

平成 2 2 年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「医療・化粧品用の共重合体化による
新規なりサイクル技術を用いた透明 RPET の研究開発」

研究開発成果等報告書

平成 2 3 年 9 月

委託者 近畿経済産業局

委託先 財団法人京都高度技術研究所

目 次

第 1 章	研究開発の概要	
1 - 1	研究開発の背景・研究目的および目標	3
1 - 2	研究体制	4
1 - 2 - 1	研究組織および管理体制	4
1 - 2 - 2	研究者氏名	6
1 - 2 - 3	協力者	7
1 - 3	成果概要	8
1 - 4	当該研究開発の連絡窓口	9
第 2 章	本論	
2 - 1	リサイクル PET ペレットの品質向上および成形品の後工程の削減に対応した低吸水性ペレットの研究開発およびリサイクル PET フレークの乾燥条件の最適化	10
2 - 1 - 1	緒言	10
2 - 1 - 2	実験方法	13
2 - 1 - 3	結果と考察	14
2 - 1 - 4	考察および結言	18
2 - 2	樹脂の冷却工程における温風乾燥ライン長さの最適化	19
2 - 3	透明リサイクル PET ブレンド材料の研究開発	20
2 - 3 - 1	透明リサイクル PET ブレンドのコンパウンド	20
2 - 3 - 2	試作材料等の DSC 特性	21
2 - 4	イソフタル酸系共重合体を用いたリサイクル PET ブレンド樹脂の最適成形条件の開発	22
2 - 4 - 1	PET 材料	22
2 - 4 - 2	金型図面および製品図面	22
2 - 4 - 3	射出成形試験	22
2 - 4 - 4	成形品の透明性の評価	24
2 - 4 - 5	R-PET と IP-40 とのコンパウンド品の結晶化性能の評価	25
2 - 4 - 6	さらなる透明性改良	25
2 - 5	反応性および未反応性ブロックポリマーを用いたリサイクル PET ブレンド樹脂の最適成形条件の開発	27

2 - 5 - 1	PET と反応性を生かした IP-変性 PET のコンパウンド適正 条件の探索	27
2 - 5 - 2	DSC 特性	28
2 - 5 - 3	未反応性ブロックポリマーを用いた RPET ペレットの透明化 の模索	28
2 - 5 - 4	まとめ	29
第 3 章 全体総括		
3 - 1	研究開発の成果	30
3 - 2	今後の研究開発・事業化展開	30

第1章 研究開発の概要

1 - 1 研究開発の背景・研究目的および目標

リサイクル PET 樹脂は乾燥不足により生じる加水分解で成形品の物性が著しく損なわれ、再商品化率が低かった。一方、医療分野では安全性などの観点からガラスではなく、透明性に富み、耐衝撃強度のあるプラスチック容器類の開発が求められている。

一般的に、PET ボトルリサイクルはポリエステル繊維やフィルム用途に利用されており、中でもポリエステル樹脂は耐薬品性、無臭性および透明性に優れているため医薬品部材および研究用器具等への応用が期待されている。

しかし、成形時の含有水分によって PET の物性が低下、特に PET ボトルリサイクルにおいては、その力学物性低下が顕著であるために、射出成形グレードへの応用は困難であり、ほとんど行われて来なかった。

そこで本事業では、射出成形品の力学物性が、オリジナルの PET における力学物性とほぼ同程度になるように PET ペレットの含有水分を制御することと、強度・透明性の確保に向けた新共重合体改質剤の添加を検証する。

具体的には、新たに温風徐冷ラインを導入し、実用レベルにおいて水分を吸わない、乾燥不要なリサイクル PET ペレットのペレット化技術の確立と共重合体化による非晶性の新規透明リサイクル PET 樹脂の研究開発を進め、医療・化粧品用透明容器を対象とする耐薬品性および透明性に優れた成形品を開発を行う。

本研究開発における開発項目および目標値は次の通りである。

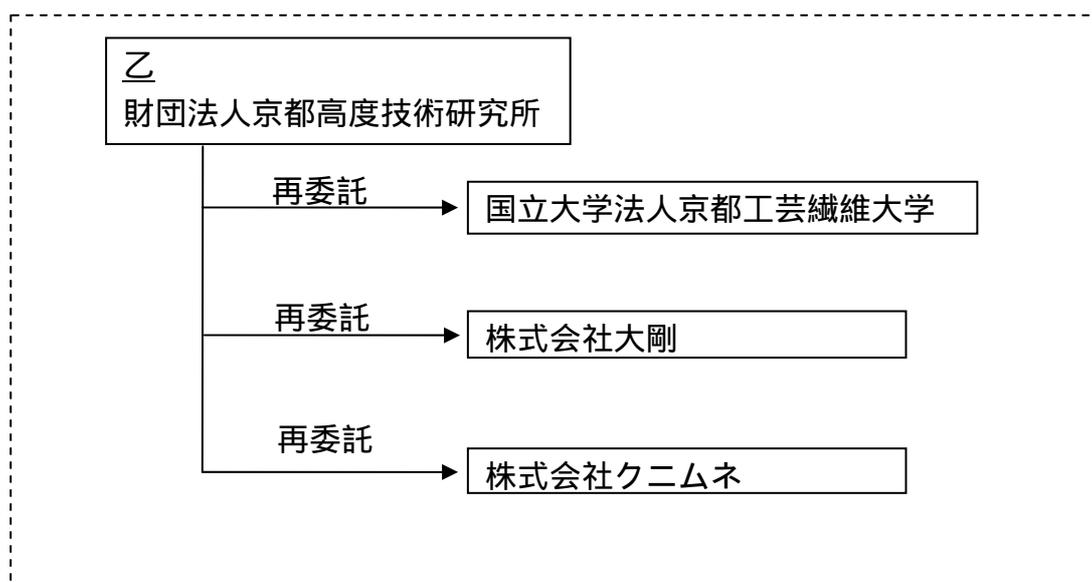
研究開発項目	技術的目標値
リサイクル PET ペレットの品質向上および成形品の後工程の削減に対応した、低吸水性ペレットの研究開発	リサイクル PET ペレット作製時の押し出し成形機の成形条件および樹脂の冷却条件等の加工条件を最適化させる。
	リサイクル PET ペレットの含水率を低下させる。 数値目標： 8,000 ppm 50 ppm 以下
透明リサイクル PET ブレンド材料の研究開発	リサイクル PET 樹脂およびイソフタル酸系共重合体またはブロックポリマーとのブレンドによる最適なブレンド組成の選択および成形条件を最適化させる。 数値目標：光透過率を向上させる 50% 80%

リサイクル PET 成形技術の確立・評価	低含水率リサイクル PET ペレットを原材料として射出成形を行い、それら射出成形品の力学物性および熱物性、耐薬品物性について検討・評価する。また、成形条件の違いにより、これら物性へ与える影響についても評価し、成形加工条件の最適化を行う。
----------------------	--

1 - 2 研究体制

1 - 2 - 1 研究組織および管理体制

1) 研究組織（全体）



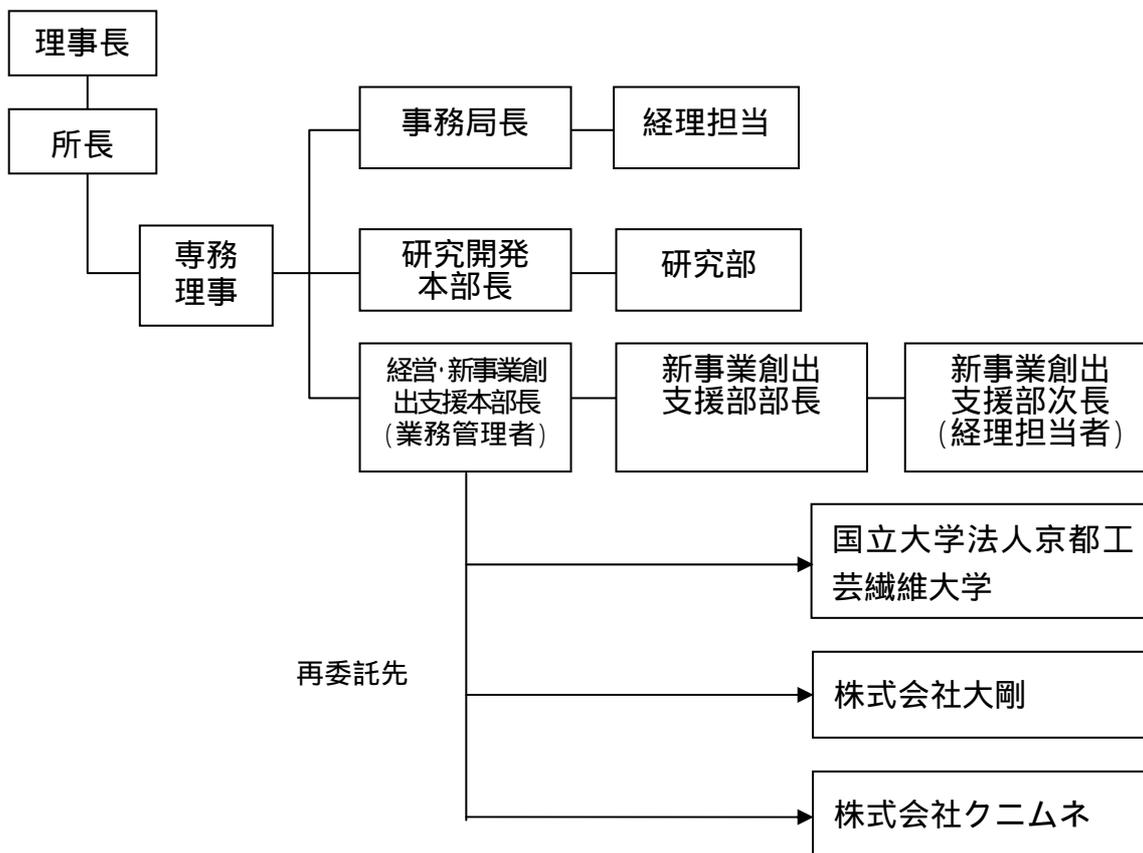
総括研究代表者（PL）
株式会社大剛・商品化事業部長・
居野家 博之

副総括研究代表者（SL）
国立大学法人京都工芸繊維大
学・教授・濱田 泰以

2) 管理体制

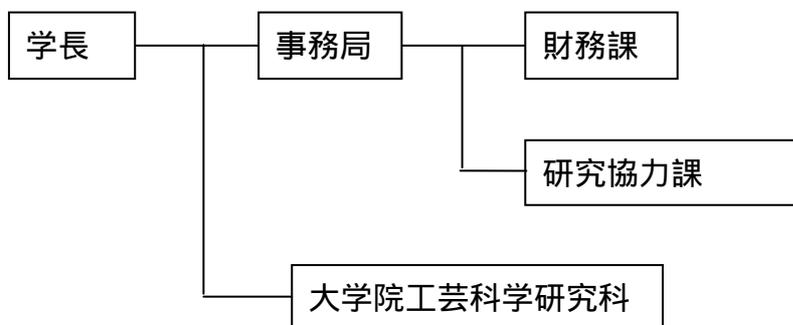
事業管理機関

[財団法人京都高度技術研究所]

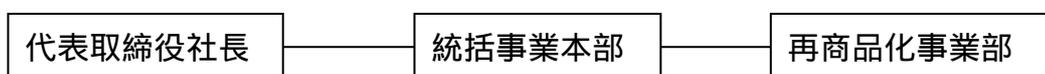


(再委託先)

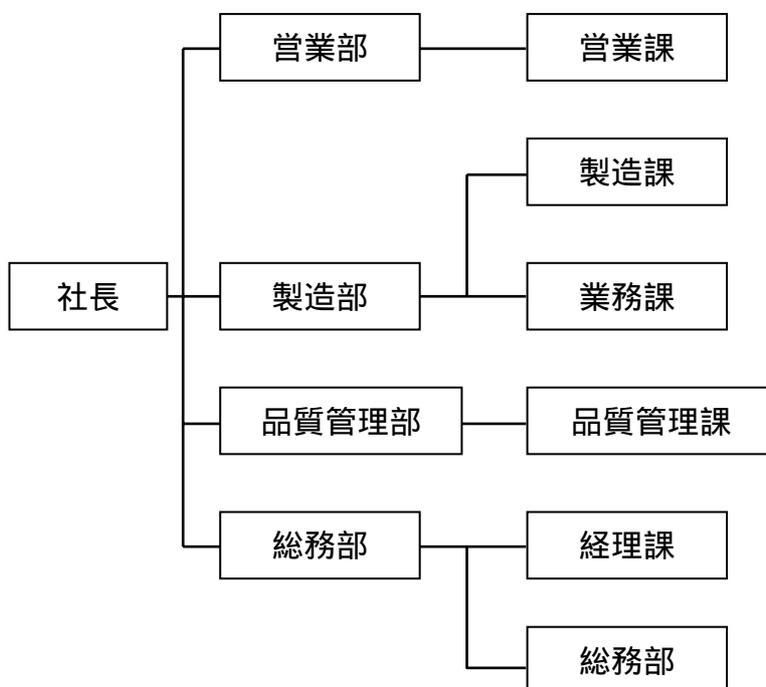
[国立大学法人京都工芸繊維大学]



[株式会社大剛]



[株式会社クニムネ]



1 - 2 - 2 研究者氏名

(1) 事業管理者

財団法人京都高度技術研究所

氏名	所属・役職
孝本 浩基	経営・新事業創出支援本部長
山本 麻起子	新事業創出支援部・次長
上田 真由美	新事業創出支援部

(2) 研究者

株式会社大剛

氏名	所属・役職
居野家 博之	再商品化事業部・部長

国立大学法人京都工芸繊維大学

氏名	所属・役職
濱田 泰以	大学院工芸科学研究科・教授

株式会社クニムネ

氏名	所属・役職
国宗 範彰	代表取締役社長

1 - 2 - 3 協力者

アドバイザー

氏名	所属部署・役職
見島 徳計	サンセイ医療器材株式会社 代表取締役
山口 好史	近畿容器株式会社 営業部 課長
高田 厚	石堂硝子株式会社 営業部 部長

1 - 3 成果概要

研究開発は、大きく 乾燥不要のリサイクル PET ペレット創製と 共重合体化による透明化粧品容器の創製の2つに分割し、かつ のいずれにおいても3つの項目に、細分化して研究開発を行った。本研究開発の研究成果として、目標値のおよそ85%まで達成している。

乾燥不要のリサイクル PET ペレット創製

【1】リサイクル PET ペレットの品質向上および成形品の後工程の削減に対応した低吸水性ペレットの研究開発

リサイクル PET 樹脂およびリサイクルポリプロピレン、ブロックポリマーの3成分系ペレットにおいては、低含水率ペレットの創製の可能性を検証した。その結果、非常に低い水分吸収特性を持つリサイクル PET ペレットの開発に成功した。

【2】リサイクル PET フレークの乾燥条件の最適化

リサイクル PET ペレットを作製するにあたり、その原料となる PET フレークの含水率が物性へ大きな影響を与えることから、押出成形を行う前のフレーク状での含水率がリサイクル PET ペレットの物性および低含水率性へ与える影響について評価し、現装置における最適成形条件を得ることができた。

【3】樹脂の冷却工程における温風乾燥ライン長さの最適化

リサイクル PET ペレットを作製時に、押出機から出てきたストランド（切れていない紐状の長く連なった樹脂）を温風乾燥ラインにて徐々に冷却する際に、そのライン長さ（冷却速度および時間）の違いによるペレットのスキン・コア内部構造の制御および検討を行い、最適な低含水率を示す条件を得ることができた。

共重合体化による透明化粧品容器の創製

【1】透明リサイクル PET ブレンド材料の研究開発

リサイクル PET 樹脂およびイソフタル酸系共重合体またはブロックポリマーをブレンドすることにより、透明性の高いリサイクル PET ブレンド樹脂の開発を行い、イソフタル酸系ブロックポリマー用いた場合にのみ、高い透明性を有するリサイクル PET が得られることがわかった。

【2】イソフタル酸系共重合体を用いたリサイクル PET ブレンド樹脂の最適成形条件の開発

イソフタル酸系共重合体とリサイクル PET 樹脂、および触媒とのブレンド化により、リサイクル PET 分子の低分子量化の阻止、ならびに微結晶化の阻止を行い、透明リサイクル PET 樹脂の成形条件を得ることができた。

【3】反応性および未反応性ブロックポリマーを用いたリサイクル PET ブレンド樹脂の最適成形条件の開発

リサイクル PET 樹脂と反応性または未反応なブロックポリマーとのブレンド化によりミクロ相分離構造を発現させ、結晶化度を低下させることが可能であるが、イソフタル酸系ブロックポリマーでのみ透明リサイクル PET 樹脂が得られることがわかった。

1 - 4 当該研究開発の連絡窓口

財団法人京都高度技術研究所

経営・新事業創出支援本部長 孝本 浩基

〒600-8813 京都府京都市下京区中堂寺南町 134 番地

Tel: 075-315-3606 Fax: 075-315-3614

E-mail: komo@astem.or.jp

第2章 本論

2-1 リサイクルPETペレットの品質向上および成形品の後工程の削減に対応した低吸水性ペレットの研究開発およびリサイクルPETフレークの乾燥条件の最適化

2-1-1 緒言

射出成形など多くのプラスチック成形材料に用いる樹脂は一般的に円筒形状に形成されたペレットが使用される。ペレットは原料の樹脂が押出機に投入され、高温で溶融された後、ストランド形状に押し出され、急冷工程を経た後、ペレタイザーにて適当な長さに切られることで作製される。このとき、一般的に急冷工程で用いられるのは Fig.2-1 に示すような水槽型の水冷式急冷装置である。

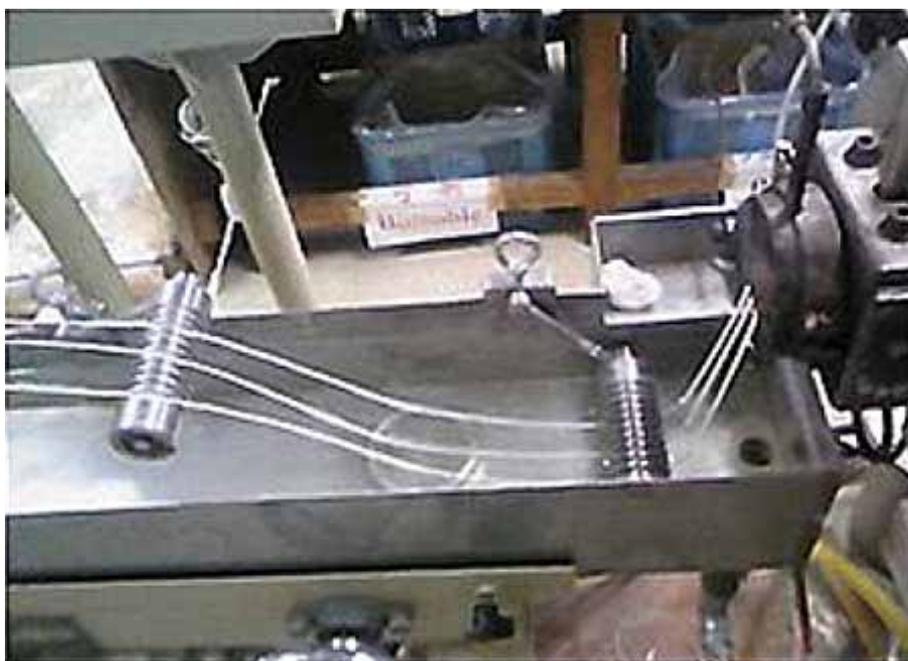


Fig.2-1 Photographs of water cooling system for polymer strand.

また、成形に用いられるペレット樹脂の多くは放置していると大気中の水分が吸湿されてしまうため、そのまま乾燥せずに高い吸水状態のまま射出成形加工を行うと、たとえそれが表面に吸着しただけの水分であったとしても樹脂の種類によっては加水分解が生じる、成形品の表面に外観不良である銀条（シルバーストリーク）が現れる、気泡、光沢不良、転写不良、ガスによるショートショットや焼けなど様々な成形不良の発生原因となることなどが知られている。

そこで、これらの不良を抑制するため、吸水性の樹脂を扱う際には、成形前に予備乾燥と呼ばれる工程を経るのが一般的である。予備乾燥は樹脂により適

切な乾燥温度と乾燥時間を適宜、変更しなければならず、また、予備乾燥工程が終わった材料であったとしても、時間が経過するにつれ、再び吸水してしまうため、生産効率に合わせた乾燥工程制御が必要とされる。また乾燥装置にも多様な方式があり、比較的多く使用されている方式として、

1. 熱風乾燥機 : 熱風をペレットに吹きかけて、水分を蒸発させる方法である。最も一般的で簡便な方法であるが、水分を十分に取り除けないことがあるなどの問題点もある。
2. 除湿熱風乾燥機 : 予め大気中の水分を除湿させ、除湿熱風としてペレットに吹きかけることにより除湿する方法である。乾燥に使用した熱風は再循環させ、除湿して使用するので熱損出が少なく、コスト面でも優れた合理的な乾燥方法である。
3. 減圧伝熱式乾燥機 : ペレット中に存在する水分を減圧した環境下で伝熱させることにより蒸発させる乾燥法である。樹脂の酸化防止やペレット内の添加物の影響を低減させることができる方法であり、試料ダメージを低く抑えることが可能である。また、熱損出も少ないので、昨今注目されている乾燥装置である。

以上のように、ペレット内の水分に関しては様々な手法により、その除去が図られている。しかし、ペレット内に存在する水分の量となると、目視など簡易的な検査方法では、使用する成形材料にどれだけの水分が存在しているかを明確に判断することは不可能である。したがって、樹脂によつての適切な乾燥温度と乾燥時間を把握することが重要であり、それに沿って予備乾燥が行われている。但し、新たな材料を用いる場合や、アロイ材料などでは明確な乾燥条件が不明であることが多く、経験と既存知識からの見当で乾燥条件を探る必要性がある。それに伴い、必要十分以上の乾燥条件を行ってしまうなどの問題が依然として残っている現状である。

そこで本研究では、ポリエチレンテレフタレート (PET) を用いて検討を行った。ここで述べている PET 樹脂においても常温放置において吸湿し、Fig.2-2 に示すように水分含有量が 3,000 ~ 8,000 ppm 程度となることが知られている。これを見乾燥のまま射出成形すると、ペレット内に存在している水分によって、プリフォームの白化や、PET 分子が加水分解されて分子量が低下し、その結果、各種物性が低下するなどの影響が生じる。したがって PET 樹脂においても射出成形前には乾燥工程を経ることでペレット内の水分を減少させることが重要である。

また、PET は結晶性樹脂であるが、一般的に作製される PET ペレットは前述したように熔融された樹脂が押出機で押し出され、ストランド状で水槽をくぐらせ、急冷するために結晶化せず、非晶性が維持されるため、作製されるペレッ

トは透明な状態である。ここで本節では、この水冷急冷工程を空冷による徐冷工程を施せる徐冷ラインに置き換え、ペレタイジングすることで、ペレットの段階で結晶化され、吸水率の低いペレットを作製することを目指した。

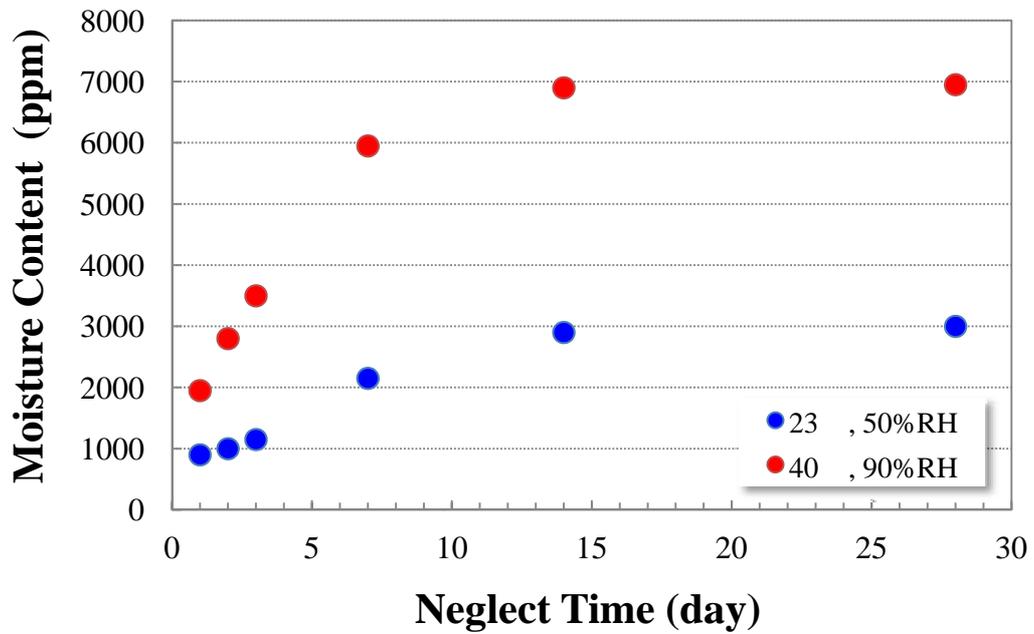


Fig.2-2 Water absorption processes of exposure PET pellets.



Fig.2-3 Strand air-cooling apparatus.

2-1-2 実験方法

【材料準備】

本章ではリサイクル PET (RPET) は市中にて回収された PET ボトルを分別、洗浄し、十分に乾燥させた後、粉碎機にてフレーク状にしたものを原料として一軸回転押出機 (SRV-P500: 日本油機社製) に投入した。押し出されたストランド状樹脂は、Fig.2-3 に示す空冷式徐冷装置で徐冷された後、ペレタイザーにて切断し、ペレット化した。空冷式徐冷装置で作製した RPET ペレットの写真を Fig.2-4 に示す。また、比較対象サンプルとしてポリカーボネート樹脂 (PC) も一部用いて Fig.2-4 Photographs of RPET pellets. 比較検討した。



Fig.2-4 Photographs of RPET pellets.

【乾燥方法】

準備したペレットに対して、それぞれ乾燥処理を行った。まず、ペレタイジング直後の RPET ペレットを熱風乾燥機 (オープン型) と除湿熱風乾燥機 (ホッパードライヤー) の二通りの乾燥方法にて設定温度 80 にて 0~8 時間まで乾燥させた。次に、ペレタイジング後、十分に大気中に曝露させた RPET ペレットを用いて除湿熱風乾燥機にて 80 で 0~6 時間まで乾燥させた。Table2-1 に使用した材料と乾燥条件の一覧を示す。

Table 2-1 Material and drying condition.

Material	Condition	Drier type	Temperature ()
Re-Pelletize RPET	Immediate	Oven	80
	Exposure	Hopper	

【水分率測定】

乾燥工程中のそれぞれのペレットに対して、適宜少量のペレットを抜き出して水分帰化装置付き電量滴定方式カールフィッシャー水分計(京都電子工業社製：MKC-610、ADP-611)にて水分量を測定した。また、この際の水分帰化装置の設定温度は 230 とした。

【ペレット表面の SEM 観察】

空冷式徐冷装置を用いて作製したペレットと、通常のペレットの表面を電子顕微鏡(SEM、JSM-6010LA: JEOL 社製)を用いて観察した。また、試料が導電性では無いため、観察前にプラズマスパッタリング装置にてゴールドコーティングを施した。

【DSC 測定】

水冷方式、空冷方式それぞれのペレタイジング方式で作製した RPET ペレットに対して DSC (DSC Pyris1: PerkinElmer 社製)にて熱量測定を行った。測定はチャンバー内に窒素ガスを充填させた状態で行った。昇温速度は 50 /min とし、50 ~ 300 の温度範囲で測定を行った。得られたマスターカーブの熱量変化から、ガラス転移温度および結晶化温度、融解熱を算出した。

【顕微ラマン分光測定】

作製したペレットは、顕微ラマン分光測定 (LabRAM HR-800, 株式会社堀場製作所社製)を用いて、ペレット表面層と内部層の 2 次構造変化について測定した。測定は、励起レーザー光源として、532, 633, 785 nm の 3 種類の波長を用い、積算回数 5~20 回/ヶ所で行った。

2-1-3 結果と考察

(1) 空冷式徐冷装置により作製された RPET ペレットの吸水性

空冷徐冷装置を用いて作製された RPET ペレットの直後の水分率と、その後、熱風乾燥機および除湿熱風乾燥機にて乾燥工程を施した際の水分率の変化を Fig.2-5 に示す。作製直後の水分率は 100 ppm ほどであるが、熱風乾燥機および除湿熱風乾燥機ともに乾燥 1 時間目から 200 ppm 近くまで上昇している。その後、除湿熱風乾燥機による乾燥工程を施すと漸減していき、ペレット作製直後の水分率である 100 ppm 近くまで漸近する。逆に熱風乾燥機において水分率は時間とともに漸増していき、約 250 ppm まで上昇し、飽和状態を迎えている。

次にペレット作製後、十分に曝露した後から除湿熱風乾燥機にて乾燥をはじ

めた試料の水分率の変化を Fig.2-6 に示す。未乾燥の状態での水分率は約 360 ppm ほどであり、乾燥時間が 3 時間に達するまでは急激に水分率は低下し、その後、100 ppm ほどで安定した推移を見せた。

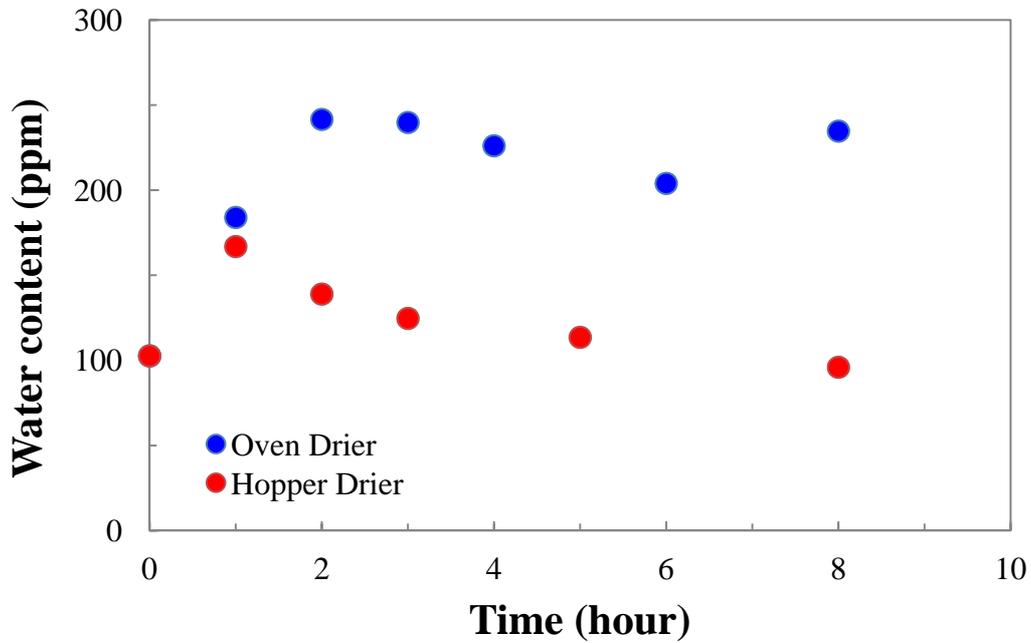


Fig.2-5 Comparison of the drier types in water absorption curves.

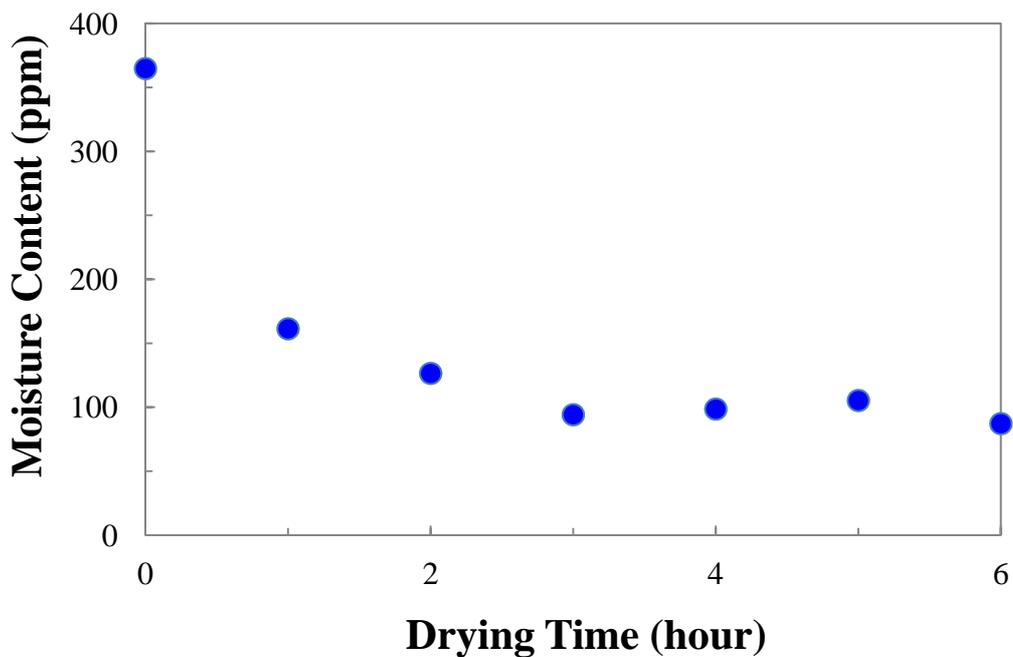


Fig.2-6 Water absorption curve of exposure pellets (RPET).

(3) SEMによるペレット表面の観察

ペレット表面を高倍率で測定した結果を Fig.2-7 に示す。いずれの SEM 写真においても表面上は非常に平坦であることがわかる。しかしながら、水冷式のペレット表面上には連続的かつ微細な凹み状構造が形成されていることが SEM 像よりわかる。一方、空冷式の場合には、15,000 倍まで拡大したにもかかわらず、そのような構造は観察されず、ペレット表面が非常に平坦であることがわかった。

Fig.2-7 SEM observation of “Re-Pelletize RPET” pellet at high magnification.

(4) DSC 測定結果

水冷方式、空冷方式のそれぞれの方法でペレタイズした RPET の DSC カーブを Fig.2-8 に示す。水冷方式では 127 付近に再結晶化ピークが見られるが、空冷方式の DSC カーブにはそれが見受けられない。また、PET のガラス転移点付近では、水冷式が大きなピークを見せるのに対し、空冷式では、ショルダーがわずかに生じるのみに留まっている。

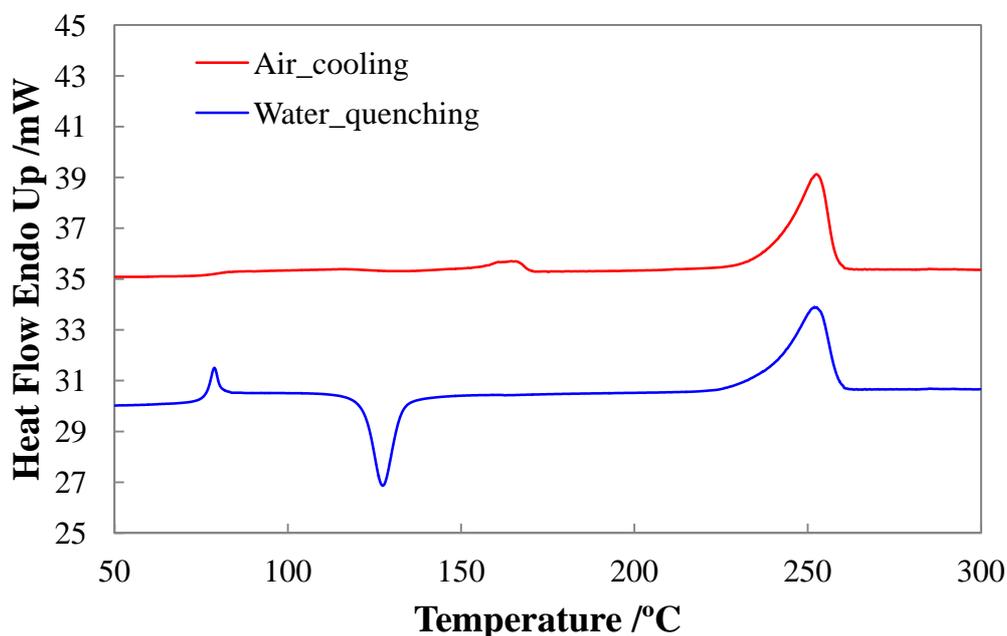


Fig.2-8 DSC curves for (a) Re-Pelletize RPET (air cooling) and (b) Normal RPET (water quenching).

(5) 顕微ラマン測定結果

さらにペレットの表面および内部の詳細な高次構造変化を観察するために、顕微ラマン分光測定を行った。その結果を次の Fig.2-9 に示す。赤色線が水冷ペレットのラマン散乱スペクトル、青色線が空冷ペレットのラマン散乱スペクトルである。

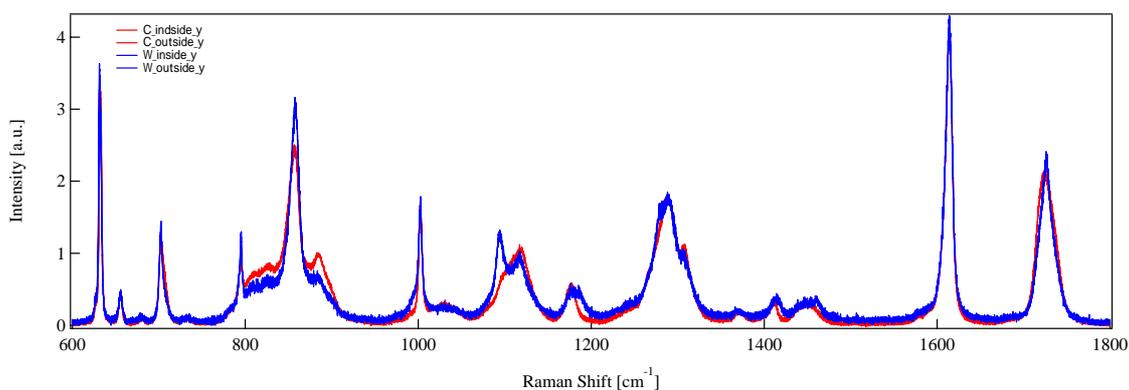


Fig.2-9 Raman spectra of RPET pellets at various cooling conditions.

これらのラマン散乱スペクトルより、空冷および水冷により作製したペレット

の表面および内部においてスペクトル形状がほぼ一致していることがわかる。また、これらのスペクトル形状より、空冷後のペレットは結晶構造に対応し、水冷後のペレットはアモルファス構造をしていることがわかる。

2-1-4 考察および結言

本章では、まず熱風乾燥機と除湿熱風乾燥機について RPET ペレットを用いて、性能差を比較した。押出し機から押し出されたストランドを空冷し、作製したペレットは作製直後では約 100 ppm と比較的、低い水分率を示した。このペレットを熱風乾燥機および除湿乾燥機にて設定温度 80 で乾燥させた。しかし、熱風乾燥機では、乾燥中でも大気的水分を吸収するため、時間の経過とともに吸水量が増加する結果となり、最終的に 250 ppm ほどの水分率を示すに至った。一方、除湿熱風乾燥機においては、乾燥機投入直後は大気的水分を吸収してしまい、乾燥 1 時間後では 150 ppm を越すほどの水分率を示したが、その後、水分率は低下し、約 5 時間程度で作製直後の 100 ppm 程度まで乾燥することができた。しかし、80 の設定温度では、それ以上に乾燥させることができなかった。以上のことより、ペレットの乾燥においては除湿乾燥機が熱風乾燥機に比べて、高い乾燥効果を持っていることが明らかとなった。また、設定温度が低いと除湿熱風乾燥機であっても一定以上の乾燥結果を期待することが難しいことが分かった。

そこで DSC 測定を行い、結晶化度合について比較した。空冷式で作製したペレットは十分に結晶化しており、再結晶化のピークが見られなかったのに対し、水冷式のペレットでは 127 付近に大きく再結晶化ピークが現れた。このことから、水冷式では急冷することで結晶化進行を阻害し、アモルファスの構造が多くなったため、吸水しやすくなっており、逆に空冷式では徐冷することで結晶化を進行させ、その結果として、吸水しにくくなっていると考えられる。

またさらに詳細に検討するために顕微ラマン分光測定を行った。その結果、水冷の RPET ペレットでは表面近傍および内部においていずれもアモルファス構造を形成していることがわかった。一方、空冷により作製した RPET ペレットは、内部のみならず表面上における 2 次構造もアモルファスと同様のラマン散乱スペクトルを示した。これより、本研究において作製した空冷 PET ペレットは、表面から内部まで均一な結晶構造を形成している特異なペレットであることが各種分析結果よりわかった。

以上より、ペレット作製時のストランド冷却の手法がペレット吸水率に大きな影響を与えることが明らかとなった。空冷式で徐冷することで結晶化を進行させることが吸水率の大幅な低下に繋がることが分かった。ペレット吸水率の

低下は射出成形をする際に重要な工程の一つである、材料の乾燥というステップの時間短縮に直結するものであり、生産性の向上に繋がるものであり、本章の成果は非常に有用な成果であるといえる。

2-2 樹脂の冷却工程における温風乾燥ライン長さの最適化

ペレット作製工程において、押出機からの吐出速度（吐出量）および引取速度（コンベア速度）と乾燥温度の調整は、ペレットの品質を左右するため非常に重要である。ここでは、乾燥ラインの最適な長さを検討するにあたり、最短長さでかつ最適なペレット製造が可能となる条件を模索した。

本研究において用いた押出機は二軸押出機、温風徐冷乾燥ラインの長さは、2 m および 2.5 m の 2 つを連結可能なタイプである。従って、乾燥ライン長さは、2, 2.5, 4.5 m の 3 つに変えることが可能であった。また、二軸押出機のシリンダー温度は PET を溶融するにあたり最適な 260 で固定し、スクリュウ回転数のみ変化させて吐出量を変化させた。それらの各条件を以下の Table2-2 にまとめた。

Table2-2 Compound condition of RPET pellets.

(コンベア長さ = 2 m)

	シリンダー温度	スクリュウ回転	ベント条件	吐出量	引取速度	適
		rpm		kg/H	m/min	
1	260	250	2vent	12	5	×
2	260	275	2vent	13	5.5	×
3	260	300	2vent	14	6	×

(コンベア長さ = 2.5 m)

	シリンダー温度	スクリュウ回転	ベント条件	吐出量	引取速度	適
		rpm		kg/H	m/min	
4	260	250	2vent	12	5	
5	260	275	2vent	13	5.5	×
6	260	300	2vent	14	6	×

(コンベア長さ = 4.5 m)

	シリンダー温度	スクリュウ回転	ベント条件	吐出量	引取速度	適
		rpm		kg/H	m/min	
4	260	250	2vent	12	5	
5	260	275	2vent	13	5.5	
6	260	300	2vent	14	6	

その結果、コンベア長さ 2 m ではいずれの条件においてもストランドが固化できず、良質なペレットを得ることができなかった。コンベア長さ 2.5 m では、スクリュウ回転数 250 rpm において良質なペレットを得ることができた。またそれ以上の回転数においてはストランドが完全に固化せず、うまくペレタイズすることができなかった。一方、2つのコンベアを連結し、コンベア長さ 4.5 m で同様に実験を行った結果、いずれの押出条件においてもストランドは固化し、ペレタイズすることができた。

従って、コンベア長さ 2.5 m でスクリュウ回転数 250 rpm もしくは、コンベア長さをそれ以上の 4.5 m にすることによって、良質な RPET ペレットを製造することがわかった。しかしながらここでは、最短なコンベア長さおよび最適な条件を検討していることから、コンベア長さ 2.5 m, スクリュウ回転数 250 rpm で製造することが本実験においては最適であると判断した。

それゆえ、本研究で作製した温風徐冷乾燥ラインにおける RPET ペレットは、全てこの条件におけるものである。

2-3 透明リサイクル PET ブレンド材料の研究開発

2-3-1 透明リサイクル PET ブレンドのコンパウンド

最適透明を有すると期待されるブレンド材料を、下記のコンパウンド条件で安定的に透明リサイクル PET ブレンド材料が生産されることを確認した。日本製鋼所社製 2 軸押出機 ; TEX-30SS と、今回導入した連続引取装置によるコンパウンド条件と引取状況を Fig.3-1 に示す。



Fig.3-1 Photographs of RPET strand at compounding machine.

Table3-1 Compound condition of RPET pellets. (Speed: 5 m/min)

シリンダー温度	スクリュウ回転	ベント条件	吐出量
	rpm		kg/H
260	250	2vent	12

リサイクルPETとして2社の原料をあらかじめ比較試験を行った。

A社：京都府内の企業のR-PET

B社：兵庫県内の企業のR-PET

得られたチップの外観色調を比較するためチップ外観写真をしめす。明らかにB社の方が良好な色調であった。本番は当然リサイクルPETとしてB社のものを採用した。出来上がったチップの外観写真とその組成を表4-2に示す。このB社のリサイクルPETを使用したコンパウンドチップ等を使用して次章以下で化粧品容器として成形評価した。

2-3-2 試作材料等のDSC特性

B社のリサイクルPETフレークのみのおし出したペレットおよびTable3-2の下欄組成のコンパウンド品のDSC特性をFig.3-2に示す。

使用したDSCはパーキンエルマー社製のDCS Pyris1で、測定条件としては、昇温速度50 /min、窒素雰囲気下で測定を行った。

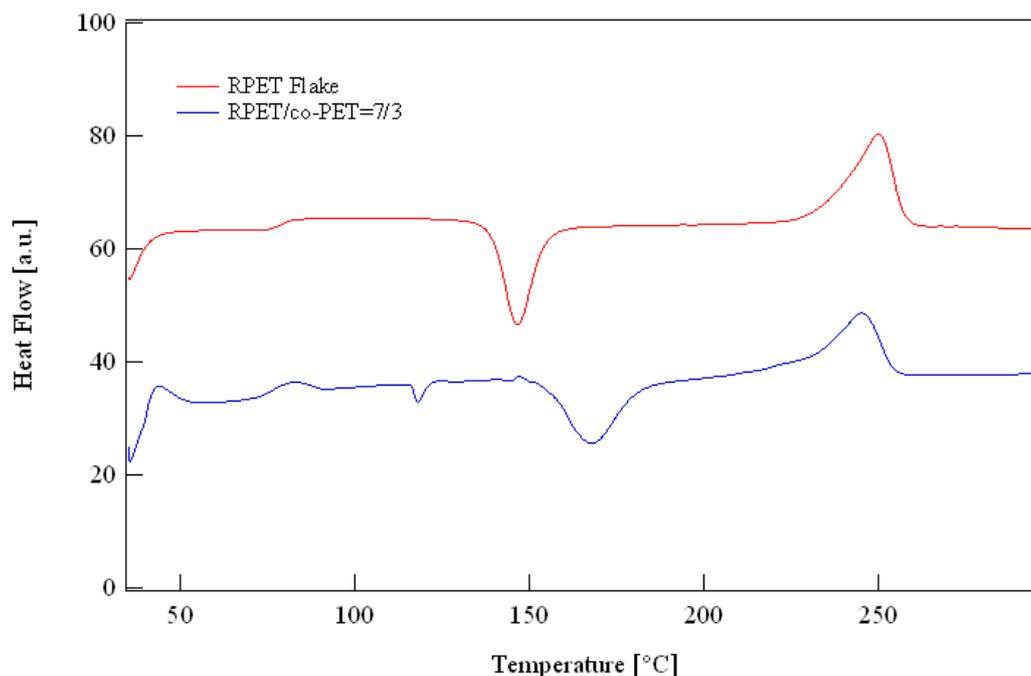


Fig.3-2 DSC curves of R-PET and R-PET/co-PET(IP40):IP12 mol%

2-4 イソフタル酸系共重合体を用いたリサイクルPETブレンド樹脂の最適成形条件の開発

2-4-1 PET 材料

使用した PET 材料についてはおおよそ次の Table3-2 に示す通りである。

Table3-2 Component ratio of RPET materials.

構造式	homo PET	R PET	m=0
	co Polyester	IP-40	m/n=40/60
		市販	m/n=14/86
構造式		市販	m/n=25/75
		市販	m/n=50/50

2-4-2 金型図面および製品図面

今回成形に使用した製品（金型）図面はここでは示さないが、化粧品を充填する透明 PET 容器で、約 20 cm³の内容物を収容する。今回はこの製品 4 個取りの化粧品容器金型をホットランナー方式の金型を作製して射出成形試験に取り組んだ。

2-4-3 射出成形試験

比較サンプルとして市販、市販、市販を選んで成形した。それぞれのサンプルの成形条件は Table3-3 の通りであった。また、実際に成形作製した化粧品容器の写真を Fig.3-3 に示す。

Table3-3 Injection molding condition for specimens.

成形材料	R-PET/IP40,0r Virgin	シリンダー温度	金型温度	射出圧力	保持圧力	射出時間	保圧時間	冷却時間	容器外観
				kgf		Sec			
試作1	70%	270	17	960/960/960/960/900	100	20	0.1	25	不透明
試	35%	27	17	960/960/960/960/900	10	20	0.1	25	透

作 2		0			0				明
市 販	Ref Virgin	26 0	17	960/960/960/960/1000	10 0	20	0.1	25	秀 透 明
市 販	Ref Virgin	23 0	17	1100/1100/1100/1000/90 0	10 0	20	0.1	25	
市 販	Ref Virgin	23 0	17	1200/1200/1200/1000/90 0	10 0	20	0.1	25	

切替位置 mm

73/59/40/18/10

速度設定 mm/s

6/59/40/18/10



試作 1

試作 2



市販材料

市販材料

市販材料

Fig.3-3 実際に作製した成形品の外観比較写真

今回の R-PET/IP-40 ブレンド系 R-PET 70%では不透明であるが R-PET 35%まで

リサイクル材濃度を低減すると、既存の銘柄と透明性、色調においてわずかな差はあるが、ほぼ同様の条件で目標とした透明性を有するものであることが分かった。

2-4-4 成形品の透明性の評価

これらの成形サンプルの光透明性を島津製作所のUV mini-1240 紫外 可視スペクトrometerで測定した。それぞれサンプルの光透過性を700-400 nmの平均値でTable3-4は底部光平均透過率にまとめた。試作品1でも2でも容器の底部の透過率は目標を達成していることがわかる。

Table3-4 Average transmittance of Visible light at bottom of bottles
(thickness: 3 mm) (Unit:%)

サンプル	試作 1	試作 2	市販	市販	市販
光透過率	70	83	83	85	83
			平均 : 83.7		
	目標透過率 : 62.8				
達成率	111%	132%			

*現行品光透過率 : 80% として目標光透過率 : 60% (現行品の75%の透過率)

それぞれサンプルの光透過性を700-400 nmの平均値でTable3-5は底部光平均透過率にまとめた。試作品1では樹脂の結晶化が発生し、本肉厚容器に使用する樹脂としては不十分であることがわかる。一方、試作品2ではやや結晶化による不透明感があるものの透明性を有し、光透過率は36%とその現行品に対する達成率も109%と目標値を達成している。

Table3-5 Average transmittance of Visible light at side of bottles
(thickness: 9 mm) (Unit:%)

サンプル	試作 1	試作 2	市販	市販	市販
光透過率	不透明	36	49	44	39
			平均 : 44.0		
	目標透過率 : 33.0				
達成率	0%	109%			

2-4-5 R-PET と IP-40 とのコンパウンド品の結晶化性能の評価

これらのサンプルの DSC 測定・評価を行ったが、ここでは結果を示さない。また、測定に使用した DSC 装置は、セイコー電子工業社製：DCS2200 で、測定条件は、昇温速度 10 /min で行った。

2-4-6 さらなる透明性改良

上記で作製した試作 1 および 2 で明らかのように、本研究開発で目標とする厚肉透明化粧品容器に試作 2 は、目標透明性を有し、使用できるレベルである。しかし安心して使用するには試作品の厚肉部に存在する曇りをさらになくする必要がある。

このため試作 3 では R-PET の濃度を Table3-6 のように 30%と試作 2 の 35%よりさらに引き下げて行った。リサイクル材料を引き下げるにより Fig.3-4 のように試作 2 で見られた曇りは消去することが出来た。

Table3-6 Injection molding condition

成形材料	R-PET/IP40,or Virgin	シリンダー温度	金型温度	射出圧力	保持圧力	射出時間	保圧時間	冷却時間	容器外観
				kgf		Sec			
試作 3	30%	270	17	960/960/960/960/900	100	20	0.1	25	良透明
試作 4	35%	270	17	960/960/960/960/900	100	20	0.1	25	良透明
市販	Ref Virgin	260	17	960/960/960/960/1000	100	20	0.1	25	秀透明
市販	Ref Virgin	230	17	1100/1100/1100/1000/900	100	20	0.1	25	

2-5 反応性および未反応性ブロックポリマーを用いたリサイクルPETブレンド樹脂の最適成形条件の開発

2-5-1 PET と反応性を生かした IP-変性 PET のコンパウンド適正条件の探索

異なるポリエステルを溶融状態で保つとエステル間でエステル交換反応が発生することは良く知られている。またこのエステル交換反応を促進する触媒としてアルカリ金属やアルカリ土類化合物良く用いられる。

そこでまず PET 材料として MA2103 のバージン材料、エステル交換相手として高 IP 変性 PET とのエステル交換反応を促進の適性条件探索を試みた。触媒に有機アルカリ金属である酢酸ナトリウムを微量混入し 2 軸押出機によるリアクティブコンパウンドを試みた。本試験の結果を Table4-1 にまとめた。

Table4-1 に示すように MA2103 + 酢酸 Na や MA2103 のみのコンパウンドさらに MA2103+IP-40+酢酸 Na および MA2103+IP-40 を実施した。

Table4-1 Component ratio of RPET

サンプル No	PET	IP-40	触媒	チップ外観
	MA2101	試作品	酢酸 Na	
1	100			
2	100		0.1	白化
3	70	30		
4	70	30	0.1	白化



サンプル 3 サンプル 4

Fig.4-1 Photographs of RPET pellets.

リサイクル押出条件は Table3-1 と同一条件で実施した。また得られたチップの外観色調を比較するためチップ外観写真を示す。明らかに酢酸ソーダ良好を併用すると結晶化が早くなり白く結晶化している。さらに触媒の添加をへらし適正添加量を見出すことも科学的な知見としては必要あるが、今回は触媒なし

のサンプル 3 で透明性改善効果の方向性が明らかであったので、2-3 節で述べたように、触媒なしのポリマーブレンド方法で開発研究を行った。

2-5-2 DSC 特性

サンプル 4 のチップ外観でもアルカリ金属の添加により結晶化促進に働き、エステル交換を促進する効果なく、アルカリ金属のないサンプル 3 は、チップ外観は透明であり、DSC でこの部分が昇温時結晶化をする。このようにアルカリ金属なしでコンパウンド混練した場合の方が結晶化しにくくなる。言い換えれば透明化しやすい材料となる。このように、アルカリ金属添加しコンパウンド混練してエステル交換を加速しようとしたが、この研究開発期間内でのエステル交換促進条件確立はできなかった。

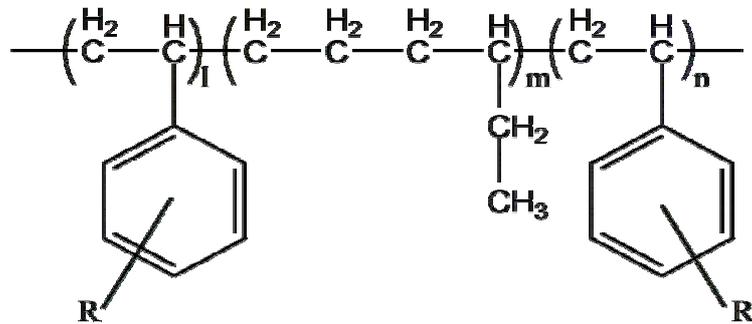
2-5-3 未反応性ブロックポリマーを用いた RPET ペレットの透明化の模索

本研究で使用した RPET は、収集された廃 PET ボトルをクラッシュすることにより得たフレーク材である。また、このフレーク材は、本研究の使用に際して不純物除去のために水道水で水洗し、十分に乾燥させた後、原料として用いた。

キャップはボトルと分別され、収集される前でさえ全て分別されるため、廃キャップから PP 原料を回収（リサイクル）することはできない。それゆえ、リサイクル PP の代わりに、PP (J900GP, MI=13, $M_w=2.3 \times 10^5$) を RPET と混練した。一般的に、PET と PP は相溶性が悪く、それらを直接混練してもホモジニアスな材料にならないことから、極性基変性 SEBS (以下、SEBS と記す) を相溶化剤として使用した。化学構造式は Fig. 4-2 に示す。またこれは、1 ~ 7 phr (phr : 樹脂 100% に対しての添加量) の範囲で RPET/PP に導入した。相溶化剤を入れてブレンドさせるために使用した RPET/PP ブレンドの組成比は、95/5 であり、比較検討のために相溶化剤無しで作製したブレンド材の RPET/PP 比も、95/5 の重量比を持ったものである。

ブレンド後のペレットは、いずれも白色化しており、透明なペレットを得ることはできなかった。一般的にポリマーブレンドの相分離構造を誘引するとそれぞれのポリマーが互いに離れ合うため、結晶構造を形成しにくくなるが、本ブレンド系においては、それら相分離構造形成のために白色化していると考えられる。

Stylene Ethylene-Buthylene Stylene



R: Amino group or Polarized group (O, N, etc.)

SEBS Structure

Fig.4-2 Chemical structure of SEBS compatibilizer

ペレット成形品の SEM による内部構造観察を行った。これらの SEM 観察像から PET と PP が相分離構造を形成していることがわかった。また、添加した相溶化剤の量が増加するにともなって、PP の粒子サイズが小さくなっていることがわかった。これより、本実験で用いた SEBS 相溶化剤、すなわち、未反応性ブロックポリマーが PET と PP との間で界面活性剤の役割を果たしていることがわかった。また、これらのミクロ相分離構造の形成により、作製されたペレットおよび成形品の透明性が得られないと考えられる。

2-5-4 まとめ

したがって、上記の実験結果より、ポリエステル以外のポリマーまたは未反応性ブロックポリマーとのブレンドにおいて透明なリサイクル PET ペレットおよび成形品を得ることは困難であることがわかった。また、透明なリサイクル PET として最適と思われる樹脂の組み合わせには、市販のイソフタル酸系化合物のみならず、本研究で新たに用いた高モル濃度 IP 共重合化 PET も利用できると示された。

第3章 全体総括

3-1 研究開発の成果

本事業では、射出成形品の力学物性が、オリジナルの PET における力学物性とほぼ同程度になるように PET ペレットの含有水分を制御することと、強度・透明性の確保に向けた新共重合体改質剤の添加を検証した。

具体的には、新たに温風徐冷ラインを導入し、実用レベルにおいて水分を吸わない、乾燥不要なリサイクル PET ペレットのペレット化技術の確立と共重合体化による非晶性の新規透明リサイクル PET 樹脂の研究開発を進め、医療・化粧品用透明容器を対象とする耐薬品性および透明性に優れた成形品の開発を行った。

その結果、新規に導入した温風徐冷乾燥ラインにより、ペレット表面から内部まで均一な結晶構造を担持した RPET ペレットの開発に成功した。また、そのペレットは、大気中の水分吸水率が非常に低く、乾燥工程なしで射出成形できることを示した。

また、新規共重合化 IP-PET とリサイクル PET をブレンドすることにより、リサイクル PET 含有率 35%において、ほぼ透明である化粧品容器の作製に成功した。これらの研究成果により以下のことが期待できる。

1. 成形前の予備乾燥が不要となり、成形プロセスを簡略化することを可能とする。
2. 水分吸収がなく、大気中で安定したペレットが得られることから、成形品の物性低下、不良等の割合を軽減することを可能とする。
3. アルミ袋が不要になることから、使用後の廃アルミ袋などが出ず、環境にも優しい。
4. 透明リサイクル PET 樹脂および成形法の開発により、従来では不透明なために安全性が確保できなかった成形品等への応用展開が見込まれる。

3-2 今後の研究開発・事業化展開

今後の研究課題の1つとして、温風徐冷乾燥による乾燥不要ペレットの長期保存性、安定性についての検討を行う必要がある。短期サイクルにおける製造販売においてはほぼ問題ないレベルに達していると考えられるが、長期保存、利用も考えられることから、製造後、半年後、1年後における製品の水分に対する安定性を検討することが必要である。その上で、2014年を目処に本格的な量

産、販売の事業化検討を行っていく。

また、本研究期間内において、透明化粧品容器に関してもリサイクル PET 含有率を 30%まで引き下げることにより非常に透明な容器を得ることができた。しかし、事業化に向けては、既存化粧品容器の生産コストとの比較検証を詳細に行う必要がある。2013 年ごろまでに、これらの課題検証を行い、その上で、競争力のある商品として市場に投入するために、生産コストに見合ったリサイクル PET の含有率と透明度との兼ね合いを詳細に検討し、積極的に事業化を進めることにする。