

経済産業省

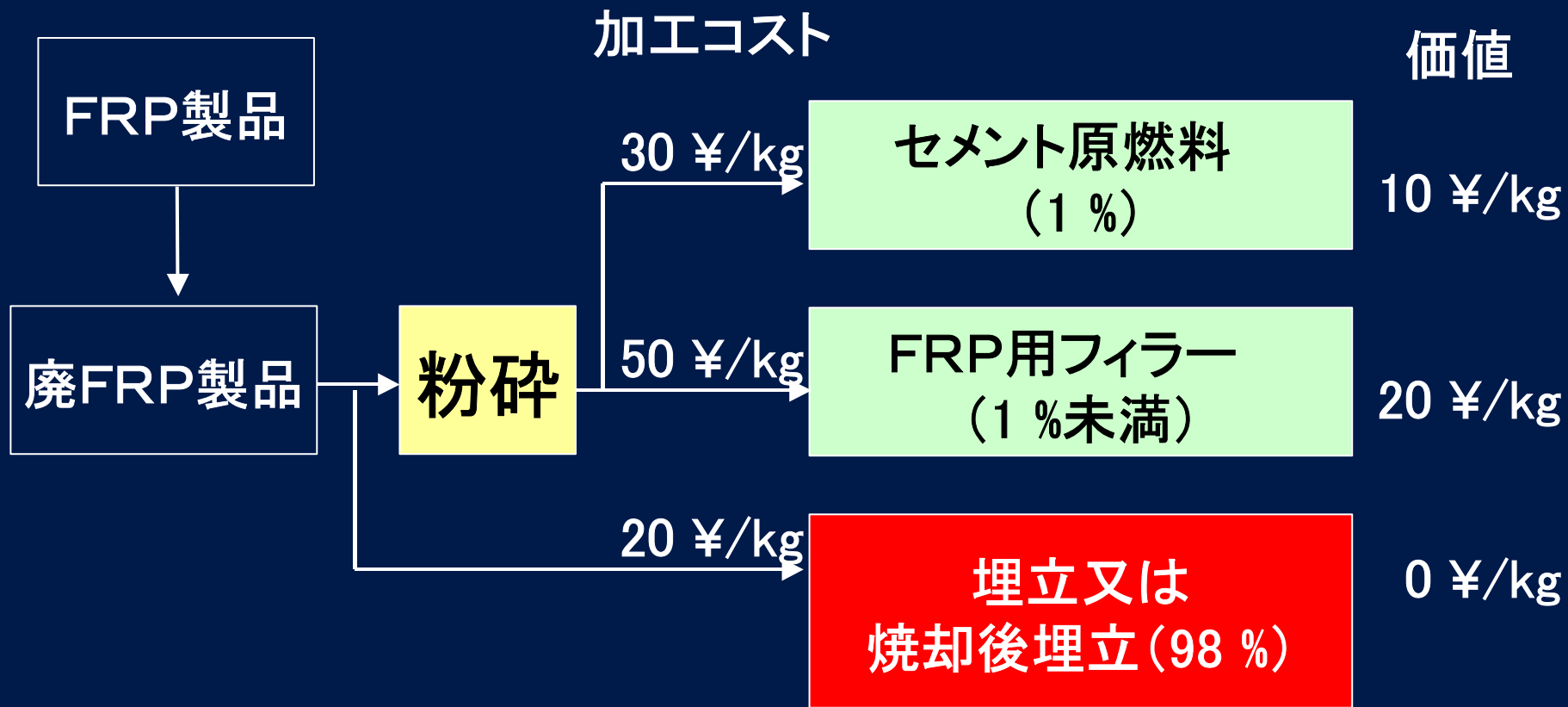
平成14年度循環型社会構築促進技術実用化開発補助事業

成果報告 平成15年5月

# 不飽和ポリエステル樹脂を主成分とする FRPのFRP等へのリサイクル技術の開発

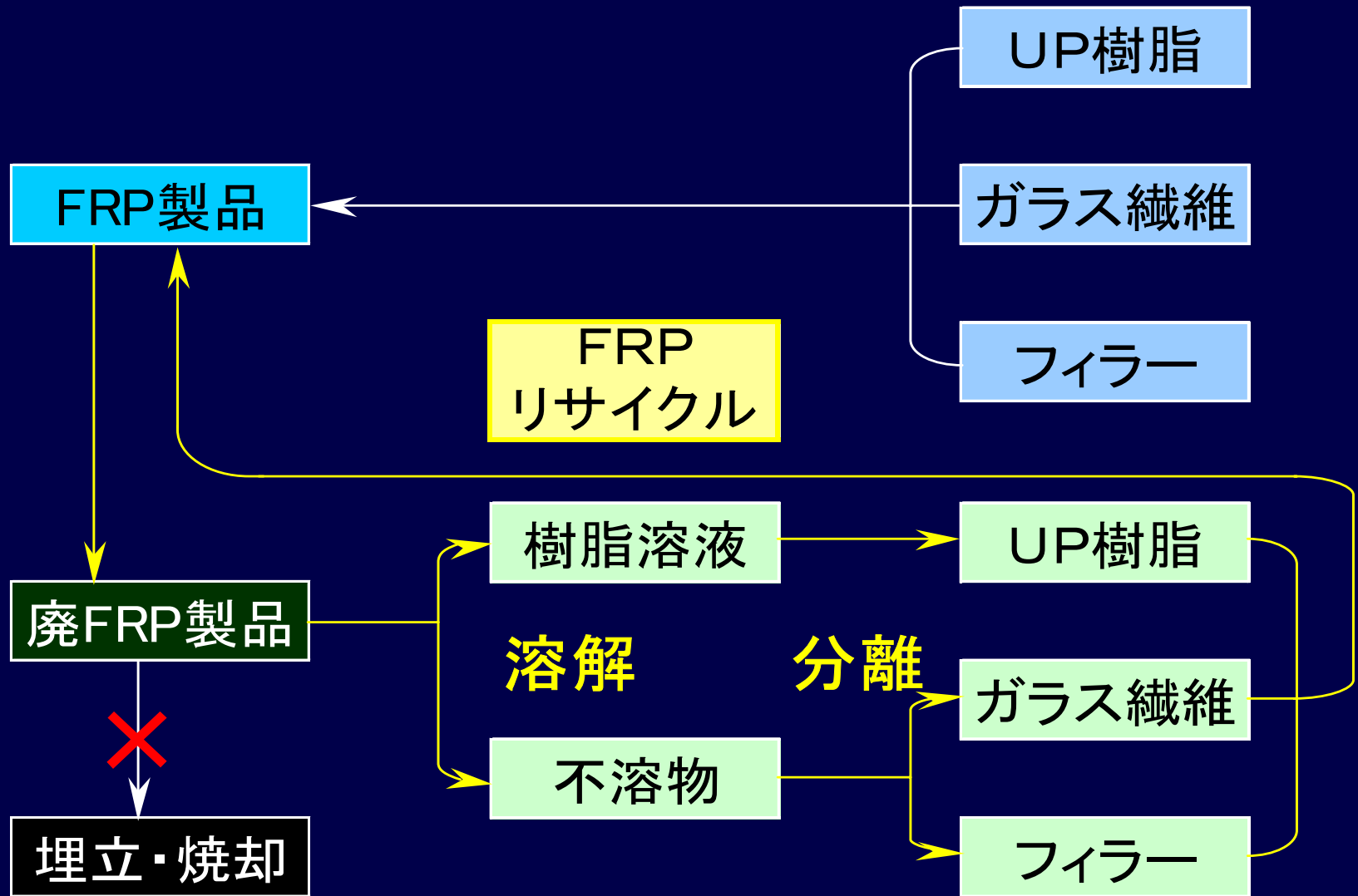
日立化成工業(株)

# 緒言(1) — 廃FRPリサイクルの現状



廃FRPのリサイクル実施率 2%  
現状 加工コスト > 価値

## 緒言(2)－FRPリサイクルの概念



$$(\text{回収材売価}) - (\text{加工費} + \text{発送費}) = 0$$

# 緒言(3)ーケミカルリサイクル技術比較

4

項目	超臨界 流体法	液相 分解法	溶解法	グリコール 分解法	常圧溶解法 (本研究)
触媒	塩基/酸	酸化鉄	無	無	アルカリ 金属塩
溶媒	水	テトラリン	NMP	グリコール類	アルコール類
温度	>350°C	400°C	200°C	270°C~ 280°C	<200°C
圧力	>22.1MPa	2MPa	非公開	1.0~1.5MPa	常圧
適応樹脂	全般	全般	Ep、UP	PET、UP	BrEp、UP
回収樹脂	モノマー	モノマー	モノマー	グリコール 原料	プレポリマー
前処理	0.5-1.0mm 微粉碎	5.0mm ペレット	<0.1mm 微粉碎	0.3mm 微粉碎	必要無
有害物	無	有	有	有	有

# 研究経過(1)－実験室での処理結果

5



未処理FRP  
(0.0h)



溶解率35%  
(3.0h)



溶解率77%  
(8.0h)



溶解率100%  
(12.0h)

## 処理条件

溶媒 DGMM  
触媒  $K_3PO_4 \cdot nH_2O$   
0.33mol/DGMM 1000g  
温度 190°C  
時間 0.0~12.0h  
雰囲気  $N_2$   
圧力 常圧



回収処理液

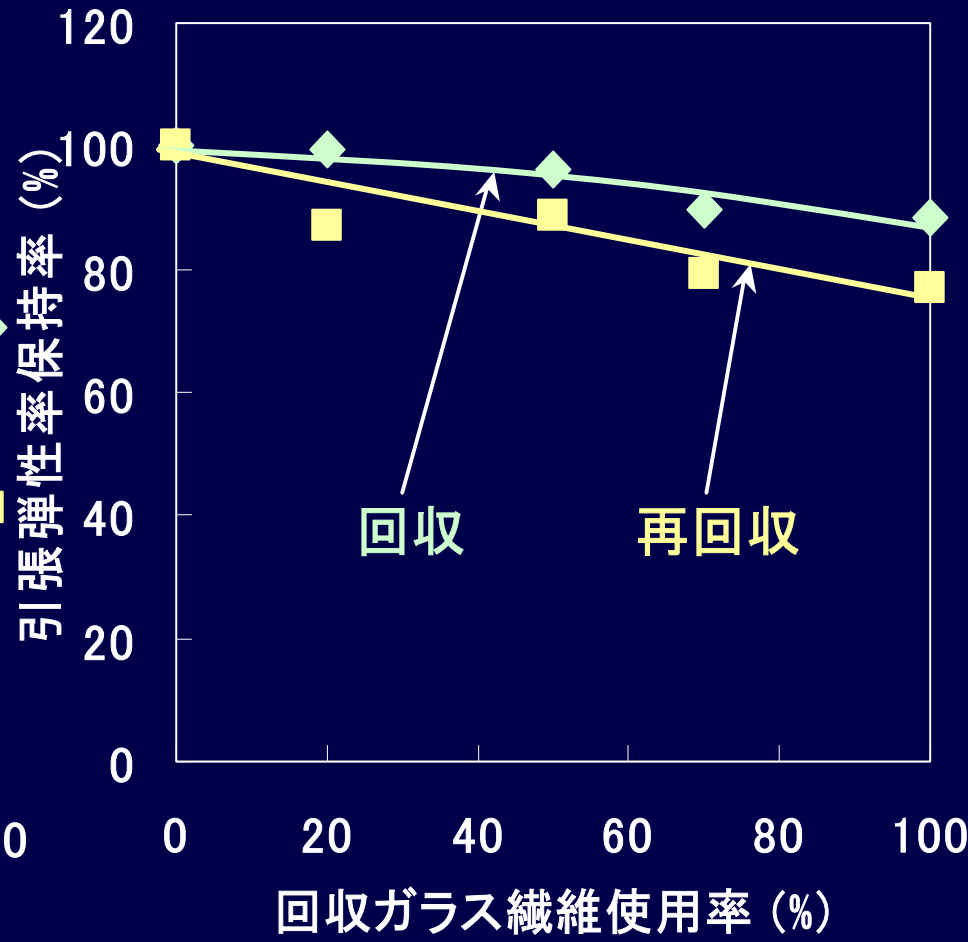
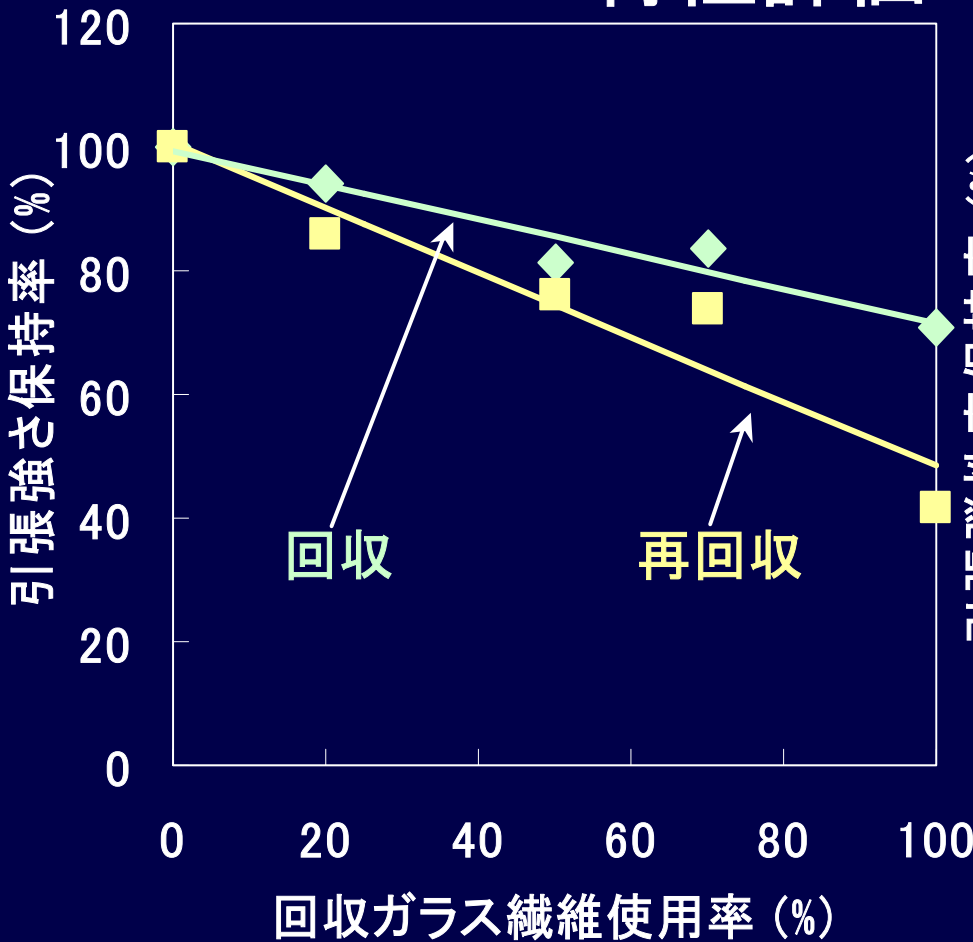


回収フィラー

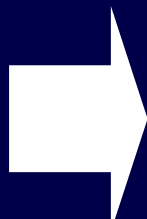


回収触媒

## 特性評価



使用率100%



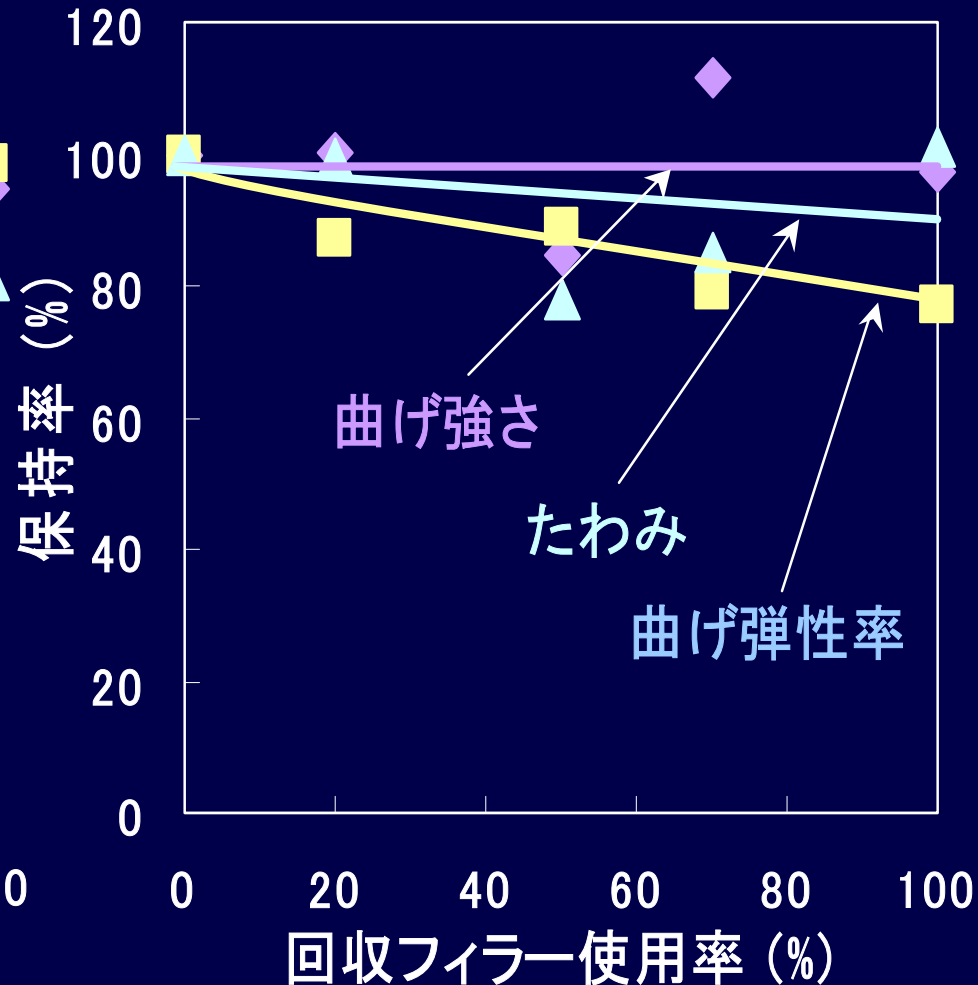
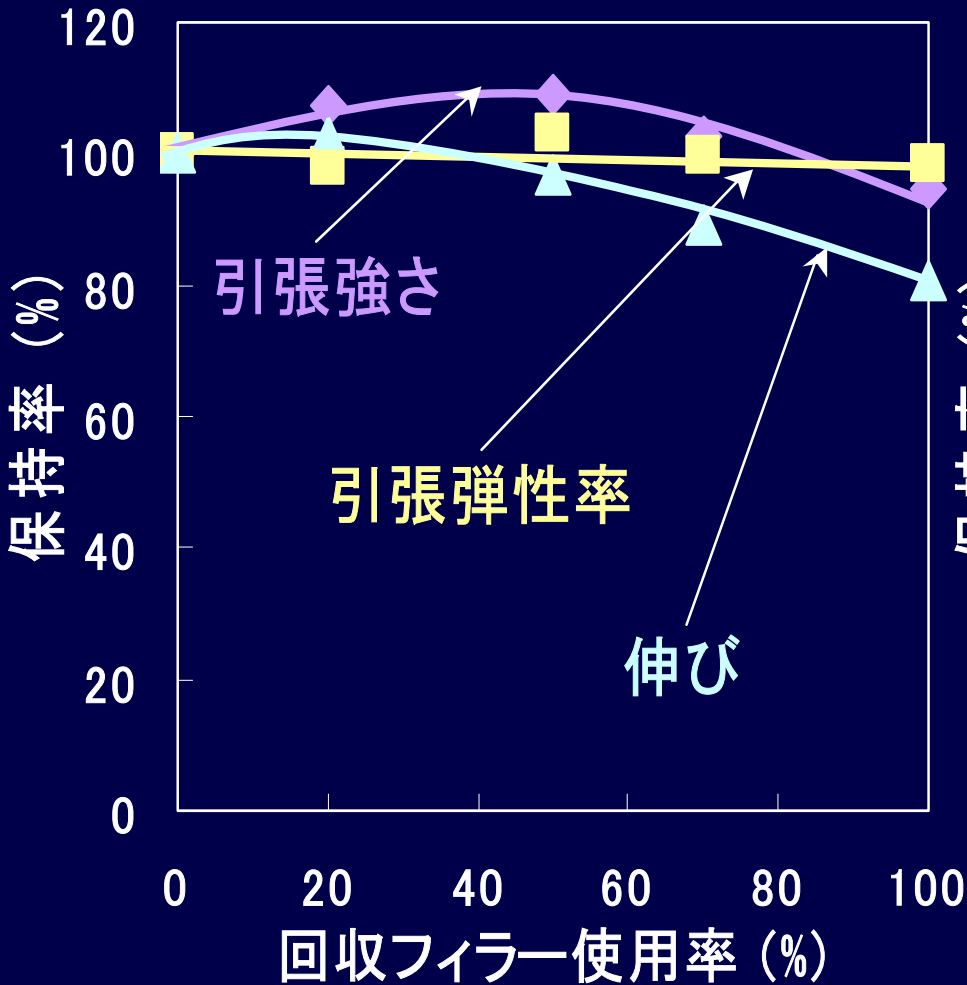
引張強さ  
引張弾性率

回収  
71%  
88%

再回収  
42%  
77%

に低下

# 研究経過(3) - 回収ファイラー使用FRP特性評価 7



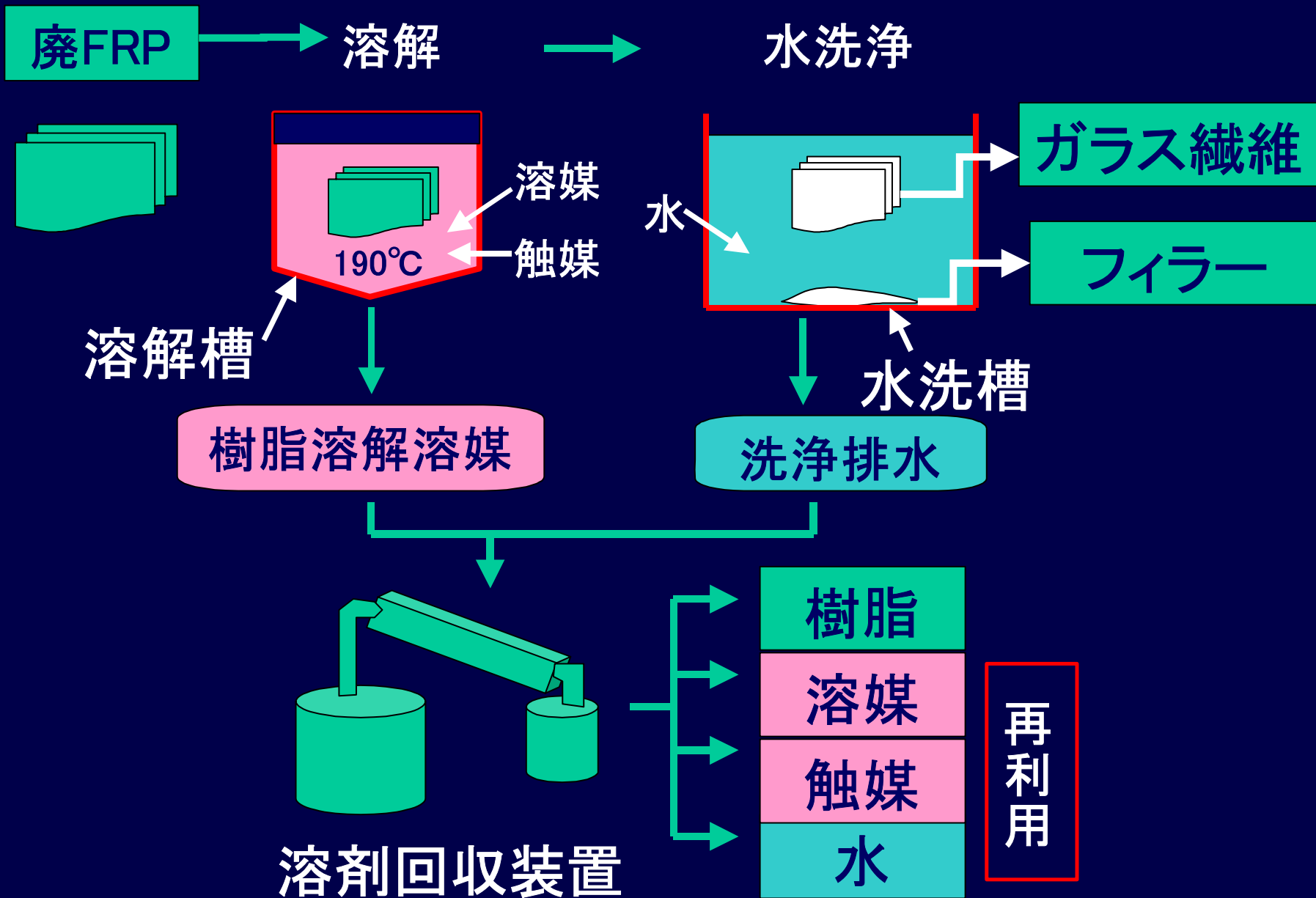
バージンファイラー使用FRPとほぼ同等の特性を持つ

開発項目	平成14年度	平成15年度	平成16年度
<b>1. パイロットプラント</b>			
(1) 設計・建設・運転試験	→		
(2) 溶解条件の検討		→	
(3) 回収材の作製			→
<b>2. 回収システムの確立</b>			
(1) 回収工程	→	→	
(2) 洗浄工程			→
(3) 分別工程		→	→
<b>3. 回収材再生技術の開発</b>			
(1) 回収材の組成分析		→	
(2) 回収繊維、フィラーの加工		→	
(2) 回収樹脂の変成			→
		ガラス繊維 フィラー	ガラス繊維、 フィラー、樹脂
<b>4. 回収材の用途開発</b>			
(1) 回収材を用いたFRPの試作		→	→
(2) その他の用途探索			→

# 成果(2)ーパイロットプラントー仕様

工程	仕様概要	
溶解	処理能力	1トン／月
	溶解槽	200リットル 2槽
	加熱方式	熱媒
	温度保持	190℃
	昇温時間	熱媒昇温 1時間
		溶剤昇温 2時間
	冷却時間	2時間以内に100℃以下
	FRP投入	バスケット投入
他	窒素バブリング可能	
	溶剤移送可能な溶剤管理槽設置	
洗浄	バスケットのまま洗浄可能	
溶剤回収	装置方式	蒸留装置
	処理能力	25リットル／6時間処理
	性能	溶媒(DGMM)と分解樹脂の分離が可能
		水と溶媒(DGMM)の分離が可能

# 成果(3)ーパイロットプラントーフロー図





溶解槽



溶剤回収装置

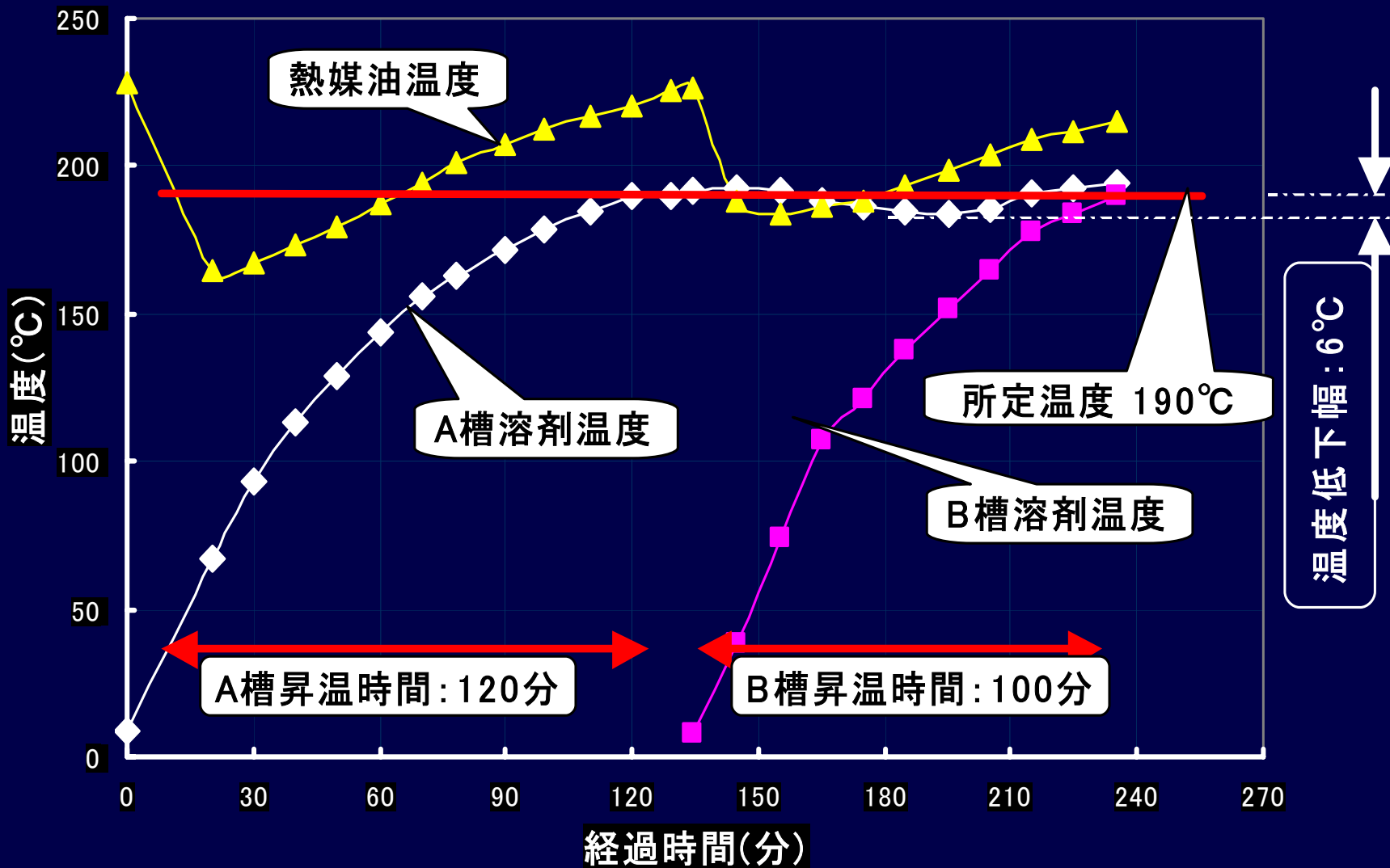


蒸留塔



熱媒装置

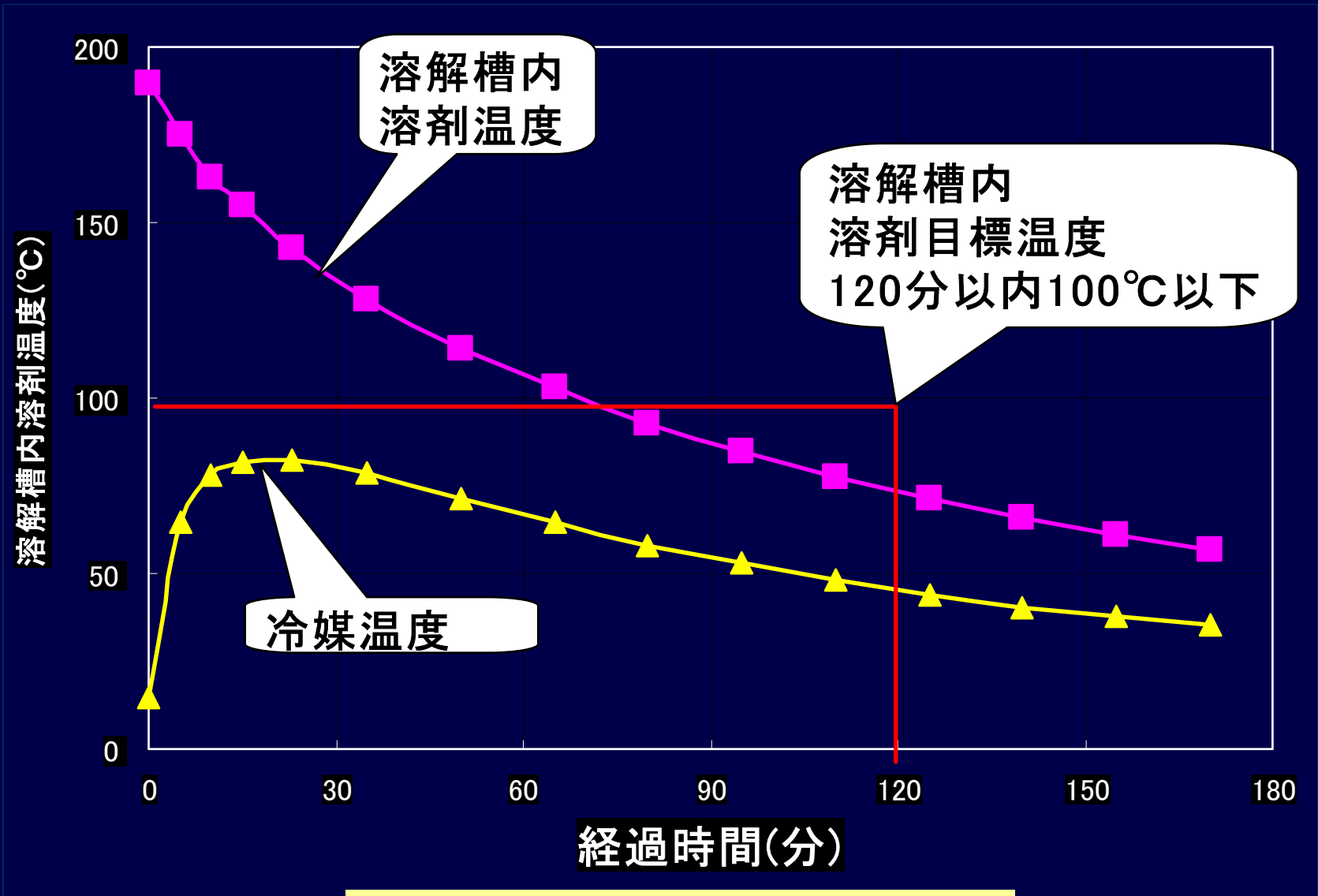
# 成果(5)ーパイロットプラントー昇温確認



1槽目の温度  
約6°C低下



15年度ヒータ  
増設予定



冷却時間は目標を達成

# 成果(7)ーパイロットプラントー

14

## ー高効率化検討項目設定

項 目		現 状	検 討 案
溶解槽	昇温時間 短縮	溶解槽ジャケット加熱	溶解槽ジャケット加熱 ＋ 溶剤供給配管へ熱交換機設置 ＋ 溶剤供給配管へ蒸気加熱予熱器
	冷却時間 短縮	冷媒使用のみ	(冷媒)＋(冷水) 及び 溶剤を管理槽に移送した後、 溶解槽へ注水
バスケット		金網	側面：SUS板 底面：焼結金属 溶剤とFRPの接触向上

これらの内容は、平成15年度以降で検討予定

# 成果(8) – 回収システムの確立 –

## – 未硬化SMCの溶解条件検討

試番	SMC-1	SMC-2	SMC-3	SMC-4	SMC-5	SMC-6	SMC-7	SMC-8	SMC-9
溶剤	ACS	MEK	MeOH	MeOH	IPA	IPA	MeOH/ ACS	IPA/ ACS	DGMM
触媒	—	—	—	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> nH <sub>2</sub> O	—	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> nH <sub>2</sub> O	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> nH <sub>2</sub> O	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> nH <sub>2</sub> O	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> nH <sub>2</sub> O
処理温度(°C)	40	40	40	40	40	40	40	40	40
時間(h)	3	3	3	3	3	3	3	3	3
目視観察結果	△1	△1	△1	△2	×	△2	○	○	△2

ACS: アセトン

MeOH: メタノール

MEK: メチルエチルケトン

IPA: イソプロピルアルコール

DGMM: ジエチレングリコールモノメチルエーテル

K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>nH<sub>2</sub>O: リン酸カリウム水和物

MeOH/ACS: メタノール/アセトンの1:1混合溶媒

IPA/ACS: イソプロピルアルコール/アセトンの1:1混合溶媒

目視観察結果: ○ 溶解する。乾燥後のガラス繊維は回収可能。

△1 溶解するが回収したガラス繊維はアメ状になり回収不可能

△2 溶解が悪い

× 溶解しない

### 未硬化SMC溶解条件

溶媒 = MeOH/ACS

触媒 = K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>nH<sub>2</sub>O

温度 = 40°C

時間 = 3時間

# 成果(9)－回収材の組成分析

ガラス繊維：原子吸光光度法、蛍光X線分析法

ファイバー：X線回折法

## 樹脂

GPC	主成分：分子量200～1000 分子量数千に至る高分子成分は含まれない
GC	トルエン、エチルベンゼンが存在
GC-MS	m-クレゾール プロピル鎖を有する酸またはエステル プロパンジオールとフタル酸が結合した物質 フタル酸を含む分解物とトルエンが結合した物質

GPC：ゲル浸透クロマトグラフィー

GC：ガスクロマトグラフィー

GC-MS：ガスクロマトグラフ-質量分析

分解樹脂成分が推定可能



未硬化SMCからの  
回収ガラス繊維を使用

作業時間：通常の10倍

通常はガラスマット使用

強度保持率：

回収 ガラス 使用率	曲げ 強度	曲げ 弾性率	引張り 強度
100%	40%	60%	30%
30%	100%	95%	55%

外観：

外観側1層目にバージン  
ガラスマットを使用すれば  
不具合なし



回収ガラス繊維の  
「マット化」「使用率設定」が重要

# 成果(11)－用途開発

## －ガラス繊維の再利用調査

項目	調査結果
FRPへの再利用	実施例なし
FRP以外に考えられる用途	断熱材
	吸音材
	プラスチック用フィラー

検討案：断熱材、防音材

# 成果(12)－実用化開発の成果まとめ

19

項目	成果	今後の予定
パイロットプラント	設置完了 高効率化案立案	問題点摘出後、対策 処理条件の検討 回収材確保
回収システム	未硬化SMCからの回収方法を検討→実験室スケールで確立	実用化段階では、この方法も考慮した設備検討
回収材再生技術	分解樹脂の分析を実施	詳細分析実施
用途開発	ハンドレイアップ浴槽の試作完了、 問題点摘出済み	回収ガラス繊維の「マット化」「使用率の最適化」検討
	回収ガラス繊維の用途調査実施	断熱材、吸音材への適用検討
外部発表	合成樹脂工業協会(10/17) 廃棄物学会(11/28) 高分子学会(12/3) GSCN(3/13,14) 日経産業新聞(3/18)	廃棄物学会 高分子学会
特許	出願準備中2件	出願予定

GSCN: Green & Sustainable Chemistry Network, Japan

# 企業化の見通し

項目	17年度	18年度	19年度	20年度
製品設計	再生FRP使用製品の設計			
設備投資	リサイクルプラント			
量産化検討		生産技術面での対策		
顧客での評価		性能、商品性評価		
生産			再生FRP使用製品	
販売			再生FRP使用製品	

規模：自社グループ内での工程内廃FRP量すべての処理を実施  
平成14年時点では、約120トン／月