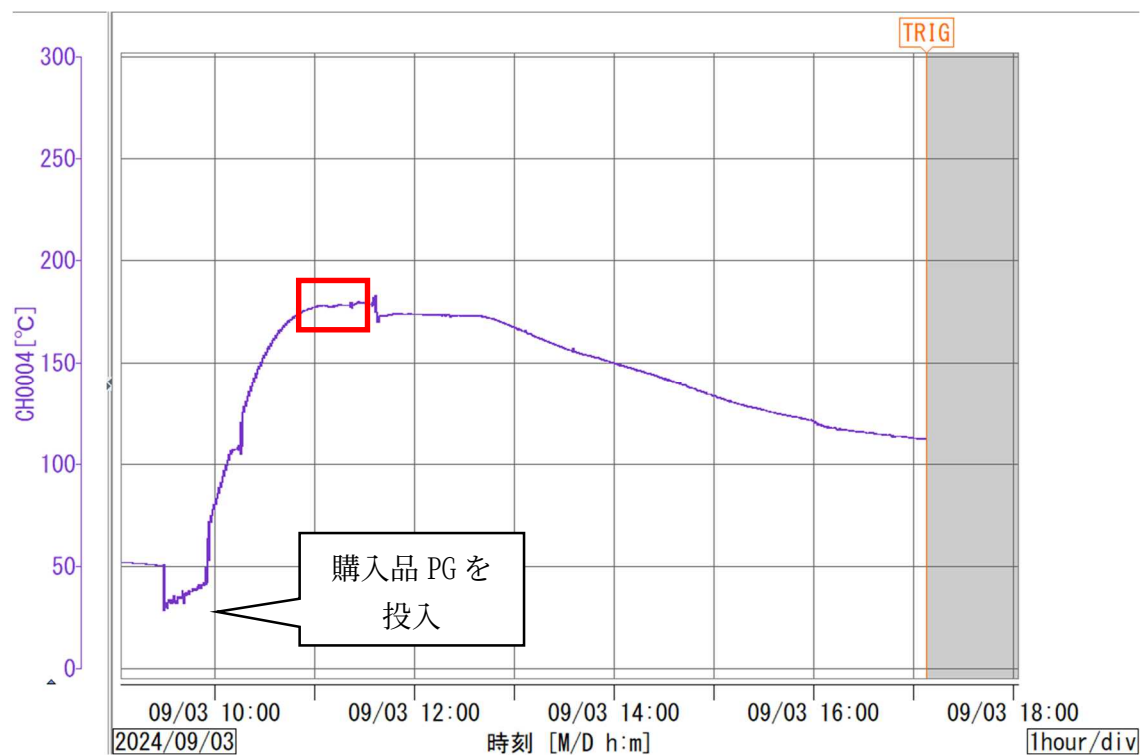


図. 43 通常プロセス時の予熱槽内温度

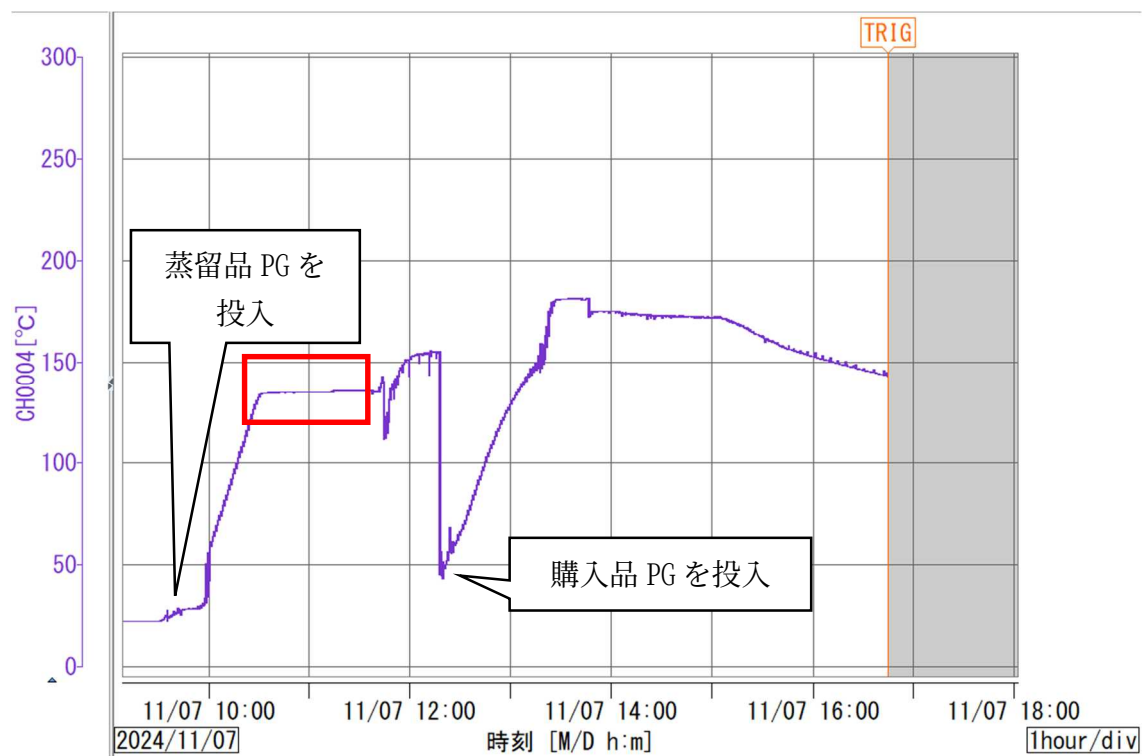


図. 44 蒸留品投入時の予熱槽内温度

また、蒸留品をパイロット試験に使用すると、NY 樹脂収率も低下した。これは、プロピレングリコールの温度が上昇しないことが影響していると推察された。

表. 16 蒸留品を用いたパイロット試験条件、結果

試験 No.		1	2
溶媒設定温度	(°C)	190.0	190.0
基材濃度 ^{*1}	(%)	2.0	2.0
真空度	(Mpa)	-0.09	-0.09
ページ回数		1	1
循環時間	(min)	60	60
水添加時温度	(°C)	115.5	100.0
水添加割合	(%)	92.6	92.6
晶析温度	(°C)	83.5	66.8
収率 ^{*2}	(%)	86.3	22.6

*1 溶解時に使用した溶液に対しての投入 NY/PET 樹脂の NY 重量

*2 下記算出式にて求めた

$$\text{収率}(\%) = (\text{回収 NY 樹脂重量} * (100 - \text{水分率}(\%)) / \text{投入 NY/PET 樹脂の NY 重量}) * 100$$

蒸留品のプロピレングリコールを使用することで、NY 樹脂の収率が低下する原因を調査した。まずは、プロピレングリコールによる NY/PET 積層フィルムの溶解温度が、収率に与える影響を検証した。

購入品のプロピレングリコール 50 mL を攪拌子とともにビーカーに入れ、130、140、150、160、170°C に加熱したオイルバス内に設置した。その後、プロピレングリコールを 300 rpm で攪拌しながら、20 分加熱した。なお、揮発抑制のためにビーカー上部にアルミホイルで蓋をした。NY/PET 積層フィルムの粉碎品 1.5 g を計量し、ネットに入れて縛り、10 分間溶解した。ネットを取り出し、120°C になるまで冷却した。プロピレングリコールを 500 rpm で攪拌中に蒸留水 50 mL を 5 回に分けて投入し、濾過工程後、110°C に加熱した真空オーブンにて 1 時間乾燥した。

溶解温度 130°C においては収率が 32% であり、蒸留品を使用したパイロット設備の結果（23%）と似た傾向を示した。NY 溶解後の残留した PET 塊は 150°C 以上のサンプルと比較してわずかに黄色味がかっていたため、NY が溶けきれていないと思われる。また、溶解温度 150°C 以上では収率が飽和状態となっており、収率 80% 以上が得られている（図. 45）。

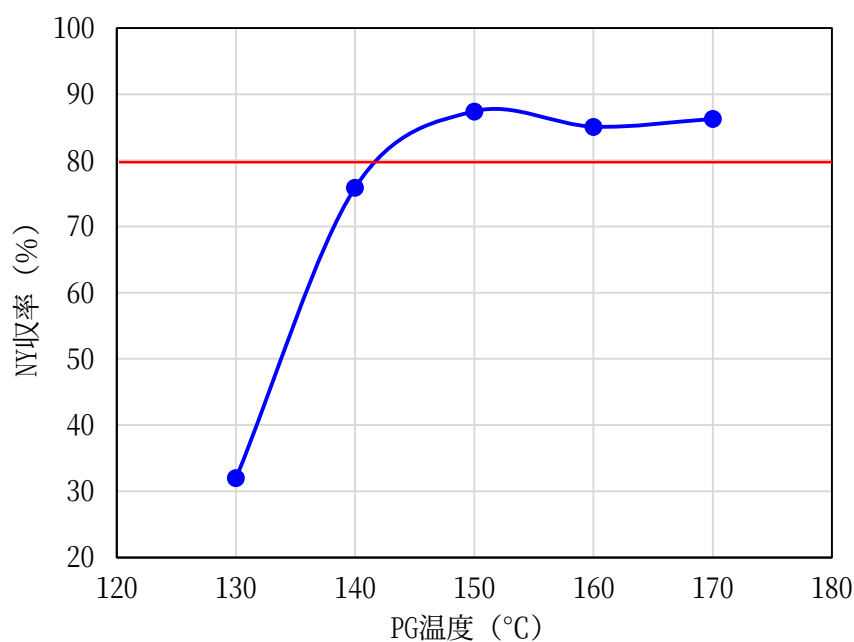


図. 45 プロピレングリコール温度と NY 収率の関係

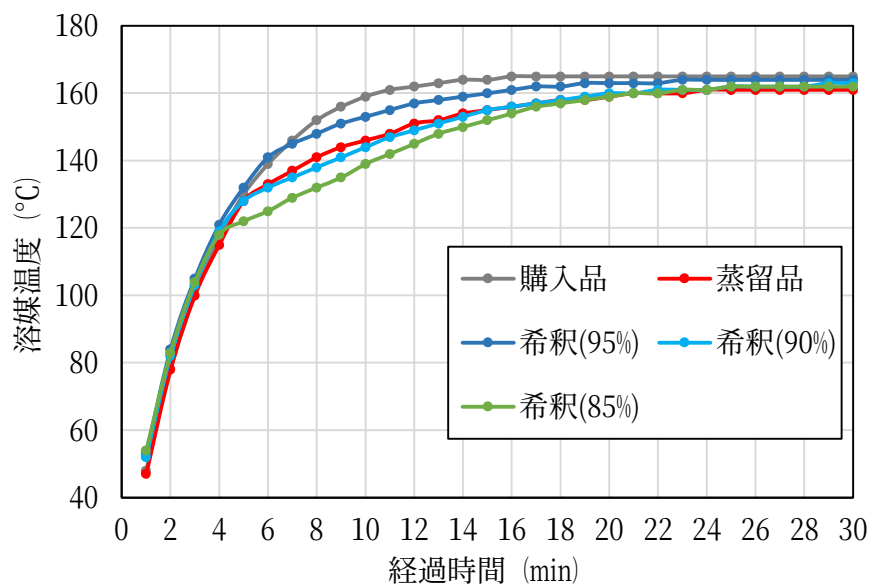
つぎに、蒸留品のプロピレングリコールの液温が上昇しなかった理由を調査した。蒸留品のプロピレングリコールは、水が含まれていたために、昇温しきらなかったと仮定した。そこで、購入品のプロピレングリコールを水で希釈し、昇温試験を実施した。

プロピレングリコール 50 mL を計量し、攪拌子とともにビーカーに入れ、170°Cに加熱したオイルバス内に設置した。プロピレングリコールを 300 rpm で攪拌しながら、20 分加熱し、1 分おきに温度を測定した。なお、揮発防止のためにアルミホイルを使用し、ビーカーに蓋をした。



図．46 昇温試験の様子

購入品と希釈品三水準を比較すると、水の割合が多くなるほど、低温度域で昇温カーブが緩やかになる傾向が見られた（図．47）。また、NY 樹脂収率が悪化した純度が約 92%と判明している蒸留品のプロピレングリコールは、購入品を水で希釈して作成した純度 90%プロピレングリコールに似た挙動を示した。したがって、パイロット設備で予熱槽内温度が 135℃付近までしか昇温しない要因は、水である可能性が高いと考えられた。蒸留品に残った水が気化する際に発生する吸熱反応によって、プロピレングリコールの昇温を妨げていることが考えられる。ラボ試験においては、揮発防止用にアルミホイルの蓋を作成したが、アルミホイルの蓋に穴を開けて温度計を設置しているため、徐々に水が失われ、昇温した。一方で、パイロット設備においては閉鎖系であるために、系内の水量が変化せず、135℃付近までしか昇温しなかったと推察される。



図．47 プロピレングリコール純度と溶媒温度の関係

また、パイロット設備においても同様に、購入品のプロピレングリコールを水により希釈し、純度を90%に調整し、昇温を試みた。結果として、予熱槽内温度が130°C付近までしか上昇しなかった。

これらの結果から、購入品のプロピレングリコールを使用した際と同等の収率を求めるには、購入品同等の純度が求められることが予想された。

再度小型薄膜蒸発器を用いて、廃液の精製を検討した。以下に試験フロー（図．48）、試験条件（表．17）を示す。本試験においては、廃液から水分を除去し、純度98%に達することを目標とした。

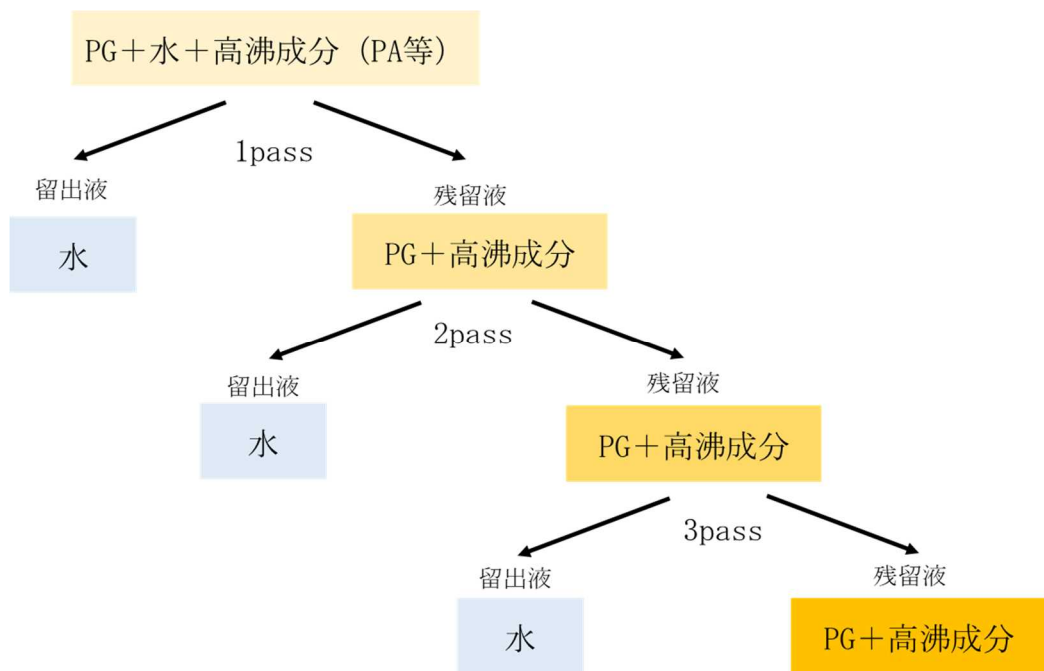


図. 48 少量蒸留試験フロー (2)

表. 17 少量蒸留テスト条件と結果 (2)

		1pass	2pass	3Pass
本体温度	(°C)	140.0	100.0	100.0
真空度	(kPa)	22.5	22.5	22.5
留出率	(%)	53.3	9.7	5.8
残留液 PG 割合 ^{*1}	(%)	95.4	98.8	99.0
留出液 PG 割合 ^{*1}	(%)	11.3	64.0	84.3
残留液 PG 割合 ^{*2}	(%)	94.2	98.3	98.2

*1 屈折率による算出

*2 GC 測定による算出

GC によるプロピレングリコール純度測定の結果、パス数を増やすことでプロピレングリコール純度 98%前後の蒸留品を得ることができた。なお、蒸留品についてはあらかじめエタノールで希釈し、滋賀県東北部工業技術センターの GC 装置で測定を実施した。



図. 49 ガスクロマトグラフ（滋賀県東北部工業技術センター内）

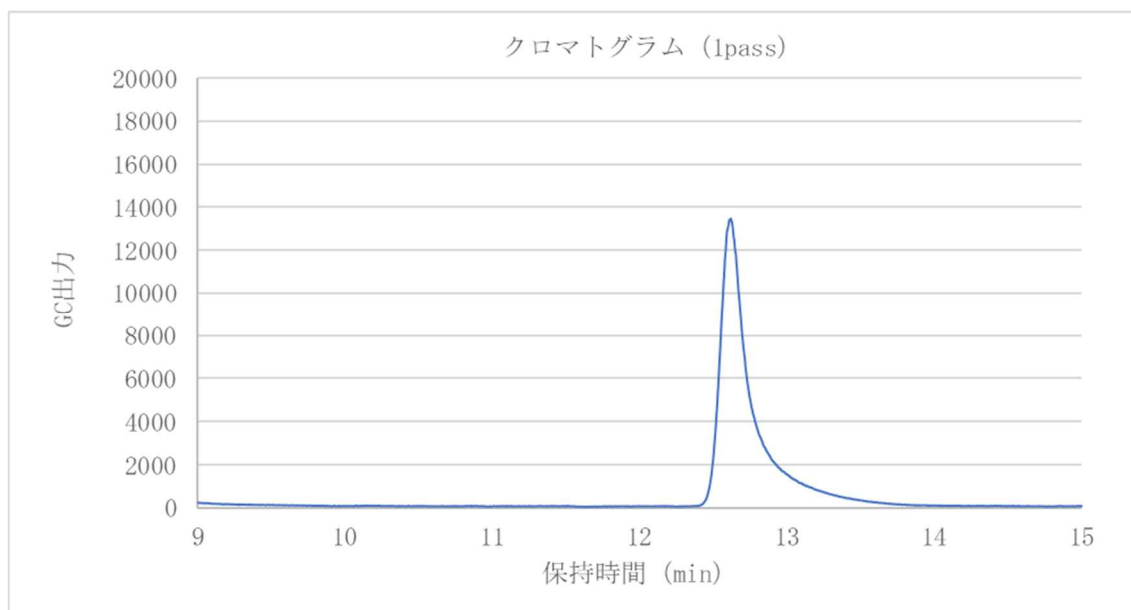


図. 50 1pass 蒸留品のクロマトグラム

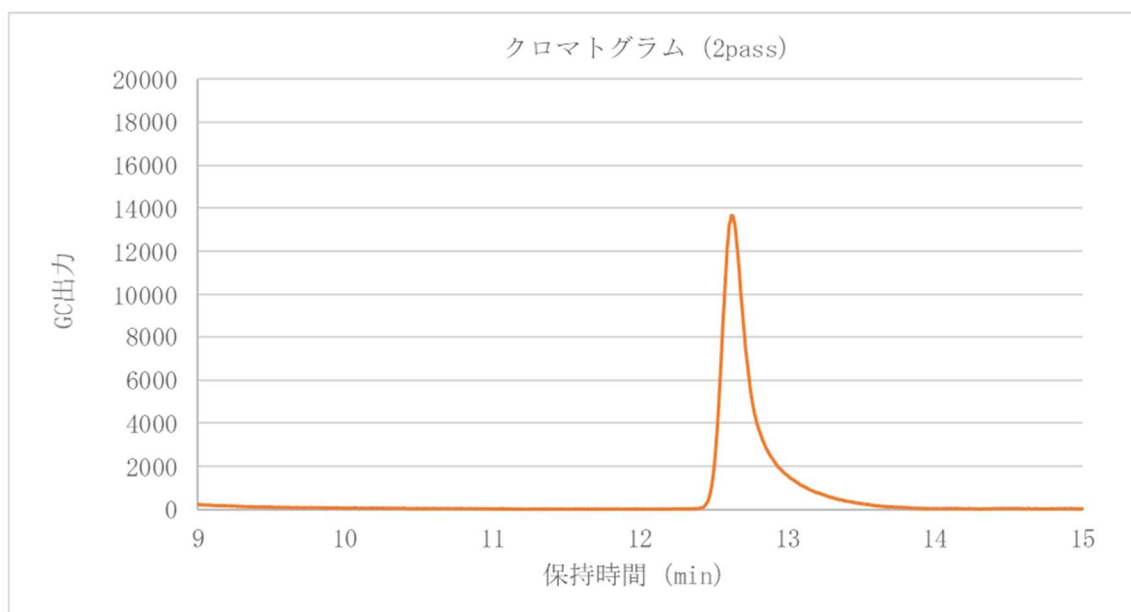


図. 51 2pass 蒸留品のクロマトグラム

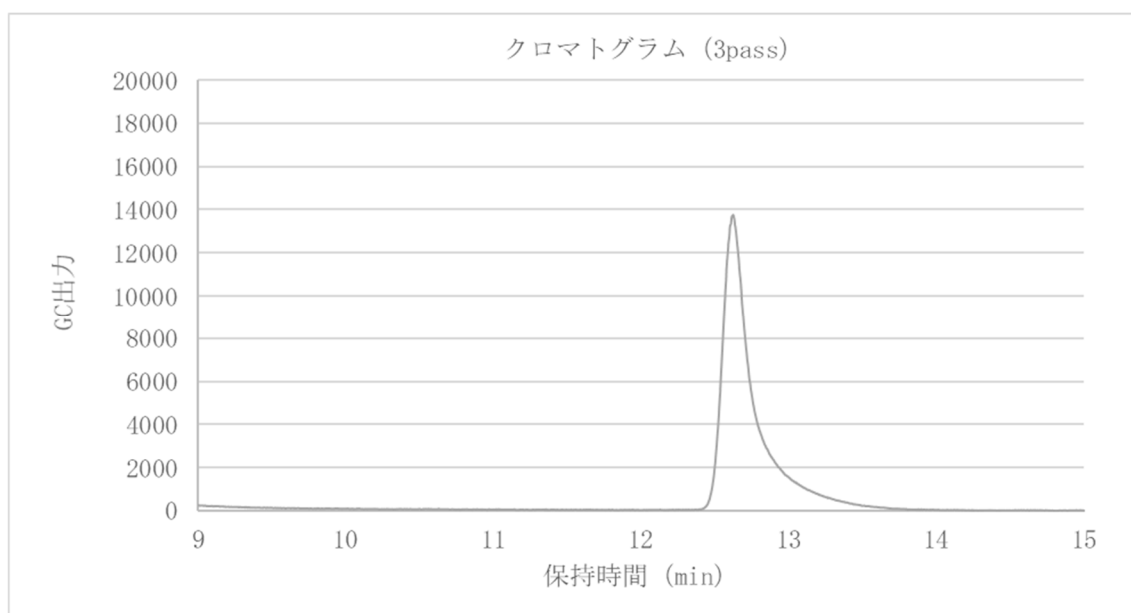
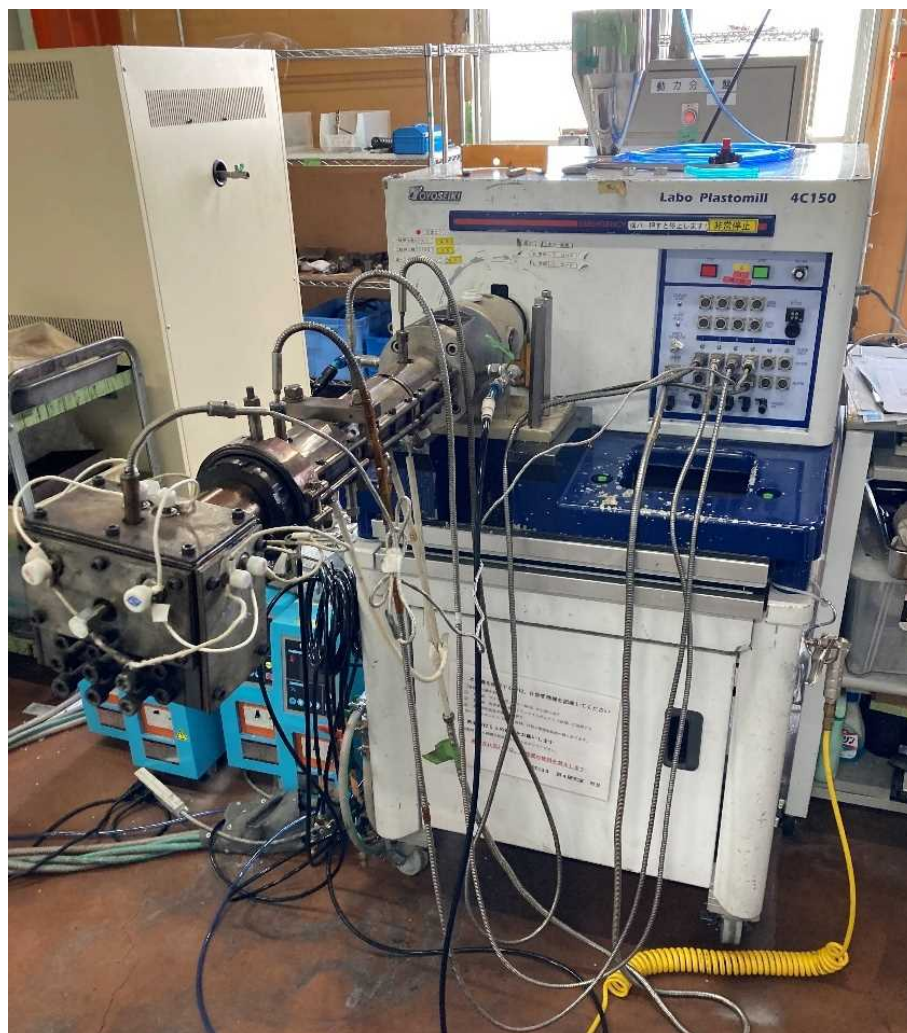


図. 52 3pass 蒸留品のクロマトグラム

留出液にプロピレングリコールが混入しているため、収率においては課題が残るものの、購入品同等の純度の蒸留品を得ることができた。今後は中量薄膜蒸発器を用いて、再度中量試験を行っていく。

2.1.3.回収 NY 樹脂を使用したフィルム化の検討

回収した NY 樹脂を使用したフィルムの物性を評価するために、弊社所有のプラストミル装置（図．53）で成膜（単膜）を実施した。



図．53 ラボプラストミル設備



図. 54 プラストミル装置による成膜（バージン NY）



図. 55 プラストミル装置による成膜（リサイクル NY）

サンプル写真を図．56 に示す。バージン NY 樹脂使用の単膜フィルムと比較し、黄変が見られた。



図．56 (左)バージン NY 樹脂使用 (右)リサイクル NY 樹脂使用 *残留溶剤 1%以下

また、物性評価を実施した。引張強度、ヤング率、破断伸びの項目について物性評価方法と結果を以下に示す。リサイクル NY 樹脂使用フィルムはバージン NY 樹脂使用フィルムと同等以上の物理的特性であることがわかった。

〈引張強度・破断伸び測定方法〉

標線間隔 4 cm、幅 10 mm の短冊形になるようにサンプルを作成した。作成したサンプルをストログラフのチャック間に挿入し、速度 200 mm/min にて試験した。破断点強度を引張強度、破断点伸び率を破断伸びの指標として扱った。

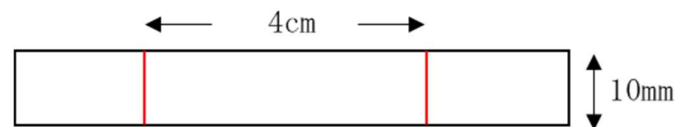


図. 57 引張強度・破断伸び測定用サンプル



図. 58 ストログラフ

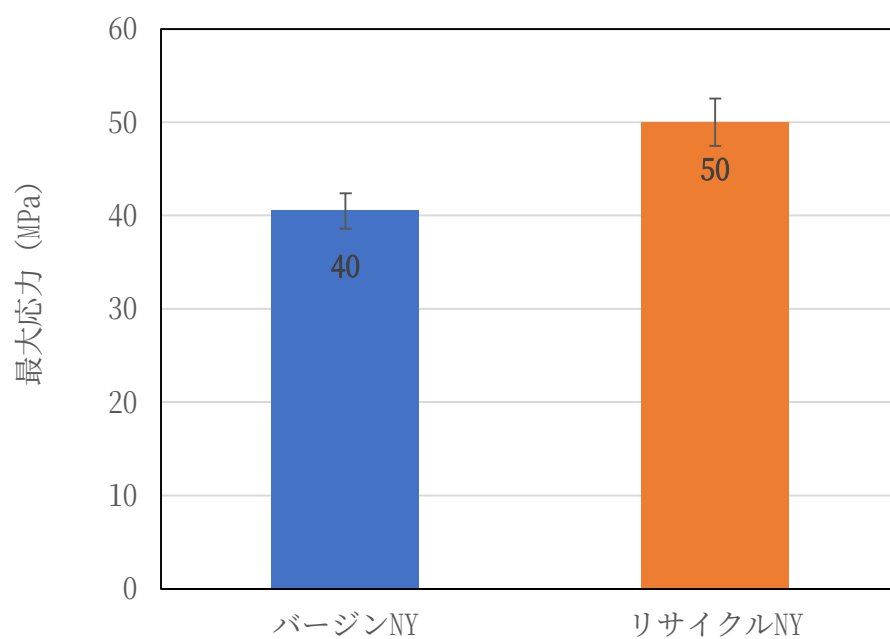


図. 59 引張強度 (単膜試作品)

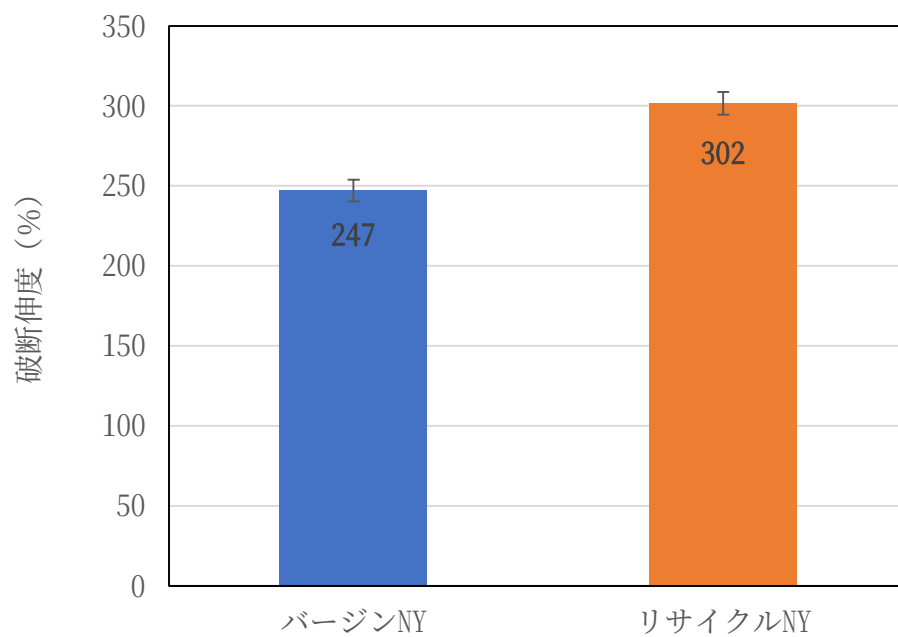


図. 60 破断伸び (単膜試作品)

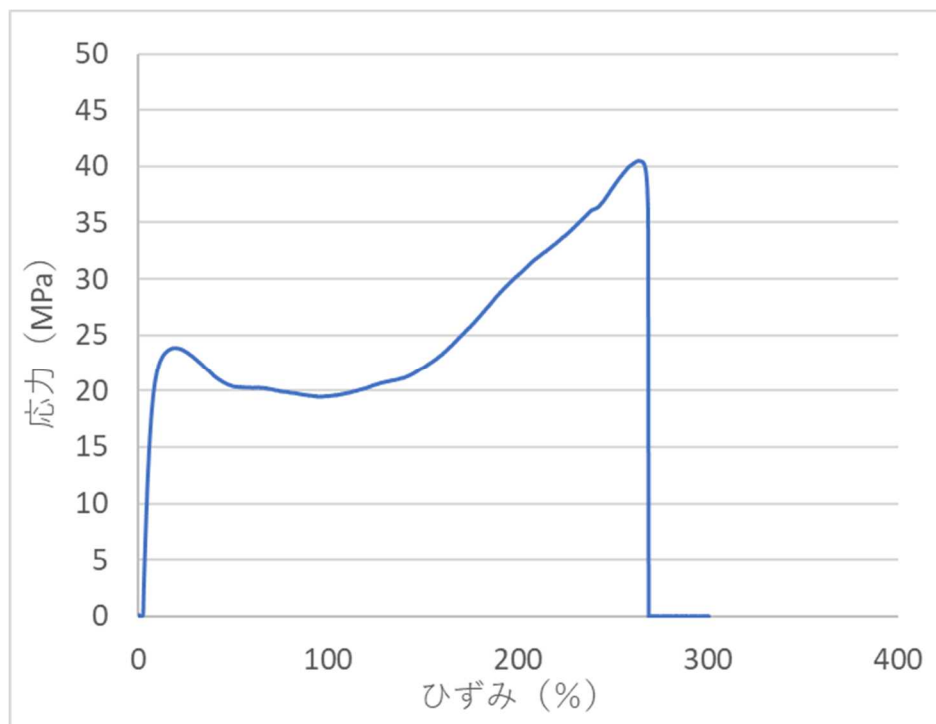


図. 61 バージン NY 単膜フィルムの SS カーブ

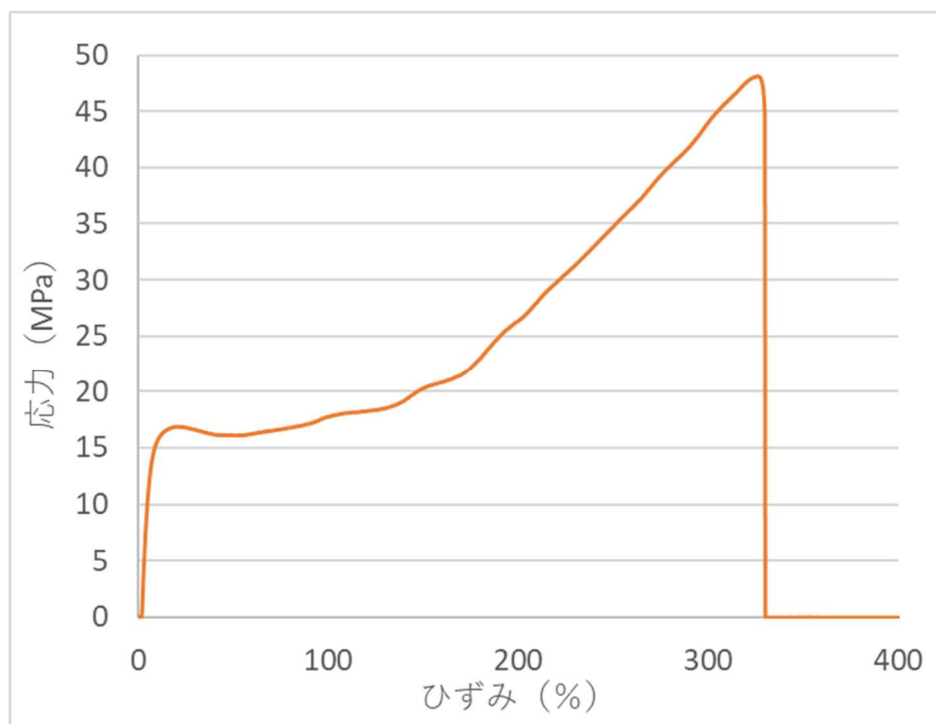


図. 62 リサイクル NY 単膜フィルムの SS カーブ

〈ヤング率測定方法〉

標線間隔 25 cm、幅 25 mm の短冊形になるようにサンプルを作成した。作成したサンプルをストログラフのチャック間に挿入し、速度 25 mm/min にて試験した。弾性率をヤング率の指標として扱った。

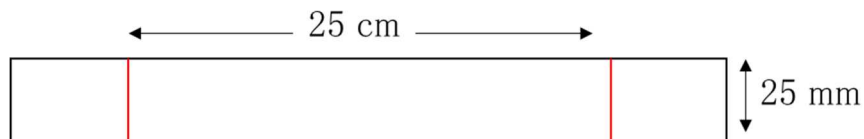


図. 63 ヤング率測定用サンプル

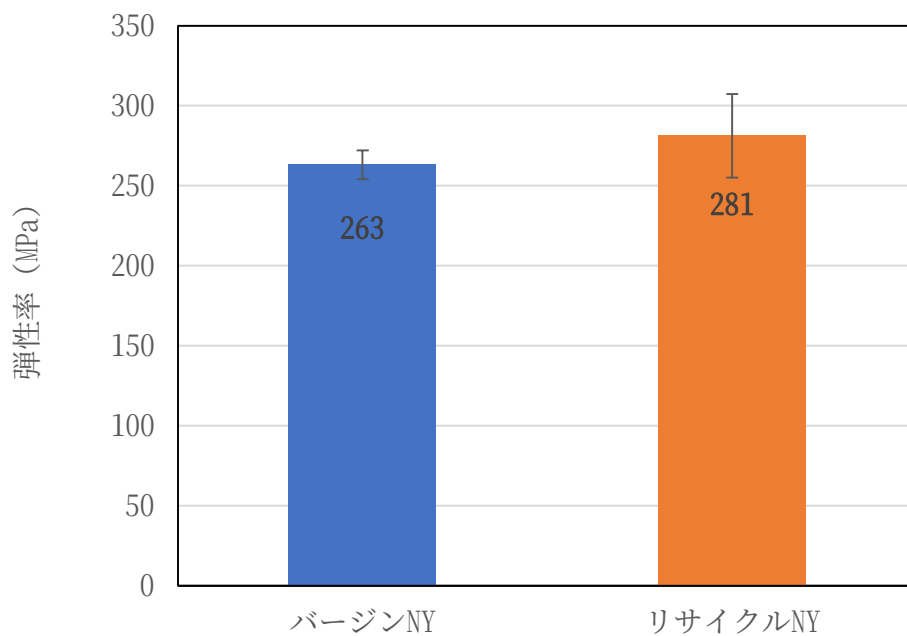


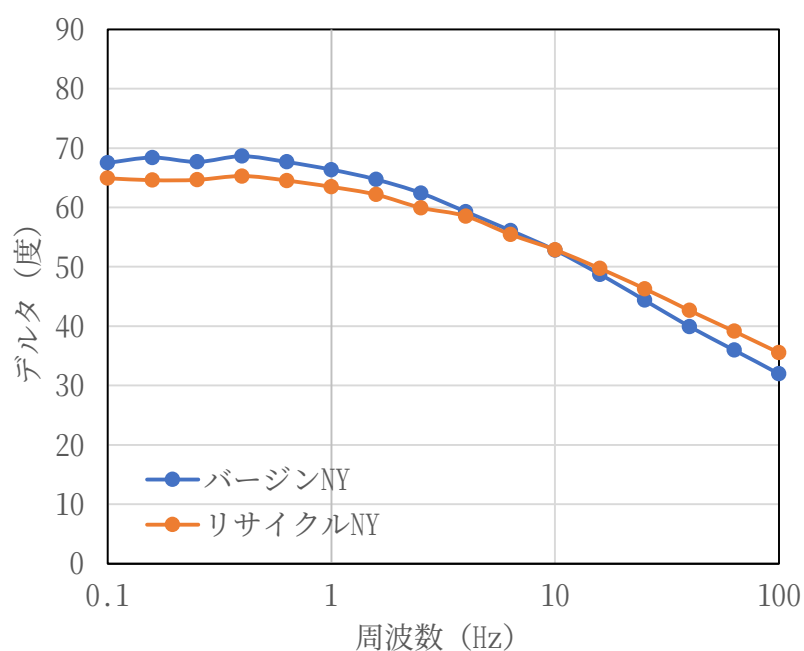
図. 64 ヤング率（単膜試作品）



図．65 レオメータ

また、単膜成膜用にブレンドした原料を用いて窒素雰囲気下で粘弾性特性を評価した。測定にはレオメータを使用し、230℃、245℃、260℃で周波数依存性の測定を行った。

測定の結果、230℃、245℃ではバージン NY とリサイクル NY で大きな違いは見られないが、260℃では周波数によらずリサイクル NY の方がバージン NY に比べて弾性が高い傾向がみられた。この原因については現在調査中である。



図．66 バージン NY とリサイクル NY の周波数依存性 (230℃)

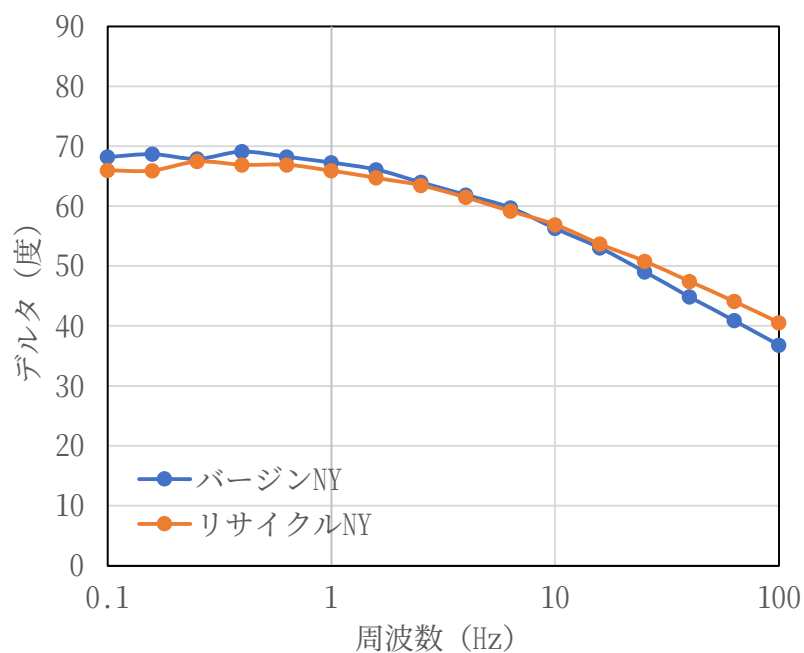


図. 67 バージン NY とリサイクル NY の周波数依存性 (245°C)

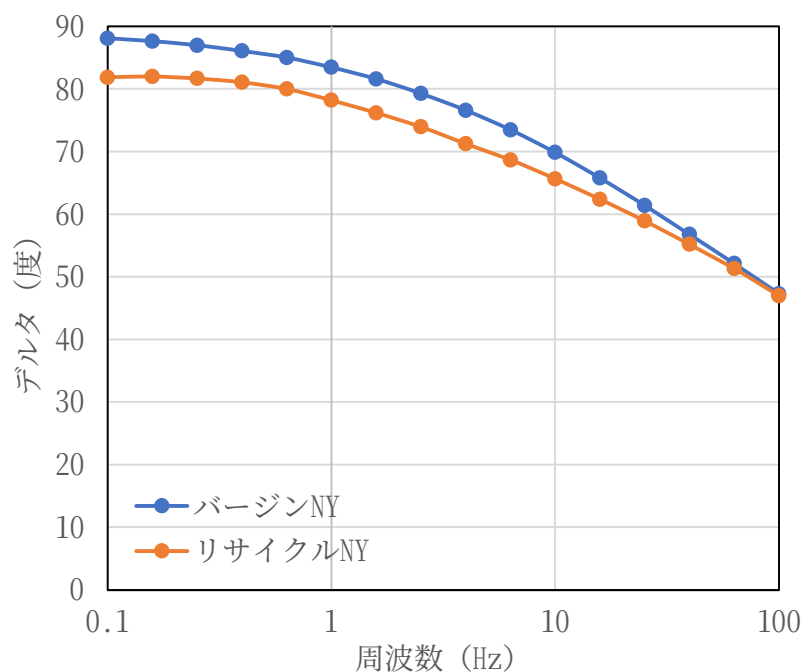


図. 68 バージン NY とリサイクル NY の周波数依存性 (260°C)

また、バージン NY とリサイクル NY について熱特性を調べるために DSC 測定を実施した。



図. 69 DSC (示差走査熱量計)

測定の結果、バージン NY、リサイクル NY とともに 208°C と 218°C 付近に融解による吸熱ピークが観測された。また、融解熱量はともに 41J/g 程度であり、DSC 曲線に大きな違いは見られなかった。しかし、レオメータ測定後のサンプルを比較すると、バージン NY に比べてリサイクル NY の方が熱による変色が進んでいる様子がみられた。そのため、酸化しやすくなっているかどうかを調べるために DSC の酸化誘導時間測定も合わせて実施した。

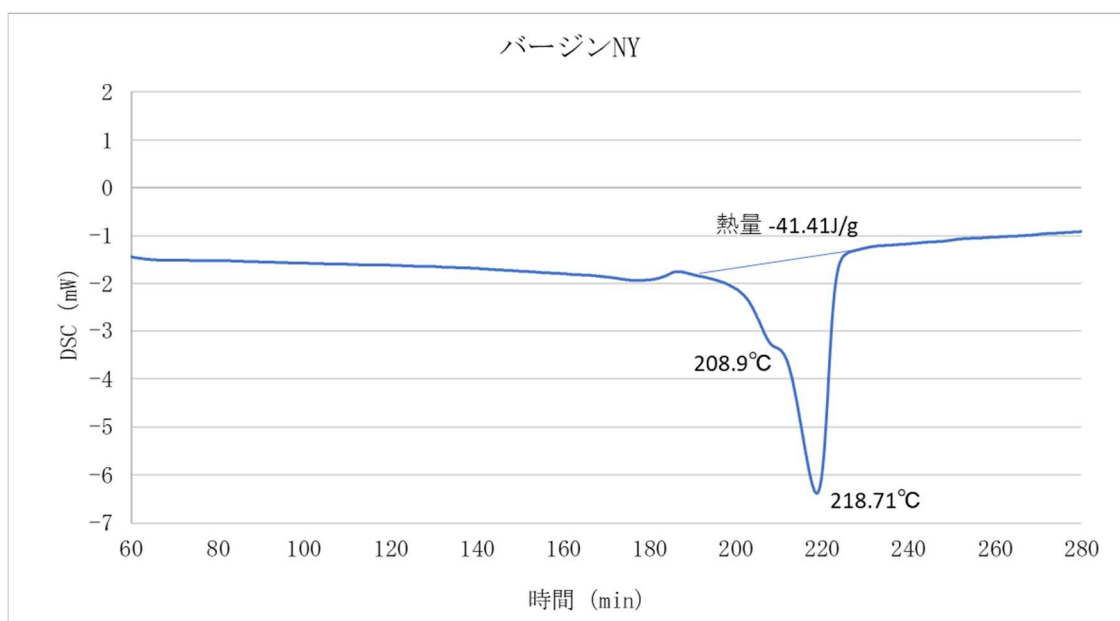


図. 70 バージン NY の DSC 曲線

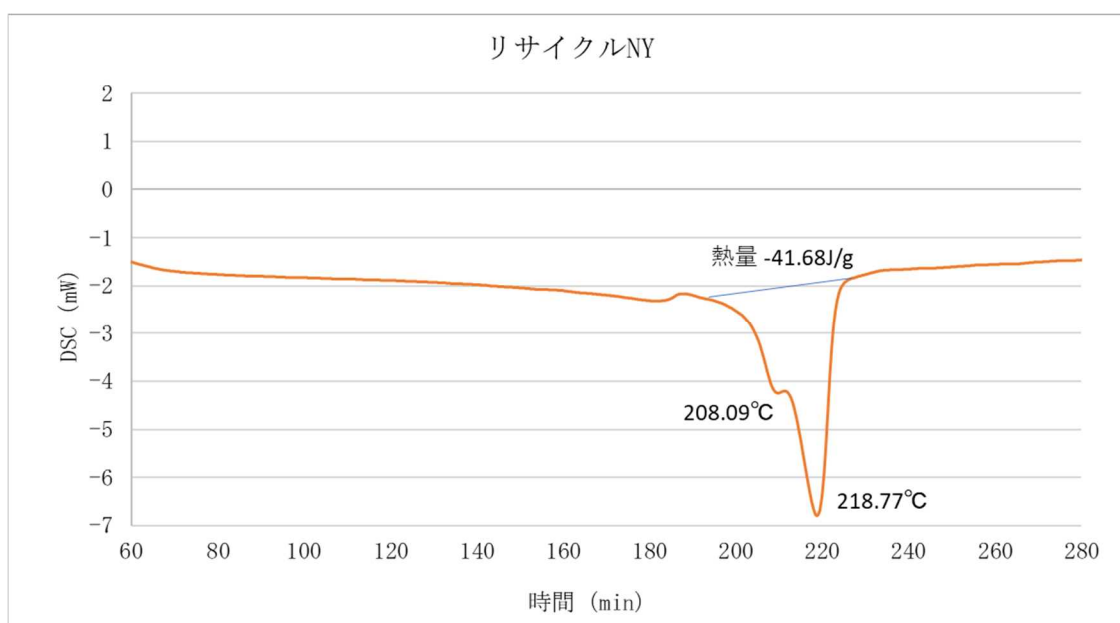


図. 71 リサイクル NY の DSC 曲線

酸化誘導時間とは、酸化反応による発熱が生じる時間のことを言う。測定方法としては、不活性雰囲気中である温度まで昇温し、目的の温度に達してから温度保持し、雰囲気ガスを不活性雰囲気から酸素や空気に切り替える。そして、切り替えた時間から酸素吸収による発熱ピークの立ち上がりまでの時間を酸化誘導時間(0IT)として評価する。

測定の結果、リサイクル NY のほうがバージン NY に比べて酸化誘導時間が若干短く、発熱量が高いことからリサイクル NY のほうがやや酸化しやすくなっていると考えられる。

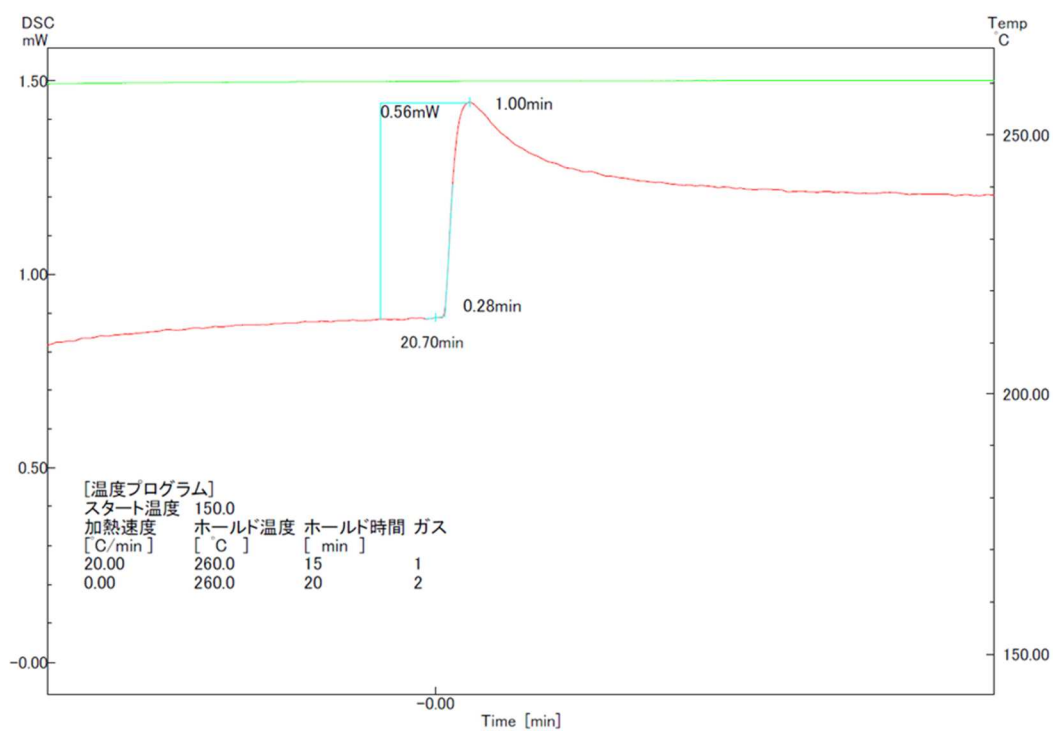


図. 72 バージン NY の DSC (OIT) 曲線

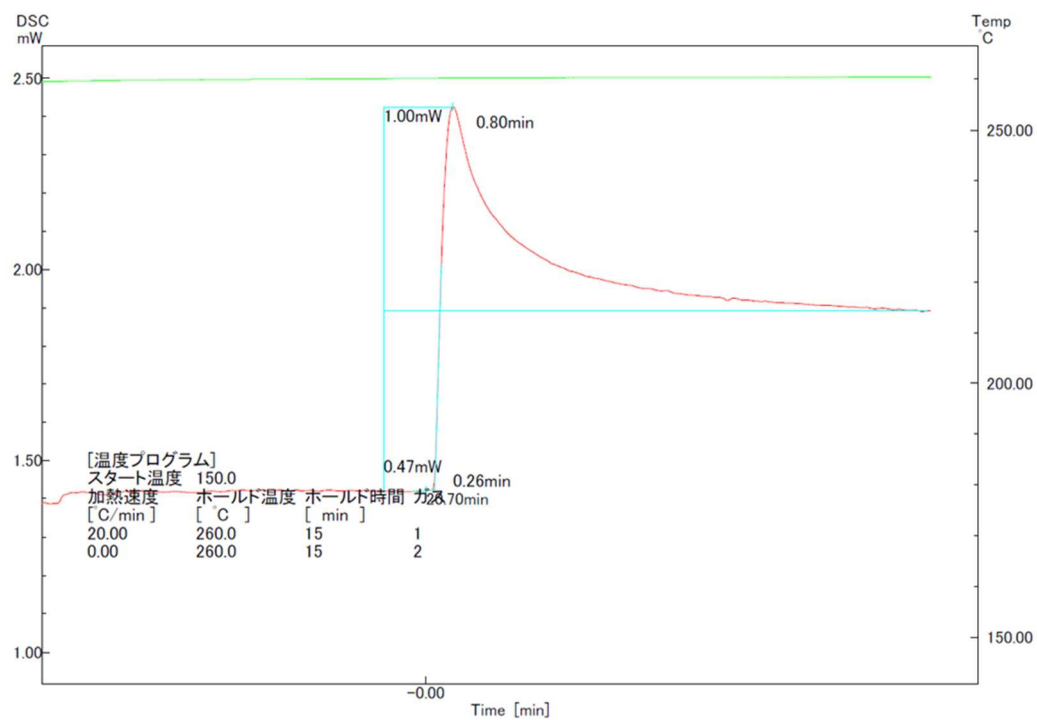


図. 73 リサイクル NY の DSC (OIT) 曲線

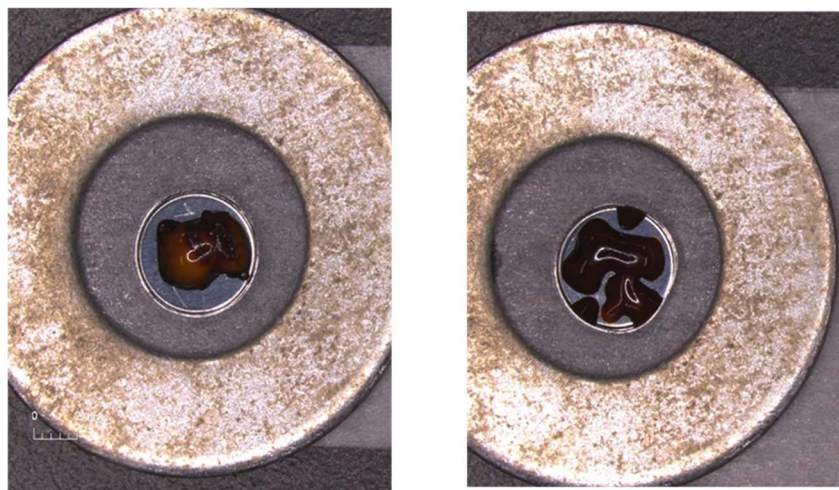


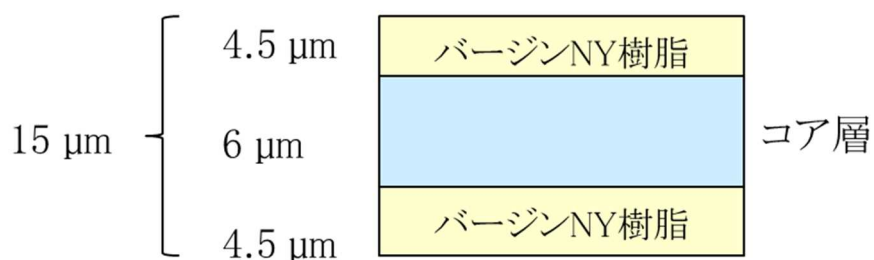
図. 74 DSC 測定後のサンプル (左:バージン NY、右:リサイクル NY)

また、乾燥が不十分なサンプルを成膜しようとしたところ、フィルムに破れが生じ、成膜不能な事態が発生した。これは溶剤が残存することにより、加熱工程において蒸発し、フィルム中で気泡が破裂することにより、破れが発生したものであると考えられた。図．75 は含有率 3%のものを製膜した時のものである。



図．75 溶剤含有サンプルの成膜状況

当社リサイクルナイロンフィルムへの水平リサイクル可能性(所定量添加した時に強度物性、光学特性に問題がないか)を確認するため、積層フィルムの中間層(コア層)に、対フィルム 8%相当のリサイクル NY 樹脂を使用したナイロンフィルムを成膜し、物性を確認した。



図．76 積層フィルム構成

ナイロンフィルムはTダイ法逐次二次延伸法を用いて成膜した。設備概要を下記に示す。

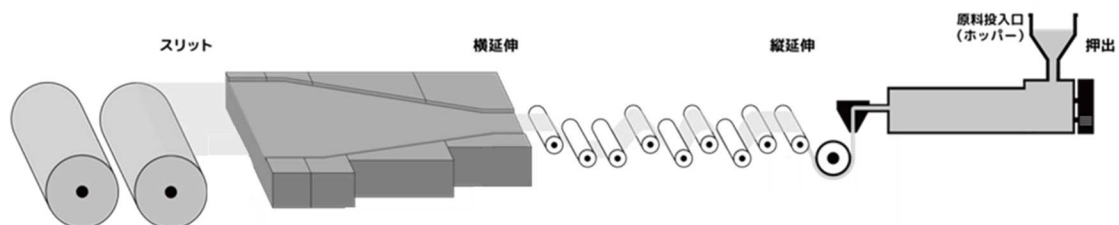


図. 77 逐次二軸延伸設備概要



図. 78 設備外観

- ① 一軸押出機で樹脂原料を混錬する
- ② フィードブロック内で樹脂を混合しTダイで拡幅する

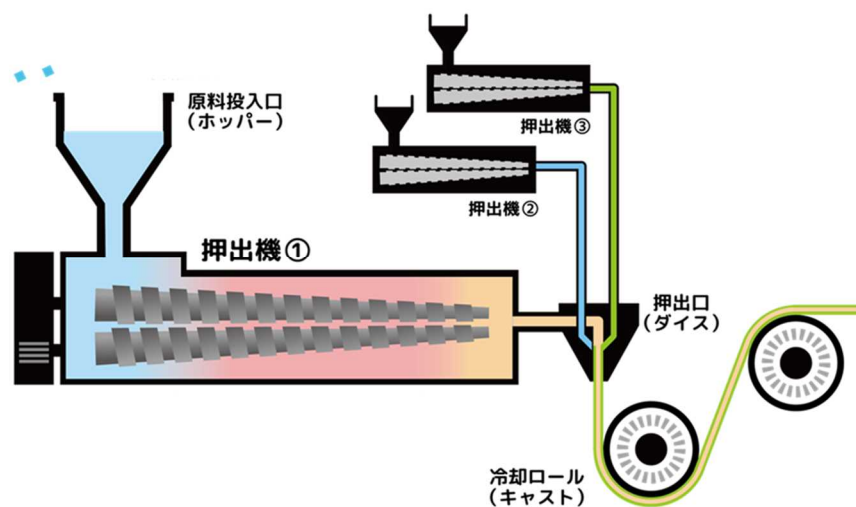


図. 79 押出工程

- ③ 押し出された樹脂をキャストイングし、シート状に成型する
- ④ 複数のロールから構成される縦延伸機により、ロールの周速差をつけることで延伸する

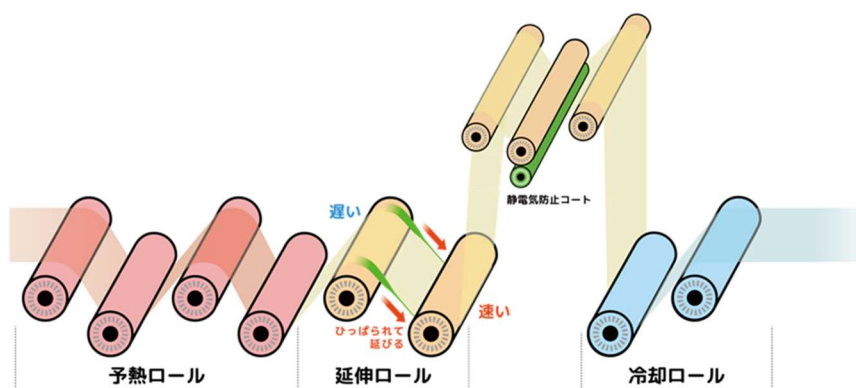
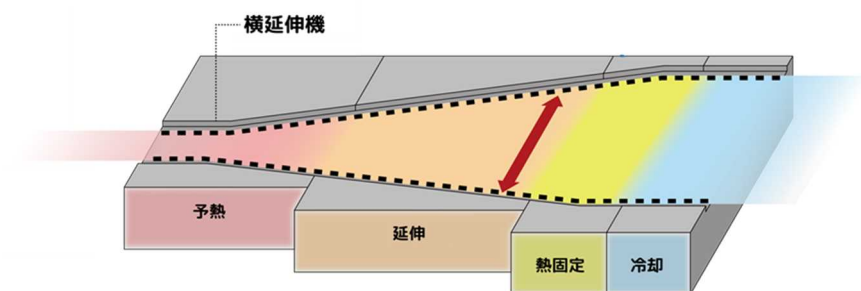


図. 80 縦延伸工程

- ⑤ フィルム両端をクリップで挟み、テンターと呼ばれる高温室内で徐々に広げて延伸する



図．81 横延伸工程

⑥ 巻き取り機で巻き取り製品化する



図．82 フィルム外観 リサイクルNY樹脂品添加品(左)通常品(右)

成膜した積層フィルムの物性の測定方法と、測定結果を以下に示す。

〈ヘイズ〉

MD 方向に約 5 cm×TD 方向に約 10 cm のサンプルを作成し、ヘイズ計を用いて測定した。



図．83 ヘイズ測定器

〈光沢度〉

MD 方向に約 10 cm×TD 方向に 5 cm のサンプルを作成し、光沢計を用いて測定した。



図．84 光沢測定器

〈貫孔強度〉

T D方向に長くサンプリングし、紙テープの端から端が 8.5 cm になるようにテープを貼った。ストログラフに貫孔強度測定用の治具を取り付け、治具の間にサンプルを平行に挟み、レバーを上から押さえて固定し、測定した。

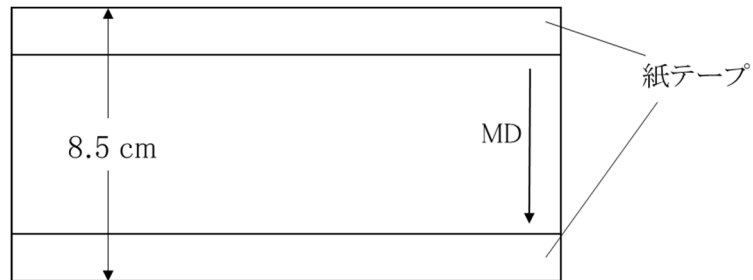


図. 85 貫孔強度測定用サンプル

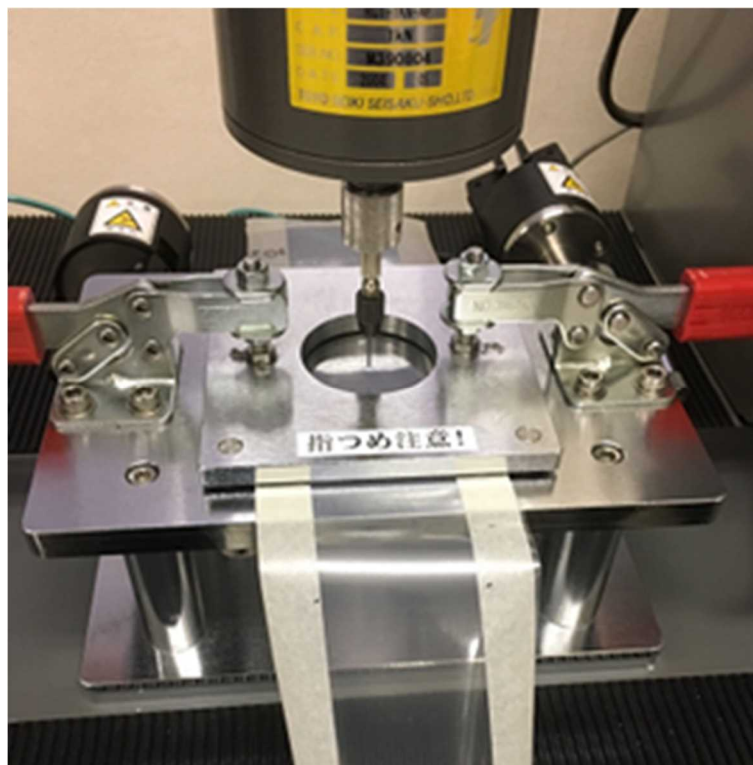


図. 86 貫孔強度測定用治具

〈衝撃強度〉

MD 方向に約 10 cm×TD 方向に約 10 cm のサンプルを作成し、フィルムインパクトテストを用いて測定した。



図．87 フィルムインパクトテスト

〈ゲルボフレックス〉

MD 方向に約 35 cm×TD 方向に約 36 cm のサンプルをカットした。フィルムの内面同士を合わせ、MD 方向にシールし、サンプルを作成した。ゲルボフレックステスターにサンプルをセットし、測定した。1000 回終了後、サンプルを取り出し、標線を 10 cm 間隔で入れ、標線の片方をシールした。サンプルの中にシールチェッカーを吹きかけ、標線間の穴の数を測定した。

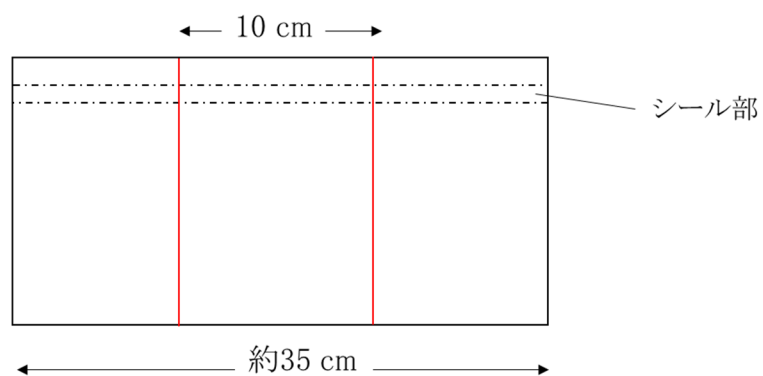


図. 88 ゲルボフレックス測定用サンプル



図. 89 ゲルボフレックステスター

表. 18 積層フィルム試作品（1回目）

測定項目		基準値	ref	リサイクル品添加 (対フィルム 4%)
ヘイズ	(%)	<15	7.8	8.9
光沢度	(%)		143.6	138.7
貫孔強度@5°C	(N)	5<	9.22	9.99
衝撃強度@5°C	(J)	0.5<	0.57	0.63
ゲルボフレックス @5°C	個	-	6	1
引張強度(MD/TD)	(MPa)		170/401	172/278
引張伸度(MD/TD)	(%)		68/47	65/33
ヤング率(MD/TD)	(GPa)		4.0/2.5	3.6/2.5

リファレンスと比較して、若干ではあるがヘイズ(透明性)と光沢度に変化が見られた。回収した NY 樹脂の影響か調査するため、さらに添加量を増やし対フィルム 8%添加品で製膜した結果を下記に示す。

表. 19 積層フィルム試作品（2 回目）

測定項目		基準値	ref (高粘度樹脂ベース)	リサイクル品添加 (対フィルム 8%)
ヘイズ	(%)	<15	4.8	4.9
光沢度	(%)		154.9	156.9
貫孔強度@5°C	(N)	5<	8.85	9.57
衝撃強度@5°C	(J)	0.5<	0.80	1.09
ゲルボフレックス @5°C	個	-	1	1
引張強度(MD/TD)	(MPa)		218/340	261/335
引張伸度(MD/TD)	(%)		102/54	109/56
ヤング率(MD/TD)	(GPa)		4.7/3.3	4.1/3.4

4%添加品では悪化傾向にあった光学特性が、8%添加品では問題がないことがわかった。よって、4%添加品でみられた悪化原因については、リサイクル NY 樹脂を添加したこと以外と考えられる。

次にリファレンスとリサイクル品（対フィルム 8%）の色差（ ΔE ）を測定した。フィルム 1 枚のみでの測定では ΔE が 0.1 であり、10 枚重ねた状態での測定では ΔE が 0.6 となった（表.20、表.21）。したがって、フィルム 1 枚では識別不可レベルの色差であることがわかった。



図. 90 色彩色差計

表. 20 フィルム 1 枚の色調

	L*	a*	b*
ref (高粘度樹脂ベース)	93.74	-0.38	4.16
リサイクル品添加 (対フィルム 8%)	93.8	-0.44	4.24

表. 21 フィルムを 10 枚重ねた際の色調

	L*	a*	b*
ref (高粘度樹脂ベース)	90.04	0.07	3.04
リサイクル品添加 (対フィルム 8%)	89.72	-0.05	3.47

今回のリサイクル樹脂 8%添加品の物理的特性、光学的特性は、バージン樹脂同等であり、実用可能レベルと判断した。

2.2.NY/印刷層/PE ラミネートフィルムの分離方法検討

弊社ナイロンフィルムは前段で述べた通りラミネート品として使用されるため、ラミネート品からの分離を実施した。

2.2.1.NY 樹脂回収方法の検討

ラミネート品をパイロット設備に投入し、NY 樹脂を抽出、回収することを検討した。使用したラミネートフィルムは図. 91 のような構成である。基材となる NY 層には当社バリアナイロンフィルムを用い、押し出しラミネートによりシール層の CPP フィルムと張り合わせたものとなる。本来は打ち抜き端材としてロスが出るが、今回はテストロールを作成し、回収評価を行った。

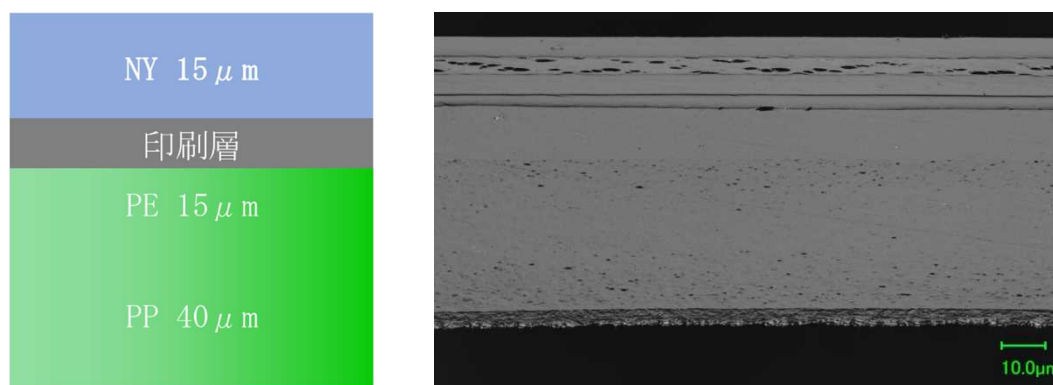


図. 91 テストで使用したラミネートフィルムの構成と断面

回収条件、結果を表.22 に示す。試験 No.1 ではそのままフィルムをかごに投入し回収を試みた。試験 No.1 ではテストロールからフィルムをはぎ取り、そのままかご投入して回収を試みた。回収後の非溶解成分取り出し時に、非溶解成分(今回の場合は PP、PE 混合樹脂)が投入かごにくっつき、取れなくなることが判明した。NY 樹脂収率は問題ないが、取り出し時の処理が課題である。

そこで対策として、試験 No.2 では図. 92 左のようにかごに投入する前にネット状のものに入れて投入するようにした。収率は少し劣るが PP 樹脂がかご内に張り付くことなく回収でき、次バッチへスムーズに移行できることが分かった。



図. 92 左：回収時にカゴ底面に張り付いている様子

右：耐熱ネットに入れて投入した様子

表. 22 NY/印刷層/PO ラミネートフィルムからの回収条件、結果

試験 No.		1	2
溶媒設定温度	(°C)	190	190
溶解濃度 ^{*1}	(wt%)	0.4	0.6
真空度	(Mpa)	-0.09	-0.09
ページ回数	回	1	1
循環時間	(min)	60	60
水添加時温度	(°C)	118.2	120.0
水添加割合	(%)	94.8	92.6
晶析温度	(°C)	77.1	64.5
乾燥温度	(°C)	100	100
乾燥時間	(h)	2	2
収率 ^{*2}	(%)	n.d. ^{*3}	76.8

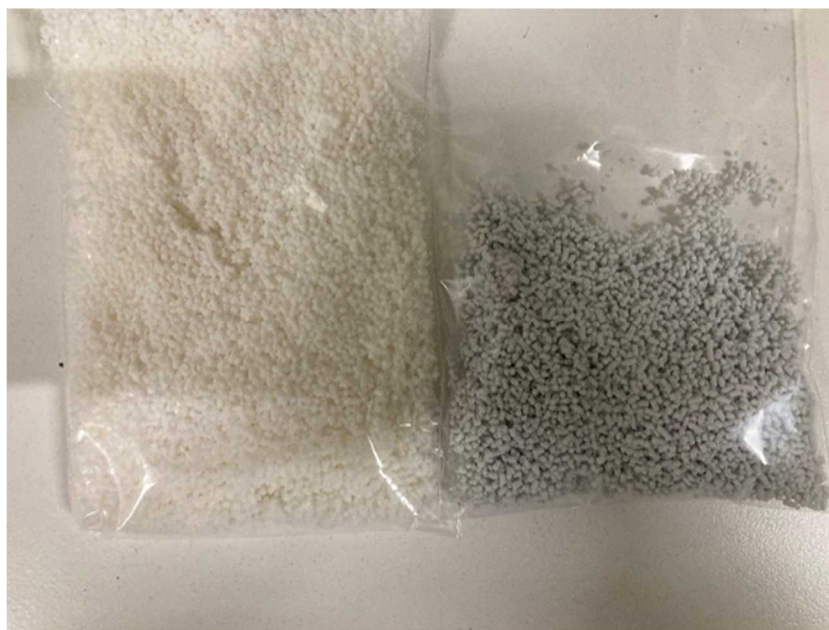
*1 溶解時に使用した溶液に対しての NY 樹脂濃度

*2 下記算出式にて求めた

収率(%)=(回収 NY 樹脂重量/投入した NY/印刷層/PO ラミネート樹脂の NY 重量)*100

*3 基材に他社フィルムを使用しているため算出不可

回収 NY 樹脂は印刷層の影響を受け、少し青みがかった。印刷層の顔料成分が溶媒であるプロピレングリコールに溶解し NY 樹脂側へ移ったと考えられる。今後、無地フィルムとして活用するためには溶剤で移行しないようなインキの選定、もしくは無地の端材限定で実施する方法が好ましい。



図．93 回収NY樹脂

右：無地フィルムからの回収品、左：ラミネートフィルムからの回収品)

分子量分布の測定結果を示す（図．94、図．95）。回収したNY樹脂側には図．95赤枠部の低分子量成分が増えていた。基材フィルム由来のもの(分解等)による影響、もしくは印刷成分による影響、ラミネート接着剤の影響が考えられる。

図1 Ny フィルムの溶出曲線
PMMA換算分子量分布測定結果

ピーク No.	Mn	Mw	Mw/Mn
1	18,558	70,991	3.825
ALL	18,558	70,991	3.825

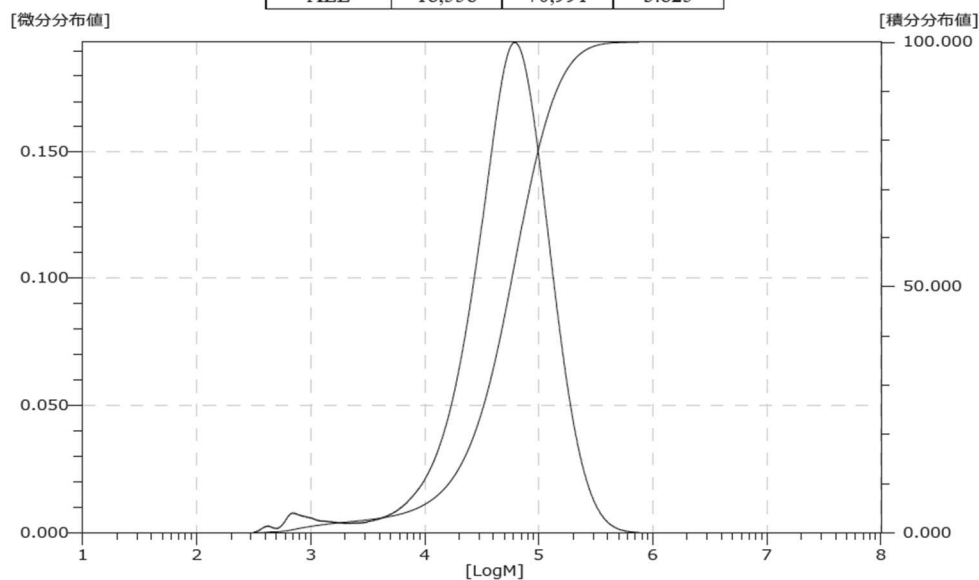


図. 94 基材フィルムの GPC チャート

PMMA換算分子量分布測定結果

ピーク	Mn	Mw	Mw/Mn
1	16,602	60,757	3.660
2	145	149	1.026
ALL	1,596	55,734	34.910

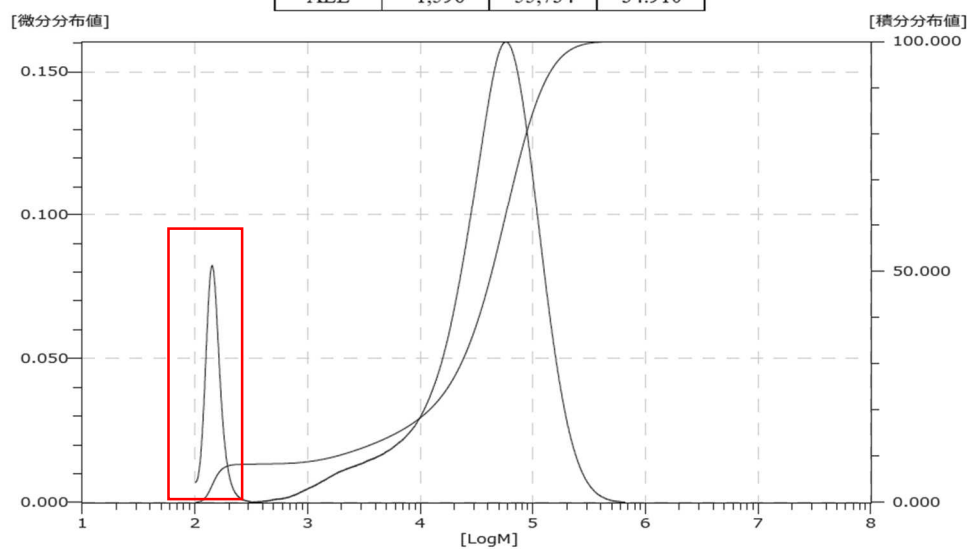
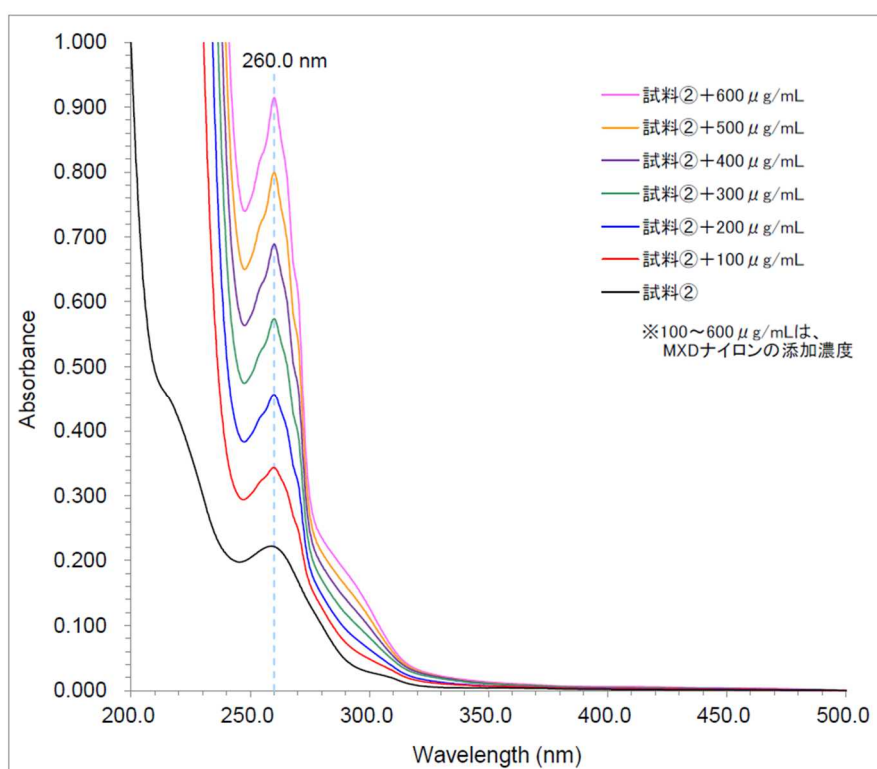
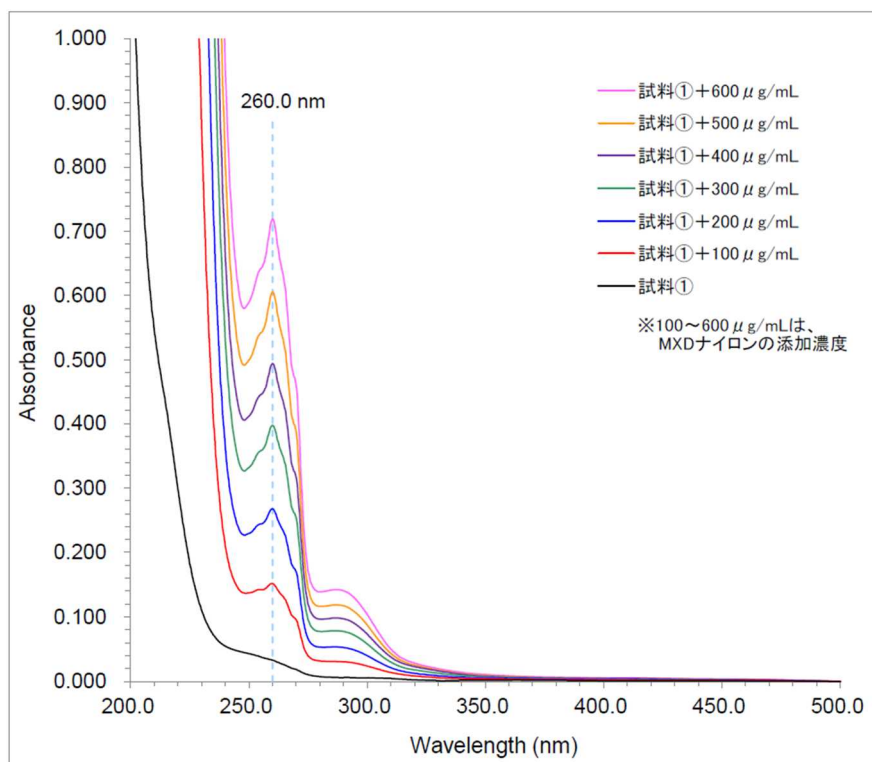


図. 95 回収 NY 樹脂の GPC チャート

回収した NY 樹脂の組成について分析を実施した。基材には 6 ナイロン、66 ナイロン、MXD ナイロンを含むため、まずは MXD ナイロンの定量分析を紫外可視分光光度計 (UV) で測定することにより試みた。

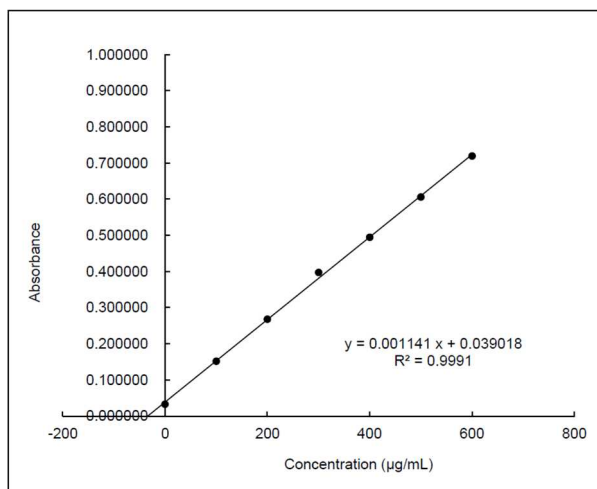
MXD ナイロンに特有の吸収波長である 260nm の吸光度を基に定量を試みたが、以前の検討結果より夾雑成分(主成分の 6 ナイロンと推察)の影響を受けたため標準添加法による定量化を検討した。

試料およびその各添加溶液の UV 測定結果を以下に示す。

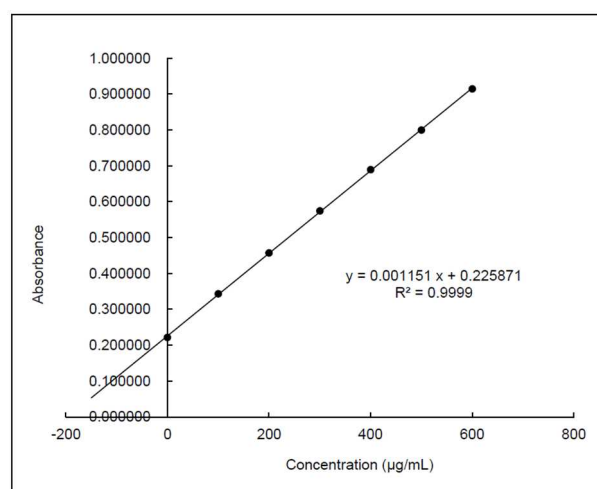


図．96 回収前基材フィルム(上)、回収後 NY 樹脂(下)

および各添加溶液の UV スペクトル



(A) MXDナイロン添加濃度 (μg/mL)	(B) 260.0nmの吸光度
0	0.032834
100	0.151693
200	0.267804
300	0.397182
400	0.494744
500	0.605923
600	0.719505



(A) MXDナイロン添加濃度 (μg/mL)	(B) 260.0nmの吸光度
0	0.221587
100	0.343104
200	0.457021
300	0.574100
400	0.689094
500	0.799579
600	0.914552

図. 97 標準添加法による検量線 (上:回収前基材フィルム、下:回収後 NY 樹脂)

表. 23 試料中の MXD ナイロン含有量の定量結果

試料	(A) 試料量 (g)	(B) 検量線	(C) 溶液中濃度 (μg/mL)	(D) 検体中の MXD ナイロン含有 量 (wt%)
基材フィルム	0.0101	$Y=0.001141X + 0.039018$	34.2	定量できず (100)
回収 NY 樹脂	0.0102	$Y=0.001151X + 0.225871$	196	定量できず (580)

両試料ともに直線性の良い検量線結果が得られたが、定量値は共に 100wt%以上を示し、定量することはできなかった。原因としては前述の通り夾雑成分の影響が大きいと考えられる。そこで、 ^1H -NMR による定量化を試みた。

^1H -NMR 測定結果を表. 25 に示す。回収 NY 樹脂はやや MXD ナイロン成分が低い傾向にあることが判明した。MXD ナイロンは使用溶剤であるプロピレングリコールに溶けにくいため MXD ナイロン成分が相対的に減少したと推察された。

表. 24 MXD ナイロンの含有量

試料	MXD ナイロン含有量 (wt%)
基材フィルム	28
回収 NY 樹脂	19

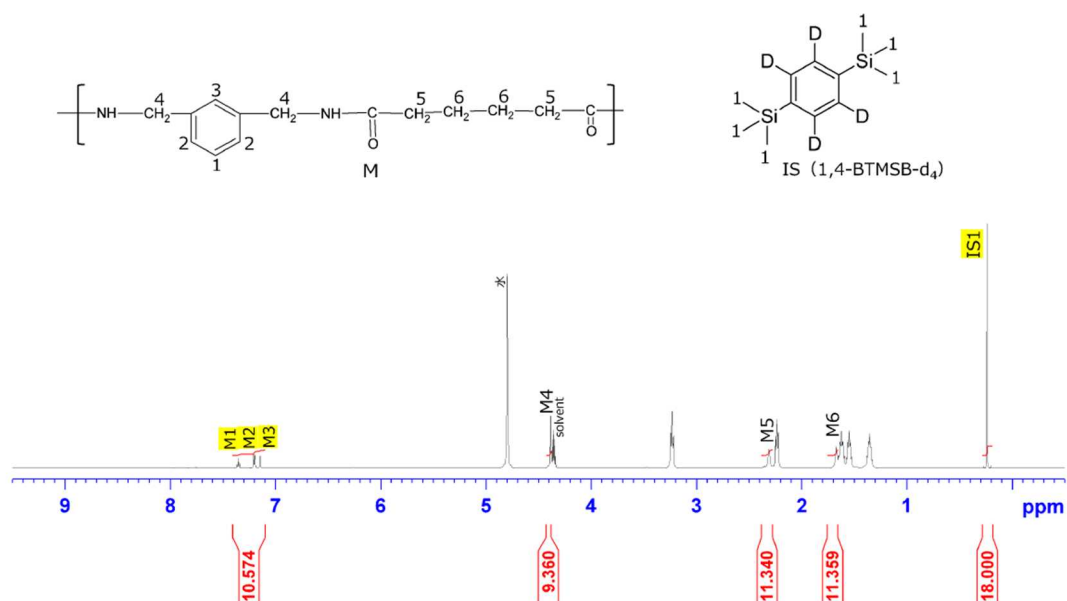


図. 98 回収前基材フィルムの ^1H NMR

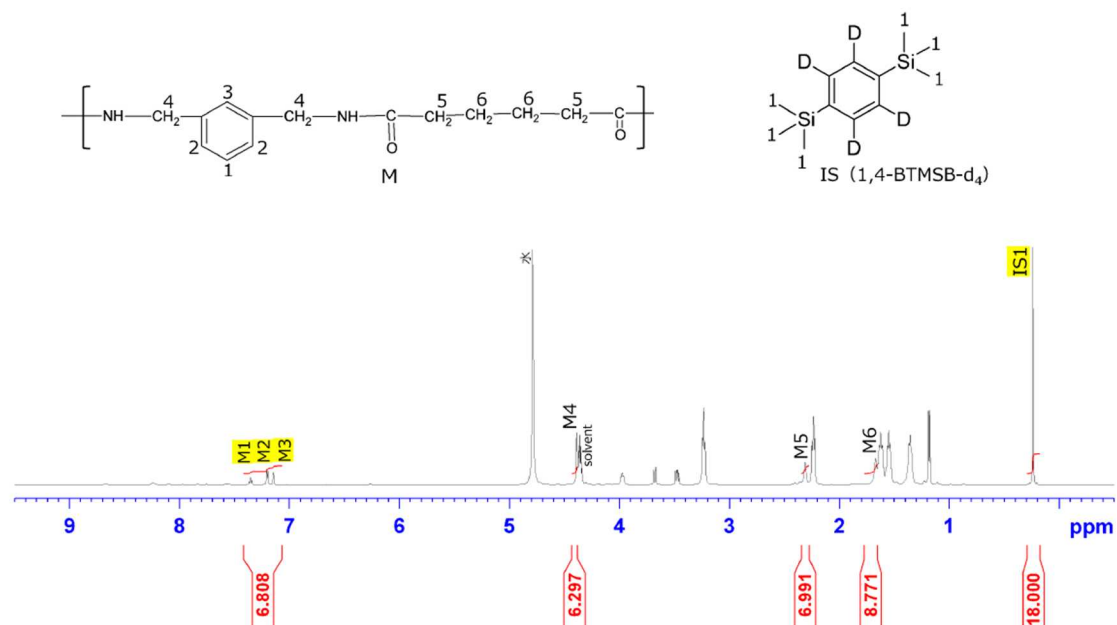
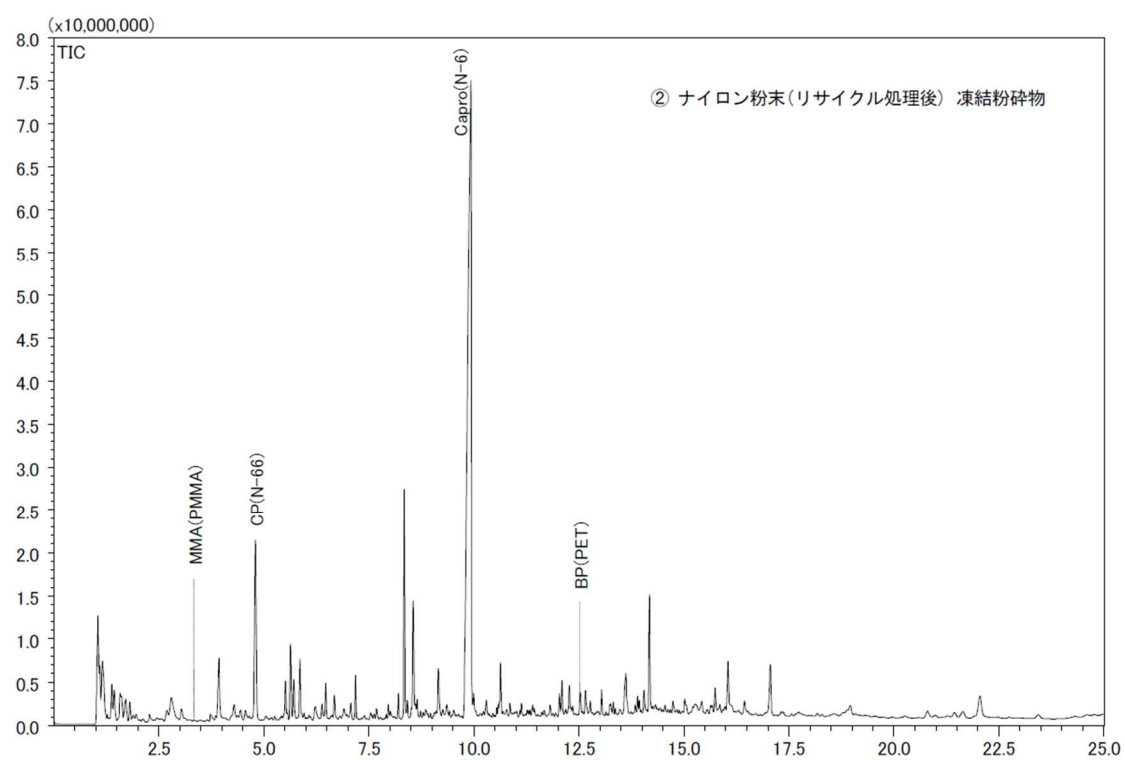


図. 99 回収後 NY 樹脂の ^1H NMR

また、GC/MS 分析による 6 ナイロン、66 ナイロンの定性結果を確認した。回収前と回収後の 6 ナイロン、66 ナイロン成分は MXD ナイロン同様変わりがみられるためフィルム化した時の影響を確認する。

表. 25 試料中の組成

分析対象樹脂	相対含有量(wt%)*1	
	回収前ラミネートフィルム	回収 NY 樹脂
PE	4.9	非検出(<0.1)
PP	57.2	非検出(<0.1)
PMMA	<0.1	<0.1
PET	2.0	2.0
Ny6	24.4	71.4
Ny66	11.5	26.7



図．100 回収NY樹脂のGC/MS分析結果

また、回収NY樹脂を使用し、2.1.3同様フィルム化の検討を試みた。ラミネートフィルムから回収したNY樹脂においても、成膜することができた。



図. 101 プラストミル装置による成膜（バージン NY）



図. 102 プラストミル装置による成膜（リサイクル NY）

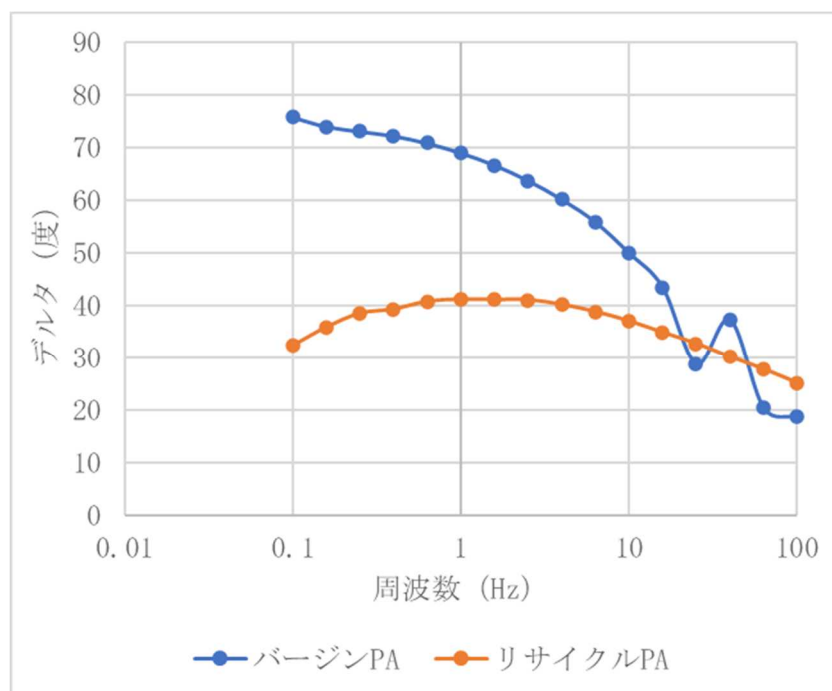
サンプル写真を下記に示す。バージン NY 樹脂使用の単膜フィルムと比較し、黄変が見られた。今後、物性評価を実施する予定である。



図．103 フィルム写真

(右：バージン NY 使用フィルム、左：リサイクル NY 使用フィルム)

NY/印刷層/P0 ラミネートフィルムからの回収した NY 樹脂についても窒素雰囲気下で粘弾性特性を評価した。その結果、リサイクル NY はバージン NY に比べて、測定温度によらず弾性傾向であり、その傾向は周波数の低い領域で顕著であった。また、バージン NY は測定温度 230℃ の高周波数領域において異常値がみられており、これらについては再検証の必要があると考えている。



図．104 バージン NY とリサイクル NY の周波数依存性 (230℃)

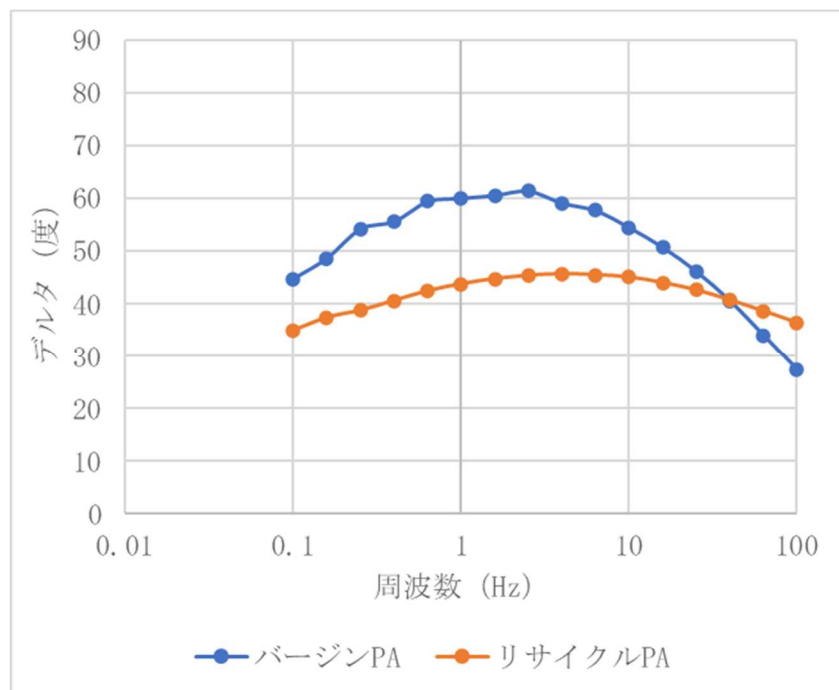


図. 105 バージン NY とリサイクル NY の周波数依存性 (245°C)

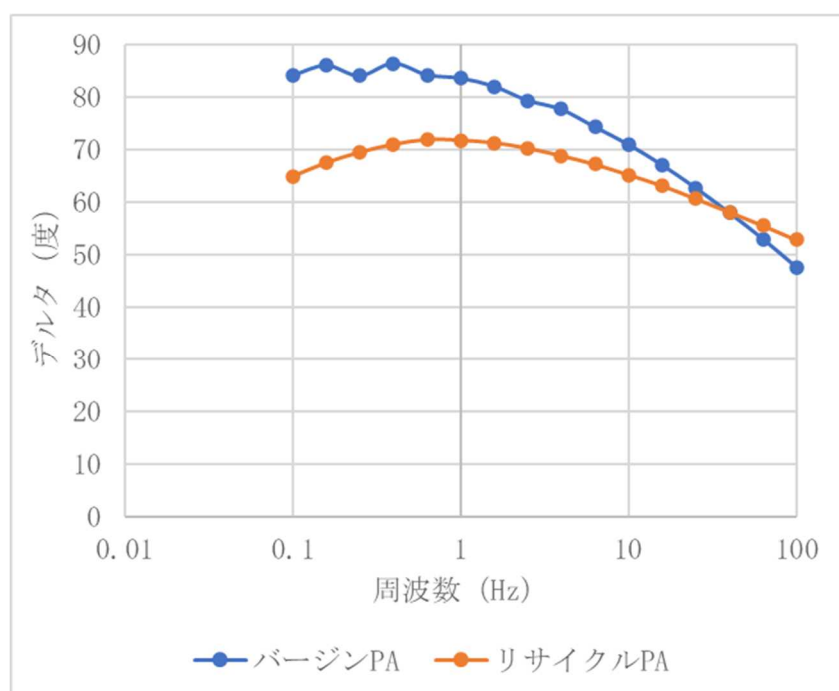


図. 106 バージン NY とリサイクル NY の周波数依存性 (260°C)

DSC 測定の結果、バージン NY、リサイクル NY とともに 208℃と 218℃だけでなく、230℃前後にも融解による吸熱ピークが観測されており、NY/PET 積層フィルムから回収した NY 樹脂と比べて融点の高い MXD ナイロンが比較的多く含まれていることが示唆された。また、融解熱量はバージン NY が約 44J/g、リサイクル NY が約 36J/g と異なっている。

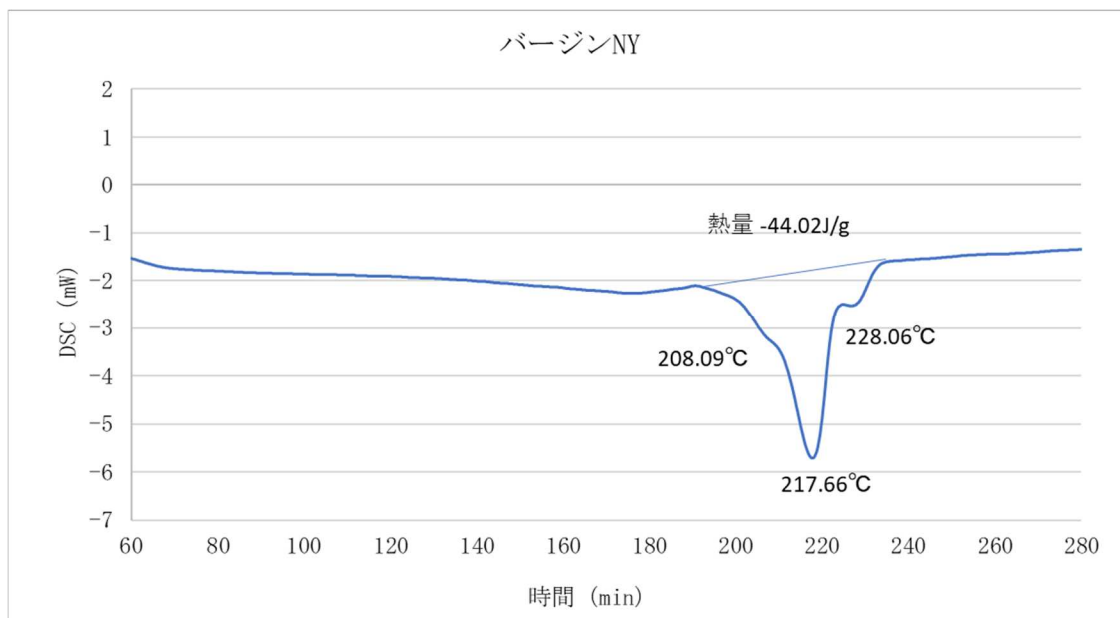


図. 107 バージン NY の DSC 曲線

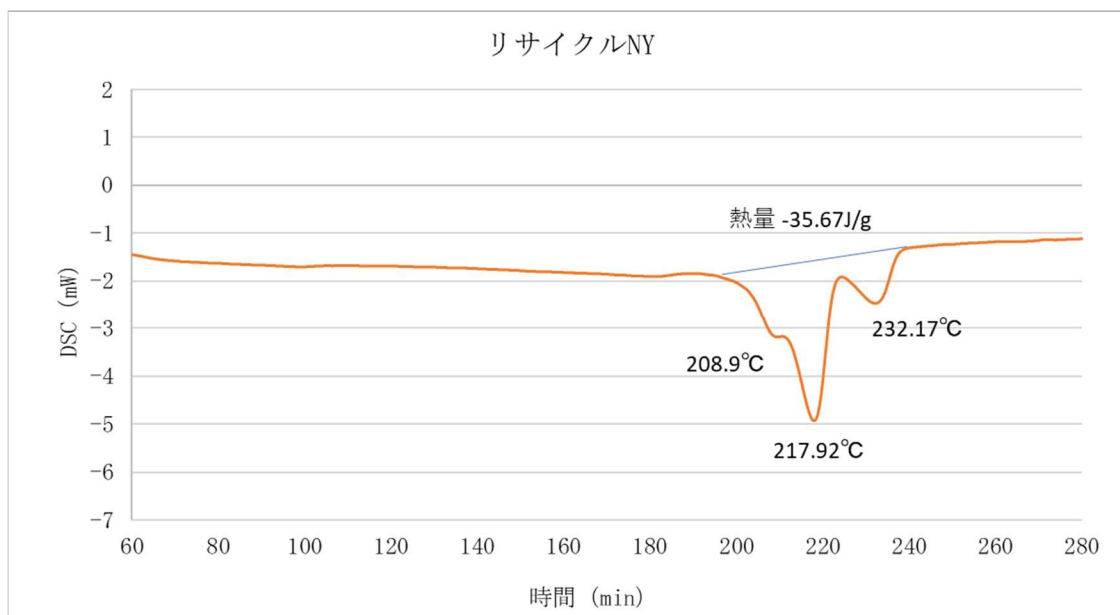


図. 108 リサイクル NY の DSC 曲線

酸化誘導時間測定の結果、リサイクル NY のほうがバージン NY に比べて酸化誘導時間が若干長くなっており、測定後の変色の状態とは異なる傾向を示している。

このように、NY/PET 積層フィルムから回収した NY 樹脂と NY/印刷層/PO ラミネートフィルムからの回収した NY 樹脂では、それぞれバージン NY 樹脂と比較して異なる傾向を示す結果も見られるため、今後、多角的な検証を行い、判断していきたいと考えている。

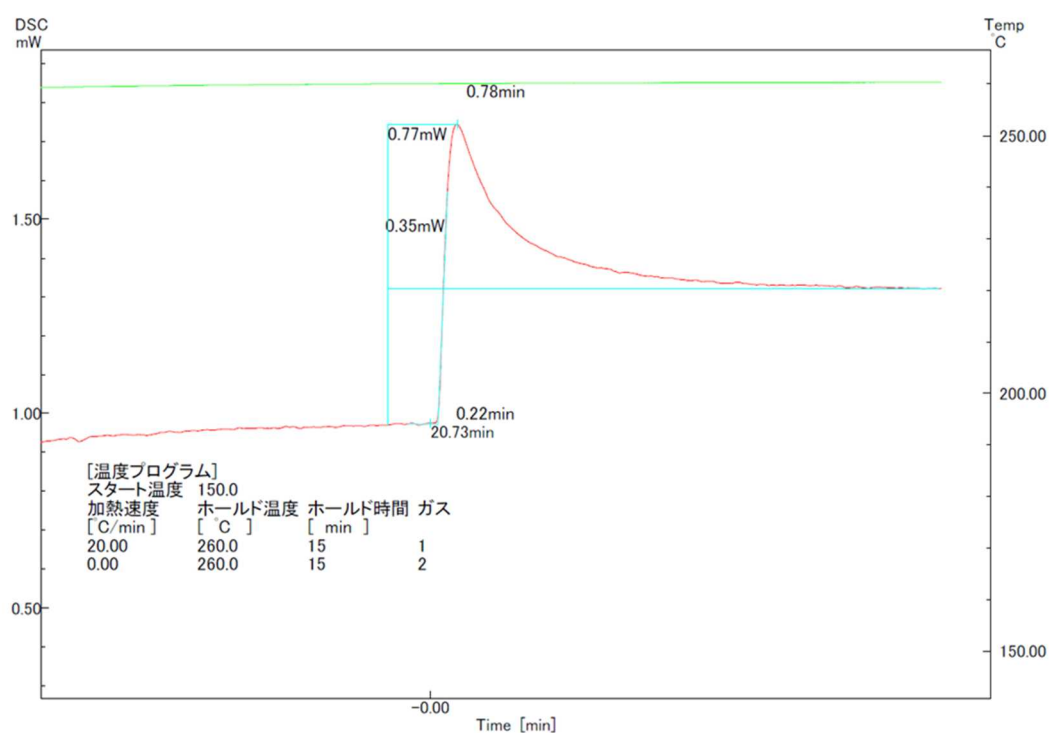


図. 109 バージン NY の DSC (OIT) 曲線

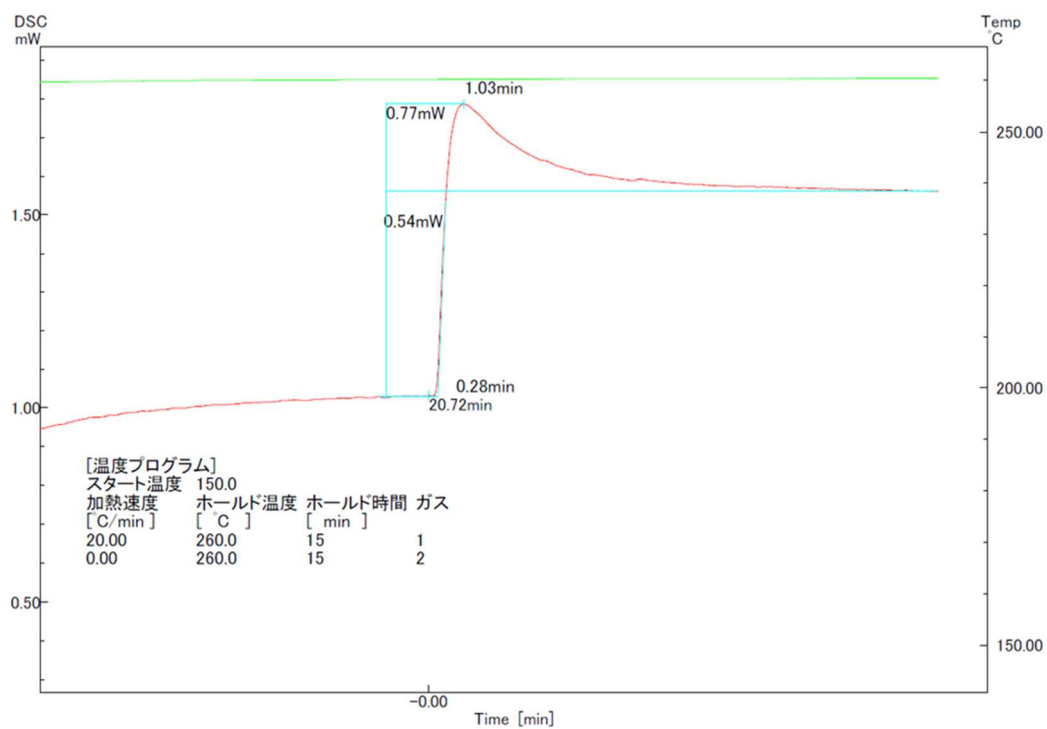


図. 110 リサイクル NY の DSC (OIT) 曲線

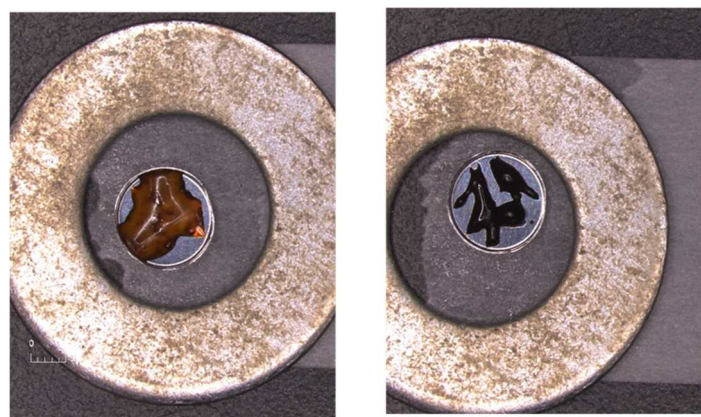


図. 111 DSC 測定後のサンプル (左: バージン NY、右: リサイクル NY)

2.2.2.P0 樹脂回収方法の検討

ラミネート品から NY 樹脂を回収する段階でプロピレングリコールに非溶解の PP/PE (P0) 樹脂がかごに貼り付く課題があるため、P0 樹脂を先に回収する方法を検討した。

P0 樹脂を溶解させる溶剤についても溶解度パラメータ (SP 値) と消防法上の安全性および価格の 3 点から検討を行った。P0 を溶解する溶媒としてはリモネンが知られているが、リモネンは消防法で第 2 石油類に該当し、指定数量内での運用を考えると第 3 石油類あるいは第 4 石油類が望ましいと考えた。PE の溶解パラメータは 7.7~8.4 であり、該当する溶剤のなかで、安全性 (判断基準…消防法：3 石以上、PRTR・毒劇物該当なし) と価格を考慮すると、ドデカンとエチルベンゾエートが好適であることがわかった。また、沸点も若干高いことからドデカンを選定し、リモネンとドデカンで試験を進めた。

表. 26 オレフィン系溶解溶剤

溶剤	(cal/cm) ^{1/2}	消防法	試薬価格
リモネン	8.9	二石非水	500ml (5,400 円)
ドデカン	7.9	三石非水	500ml (6,700 円)
2-ウンデカノン	7.8	三石非水	500ml (10,300 円)
ジヘキシルエーテル	8.0	三石非水	25ml (4,200 円)
デシルアクリレート (<i>i</i>)	8.2	三石非水	25ml (29,700 円)
エチルベンゾエート	8.2	三石非水	500ml (5,670 円)
アネトール (<i>p</i>)	8.4	三石非水	500g (18,200 円)

*試薬価格は富士フィルム和光純薬株式会社または東京化成工業株式会社のウェブサイト^{[5] [7]}の価格を参照

回収試験をラボ試験にて実施した結果を表．27 に示す。

表．27 オレフィン系樹脂回収条件

回収条件		使用溶剤 リモネン	使用溶剤 ドデカン	備考
溶解温度	℃	117	117	実測値
溶解時間	min	30	30	
溶解濃度	wt%	2	2	
P0 収率 ^{*1}	%	81.6	82.5	
貧溶媒添加量 ^{*2}	%	100	100	
重量平均分子量	Mw	397,000	396,000	分離前 411,000
分子量分布	Mw/Mn	5.5	5.4	分離前 5.7
乾燥温度	℃	110	110	真空下
乾燥時間	h	1	1	
回収 P0 色見		白色	白色	

*1 下記算出式にて求めた

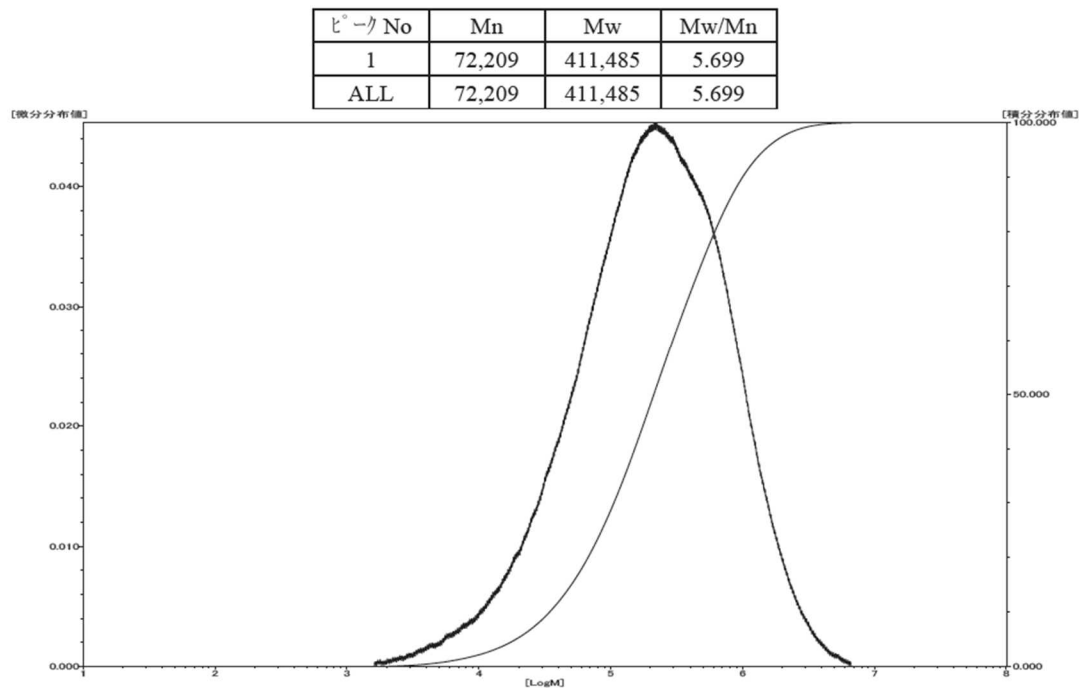
収率(%)=(回収 P0 樹脂重量/投入した NY/印刷層/P0 ラミネート樹脂の P0 重量)*100

*2 貧溶媒はエタノールを使用、添加量は溶媒に対しての割合を記載

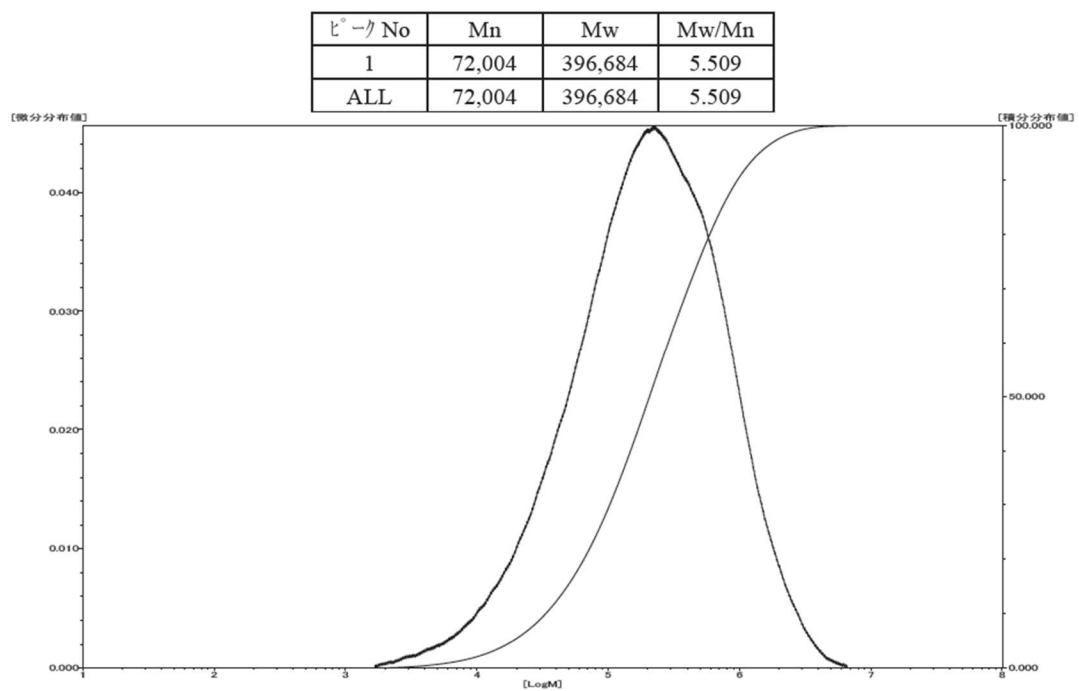


図．112 回収した P0 混合樹脂

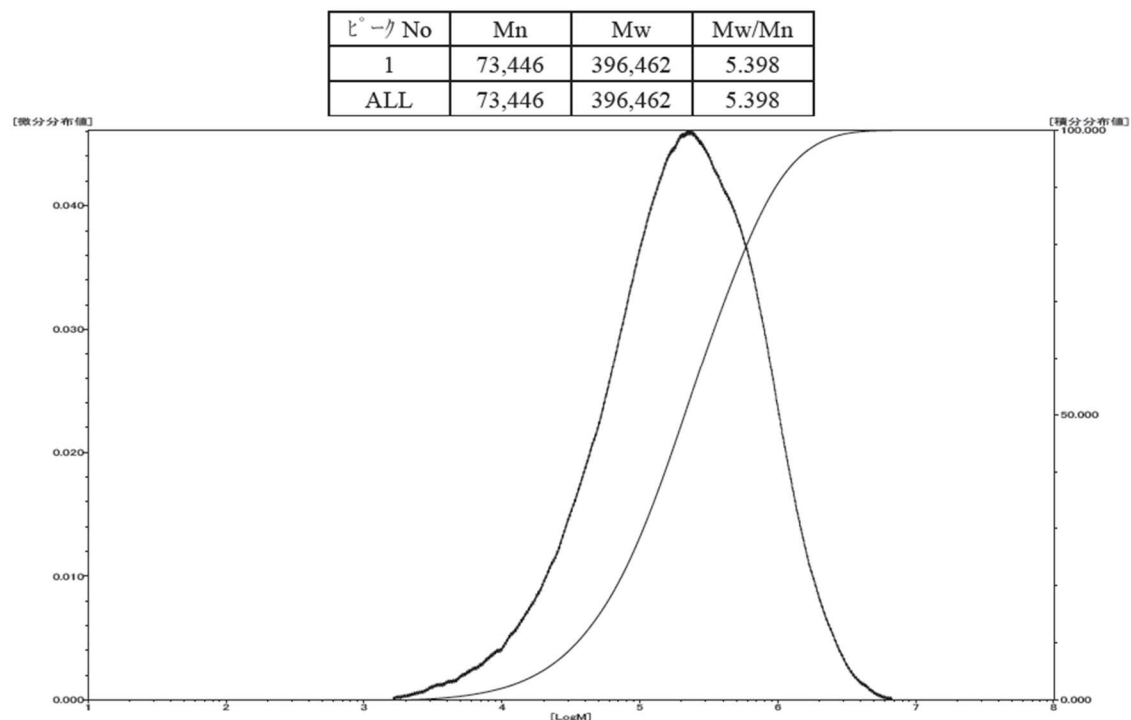
回収した P0 樹脂の分子量分布、組成分析の結果を示す。分子量については回収前、回収後大きな差がなく、劣化している傾向はみられなかった（図．113、図．114、図．115）。また組成についても PP および PE の構成比率に大きな変化が見られなかった（表．28、表．29）。



図．113 回収処理前 P0 の分子量分布



図．114 回収処理後 P0 の分子量分布(溶媒：ドデカン)



図．115 回収処理後 P0 の分子量分布(溶媒：リモネン)

表．28 熱分解 GC/MS 分析による樹脂の定性・定量結果

分析対象樹脂	相対含有量(wt%) ^{*1}		
	回収前ラミネート フィルム	回収樹脂 (溶媒：ドデカン)	回収樹脂 (溶媒：リモネン)
PE	4.9	6.6	8.2
PP	57.2	93.4	91.8
PMMA	<0.1	非検出(<0.1)	非検出(<0.1)
PET	2.0	非検出(<0.1)	非検出(<0.1)
Ny6	24.4	非検出(<0.1)	非検出(<0.1)
Ny66	11.5	非検出(<0.1)	非検出(<0.1)

*1 相対含有量：分析対象樹脂の含有量の合計を 100wt%とした場合の含有量を示す

表. 29 PE と PP の構成比率の算出結果

分析対象樹脂	相対含有量(wt%)		
	回収前ラミネート フィルム	回収樹脂 (溶媒：ドデカン)	回収樹脂 (溶媒：リモネン)
PE	4.9	6.6	8.2
PP	57.2	93.4	91.8
PE と PP の 構成比率 ^{*1}	12	14	11

*1 PE と PP の構成比率：PP の相対含有量/PE の相対含有量として算出

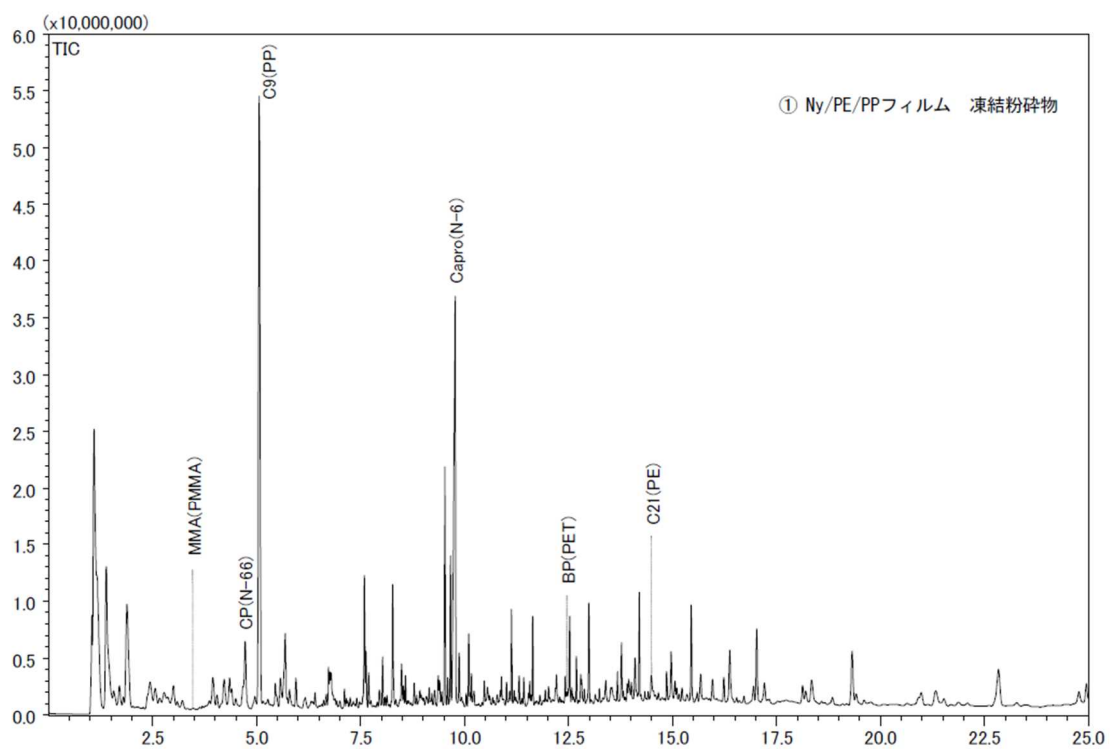


図. 116 回収前ラミネートフィルムの熱分解 GC/MS 分析結果

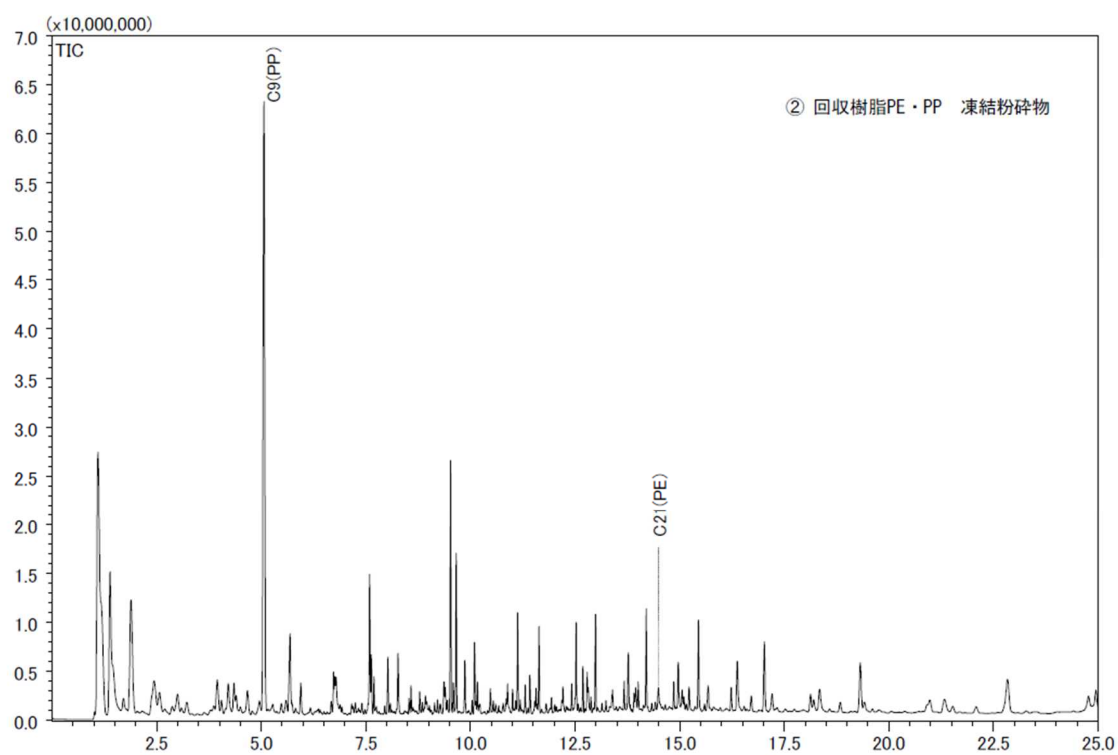


図. 117 回収後 P0 樹脂(溶媒：ドデカン)の熱分解 GC/MS 分析結果

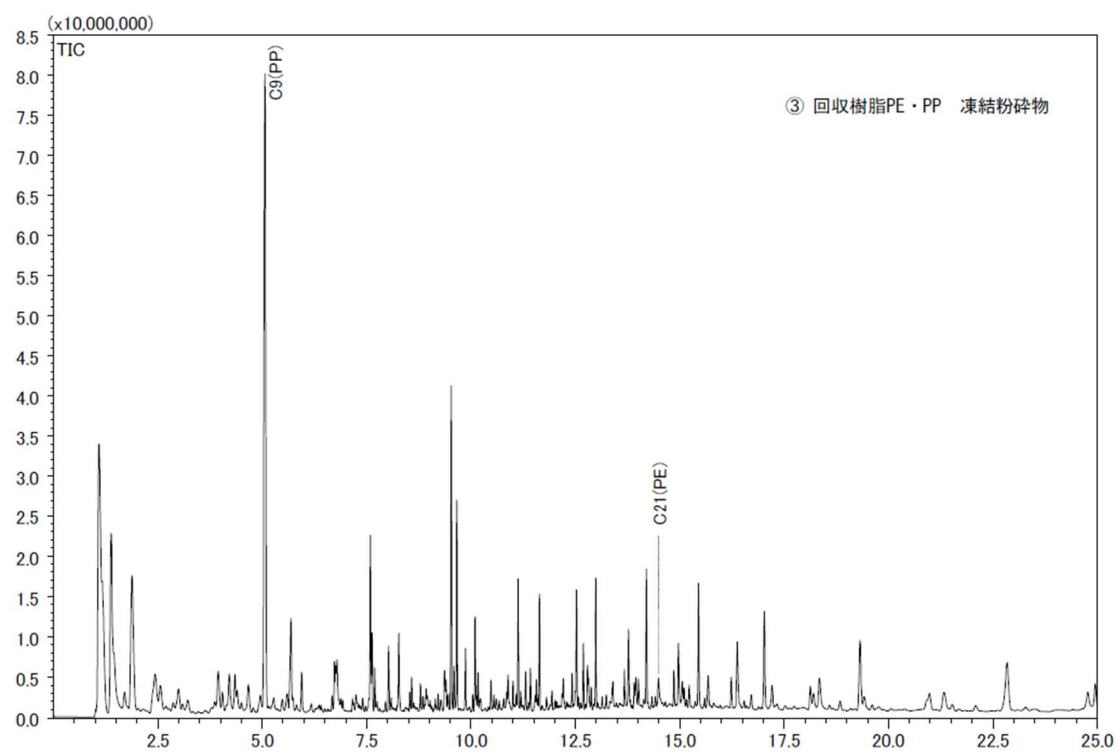


図. 118 回収後 P0 樹脂(溶媒：リモネン)の熱分解 GC/MS 分析結果

本プロセスで回収できることが判明したが、商業的な運用を考えると、溶剤の使用、蒸留工程を加味し、コストが大幅にかかることがわかる。NY 樹脂の溶解で使ったプロピレングリコールの試薬価格は表. 4 より 500ml あたり 2,100 円であり、P0 樹脂の溶解で使ったリモネンとドデカンの試薬価格は表. 22 よりそれぞれ 500ml あたり 5,400 円、6,700 円である。試薬価格で比較すると、P0 樹脂を溶解する場合は NY 樹脂を溶解する場合に比べて溶剤費だけでも約 2.5 倍のコストがかかる。そのため、本工程の商業化は困難と判断し、NY 樹脂を回収し、非溶解物として P0 樹脂を回収する方法が好ましいと考える。

2.3.LCA の検証・評価

2.3.1.概要

LCA 評価では、下記の回収試験水準毎の回収原料の品位と CO2 排出量の傾向を把握し、最適な実装に向けた課題を抽出することを目標にしていた。

- ① NY/PET 積層フィルムからの NY 回収試験水準毎の環境影響度と回収 NY の品位の傾向を明確にする。更にフィルム製造試験の結果を含めて評価する。
- ② 再生溶剤による NY/PET 積層フィルムからの NY 回収試験水準毎の環境影響度と回収 NY の品位の傾向を明確にする。更にフィルム製造試験の結果を含めて評価する。
- ③ NY/印刷層/PE ラミネートフィルムからの NY 回収試験水準毎の環境影響度と回収 NY の品位の傾向を明確にする。
- ④ NY/印刷層/PE ラミネートフィルムからの PE 回収試験水準毎の環境影響度と回収 PE の品位の傾向を明確にする。

事業開始前は CO2 排出量の評価に溶剤に関わる排出量を含めていなかったため、CO2 排出量はベースラインより削減する見込みを持っていた。しかし溶剤を含めた LCA 評価は CO2 排出量がベースラインを大きく上回ったため、現在のパイロット設備のプロセスでは目標の評価ができる段階に至っていないと判断した。このため令和 6 年度はプロセスの課題抽出と、改善した場合の CO2 排出量削減効果の評価を実施することにした。

2.3.2.目的及び調査範囲

2.3.2.1.目的

弊社の製品である NY/PET 積層フィルム等の製造工程で発生する製造屑から、NY 樹脂を再生して原料に戻す原料リサイクルを目的にする。評価対象製品、ベースライン、機能単位について次に示す。

- ・評価対象製品：NY/PET 積層フィルム等において、リサイクル NY 原料を用いたフィルム
- ・ベースライン：NY/PET 積層フィルム等において、バージンの NY 原料のみを用いたフィルム
- ・機能単位：社内のフィルム強度物性基準値を満たす

2.3.2.2.調査範囲

LCA は地球温暖化への影響を対象として、調査範囲は次の①から⑤の範囲とする。

- ①自社の上流にあたる原油採掘から原料製造および弊社工場までの輸送を含めた原料調達範囲
- ②自社の下流にあたる包装材加工業者による印刷・加工、食品メーカー等による商品包装、流通、消費者による使用と包装材廃棄までの範囲
- ③自社にあたるフィルム製造工程および製造工程で発生した製造屑の輸送と廃棄を含めた範囲
- ④評価対象製品の場合に追加される、製造屑を回収して粉碎と異種分離を行う原料リサイクルと、原料リサイクルで発生する粉碎屑等の輸送と廃棄を含めた範囲
- ⑤原料リサイクルで使用する溶剤調達、溶剤再生、溶剤廃棄の範囲

上記のうち②についてはベースラインと評価対象製品で同一の工程と想定されるため、評価対象外とする。ベースラインと評価対象製品のライフサイクルフローを図. 119、図. 120 に示す。

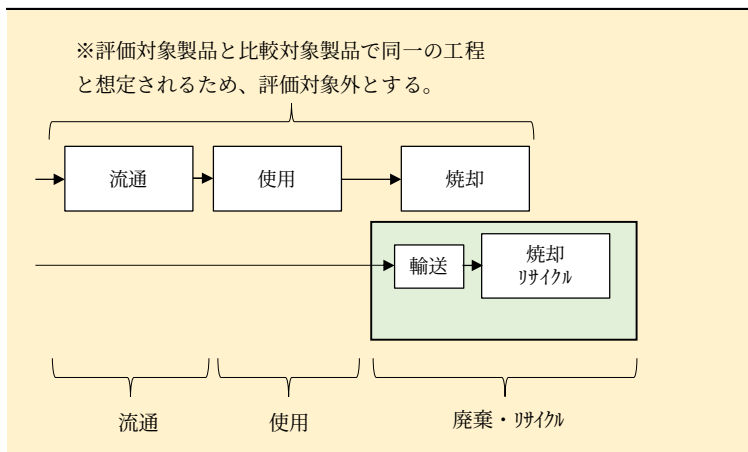
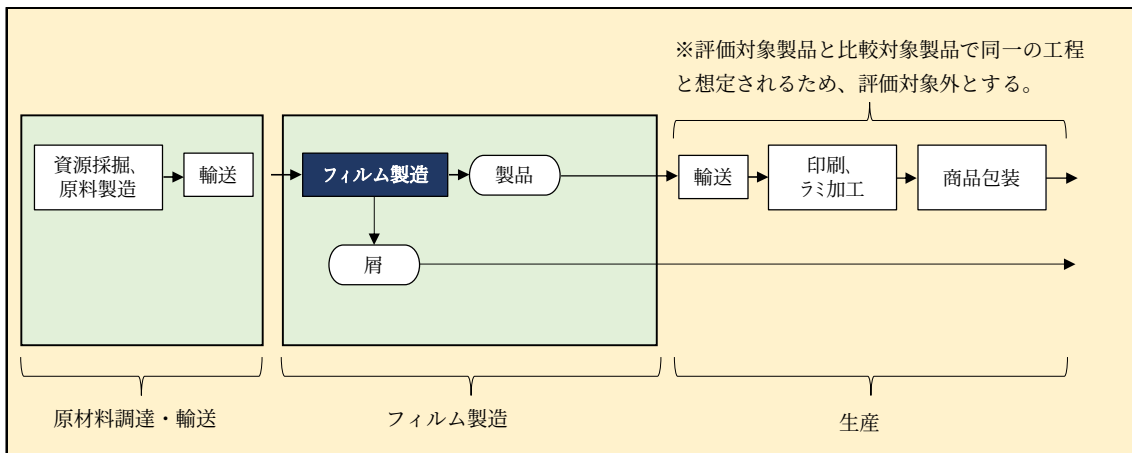


図. 119 ベースラインのライフサイクルフロー

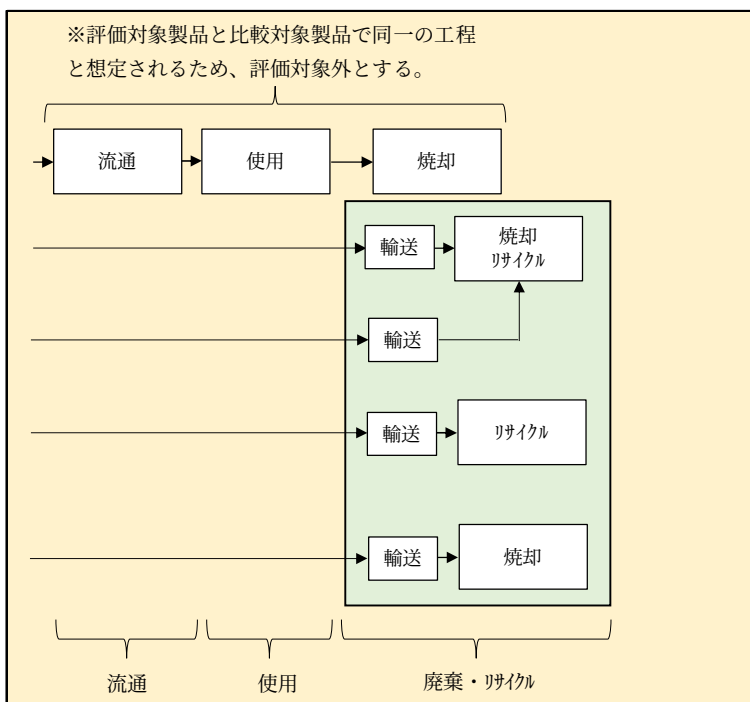
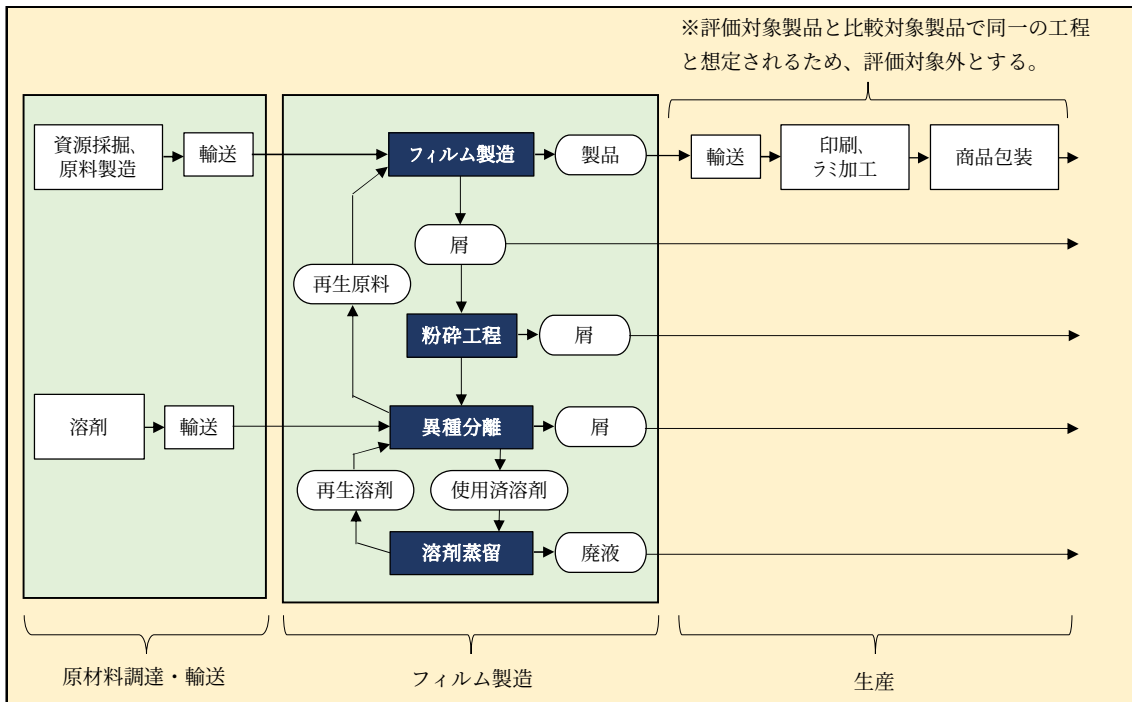


図. 120 評価対象製品のライフサイクルフロー

2.3.3.分析

プラスチックフィルムの製造工程は、原料である樹脂ペレットを押出機で溶融し、シート状に成形したものを加温しながら延伸してフィルムにする。熱により樹脂を変形させる工程のため副生成物の発生はなく、また製造工程で使用するエネルギーは電力と蒸気のみであることから分析はCO₂排出量を対象に進める。

2.3.3.1.調査データ

分析する原料調達、原料輸送、フィルム製造、製造屑廃棄、原料リサイクル（粉碎、異種分離）、溶剤調達、溶剤蒸留、溶剤廃棄等における各取扱量と消費エネルギー量の調査データの把握は以下のようにした。

- ①原料調達 取扱量（トン）はNY/PE 積層フィルム等の年間販売量を 5,000t/年を基準に算出した値を用いた。使用する原料はNY 樹脂、EVOH 樹脂、PET 樹脂、PE 樹脂があり、各樹脂の取扱量構成比は 2022 年度の年間実績値を用いた。原料製造の CO₂ 排出量原単位はバックグラウンドデータを参考にした。
- ②原料輸送 取扱量（トン）は上記の原料調達取扱量に同じ。これと製造拠点からの直線距離で把握した輸送距離よりトンキロを算出した。各製造拠点である購買先は国内外を合わせ十数社に分かれており、各拠点の製造量は 2022 年度の実績を基にした値を用いた。原料輸送の CO₂ 排出量原単位はバックグラウンドデータを参考にした。
- ③フィルム製造 取扱量（トン）は年間販売量を 5,000 t /年を基準に算出した値を用いた。取扱量（製造量）に必要なエネルギー消費量については、測定値がその他製品も含む工場全体の総エネルギー消費量になるため、2022 年度の実績を対象製品の生産量比率で按分した値を用いた。エネルギーの CO₂ 排出量原単位はバックグラウンドデータを参考にした。
- ④製造屑廃棄 取扱量（トン）は製造屑の発生量を 2023 年度の実績から 415 トン/年とし、製造屑のうち汚れ等で原料リサイクルに適さないものが 9% 発生すると仮定した。ここで現状の製造屑廃棄は有価物処理のため分析においても有価物処理で扱う。但し有価物でもサーマルリサイクルに回る可能性があるため、社内のカーボンフットプリント（CFP）算定ルールを参考に 50%がリサイクル、50%が焼却による処理と仮定する。廃棄処理の CO₂ 排出量原単位はバックグラウンドデータを参考にした。
- ⑤粉碎 取扱量（トン）は製造屑のうち 91%が原料リサイクル工程に回ると仮定した。粉碎のエネルギー消費量は、粉碎機は連続回転刃に材料

を投入する動作のみのため、伝導機の定格出力と処理能力から算出した消費電力値を用いた。電力のCO₂排出量原単位はバックグラウンドデータを参考にした。

- ⑥粉砕屑廃棄 取扱量（トン）は粉砕取扱量のうち2%が粉砕屑になると仮定した。廃棄処理は焼却としCO₂排出量原単位はバックグラウンドデータを参考にした。
- ⑦異種分離 取扱量（トン）は粉砕取扱量の98%と仮定した。異種分離のエネルギー消費量は、装置全体の放熱によるロスが難しいため、稼働中の実測値を基に算出した値を用いた。測定状況を図. 121に示す。ここでは量を想定した計算値にするための条件として、一つ目は現在のパイロット装置を基に各バッチ処理が連続的に移行する設備を想定し10日間の連続運転と休止を繰り返す稼働条件とした。二つ目は溶剤に溶かすNY濃度を今年度の実証で用いた溶解濃度（2.7W%）を条件として設備の処理能力を算出した。算出結果を表. 30に示す。電力のCO₂排出量原単位はバックグラウンドデータを参考にした。

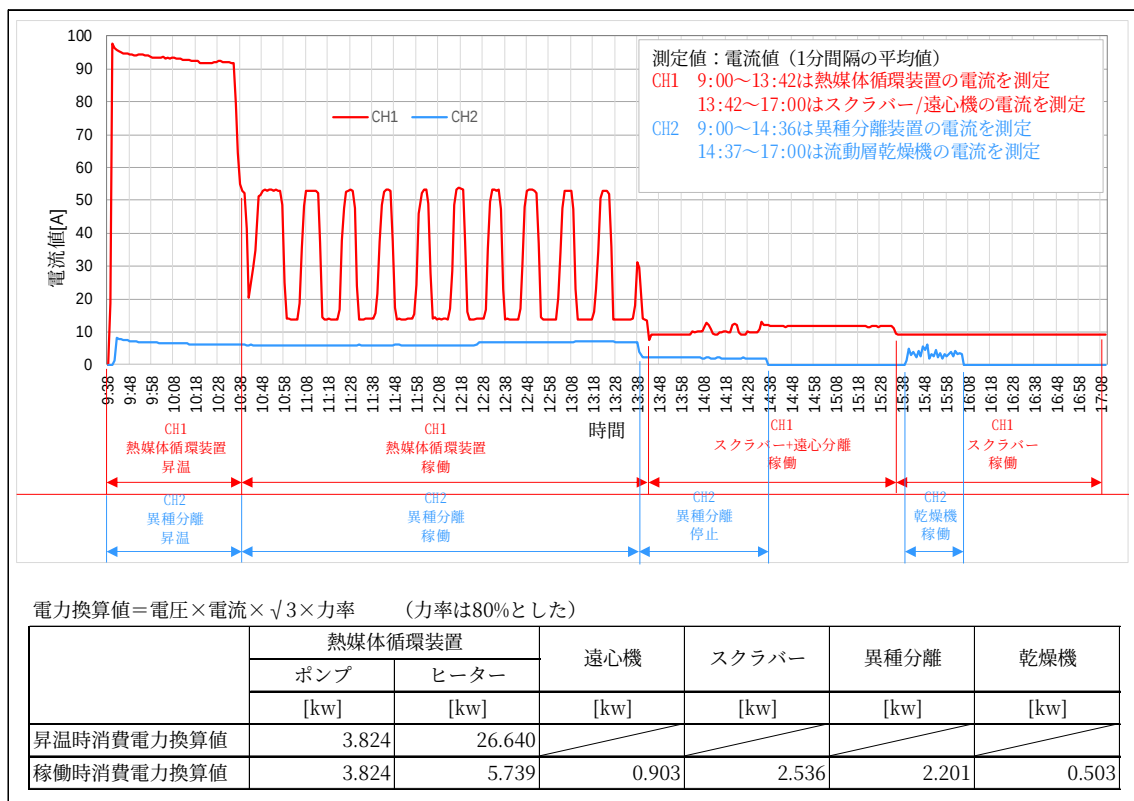


図. 121 パイロット設備の電流測定

表. 30 パイロット設備の消費電力 (R6 年度実証段階の量産想定)

設定条件	溶剤	比重		1.115	kg/L
		比熱		2742	J/(kg・℃)
		使用温度		190	℃
		投入量		54	L/バッチ
		樹脂溶解濃度		2.7	W%
	粉碎樹脂	PA樹脂含有率		75	%
		投入量		2.17	kg/バッチ
	時間	処理能力		1	時間/バッチ
		連続稼働時間		240	時間
立上り 停止 消費電力	昇温時	熱媒循環	ポンプ	3.824	kw
			ヒーター	19.040	kw
		異種分離		2.179	kw
	停止時	熱媒循環	ポンプ	7.649	kw
	小計			32.693	kw
	処理単位量当たりの消費電力			0.063	kwh/kg
稼働時 消費電力	稼働時	熱媒循環	ポンプ	3.824	kw
			ヒーター	5.739	kw
		溶剤昇温		7.600	kw
		異種分離		2.201	kw
		遠心分離		0.903	kw
		乾燥		0.503	kw
		スクラバー		0.275	kw
		小計			21.046
	処理単位量当たりの消費電力			9.699	kwh/kg
合計				9.761	kwh/kg

- ⑧再生原料 取扱量（トン）は異種分離取扱量における NY 樹脂平均含有率を 2022 年度の年間実績より 75%とした。更に異種分離工程における NY 樹脂回収率の目標値（95%）から算出した値を用いた。
- ⑨分離屑廃棄 取扱量（トン）は異種分離で固形物として残る NY 樹脂以外の樹脂量とした。NY 樹脂以外の樹脂も可能な限り原料リサイクルを目指す

が、分析では有価物処理とした。分離屑の有価物処理は 100%が二次リサイクルされるとし、CO2 排出量原単位はバックグラウンドデータを参考にした。

⑩溶剤調達

取扱量（トン）は溶剤再生で再生できなかった残留分を新規に購入するとして、溶剤再生取扱量と溶剤再生回収率の目標値（93%）から算出した。CO2 排出量原単位はバックグラウンドデータを参考にした。

また溶剤は量産で想定しているエチレングリコールとした。現在の実証で使用しているプロピレングリコールとの差異については表. 31 に示すとおり回収率に問題なく使用できることを確認した。

表. 31 溶剤種変更による回収結果

回収条件		使用溶剤： プロピレングリコール	使用溶剤： エチレングリコール	備考
溶解温度	℃	170	170	
溶解時間	min	10	10	
溶解濃度	wt%	2	2	
溶解物収率 *比重加味	%	92.5	87.8	
貧溶媒添加量	%	100	100	
乾燥温度	℃	110	110	真空下
乾燥時間	h	1	1	

*1 下記算出式にて求めた

$$\text{収率(\%)} = (\text{回収 NY 樹脂重量} / \text{投入した NY/PET 樹脂の NY 重量}) \times 100$$

⑪溶剤再生

取扱量（トン）は異種分離で溶剤に溶かす NY 樹脂の濃度条件と、異種分離取扱量に含まれる NY 樹脂の含有率（75%）より溶剤量を算出した。溶剤再生のエネルギー消費量は、薄膜蒸留装置の仕様を基に伝導機の定格出力と処理能力から算出した消費電力と、溶剤の蒸発熱から算出した。算出結果を表. 32 に示す。電力の CO2 排出量原単位はバックグラウンドデータを参考にした。

また使用済み溶剤は貧溶媒添加により、溶剤 50%と水 50%の混合液

になっているため、水分留と溶剤精製の2段階で蒸留を行う工程になり、且つ異種分離の度に再生が必要になる。

表. 32 溶剤再生工程の消費電力

設定条件	使用済み溶剤処理量	15	L/バッチ
	処理時間（1pass当り）	1	時間/pass
	溶剤含有量（比重 1.115kg/L）	8.36	kg
	水含有量	7.5	kg
ヒーター消費電力	水 顕熱	0.044	kW/kg
	水 潜熱	0.652	kW/kg
	溶剤 顕熱	0.062	kW/kg
	溶剤 潜熱	0.267	kW/kg
	放熱ロス係数	1.2	
	水分留（蒸留1pass目）消費電力	6.263	kWh
	溶剤精製（蒸留2pass目）消費電力	3.300	kWh
電動機消費電力	供給ポンプ定格出力	0.75	kW
	真空ポンプ定格出力	3.7	kW
	ポンプ効率	0.8	
	ポンプ負荷率	0.7	
	水分留（蒸留1pass目）消費電力	3.894	kWh
	溶剤精製（蒸留1pass目）消費電力	3.894	kWh
集計	電力合計	17.350	kWh
	溶剤回収量	8.363	kg
	溶剤単位処理量当りの消費電力	2.075	kWh/kg

- ⑫溶剤廃棄 取扱量（トン）は上記の溶剤再生で再生できなかった残留分を取扱量として、溶剤再生取扱量と溶剤再生回収率の目標値（93%）から算出した。溶剤廃棄処理は焼却とし CO2 排出量原単位はバックグラウンドデータを参考にした。

2.3.3.2.バックグラウンドデータ

分析で使用するバックグラウンドデータは、経済産業省 CFP ガイドライン（2023 年 5 月）を参考に表. 33 のとおりとした。

表. 33 バックグラウンドデータ源

段階	プロセス	使用データ源
原材料調達・輸送	資源採掘/原料製造	IDEAv2.3：ナイロン 6 原単位を引用
	資源採掘/原料製造	IDEAv2.3：EVOH 原単位を引用
	資源採掘/原料製造	IDEAv2.3：ポリエチレンテレフタレート原単位を引用
	資源採掘/原料製造	IDEAv2.3：ポリエチレン原単位を引用
	資源採掘/原料製造	IDEAv2.3：エチレングリコール原単位を引用
	輸送	IDEAv2.3：輸送サービス原単位を引用
フィルム製造	フィルム製造	関西電力排出係数（2023 年度使用係数、調整後）
	粉碎工程	関西電力排出係数（2023 年度使用係数、調整後）
	異種分離	関西電力排出係数（2023 年度使用係数、調整後）
	溶剤蒸留	関西電力排出係数（2023 年度使用係数、調整後）
廃棄・リサイクル	輸送	環境省 DB_V3-4：廃棄物輸送原単位を引用
	焼却	IDEAv2.3：焼却処理原単位（産業廃棄物）を引用
	リサイクル	環境省 DB_V3-4：リサイクル原単位を引用

2.3.4.環境影響評価と考察

C02 排出量の評価は、NY/PE 積層フィルム等の年間販売量 5,000t／年および製造屑排出量 415t／年が基準になっている。表. 34 および図. 122 に、ベースラインと評価対象製品の調査結果を示す。

本実証では再生原料による原料調達と製造屑廃棄の取扱量の削減が C02 排出量の削減枠になっている。しかし原料リサイクルの異種分離工程で使用する溶剤による C02 排出量増加がそれを大きく上回った結果になった。また異種分離パイロット設備の消費エネルギーによる C02 排出量の削減が更に必要と考える。

表. 34 R6 年度実証段階の CO2 排出量

段階	ベースライン			評価対象製品		
	プロセス	取扱量 (t)	CO2 排出量 (t-CO2/年)	プロセス	取扱量 (t)	CO2 排出量 (t-CO2/年)
原料調達	NY 樹脂製造	4,061.3	19,392.5	NY 樹脂製造	3,797.6	18,133.3
	その他樹脂製造	1,353.8	3,671.2	その他樹脂製造	1,353.8	3,671.2
	補助剤製造		134.8	補助剤製造		128.2
				溶剤製造	718.8	1,191.1
	小計		23,198.5	小計		23,123.9
原料輸送	NY 樹脂輸送	4,061.3	291.7	NY 樹脂輸送	3,797.6	272.7
	その他樹脂輸送	1,353.8	176.7	その他樹脂輸送	1,353.8	176.7
	補助剤輸送		1,113.2	補助剤輸送		1,059.0
				溶剤輸送		
	小計		1,581.7	小計		1,508.5
フィルム製造	フィルム製造	5,415.0	6,771.7	フィルム製造	5,415.0	6,771.7
原料リサイクル				粉砕	377.7	34.4
				異種分離	370.1	1567.7
				溶剤再生	10,268.9	9,242.0
	小計			小計		10,844.1
廃棄	廃棄物輸送	415.0	19.6	廃棄物輸送	151.3	7.1
	製造屑廃棄	415.0	557.3	製造屑廃棄	37.4	50.2
				粉砕屑廃棄	7.6	1.0
				分離屑廃棄	106.4	14.5
				溶剤廃棄	718.8	2,022.8
	小計		576.9	小計		2,095.6
	合計①		32,128.8	合計②		44,343.8
				合計①-合計②		-12,215.0

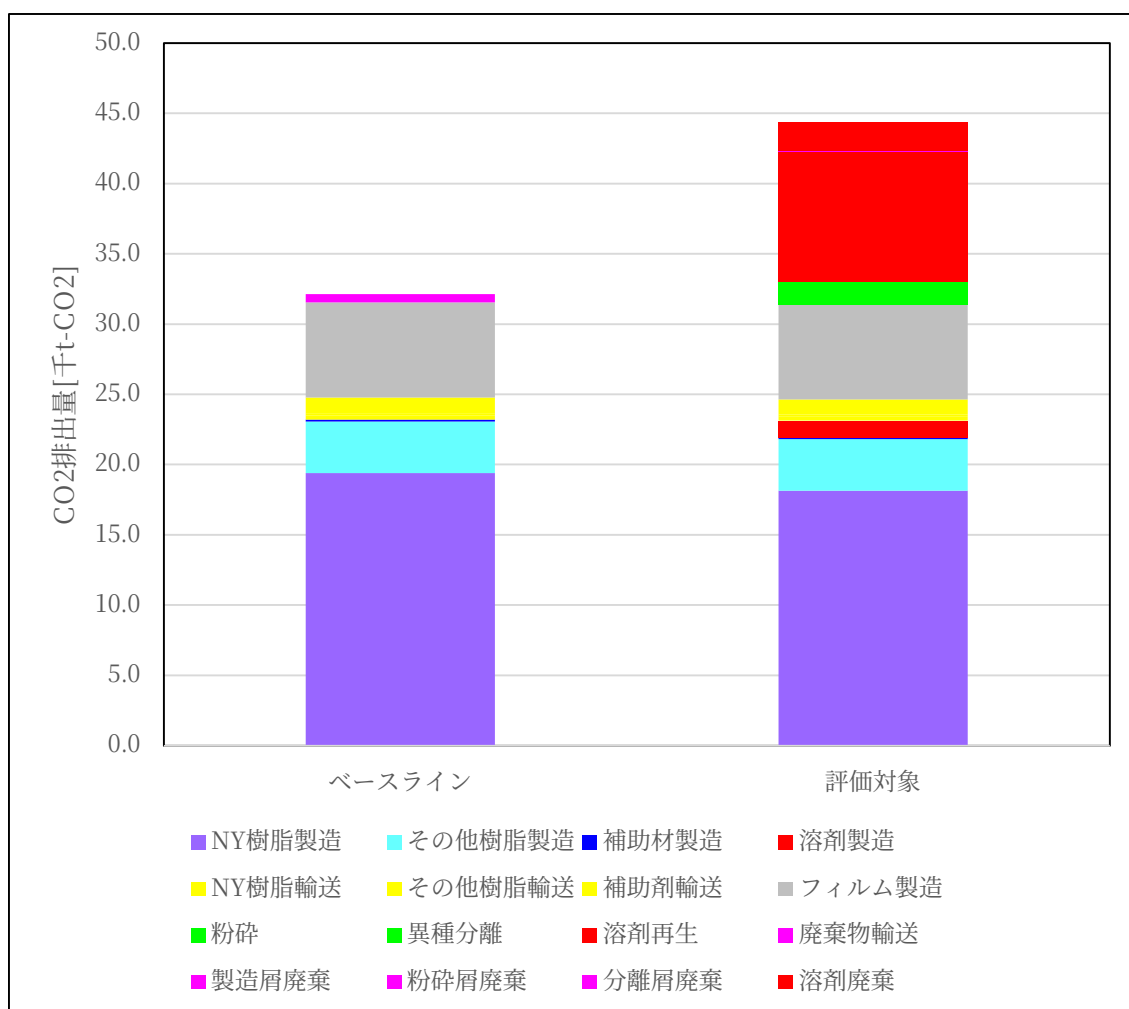


図. 122 R6 年度実証段階の CO2 排出量

この状況を改善するには以下が課題と考える。

- ①溶剤再生回収率の向上により溶剤調達量と溶剤廃棄量を削減する
- ②溶剤再生の回数を削減する
- ③パイロット設備の処理効率を向上する

上記の①および②の対策としては、NY 樹脂が溶解した溶媒から NY 樹脂を析出させるときに水（貧溶媒）を添加する方法をとっていたが、水の添加を無くす方法を考える。水の添加を無くすことが可能になれば、溶剤再生における水の分留がなくなるため使用する度に蒸留する必要がなくなり、定期的な精製として再生回数が減ると考える。更に溶剤再生では水分留と溶剤精製の 2 段階蒸留を行う必要があったが精製のみの蒸留にできる。また蒸留回数が減ることは溶剤再生回収率の向上になり、溶剤調達量と溶剤廃棄量の削減になると考える。

次に③の対策としては、1 バッチの溶剂量 54 ㍓に溶解させる NY 樹脂濃度を向上させる必要がある。現状は粘度の問題により 2.7W%が濃度の上限になっているが、パイ

ロット設備の改善により粘度に対応できるプロセスにする必要がある。

この改善として、例えば冷却槽で溶剤を加える対策と粘度の高い溶液を溶解槽から冷却槽へ移送する対策が考えられる。

まず溶剤の追加は冷却槽で粘度を低下させることを目的としている。合せて溶質が析出するために温度を下げる目的にもなっている。これにより冷却槽以降の粘度影響を低減することが期待できる。追加する溶剤はNY樹脂を遠心分離させた後で回収される溶剤を使うことでパイロット設備内を循環させることで溶剤消費量の増加を抑える。

また冷却槽で溶剤を追加する理由は、溶解槽の温度を維持することを目的としている。これにより溶解槽の再昇温に必要な消費電力を抑えることができる。しかしこのため高粘度の溶剤を溶解槽から冷却槽へ移送する手段が必要になってくる。具体的な方法については次年度の取り組みで検討する。以上の改善を想定したフローを図. 124 に示す。

現在のパイロット設備と上記①、②、③の改善を想定したフローを図. 123 と図. 124 に示す。また改善を想定した場合の評価を表. 35、表. 36、表. 37 および図. 125 に示す。

ここでNY溶解濃度、溶剤再生頻度、溶剤再生回収率の目標は次のようにする。

- ・NY溶解濃度：5W%
- ・溶剤再生頻度：NY樹脂の回収処理5回毎に溶剤精製する
- ・溶剤再生回収率：98%

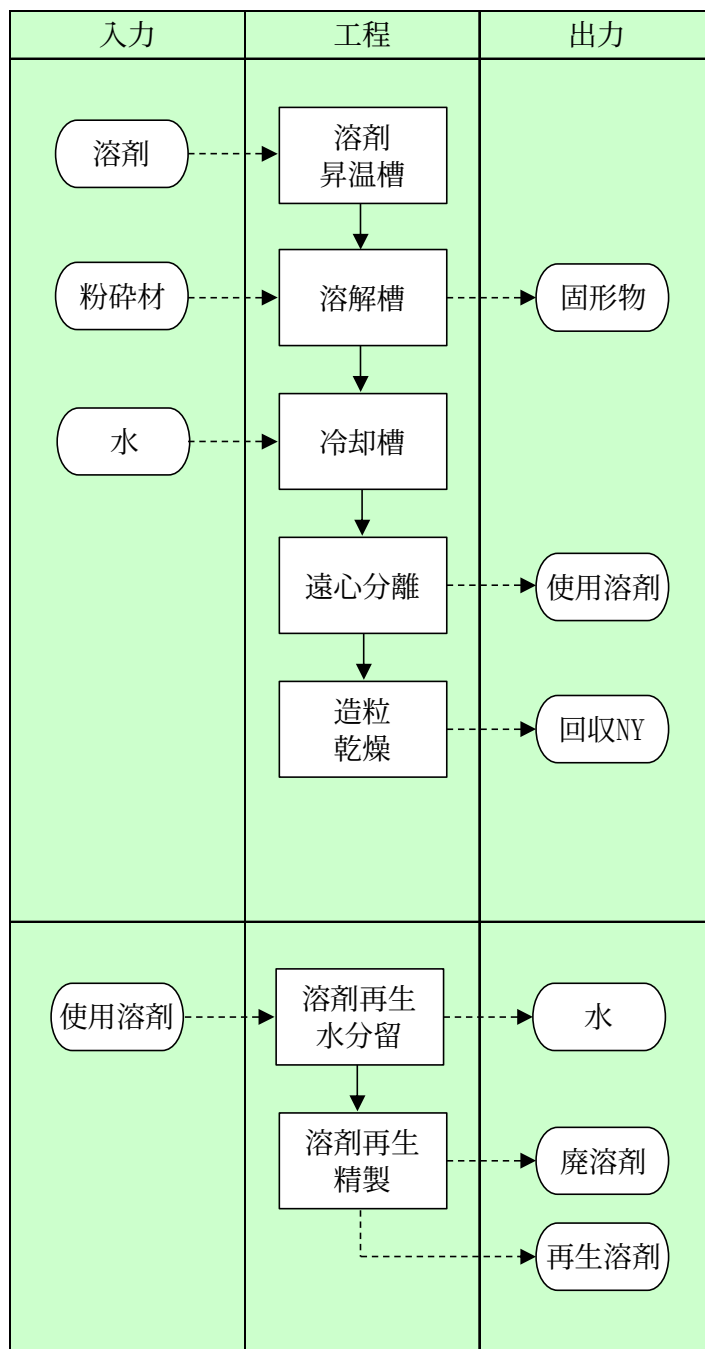


図. 123 現在のパイロット設備及び溶剤再生の工程

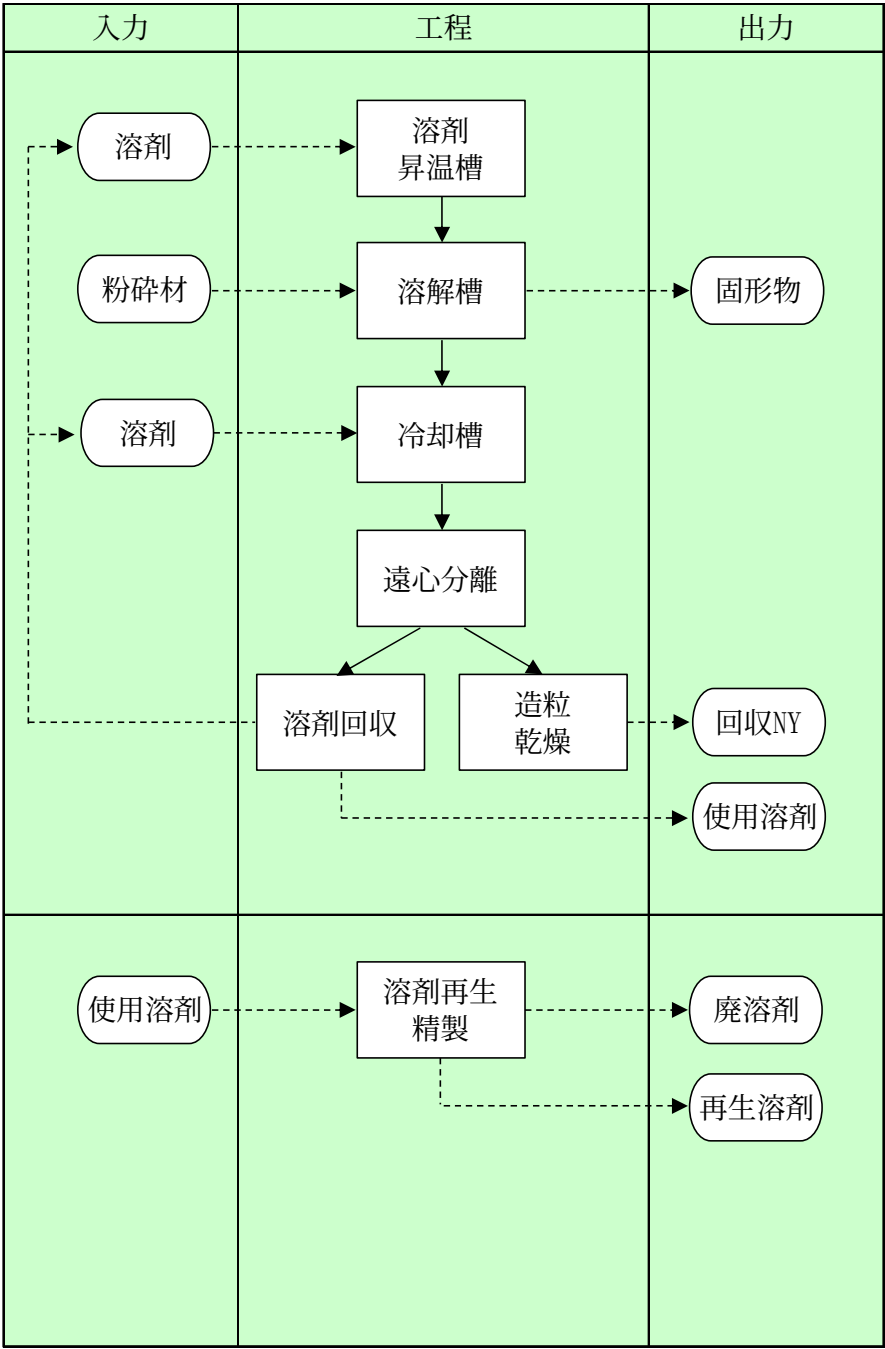


図. 124 改善を想定したパイロット設備と溶剤再生の工程

表. 35 改善を想定した場合のパイロット設備の消費電力

設定条件	溶剤	比重		1.115	kg/L
		比熱		2742	J/(kg・℃)
		使用温度		190	℃
		投入量		54	L/バッチ
		樹脂溶解濃度		5	W%
	粉碎樹脂	PA樹脂含有率		75	%
		投入量		4.01	kg/バッチ
	時間	処理能力		1	時間/バッチ
		連続稼働時間		240	時間
立上り 停止 消費電力	昇温時	熱媒循環	ポンプ	3.824	kw
			ヒーター	19.040	kw
		異種分離		2.179	kw
	停止時	熱媒循環	ポンプ	7.649	kw
	小計			32.693	kw
	処理単位量当たりの消費電力			0.034	kwh/kg
	稼働時 消費電力	稼働時	熱媒循環	ポンプ	3.824
ヒーター				5.739	kw
溶剤昇温			7.600	kw	
異種分離			2.201	kw	
遠心分離			0.903	kw	
乾燥			0.503	kw	
スクラバー			0.508	kw	
小計			21.279	kw	
処理単位量当たりの消費電力			5.307	kwh/kg	
合計				5.341	kwh/kg

表. 36 改善を想定した場合の溶剤再生工程の消費電力

設定条件	使用済み溶剤処理量（水添加なし）	7.5	L/バッチ
	処理時間（1pass当り）	1	時間/pass
	溶剤含有量（比重 1.115kg/L）	8.36	kg
	水含有量	0	kg
	蒸留頻度（溶剤の使用回数）	5	回毎
ヒーター 消費電力	水 顕熱	0.044	kW/kg
	水 潜熱	0.652	kW/kg
	溶剤 顕熱	0.062	kW/kg
	溶剤 潜熱	0.267	kW/kg
	放熱ロス係数	1.2	
	水分留（蒸留1pass目）消費電力	0.000	kWh
	溶剤精製（蒸留2pass目）消費電力	3.300	kWh
電動機 消費電力	供給ポンプ定格出力	0.75	kW
	真空ポンプ定格出力	3.7	kW
	ポンプ効率	0.8	
	ポンプ負荷率	0.7	
	水分留（蒸留1pass目）消費電力	0.000	kWh
	溶剤精製（蒸留1pass目）消費電力	3.894	kWh
集計	電力合計	7.194	kWh
	蒸留までの溶剤繰返し使用量	41.813	kg
	溶剤繰返し使用量当りの消費電力	0.172	kWh/kg

表. 37 改善を想定した場合の評価対象製品の CO2 排出量

	ベースライン			評価対象製品		
段階	プロセス	取扱量 (t)	CO2 排出量 (t-CO2/年)	プロセス	取扱量 (t)	CO2 排出量 (t-CO2/年)
原料調達	NY 樹脂製造	4,061.3	19,392.5	NY 樹脂製造	3,797.6	18,133.3
	その他樹脂製造	1,353.8	3,671.2	その他樹脂製造	1,353.8	3,671.2
	補助剤製造		134.8	補助剤製造		128.2
				溶剤製造	111.1	184.2
	小計		23,198.5	小計		22,117.0
原料輸送	NY 樹脂輸送	4,061.3	291.7	NY 樹脂輸送	3,797.6	272.7
	その他樹脂輸送	1,353.8	176.7	その他樹脂輸送	1,353.8	176.7
	補助剤輸送		1,113.2	補助剤輸送		1,059.0
				溶剤輸送		
	小計		1,581.7	小計		1,508.5
フィルム製造	フィルム製造	5,415.0	6,771.7	フィルム製造	5,415.0	6,771.7
原料リサイクル				粉碎	377.7	34.4
				異種分離	370.1	857.5
				溶剤再生	5,557.0	416.8
	小計			小計		1,308.7
廃棄	廃棄物輸送	415.0	19.6	廃棄物輸送	151.3	7.1
	製造屑廃棄	415.0	557.3	製造屑廃棄	37.4	50.2
				粉碎屑廃棄	7.6	1.0
				分離屑廃棄	106.4	14.5
				溶剤廃棄	111.1	312.7
	小計		576.9	小計		385.5
	合計①		32,128.8	合計②		32,091.4
				合計①-合計②		37.4

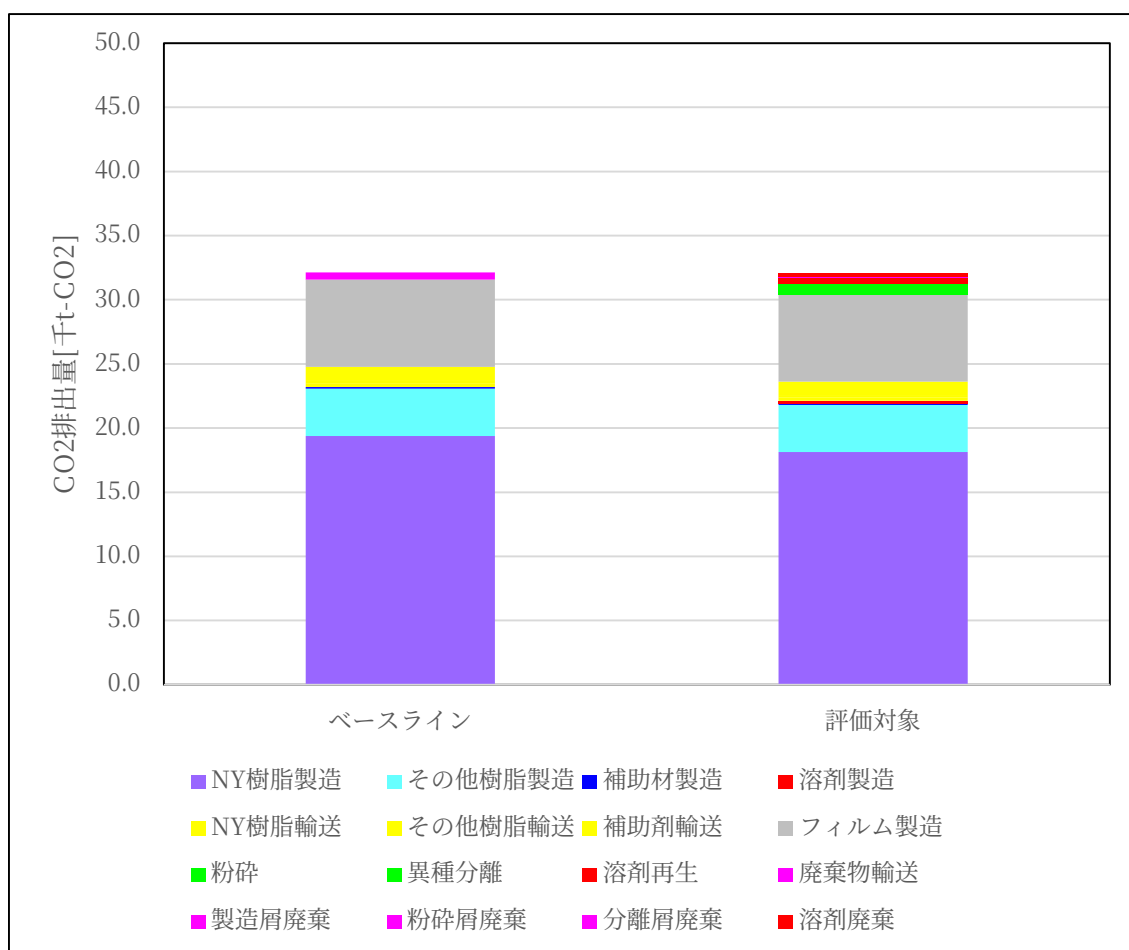


図. 125 改善を想定した場合の評価対象製品の CO2 排出量

このように原料リサイクルに係るエネルギー消費と溶剤使用量を削減して CO2 排出量削減の効果を追求することは必要だが、社内の製造屑のみをリサイクルする範囲では樹脂調達の削減枠に限られるため効果は結果のように少量しか得られないことが判る。

そのため次に取り組むべき課題として、社外からの回収端材をフィルム原料にリサイクルすることで、樹脂調達の削減枠を拡大させることが求められる。しかしこのためには樹脂粉碎材の嵩比重について考慮することにも必要になってくるため、考察の最後にこれについても述べておく。

樹脂の比重は約 1kg/L であるが、フィルムを粉碎した状態にすると嵩比重は約 0.2kg/L に膨張する。このため溶解槽に投入できる粉碎材の量が制限されてくる。更に社内フィルム製造工程の製造屑では NY 樹脂の含有率が約 75% になるが、社外からの回収端材はラミネート加工により他のフィルムが複合されているため NY 樹脂の含有率は約 20% 程度になるとみている。NY 樹脂の溶解濃度を 5W% にする量の粉碎材を溶解槽に一度に投入することができなくなるため、投入を数回に分けて行う必要にあ

る。溶解槽は第三石油類の液体を沸点に近い温度で扱う工程になるため、安全性を考慮して密閉した状況で作業できるようにしなければならない。

現在のパイロット設備の仕様から粉碎材の投入を数回に分ける方法として、溶解槽を複数連ねて配置する仕様を考える。こうすれば昇温させた溶剤を溶解槽から次の溶解槽へ順番に配管輸送することで溶解濃度を上げていくことができる。例として溶解槽を2個配置した場合のフローを図. 126 に示す。

ここで溶解槽の後に溶剤と固形物を分離する方法についても課題となる。現在のパイロット設備では、溶解槽から冷却槽へ溶剤を移送した後に溶解槽内の網籠で分離された固形物を取り出す方法になるが、この方法では高温物を扱うため作業性の問題がある。時間を置いて温度を下げてから作業する方法もあるが、量産では生産性と熱損失の問題がある。固形物の分離方法についても安全性、生産性、熱損失の問題を解決する手段を次年度で検討する必要がある。

また分離された固形物には溶剤と一緒に溶解した NY 樹脂が付着している状態になる。そのためフローでは固形物をリンス槽で濯ぐ工程も考慮した。リンス後の溶剤は冷却槽に送る希釈用の溶剤としても用いる。リンス後の溶剤と固形物の分離方法は温度による作業性や熱損失の問題は無視できるため、溶剤槽における分離よりは簡単な方法になることが考えられる。

以上のように、本実証の CO2 排出量の評価では、将来的に導入する量産設備の改善仕様を検討し把握できる消費電力、溶剤消費量等を反映しながら進めていく。

3.総括と今後の取り組み

当社生産品である PET/NY 積層フィルムの端材から当社内に設置したパイロット設備を活用して NY 樹脂を 80%以上で回収する条件を見出すことができた。得られた NY 樹脂は本プロセス前のものと比較し、分子量の低下がみられなかった。NY の純度については PET 樹脂の割合を 34.2%から 2.9%まで減らすことができていることを確認した。また、粘弾性の測定結果からは得られた NY 樹脂の弾性成分が増えたこと、DSC の酸化誘導時間測定から酸化しやすい傾向を確認した。

樹脂の溶解に必要な溶剤の再利用について薄膜蒸発器を用いて検討した。NY 樹脂の溶解に使用するプロピレングリコールの純度は 90%付近のものでは 170℃付近まで溶解温度を上げることができず、再利用溶剤として購入時の純度約 98%が必要であることを確認した。薄膜蒸発器の温度、真空度、供給量の条件調整を行い、97.3%で回収できる分留、精製条件を確立することができた。今後、中量試験を行い、再利用溶剤を用いた回収試験で再現性があることを実証する。

回収した NY 樹脂を使用し、回収品 100%での成膜を実施した。強度物性(引張強度、伸度、ヤング率)についてはバージン樹脂と比較して大差がないことを確認し、強度面においては水平リサイクル可能な事を確認した。一方、課題としてはフィルム化した時の黄変である。バージン樹脂のものと比較して顕著に出ていることを確認した。これは回収した NY 樹脂が酸化しやすいためと考え、今後、成膜時の窒素パージや、酸化防止剤の添加により改善できるか検討していく。

当社製品への水平リサイクルを実証するため、対フィルム 8%までであれば強度面、光学特性から実用的に使用可能な事を実証することができた。100%リサイクル品で懸念された色見の変化についても 1 枚でみた時の色差 ΔE は 0.1 となり、問題ないことを示すことができている。今後、フィルムへの添加量を 10%以上に増やし、水平リサイクルが可能な量を見極めていく。

次に、市場回収品を見据えた NY/印刷/P0 ラミネート品から NY 樹脂、P0 樹脂を回収する方法を見出した。NY 樹脂の回収については PET/NY 積層フィルム同様、プロピレングリコールを使用し、同条件にて回収できることを示すことができた。未溶解物の P0 樹脂が投入かごにくっつく課題はあったが、内袋を用いることで解決した。回収した NY 樹脂の分子量分布をみると低分子量域のものが本工程を経ることで発生していた。原因としてはインキ成分、ラミネート接着成分、フィルム使用樹脂の分解が考えられ、今後、原因を追究するとともに、フィルム化あるいはフィルムへ添加した時の影響を確認する。

反対に NY/印刷/P0 ラミネート品から P0 樹脂を回収する方法を検討した。リモネン、ドデカンを使用することで回収できることを確認した。しかし、溶解に使用する溶剤のコストがかかり、実用的ではないと判断し、NY 樹脂を回収する方法に注力することとした。

本プロセスに係る CO2 排出量の削減を算出したところ、+12,215.0t-CO2 の排出をしてしまうことが判明したが、NY 樹脂の溶解濃度を増やすこと(2.0→5.0wt%)、溶剤再生頻度を NY 樹脂の回収処理 5 回毎に溶剤精製すること、溶剤再生回収率を 98%で実施することにより、37.4t-CO2 の削減が可能となる。

また、本工程のコストについては表. 38 のとおりである。2021 年 Q4 時点でのマテリアルリサイクル(MR)NY 樹脂の価格が 450～700 円/kg^[8] であることから、本プロセスのまま量産機を導入すると処理コストが 2,459 円/kg となり市場価格より大幅に高くなる。そのため、以下に挙げるプロセス改善を行い、最終的な目標処理コストを 535 円/kg としている。

表. 38 コスト試算表

	パイロット設備 (現方法)	パイロット設備 (目標値)	量産想定 (現方法)	量産想定 (目標値)	備考
加工費 (溶剤再生)	508	61	1,008	109	現行：1 回/1 バッチで分留、精製 目標：1 回/5 バッチで精製
加工費 (異種分離)	556	278	213	116	現行：2.7wt%で溶解 目標：5.0wt%で溶解
労務費	10,805	5,403	338	169	
溶剤費	1,733	208	854	133	現行：溶剤回収率 93% 目標：溶剤回収率 98%
廃液処理費	578	5	46	7	
計	14,179	5,955	2,459	535	MR-NY 樹脂価格：450～700 円/kg ^[8]

CO2 排出量について現状プロセスのまま移行すると、12,215t-CO2/年の排出増加となる。ベースラインよりも増加しているため、本プロセスを大幅に見直さなければならない。対策として、次年度以降に下記の 2 点を検討する。

a. バッチ式から連続式への変更

NY/PET 積層フィルムの場合において、NY 溶解液と未溶解 PET の分離工程を連続的に実施する。方法としては下記のような型デカンタを使用する。工程フローとしては下記の通りと考える。

- ① NY/PET 積層フィルム破砕物と溶媒を攪拌槽へ投入する
- ② NY 樹脂を攪拌槽で溶解させておく
- ③ 未溶解の PET フィルム破砕物と NY 溶解液をポンプで縦型デカンタへ送液する
- ④ 送液後はデカンタ内で順次固液分離が行われる
- ⑤ NY 溶解液と未溶解 PET フィルム破砕物を順次得る



図. 127 TRV 型デカンタ遠心分離機(巴工業製) ^[9]

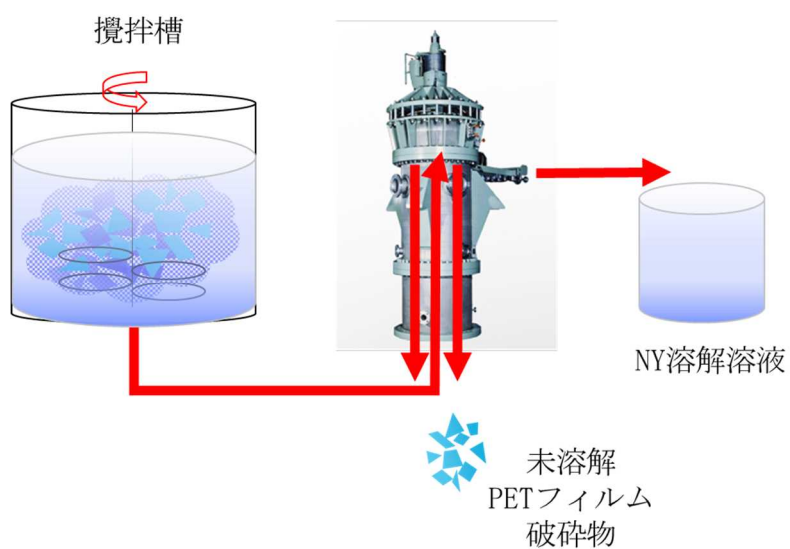


図. 128 デカンタを使用した工程フローの概略図

b. 貧溶媒追加レス方式への変更

現状プロセスでは溶解後の液に貧溶媒として水を追加する工程が発生する。そのため、分留、精製を毎行う必要があり、コスト、CO₂排出量共に未達となっている大きな要因である。そこで、貧溶媒を添加することなく回収する方法を検討する。

パイロット設備で実施する前にラボスケールで検討した結果を示す。

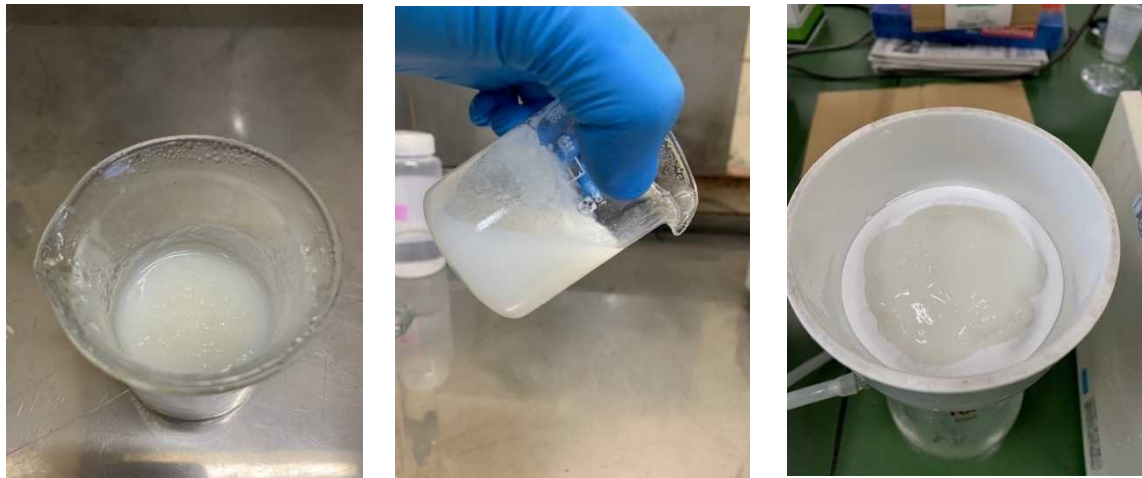
貧溶媒レスによる懸念は析出不足による収率の低下、溶液の流動性低下による送液不良、ろ過精度の低下があげられたが、結果として、収率は大きく低下することなく、本プロセスが有効であることを確認したが、図. 129 のように常温では流動性がない溶解液となってしまうこと、液の粘度が高いため固液分離操作に時間がかかることが懸念としてあげられる。液の流動性については液温 60℃では送液可能な流動性を示したため、60℃以上で操作できれば問題ないを考える。固液分離操作の時間がかかることについては遠心分離機の濾袋目の細かさを調整する事や回転速度などの条件を最適化することで解決可能か検証する必要がある。今後、パイロット設備で上記事項を実施し、同時にろ液として回収した溶剤を再利用する事が可能か実証する。

表. 39 貧溶媒レス方式の検討結果

回収条件		現行方法	貧溶媒レス方式	備考
溶解温度	℃	170	170	
溶解時間	min	10	10	
溶解濃度	wt%	2	2	
収率 ^{*1}	%	92.5	89.5	
貧溶媒添加量	%	100	0	
乾燥温度	℃	110	110	真空下
乾燥時間	h	1	1	

*1 下記算出式にて求めた

$$\text{収率}(\%) = (\text{回収 NY 樹脂重量} / \text{投入した NY/PET 樹脂の NY 重量}) * 100$$



図．129 貧溶媒レス方式の場合の NY 溶解液の状態（常温）

これらの対策事項を次年度以降に実施するため、当初の予定を再度変更し、計画を表．40 のように修正した。

表. 40 次年度以降の計画

No.	フィルム構成	回収物	備考	令和7年度				令和8年度			
				4-6	7-9	10-12	1-3	4-6	7-9	10-12	1-3
1	NY/PET	NY		物性確認							
2		PET				条件出し	品質確認	フィルム化	物性確認		
3	NY/印刷/PE (市場流通品)	NY		フィルム化	物性確認						
4	NY/PET	NY	連続処理方式		設備借用 テスト	品質確認		設備借用 テスト	品質確認	設備構想立案	設備構想立案
5			貧溶媒添加レス方式	ラボ試験	分離回収	品質確認	フィルム化	品質確認			
6	LCA評価			溶剤再生の 評価精度向上	連続化の評価	貧溶媒添加 レスの評価				量産機の評価	量産機の評価

最後に本プロセスの実証完了後についての構想を説明する。本実証事業終了後は社会実装を行い、当社を含めた下記のような循環スキームを組むことを検討している。当社は回収したフィルム端材の分離、および分離したリサイクル品を添加したフィルムの生産を実施、当社顧客であるコンバーター様へ納品、コンバーター様あるいはエンドユーザーの流通、加工メーカー様から端材を回収する資源循環を計画している。

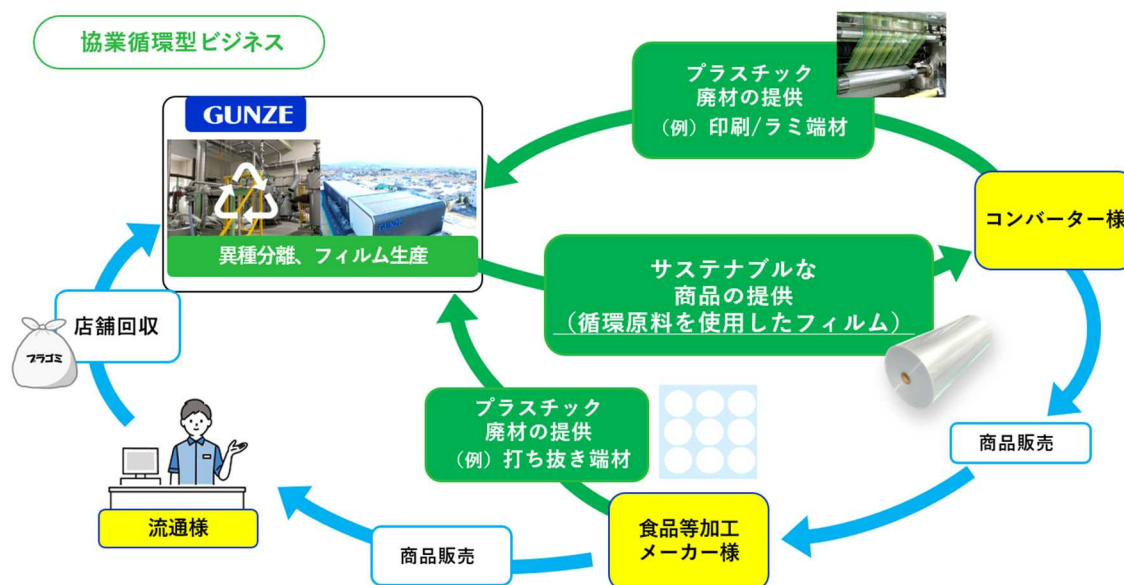


図. 130 循環モデル

4.参考文献

- 【1】 一般社団法人プラスチック資源循環利用協会「プラスチックリサイクルの基礎知識 2024」
- 【2】 (株)ダルトン HP より入手 (<https://www.dalton.co.jp/company/>)
- 【3】 (株)長門電機工作所 HP より入手 (<https://nagato.co.jp/>)
- 【4】 FDA 21CFRx184.1666 より
- 【5】 富士フイルム和光純薬(株) HP より入手 (<https://labchem-wako.fujifilm.com/jp/index.html>)
- 【6】 (株)神鋼環境ソリューション HP より入手 (<https://www.kobelco-eco.co.jp/>)
- 【7】 東京化成工業(株) HP より入手 (<https://labchem-wako.fujifilm.com/jp/index.html>)
- 【8】 (株)富士経済 2022 年循環型プラスチック・素材市場の新展望 (2022)
- 【9】 巴工業(株)HP より入手 (<https://www.tomo-e.co.jp/machinery/>)