

第2章 調査研究の報告

2.1 メカニカルリサイクル

メカニカルリサイクル手法（超洗浄手法）は、回収したPETボトルに何らかの誤使用等で人間の健康上に悪影響を及ぼす汚染物質、例えば有害物質等が吸着されることを想定し、その場合でも健康上に悪影響を及ぼさないレベルまで汚染物質を除去し、BTBのような食品とリサイクルPET樹脂が直接接触した場合でも安全性を確保する手法である。メカニカルリサイクル手法は、リサイクルPET樹脂の安全性を確保するのが目的であり、品質・物性の向上は二次的なものである。

品質は原料ソースであるリサイクルフレークの品質レベルに大きく左右され、特にリサイクルフレークを溶融押出してペレット化する際、フィルターメッシュより大きい固形異物は除去できるが、フィルターメッシュより小さい固形異物、PET樹脂の溶融押出し温度条件260～280℃で溶融するポリオレフィン（例：PE、PP、PVC、PS）、熱劣化したPET、接着剤等は製品ペレット中にコンタミとなって混在する。

このようなりサイクルPET樹脂とバージンPET樹脂をブレンドし、清涼飲料ボトル等のPETボトルを製造すると、透明性低下・b値（黄色味）アップ・異物の形で発現し、商品性・安心性・官能性に影響を及ぼすおそれがある。

BTBを実現するには日本容器包装リサイクル協会が「再商品化製品の品質基準」で定めたコンタミ混入規格限度より、さらに厳しい品質特性が求められる。

2.1.1 目的

BTB検討技術委員会がBTBの実現の手段として考えているメカニカルリサイクル手法は、海外で実績があり比較的実用化しやすい手法として対象に取り上げた。

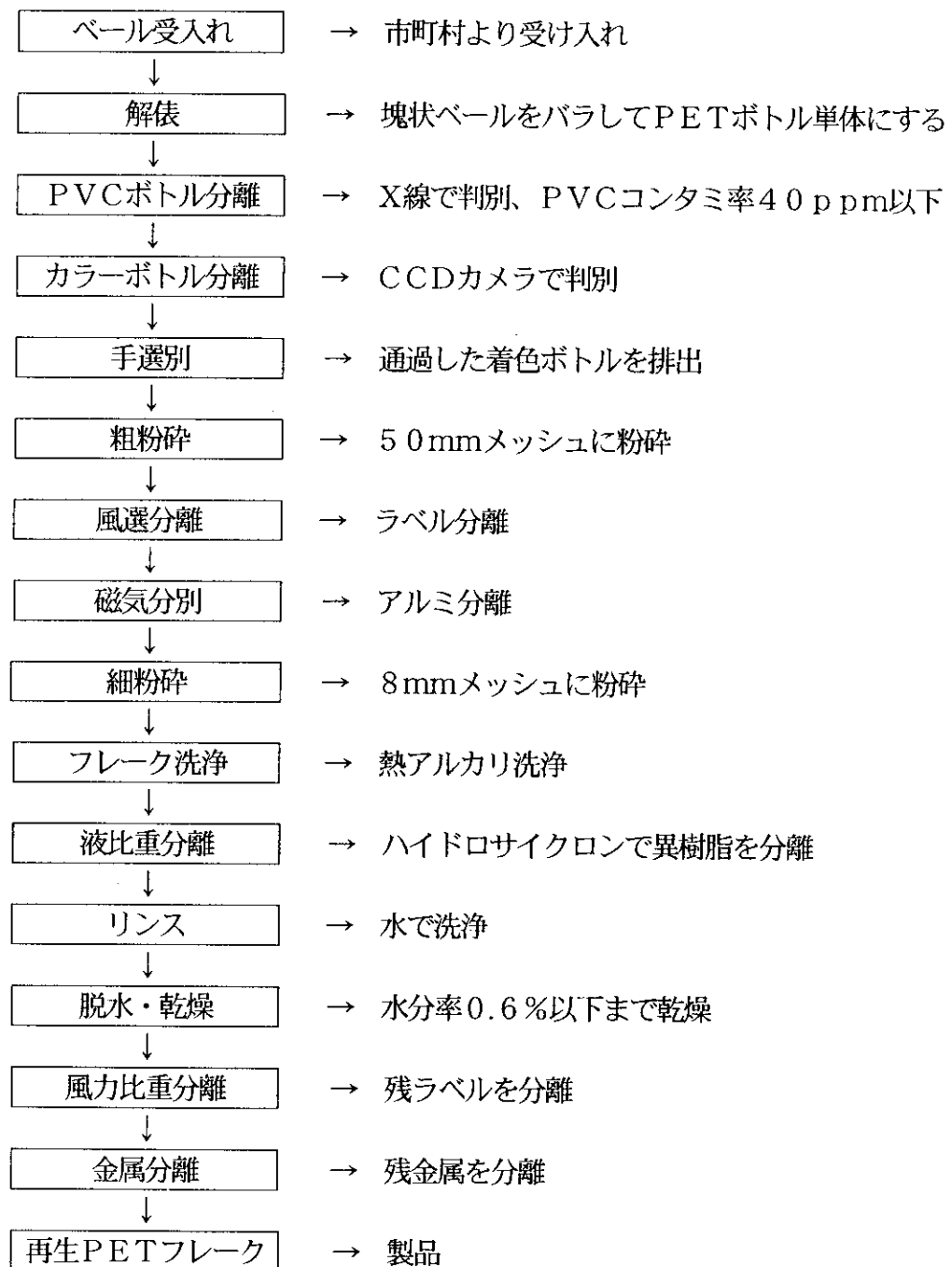
設備的には現在のアルカリ洗浄しているリサイクル製造設備のペレット化設備を改造、および固相重合工程を新設することで可能となる。容器製造については、リサイクルPET樹脂とバージンPET樹脂とをブレンドする設備を付加するだけで変更可能となる。

メカニカルリサイクル法によるBTBの実現は、リサイクルPET樹脂の用途拡大を図る有効な手段となるが、消費者が疑義を感じることなく安心してリサイクルPET樹脂を使った食品用途商品を購入できるよう、安全衛生性と上述の問題点解決を考慮して研究する必要がある。

2.1.2 回収フレークの季節変動調査結果

2.1.2.1 フレーク製造工程（PETボトルの再生処理）

分別収集されたPETボトルは再商品化工場でフレークになり、資源として再生される。フレーク製造工程は各再商品化工場の設備により多少異なるが、代表的な例を下記に示す。



2.1.2.2 調査の目的および対象

PETボトルの主用途である清涼飲料は消費者の好みを反映して、容量・飲料の種類・カラーボトルの比率等の季節変動が考えられる。また、回収される地域による差も生じる。

回収PETボトル中にPET以外のボトルも混入するし、キャップ・ラベルは当然混入して回収される。そのため、フレーク製造工程で選別めかなり厳密に行なわれているとは言え、PETボトル以外の異物の混入も考えなければならず、フレークの品質にバラツキが生じる可能性も出てくる。

工業原料となるフレーク品質のバラツキは、当然製品の品質に結びつくためフレーク品質のバラツキはできるだけ少ないことが望まれる。

全国の再商品化工場全てに亘って、フレークの季節変動を分析すれば良いのは当然であるが、今回は代表的な再商品化工場である、よのペットボトルリサイクル(株) (以下「YPR」と略す) の1998年11月～1999年9月までの11ロットのフレークを対象とした。一工場を調査対象にし、約1年間のフレーク品質の変動を調査することによってフレーク品質の季節変動の有無を調査することを目的とした。

2.1.2.3 分析方法および結果

成分分析(異種樹脂成分、無機物)、フレーバー分析(揮発性成分)、溶出物分析を行なった。「2.1.2.3 添付資料 回収PETフレークの溶出試験・異物分析」に分析方法のフローチャートを示す。

(1) 成分分析

フレーク状態での異種樹脂成分分析を以下の方法で行った。

比重分別、形態観察、分別異物の機器分析(赤外分析等)、フレークの無機成分半定量分析(蛍光X線法)を行なった。分析結果は「2.1.2.3 添付資料 表-2～5」に示す。

- ・ 99.8%以上がPETであるが、種々のPET以外の成分が検出された。
- ・ 比重1.0～1.3のものにわずかに差があったが0.1%以下の差で変動と言えない。
- ・ 分別異物の中で量的に多いのはポリアリレート、ポリカーボネートである。
- ・ 無機成分で目立つのはNa、Al、Si、P、Ca、Fe、Ge、Sbで付着している土砂、フレーク中の触媒、アルカリ洗浄に起因する無機成分も含まれた。

(2) フレーバー分析

パージ&トラップ法で揮発分を抽出し、ガスクロマトグラフで分析した。結果を「2.1.2.3 添付資料 表-6」に示す。

- ・ リモネン、ノナナール(柑橘系香料)、BHT(酸化防止剤)が検出された。
飲料成分がボトルに吸着したものである。(検出量はppbオーダー)

(3) 溶出物分析

溶出条件は下記で、浴比はフレーク約20gに対して溶媒800mlとした。

- ・ 水 95℃×30min
- ・ 20%エタノール 90℃×30min
- ・ n-ヘプタン 60℃×60min

また、20%エタノールで6試料、n-ヘプタンで4試料については溶媒量を15～20

倍にした大量溶出試験も行った。結果を「2.1.2.4 添付資料 表-7~9」に示す。検出量が少なく誤差が多いが、ブランクと比べるといずれの溶媒でもフレークからの溶出量の方が多い。しかし、ppmオーダーで2~3倍程度であった。

- 1) 水、20%エタノールによる抽出物ではテレフタル酸塩が主成分であった。回収フレークのアルカリ洗浄の影響と思われる。
- 2) n-ヘプタン抽出物ではPET由来成分はほとんどなく、脂肪酸塩、PEG/PPG、シリコンなどが検出された。いずれも人の生活環境下で一般的に存在する物質である。

2.1.2.4 まとめ

- (1) 99.8%以上がPETであるが、PETボトルの材料として一部使用されているポリアリレート、CHDM（シクロヘキサジメタノール）等の共重合成分が検出された。
- (2) 香料由来と思われる成分も検出しているが量はわずかである。
- (3) 抽出物はテレフタル酸塩が主成分で、フレークのアルカリ洗浄に起因すると思われる。
- (4) 12月から3月までのフレークで溶出物が若干他の月より多く、季節変動がわずかにあるようなデータとなっているが、ppm・ppbオーダーでの差異であり原料（回収ボトル）に季節変動があったという結論は出し難い。
むしろ、分別回収の意識の向上により、回収ボトルの品質が次第に向上してきていると推察したい。

以上のことより、再生フレーク品質に季節変動はない、と結論できる。

2.1.3 一般的メカニカルリサイクル手法

海外では数多くのBTB手法としてメカニカルシステムが開発されており、また国内でも開発が進められている。「2.1.3 別表-1 メカニカルリサイクルの方式と特徴」に当委員会が調査したシステムを記載する。

基本的処理方法はリサイクルフレークをベント式押出機でペレット化する。この工程で汚染物質、特に揮発性物質はベントからある程度揮発する。またフィルターにより固形異物は除去される。次いで固相重合に移行するが、ここでは長時間、200℃以上の窒素ガス気流下で重合を行い、残存する汚染物質を揮発すると同時にIVアップを図る。

一方、フレーク状態で固相重合を先行し、後にペレット化する方法もある。この方法は、拡散距離が短く表面積が大きいフレーク状態で固相重合を先行することで、短時間で効率的に汚染物質除去を図る手法である。後述の三井・ホソカワ方式はこれに該当する。

いずれの方式も一長一短があるが、ポイントとしては汚染物質および異物の除去能力、リサイクルPET樹脂の熱劣化対策、製造コスト等の要因で選択されるべきである。

2.1.4 BTBの研究

2.1.4.1 FDAの安全性指針

(1) 基本的な考え方

日本にはリサイクルPET樹脂の食品と直接接触使用について、現時点で規格基準はない。安全性を評価するに当たり、FDAが1992年に「食品包装にリサイクルプラスチックを使用することに関し考慮すべき問題点」(Points to Consider for the Use of Recycled Plastics in Food Packaging : Chemistry Considerations) で発表した安全性のガイドラインを指針とした。

(2) 汚染物質濃度

このガイドラインの中で、汚染物質が100%内容物へ溶出してくるものと仮定し、許容し得る摂取量に対応する汚染物質の残存濃度を規定している。リサイクルされた食品接触の製品から食品中に移行し摂取される汚染物質は、0.5ppb以下のレベルであれば一般的に発ガン性のリスクを無視することができるとしている。

(1992年当時は1ppbであったが、後に0.5ppbに変更)

さらに、1日の摂取量が0.5ppbを超えて影響を与えないPETの汚染物質の最大値を計算している。

PETボトルから食品に移行する汚染物質の移行量の関係式は次式がある。

$$CF \cdot \langle M \rangle = CF \cdot \sum_{i=1}^4 (M \cdot f \tau)_i = \text{食事時の濃度}$$

CF : 消費係数 (PETでは0.05) M : 食品疑似溶媒中の移行物質の濃度

i : 4種類の食品分類 (水性、酸性、アルコール性、油性)

f τ : 分配係数 (PETでは1.0)

上記式に当てはめて計算すると、包装材料中の汚染物質濃度は215ppbとなる。

したがって、リサイクルPETから製造されたPETボトル中に215ppbの汚染物質が存在し、さらにそれが100%食品中に移行したと仮定すると、食事時の汚染物質は、0.5ppbとなる。

(3) 推奨代理汚染物質

消費者の誤使用等を模擬試験するための代理汚染物質としては、化学的・物理的特性を包含すべきであり、揮発性・無極性、揮発性・極性、不揮発性・無極性、不揮発性・極性の有機化合物から選択される。その例としてトルエン、クロロホルム、リンダン、ダイアジノン等が挙げられるが、模擬試験時の環境汚染を配慮し、上記推奨物質は化学的・物理的に似たモデル汚染物質を使用する。

(4) 採用代理汚染物質

今回の試験ではFraunhofer Institute が公表したガイドラインに準拠したChallenge Test 方式を採用した。これは代理汚染物質のカクテル (汚染物質の混合) を用いる方式でありFDAアプルーバル取得に広く採用されている。

2.1.4.2-1 URRC,PTI処理リサイクルPETの評価

YPR製リサイクルフレックを米国URRC社、PTI社に送りメカニカルリサイクル処理を依頼した。数量的にはURRC品はロングラン試験まで、PTI品については基礎評価に留める考えで送付した。処理後、戻ってきたペレットの基礎物性評価とロングラン試験を実施したので、その結果を以下に記載する。

URRCシステムは、アルカリ処理でリサイクルフレック表面を解重合するので、最も高品質が期待されること、またPTIシステムはFDAで認可され、オーストラリアで商業化しており現実性が高いことから選択した。

なお、両方式共に日本コカ・コーラ株の好意で処理のアプローチをお願いした。

(1) 基礎評価

1) 外観検査結果

- ・両方式共に包装形態が悪く、外的要因による異物等の混入が認められた。
- ・製品ペレット中に相当量のPET微粉末の残存が認められた。
- ・URRC処理はアルカリでフレック表面を解重合しているためペレットb値が低くなると想定していたが、PTI処理より高い結果となった。
- ・評価結果の詳細は、「2.1.4.2-1 添付資料-1 URRC,PTI処理リサイクルPETの調査・分析」を参照。

2) 一次評価結果

- ・色差計によるLab、IV値、段付きプレートでのヘーズ、紡糸工程でのろ過圧力挙動を評価した。その結果、特筆した特徴は出ていないが、ろ過圧力上昇が早く異物・PET微粉末の混入の影響が懸念される。
- ・製品化想定での30%リサイクルPETブレンドボトルは、両方式共に透明性・b値でバージンボトルとの差がでると推定される。
- ・評価結果の詳細は、「2.1.4.2-1 添付資料-1」および、「2.1.4.2-1 添付資料-2 PETボトル回収チップの分析」を参照。

3) 二次評価結果

一次評価は、PET微粉末混在状態で評価したが、微粉末は高度に結晶化し樹脂特性が低下すること、さらに異物等のコンタミが考えられることから、微粉がない状態でLab、段付きプレートのヘーズ、紡糸でのフィルター詰まりの基本特性を分析した。その結果は次のようになった。

- ・紡糸でのろ過圧力上昇は低減するが、バージン樹脂との差はかけ離れており異物のコンタミ成分が多いことが判った。

詳細は、「2.1.4.2-1 添付資料-3 フィルトレーションテスト (第2回)」を参照。

- ・フィルター詰まり物質は主にPET劣化物・無機物(ゴミ)等であった。
詳細は、「2.1.4.2-1 添付資料-4 回収チップ紡糸テストフィルター詰まり物分析」を参照。

- ・段付きプレートのヘーズ測定では、PET微粉末有無の差は小さかった。
詳細は、「2.1.4.2-1 添付資料-5 URRC,PTI処理リサイクルPET水洗浄後の物性・分析」を参照。

4) 基礎物性評価のまとめ

両システムの分析結果を比較すると、P T I 処理の方が樹脂特性においてヘーズ・b 値が低く、D S C による降温時の結晶化ピーク温度 ($T_c 2$) の上昇も小さい。

(2) ロングラン試験

URRCに依頼してメカニカルリサイクル処理したYPR製リサイクルPET樹脂のB T Bの可能性に関し、ボトル製造上の問題点をクリアにするため、清涼飲料ボトルでロングラン試験を東洋製罐株が担当し実生産機で実施した。

評価項目は異物等の発生率・成形加工性・外観性を対象とした。

1) 試験の仕様

- ・材料：URRC処理リサイクルPET樹脂30wt%とバージンPET樹脂70wt%をブレンド、合計使用量は2,000Kg
- ・ボトル：アセプティック500ml
- ・設備：汎用量産射出成形機および汎用量産ブロー成形機

2) 結果

- ・射出成形性：特に問題なし。
- ・ブロー成形性：特に問題なし。
- ・異物検査機での排出率

成形本数：74,495本

(連続生産に移行するまでのスタート時の5,647本は除く)

排出本数：797本(バージンPET判定基準で自動検査機で排出)

発生率：1.07%

[内訳] 異物小 46% 概略 0.7mm以下
異物中 45% 概略 0.7~1.0mm
異物大 9% 概略 1.0mm以上

- ・異物の種類：黒点となっている物がほとんどで、分析結果はPETの炭化物が主成分であった。

・Lab、ヘーズ

サンプル	肉厚 (mm)	ヘーズ (%)	Lab		
			L値	a値	b値
URRC30%ボトル	0.31	3.3	92.9	-0.08	0.75
バージンボトル	0.33	2.5	93.0	-0.11	0.95

b値(黄色味)は数値的に大きな差はないが、ボトル口元・底部の厚肉部で顕著な差が出ている。

3) ロングラン試験結果のまとめ

基礎評価の段階で懸念した異物は、実生産機で成形したボトルに発現した。

原因として、URRC設備の工程管理と送付したYPRフレーク品質に起因すると推定している。

2.1.4.2-2 Schmalbach 処理リサイクルPETの評価

メカニカルリサイクル処理PET樹脂を最初に評価したのがこの方式である。

試作評価は株吉野工業所が実施しており、内容的にはロングラン生産した時の異物発生・生産上の問題を洗剤ボトルで、食品用途としての官能・材質・溶出試験については飲料ボトル（耐熱ボトル）で実施した。

(1) 洗剤ボトルのロングラン試験

1) ロングランテスト用リサイクル樹脂

YPR製フレークを、Schmalbach 社（米国）でスーパーサイクル処理しリサイクルPETペレットを試験に供した。

2) ロングラン試験用材料仕様

バージン樹脂70%とSchmalbach 処理リサイクルPETペレットを30%混合した。

3) リサイクルボトルの試作

300ml 洗剤PETボトル、205,128本（リサイクルペレット2トン分）を連続2日間、本生産ラインで生産した。

4) リサイクルボトル評価のまとめ

・成形性確認

成形条件、生産上の問題はなかった。

・検査機による検査

全高検査、リーク検査、偏肉・形状検査に問題はなかった。

・異物検査

リサイクルボトル205,128本の検査機による結果は、異物ボトル642本で不良率は0.31%であった。「2.1.4.2-2 別表-1 検査機による検査結果」を参照。

さらに、検査機通過したリサイクルボトルを検査員による抜取り目視検査では、検査総数3,456本中に異物ボトルは43本で1.24%であった。

「2.1.4.2-2 別表-3 検査機通過ボトルの抜き取り目視検査結果」を参照。

異物の材質分析では、石・木・シリコンゴム・ニトリルゴム・テフロン・ABS・PET・アルミニウム等が検出された。「2.1.4.2-2 別表-4 異物の材質分析」を参照。

(2) 評価試験用の耐熱500mlリサイクルPETボトルの試作

官能試験、材質試験、溶出試験を行う目的で耐熱PETボトルを試作し評価を行った。

1) リサイクル材料の混合割合

テスト材料種類	リサイクル材料の混合率(%)
A	0(バージンPETのみ)
B	10
C	30
D	100(リサイクルPETのみ)

2) リサイクルボトルの分析評価

・分析機器・項目

分析依頼先 サン分析センター

分析機器

ガスクロマトグラフ (GC) : AA、EG、DEG

液体クロマトグラフ(HPLC) : TPA、BHET、MHET、MMT、
DMT、CT

プラズマ発光分析 (ICP-AES) : 金属類

3) 分析結果のまとめ

- ・リサイクルPETはSb触媒樹脂も含んでいる関係でSb、Coの検出があった。
- ・Si、Feが検出されたが、これらは系外からのコンタミと推定される。
- ・リサイクルPETボトルのAA(Acetaldehyde)は、低い値であった。
「2.1.4.2-2 別表-5 リサイクルボトルの材質分析」を参照。
- ・水での溶出試験は、リサイクルPET100%とコントロールのバージンボトル間で際立った有意差は認められず同等の溶出結果となった。
「2.1.4.2-2 別表-7 水での溶出分析」を参照。
- ・45%と20%エタノールでの溶出結果は、リサイクルPET100%とコントロールのバージンボトル間で際立った有意差は認められず同等の溶出結果となった。
「2.1.4.2-2 別表-8 45%アルコールでの溶出分析」および「2.1.4.2-2 別表-9 20%アルコールでの溶出分析」を参照。
- ・4%酢酸での溶出試験は、リサイクルPET100%とコントロールのバージンボトル間で際立った有意差は認められず同等の溶出結果となった。
ただし、ブランクのAA値が極めて高いのは、酢酸溶出液中のコンタミと推定されるが、測定値のバラツキも多く信頼性は低い。「2.1.4.2-2 別表-10 4%酢酸での溶出分析」を参照。

(3) まとめ

今回のテストでは、メカニカルリサイクルボトルの材質・溶出試験結果はバージンボトルと有意差がなかった。Schmalbach 処理メカニカルリサイクル品のボトルの問題点は、異物の混入である。

2.1.4.3 代理汚染物質の吸着と洗浄

安全衛生性の評価は、当委員会で評価実験が可能なビューラー社を選択し、FDAアプルーバルに準拠して Fraunhofer Institute が公表したチャレンジテスト法を採用した。

(1) 代理汚染物質の選定

代理汚染物質は下記物質とし混合系のカクテルテストとした。今回採用した代理汚染物質はビューラー社がFDAにアプルーバルを申請した3水準汚染物質濃度の中の最大濃度とした。その理由は、ビューラー社は食品用途設備を製造している会社であり周囲に与える環境への影響、毒性物質の処理問題等を配慮して決定した。

また、安全衛生性とは別に商業化する場合、製品の官能に与える影響を評価する必要があるため、別途、TCA、モーターオイル混合汚染物質の試験を追加した。

代理汚染物質と添加濃度

化学特性	代理汚染物質	濃度	汚染方式
揮発性・極性	クロロベンゼン	1000 ppm	FDA申請対象 6物質混合汚染
	トリクロロエタン	1000 ppm	
揮発性・無極性	トルエン	1000 ppm	
不揮発性・極性	ベンゾフェノン	1000 ppm	
	ステアリン酸メチル	1000 ppm	
不揮発性・無極性	フェニルシクロヘキサン	1000 ppm	
官能評価用物質	TCA (注-1)	100 ppm	2物質混合汚染
	モーターオイル(注-2)	100 ppm	

(注-1) 2,4,6 トリクロロアニソールで閾値がppm、極めて官能性に影響する。

(注-2) トヨタ純正キャスルオイル

(2) 汚染方式

上記代理汚染物質・濃度でフレークに添加し、50℃-7日間の密封保存。

(3) 試験材料

テスト	素原料	代理汚染物質	洗浄方法	目的
テスト-1 Challenge Test-1	YPR製 フレーク	FDA, 6汚 染物質・濃度	なし	FDA申請準拠試験。 (非定常事態の過酷試験)
テスト-2 Challenge Test-2	YPR製 フレーク	FDA, 6汚 染物質・濃度	YPR洗浄条件。 (三井化学エンジニ アリング(株)で実施)	汚染物質混入想定試験 (定常状態の溶出性・官能 性評価)
テスト-3 Challenge Test-3	YPR製 フレーク	官能2成分	YPR洗浄条件。 (三井化学エンジニ アリング(株)で実施)	官能物質混入想定試験 (定常状態の官能性評価)
テスト-4 (比較)	YPR製 フレーク	なし	なし	対比用

(4) メカニカルリサイクル処理方法

メカニカルリサイクルはビューラー方式で下記工程で処理する。

(汚染) フレークの溶融押出ペレット化 → 結晶化 → 固相重合

(5) 分析評価内容

1) 代理汚染物質の吸着量評価

フレーク中に汚染物質がどれだけ吸着するか、吸着量と経時の関係について、50℃保管で各代理汚染物質濃度の関係性を評価した。

吸着量分析内容一覧

保存期間	FDA準拠6物質		官能影響2物質	
	洗浄前	洗浄後	洗浄前	洗浄後
50℃-7日間保存	○	○	○	○
50℃-1ヶ月保存		○		○
50℃-2ヶ月保存		○		○
50℃-3ヶ月保存		○		○

2) 残留汚染物質濃度と溶出試験

残留汚染物質濃度は工程別に分析を行い、溶出試験は耐熱PETボトルを成形して行った。溶出試験の条件は下記とした。

- ・溶媒は水、20%アルコール、4%酢酸
- ・充填温度は水85℃、20%アルコール55℃、4%酢酸40℃
- ・保存期間は40℃で14日間、90日間

残留汚染物質濃度と溶出試験分析一覧

除去工程	汚染6物質 洗浄なし	汚染6物質 洗浄あり	官能2物質 洗浄あり	コントロール
初期フレーク濃度	○	○	○	
押出ペレット後	○	○	○	
結晶化後	○	○	○	
固相重合後	○	○	○	
耐熱PETボトル成形後	○	○	○	
溶出試験(3条件-2水準)	○	○	○	
官能試験		○	○	○

2.1.4.4 ビューラー方式の脱着実験

(1) 選択の背景

1) システム選定理由

安全性の評価として、当委員会は下記条件で試験ができることを条件に選定した。

- ・メカニカル処理システム技術の開示ができること。
- ・立ち会い実験が可能なこと。
- ・当委員会が計画している試験が可能であること。
- ・メカニカル処理技術に優れ、FDAにアプルーバルを申請していること。

これらの条件を満足するシステムとして、ビューラー社のシステムを選定し、代理汚染物質を吸着させ除去効果の評価を行った。

2) ビューラー社の紹介

ビューラー社はスイスの設備メーカーで、主に加工食品製造設備（チョコレート、パスタ等）、ダイキャスト、インキ混練機、またPET樹脂の固相重合機分野では世界の40%以上のシェアを有している企業である。

3) ビューラーシステムの特徴

ビューラーシステムの最大の特徴は押出機にある。一般的な押出機は1軸または2軸のベント式押出機を採用しているのに対し、Ring Extruderと言われ12個のスクリーがリング状に付いている押出機を採用している。この場合、体積当たりの表面積を大きくすることができるので、ベントより汚染物質を排出する効果が増大する。

また、PETの固相重合設備では最大600トン/日（20万トン/年）の処理技術を誇っている。特徴は結晶化工程を窒素ガス流で攪拌するシステムで、物理的攪拌法と比較して生成するPET微粉末が極めて少ないこと、固相重合塔はルーフトタイプを採用しPET同士のブロッキングを防ぐ仕様となっている。したがって、メカニカルリサイクル設備としては最善設備と考えて良い。

(2) 脱着実験

1) 事前打ち合わせ

実験に先立ち、試験の方法・サンプリング・日程等について詳細なスケジュールを打ち合わせた。

ビューラー社は、すでに予備試験を実施済みで固相重合時間とIV値の関係まで調査済みであった。当委員会はIV値を $IV=0.8$ と設定し、固相重合時間を予備試験結果から10時間とした。

2) 試験手順

① ペレット化

ペレット化の順序は汚染の低いレベルから高いレベルに移行した。

無添加フレーク→官能2成分→FDA6成分（洗浄有り）→FDA6成分（洗浄なし）
（テスト-4）（テスト-3）（テスト-2）（テスト-1）

・ペレット化押出条件

スクリー回転290rpm、180Kg/hのビューラー設定条件とした。

② 結晶化条件

ビューラー条件の窒素ガスを用い、175℃の雰囲気中で30分乾燥した。

③ 固相重合条件

結晶化後、窒素ガス215℃に昇温し、2時間毎にサンプリングを行いながら10時間の固相重合を行った。

④ 冷却

固相重合後、ブロッキングしない程度まで冷却し包装。

(3) ビューラー社での立ち会い実験結果

テスト結果は当委員会の目的の全てが満たされており、サンプルは国内に持ち帰って汚染物質の工程別分析・成形試験・溶出試験・官能試験の総合試験を行うこととした。

なお、ビューラー社が行った試験結果は、「2.1.4.4. 添付資料-1 ビューラー社の試験結果報告(1)」, 「2.1.4.4 添付資料-2 ビューラー社の試験結果報告(2)」を参照。

2.1.4.5 三井・ホソカワ方式の脱着実験

(1) 背景

1999年度の新エネルギー・新技術総合開発機構の環境技術分野開発プロジェクトとして三井化学エンジニアリング(株)・ホソカワミクロン(株)の「再生PETフレークの超洗浄・固相重合技術開発(以下「三井・ホソカワ技術」)」が実行された。その技術の詳細は、「2.1.4.5 参考資料 再生PETフレークの超洗浄技術」を参照。

この技術の基本コンセプトは、既存のリサイクルプラント(YPR、NPR等)に設備を付加して、BTBの実現を目指したものである。

その手法はアルカリ洗浄したフレークを①高温窒素による加熱拡散と②押出機による熔融脱気、ろ過により高度な洗浄を実施して、汚染物質を食品用途ボトルに再利用可能レベルまで低減することを目的とした技術で、日本では初めての超洗浄技術である。

この「三井・ホソカワ技術」には、他とは異なりフレークを先に超洗浄・固相重合するという特徴があり、これはBTBばかりでなく Bottle to Sheet または PET Sheet Recycle に適応可能である。

(2) 代理汚染物質の吸着と洗浄

2.1.4.3の項に記載したものと同様な手法で、代理汚染物質を三井化学エンジニアリング(株)が吸着・洗浄を実施した。

(3) フレーク固相重合

高温窒素によるフレークの固相重合を下記条件で、ホソカワミクロン(株)において2バッチ実施した。

フレーク固相重合条件

項 目	条 件
固相重合時間	7 時間
バッチサイズ	2.6 Kg/バッチ
重合圧力	大気圧
ガス種	窒素
ガス流速	1.0 Nm ³ /h
ガス温度	20.5℃

(4) 溶融脱気、造粒処理

固相重合後のフレークを押し出し機で溶融脱気、ろ過の処理を行なった。

押し出し機：70φスクリー単軸2ベント押し出し機

・シリンダー構成と温度

フィード ↓		ベント V1 ↑		ベント V2 ↑					
C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	D1	D2	
285℃	296℃	275℃	260℃	261℃	261℃	263℃	262℃	262℃	

・押し出し条件

項 目	条 件
原料フレーク (固重済み)	3.6 Kg
ベント真空度 V1	-7.15 mmHg
V2	-7.58 mmHg
スクリー回転数	20.2 rpm
押し出し量	2.90 Kg/h
スクリーン	200 mesh

(5) 結晶化条件

エアオープン式棚段乾燥機で、常温から30分で135℃まで昇温し、下記条件で結晶化を実施した。

項 目	条 件
結晶化時間	60分
温度	135℃
圧力	大気圧
雰囲気	大気
バッチサイズ	11.5 Kg/バッチ

(6) 結果

原料フレーク (IV=0.722) から三井・ホソカワ方式処理を実施し、固相重合ペレット (IV=0.779) を2.2Kg試作し、これを供試料とした。

2.1.4.6 リサイクルボトルの試作

(1) 試験に供したリサイクル樹脂

2.1.4.4 および2.1.4.5 の項で試作したビューラー社製4種類、三井・ホソカワ製1種類のリサイクルPET樹脂、およびバージン樹脂1種類の合計6種類の樹脂について溶出試験・官能試験に供する評価用ボトルを成形した。

6種類の試験材料は、下記仕様樹脂とした。

テスト	素原料	代理汚染物質	洗浄方法	固相重合
1	YPR製 フレーク	FDA 6汚染物質	なし	ビューラー社
2	YPR製 フレーク	FDA 6汚染物質	YPR洗浄条件 (三井化学エンジニアリング㈱で実施)	ビューラー社
3	YPR製 フレーク	官能2成分	YPR洗浄条件 (三井化学エンジニアリング㈱で実施)	ビューラー社
4	YPR製 フレーク	なし	なし	ビューラー社
5	YPR製 フレーク	FDA 6汚染物質	YPR洗浄条件 (三井化学エンジニアリング㈱で実施)	三井・ホソカワ
6	バージン	—	—	—

(2) リサイクルボトルの成形

リサイクルPETボトルをテストラインで成形したが、各工程はほぼ本生産の条件に合わせた。

1) 材料の混合・乾燥

リサイクルペレット30部とバージンペレット70部の重量を個々に計量し、両ペレットを容器に入れ、良く攪拌混合した。

次に成形時の加水分解によるIV値低下を防ぐため、混合材料を乾燥した。

IV値が低下するとブロー成形性が悪くなり、付随してAA(アセトアルデヒド)の発生率上昇、結晶化による白化につながる。

乾燥条件：除湿乾燥機（ホッパードライヤー）中で温度135℃にて2.5時間以上乾燥する。通常、この乾燥条件でペレットの水分率は50ppm以下になる。

2) 射出成形

通常260℃～300℃の設定温度で熔融したPET樹脂をプリフォーム金型に射出し、直ちに急速冷却する。

透明なPETボトルを得るためには、プリフォームを急冷し分子を非晶状態に保つ必要がある。不透明となる結晶化は、130℃～230℃の範囲で促進するので、この温度

以下に急速冷却することで透明性を保持できる。

今回、射出成形条件は、バージン材料とリサイクル材料混合系の設定条件で、6種類のプリフォームを成形した。

各材料でプリフォームを射出成形するが、前に成形した混合材料からのコンタミを防止する目的で、射出成形後のクリーニングはホッパードライヤー内を空にしてからバージン材を入れて数回突き出しを行い、前の混合材料の除去を確認後、次の混合材料を突き出して射出成形を行った。

3) 口元部（ネジ部）の白化

プリフォームの口元部を加熱（通常は、130℃～230℃）し、白化（結晶化）する。白化（結晶化）することで不透明になるが耐熱性、物性、寸法安定性等が向上する。今回、6種類材料のプリフォーム口元部の白化は、全て同一条件で加熱白化させた。

4) ブロー成形

通常の加熱温度は、90℃～130℃でプリフォームの口元部以下を均一に加熱し、2軸延伸ブロー方式でボトルを成形する。プリフォームの加熱温度は、ガラス転移温度以上で結晶化温度以下の条件で、縦と横の2軸方向に延伸し成形する。

今回、2軸延伸ブローは、耐熱PETボトルを成形する2段ブロー成形を採用した。

2段ブローの成形方法は、プリフォームを1次加熱し、1次金型でブロー成形した後に2次加熱し、1次金型温度より低温にした2次金型で縦と横の2軸方向に高圧延伸ブロー成形して耐熱PETボトルを得る。

(3) 試作したリサイクルボトルの異物、色差およびヘイズの評価

表-1 異物ボトルの本数

種類	異物の大きさ(mm)			合計本数	不良率 %	測定本数
	0~0.5	0.5~1	1~1.5			
テスト-1	1	2	0	3	10.0	30
テスト-2	14	4	5	23	9.7	246
テスト-3	20	6	2	28	18.8	145
テスト-4	7	2	4	13	10.3	125
テスト-5	13	5	1	19	7.8	246
テスト-6	6	1	0	7	3.3	210

表一 2 色差とヘイズ測定

No,	サンプル	色差測定			曇り度測定
		L 値	a 値	b 値	ヘイズ
1	ビューラー式 テストー1 FDA 6 成分 洗浄なし	89.16	-0.21	3.79	10.61
2	ビューラー式 テストー2 FDA 6 成分 洗浄有り	87.66	-0.15	4.29	14.63
3	ビューラー式 テストー3 官能 2 成分 洗浄有り	86.91	-0.09	3.79	19.34
4	ビューラー式 テストー4 汚染物質なし 洗浄有り	86.91	-0.06	3.68	16.47
5	三井・ホソカワ式 テストー2 FDA 6 成分 洗浄有り	85.26	-0.12	4.48	20.37
6	バージンPET	89.15	-0.21	2.76	15.68
本生 産品	本生産品 (バージンPET)	93.64	-0.22	1.51	2.98

(4) まとめ

1) 射出成形

射出したプリフォームは、バージン材料と比較して色が黄色味で曇りが少しあった。

2) 2段ブロー成形

①バージン材料と比較するとリサイクル材の方が伸び易く、ボトル底部が肉厚になる傾向があった。

②リサイクル材は、着色により1次加熱処理時に表面が白化しやすい傾向が見られた。(特にテスト No. 5)。

③リサイクル材は、1次金型で異物混入が原因と思われるボトル破裂が総計5回あった。

④リサイクル材テスト No. 3 (官能 2 成分) は、ボトル成形直後に臭気が感じられた。

3) 試作ボトルの外観の評価

①全数を目視で検査したが、バージンボトルと比較してリサイクルボトルは、異物の混入率が高い結果となった。

また、異物分析として紡糸試験でフィルターに詰まった異物の分析を行った。その結果、異物はPE・PET熱劣化物、ケイ酸塩、SiO₂が含んでいた。

詳細は「2.1.4.6 添付資料 ビューラー社回収チップ紡糸テストフィルター詰まり物の分析」を参照。

②リサイクルボトルは、黄色味を帯びている。また、特にテスト No. 5 に曇りが見られた。

なお、テストは間歇工程の成形設備で試作したので、本生産機のボトルと比較して品質特性が同等にはならなかった。このことは、バージンボトルにも同様な傾向が見られた。

2.1.4.7 多層ボトルの成形評価

(1) 多層ボトルの成形方法

単層ボトルと変わるのはプリフォーム成形工程だけでブロー工程以降は変わらない。

多層プリフォームの成形方法には2通りの方法があるが、2種3層の次の工程で成形した。

- ・第1工程

リサイクル樹脂30%を例にとると、バージンPET樹脂をプリフォーム重量の約70%弱射出する。

- ・第2工程

直後にリサイクルPET樹脂を30%射出する。この場合、プリフォーム金型に接する内外樹脂はある程度冷却されているので、プリフォーム中心の樹脂は最も温度が高く粘度も低い状態となる。このため射出されたリサイクル樹脂は抵抗の最も少ないこの中心部を流れるため2種3層の構造になる。

- ・第3工程

第2工程終了後、少量のバージン樹脂を射出し、ノズル先端に残ったリサイクル樹脂をバージン樹脂と置換する。この工程でリサイクル樹脂がプリフォーム内面にコンタミとなって露出することを防ぐ。

2種5層の場合は第1工程のバージンPET射出量を減らし、第3工程のバージンPET樹脂量を増やす。この場合、リサイクル樹脂の中をバージンPET樹脂が流れるため2種5層となる。

	1st射出	2nd射出	3rd射出
2種3層プリフォーム	バージンPET	リサイクルPET	(注)
2種5層プリフォーム	バージンPET	リサイクルPET	バージンPET

(注) ノズル先端クリーニングのためバージンPETを少量射出。

(2) リサイクルPET樹脂特性

リサイクルPET樹脂は次の特性を有している。

- ・IVダウン：指定PETボトル用途樹脂は平均してIV≒0.75、成形加工でIV≒0.70~0.71、再ペレットしてIV≒0.64~0.65となる。
- ・コンタミ：リサイクルフレークは少量のPET以外のコンタミを認めている。したがって、L値は低く、b値は高い。また、異物も含んでいる。
- ・熱特性：DSC測定でT_c1は低くT_c2は高い。T_c1は昇温時の結晶化ピーク温度で、低いことはプリフォーム再加熱時に結晶化がしやすい。T_c2は降温時の結晶化ピーク温度でプリフォーム成形後の冷却で高い温度領域から結晶化が始まることを示している。

特性比較を下記に記す。

	IV値	L値	b値	T _c 1 (°C)	T _c 2 (°C)
バージンPET(注)	0.635	64.3	-0.6	169.3	162.7
リサイクルPET	0.64~0.65	58~60	6~10	127~129	201~202

(注) リサイクルPET樹脂と同等のIV値を有する樹脂をコントロールとして比較。

- ・リサイクルPET樹脂使用ではプリフォーム成形後の冷却過程で結晶化による白濁を如何に防ぐかが要である。リサイクルPET樹脂の特性となるIVドロップ、 T_c 2の上昇、コンタミの含有は全て結晶白化を促進する働きをする。

(3) 試作成形評価

試作評価は三菱ガス化学株と東洋製罐株2社でダブルチェックを行った。

1) 第1次試作評価

試作評価は三菱ガス化学株がシリンダー形状、東洋製罐株が耐熱500ml形状で試作評価を行った。

・評価結果

評価結果はプリフォーム成形工程でリサイクルPETの結晶化が促進し不透明なボトルしか得られなく、全く商品価値がなかった。

耐熱ボトルのLab、ヘーズ (パネル部分)

サンプル	肉厚 (mm)	ヘーズ (%)	Lab		
			L値	a値	b値
YPRペレット30%(中間層)	0.38	54.8	62.5	-0.01	12.5
YPRペレット15%(中間層)	0.38	39.4	74.8	-0.03	9.2
YPRペレット10%(中間層)	0.37	35.1	82.8	-0.21	5.7
バージンボトル	0.39	5.1	93.3	-0.06	1.5

・問題点と対策

第1次評価でボトルの透明性が得られない点について、リサイクルPETのどこに原因があるかを特定する目的でIVアップを計画し、YPRペレットを日本ユニペット株に依頼し固相重合を行い、 $IV=0.64 \rightarrow 0.80$ にしたリサイクルPET樹脂で再評価することにした。

2) 第2次試作評価

日本ユニペット株に依頼して試作したIVアップのリサイクルPET樹脂で再度、試作評価を実施した。

IVアップしたリサイクルPET樹脂の特性は、「2.1.4.7 別表-1 YPR製リサイクルPET樹脂の結晶化による物性向上」のデータを参照。

・評価結果

評価結果は透明性とb値(黄色味)に問題があるものの、用途制限すれば使用可能のレベルとなった。

耐熱ボトルのL a b、ヘーズ（パネル部分）

サンプル	肉厚 (mm)	ヘーズ (%)	L a b		
			L値	a値	b値
改良YPRペレット30%(中間層)	0.38	8.6	91.2	-0.21	2.4
改良YPRペレット20%(中間層)	0.37	7.0	91.9	-0.21	2.2
改良YPRペレット10%(中間層)	0.38	6.4	92.0	-0.18	2.0
バージンボトル	0.39	5.1	93.3	-0.06	1.5

(3) まとめ

多層ボトルのBTBは最初に取り組んだ課題であった。総合評価は下記内容となるが、技術的には製品化可能なことから、メカニカルおよびケミカルリサイクルを評価した上で判断することとした。

- ・透明性は大幅に改良されたが、バージンボトルに比べ見劣りする。
- ・b値（黄色の度合）が高くボトルが黄色味を呈する。特に口部・底部の厚肉部でバージンボトルとの差が顕著にでる。
- ・内層にバージンのPET層があり、安全性は確保できるが異物等の発生があり、安心性の観点では疑問が残る。