

# 再生PETを用いた アルキド樹脂の合成

Synthesis of Alkyd Resin Using  
Recycled PET



技術研究所  
第1部  
伊藤圭  
Kei  
Ito



技術研究所  
第1部  
川村力  
Chikara  
Kawamura



技術本部  
技術企画部  
吉原一郎  
Ichiro  
Yoshihara

## SUMMARY

We examined alkyd varnishes which are largely used for air drying paints using recycled PET(R-PET). Our purpose is using a large amount of R-PET to contribute environmental issue. As a result of our examination, we established the synthesis method of the alkyd varnish using R-PET effectively.

1. Melting point of the mixture of pentaerythritol(PE) and liquid polyhydric alcohol is lower than that of PE alone. Adding R-PET to the liquid mixture and heating with catalyst made effective depolymerization of R-PET.

2. Reduction of R-PET depolymerization time and appropriate time of esterification are accomplished by proper quantity of catalyst.

The varnish using R-PET has the same property as the present conventional varnish. If all alkyd varnishes in our company are synthesized utilizing R-PET, R-PET will be consumed approximately 600 tons a year.

## 要 旨

飲料用容器等に使用された後に回収された再生PETを使用することを目的に、常温乾燥型塗料用樹脂であるアルキド樹脂への再生PETの利用の検討を行った。その結果、以下に示す様に再生PETのアルキド樹脂への効率的な利用技術を確立した。

1. ペントール(PE)に液状多価アルコールを添加するとPEの軟化温度が下がり、その溶融化PEに再生PETと触媒を加えて加熱することで効率的な再生PETの解重合ができた。
2. 適切な触媒量を選択することにより、再生PETの解重合時間の短縮、及びエステル化反応時間の最適化が出来た。

再生PETを使って得られたアルキドワニス、現行のアルキドワニスと同等の性質、性能を持つ。当社で製造しているアルキド樹脂に全面的に展開した場合の再生PETの使用見込み量は約600トン/年になる。

## 1. はじめに

近年、省資源化、環境保護の観点からリサイクルが注目を集めている。飲料用容器等に使用されているペット(以下PETと記す)ボトルについては、1997年4月に施行された「容器包装リサイクル法」によって対象事業者(容器製造事業者、容器利用事業者)に再商品化が義務づけられていることであって、PETボトルリサイクル推進協議会が中心となってリサイクルが進められている。1996年には回収量は約5094トン、回収率は29%であったが、1999年では回収量が約75811トン、回収率は23%にもなっている。今後は回収量、回収率共に増加すると予想されているが、再商品化の用途としては繊維、シート、及び成形品で約98%(1998年)

を占めており、再生されたPETボトルフレーク(再生PET)の再商品化利用分野の新規開拓が課題になっている。

PETボトルの原料であるPETとはエチレングリコール(EG)とテレフタル酸(tPA)の重縮合物(ポリエステル)であり、EG、tPAの代替原料として利用可能である。しかしこれまで塗料用のポリエステル樹脂には利用が困難であった。理由は、tPAから合成されたポリエステルは結晶性が高く、他の樹脂との相溶性、溶剤への溶解性が低くなってしまうためである。塗料用樹脂の二塩基酸は主に無水フタル酸(PA)、イソフタル酸(iPA)が使用されており、tPAはほとんど使用されていない。しかし、塗料用ポリエステル樹脂に再生PETを利用する場合のこの“欠点”は、油脂変性量の多い中、長油の常温乾燥型アルキド樹脂へ利用することで克服できると予想される。そこで我々は、再生PETを常温乾燥型アルキド樹脂へ利用する検討を開始した。

乾性油(アマニ油、桐油など)、半乾性油(大豆油、トール油など)で変性された、室温で乾燥硬化するポリエステルは常温乾燥型アルキド樹脂と呼ばれ、建築物、橋梁などの上塗り、下塗りの塗料に汎用的に使われている。日本での

アルキド樹脂の生産量は109,085トン(1999年)であり、再生PETをアルキド樹脂に適用できれば、再生PETの大量消費が可能になると推定できる。

PETは軟化点が高く(約250)ほとんどの有機溶剤に溶解しないポリエステルであるため、アルキド樹脂の原料による再生PETの効率的な解重合が課題となる。

本報では、再生PETを利用した常乾型アルキド樹脂に関して合成条件、PET解重合状態、及びワニス評価について報告する。

## 2. 実験

### 2.1 合成原料と再生PET利用の考え方

図1に示すような現行のアルキド樹脂の原料のうち、PAと液状多価アルコールの一部を再生PETに置き換えて、樹脂固形分中10%以上の再生PETを含むような樹脂の合成の検討を行った。再生PETの解重合は多価アルコールによるアルコールシスで可能であり、解重合後、通常のエステル化を進めるとアルキド樹脂が得られると考えた。(図2)

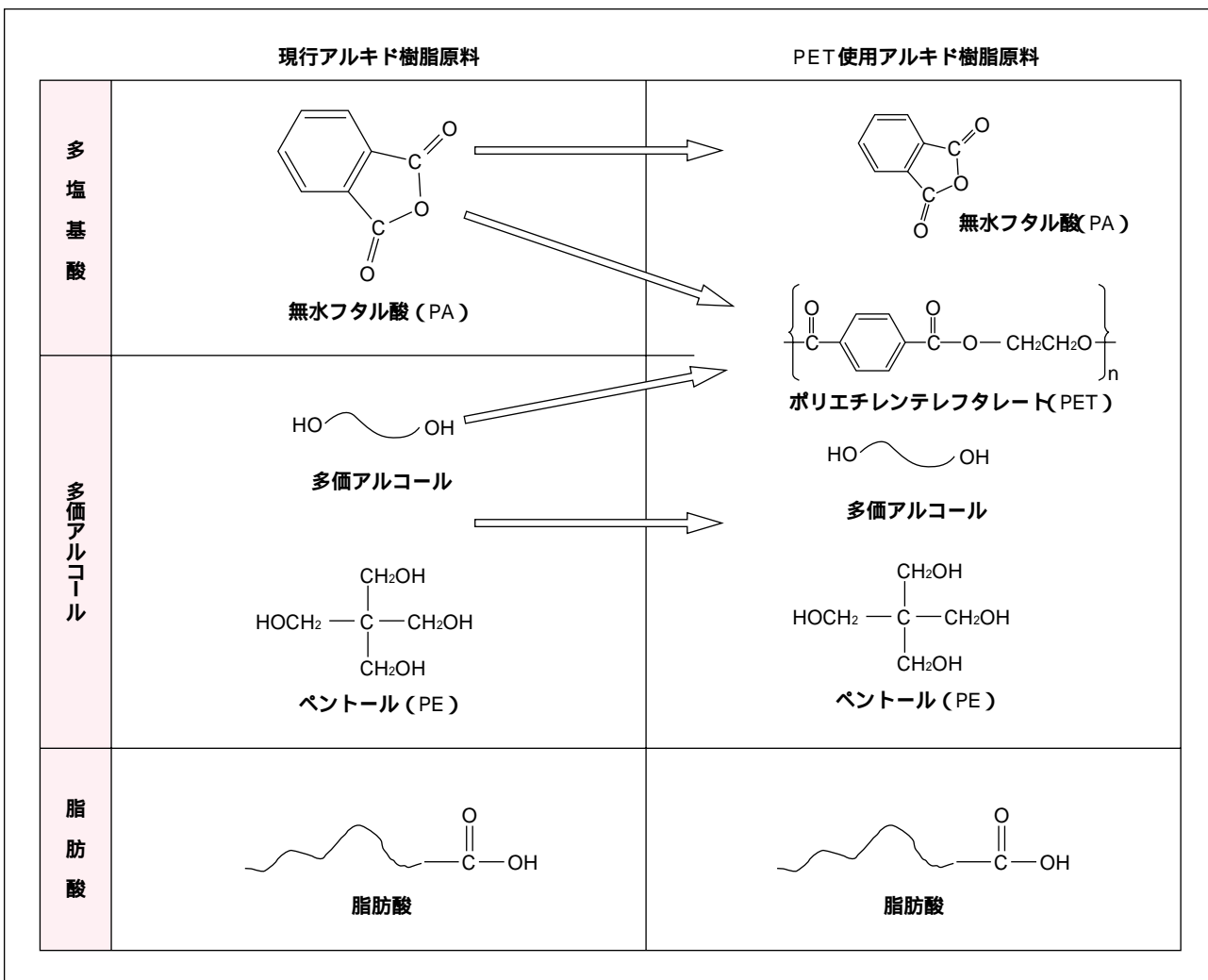


図1 使用したアルキド樹脂原料

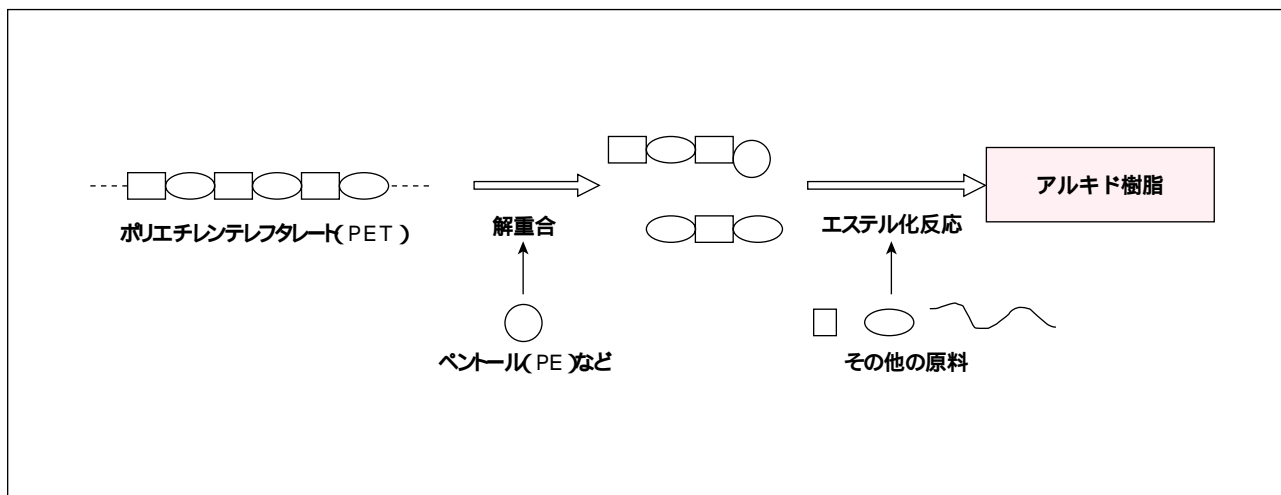


図2 再生PET利用のアルキド樹脂合成の考え方

表1 再生PET解重合条件探索

再生PET解重合時に加える原料	
	ペンタール
	ペンタール、液状多価アルコール
	ペンタール、液状多価アルコール、脂肪酸

### 2.2 再生PET解重合条件

表1のように再生PET解重合時に加える原料を変えて、解重合にかかる時間を調べた。230℃まで昇温して再生PETが目視で確認できなくなるまで、230℃一定で行った。解重合触媒としてジブチル錫オキシサイド(DBTO)を、再生PETの0.2wt%を加えて行った。

### 2.3 再生PET解重合時の分子量変化

PE、液状多価アルコール、脂肪酸を入れて再生PETを解重合する系で、PET解重合時にサンプリングし、その試料をヘキサフルオロイソプロパノール/クロロホルム=1/2(体積比)に室温24時間静置して溶解後、紫外線吸収(254nm)検出ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した。

### 2.4 触媒量

PE、液状多価アルコール、脂肪酸を入れて再生PETを解重合する系で、解重合触媒のジブチル錫オキシサイド(DBTO)の量を再生PETの0.2、0.4、0.6wt%と変動させて、再生PET解重合に要する時間を調べた。またDBTOはエステル化反応時にも触媒となるので、続けて反応を行いエステル化反応に要する時間も調べた。

### 2.5 ワニス評価

再生PETを使用して得られた常温乾燥型アルキドワニスと現行の常温乾燥型アルキドワニスについて、以下の測定、実験を行って比較した。

IRスペクトル; JASCOのFT/IR-420にてIR測定して現行アルキドワニスと比較した。

熱的挙動; ガラス転移温度などの熱的挙動を比較するためSEIKO電子工業のDSC220Uによって示差走査熱量測定を行った。ワニスを150℃×1時間で乾燥させた樹脂固形分を測定試料とした。熱履歴をとるため100℃まで昇温後、0℃まで急冷してから200℃まで測定を行った。

ワニス特性値;

不揮発成分含有率; 直径90mmのステンレス皿に約2gのワニスを正確に量りとり、105℃×3時間で乾燥後の重量変化で求めた。

粘度; ガードナー泡粘度計で求めた。

樹脂酸価; ワニスをイソプロパノール/トルエン=1/1(体積比)の混合溶剤に溶かして、指示薬に10%フェノールフタレイン溶液を数滴加えて、関東化学(株)製の0.1mol/L水酸化カリウムアルコール溶液で滴定して求めた。

分子量、分子量分布; 得られたワニスの分子量、分子量分布を調べるため、示差屈折(RI)検出器を具備したゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した。

乾燥時間; 乾燥性を比較するために乾燥時間を以下のようにして調べた。

得られたワニスに、樹脂固形分100(重量部、以下同様)に対して金属ドライヤーとして、ナフテン酸鉛15%ミネラルスピリット溶液を3.2、

ナフテン酸コバルト5%キシレン溶液を0.9g加えて攪拌した。次にそれを100 $\mu$ mのアプリーターでプリキ板に塗装して、20 $^{\circ}$ Cで乾燥させて指触乾燥時間、半硬化時間を調べた。

### 3. 結果・考察

#### 3.1 再生PET解重合条件

##### 3.1.1 PEによる再生PET解重合

PEだけで再生PETを解重合するのは、230 $^{\circ}$ Cでは困難であった。なぜならPEの融点は253 $^{\circ}$ Cであり、230 $^{\circ}$ CではPEは液状化せず、固体と固体の反応になり効率的に解重合しないためと推察される。

##### 3.1.2 PE/液状多価アルコールによる再生PET解重合

PEと液状多価アルコールを加えて加熱するとPEの融点(253 $^{\circ}$ C)よりずっと低い温度で溶融化する現象が見られた。液状多価アルコールの比率が多いほど溶融化温度は下がった。例としてエチレングリコール(EG)を使った場合を図3に示す。さらにこの溶融化PEに再生PETを加えて加熱すると、解重合は230 $^{\circ}$ C、約1.5時間で終了した。PEが溶融して液状化したので、再生PETの解重合が効率的に進んだためと推察される。

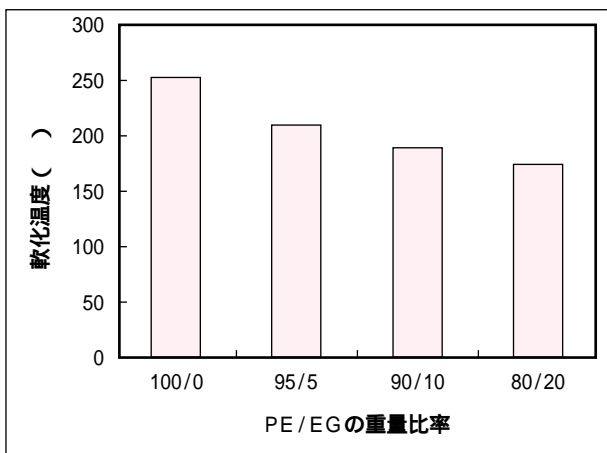


図3 ペントール(PE)EGの軟化温度

##### 3.1.3 PE/液状多価アルコール/脂肪酸による再生PET解重合

PE/液状多価アルコールと再生PETの混合物に、PE、液状多価アルコール、再生PETの合計重量と同じ重量の脂肪酸を加えて再生PETの解重合を行ったところ、230 $^{\circ}$ C、約2.5時間で終了した。脂肪酸を加えた系でも、再生PETの解重合が可能であることがわかった。さらに脂肪酸を加える量を変えて解重合に要する時間を調べた。その結果を表2に示す。脂肪酸の量が多くなると解重合時間が長くなるの

表2 脂肪酸の量と再生PET解重合時間

	脂肪酸の量*				
	0	0.5	1.0	1.5	2.0
解重合時間(h)	1.5	2.0	2.5	4.5	6.0

\*PE、液状多価アルコール、再生PETの総重量に対する重量比

は、脂肪酸とPE、液状多価アルコールとのエステル化反応が進んで、グリコールによる再生PETのアルコリスが起これにくいためと、グリコールの濃度が低くなるためと推定される。

#### 3.2 再生PET解重合時の分子量変化

図4に再生PET解重合時の様子とGPCチャートを示す。230 $^{\circ}$ C昇温直後では、図4の左の写真のように未溶解再生PETはまだ多く残存している。一方、液体部分をサンプリングして測定した紫外線(251nm)検出のGPCチャート(黒線)から、230 $^{\circ}$ C昇温直後から低分子量成分が多いことが判った。紫外線吸収性を有するのは再生PETのtPA部分だけであるから、紫外線で検出される成分は再生PETの解重合によるものと判断できる。再生PETの融解と解重合が同時に起こって、液体部分では再生PETが解重合してできた低分子量成分が多くなっていると推定される。230 $^{\circ}$ C $\times$ 2.5時間では図4の右の写真のように、未反応の固体の再生PETは認められなかった。またGPCチャート(緑線)からも分子量1000以下の低分子量成分が多く検出され、解重合が十分に進行していることが判る。

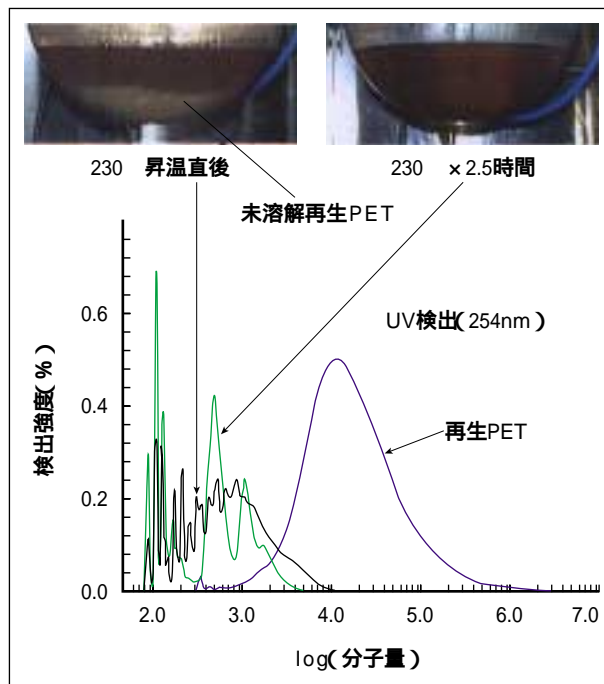


図4 再生PET解重合時の分子量分布変化

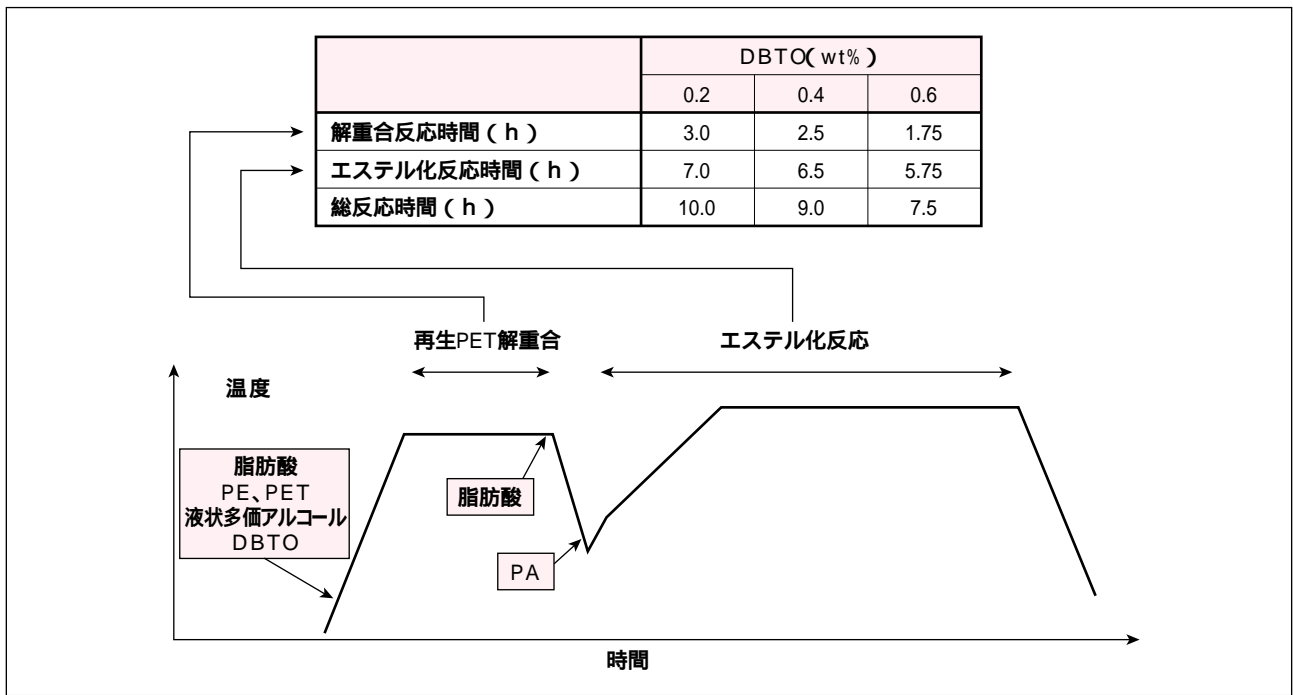


図5 触媒量と反応時間

### 3.3 触媒量

触媒量を変動させて反応時間との関係調べた結果を図5に示す。触媒量が多いほど解重合時間は短くなるが、エステル化反応時間も短くなる。エステル化反応時間は反応が速すぎると酸価、粘度の追跡による終点管理が困難になる。図6にはエステル化反応時の触媒量を変えた場合の反応時間と粘度変化の関係を示す。適切な触媒量を選択することで、再生PET解重合時間の短縮、及びエステル化反応時間の最適化ができる。

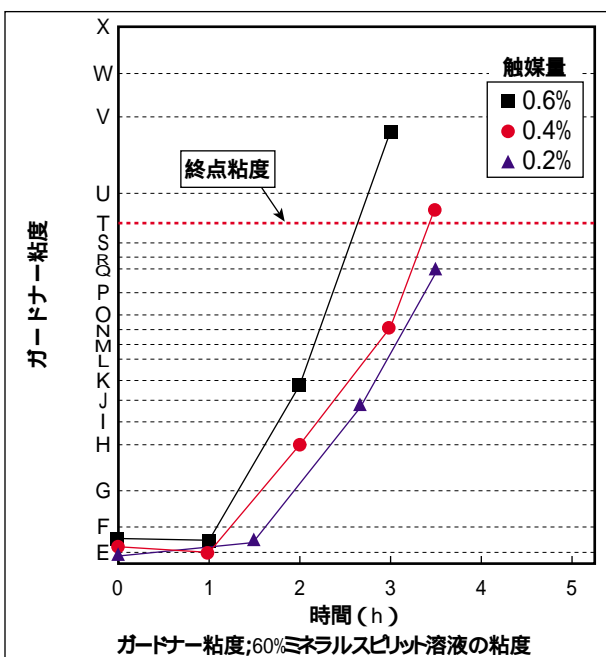


図6 エステル化反応時の粘度変化

### 3.4 ワニス評価

再生PETを利用して合成された常温乾燥型アルキドワニス、現行の常温乾燥型アルキドワニスと異なる樹脂骨格中にtPA部分を含む。この違いはIRチャートに現れる。その比較図を図7に示す。再生PET利用アルキド樹脂には $1020\text{cm}^{-1}$ などにtPA由来のピークが見られた。また小さいが、再生PET利用アルキド樹脂には $1340\text{cm}^{-1}$ に、EG-tPA-EGの結晶化バンドが認められた。

再生PETを利用したアルキド樹脂と現行のアルキド樹脂のDSC曲線を図8に示す。両アルキド樹脂の熱的挙動、ガラス転移点はほぼ同等であった。再生PETで見られるガラス転移点、結晶化温度ピークは、再生PETを利用したアルキド樹脂においては見られなかった。このことから再生PETは十分に解重合されてランダムに重縮合されていることが推察される。

表3 特性値

	不揮発成分	ガードナー粘度	酸価(mgKOH/g)
再生PET使用アルキド樹脂	65.2(%)	Z	6.5
現行アルキド樹脂	65.0(%)	Z1	6.6

不揮発成分含有率、粘度、及び酸価について再生PETを利用したアルキドワニスと、現行のアルキドワニスと比較した結果を表3に示す。また再生PET利用アルキドワニスと現行アルキドワニスのGPC曲線を図9に示す。両アルキドワニスは特性値、分子量、分子量分布共に同等である。このこと

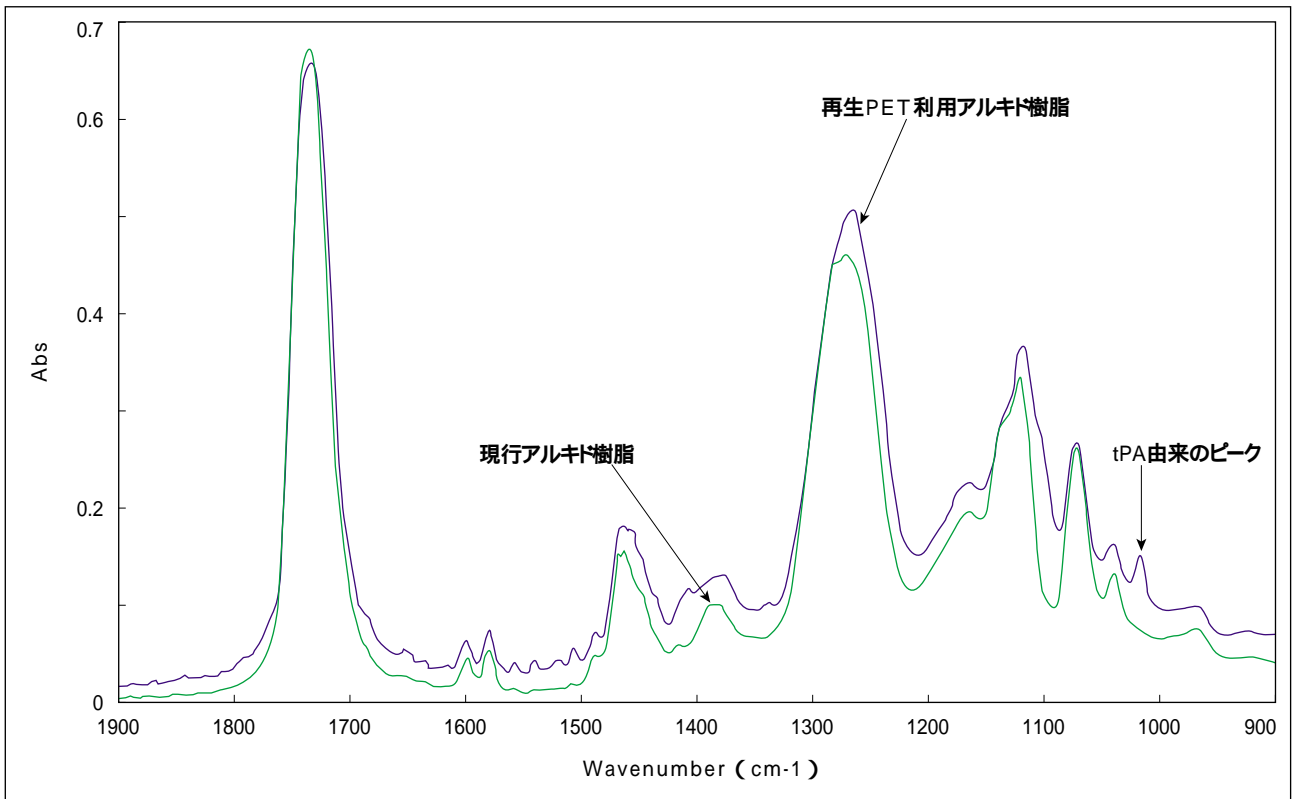


図7 IRチャート

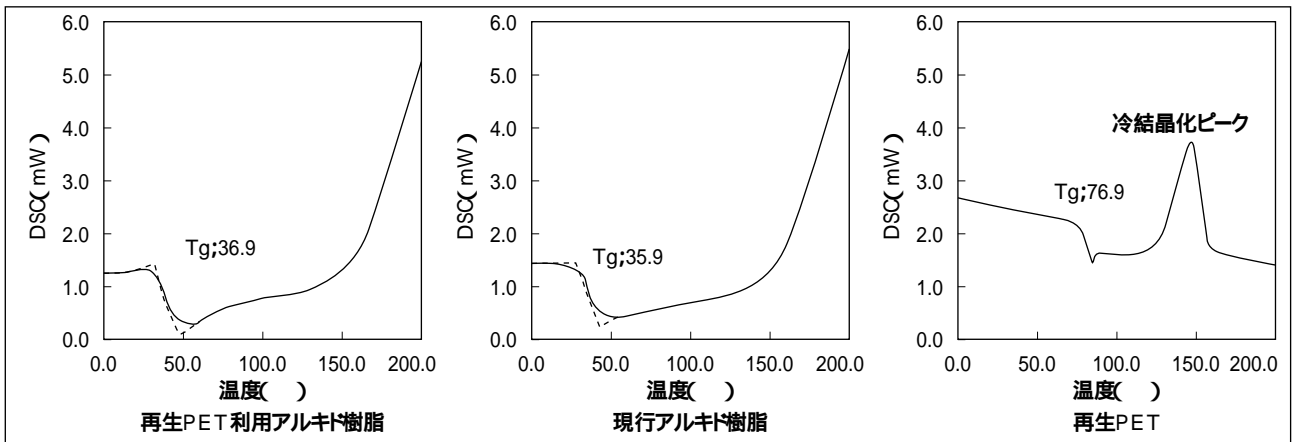


図8 DSCチャート比較

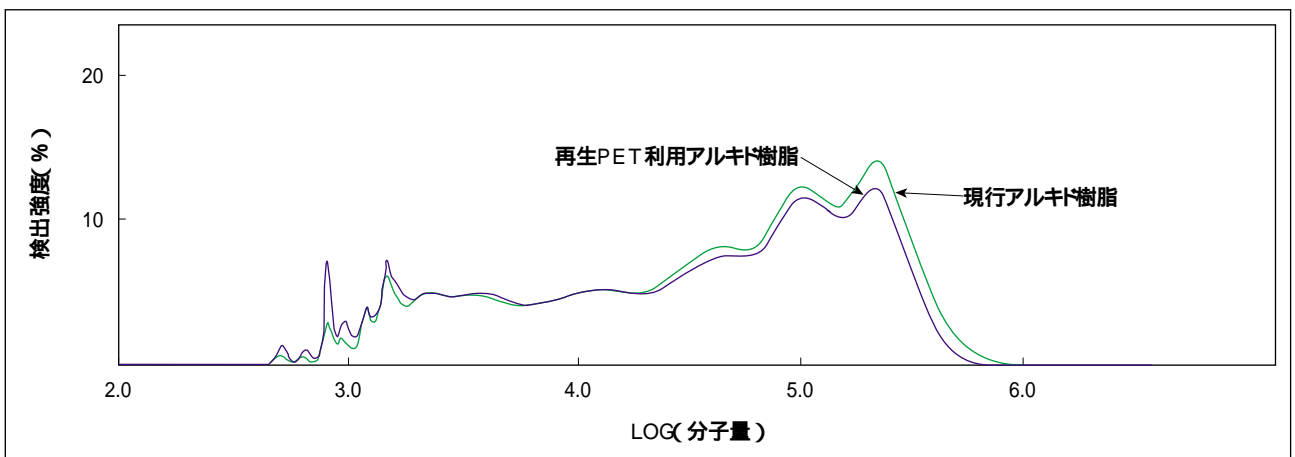


図9 GPCチャート比較

から、再生PETを使ってアルキド樹脂骨格にtPAを導入しても、結晶性等の問題はなく現行のアルキド樹脂と同等の性状を持つアルキド樹脂を合成できた。これは我々が予想したように、脂肪酸変性量が多いためと推察される。

再生PET利用アルキドワニスと現行アルキドワニスとの乾燥時間を調べた結果を表4に示す。この結果、乾燥時間に差は認められなかった。このことから、再生PETを使ってアルキド樹脂骨格にtPAを導入しても、現行のアルキドワニスと同等の乾燥性を持つアルキドワニスを得られることが判った。

表4 乾燥時間の比較

	指触乾燥時間(h)	半硬化乾燥時間(h)
再生PET使用アルキド樹脂	1.5	3.0
現行アルキド樹脂	1.5	3.0

#### 4. まとめ

従来の製造設備で可能な再生PETのアルキド樹脂への効率的な利用技術を確認した。この技術を用いて得られたアルキドワニスは現行のアルキドワニスと同等の性質、性能を持つ。また、このワニスを用いて製造した塗料も、現行塗料と同等の性能を持つ(本誌P 39～参照)。当社で製造しているアルキド樹脂に本技術を全面的に展開した場合の再生PETの使用見込み量は約600トン/年になる。日本のアルキド樹脂の生産量は約10万トンで、本技術を用いることで約5000トン/年の再生PETを消費することが可能になると推察される。

環境立地局(通産省、1999年7月)は、環境経済ビジョンのメッセージで現在の大量生産、大量消費、大量廃棄を前提とした経済システムから脱却して、環境と経済が統合された「循環型経済システム」の構築が重要であると提言している。そのためにはリサイクル(再資源化)、リデュース(省資源化、長寿命化、リペア)、リユース(再使用)の3Rを推進する必要があるとしている。我々の研究がその一助となれば幸いである。

#### 参考資料)

- 1) PETボトルリサイクル推進協議会資料
- 2) 化学工業統計年報
- 3) 川村力、奴間伸茂:METEC2000、表面技術総合展ガイド、p.43(2000)
- 4) 川村力、奴間伸茂:防錆管理、44[10]p.5(2000)

5) 吉原一郎:JETI、48[3]p.46(2000)