

令和7年度環境省委託業務

令和7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8年5月
ゲンゼ株式会社

成果報告書概要

1. 業務目的

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、食品用包装等の分野において不可欠な材料になっている。しかし環境面において、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。

ゲ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先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)/ポリエチレンテレフタレート(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/ポリオレフィン(PO)ラミネートフィルムから NY 樹脂と PO 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工程のパイロット設備を活用し、昨年度は溶解した NY 樹脂の回収条件を最適化した。本年度は溶解しない残渣側の PET 樹脂の分子量、純度を測定し、PET 樹脂の劣化度合を評価した。高純度で PET 樹脂が回収できているものの、分子量については低下が見られた。

また、NY/PET 積層フィルムから回収した NY 樹脂を添加したフィルム(リサイクル NY フィルム)を作製した。強度物性、光学物性ともにバージン原料同等であることがわかった。一方で、黄変が課題として挙げられた。

(2)NY/印刷層/PO 積層フィルムから回収した NY 樹脂を使用したフィルム化の検討

当社内に設置した異種分離パイロット設備を活用し、昨年度は溶解した NY 樹脂の回収条件を最適化した。本年度は回収した NY 樹脂を添加したリサイクル NY フィルムを作製した。回収 NY 樹脂を対フィルム3%添加したフィルムでは強度物性、光学物性ともにバージン原料同等であることがわかった。対フィルム10%添加すると一部物性の劣化と、インク由来の着色と黄変が確認された。

(3)NY 樹脂の回収方法検討

廃液再利用のための蒸留1回あたりの収量を増やすために、添加している貧溶媒(水)を添加しない、「貧溶媒レス方式」を検証した。その結果、貧溶媒レスで異種分離することで、蒸留などの特殊な処理なく、溶剤を 10 回使用までは問題なく繰り返し使

用できることがわかった。また、上記の方法を連続化するための設備として縦型デカンタによる連続式の固液分離を試みた。結果、連続的に PET 樹脂と NY 溶解液を固液分離することが可能であった。

(4)LCA

LCA 検証では量産設備の連続処理化について次の対策による CO₂ 排出量の評価を行った。一つ目は連続処理化に必要となる縦型デカンタを導入した場合の CO₂ 排出量の増加について評価した。これは令和7年度に実施した縦型デカンタ試験の電力測定値から CO₂ 排出量を算出した。二つ目は縦型デカンタを導入した量産設備の CO₂ 排出量が令和6年度の評価より更に削減できる対策について評価した。これについては溶剤の繰返し昇温に要するエネルギーの削減を目的として次の2つの対策について評価した。まず量産設備の連続処理化によって溶剤の循環効率を上げて且つ放熱による熱損失を防止することによりエネルギーを削減する対策。次に高温の溶剤から NY 樹脂を析出するための冷却工程で、廃熱をヒートポンプで回収して溶剤の予熱と更に蒸留のヒーター熱に再利用することでエネルギーを削減する対策について考えた。以上の連続処理化による対策でベースラインに対する評価対象製品の CO₂ 排出の削減量は 368.6t-CO₂/年と評価した。

3. 今後の取り組み

本業務は3年間の取り組みとし、令和6年度は本プロセスにおける基礎技術の確立、令和7年度は課題解決に向けた改善策の検討、令和8年度で本プロセスの実施モデルを提案する。令和8年度では令和7年度に検証した設備や条件をモデル化していくため、具体的な設備条件や、廃液回収プロセスの検討を進める。

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 demonstrate the feasibility of recovering for nylon (NY) resin and polyethylene terephthalate (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) Study on Methods for Reusing NY/PET Laminated Film

Using the heterogeneous separation pilot equipment installed in our facility, we optimized the recovery conditions for dissolved NY resin last fiscal year. This fiscal year, we measured the molecular weight and purity of the remaining PET resin residue to evaluate the degree of PET resin degradation. Although high-purity PET resin was recovered, a decrease in molecular weight was observed.

In addition, we produced film (recycled NY film) using NY resin recovered from NY/PET laminated film. We found that both the mechanical and optical properties were equivalent to those of virgin materials. However, yellowing was identified as an issue.

(2) Study on Film Production Using NY Resin Recovered from NY/Printing Layer/PO Laminated Film

Using the heterogeneous separation pilot equipment installed in our facility, we optimized the recovery conditions for dissolved NY resin last fiscal year. This fiscal year, we produced recycled NY film by containing the recovered NY resin. It was found that films containing 3% recycled NY resin exhibited mechanical and optical properties equivalent to those of films made from virgin material. When 10% recycled NY resin was

added, some deterioration in properties, as well as ink-induced discoloration and yellowing, were observed.

(3) Study on NY Resin Recovery Methods

To increase the yield per distillation cycle for waste liquid reuse, we evaluated a “poor-solvent-free” process in which no poor solvent (water) was added. Furthermore, we found that by using the poor-solvent-free separation process, the solvent could be reused up to 10 times without any issues, without the need for special treatments such as distillation. Additionally, as equipment to implement the above method continuously, we attempted continuous solid-liquid separation using a vertical decanter. We confirmed that continuous solid-liquid separation of PET resin and NY solution is feasible.

(4) LCA

In the LCA verification, we evaluated carbon dioxide (CO₂) emissions associated with implementing continuous processing in mass-production facilities based on the following measures.

First, we assessed the increase in CO₂ emissions resulting from the introduction of vertical decanters, which are necessary for continuous processing. We calculated CO₂ emissions based on power consumption measurements from vertical decanter tests conducted in 2025. Second, we evaluated measures to further reduce CO₂ emissions from mass-production equipment equipped with vertical decanters compared to the 2024 assessment. For this, we evaluated the following two measures aimed at reducing the energy required for repeated solvent heating. The first measure involves reducing energy consumption by improving solvent circulation efficiency through continuous processing of mass-production equipment and preventing heat loss due to heat dissipation. The second measure involves reducing energy consumption in the cooling process—which precipitates NY resin from high-temperature solvent—by recovering waste heat with a heat pump and reusing it for solvent preheating and distillation heating. Through these continuous processing measures, we estimated that CO₂ emissions for the evaluated product would be reduced by 368.6 t-CO₂/year compared to the baseline.

3. Future Initiatives

This project is a three-year initiative. In fiscal year 2024, we will establish the fundamental technologies for this process; in fiscal year 2025, we will examine improvement measures to address challenges; and in fiscal year 2026, we will propose an operational model for this process. In fiscal year 2026, we will proceed with the examination of specific equipment conditions and the waste liquid recovery process in order to model the equipment and conditions verified in fiscal year 2025.

目次

1. 概要.....	6
1.1. 背景	6
1.2. 目的	10
1.3. 実施体制、技術内容	12
1.4. 実施計画	21
2. 業務内容.....	23
2.1. NY/PET 積層フィルムの再利用方法の検討	23
2.1.1. 貧溶媒レスの検討.....	23
2.1.2. 回収 NY 樹脂を使用したフィルム化の検討.....	42
2.1.3. PET 樹脂回収方法の検討.....	75
2.2. NY/印刷層/PO ラミネートフィルム分離方法の検討	81
2.2.1. 回収 NY 樹脂を使用したフィルム化の検討.....	81
2.3. 連続処理方式の検討	95
2.4. LCA の検証・評価	106
2.4.1. 概要.....	106
2.4.2. 目的および調査範囲	109
2.4.2.1. 目的	109
2.4.2.2. 調査範囲	109
2.4.3. 分析.....	112
2.4.3.1. 調査データ.....	112
2.4.3.2. バックグラウンドデータ.....	119
2.4.4. 異種分離工程の連続処理化による CO ₂ 排出量の評価.....	120
2.4.4.1. 縦型デカンタの電力消費量の評価	120
2.4.4.2. 連続処理化における省エネ対策の評価	122
2.4.4.2.1. 溶剤の昇温の温度差を小さくする効果	123
2.4.4.2.2. 冷却工程の廃熱再利用の効果.....	124
2.4.5. 評価結果.....	125
3. 総括と今後の取り組み	127
4. 参考文献.....	131

1. 概要

1.1. 背景

ゲンゼ株式会社(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(図 1)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

ゲンゼは、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・リサイクルし易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 ゲンゼ(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、異なる種類の素材を積層した、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)は、異なる特性の樹脂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

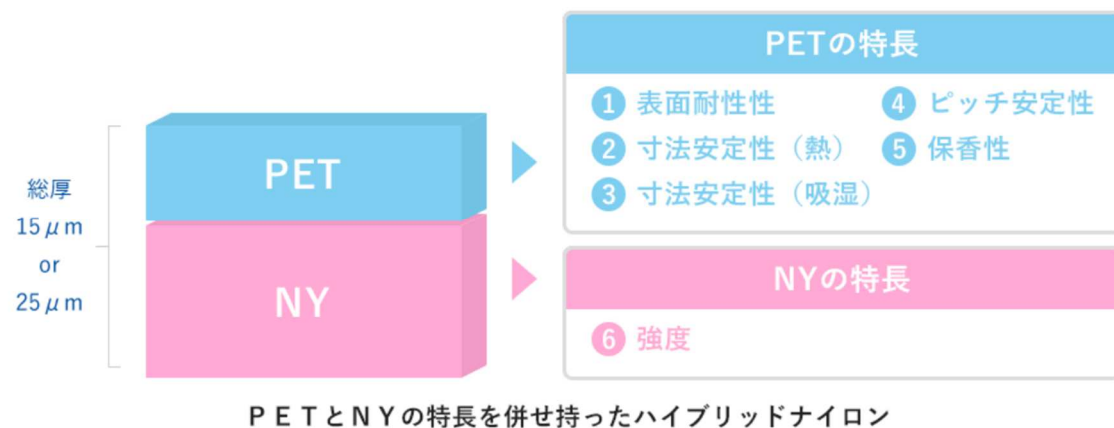


図 4 グンゼ(株)ハイブリット NY フィルムのフィルム構成例

これらのフィルムは複数の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。一方で、工場から排出される端材はリサイクルが困難であるため、そのほとんどが廃棄されているのが現状である。工場から排出される端材には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。

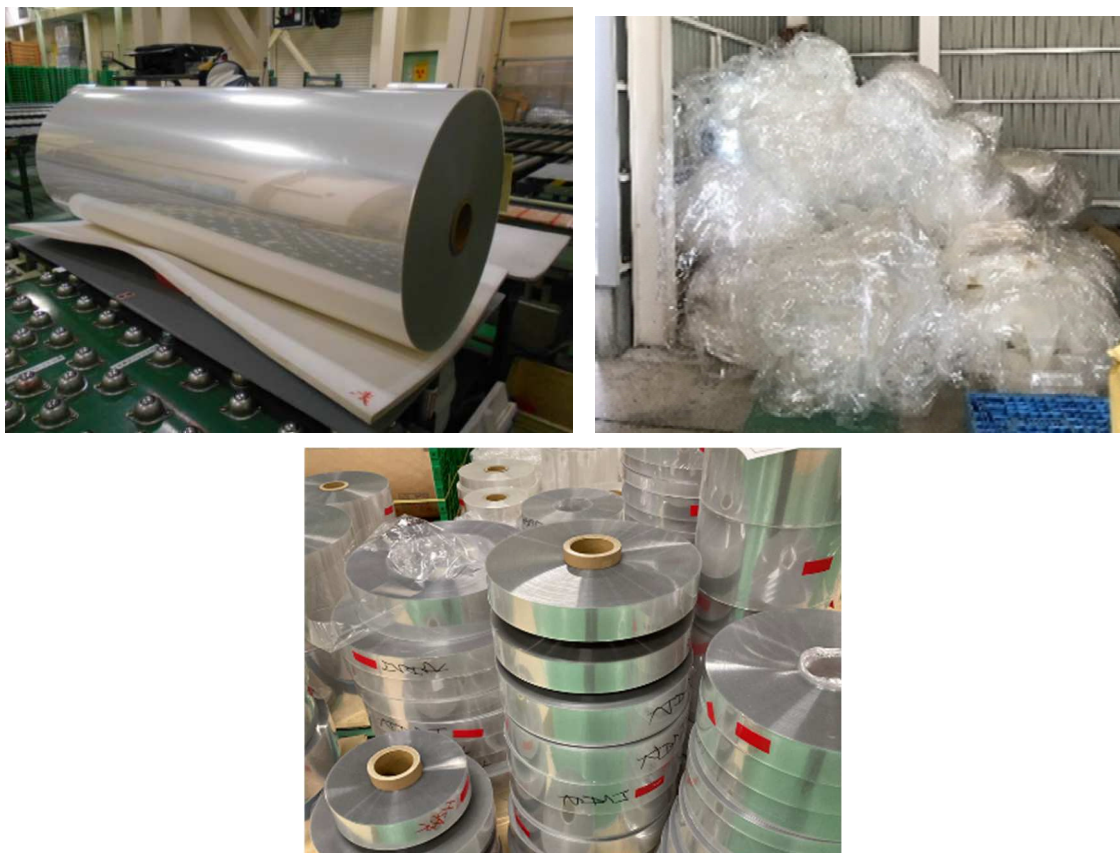


図 5 フィルム製膜工程で発生する端材例

また、当社 NY 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市場に流通するため、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フィルム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。

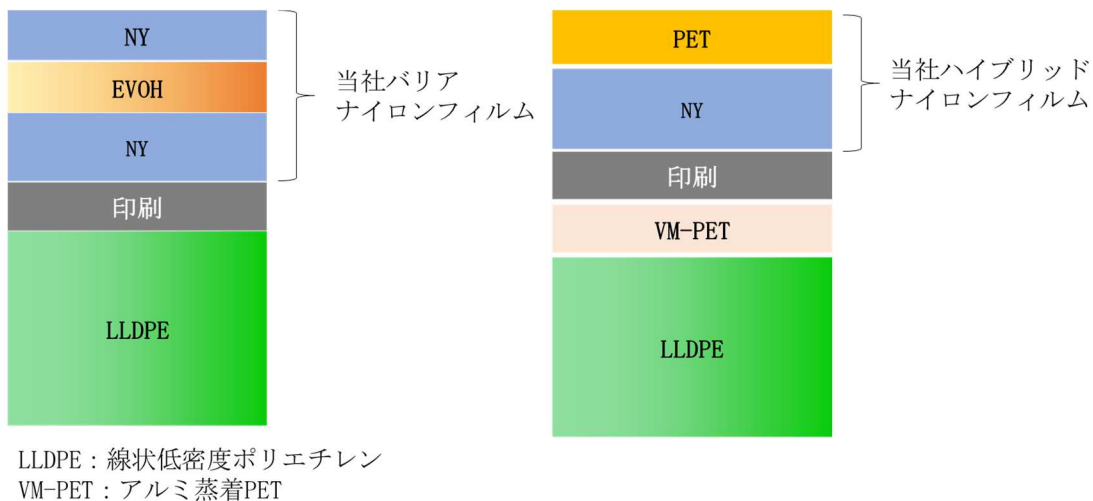


図 6 ラミネート製品の構成一例

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 排出量削減が可能な事を示す
- 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7年度の実施目標を表 1 のように設定した。

表 1 令和7年度の実施目標

	項 目	採択時の技術の状況	令和7年度の目標	最終目標
1	NY/PET積層フィルムのリサイクル方法検討	・回収したNY樹脂を使用し、対フィルム8%までであれば水平リサイクルが可能と判明した。一方で添加量を増やすためには黄変の抑制が必要である ・回収PET樹脂については未調査である	・回収したPET樹脂が使用可能か純度、粘度特性より評価する ・回収NY樹脂のフィルムへの添加量を評価する、フィルムの機械特性、光学特性に変化が起こる添加量を見極める ・黄変抑制の対策案(不活性ガス下における混練、酸化防止剤の添加)を講じて製膜したフィルムの黄変度を色差で評価する	・積層フィルムからNY樹脂が回収率95%で回収できることを実証する ・積層フィルムからPET樹脂が回収率90%以上で回収できることを実証する ・回収したNY樹脂を10%以上添加したフィルムの機械特性、光学特性に問題がないことを実証する
2	NY/印刷層/PO積層フィルムから回収したNY樹脂を使用したフィルム化の検討	・回収したNY樹脂の評価を実施、低分子量成分が多く、原因は未解明である	・低分子量物の発生原因を見極め、フィルム化した時に機械特性、光学特性に変化が起こるか評価する	・ラミネートフィルムからNY樹脂が回収率95%で回収できることを実証する ・ラミネートフィルムからPO樹脂が回収率90%以上で回収できることを実証する ・回収したNY樹脂を10%以上添加したフィルムの機械特性、光学特性に問題がないことを実証する
3	NY樹脂回収方法の検討	・本プロセスにおける処理コスト、CO₂ 排出量共に未達である	・連続処理、貧溶媒レスでもNY樹脂が回収可能か評価する	・プロセスにおける溶剤再生回収率が98%となることを実証する ・量産想定時の処理コストが450～700円/kgとなることを実証する ・令和8年度の検討において、量産時の設備構成、プロセスフローを明確にし、令和10年以降での社会実装を目標とする
4	LCAの検証・評価	・樹脂回収工程に係るCO₂排出量の評価はパイロット設備の消費電力の実測値を基に精度の向上が出来ている状況 ・溶剤再生工程に係るCO₂排出量の評価は、蒸留試験機の電動機定格出力を基にした算出値で把握している状況	・溶剤再生工程に係るCO₂排出量の評価精度を、消費電力の実測値を基にして向上させる ・貧溶媒添加レスおよび樹脂回収の連続処理化に対する評価を行う ・溶剤製造後の輸送等の漏れている評価を補足して全体の評価精度を向上させる	・貧溶媒添加レスおよび連続処理化等のリサイクルプロセスにおいて効率的にCO₂排出量を削減できる対策を明確にして改善につなげる改善にプロセス改善につなげる

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 7 のようになり、基本的にはグンゼ(株)が実施する。

業務実施体制図

(A) グンゼ(株) (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 7 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た。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 樹脂を回収した。

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 8 の A:PET 樹脂、B:NY 樹脂とした当社 NY/PET 積層フィルムの場合、粉砕した NY/PET 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、180℃程度まで昇温させ、NY 樹脂のみを溶解させる。

NY 樹脂が十分に溶解した後、PET 樹脂成分を取りだし、NY 樹脂が溶解した液を冷却し、水を添加することで析出させ、NY 樹脂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。

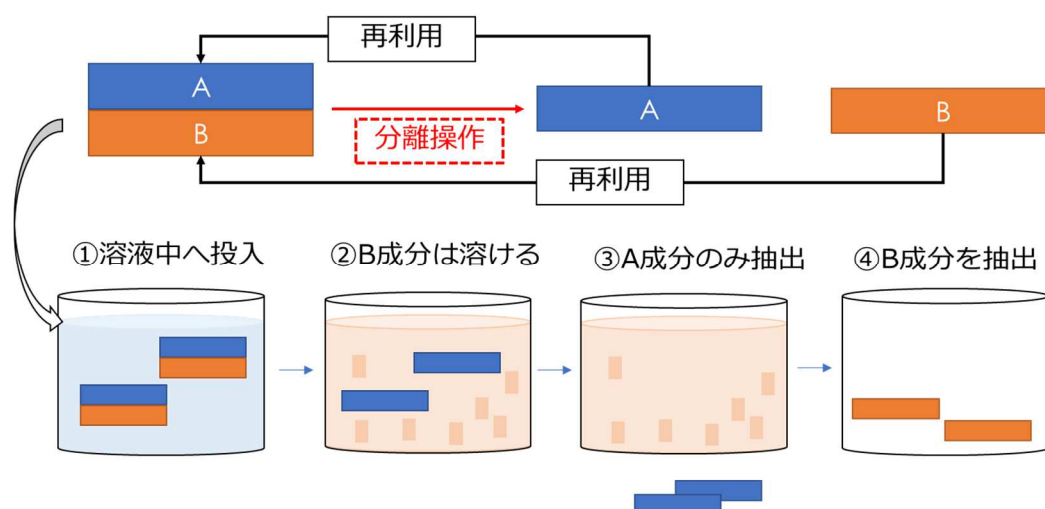


図 8 溶解による抽出方法

回収した樹脂を後述する造粒、乾燥工程を経て原料化する。得られた原料を対フィルム 10%以上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、様々な弊害が起るため、NY 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。

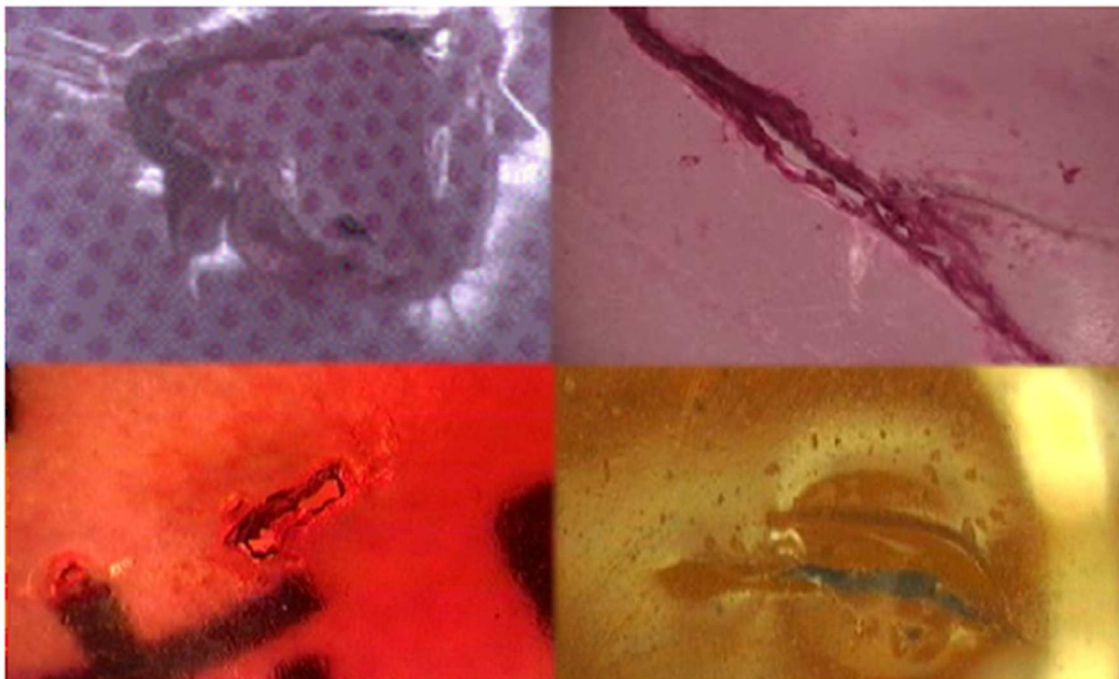


図 9 NY フィルムに生じるピンホール

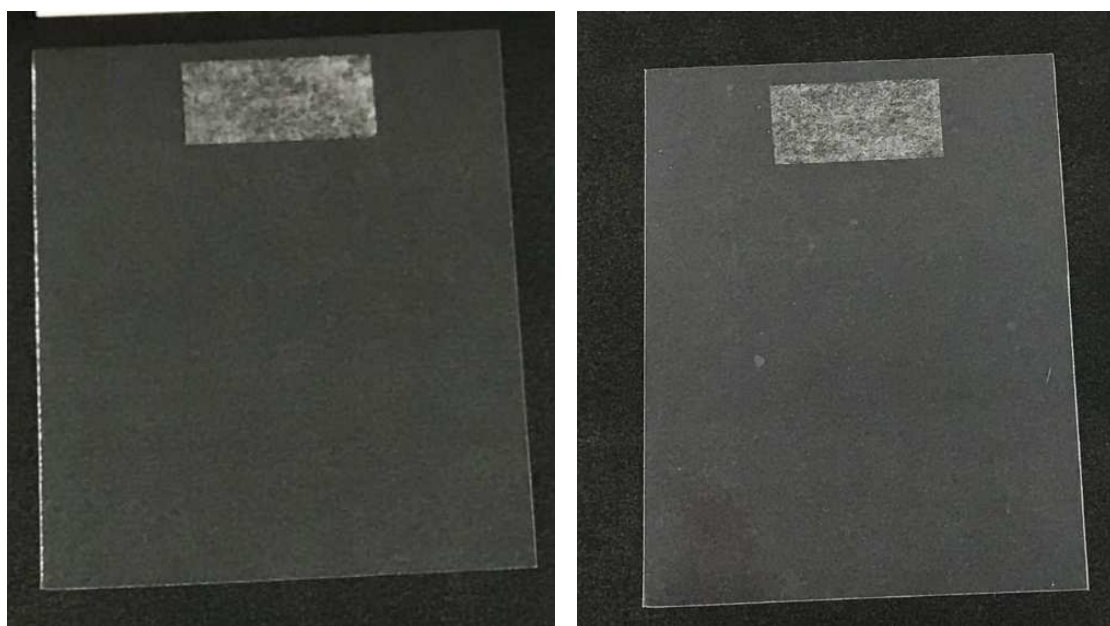


図 10 (左)通常フィルムの外観 (右)異樹脂混入フィルムの外観

実際に、パイロット設備での処理方法を説明する。本委託事業で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 11 パイロット設備外観

設備構成は下記フロー(図 12)となっており、溶剤を事前に加温するための予熱槽、破砕フィルムと加温した溶剤を投入して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 NY 樹脂を析出させる冷却槽、NY 樹脂を析出させた液から NY 樹脂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、遠心分離後の濾物を粒状に成形する造粒機、NY 樹脂に付着、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 13 のように配置している。

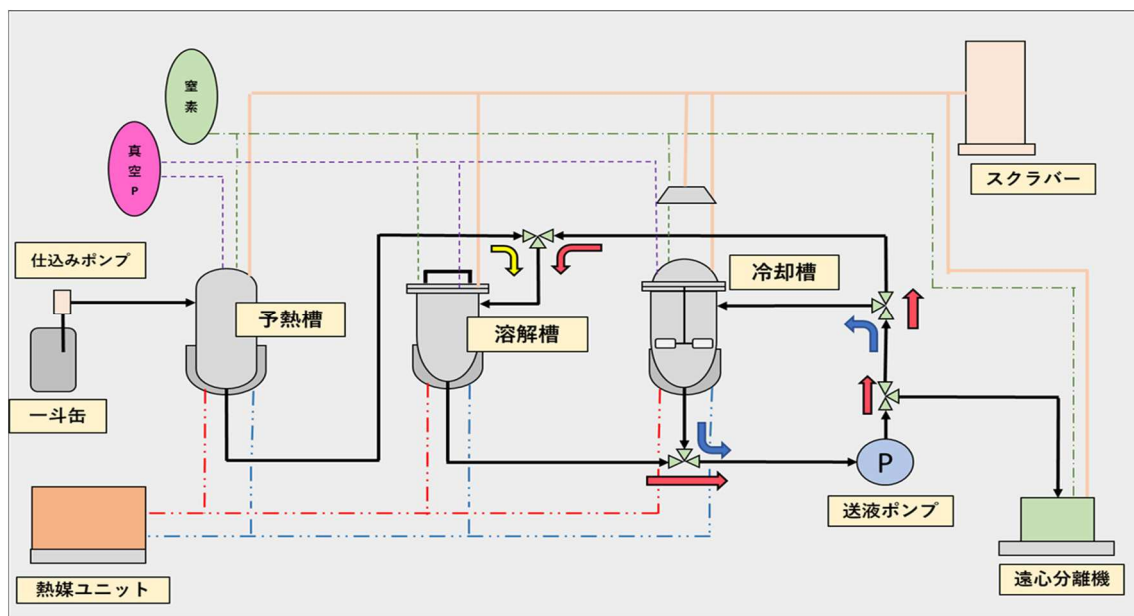


図 12 予熱槽から遠心分離機までのフロー

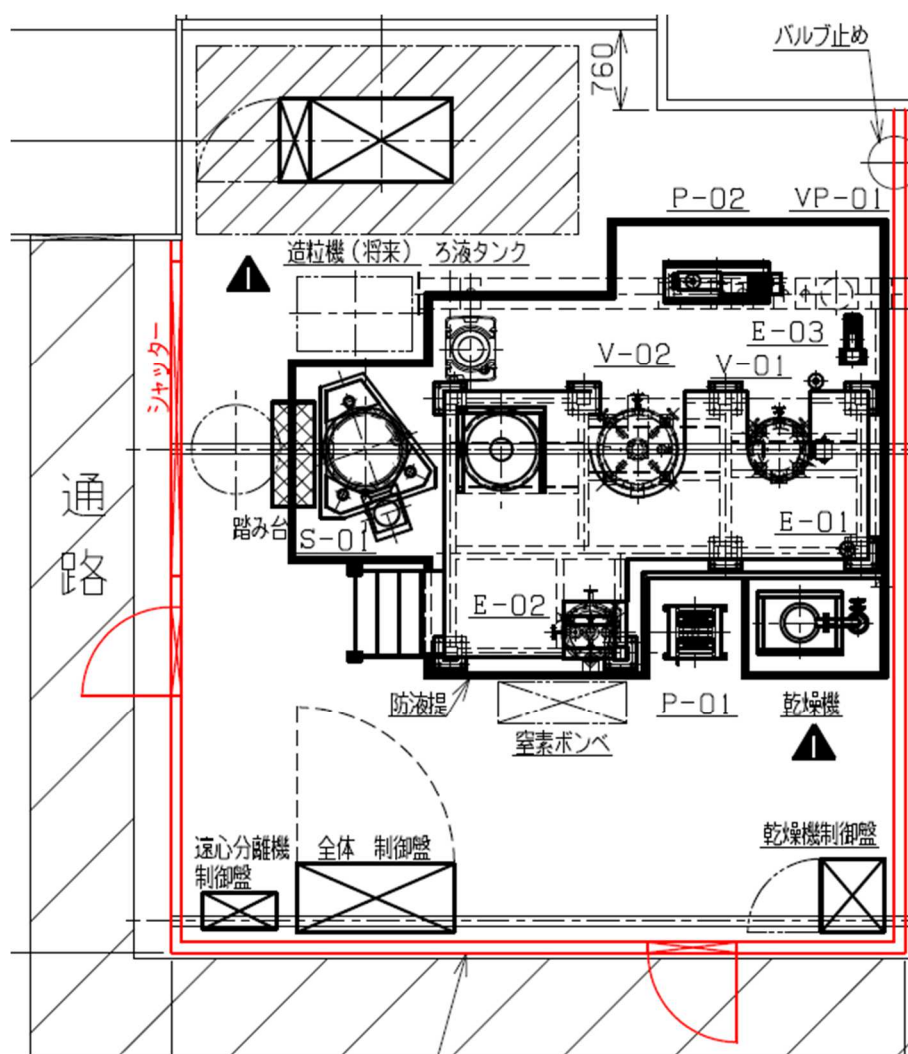


図 13 当社パイロット設備配置図

パイロット設備を用いた一連の分離工程を図 8 で上述したように NY/PET 積層フィルムを例に説明する。各設備写真とフローを図 14 に示す。

- ① 破碎した NY/PET 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。窒素パージ完了後、予熱槽へ窒素ガスを送り、溶解槽へ圧送する。溶解槽へ圧送後、約 1 時間 180℃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(貧溶媒添加)。

(後述する貧溶媒レスにおいては、貧溶媒を添加しない)

- ⑤ 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 回収した濾物(NY 樹脂)を、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。

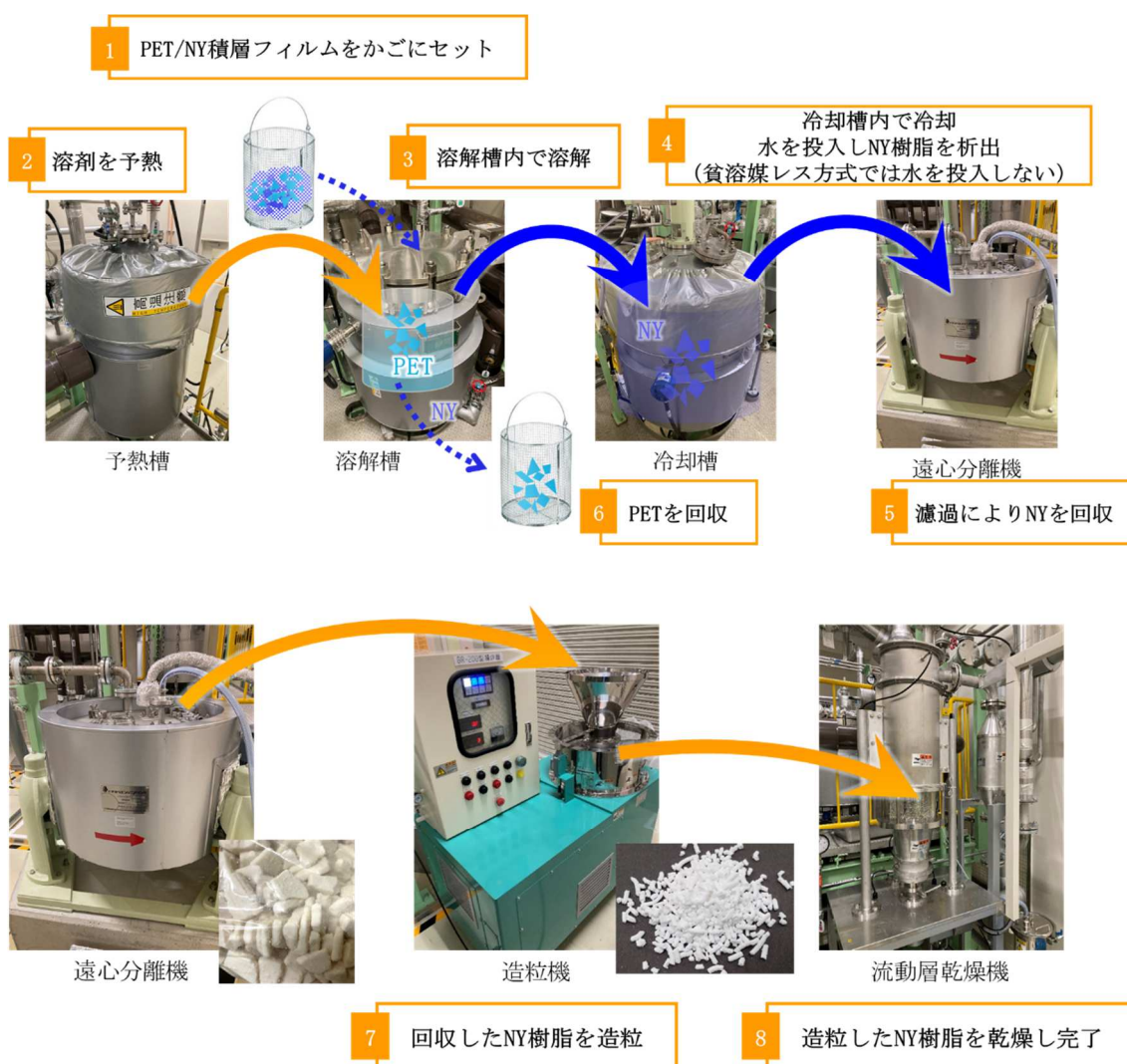


図 14 NY/PET 積層フィルムの分離工程フロー

図 14 中の樹脂は NY/PET フィルムの分離の場合を示す。異種分離工程の温度ログデータを図 15 に示す。縦軸に温度、横軸に経過時間を取り、予熱槽底部温度(紫)、

溶解槽底部温度(茶)、溶解槽内上部温度(オレンジ)、冷却槽底部温度(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、窒素パージを実施し、一時的に槽内の温度が下がることが確認される。窒素パージ後に溶解槽へ圧送し、液温 180℃付近で溶解を開始させる。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。

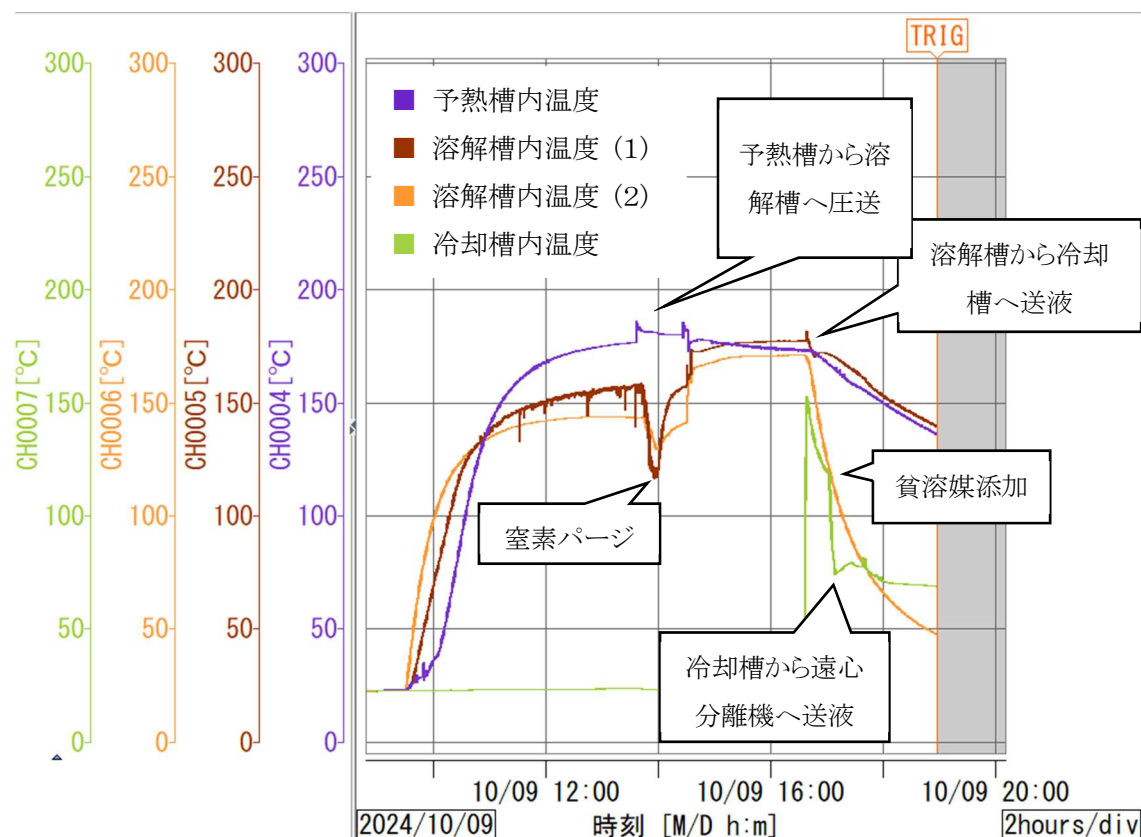


図 15 パイロット設備温度ログデータ

遠心分離後の濾物は溶剤を含むため、図 16 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を加圧混練させながら、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を考慮して、流動層乾燥機を選定した(図 17)。底網式の容器内を風が下から上に吹き上げることにより、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。

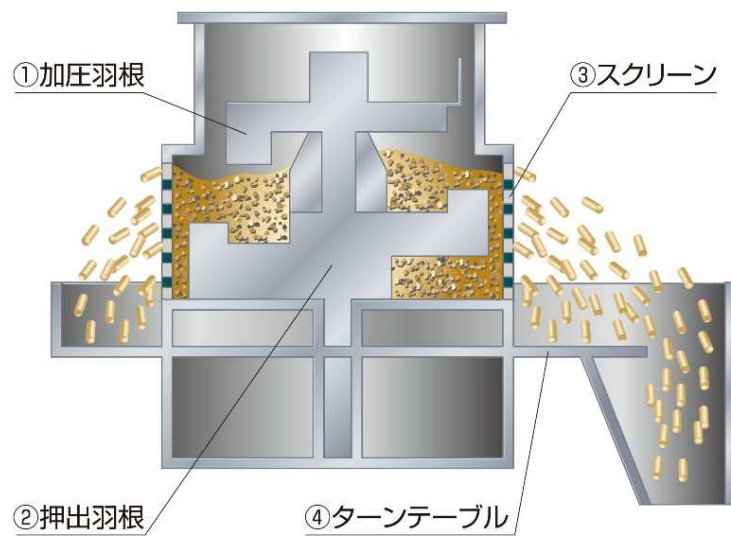


図 16 押出造粒機の構造^[1]

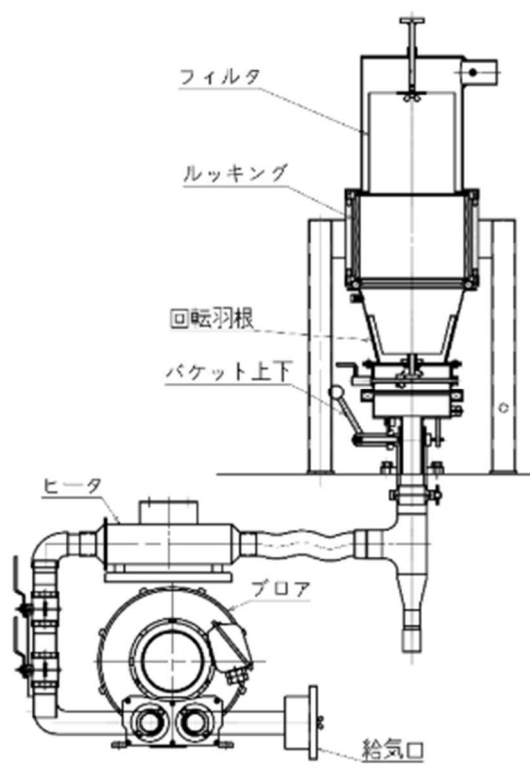


図 17 流動層乾燥機の構造^[2]

1.4. 実施計画

令和6年度より3年間の実施を計画した。当社の NY/PET 積層フィルムを中心とした廃棄ロス分だけでなく、市場流通品フィルムのリサイクル技術開発も優先した計画へと変更した。変更後の本年度計画を表 2 に示す。

表 2 実施計画

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	1-2
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	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

2. 業務内容

2.1. NY/PET 積層フィルムの再利用方法の検討

複数の樹脂を積層しているために再利用が困難である NY 系積層フィルム製造工程で発生する端材等のフィルム屑(年間 200-300 t)のうち、当社でも特に廃棄が多い NY/PET 積層フィルムについての処理を検討、実施した。

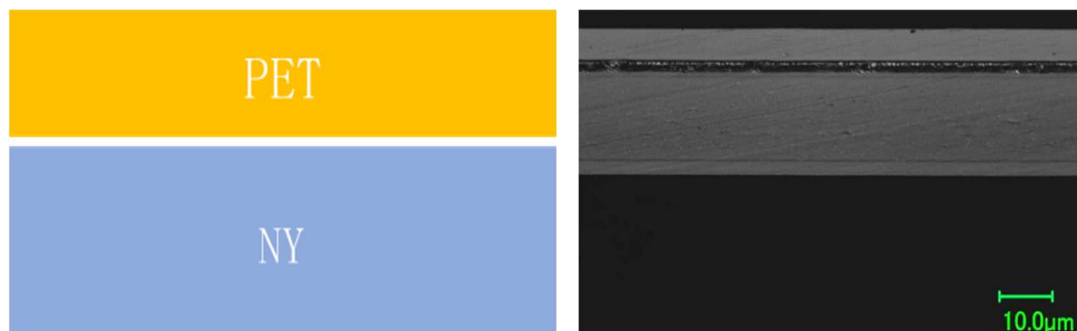


図 18 (左)NY/PET 積層フィルム模式図 (右)断面

2.1.1. 貧溶媒レスの検討

これまでの異種分離の方法では、図 14 のフローの通り冷却工程のタイミングで貧溶媒である水をプロピレングリコールと同等の量、投入していた。異種分離のプロセスにおいて排出される廃液は、先ほど述べた冷却に使用している水とプロピレングリコール、濾過しきれなかった NY 樹脂等の高沸成分との混合液であり、成分のほとんどは水とプロピレングリコールである。昨年度の期末報告書では、異種分離のコスト削減策の一つとして使用済溶剤(廃液)の再利用方法を検証した。具体的な再利用方法として、廃液の蒸留を検証した。昨年度実施した蒸留試験では回収したプロピレングリコールの純度が 98%前後であり、購入品同等の純度のプロピレングリコールが回収可能であることを示した。しかし、廃液の半分が水であることから蒸留 1 回あたり収量が低く、費用対効果が小さいという課題があった。具体的には投入した廃液量に対し、プロピレングリコール回収量は 40%程度であり、蒸留工程でのエネルギーコストおよび CO₂ 排出量増加が問題となった。

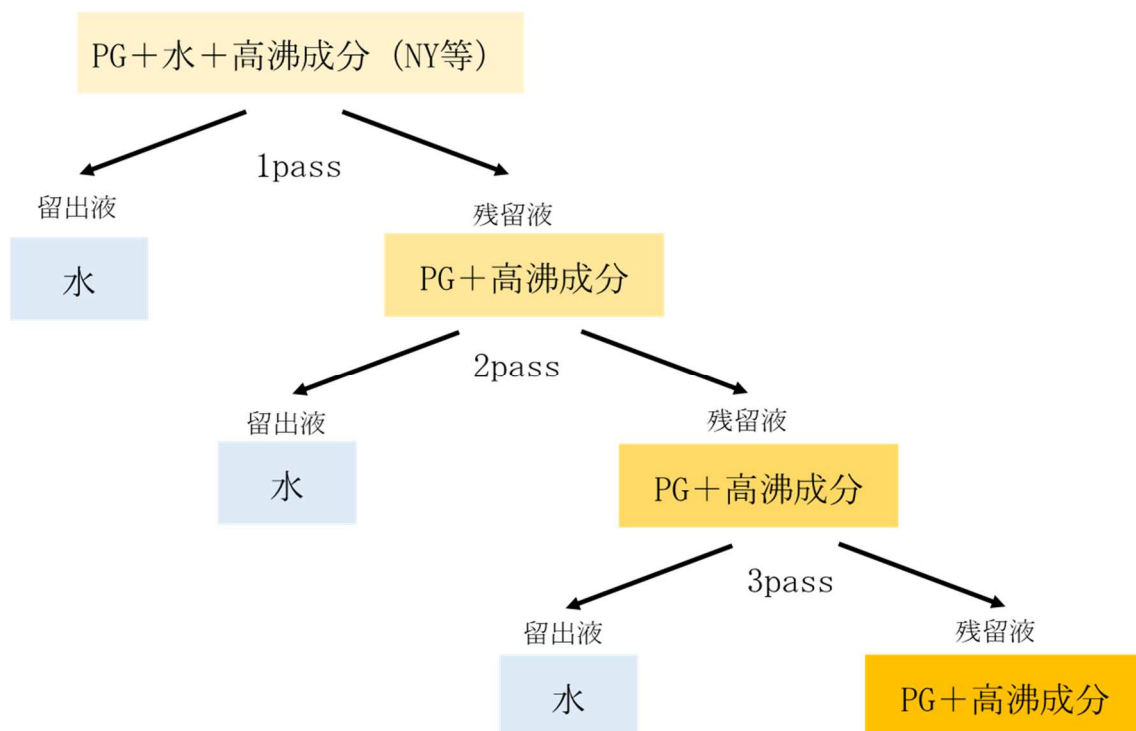


図 19 蒸留試験フロー

そこで、冷却の際に投入している貧溶媒(水)を使用せずに、冷却のみでプロピレングリコールに溶解している NY 樹脂の析出が可能かを検証した。この方法により、蒸留 1 回あたりのプロピレングリコール収量の向上が期待された。

まずはテーブル試験において、貧溶媒を使用せずに冷却のみで NY 樹脂が析出し、NY 樹脂の回収が可能であるかを検証した。NY/PET 積層フィルムの粉碎品を 2.4 g 計量し、ネットに入れて両端を縛った。プロピレングリコール 80 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。フィルム粉碎品をネットごとプロピレングリコールに投入し、攪拌しながら 10 分間溶解させた。PET 残渣をネットごと取り出し、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 500 rpm で攪拌した状態で 60℃まで冷却した。冷却後、NY 樹脂が析出したため、ガラス濾紙により、吸引濾過した。濾過工程後、110℃に加熱した真空オーブンにて 5 時間乾燥した。真空オーブンから取り出し、デシケーター内で常温まで冷却後、重量を測定した。



図 20 (左)NY/PET フィルム粉砕品 (右)ネットで包んだ様子



図 21 溶解中の様子

表 3 貧溶媒レス検証試験(テーブル試験)

サンプル	NY/PET 積層 フィルム重量		NY 析出量	NY 収率
	全量(g)	NY 成分(g)	(g)	(%)
貧溶媒レス方式	2.400	1.574	1.409	89.5

表 3 より、貧溶媒レスで NY/PET 積層フィルムから NY のみを回収したとき、収率は 89.5% であった。昨年度の報告書より、貧溶媒添加でのテーブル試験の NY 収率が 89.2% であることから、この結果は従来の貧溶媒添加と比較しても遜色ない高い NY 回収率を示していた。したがって、貧溶媒レスにおいても、溶解液を冷却することで、水を添加することなく NY 樹脂が析出することがわかった。一方で、貧溶媒を添加しないことにより、冷却工程において溶解液の粘度が上昇するという問題が発生した。パイロット設備は配管が狭く、冷却槽から遠心分離機の送液時に閉塞の恐れがあった。そこでパイロット設備で貧溶媒レスを検討する際は、貧溶媒添加方式よりも濃度を落として、パイロット設備においても貧溶媒レスでの NY の回収が可能かを検証した。パイロット設備を用いて下記条件(表 4)にて検証した。

表 4 貧溶媒レス検証試験(パイロット試験)

		貧溶媒添加方式	貧溶媒レス方式
溶媒設定温度	(°C)	190	190
基材濃度*1	(%)	2.6	1.5
窒素パーージ回数	－	1	1
循環時間	(min)	60	60
貧溶媒添加	－	あり	なし
貧溶媒添加温度	(°C)	119.5	－
NY 収率*2	(%)	90.5	89.3

*1 溶解時に使用した溶剂量に対しての投入 NY/PET 樹脂の NY 重量

*2 下記算出式にて求めた

$$\text{収率(\%)} = \left(\text{回収 NY 重量} \times \left(100 - \text{水分率(\%)} \right) \right) \div \text{投入 NY/PET 樹脂の NY 重量} \\ \times 100$$

貧溶媒添加方式では、NY の収率が 90.5% であった。一方で、貧溶媒レスでは、NY 樹脂の収率は 89.3% であり、パイロット設備においても貧溶媒レスで NY 樹脂を回収することができた。また、貧溶媒添加の有無による収率に対する影響は見られなかった。しかし、図 22 に示すように貧溶媒レスで回収した NY は貧溶媒添加方式と比較し

て、黄変していることが確認された。

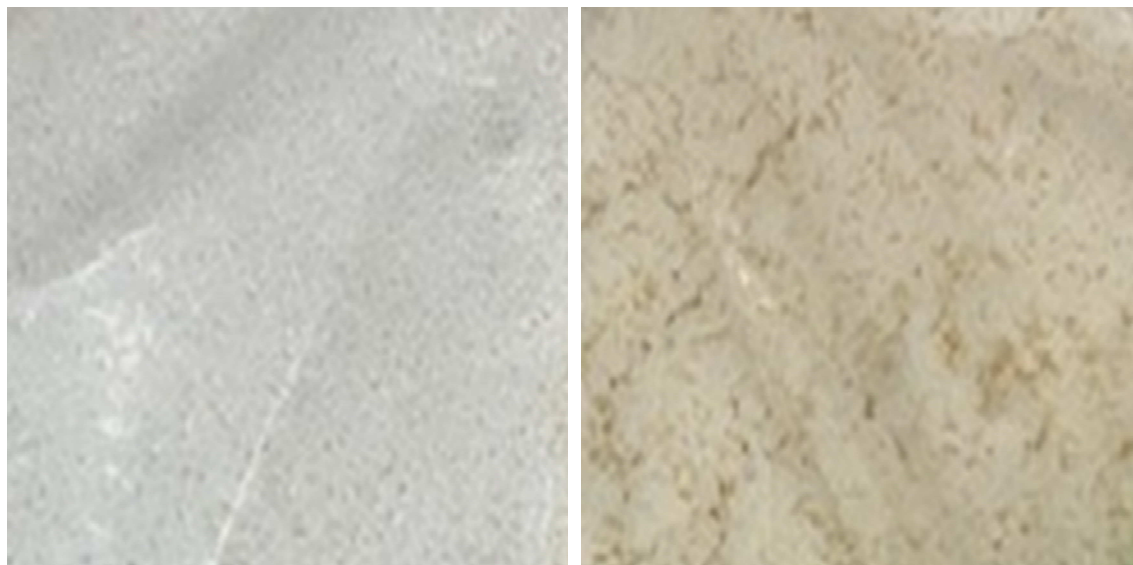


図 22 回収 NY 造粒品 (左)貧溶媒添加方式回収 NY (右)貧溶媒レス回収 NY

次に貧溶媒レス方式で回収したプロピレングリコールを蒸留工程等の処理をせずに、再度異種分離に用いることが可能かをテーブル試験にて検証した。まずはプロピレングリコールの5回使用を目標とした。

パイロット設備で貧溶媒レスを試験した後に、回収したプロピレングリコールを1回目として、2～5回目をテーブル試験にて検証した。オイルバスを 170℃に加熱し、プロピレングリコールを入れたビーカーを、300 rpm で 20 分攪拌した。溶解濃度が 2.0%となるように、基材を計量した。計量した基材を徐々に投入し、300 rpm で 10 分間攪拌、溶解させた。溶解後、ビーカーをオイルバスから取り出し、ザルで基材を濾しながら、別のビーカーに溶解液を移し替えた。300 rpm で攪拌しながら溶解液が 60℃に下がるまで自然冷却させた。NY 樹脂が析出した液をガラス濾紙により、吸引濾過した。100℃のオーブンで2時間乾燥させた後、110℃に加熱した真空オーブンで2時間真空乾燥した。

表 5 貧溶媒レス溶剤再利用試験(テーブル試験)

試験 No.	狙い	基材濃度*1	収率*2
		(%)	(%)
1	使用2回目	2.0	91.0
2	使用3回目	2.0	91.0
3	使用4回目	2.0	89.8
4	使用5回目	2.0	90.7

*1 溶解時に使用した溶剂量に対しての投入 NY/PET 樹脂の NY 重量

*2 下記算出式にて求めた

$$\text{収率}(\%) = (\text{回収 NY 樹脂の乾燥後重量} \div \text{投入 NY/PET 樹脂の NY 重量}) \times 100$$

異種分離に使用した後のプロピレングリコールは蒸留等の処理なく、NY を溶解することが可能であった。また、5回繰り返し使用しても収率にほとんど影響がなく、90%程度の NY 収率を保っていることがわかった。

テーブル試験では貧溶媒レス方式にて回収したプロピレングリコール廃液を5回までは繰り返し使用しても問題ないことがわかった。そこでパイロット設備でも同様の結果が得られるかを確認した。条件は表 6 に示す。

表 6 貧溶媒レス溶剤再利用試験(パイロット試験)

溶剤使用回数		1	2	3	4	5
溶媒設定温度	(°C)	190	190	190	190	190
基材濃度*1	(%)	1.3	1.4	1.4	1.3	1.4
窒素ページ回数	-	1	1	1	1	1
循環時間	(min)	60	60	60	60	60
NY収率*2	(%)	84.7	83.7	86.9	77.9	91.3
溶剤回収率*3	(%)	91.2	91.7	97.1	94.6	93.0

*1 溶解時に使用した溶剂量に対しての投入 NY/PET 樹脂の NY 重量

共洗い時に投入した溶剤も含む

*2 下記算出式にて求めた

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

*3 溶解時に使用した溶剤に対しての回収溶剤重量

テーブル試験の結果同様、プロピレングリコールを5回繰り返し使用しても、NY 樹脂

の回収は可能であることがわかった。また、プロピレングリコールの使用回数が増加することによる収率の低下は確認されなかった。加えて、プロピレングリコールについても、90%以上の収率を示した。これらの結果から、プロピレングリコールを5回繰り返し使用しても、NY およびプロピレングリコールの収率に影響がないといえる。

次に、使用後のプロピレングリコールをガスクロマトグラフ-質量分析計(GC-MS)により測定し、プロピレングリコールの純度を測定した。サンプルは表 6 中の1回、3回、5回使用した後の回収プロピレングリコールを用いて分析を実施した。分析結果を図 23 および図 24 に示す。

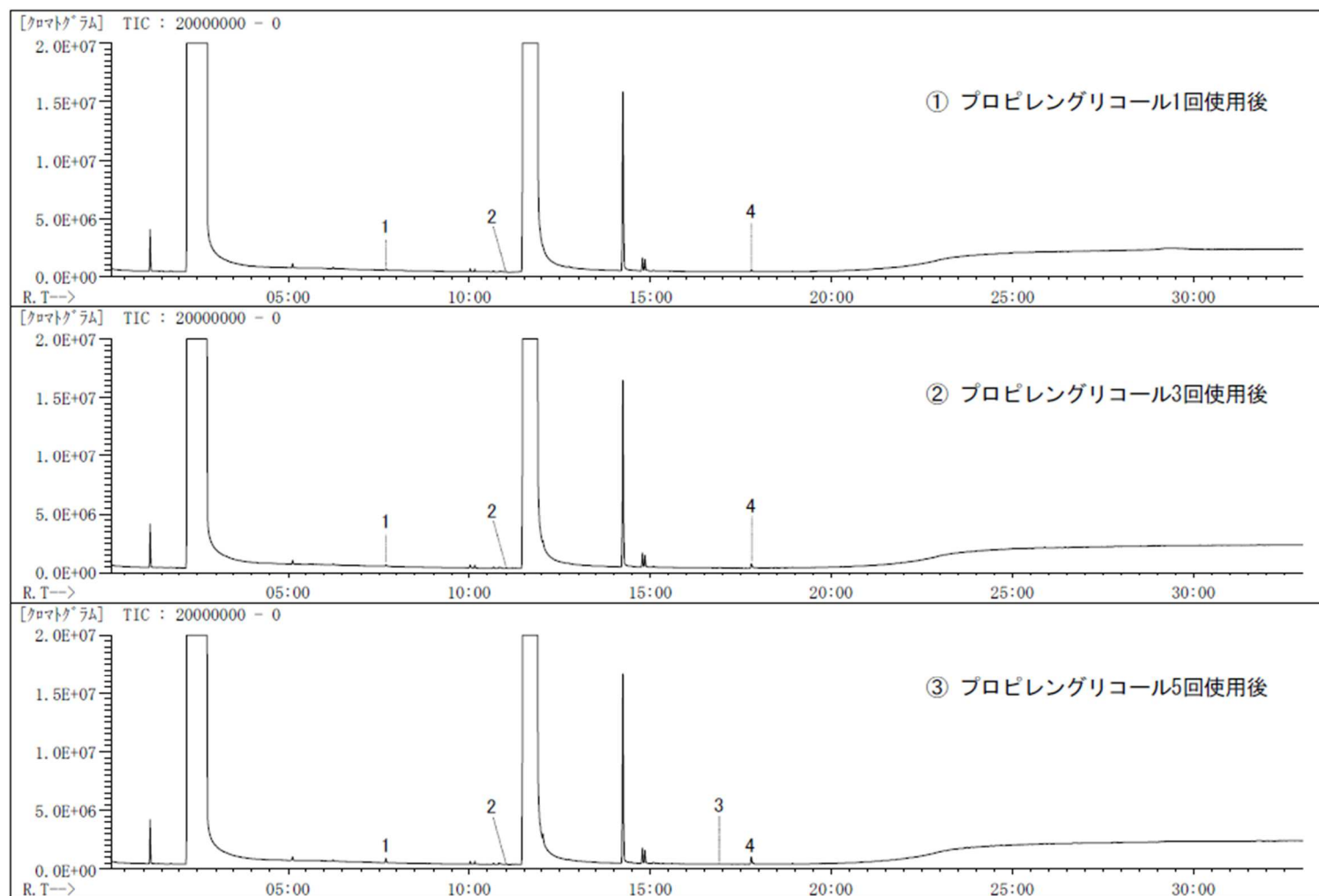


図 23 GC-MS 分析結果

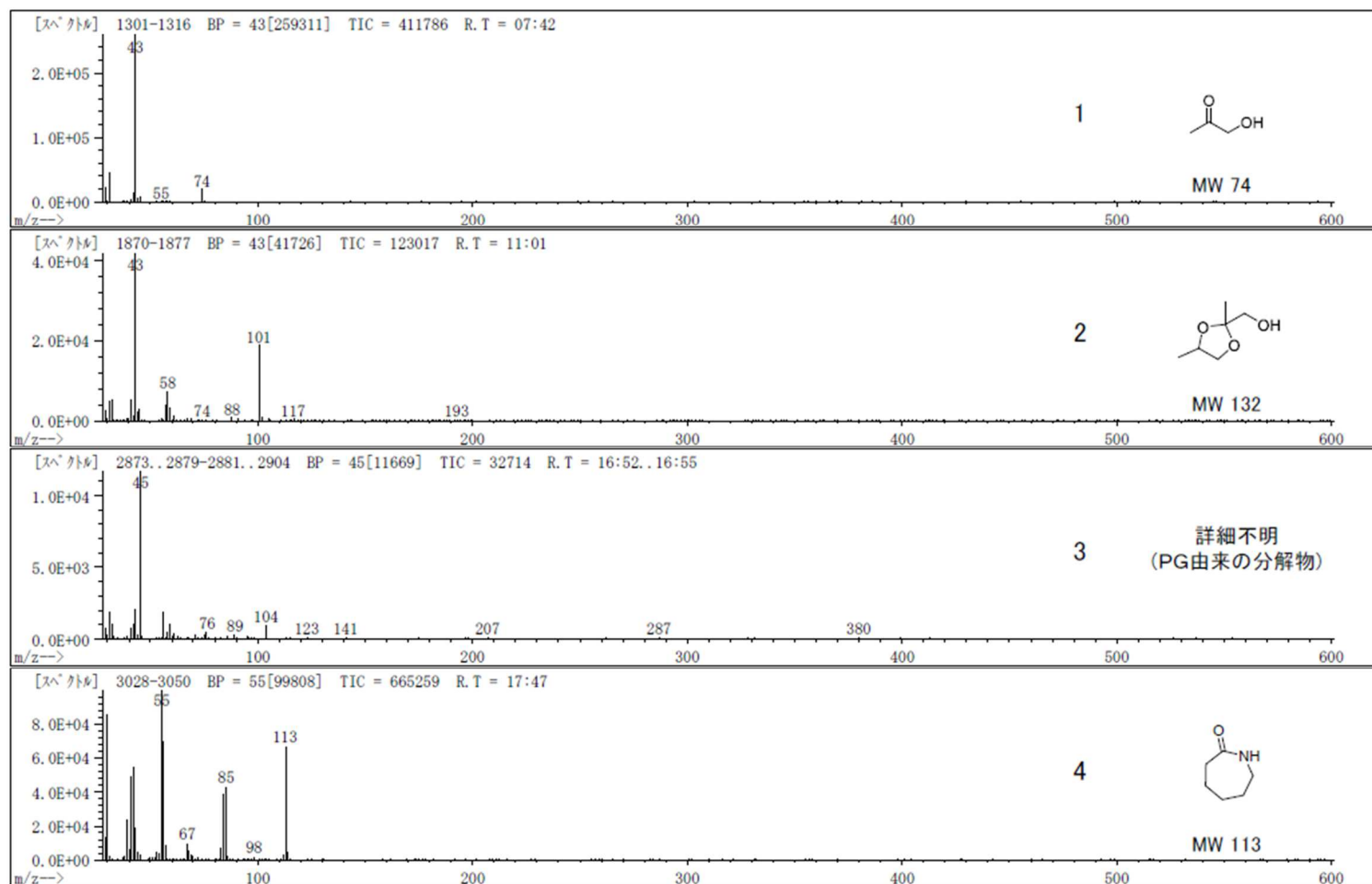


図 24 廃液中不純物分析結果

使用後に回収したプロピレングリコール中にはプロピレングリコールのほかに4種類の不純物が確認された。前記不純物は図 23 および図 24 の1-4であり、それぞれ以下の物質である。

表 7 廃液中の不純物

ピーク No.	化合物名
1	ヒドロキシアセトン
2	2,4-ジメチル-1,3-ジオキソラン-2-メタノール
3	詳細不明(プロピレングリコール由来の分解物)
4	カプロラクタム

ピーク No.1-3はプロピレングリコール由来であり、ピーク No.4は NY/PET 積層フィルムに含まれる NY 樹脂由来であった。それぞれのピーク面積より面積比を求めた。結果を表 8 に示す。

表 8 不純物のピーク面積比

ピーク No.	面積比*1		
	プロピレングリコール 1回使用後	プロピレングリコール 3回使用後	プロピレングリコール 5回使用後
1	0.0076	0.0097	0.0239
2	0.0017	0.0026	0.0045
3	—	—	0.0036
4	0.0159	0.0354	0.0535

*1 プロピレングリコールのピーク面積に対する面積比

測定の前に、プロピレングリコールは濾過されるため、SS 成分(浮遊物・懸濁物)は含まれていない。つまり、濾過工程を経ることで、プロピレングリコールに含まれる不純物割合を低く抑えられ、高純度でプロピレングリコールを回収できることがわかった。以上の結果から、5回までは貧溶媒レスで NY 樹脂を問題なく回収できることがわかった。

次に使用回数を 10 回に増加して、テーブル試験を実施した。上記のパイロット設備の5回繰り返し使用後の廃液を使用し、6～10 回目をテーブル試験にて確認した。

表 9 貧溶媒レス溶剤再利用試験(テーブル試験)

試験 No.	狙い	基材濃度* ¹	NY 収率* ²
		(%)	(%)
1	使用6回目	1.5	88.9
2	使用7回目	1.5	90.2
3	使用8回目	1.5	90.8
4	使用9回目	1.5	91.2
5	使用 10 回目	1.5	89.4

*1 溶解時に使用した溶剂量に対しての投入 NY/PET 樹脂の NY 重量

*2 下記算出式にて求めた

$$\text{収率}(\%) = (\text{回収 NY の乾燥後重量} \div \text{投入 NY/PET 樹脂の NY 重量}) \times 100$$

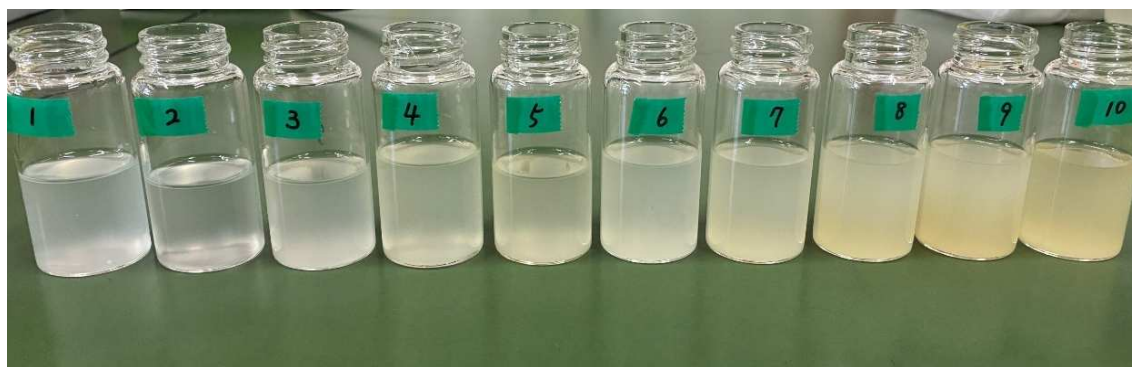


図 25 溶剤再利用試験後に回収したプロピレングリコール



図 26 10 回繰り返し使用中のプロピレングリコール

表 9 より、使用6回から 10 回までにおいても、NY の収率は 90%程度を維持していた。したがって、10 回プロピレングリコールを繰り返し使用しても収率に影響がないことがわかった。回収したプロピレングリコールの様子を図 25、図 26 に示す。使用回数が増加するごとに、プロピレングリコールが黄変していることがわかる。

新品のプロピレングリコールと使用した後のプロピレングリコールの pH を測定し、pH の推移を確認した。

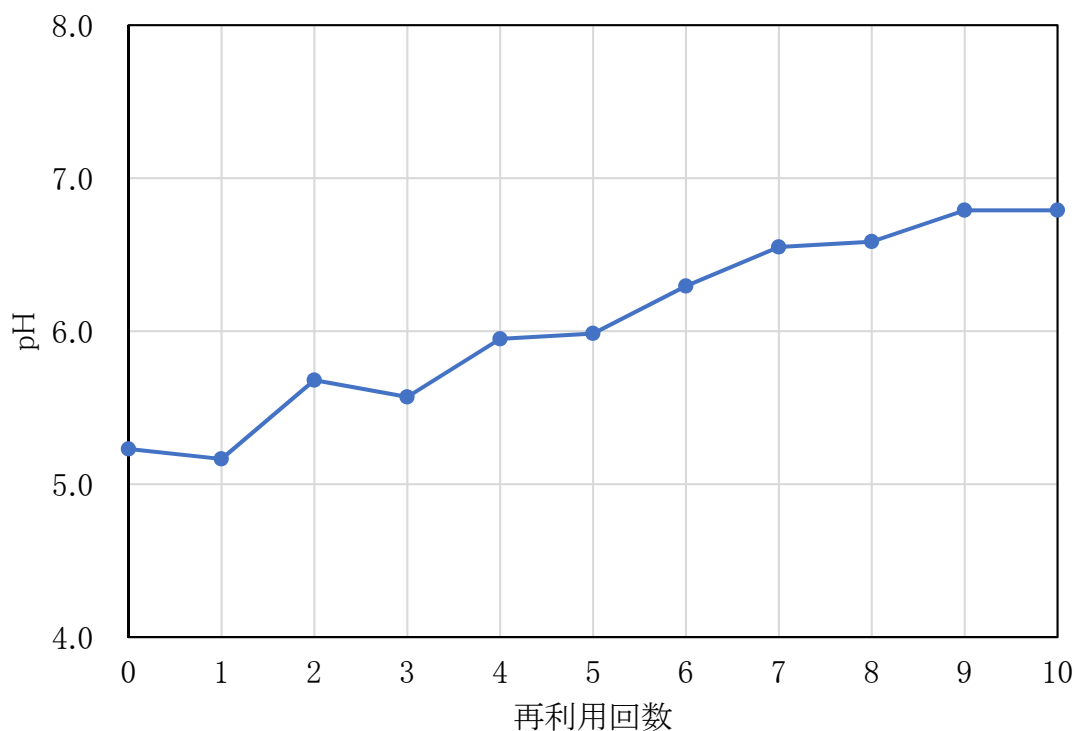


図 27 プロピレングリコールの pH 測定結果

異種分離で使用回数が増加するごとに pH は上昇した。この現象は、繰り返し使用による、不純物の蓄積が原因と考えられる。ただし、pH の上昇は NY 樹脂の収率には影響を与えなかった。

また、使用後のプロピレングリコールをガスクロマトグラフ-質量分析計 (GC-MS) により測定し、プロピレングリコールの純度を測定した。サンプルは表 9 中の試験 No.2、5のそれぞれ7回、10 回使用した後の回収プロピレングリコールを用いて分析を実施した。分析結果を図 28 および図 29 に示す。

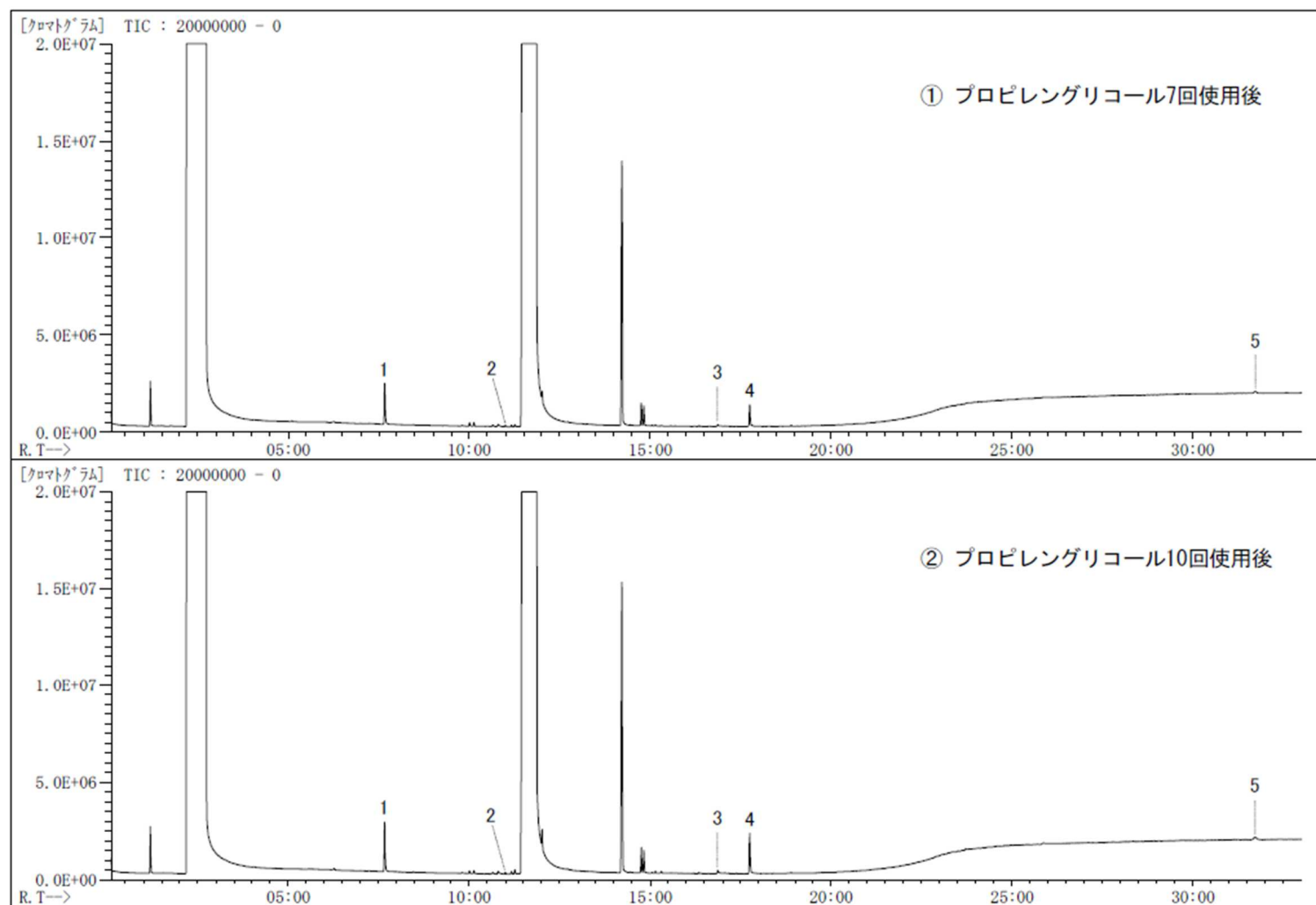


図 28 廃液中不純物分析結果

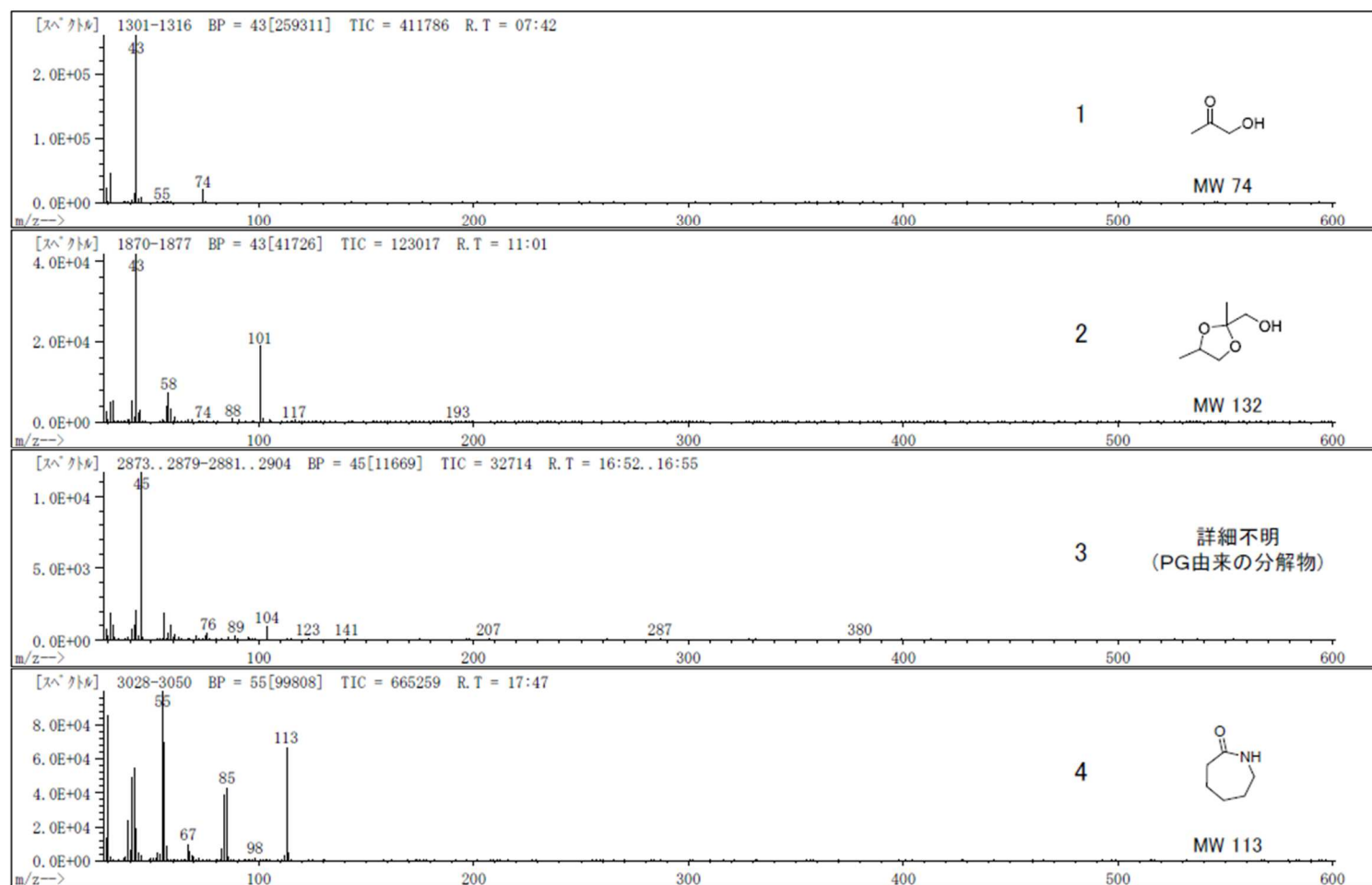


図 29-1 廃液中不純物分析結果

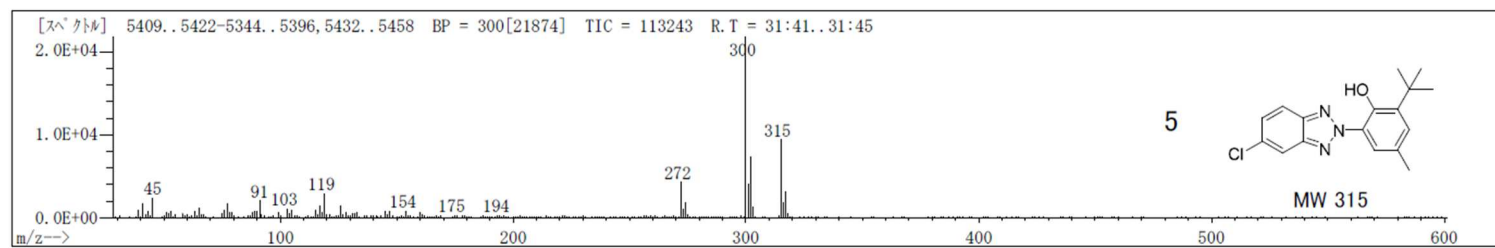


図 29-2 廃液中不純物分析結果

7回および10回使用後に回収したプロピレングリコール中にはプロピレングリコールのほかに5種類の不純物が確認された。図 28 および図 29 の1-5はそれぞれ以下の物質である。

表 10 廃液中の不純物

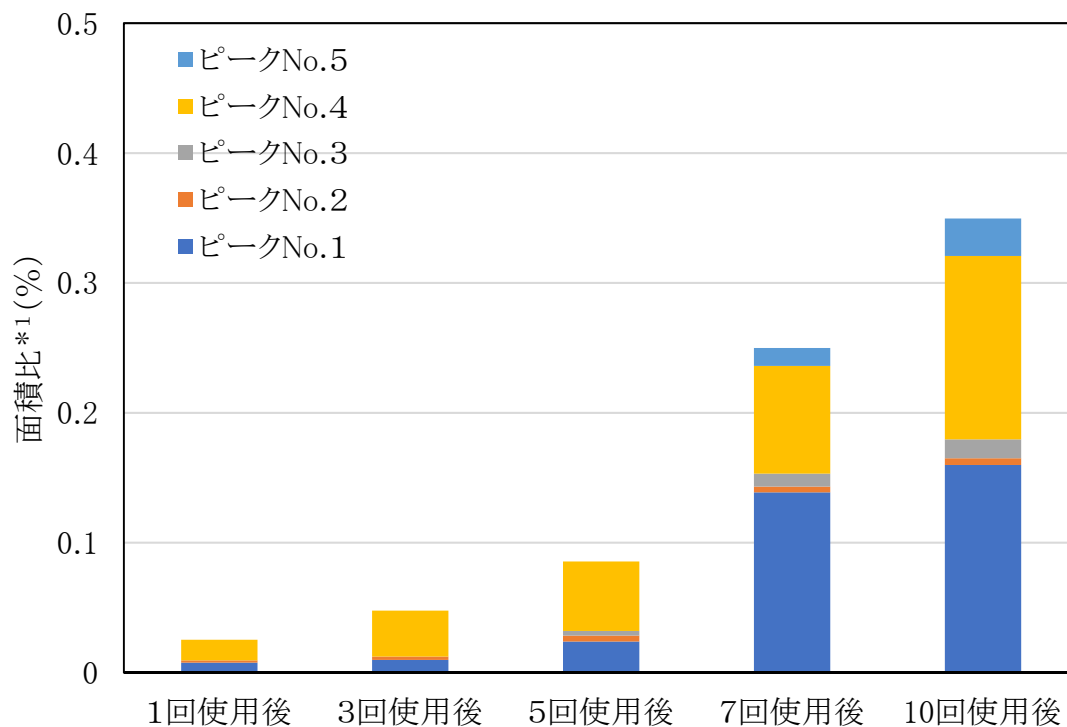
ピーク No.	化合物名
1	ヒドロキシアセトン
2	2,4-ジメチル-1,3-ジオキソラン-2-メタノール
3	詳細不明(プロピレングリコール由来の分解物)
4	カプロラクタム
5	UV-326

ピーク No.1-4は使用5回目までのプロピレングリコールにも含まれていた。ピーク No.5の物質は使用7回で初めて検出された。No.5の物質は基材中の原料に由来しており、使用回数が増加することで徐々に蓄積した結果検出されたことが考えられる。それぞれのピーク面積より面積比を求めた。結果を表 11 および図 30 に示す。

表 11 不純物のピーク面積比

ピーク No.	面積比*1(%)	
	プロピレングリコール 7回使用後	プロピレングリコール 10回使用後
1	0.1387	0.1598
2	0.0045	0.0052
3	0.0100	0.0145
4	0.0829	0.1412
5	0.0138	0.0288

*1 プロピレングリコールのピーク面積に対する面積比



*1 プロピレングリコールのピーク面積に対する面積比

図 30 不純物のピーク面積比

令和8年度では貧溶媒レスで回収したプロピレングリコール廃液の蒸留を予定しており、蒸留によって不純物や pH 変化、着色がどれほど低減されるのかを評価する。

次に回収した NY 樹脂の評価を行った。使用6～10 回目と同じ方法で、使用 11 回目のプロピレングリコールを使用して NY 樹脂を回収し、NY 樹脂の分子量分布を測定した。表 6 の試験の使用1回目で回収したNY樹脂を比較対象として測定した。

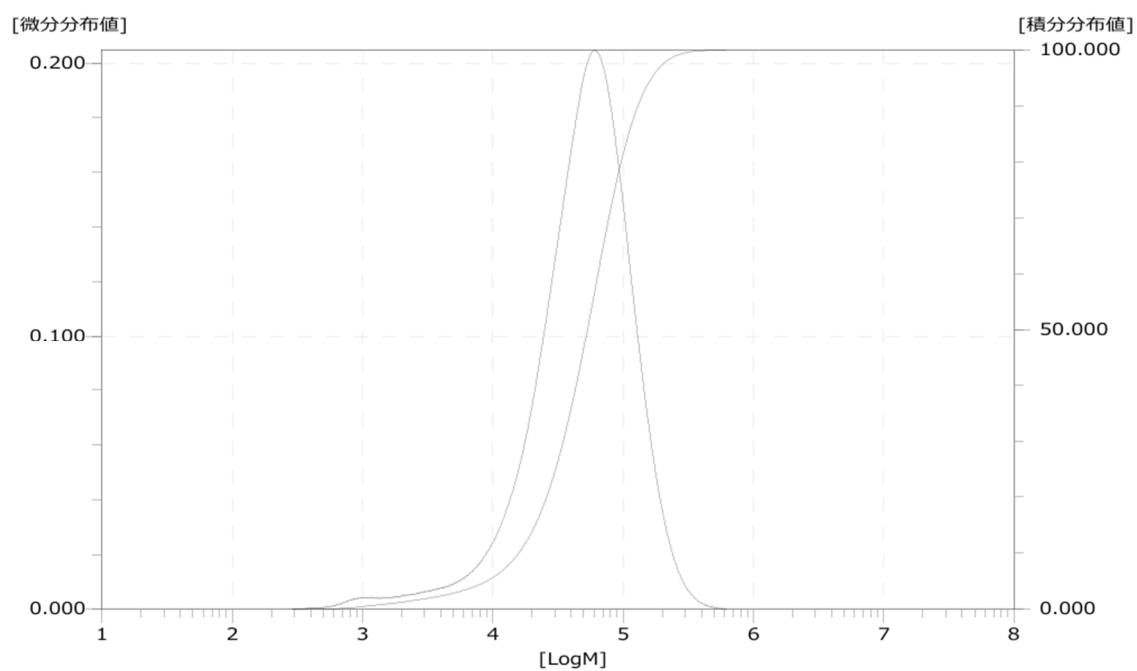


図 31 貧溶媒レス1回目の分子量分布曲線

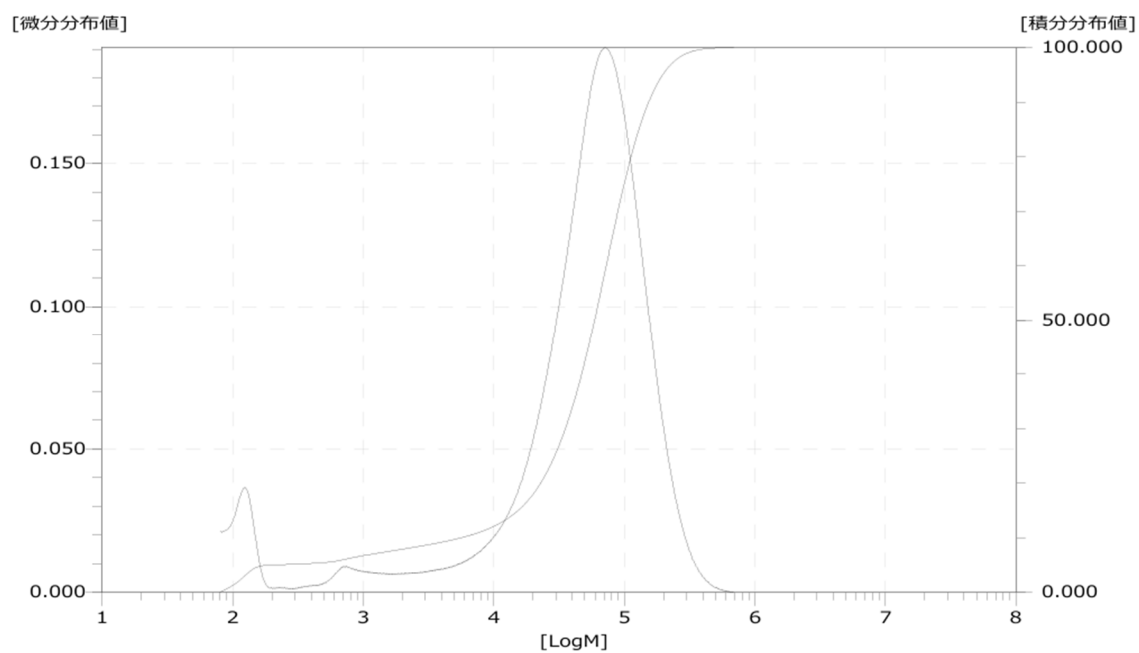


図 32 貧溶媒レス11回目の分子量分布曲線

〔微分分布〕

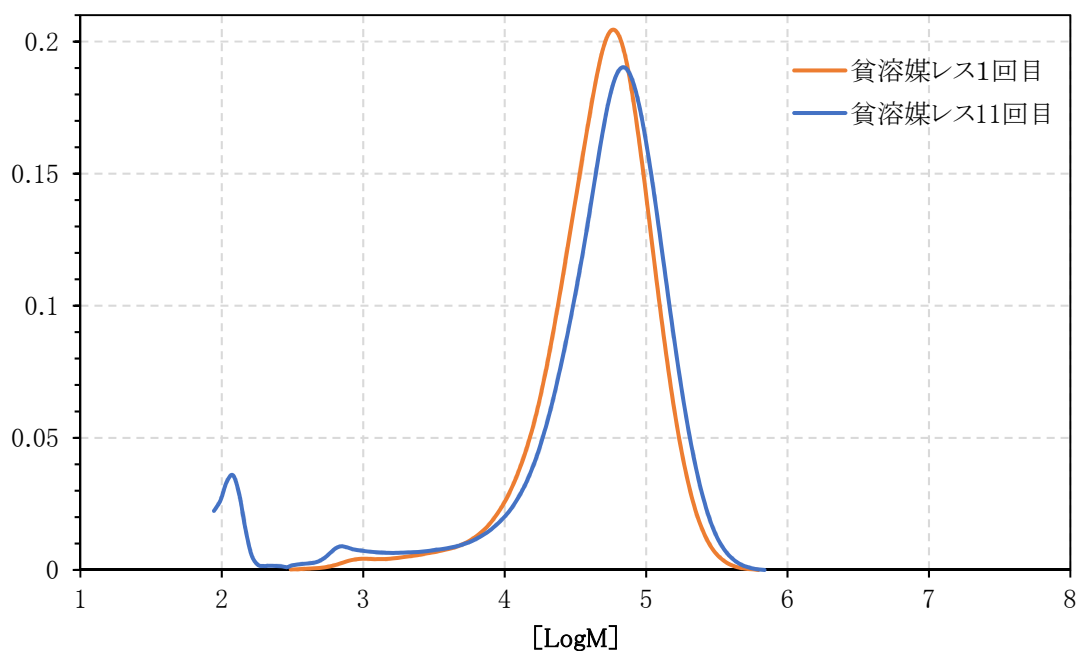


図 33 分子量分布曲線の重ね書き

表 12 分子量分布のピーク

	ピーク	Mn	Mw	Mw/Mn
貧溶媒レス1回目	1	23,000	65,800	2.9
貧溶媒レス 11 回目	1	15,600	77,400	5.0
	2	120	120	1.0
	ALL	2,000	73,500	36.8

プロピレングリコールの使用 11 回目で回収した NY 樹脂は、使用 1 回目では検出されなかった低分子量のピークが確認された。また、ピーク 1 の Mn が使用 1 回目と比較し、使用 11 回目では低下していた。以上の結果から、回収 NY 樹脂の低分子化が予想される。廃液の蒸留により、回収 NY 樹脂の低分子化が、使用 1 回目同等まで低減されるのかを評価する。

2.1.2. 回収 NY 樹脂を使用したフィルム化の検討

NY/PET 積層フィルムから回収した NY 樹脂を当社リサイクル NY 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 NY 中間層(コア層)に、対フィルム 10% のリサイクル NY 樹脂を添加して成膜し、物性を確認した。サンプルは貧溶媒レスで回収した NY 樹脂を

使用した。また、基材は MXDNY を含むため、バージンの MXDNY 樹脂を添加し、MXDNY の含有量が増加することによる影響を確認した。

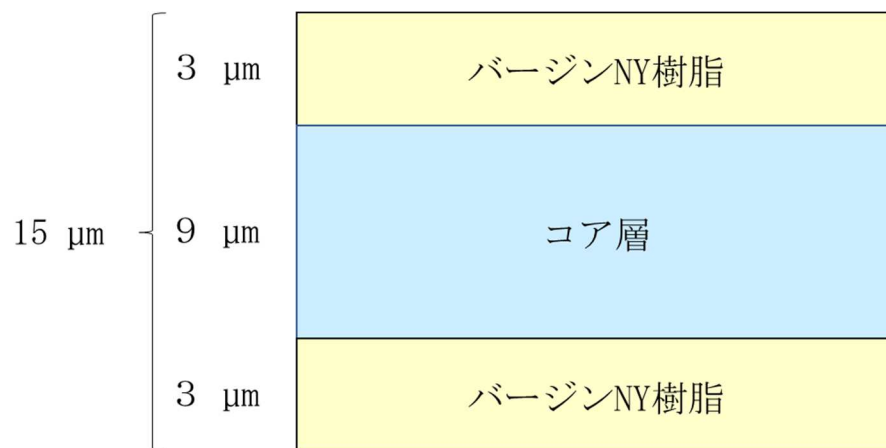


図 34 積層フィルム構成

NY フィルムは T ダイ法逐次二次延伸法を用いて成膜した。設備概要を図 35 に示す。

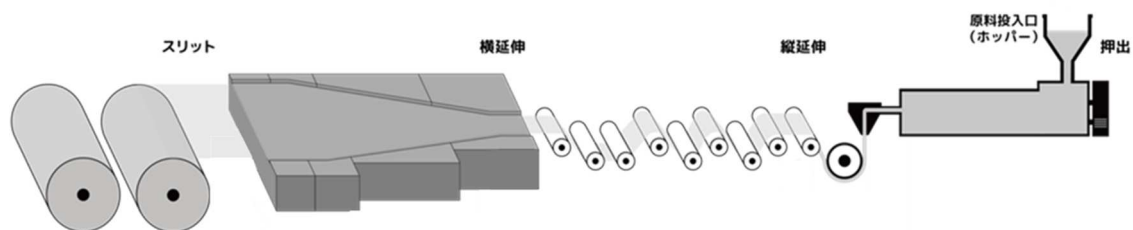


図 35 逐次二軸延伸設備概要



図 36 設備外観 (ホッパー)

- ① 押出機で樹脂原料を混錬する(図 37)
- ② フィードブロック内で樹脂を合流させ、T ダイで拡幅する(図 37)
- 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(図 37)

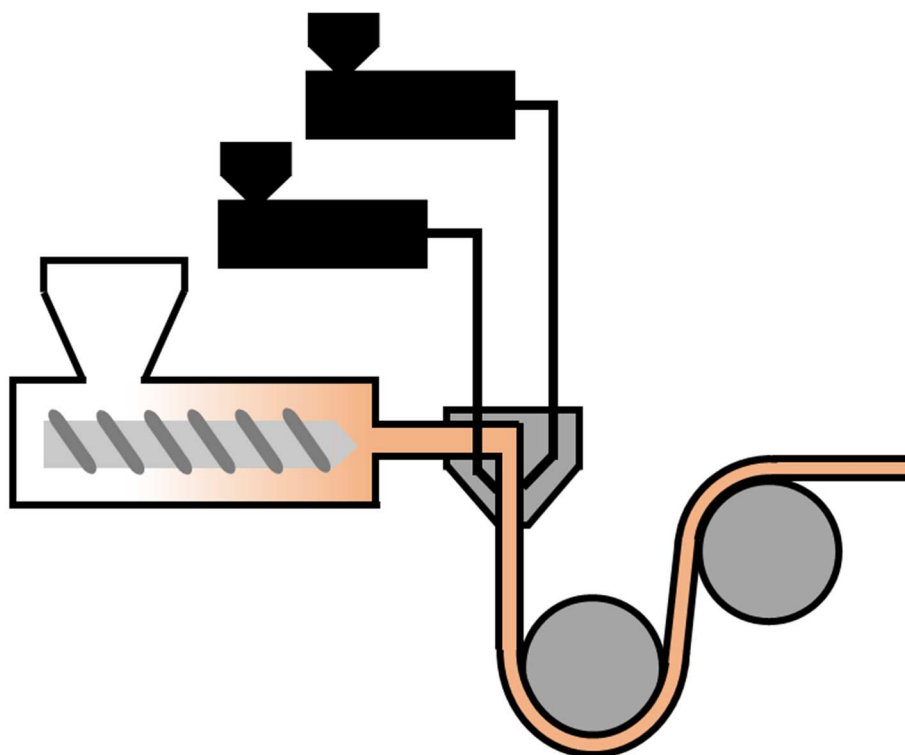


図 37 押出工程

- ④ 複数のロールから構成される縦(MD (Machine Direction)) 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 38)

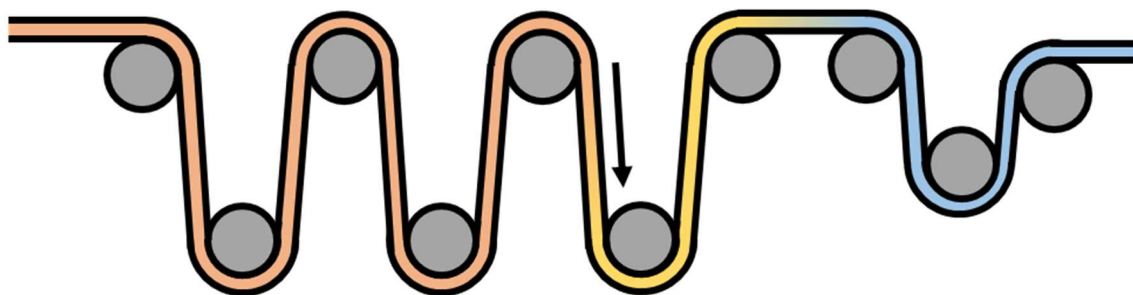


図 38 縦延伸工程

- 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横(TD (Transverse Direction)) 延伸する(図 39)

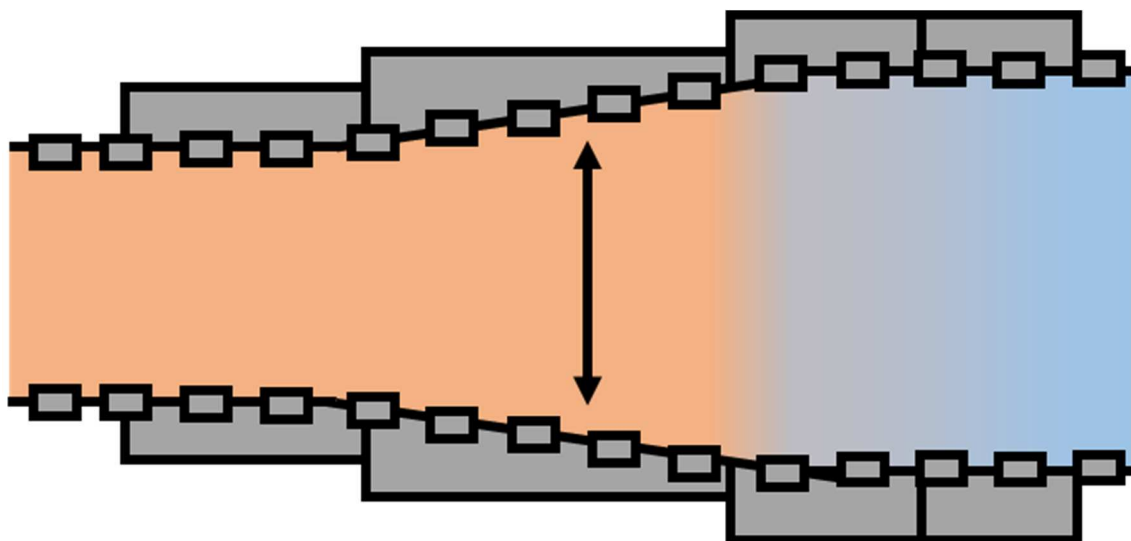


図 39 横延伸工程

⑥ 巻き取り機で巻き取り製品化する

異種分離にて回収した NY 樹脂を造粒乾燥し、対フィルム1%、3%、5%、10%になるように、積層フィルム(図 34)のコア層に回収NY樹脂を添加した。対フィルム15%のリサイクル NY フィルムも成膜を試みたが、ボツによる破れが多発し成膜には至らなかった。成膜したリサイクル NY フィルムの外観を図 40 に示す。

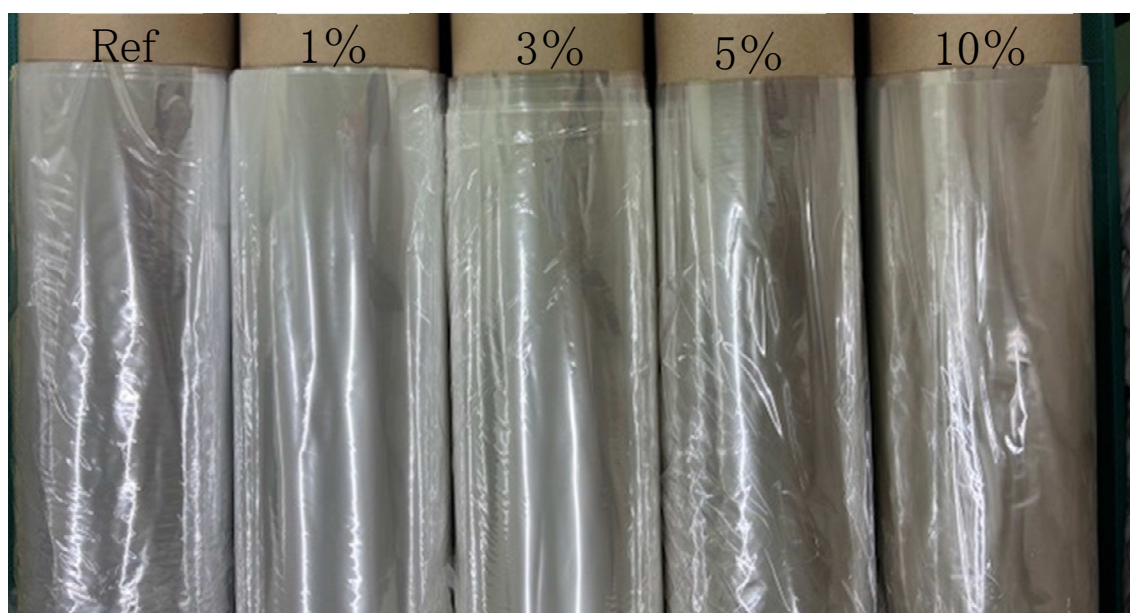


図 40 フィルム外観



図 41 色彩色差計

まずは色彩色差計にて色度を測定した。この測定により、リサイクル NY フィルムの色見変化を定量的に評価し、実用性の判断基準とすることを目的とした。リサイクル NY フィルムサンプルを1枚または 10 枚重ねて、測定を実施した。色度の測定値を図 42、図 43 に示す。色差 (ΔE) は下記の計算で算出した。

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L *)^2 + (\Delta a *)^2 + (\Delta b *)^2}$$

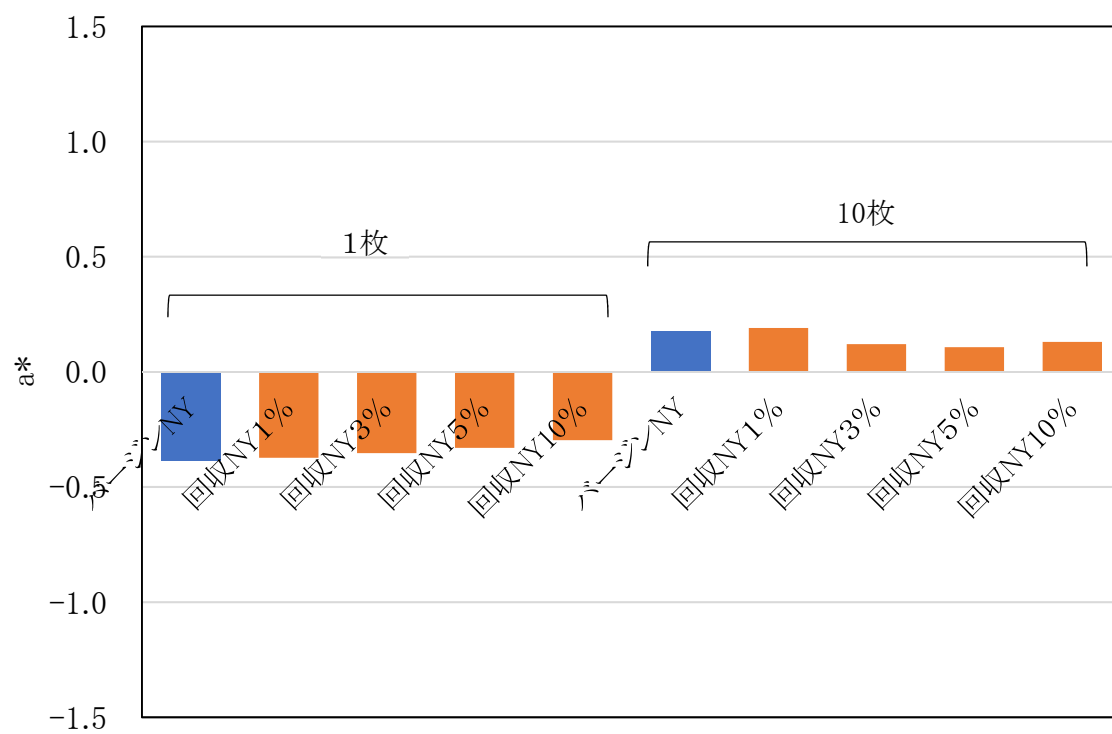


図 42 リサイクル NY フィルム a*値測定値

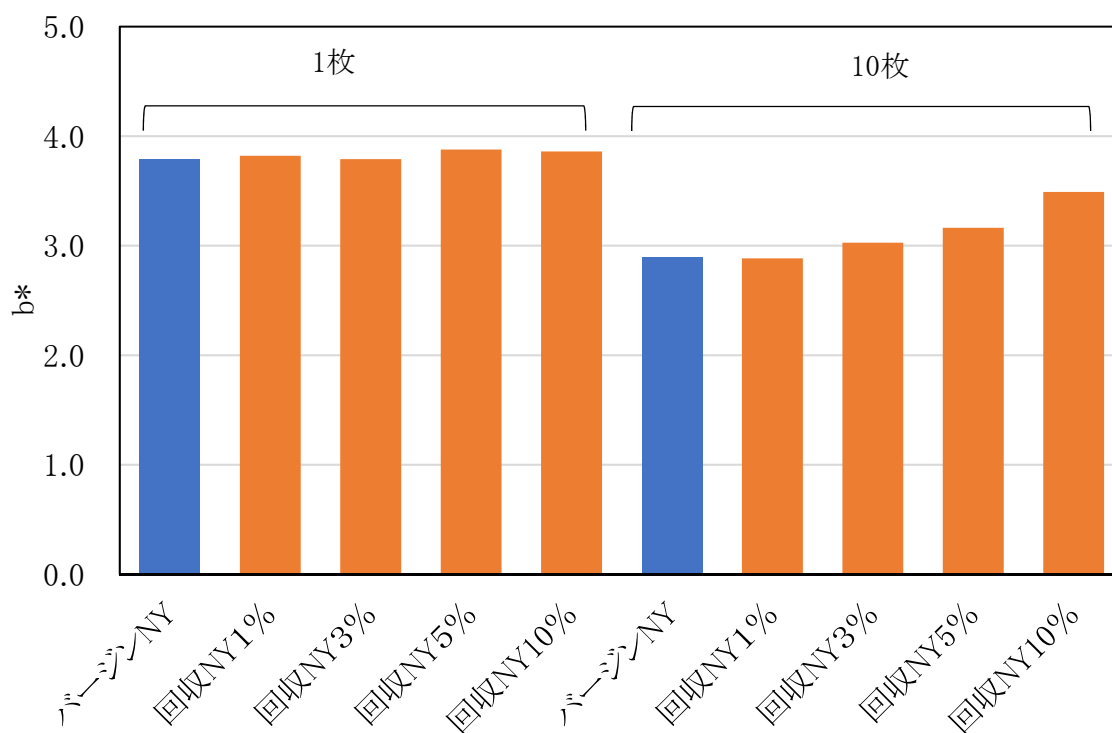


図 43 リサイクル NY フィルム b*値測定値

表 13 リサイクル NY フィルムの色差

		回収 NY 1%	回収 NY 3%	回収 NY 5%	回収 NY 10%
ΔE (対バージン NY)	1枚	0.09	0.14	0.12	0.11
	10枚	0.22	0.46	0.68	0.62

回収 NY 樹脂の添加量を上げても、 a^* 値に対する影響はあまり見られなかった。 a^* 値は赤-緑の色相を示す指標である。一方で b^* 値は回収 NY 樹脂の添加量の増加に伴って、上昇することがわかった。 b^* 値は黄-青の色相を示す指標である。 b^* 値の上昇は黄色味の増加を示している。 ΔE 値は 0.2 以下では測色不能領域であることを踏まえると、回収 NY 樹脂は対フィルム1%添加が限度であることがわかった。

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。これらの測定により、リサイクル NY フィルムの機械的特性および光学的特性を評価し、実用性を総合的に判断することを目的とした。

〈ヘイズ(濁度)〉

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 44 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 45 光沢測定器

〈貫孔強度〉

TD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針とサンプル固定治具を取り付け、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。

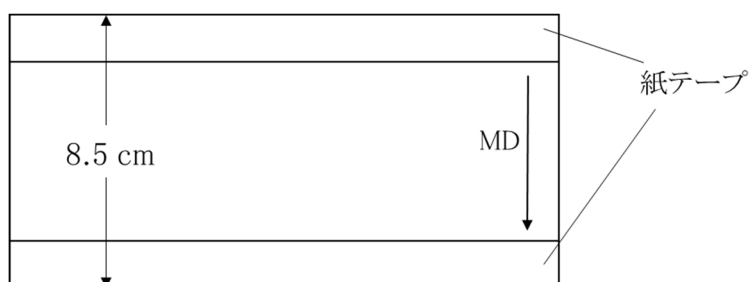


図 46 貫孔強度測定用サンプル

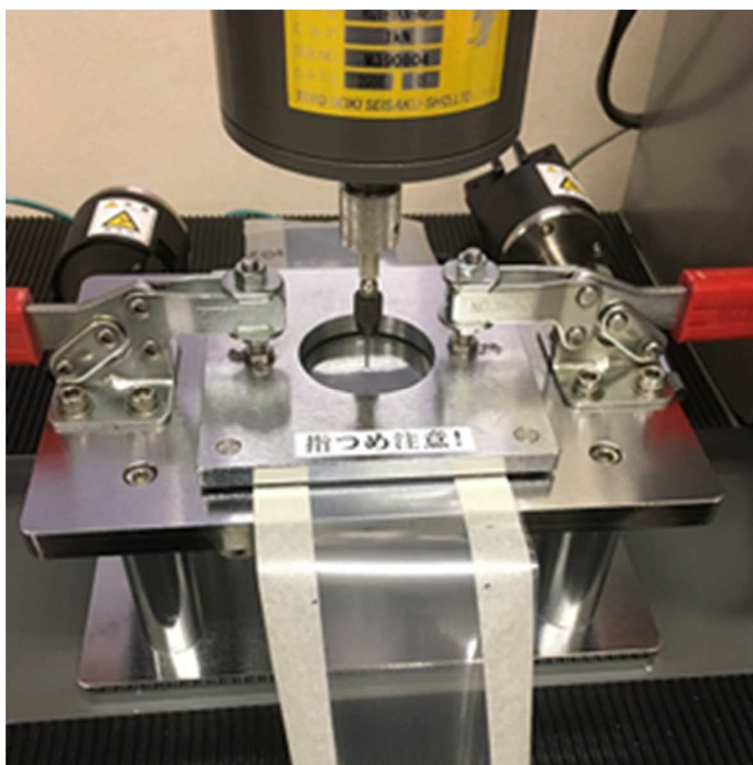


図 47 貫孔強度測定用治具

〈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 48 フィルムインパクトテスト

〈ゲルボフレックス(曲げ・柔軟性)〉

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。

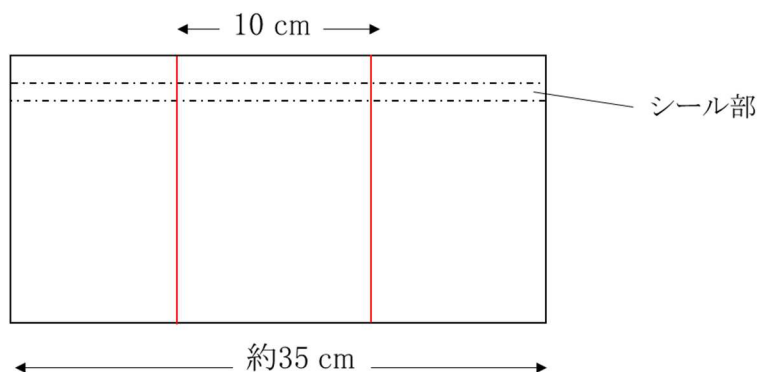


図 49 ゲルボフレックス測定用サンプル



図 50 ゲルボフレックステスター

〈熱収縮〉

MD 方向に 10 cm×TD 方向に約 10 cm のサンプルを作成した。サンプルを温水槽浸漬後、水に冷やし、寸法を測定した。

〈引張強度・引張伸度測定方法〉

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、破断点伸び率を引張伸度の指標として扱った。

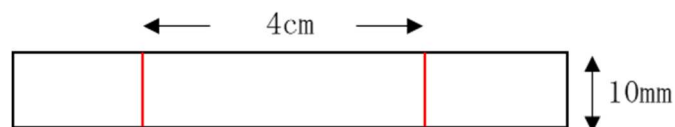


図 51 引張強度・引張伸度測定サンプル



図 52 ストログラフ

〈ヤング率〉

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。

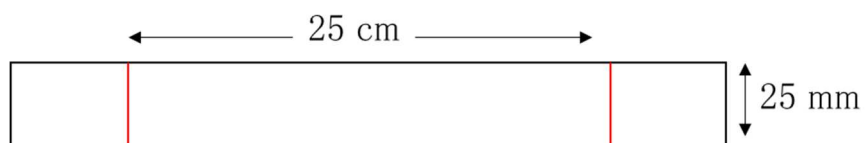


図 53 ヤング率測定用サンプル

〈引裂強度〉

MD、TD それぞれ所定のサイズに打ち抜き、離着性強度試験機にて測定した。

〈引裂伝播〉

長さ 63.5 ± 0.5 mm、幅 50 mm のサンプルを作成した。切り込みをいれ、軽荷重引裂き試験機にて測定した。

表 14 リサイクル NY フィルム試作品の物性表

内容			基準値		Ref		MXDNY 0.6%添加		リサイクル NY 1%添加		リサイクル NY 3%添加		リサイクル NY 5%添加		リサイクル NY 10%添加	
項目	単位	測定条件	MD	TD	MD	TD	MD	TD	MD	TD	MD	TD	MD	TD	MD	TD
ヘイズ	%		15 $\geq$		2.46		2.86		3.28		2.98		3.36		3.04	
光沢度	%		150 $\leq$		171.58		169.33		168.60		169.70		168.15		169.20	
貫孔強度	N	-5℃	-		10.24		12.98		12.82		11.70		12.85		12.22	
		5℃	-		11.58		12.09		12.64		12.40		12.76		12.89	
		室温	5.0 $\leq$		13.20		13.44		12.85		13.66		13.79		12.19	
衝撃強度	J	-5℃	-		0.44		0.48		0.83		0.60		1.17		0.86	
		5℃	-		1.39		1.35		1.78		1.00		1.64		0.70	
		室温	0.5 $\leq$		1.06		1.20		1.32		1.28		1.26		1.41	
ゲルボフ レックス	個	5℃×1000 回	-		10.33		5.33		8.67		8.33		6.00		11.67	
引張強度	MPa		100 $\leq$	150 $\leq$	274.14	426.85	215.86	296.43	269.01	398.51	251.82	367.32	234.45	353.73	249.23	386.68
引張伸度	%		100 $\leq$	50 $\leq$	126.90	66.70	107.40	40.40	130.40	56.40	122.50	49.50	123.50	54.10	122.80	47.50
ヤング率	GPa		-	-	4.44	3.40	4.61	3.61	4.45	3.48	4.53	3.54	4.55	3.31	4.40	3.54
熱収縮率	%		4.0 $\geq$	3.0 $\geq$	3.88	7.50	3.88	7.63	4.00	8.38	3.50	8.00	4.25	8.63	3.63	8.63
引裂強度	N/cm		-	-	1407.44	1554.44	2781.68	2123.55	1764.01	647.58	2018.96	1416.62	1556.60	806.03	1105.06	1132.85
引裂伝播	mN		-	-	50.78	32.78	50.23	26.38	49.63	23.13	50.35	26.53	53.58	32.00	52.23	24.75

一部測定項目については標準値を下回る結果となった(表 14 中赤字)。熱収縮に関しては全体的に基準に対し劣位な結果となったが、今回はラボ機を使用しての製膜であり、TD の熱固定が十分でなかったことが原因として考えられるため、Ref と比較して回収 NY 樹脂を添加した水準に悪化傾向があるとは言えない。製膜条件の調整で対応可能なレベルであると判断した。また、引張伸度が Ref に対して劣位な結果となった理由としては、2点考えられる。1点目は MXDNY の割合が増加したからである。MXDNY を添加したリサイクル NY フィルムは引張伸度が低下していた。2点目は分子量の低下である。一般的に分子量が小さいと伸度は低下傾向にあるためである。以上については、延伸温度を上昇させることで、その影響は緩和可能であると推察される。

以上の結果から、異種分離による回収 NY 樹脂をフィルムに添加するには、回収 NY 樹脂の黄変を抑制することが必要であることがわかった。この黄変現象が製品の外観に与える影響は無視できず、商業的な利用において課題となっている。また、昨年度の期末報告書にて報告したが、異種分離直後は白色の NY を回収しても、製膜すると黄変するという問題があった。そこで、製膜時の黄変の原因究明をした。

黄変の原因究明のため、回収 NY 樹脂に対して溶解再沈法による分解を行い、黄変が樹脂由来なのか、リサイクル対象のフィルムに含まれる添加剤由来なのかを確認した。さらに、貧溶媒添加の有無により黄変発生原因が異なるのかを調べた。先述したが、貧溶媒レスでは貧溶媒添加方式と比較して黄変が増す傾向にあった。これにより、プロセスと黄変現象の関係性を明確化することを目的とした。

回収 NY を溶解・再沈後、濾過をして不溶分(樹脂)と可溶分(添加剤、オリゴマー等)に分離した。得られた不溶分を乾燥、可溶分を乾固後に、着色の有無をそれぞれ確認した。サンプルは①貧溶媒添加方式によって回収した白色の NY、②貧溶媒レスにより回収した白色の NY、③貧溶媒レスにより回収した黄変した NY を用いた。各回収 NY の分離物の着色結果を表 15 に示す。

表 15 溶解再沈法

	回収方式	乾燥前 b*	不溶分	可溶分
①	貧溶媒添加	—	着色あり 	わずかに着色あり 
②	貧溶媒レス	3.26	着色あり 	着色なし 
③	貧溶媒レス	13.55	着色あり 	着色なし 

すべてのサンプルで不溶分に着色が確認された。したがって、黄変は樹脂由来であることが推察された。サンプル①では可溶分にわずかな着色が見られたが、サンプル中の可溶分含有量は4%程度であり、可溶分の着色はオリゴマー由来である可能性が高いと考えられた。

次に、製膜時の黄変抑制のために窒素パージをして、回収 NY 樹脂のみを使用したフィルムの製膜を試みた。ホッパーを窒素で充填することで、NY 樹脂の酸化を抑制し、製膜後のフィルムの黄変の程度を確認した。製膜には図 54 の T ダイ押出成形機を用い、単膜を作成した。成膜条件は以下の表 16 に示す。サンプルは貧溶媒添加方式による回収 NY 樹脂を使用した。



図 54 T ダイ押出成形機

表 16 単膜フィルム成形条件表

	サンプル	窒素	リップ (℃)	ダイス (℃)	アダプタ (℃)	フランジ (℃)	C1 (℃)	C2 (℃)	C3 (℃)
1	バージン	あり	260	260	260	260	240	260	260
2	NY	なし	260	260	260	260	240	260	260
3	回収 NY	あり	260	260	260	260	240	260	260
4			230	230	230	230	240	230	230
5		なし	230	230	230	230	240	230	230
6			260	260	260	260	240	260	260



図 55 T ダイ押出成形機による単膜の外観 各数字は表 16 に対応

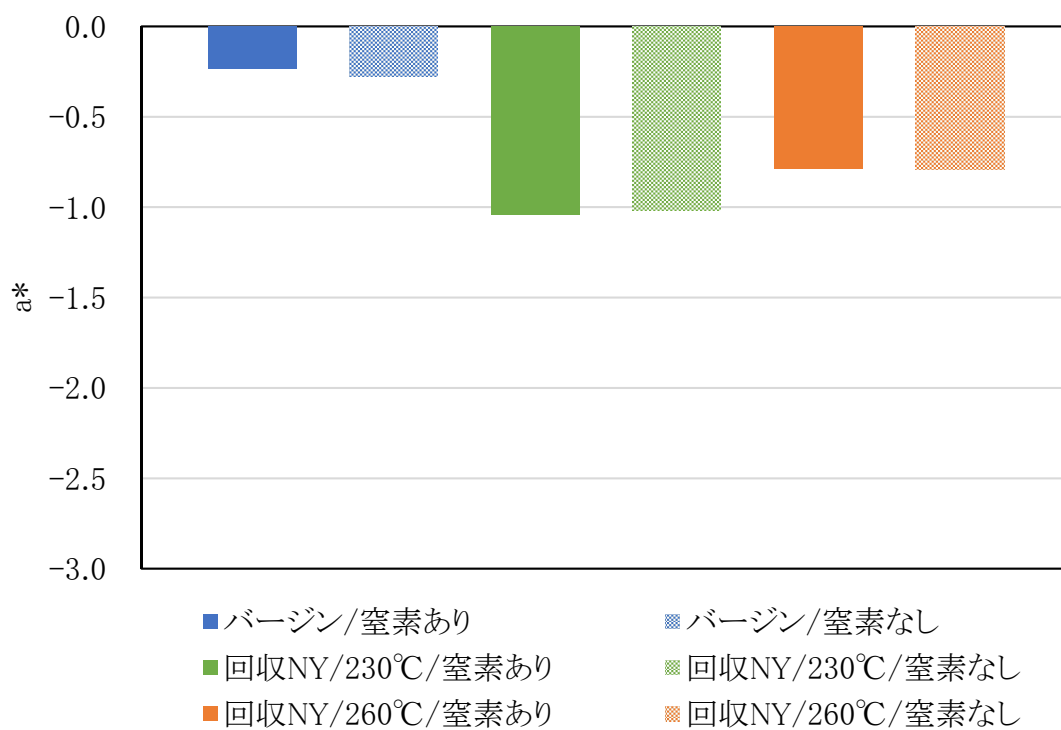


図 56 単膜 a*測定値

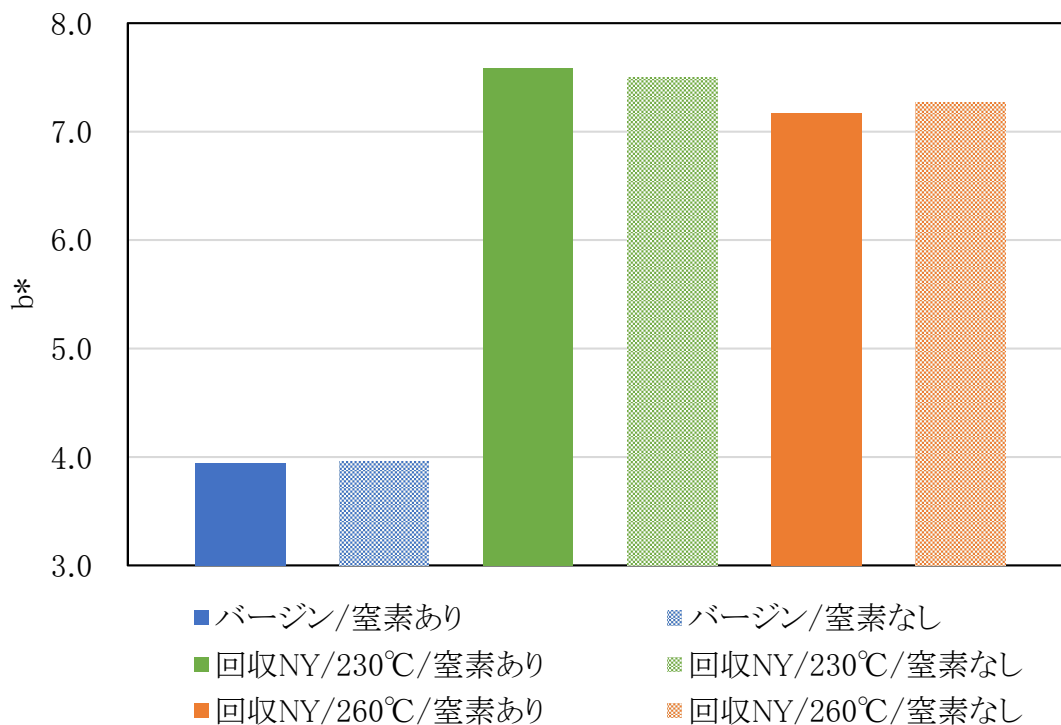


図 57 単膜 b*測定値

表 17 窒素パージの有無による色差 各数字は表 16 に対応

	バージン NY	回収 NY	
	1 vs 2	4 vs 5	3 vs 6
ΔE	0.059	0.437	0.097

成膜したフィルムの外観を図 55 に示す。回収 NY 樹脂を窒素の有無や温度条件変更して製膜を実施したが、目視では黄変の程度に差は見られなかった。一方で同条件にてバージン NY 原料を使用してフィルムを製膜したが黄変は見られなかった。

製膜した単膜フィルムを色彩色差計にて、色度を測定した。回収 NY 樹脂を使用したフィルムの a*値は製膜温度が上がるほど減少することがわかった。しかし、窒素パージの有無は a*値に影響は見られなかった。b*値は窒素パージの有無による変化が見られなかった。製膜温度による色度に違いはあるものの、窒素パージによる黄変の抑制効果があるとは言えなかった。

シリンダー内を樹脂が通過する際に、回収 NY 樹脂に熱が加わることが黄変に寄与しているのではないかと仮定した。この仮説に基づき、熱履歴の影響を最小限に抑える加工条件の検討を行うこととした。そこで、真空プレス機にて加熱時間を振って製膜を試みた。真空プレス法では、押出成形と比較して樹脂の滞留時間を制御しやすく、

熱履歴の影響を詳細に検討できる利点がある。製膜には図 58 のプレス機を用いた。プレス条件は表 18 に示す。使用したサンプルは貧溶媒添加方式にて回収した NY 樹脂を使用した。



図 58 熱プレス機

表 18 プレス条件表

	サンプル	仕込み量	温度	時間
		(g)	(℃)	(min)
1	回収 NY	3	230	1
2				10
3			260	1
4				10

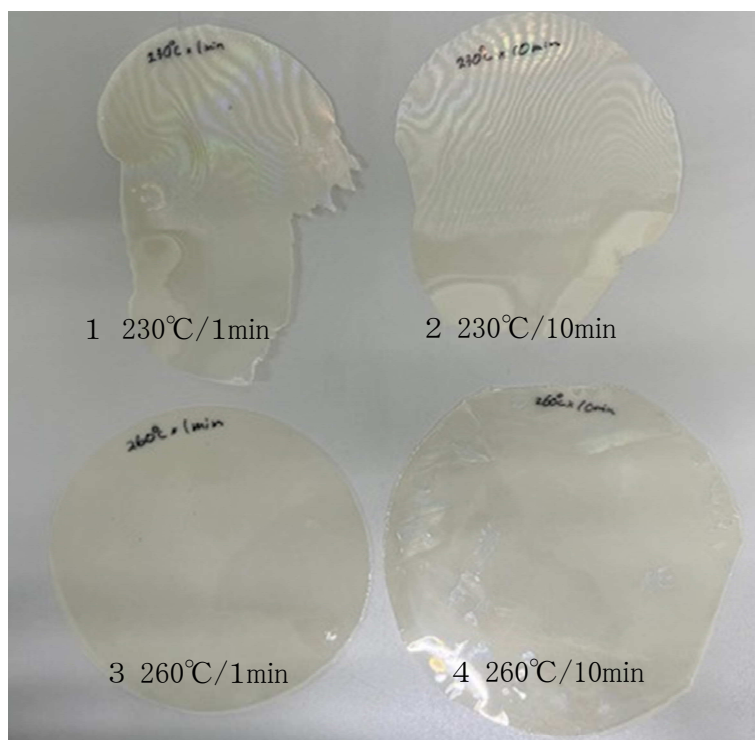


図 59 プレス製膜フィルム外観

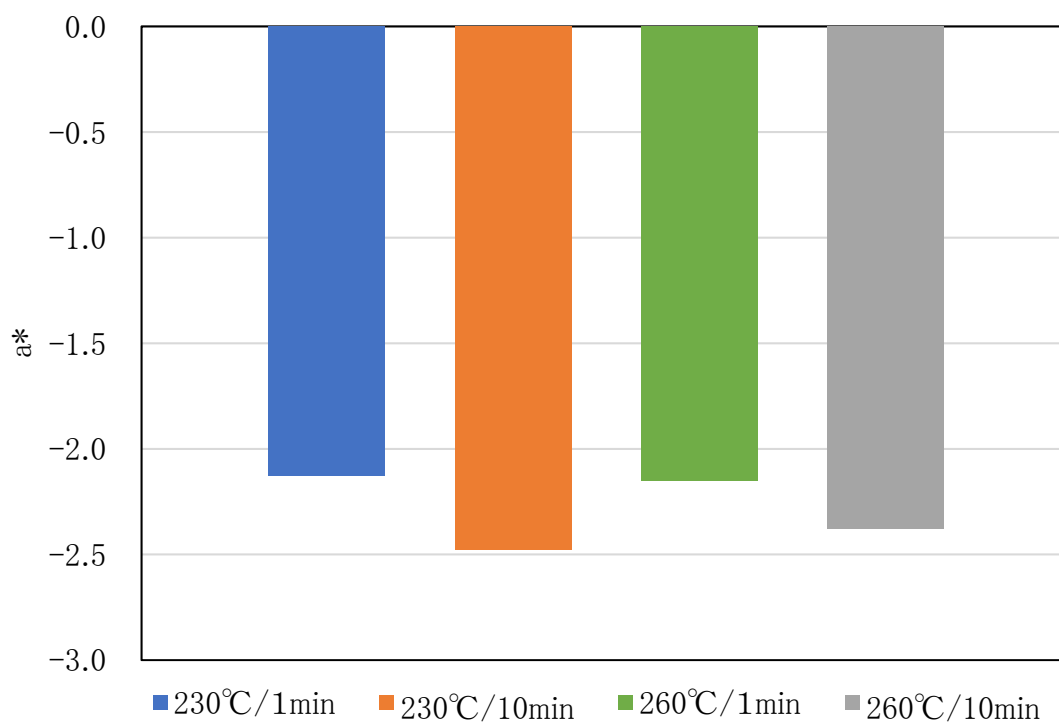


図 60 プレス品 a*測定値

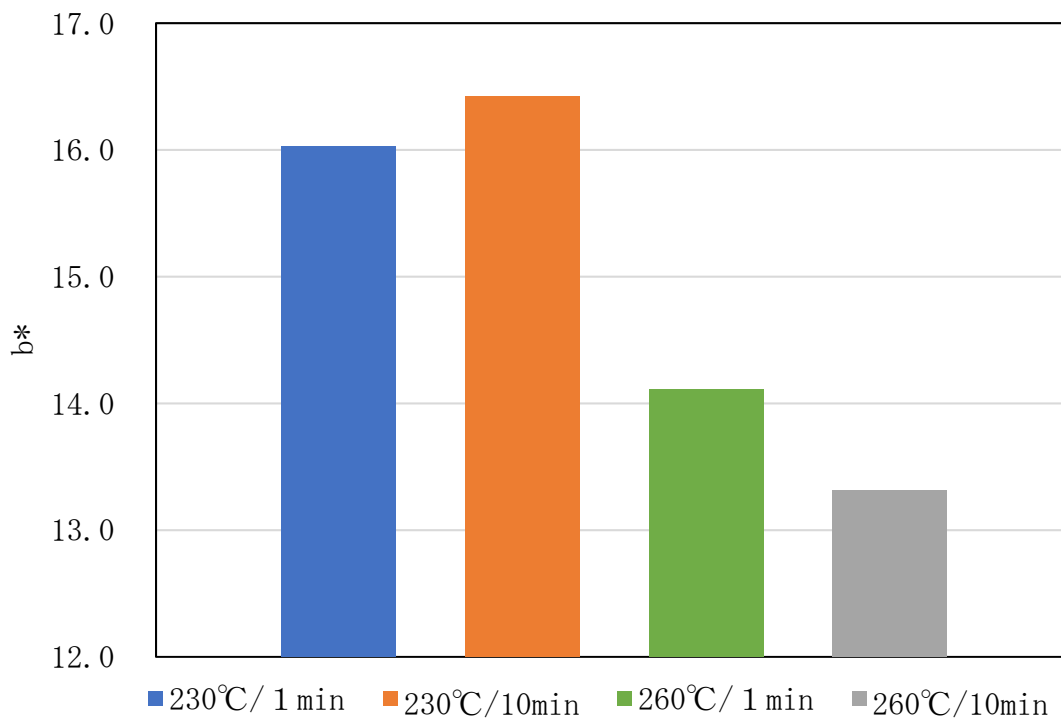


図 61 プレス品 b*測定値

表 19 加熱時間による色差 各数字は表 18 に対応

	1 vs 2	3 vs 4
ΔE	0.535	0.863

表 20 加熱温度による色差 各数字は表 18 に対応

	1 vs 3	2 vs 4
ΔE	1.930	3.154

製膜したフィルムの外観を図 59 に示す。製膜したフィルムを色彩色差計にて測色した。加熱温度や加熱時間の変化による色度に差がみられた。特に加熱温度が上昇することで b*値に変化が見られた。

次に、製膜時に酸化防止剤添加による、黄変抑制を試みるため、単膜成膜用のラボ用混練押出機で製膜した。使用したサンプルは貧溶媒添加方式による回収 NY 樹脂を使用した。また、サンプルに使用した造粒乾燥 NY は別日に回収した NY を使用した。

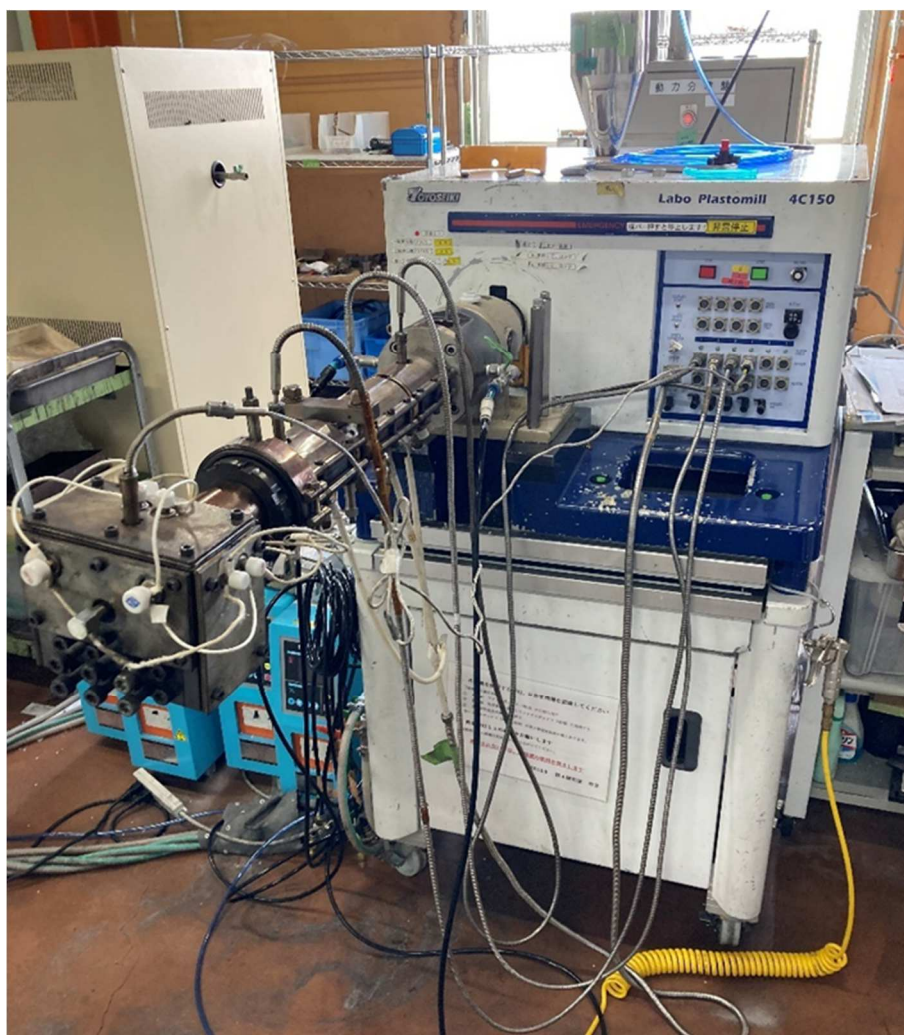


図 62 ラボ用混練押出機

表 21 に a^*b^* 測定値の結果を示す。造粒乾燥した NY に酸化防止剤の添加の有無で単膜を製膜すると、 b^* 値は若干低下した。一方で、バージン NY と比較すると回収 NY に酸化防止剤を添加しても依然として b^* 値は高かった。したがって、製膜時の酸化防止剤添加のみでは黄変を抑制可能とは言えないと判断した。