

ゾル-ゲル法によるリサイクルしやすい 着色ガラスびんの新規製造法

株式会社アサヒビールパックス 研究開発部

船戸 昌幸・宮崎 英安

New production process for colored glass bottles enabled recycling by the sol-gel method using organic colorants

Masayuki Funato, Hideyasu Miyazaki

R & D Department, Asahi Beer Pax Co., Ltd.

1. はじめに

平成7年6月「容器包装廃棄物の分別収集及び再商品化の促進に関する法律」が成立し平成9年度4月に施行された。ガラスびんについては、カレットをガラスびん原料として利用するに当たって色分別が必要となるが着色カレット（特に黒、緑、青）の需要が少ないために、着色カレットがリサイクルされず、分別収集しても再資源化の目途がたっていない。今後、上記法律の施行に伴い、自治体による分別収集が増大すればこの問題の先鋭化が懸念されるところ、本問題の方途を早急に開発することが必要であった。ガラスびん業界における今後の技術開発課題である軽量化びんの開発と並び二大テーマの一つであると言える。

2. 着色ガラスびんの現状

ガラスびんは通常、金属イオン（鉄、クロ

〒672-8079 兵庫県姫路市飾磨区今在家 1351-1

TEL 0792-35-9968

FAX 0792-35-3746

E-mail: funato@abpax.ab-group.nc.jp

ム、コバルト等）の吸収による着色法とコロイド粒子による着色法で着色されているが、一旦着色されたガラスは再加熱熔融してもイオンの配位数の変化によって変色することはあっても無色のガラスに戻ることはない。従って、市場から回収される着色びんは、たとえ、色分別が完全になされていても無色びんの原料として再使用することは出来ない。又着色びんは無色びんと較べその生産量が少ないために常に生産している状況ではないので着色びんのカレットは当該色の生産があるまで保管することになる。もちろん、色分別の不十分な着色カレットは、無色びんには使用出来ないし着色びんの原料としても色調に影響を及ぼさない程度の極く僅かな量しか使用出来ない。一方、着色ガラスの生産面で、着色ガラスから無色ガラスへの製造切り替えは、溶解炉から着色ガラスを流し出しながら、無色原材料を投入し金属イオンを徐々に減少させていくために長期間の日数が必要で、多量の原材料や熱エネルギーが消費されてきた。又この時当然ながら中間色カレットが多量に発生しその再使用も困難であった。上記方法以外に、無色びんに着色樹脂のコーティングに

よる着色びん製造の方法もあるが、この着色びんも再熔融時に発泡、着色を伴うため、カレットとして無色びんへの再使用は制限され、この処理に困っていた。しかし着色びんは中身品質の保持など、商品の付加価値向上という目的があるため社会的ニーズを無視して無くすことは出来ない状況にある¹⁾。

3. 技術の概要（ゾル-ゲルガラスコーティング）

無色ガラスにカレットとして使用出来る着色びんを製造するには、回収した着色ガラスが再熔融したときに無色の品質的に安定したガラス素材に戻る事が必要である。

金属アルコキッド或いはその他の化合物を含む溶液を室温で攪拌すると、加水分解、縮重合が生じ金属酸化物のコロイド状粒子が生成した「ゾル」と呼ばれる溶液に変化する²⁾。この溶液に有機色素を均一に分散させ（この技術が一つのポイントである）、又特に紫外線カット等の機能性を付加するには紫外線吸収剤を添加する。この状態で特殊なコーティング法により無色のガラスびん表面に塗布し乾燥させると「ゲル」となる。この「ゾル」から「ゲル」への状態変化の際にびん形状に合った極く薄く且つ均一な被膜が出来る（この技術が二つ目のポイントである）。このコーティング被膜は300 mlクラスのびんで約90 mg 付着しており、その内ガラス塵の主成分と同じシリカが約50%を占める。残りが有機成分である。カレットとして再熔融されるときには、被膜中の極く微量の有機色素が熱により分解脱色し、再び無色のガラス素材に戻る。

4. ゾル-ゲルガラスコーティングびんの特性

有機色素を使用するためあらゆる色にコーティングが可能であり、且つこの着色コーティ

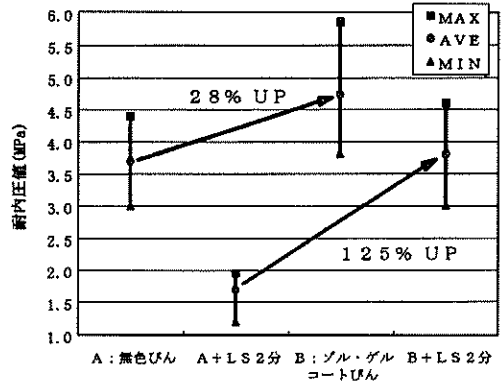


図1 耐内圧強度グラフ

ングガラスびんは、例えば450°C-1時間で完全に脱色し無色びんに戻る。

コーティング膜厚も約2 μm と非常に薄く、250°C程度で硬化処理出来るので省エネルギーである。この方法によって生成したコーティング被膜の耐磨耗硬度は樹脂コーティングに比して優れており、化学的耐久性も遜色のないものである。この被膜がびん表面を防御しているため、びんそのものに傷がつきにくく、初期強度も20%程度上がる（図1）ことから、それと同程度のびん軽量化が可能であると考え³⁾。また、食品、添加物等の規格基準（昭和34年厚生省告示第370号）第3. D. 1. に準拠した試験を財団法人 日本文化用品安全試験所で実施、有害物質は検出されず、食品容器として全く問題はない。

なお、図1中のLSとはラインシミュレート試験（擬似的に充填ラインを流したことを想定したテスト）の略。

5. 地域コンソーシアム研究開発事業について

ガラスびんは、色別に分別回収すればカレットとして再利用出来るが、実際にはこの分別はまだ不十分で、多大な費用と時間を費やしてび

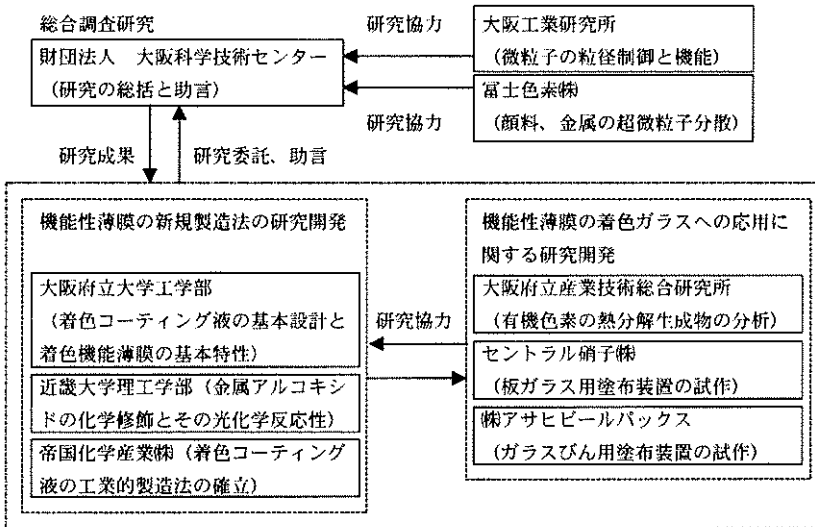


図2 地域コンソーシアムの研究開発体制

んの色分別作業が行われている。この分別作業の必要ない着色ガラスびんの出現が熱望されている。平成9年度、通商産業省（現経済産業省）の工業技術院の新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の地域コンソーシアム研究開発事業に採択され、2年半の期間で製品化を目指してプロジェクトを進めた。本プロジェクトの研究開発体制は、図2の通りである。

本プロジェクトでの当社の役割は、ガラスびんへの着色コーティング膜の強度評価、ガラスびん用塗布機的设计・試作及び塗布条件の最適化などである。以下に本プロジェクトにて取り組んできた内容について述べることにする。

6. 着色コーティング膜の性能評価と改良

6.1. 耐アルカリ性能の必要性

すでに当社で上市している、ウレタン樹脂コートびんは酒類関係の需要が多い。現在一般の酒類メーカーでは、繰り返し洗浄して再利用される、いわゆるリターナブルびんも多量に使用されており、びんは充填前に一度アルカリ洗

浄ラインを通し（60℃-2.5%NaOH-10分程度）、洗浄・殺菌される。本コートびんが採用された場合、まずワンウェイびんとして上市する予定で、リンサー程度の洗浄で十分であるが、酒類メーカーではその設備が十分に整っていないために、リターナブルびんと同様の洗びん条件にて洗浄されることが想定される。

そのため、市場に受け入れられるには、現行ウレタン樹脂コートびんの最低限の耐アルカリ性能を付加することが重要である。しかしながら、本コートびんの耐アルカリ性能は、60℃の2.5%アルカリに5分程度であり、この改良にまず取り組んだ。

6.2. 試料の作成

ガラスびんに着色コーティング液をフロー又はディップコートした後、約300rpmにて5秒スピンドし、更に30秒程度100rpmで空転させた。その後、250℃で10分間硬化させ、試料とした。

6.3. フェニル基の導入による改良

着色コーティング膜を形成するシリカ骨格に、疎水基であるフェニル基を導入することで、耐アルカリ性能が向上することがわかった。

フェニル基をもつフェニルトリメトキシシラン (PhTMS) と、それをもたないテトラメトキシシランオリゴマー (TMSO) の比率を変更したところ、表1に示すように、ある一定以上のPTMSが入ったものはアルカリ浸漬試験 (60°C-2.5%NaOH-15分) で浸食されなかった。

6.4. 樹脂添加による改良

更なる耐アルカリ性能改良と、びん表面の滑り性向上のため、コーティング液にポリオール等の樹脂添加を検討した。表2はアクリルポリオール (APO) とポリエステルポリオール (PEPO) とを0, 5, 10%添加した試料について、アルカリ浸漬後、ラインシミュレート試験 (LS) を行った結果である。添加比率を増やすことで性能の向上が見られる。

これら改良により、ワンウェイびんとしての十分な耐アルカリ性能を付加することが出来たと考える。

6.5. 輸送試験による性能評価

本着色コーティングガラスびんの市場テストを進めるにあたり、カートン包装形態にてト

表1 アルカリ浸漬結果

PhTMS : TMSO	アルカリ浸漬
30 : 70	×
50 : 50	○
70 : 30	○
100 : 0	○

○ : 剥離なし △ : 僅かな剥離 × : 明らかな剥離

表2 樹脂添加比率の比較結果樹脂比率

樹脂比率	アルカリ浸漬	LS 3分
0%	○	×
5%	○	△
10%	○	○

全て PhTMS : TMSO = 100 : 0

ラックによる長距離輸送を行うと、カートンとの摩擦で少量の膜剥離が発生することが判明した。この点の膜強度の改良について以下に述べる。

6.6. 評価方法

前述のフロー又はディップコート+スピン法によって作製した試料 (容量 720 ml ワインびん) を、写真1のように所定のダンボールカートンに箱詰めパレット5段積みした後、トラックにて輸送した。トータル 2100 km 輸送による着色コーティング膜へのダメージの程度を、膜剥離判定基準に基づいて評価した。判定は700 km 走行毎、計3回実施した。

6.7. フェニル基比率の変更と、シリコンレジン、ポリイソシアネート添加による改良

前述のフェニル基導入により耐アルカリ性能は向上したものの、水酸基の減少による膜硬度並びにガラスとの接着力低下が懸念された。

そこで当初、耐アルカリ性能を重視し PhTMS : TMSO = 100 : 0 としていた比率の最適化をはかった結果、必要な耐アルカリ性能を維持しつつ膜硬度を上げ、輸送による膜剥離を抑えることに成功した。また、着色コーティング膜へ柔軟性・滑り性を更に向上させる為、シリコンレジンとポリイソシアネートを添加を試みた。これら改良の前後で実施した輸送試



写真1 カートン包装のトラック積載状況 (右側がテスト品)

表3 輸送試験での不合格率

	コーティング液組成		輸送距離		
	PhTMS : TMSO	添加樹脂	700 km	1400 km	2100 km
改良前	100 : 0	・APO ・PEPO	11.1%	37.0%	45.6%
改良後	50 : 50	・シリコンレジ ・ポリイソシアネート	1.3%	2.1%	6.7%

験結果を表3に記す。

判定基準については、2mm²以上の剥離が発生したものを不合格としている。

なお、改良後については、輸送距離700kmまでは空びんで、それ以降は中身を充填し、ラベル札貼してから輸送した。(弊社から700km離れたユーザーを想定した試験であり、中身を充填することでコーティング膜への負荷は大きくなると推察される)

試験結果の通り、改良後は大幅に不合格率が低くなった。

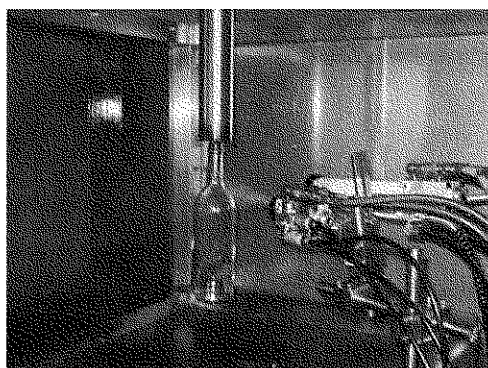


写真2 スプレーによる成膜テスト

7. スプレーコーティング技術の開発

7.1. スプレーの優位性

最後に、現在開発中であるスプレーコーティング技術について述べる。スプレーは従来のフローやディップに比べ、

- (1) エンボス及び刻印等のあるデザインびんや、変形びんへのコーティングが可能
 - (2) コーティング液の使用量が少ない
- 等の優位性があり、本着色コーティングびんを広めていく上で必要不可欠なものとする。

7.2. スプレー式塗布装置による成膜テスト

写真2は、試作したスプレー式塗布装置による成膜テストの様子である。写真2のように、本試作機はスプレーガン固定で、ガラスびんがサーボモーターにて自転しながら上昇していく際にコーティングする。

容量720mlクラスのワインびんの場合、びんの高さ方向を4つの区分(びんの口部、首

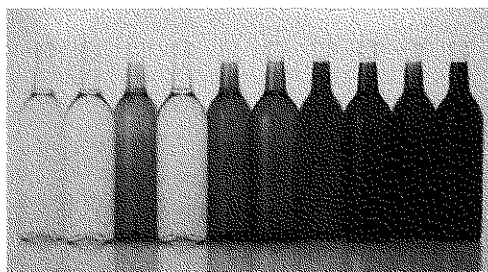


写真3 様々な色のコーティングガラスびん

部、肩部、胴部)に分け、それぞれの位置についてびんの回転数及び上昇スピード等を変えて成膜テストを実施した。結果及び考察は次の通りである。

- (1) 720mlクラスのワインびんで、1本当たり9秒近くコーティングに時間がかかっており、量産化のためにはもっと成膜条件をつめる必要がある。また、塗着効率

等の点についても、高効率化が必要である。

- (2) エンボス及び刻印等のデザインのあるびんについては、本スプレー試作機にてコーティング可能だが、角びんについてはコーナー部がムラになる為、スプレーガンを可動式に変更するなどの対策が必要と考えられる。
- (3) 膜強度については、従来の方法と比較し同等であることが判った。

8. ま と め

着色コーティング膜の強度については、ラボスケールでの評価項目については実用レベルまで向上したと判断している。しかしながら、長距離トラック輸送を行った場合には微小な膜剥離が発生する。この点については更なる改良を

進めるとともに、市場テストも進めて行きたい。

ガラスびん用塗布機的设计・試作を含めた塗布条件の最適化については、今回試作した塗布装置を参考にして、量産化するための品質の安定した高生産性塗布装置を設計して行きたい。試作機段階での塗布条件については、今後は角びん・楕円びんなどのいわゆる変形びんでも均一に塗布出来る条件の最適化が必要である。

参 考 文 献

- 1) M. Ueda, M. Funato, and H. Kanazawa: “ソフト・ドリンクス技術資料”Ⅲ, (1997)
- 2) 中澄博行: 色材, 68[4], 245-251 (1995)
- 3) H. Nakazumi, T. Ikai, K. Tadanaga, T. Minami, M. Ueda, M. Funato, and H. Kanazawa: ‘Color Coating for Glass Bottles Enabled Recycling by the Sol-Gel Method Using Organic Colorants’: 2nd ICCG, Abst. 28 (1998)