

## 2.2 ケミカルリサイクル

### 2.2.1 目的

再生樹脂の用途拡大の対策として、メカニカルリサイクルに並びもう一つ挙げられる方式がケミカルリサイクルである。

ケミカルリサイクルはPET樹脂を化学反応によって、その組成原料または中間原料に分解し、精製を行ったのち再度PETに重合することを基本においた方式である。

このため、一般的なマテリアルリサイクルに比べて再利用化の用途限定がなく、繊維、フィルム、成形加工用樹脂などあらゆる分野の用途に適用できるPET樹脂に再生できる手法である。

さらには原料精製の段階で、蒸留や晶析といった分離操作が可能となるため、着色ボトルの着色成分の除去はもとより、ボトルに吸着した内容物の成分や消費者が誤って混入させる可能性のある種々物質の除去についても前述のメカニカルリサイクルに比べて原理的に有利と言える。

このため安全衛生性、安心性の両面からBTBへの展開の可能性が高い方式と言えよう。経済性の面ではまだ課題はあるとも言われているが、BTBの実現に向けて、ケミカルリサイクルについても本研究に加えた。

### 2.2.2 ケミカルリサイクルの種類

PETをどのような工程で分解し、どの原料に戻すかの点から、主な方式として①メタノリシス方式②グリコリシス方式③アルカリ分解方式の3つの方式が現在発表されている。メタノリシス方式は、PETにメタノールを加え、高温加圧下で分解し、PET樹脂の組成原料のひとつであるDMT（ジメチルテレフタレート）に変え、精密蒸留することにより純度の高いDMTを取り出す方法である。

DMT以外の物質は精密蒸留工程で沸点の違いにより分離され、また金属や砂のような無機物の異物や他のポリマー類は蒸留の釜の残渣として取り除く方式のため、高い純度のDMTが得られる。

この方式としてはKosa社、Eastman Chemical社、DuPont社のプロセスが知られているが、いずれも現在稼働している商業設備はなく、サンプルの入手は現在のところ不可能である。

最近の発表によれば、帝人(株)が2002年春稼働を目処に回収PETボトルをDMTに戻す3万t/年規模のプラント建設を計画している。

また、国内では三菱重工(株)が超臨界メタノリシス法を開発している。特徴は解重合が短時間で収率が良く、解重合設備のコンパクト化が可能である。両方式共に当委員会は試作サンプルができた時点で評価予定にしている。

グリコリシス方式はPETに過剰のEGを加えて加熱分解し、精製した後そのままPETに再重合する方法である。

PETはEGと化学反応しビスヒドロキシエチルテレフタレート（BHET）という化合

物になる。BHETはテレフタル酸（TA）とEGからPETを製造する過程の中間生成物である。

BHETはEGに溶解するため、EG溶液をろ過することにより固形の不純物や異種ポリマー類を分別し、場合によって活性炭吸着処理した後、そのままPETに再重合する。ただし、不純物の中にはEGに溶解するものもあり分離が困難なものも含まれる可能性がある。

この方式にはM&G社のプロセスがあるが現在商業生産は行われておらず、サンプル入手は不可能である。

また、最近グリコリシス方式で得られたBHETを蒸留などの手段で精製し、高純度BHETを得る方法が開発され、試験運転に入っている。この方法であれば、従来のグリコリシス方式に比べ不純物除去の点で優れており、より高純度のPETに戻すことができる可能性が高い。

この方式は株式会社アイエスが開発し、商業化は日本ポリエステルリサイクル株式会社を設立し、2020年より2万t/年規模で操業予定である。

アルカリ分解法はPETに少量のEGの存在下で苛性ソーダを加えて加熱することにより、PETをテレフタル酸ナトリウム（TA-Na）に分解する方式である。

TA-Naは水やEGに溶解するため、溶液として濾過し溶けない不純物を取り除くことで精製し、次いで硫酸によりTA-Naをテレフタル酸（TA）とし、水溶液からテレフタル酸を析出させ分離し、水洗、晶析等で精製し、高純度テレフタル酸（PTA）に再生する方法である。不純物の除去に対しては前述の2方式に比べると不十分なところがあり、さらに副生するボウ硝の処理やPTAの精製など、実用化に向けて課題が残る。

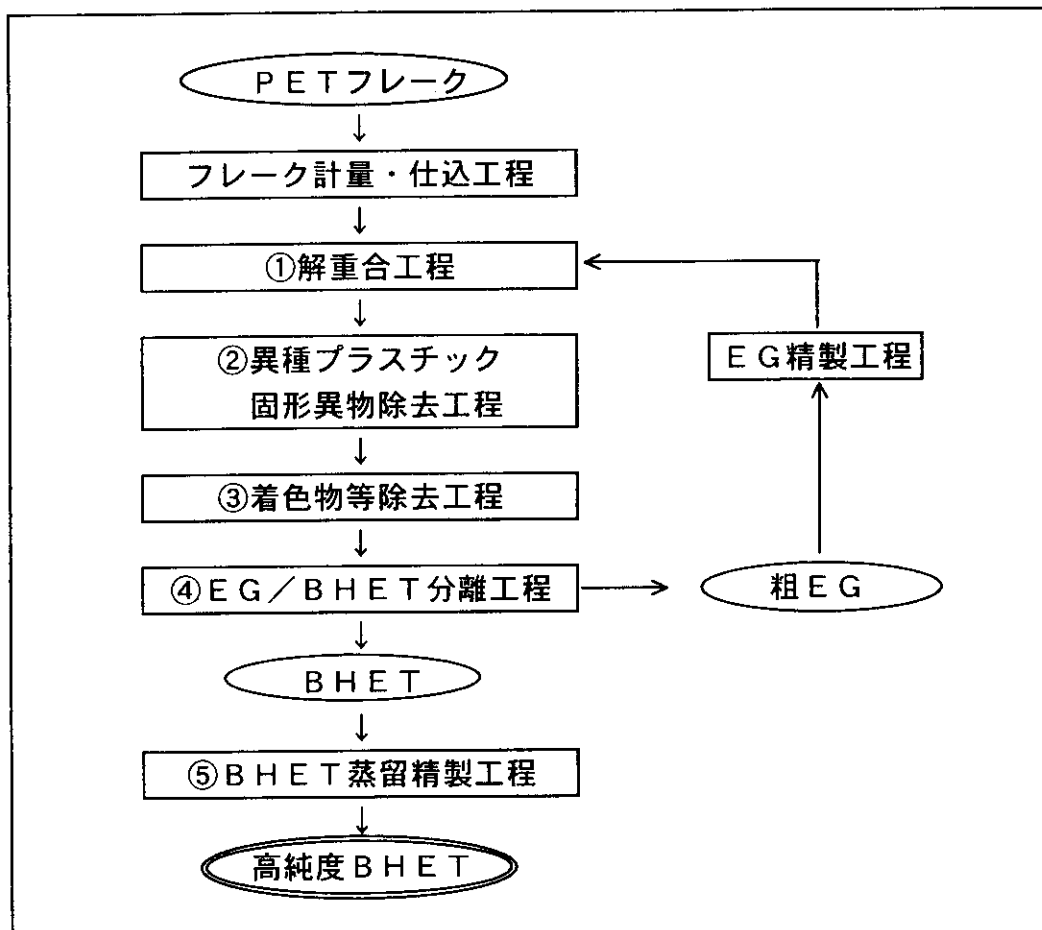
TAに戻す方法については上記のほかに硝酸による分解法（TAと砒酸を得る）や無触媒系での超臨界水による加水分解法が発表されているが、いずれも実用化には至っていない。なお、DMTを加水分解によりTAとする方法は実用化されており、前述のメタノリシスで得られるリサイクルDMTをTAに転換することも技術的には可能である。

### 2.2.3 BHET法の評価

前述のプロセスの内、日本国内で商業化を計画しており、すでにパイロットプラントでのサンプルの入手が可能であることより、(株)アイエスのグリコリス方式を今回のケミカルリサイクル検討対象として選択した。

以下、(株)アイエスの方式を、技術を開発した会社名を用いアイエス法と呼び、この工程で得られるBHETを精製BHETと呼ぶ。

アイエス法の精製BHET製造プロセスの概要は以下のとおりである。



- ① 解重合工程：原料フレークを触媒の存在下、EGと反応させ粗製BHETとする。
- ② 異種プラスチック、固形異物除去工程：異種プラスチック類、オリゴマー類および金属片等を熱時、ろ過して除去する。
- ③ 着色物等除去工程：回収PETボトル中の着色物、ポリエステル分解着色物、金属触媒等の不純物を除去する。
- ④ EG/BHET分離工程：遠心分離によりBHETとEGを分離する。
- ⑤ BHET蒸留精製工程：遠心分離されたBHETを真空蒸留して高純度BHET（精製BHET）を得る。

### 2.2.3.1 精製BHETの純度

上記アイエス法プロセスのラボスケールおよびパイロットプラントで得られたBHETの純度を、時期を変え計3回にわたり分析した。「2.2.3.1 別表-1 精製BHETの純度分析結果」を参照。

### 2.2.3.2 ラボスケール精製BHETの評価

ラボスケール精製BHETからPET樹脂重合・ボトル成形を行い、官能・材質・溶出試験を実施したので評価内容を以下説明する。

#### (1) 精製BHETの調整

(株)アイエスのラボスケールでリサイクルフレークを解重合して精製したBHETをそのまま、次の重合・成形・評価に供した。なお、本BHETの純度分析結果は、「2.2.3.1 別表-1の①」に相当する。

#### (2) 精製BHETのPETへの重合

溶融重合反応は帝人(株)にて実施した。

バッチ式試作プラントに精製BHETを仕込み、窒素雰囲気下BHETを加熱溶融した。仕込み30分後、内温が245℃となった時点で触媒(Ge)を添加し重合反応槽に移送し真空下で重縮合反応を行った。重合温度を275℃とし、目標IV(0.60)に到達した時点で反応釜底部より生成PETをストランド状に吐出し、ペレタイザーにてチップ化した。

得られた溶融重合PETの品質を「2.2.3.2 別表-1 再生フレーク使用ラボスケール精製BHETの重合結果」に示す。なお、同設備を用い、PTAを出発原料にしたものもあわせて試作し、ラボ比較品とした。目標IV到達までの溶融重合時間はラボ品232分、ラボ比較品163分であった。

つづいての固相重合反応は三菱化学(株)にて実施した。試験バッチ固相重合機にこの溶融重合PETを仕込み、窒素雰囲気下静置状態で210℃で固相重合反応を実施した。

得られた固相重合PETの品質を「2.2.3.2 別表-1」に示す。目標IV到達までの固相重合時間はラボスケール精製BHET出発の「ラボ品」12.5時間、PTA出発の「ラボ比較品」13時間であった。

#### (3) ボトル成形

精製BHET出発の固相重合PET(ラボ品)、同一試験重合プラントで試作したPTA出発の固相重合PET(ラボ比較品)を、それぞれそのまま東洋製罐(株)にて耐熱500mlボトルを試作した。なお、東洋製罐(株)の生産品をコントロールとして、あわせて次の評価に供した。

#### (4) 材質試験

2.2.3.2の(3)のボトルについて、ボトル材質中の残留モノマー、オリゴマーおよび触媒金属を分析した。「2.2.3.2 別表-2 ボトル材質試験」を参照。

コントロールはプラントで樹脂を製造し生産機で成形したものであるのに対し、ラボ品とラボ比較品は試験機での試作品であり、特性に差が出るのは避けられない。ラボ品とラボ比較品の比較で近似の値が出ていることより、ラボ品とラボ比較品の間に原料による差(精製BHETとバージンPTAとの差)があるとは言えない。

#### (5) 溶出試験

次の条件にて溶出試験を実施した。

サンプル：ラボ品ボトル、ラボ比較品ボトル、コントロール

溶媒・充填条件：水 85±2℃

45%エタノール 25±5℃

保存温度・保存期間：50℃ 30日間

分析項目：AA, EG, DEG, モノマー, オリゴマー, Ge

溶出試験結果を「2.2.3.2 別表-3 水での溶出試験結果」、「2.2.3.2 別表-4 45%アルコールでの溶出試験結果」に示す。ラボ品、ラボ比較品とコントロールとの間には、試作と本プラントでの重合条件等の違いにより溶出量に差がある項目があるが、テスト品と比較品の値は近似であり、原料による差があるとは言えない。

#### (6) 官能試験

飲料メーカー各社にて、実際の飲料あるいは代理溶媒を種々の条件で充填し、所定期間(例えば1, 2, 3ヶ月)保存後の充填物の官能試験を実施した。その結果、ラボ品とラボ比較品との間に官能試験結果で有意差はなかった。

### 2.2.3.3 パイロットプラント精製BHETの評価

通産省のNEDO資金を受けたケミカルリサイクルの実証パイロットプラントが完成し、精製BHETの提供が2000年11月より可能となった。このプラントでは精製BHETまでが商業プラントのパイロット版であり、市町村のベールからケミカルリサイクルしている。

このプラントでできた精製BHETは、真の意味でケミカルリサイクルの実力判断ができるものと判断し、樹脂重合・ボトル成形および官能・材質試験評価を実施した。

#### (1) 精製BHETの調整

(株)アイエスがパイロットプラントで回収ベールから製造した精製BHETをそのまま次の重合・成形・評価に供した。

なお、本BHETの分析結果は「2.2.3.1 別表-1の②」に相当する。

#### (2) 精製BHETのPETへの重合

熔融重合PETの目標IVを0.52とした以外は2.2.3.1(2)と同じ方法で熔融重合PETおよび固相重合PETを得た。また、PTA出発の「比較」サンプルも同様に作成した。

溶融重合時間はパイロットプラント精製BHET出発の「パイロット品」183分、PTA出発の「パイロット比較品」が108分であった。また固相重合時間はパイロット品27.25時間、パイロット比較品27.5時間であった。品質を「2.2.3.3 別表-1 パイロットプラントスケール精製BHETの重合結果」に示す。

### (3) ボトル成形

精製BHET出発の固相重合PET（パイロット品）、PTA出発の同一試験重合プラント試作固相重合PET（パイロット比較品）のそれぞれについて、バージンPETで希釈することなく東洋製罐株式会社にて耐熱500mlボトルを試作した。

### (4) 材質試験

今回のサンプルについては精製BHETの純度評価は行ったが、樹脂としての材質試験は実施していない。

### (5) 安全衛生性評価

厚生省告示370号の試験を行ったが問題なし。2.2.3.3 添付資料-1分析試験成績書（財）日本食品分析センター第501020120-001（平成13年2月21日）を参照。

### (6) 官能試験

2.2.3.2(6)と同一の官能試験を実施した。

「パイロット品とパイロット比較品との間に差があるとは言えない」という結果となった。

## 2.2.3.4 精製BHETの脱着実験

安全衛生性について、メカニカルリサイクルと同じ代理汚染物質を吸着させ、FDA基準に適合するレベルまで除去できるか評価した。同時にメカニカルとケミカルリサイクルの代理汚染物質除去効果を対比した。

### (1) 精製BHETの調整

代理汚染物質および官能物質吸着フレークは次のとおり作成した。

- ・用いた代理汚染物質および官能物質：メカニカルリサイクル品の評価と同一の計8物質を使用した。（代理汚染物質：クロロベンゼン、トリクロロエタン、トルエン、ベンゾフェノン、フェニルシクロヘキサン、ステアリン酸メチルの6物質、官能物質：2, 4, 6-トリクロロアニソール、モーターオイルの2物質）
- ・使用フレーク：YPRの再生PETフレーク
- ・吸着方法：200リットルのSUS製ドラムにPE製袋を入れ、その中にフレークとあらかじめ作成した代理汚染物質と官能物質からなるカクテルを、フレーク中の各物質の濃度が所定の濃度（代理汚染物質=1,000ppm、官能物質=100ppm）になるよう仕込んだ。（均一性の確保のため、夫々を5回に分けて仕込みを行った。）  
ドラムは室温で7日間、1日数回回転を行い攪拌させながら保存し、フレークに各物質を吸着させた。

- ・BHE T調整:吸着後のフレークを(株)アイエスのパイロットプラントの解重合槽に仕込み、通常の条件にて解重合工程、各精製工程を経て精製BHE Tを得た。

(2) 精製BHE TのPETへの重合

上記BHE Tを用いた以外は 2.2.3.3(2)と同一の方法にて熔融重合PET、固相重合PETを得た。この時、PTAスタートの「比較」サンプルも同様に作成した。熔融重合時間は精製BHE T出発の「パイロットチャレンジ品」が200分、PTA出発の「パイロットチャレンジ比較品」が106分であった。一方、固相重合時間はパイロットチャレンジ品が29時間、パイロットチャレンジ比較品が15時間であった。

品質を、「2.2.3.4 別表-1 代理汚染物質及び官能試験物質吸着フレーク使用パイロットプラント精製BHE Tの重合結果」に示す。

なお、参考に「パイロットチャレンジ品」の樹脂を用い、フィルトレーションテストによりろ過圧力上昇を評価した。その結果、圧力上昇は「パイロットチャレンジ比較品」と同等で非常に少ないことを確認した (2.2.3.4 添付資料-1を参照)。

(3) ボトル成形

精製BHE T出発の固相重合PET (パイロットチャレンジ品) について、バージンPETで希釈することなく東洋製罐(株)にて耐熱500mlボトルを試作したが遜色なし。

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
代理汚染物質添加ボトル	0.38	5.2	92.2	-0.09	1.6
バージンボトル	0.39	5.1	93.3	-0.06	1.5

(4) 材質試験

汚染フレーク、精製BHE T、熔融重合PET、固相重合PET、ボトル夫々について、代理汚染物質および官能物質の材質中濃度を分析した。結果は2.3項に示す。

最終ボトルの段階ではいずれの成分とも検出限界以下となった。特に精製BHE Tを得る工程での除去効率が極めて高いことが判明した。

(5) 溶出試験

次の条件で溶出試験を実施した。

サンプル:パイロットチャレンジ品ボトル

溶媒・充填条件:水 85℃

20%エタノール 55℃

4%酢酸 40℃

保存温度・保存期間:40℃ 14日間、90日間

分析項目:代理汚染物質6種、官能物質2種の溶出量

溶出試験結果は2.3.2 溶出試験結果の項に記載する。

(6) 官能試験

2.2.3.2(6)と同一の官能試験を実施した。 詳細は2.3.3 官能試験結果の項に記載する。

## 2.3 分析・評価

ここではFDAのガイドラインに準拠し、代理汚染物質を添加した後の除去効果についてメカニカルリサイクルではビューラー方式と三井・ホソカワ方式、ケミカルリサイクルではアイエス方式で材質試験・溶出試験・官能試験を実施し、評価を行なった。

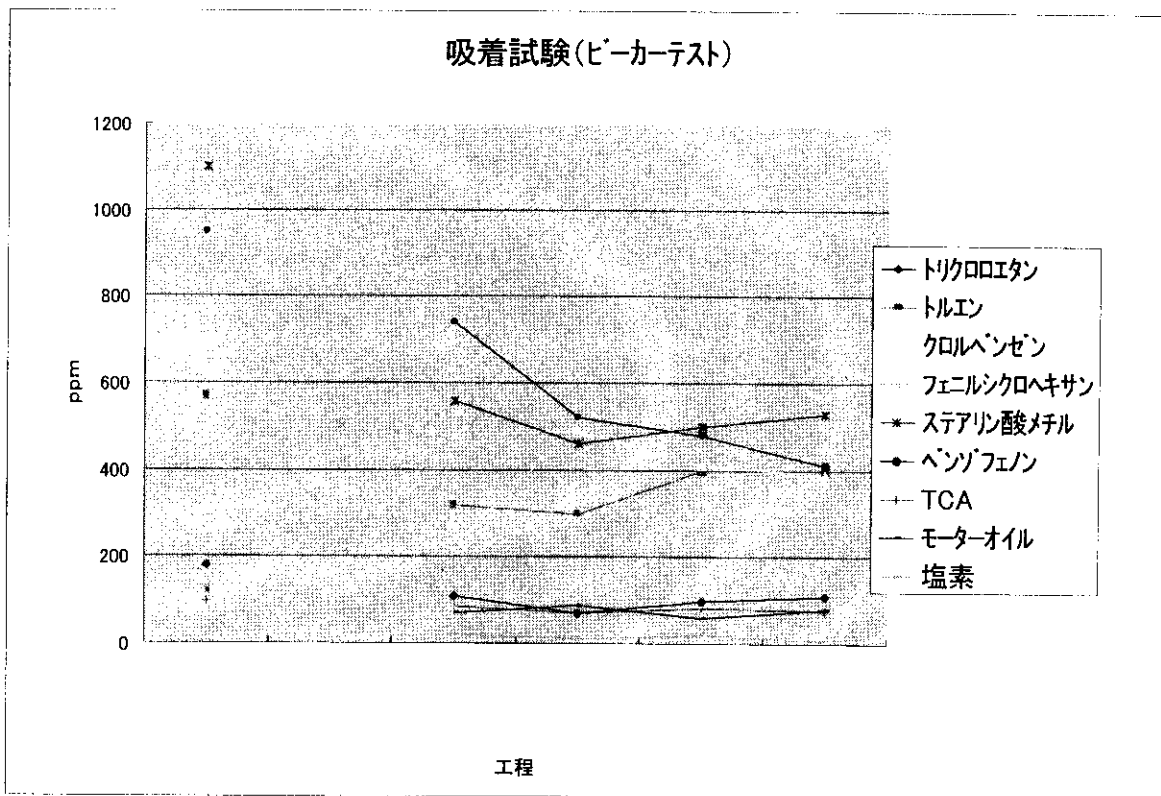
### 2.3.1 材質試験結果

#### 2.3.1.1 ビーカー試験による基礎評価結果

フレークに吸着する代理汚染物質について、添加量と吸着量の経時変化を保存温度50℃密封保存、洗浄はYPRのアルカリ洗浄を想定した条件で測定した。分析は、日本食品分析センター(株)で行ない、その報告書は添付資料2.3.1に添付した。下表は、その分析結果の平均を記載した。

( ppm )

	7日未洗浄	7日洗浄後	30日洗浄後	60日洗浄後	90日洗浄後
トリクロロエタン	180	110	70	98	110
トルエン	570	320	300	400	400
クロルベンゼン	780	480	490	410	390
フェニルシクロヘキサン	1000	530	320	350	310
ステアリン酸メチル	1100	560	460	500	530
ベンゾフェノン	950	740	520	480	410
TCA	98	86	70	82	77
モーターオイル	120	72	89	59	81
塩素	130	20	13	22	7





## 考察

### 1) 揮発性・不揮発性の差

1000 ppm添加した代理汚染物質の中で、低沸点の揮発性成分トリクロロエタン、トルエンの2成分は試料作成の段階でかなり揮散したことを示している。

一方、高沸点・不揮発性の残り4成分および官能成分のTCA・モーターオイルは設定添加量に近似の値となっていた。

### 2) フレーク中の吸着量

7日後の洗浄あり・なしの差で判断するとトリクロロエタン、トルエン、TCAのPET樹脂への吸着は70%以上と高いのに対し、クロルベンゼン、フェニルシクロヘキサン、ステアリン酸メチル、ベンゾフェノン、は50%程度の低い吸収度であった。この結果は、PET樹脂から脱着し難い高沸点・不揮発性成分を樹脂の中に取り込む前に洗浄で除去するアルカリ洗浄工程の必要性を示していた。

### 3) 経時による吸着の差

7日後～90日後の洗浄あり条件では、経時と共に吸着量は減少傾向にある。理論的にはあり得ないことであり、試験に使用した試薬ビンのシール部からのリークまたはサンプルのバラツキと考えられ、50℃-7日間保存で吸着の平衡状態に達していると判断するのが妥当と思われる。

### 4) 次亜塩素酸ソーダの挙動

官能成分として、TCA・モーターオイル・次亜塩素酸ソーダの3成分混合系を想定したが、次亜塩素酸ソーダは経時と共に減少している。これは保存中に分解反応が起こり経時で減少したと推定している。このため、信頼性のある分析は不可能と判断し、今後の試験では官能汚染物質から削除することにした。

### 2.3.1.2 メカニカルリサイクルのFDA準拠安全衛生性

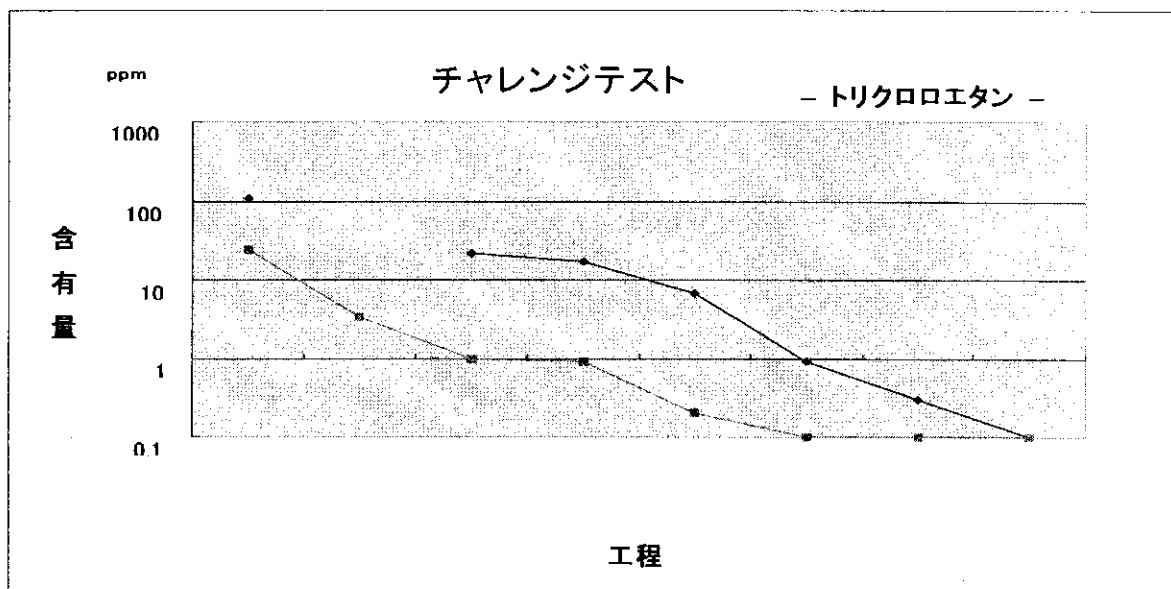
#### 2.3.1.2-1 ビューラー方式

フレーク・ペレット化後・固相重合後・ボトル成形後の材質分析結果を下記に記す。  
 前述のテスト仕様を下記に再掲する。

#### (1) トリクロロエタンの材質試験結果

(ppm)

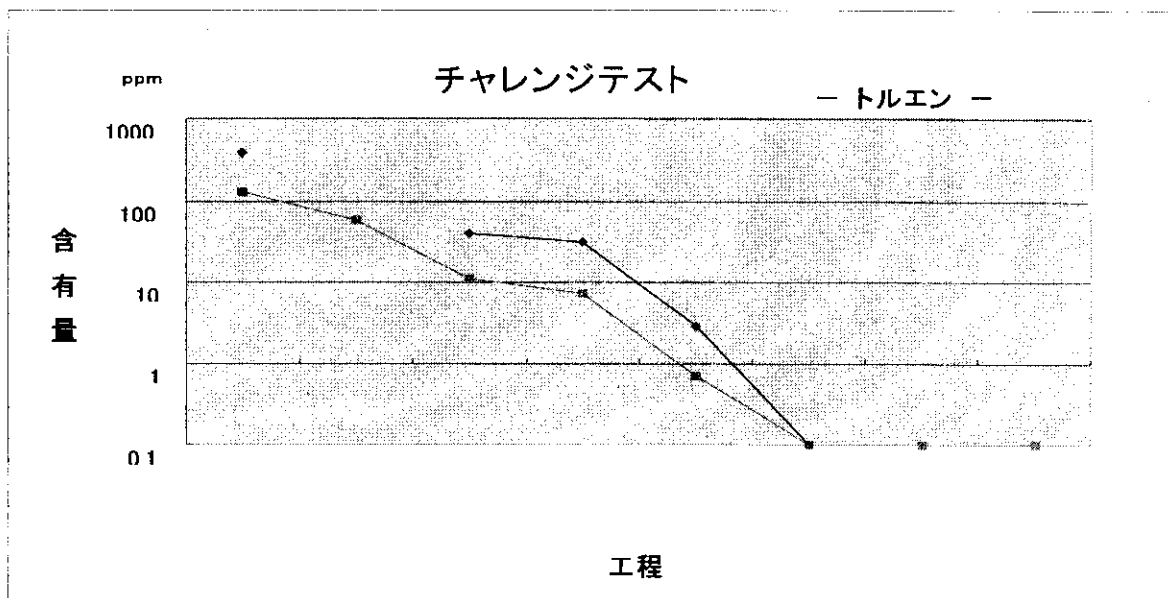
	フレーク	洗浄後	押出し後	結晶化後	固重2hr	固重6hr	固重10hr	ボトル
テスト-1	110	—	22	17	6.9	0.9	0.3	0.1 以下
テスト-2	24	34	1.0	0.9	0.2	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下



#### (2) トルエンの材質試験結果

(ppm)

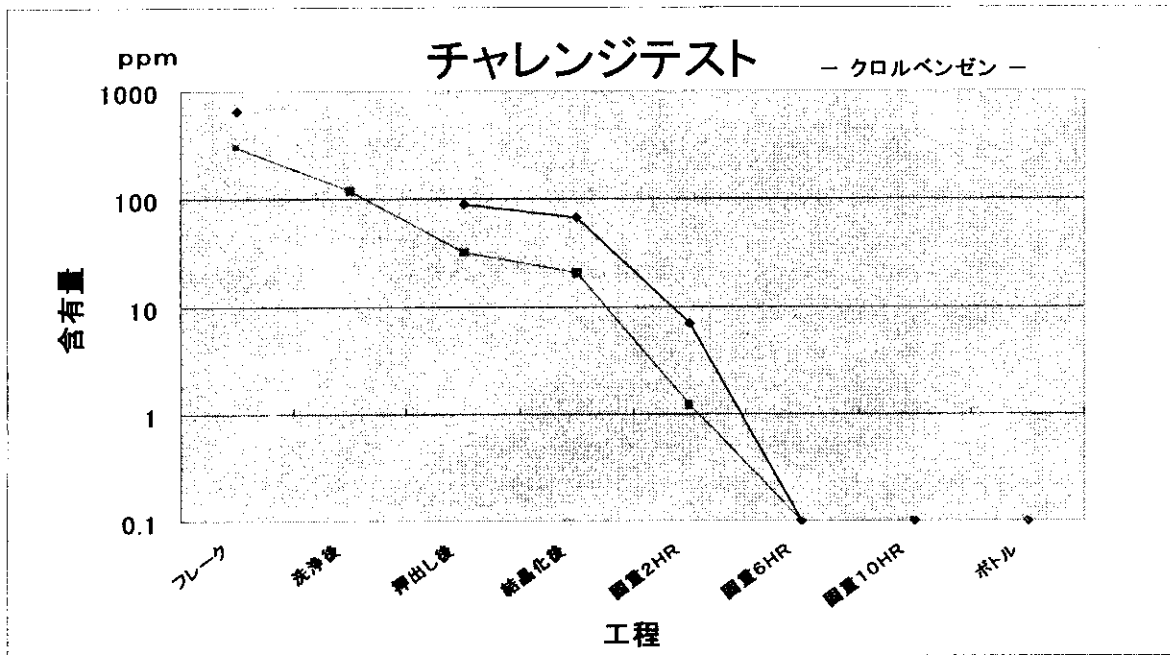
	フレーク	洗浄後	押出し後	結晶化後	固重2hr	固重6hr	固重10hr	ボトル
テスト-1	390	—	40	31	2.9	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下
テスト-2	130	59	11	7.3	0.7	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下



(3) クロロベンゼンの材質試験結果

(ppm)

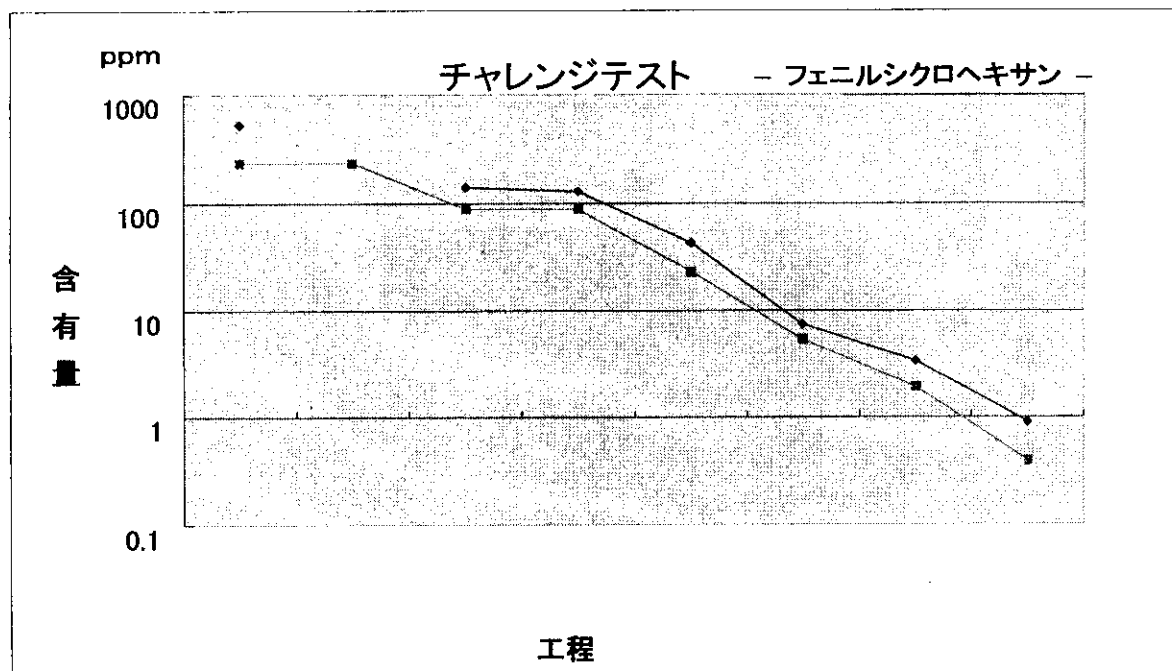
	フレーク	洗浄後	押し出し後	結晶化後	固重2hr	固重6hr	固重10hr	ボトル
テスト-1	650	—	89	68	6.9	0.1	0.1以下	0.1以下
テスト-2	300	120	32	21	1.2	0.1以下	0.1以下	0.1以下



(4) フェニルシクロヘキサンの材質試験結果

(ppm)

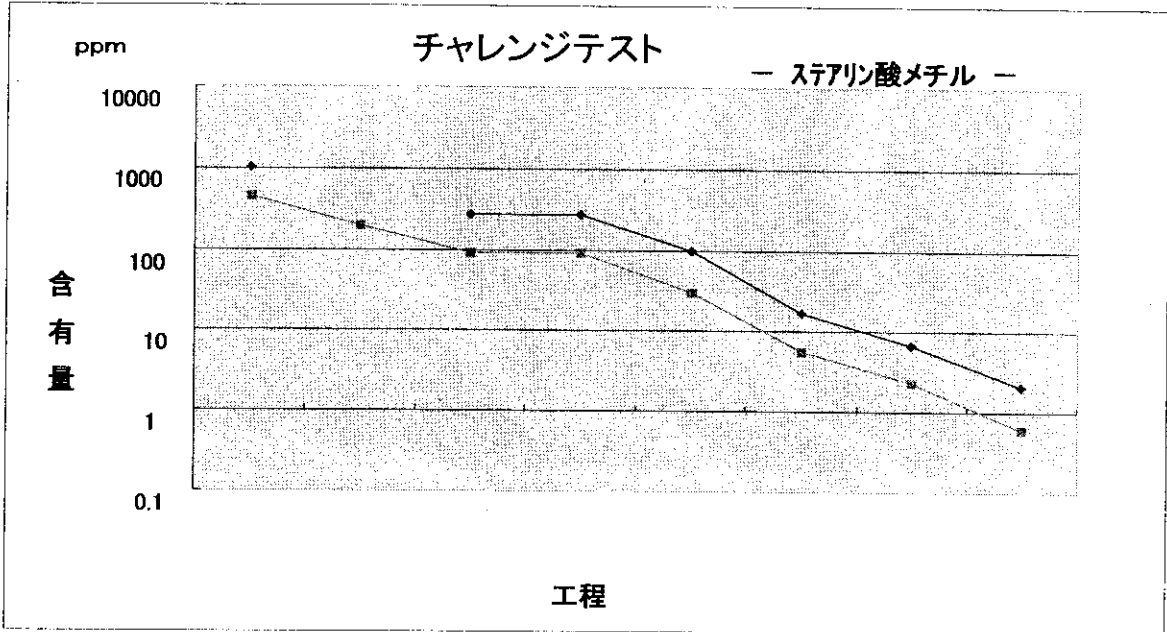
	フレーク	洗浄後	押し出し後	結晶化後	固重2hr	固重6hr	固重10hr	ボトル
テスト-1	530	—	140	130	42	7.4	3.3	0.9
テスト-2	230	230	88	88	23	5.4	1.9	0.4



(5) ステアリン酸メチルの材質試験結果

(ppm)

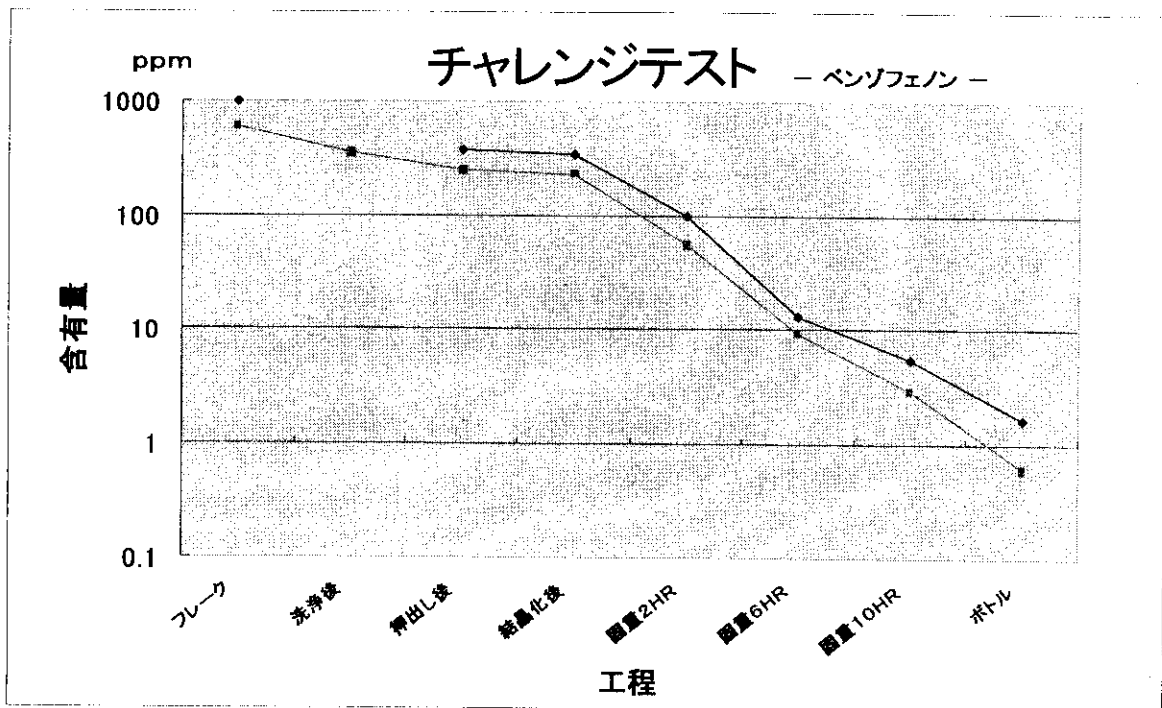
	フレーク	洗浄後	押出し後	結晶化後	固重2hr	固重6hr	固重10hr	ボトル
テスト-1	1040	—	280	280	97	17	6.7	2.1
テスト-2	460	200	93	90	31	5.7	2.3	0.6



(6) ベンゾフェノンの材質試験結果

(ppm)

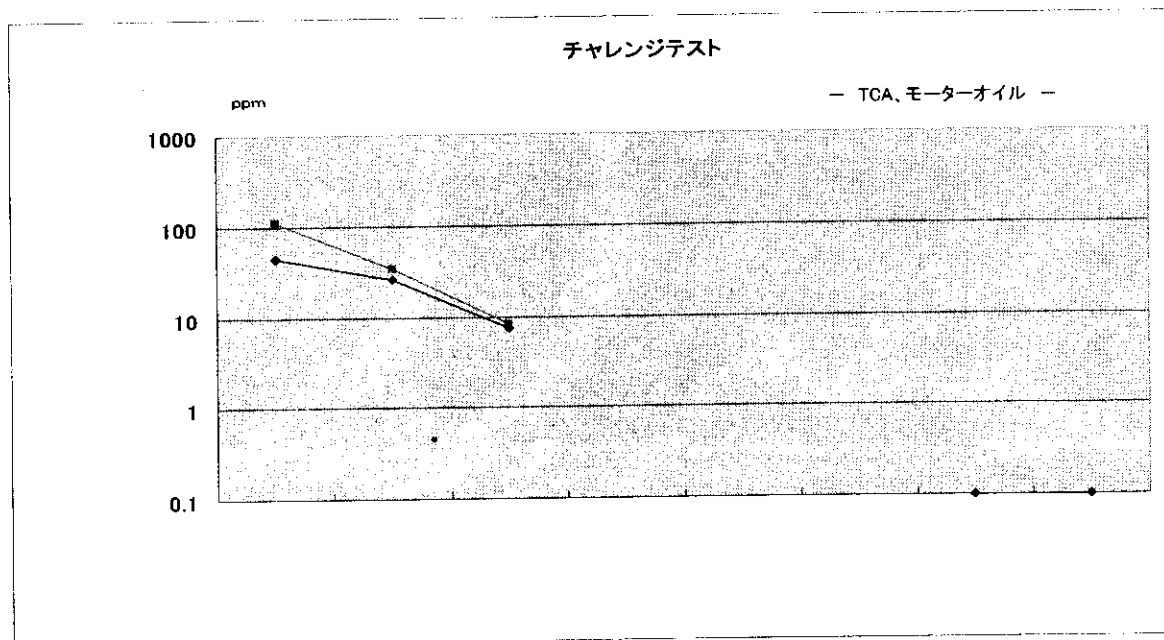
	フレーク	洗浄後	押出し後	結晶化後	固重2hr	固重6hr	固重10hr	ボトル
テスト-1	990	—	370	340	100	13	5.4	1.6
テスト-2	600	350	250	230	55	9.1	2.9	0.6



(7) 官能2成分 (TCA、モーターオイル) の材質試験結果

(ppm)

	フレーク	洗浄後	押し出し後	結晶化後	固重2hr	固重6hr	固重10hr	ボトル
TCA	45	26	7.5	—	—	—	0.1 以下	0.1 以下
オイル	110	34	8.3	—	—	—	0.5 以下	0.5 以下



考察

- 1) トリクロロエタン、トルエン、クロロベンゼン等の低沸点代理汚染物質は、1000 ppm程度汚染されても固相重合工程までに定量下限の0.1 ppm以下が達成され、FDA指針の材質中残留量0.215 ppm以下を達成していた。
- 2) ベンゾフェノン、フェニルシクロヘキサン、ステアリン酸メチル等の高沸点代理汚染物質は、フレーク段階で1000 ppm程度汚染されてもアルカリ洗浄で120~350 ppmまで除去され、固相重合後 (ペレット) で2~3 ppm残留まで低減できた。
- 3) ボトルは、超洗浄再生樹脂を30%使用して成形を行った。30%配合はボトルとしての商品性 (異物、色相) から決定した。  
高沸点代理汚染物質のボトル中の残留量は、0.4~0.6 ppmであった。  
ただし、30%ブレンドを100%リサイクルPET樹脂に逆算すると1.3~2.0 ppmとなり、ボトル成形工程の汚染物質除去効果は少ないと判断できる。  
上記の試作ボトルは溶出試験の供試料とした。
- 4) 官能成分のTCAは、100 ppm添加量に対しボトル中の残存量が0.1 ppmであり、閾値から判断すると完全に識別可能と推定できる。

### 2.3.1.2-2 三井・ホソカワ方式

フレーク・ペレット化後・固相重合後・ボトル成形後の材質分析結果を下記に記す。  
試験はチャレンジ試験-2と同一条件で実施。

#### (1) 分析結果

試験項目	(ppm)				
	洗浄前	洗浄後	固重処理	ペレット	ボトル
クロロベンゼン	270	80	0.1以下	0.1以下	0.1以下
トリクロロエタン	14	3	0.1以下	0.1以下	0.1以下
トルエン	180	38	0.1以下	0.1以下	0.1以下
ベンゾフェノン	790	410	5.1	2.5	0.7
フェニルシクロヘキサン	280	210	2.1	0.5	0.2
ステアリン酸メチル	990	140	4.1	1.8	0.4

注) 洗浄前からペレットまでの分析は、三井化学分析センター(株)が、ボトルは日本食品分析センターで実施。

#### 考察

- 1) トリクロロエタン、トルエン、クロロベンゼン等の低沸点代理汚染物質は、1000 ppm程度汚染されても固相重合工程までに定量下限の0.1 ppm以下が達成され、FDA指針の材質中残留量0.215 ppm以下を達成していた。
- 2) ベンゾフェノン、フェニルシクロヘキサン、ステアリン酸メチル等の高沸点代理汚染物質は、1000 ppm程度汚染されてもアルカリ洗浄で140~410 ppmまで除去され、ペレットで0.5~2.5 ppm残留まで低減できた。
- 3) 高沸点代理汚染物質のボトル中の残留量は、0.2~0.7 ppmであった。試作ボトルは溶出試験の供試料とした。

### 2.3.1.3 ケミカルリサイクル

汚染物質はFDA準拠6成分、各1000ppm、官能2成分、各100ppmをフレイクに吸着させ、直接解重合槽に投入し工程処理して製造した精製BHETを熔融重合・固相重合・ボトル成形して分析試料とした。

#### (1) 分析結果

(ppm)

試験項目	洗浄前	BHET	熔融重合樹脂	固相重合樹脂	ボトル
トリクロロエタン	4.5	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下
トルエン	68	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下
クロロベンゼン	180	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下
フェルシクロヘキサン	460	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下
ステアリン酸メチル	650	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下
ベンゾフェノン	820	0.9	0.1以下	0.1以下	0.1以下
TCA	37	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下
モーターオイル	88				

#### 考察

- (1) 製品の精製BHET中には0.9ppmのベンゾフェノンが残留していた他は、全て定量下限の0.1ppm以下であった。洗浄効果はメカニカルリサイクルの超洗浄法より優れていた。
- (2) この精製BHETを原料に熔融重合、固相重合を経て合成されたペット樹脂100%でボトルを成形した。このボトル中には代理汚染物質は全て0.1ppm以下であり、FDA指針の0.215ppm以下を達成していた。このボトルを溶出試験の供試料とした。

### 2.3.1.4 材質試験のまとめ

#### (1) メカニカルリサイクル

- ・低沸点代理汚染物質は固相重合工程までに0.1ppm以下に除去され、FDA指針の材質中残留量0.215ppm以下を達成していた。
  - ・高沸点代理汚染物質のボトル中の残留量は、0.2~0.7ppmとなり、FDA指針の材質中残留量0.215ppm以下を達成していない。
- しかし、1000ppmの汚染濃度は現実性がないので別途次項で解析する。
- ・ビューラー、三井・ホソカワ方式間の汚染物質除去効果に有意差はない。

#### (2) ケミカルリサイクル

樹脂中の汚染物質濃度は官能成分も含め全て0.1ppm以下であり問題ない。

## 2.3.2 溶出試験結果

### 2.3.2.1 メカニカルリサイクル

#### 2.3.2.1-1 ビューラー方式

3種類の溶媒を用いて14日、90日後で溶出試験を行う。90日後は保存中。

#### (1) チャレンジ試験－1のボトルでの溶出試験結果

(ppb)

試験項目	水 85℃ 充てん		20%イソノール 55℃ 充てん		4%酢酸 40℃ 充てん	
	14日	90日	14日	90日	14日	90日
トリクロエタン	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下
トルエン	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下
クロロベンゼン	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下
フェニルシクロヘキサン	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下
ジブチル酸メチル	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下
ベンゾフェノン	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下

FDAの指針である溶出液中の濃度0.5 ppb以下を達成していた。

#### (2) チャレンジ試験－2のボトルでの溶出試験結果

(ppb)

試験項目	水 85℃ 充てん		20%イソノール 55℃ 充てん		4%酢酸 40℃ 充てん	
	14日	90日	14日	90日	14日	90日
トリクロエタン	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下
トルエン	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下
クロロベンゼン	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下
フェニルシクロヘキサン	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下
ジブチル酸メチル	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下
ベンゾフェノン	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下

FDAの指針である溶出液中の濃度0.5 ppb以下を達成していた。



(3) チャレンジ試験－3のボトルでの溶出試験結果

(ppb)

試験項目	水 85℃ 充てん		20%イソノール 55℃ 充てん		4%酢酸 40℃ 充てん	
	14日	90日	14日	90日	14日	90日
TCA	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下

FDAの指針である溶出液中の濃度0.5ppb以下を達成していた。

2.3.2.1-2 三井・ホソカワ方式

チャレンジ試験－2のボトルでの溶出試験結果

(ppb)

試験項目	水 85℃ 充てん		20%イソノール 55℃ 充てん		4%酢酸 40℃ 充てん	
	14日	90日	14日	90日	14日	90日
トリカロタン	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下
トリエン	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下
カロベン	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下
フェニルカロベン	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下
アクリン酸メチル	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下
ベンゾフェノ	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下

FDAの指針である溶出液中の濃度0.5ppb以下を達成していた。

### 2.3.2.2 ケミカルリサイクル

3種類の溶媒で8成分混合系の溶出試験を行う。

(ppb)

試験項目	水 85℃ 充てん		20%エタノール 55℃ 充てん		4%酢酸 40℃ 充てん	
	14日	90日	14日	90日	14日	90日
トリクロエタン	0.5 以下		0.5 以下		0.5 以下	
トルエン	0.5 以下		0.5 以下		0.5 以下	
クロロベンゼン	0.5 以下		0.5 以下		0.5 以下	
フェニルクロロエタン	0.5 以下		0.5 以下		0.5 以下	
ステアリン酸メチル	0.5 以下		0.5 以下		0.5 以下	
ベンゾフェノン	0.5 以下		0.5 以下		0.5 以下	
TCA	0.5 以下		0.5 以下		0.5 以下	
モーター油						

FDAの指針である溶出液中の濃度0.5 ppb以下を達成していた。

### 2.3.2.3 溶出試験結果のまとめ

メカニカルリサイクルはビューラー方式3種類、三井・ホソカワ方式1種類、ケミカルリサイクルは株式会社アイエスの精製BHET法1種類の溶出試験を行ったが、結果は全てFDAの指針である溶出液中の濃度0.5 ppb以下を達成していた。

### 2.3.3 官能試験結果

メカニカルリサイクルはSchmalbach、ビューラー、三井・ホソカワの3方式、ケミカルリサイクルは(株)アイエスの官能試験を実施した。以下にそれぞれの結果を記す。

#### 2.3.3.1 メカニカルリサイクルの官能性

##### (1) Schmalbach 方式

リサイクルPET樹脂添加量100、30、10%および比較用のバージンボトルを試作し、清涼飲料・アルコール・醤油の各メーカー計8社で官能試験を実施した。

- ① 清涼飲料・水：リサイクルPET樹脂100%でも異味・異臭なし。
- ② アルコール：リサイクルPET樹脂100%でも異味・異臭なし。
- ③ 醤油：リサイクルPET樹脂100%でも異味・異臭なし。

今回、試験に供したリサイクルフレークは、YPR製品で汚染物質等は添加せずにSchmalbach手法で処理したもので、商業的に製品化する場合の官能性に相当する。

##### (2) ビューラー方式

2.1.4.6に記したリサイクルPET樹脂30%添加サンプルボトルを試作し、清涼飲料・アルコール・醤油の各メーカー計7社で官能試験を実施した。評価に供したフレーバーは各社で選択したが、蒸留水・醤油・アルコール・清涼飲料水等で実施しており、その結果を以下に記す。

##### 1) テストー2 (FDA準拠代理汚染物質6成分添加でアルカリ洗浄あり)

結果の詳細は2.3.3.1 添付資料 別表-1～別表-10を参照。

- ① 清涼飲料・水：異味・異臭なし。
- ② アルコール：異味・異臭なし。
- ③ 醤油：異味・異臭なし。

##### 2) テストー3 (官能2成分で洗浄あり)

結果の詳細は2.3.3.1 添付資料 別表-1～別表-9を参照。

- ① 清涼飲料水・水：異味・異臭なし。
- ② アルコール：TCAが1.0～2.5ppm検出され臭味あり。(注-1)
- ③ 醤油：異味・異臭なし。

##### 3) テストー4 (YPRフレークの無添加品)

結果の詳細は2.3.3.1 添付資料 別表-1～別表-9を参照。

- ① 清涼飲料水・水：異味・異臭なし。
- ② アルコール：異味・異臭なし。
- ③ 醤油：異味・異臭なし。

### (3) 三井・ホソカワ方式

ビューラー方式のテスト－２と同一条件で処理した三井・ホソカワ方式を評価した。  
結果の詳細は2.3.3.1 添付資料 別表－１１～別表－２０を参照。

- ① 清涼飲料水・水：異味・異臭なし。
- ② アルコール　　：異味・異臭なし。
- ③ 醤油　　　　　：異味・異臭なし。

#### (注－１) TCAの判断

官能性に影響を及ぼす代理汚染物質の例としてTCAを選択したが、TCAは閾値が極めて低い物質である。一般的に木材等の防腐剤として使用するTCP（トリクロロフェノール）がバクテリアの作用で分子構造が変わったものである。

TCAの閾値を1 p p tと仮定して、メカニカルリサイクル処理による残存率1%、リサイクルPET樹脂配合比率30%から逆算して、回収PETボトルは平均33 p p tで汚染されて始めて官能性に影響を与えることになる。今回実験の添加量100 p p mは約 $3 \times 10^6$  倍の濃度に相当する。

このような閾値の低い物質で汚染されたPET樹脂が繰り返しリサイクルされた場合を想定しても、毎回メカニカルリサイクル処理を行って汚染物質が除去された後に再使用されるので、汚染物質が濃縮され閾値に達する可能性は回避できると推察する。