

# アイエス法ケミカルリサイクルPET樹脂 の食品健康影響評価用資料

2004 年 4 月 13 日

株式会社ペトリバース

〒210-0867 神奈川県川崎市川崎区扇町12-2  
TEL 044-366-3200 FAX 044-366-2011

## 目 次

1.	目的	1
2.	(株)アイエスと(株)ペトリバースの関係と履歴	1
2.1	(株)アイエス	2
2.2	(株)ペトリバース	2
3.	国内外の「ボトルtoボトル」の動向	3
4.	PET樹脂の重合法	4
4.1	石油由来のPET樹脂の重合法	4
4.2	アイエス法ケミカルリサイクルによるPET樹脂重合法の原理	5
5.	アイエス法ケミカルリサイクルによるPET樹脂の製造法	6
5.1	原料のソースコントロール	6
5.1.1	リサイクル対象のPETボトル	6
5.1.2	リサイクル対象PETボトルの受け入れ態勢	7
5.2	アイエス法ケミカルリサイクルの概要	7
5.3	アイエス法ケミカルリサイクルの工程別処理フロー詳細	8
5.3.1	搬入ベール(減容ボトル)処理から精製BHET製造までの工程詳細	8
5.3.2	精製BHETからPET樹脂重合までの工程詳細	10
5.3.3	処理工程の特徴	11
6.	国内の法規制に関連した安全衛生性評価	11
6.1	食品衛生法(要旨)	11
6.2	食品・添加物等の規格基準(厚生省告示370号) によるPET樹脂及び容器の規格	11
6.3	アイエス法ケミカルリサイクルPET樹脂の厚生省告示370号試験結果	12
7.	国外の法規制に関連した安全衛生性評価	13
7.1	アイエス法ケミカルリサイクルPET樹脂の FDA 21CFR § 177. 1630規格溶出試験	13
7.2	精製BHETの21 CFR § 177. 1630規格・出発基ポリマーとしての適合性	14
7.3	アイエス法ケミカルリサイクルについての FDA No objection letter(NOL)取得手続き	14
7.3.1	代理汚染物質添加による工程別除去率(カクテルテスト)試験	15
7.3.1.1	試験計画	15
7.3.1.2	試験内容	15
7.3.1.3	工程別分析結果	18
7.3.1.4	分析結果の判断	19
7.3.2	FDAのNo objection letter取得	20
8.	製品の工程管理	21
8.1	工程別品質管理手法	21
8.2	精製BHETでの工程管理	21
8.3	最終製品(PET樹脂)の工程管理	24
9.	まとめ	28

## 毒性試験に関する補足説明書

1.	はじめに	29
2.	毒性試験の考え方	29
3.	被験物質の調整	29
4.	試験結果	30
4.1	アイエス法ケミカルリサイクルPET樹脂の ラットにおける急性経口投与毒性試験	30
4.2	アイエス法ケミカルリサイクルPET樹脂のクロロホルム 溶出物のほ乳類培養細胞を用いる染色体異常試験	31
4.3	アイエス法ケミカルリサイクルPET樹脂のクロロホルム 溶出物の細菌を用いる復帰突然変異試験	32

### 参考資料

参考資料-1	アイエス法によるペットボトル循環型ケミカルリサイクルのプロセス	33
参考資料-2	厚生省告示370号分析成績書	34
参考資料-3	米国規格、FDA 21CFR § 177. 1630分析試験成績書	35
参考資料-4	FDA Opinion letter	36
参考資料-5	米国FDA No objection letter #70	37
参考資料-6a	精製BHETのHPLCクロマトグラム	38
参考資料-6b	試料溶媒(DMF)のHPLCクロマトグラム	39
参考資料-7a	BHET出発PET樹脂のHPLCチャート	40
参考資料-7b	TPA、EG出発PET樹脂のHPLCチャート	41
参考資料-8a	アイエス法ケミカルリサイクルPET樹脂の ラットにおける急性経口投与毒性試験 (陳述書)	42
参考資料-8b	アイエス法ケミカルリサイクルPET樹脂の ラットにおける急性経口投与毒性試験 (要約)	43
参考資料-9a	アイエス法ケミカルリサイクルPET樹脂のクロロホルム溶出物 のほ乳類培養細胞を用いる染色体異常試験 (陳述書)	44
参考資料-9b	アイエス法ケミカルリサイクルPET樹脂のクロロホルム溶出物 のほ乳類培養細胞を用いる染色体異常試験 (要約)	45
参考資料-10a	アイエス法ケミカルリサイクルPET樹脂のクロロホルム 溶出物の細菌を用いる復帰突然変異試験 (陳述書)	46
参考資料-10b	アイエス法ケミカルリサイクルPET樹脂のクロロホルム 溶出物の細菌を用いる復帰突然変異試験 (要約)	47

### 添付資料

添付資料-1	アイエス法ケミカルリサイクルのLCI評価結果 (全6ページ)	
添付資料-2	PO協「ポジティブリスト作成基準の毒性試験」抜粋 (全4ページ)	
添付資料-3	ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタートの溶出試験 (全12ページ)	
添付資料-4	アイエス法ケミカルリサイクルPET樹脂の ラットにおける急性経口投与毒性試験報告書 (全37ページ)	
添付資料-5	PET樹脂のクロロホルム溶出物のほ乳類培養細胞 を用いる染色体異常試験報告書 (全46ページ)	
添付資料-6	PET樹脂のクロロホルム溶出物の 細菌を用いる復帰突然変異試験報告書 (全32ページ)	

## 1. 目的

PET樹脂はその特性を生かしてボトル容器、繊維、フィルム、包装材料(卵パック他)等の用途分野で幅広く使用されており、容器包装リサイクル法が施行されて以降、500ml以下の小容量PETボトルはその利便性が消費者に受け入れられ、ここ数年急速な伸びとなった。

PETボトルの大部分は容器包装リサイクル法の枠組みの中でいわゆるマテリアルリサイクルによってフレーク及びペレットに再商品化し、繊維・シート・成形品等を主要利用先とする再利用が行なわれている。

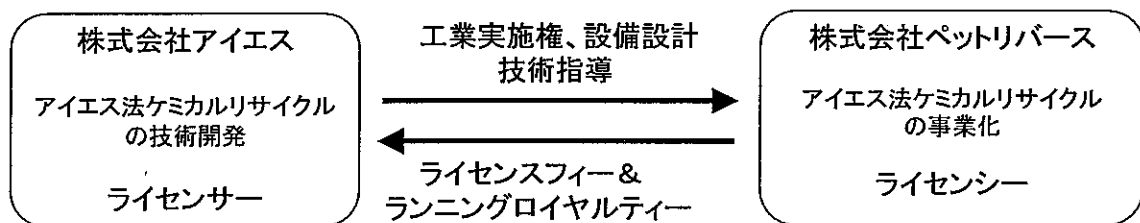
ところで、これらのPETボトルを再商品化したフレークおよびペレットの用途は現在のところ、繊維・シート・成形品等に限定されていて、清涼飲料水等のボトル容器には使用されていない。

しかしながら、PETボトルの多くが清涼飲料水に使用されている現状に鑑み、繰り返しリサイクルが可能で、かつその安全性確保ができる抜本的解決方法の一つとして、PETボトルの循環型「ボトルtoボトル」リサイクル技術の早急な確立と、「ボトルtoボトル」商業プラントの実用化が社会的ニーズとなっている。

(株)アイエスはこの社会的ニーズに応えるべく、本件に関し日本国内で最初に事業化に取り組み、また、その技術はライセンシーである(株)ペトリバースが受け継ぎ、2004年4月より(財)日本容器包装リサイクル協会の再商品化業務委託を受けて、本格的完全循環型ケミカルリサイクルを展開している。

## 2. (株)アイエスと(株)ペトリバースの関係と履歴

(株)アイエスと(株)ペトリバースの関係はライセンサーとライセンシーの関係にある。アイエス法ケミカルリサイクル技術を開発したのが(株)アイエスで、その技術のライセンスを受けて事業化するライセンシーが(株)ペトリバースである。



## 2.1 (株)アイエス

(株)アイエスは1998年にポリエステル製の循環型リサイクル技術開発、特にPETボトルの「ボトルtoボトル」のリサイクル技術開発を目的として設立された。

PETボトルの数あるケミカルリサイクル手法の中で、エチレングリコール(EG)で解重合するグリコリス法に着目し、今まで事業化できなかった技術的問題点を抽出・精査して解決すべき問題点の基礎研究を行い、高純度BHETに戻す技術を完成させた。

その技術を実証する目的で、1999年度の新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の支援を受け、茨城県に実証プラント(300Kg/日)を建設する運びとなった。

この実証プラントでは、使用済みPETボトルの「ボトルtoボトル」リサイクルに必要な基本技術の開発を行うと同時に、商業プラント(27,000トン/年規模)の建設に必要な基礎的設計データの収集、並びにリサイクルPETボトルの食品安全性に係わる品質確認データを収集して、「ボトルtoボトル」商業プラントの実現に向け開発を行ってきた。

この当時、PETボトルリサイクル推進協議会並びにPETボトル協議会で構成した「BTB検討技術委員会」は、リサイクルPETボトルであって、食品に直接接触する用途として、多層ボトル、メカニカルリサイクルボトル、ケミカルリサイクルボトルのそれぞれについて実用化の研究を行っていた。この中で、ケミカルリサイクルについては、アイエス法ケミカルリサイクルを国内での最初のケースと位置付け、両協議会と協調してPET樹脂製造と樹脂特性、代理汚染物質を添加した実験によるそれらの除去率確認、さらに官能性も含めた総合評価が行なわれた。その結果、安全衛生性については国内法規制および米国FDA法規制に適合し、また、飲料メーカーによる官能試験にも適合することが判明した。

一方、(株)アイエスは、米国FDAのNo objection letter(NOL)取得に必要な試験を行い認可申請を行った。その結果、2001年9月にNo objection letter#70を取得した。

また、本技術は、経済産業省の支援を受け川崎市が実施するエコタウン事業として(株)ペトリバースが行う「ペットtoペット」リサイクル事業の基本技術として採用された。

## 2.2 (株)ペトリバース

アイエス法によるケミカルリサイクルPET樹脂の商業生産を目的に2001年に設立した。

平成14年度の川崎市資源リサイクル産業施設整備補助金交付を受けて、平成16年4月より、「ボトルtoボトル」用途のPET樹脂の製造販売を開始している。

生産規模は回収PETベール(減容ボトル)で27,500トン/年を処理し、22,300トン/年のケミカルリサイクルPET樹脂を製造する予定である。

### 3. 国内外の「ボトルtoボトル」の動向

現在、国内外で実施されている回収PETボトルの「ボトルtoボトル」の動向について簡単に紹介する。

#### (1) ケミカルリサイクルPETボトル

PETボトルのケミカルリサイクルは、米国でメタノリシス法、グリコリシス法が開発された。この方式はPETボトルを解重合して得られるモノマーを再重合する手法であり、一時、清涼飲料用途ボトルとして商品化されたが本格的なものではなく、優遇税制措置が廃止なった後は、製造コストの低いメカニカルリサイクルへと変遷して現在に至っている。

日本においては、商業化に入ったアイエス法、帝人法の2方式以外に、アルカリ分解法、酸分解法、超臨界メタノリシス法、超臨界水法等が提案され研究および実験段階の試験が試みられているが、現時点で実用化の段階には至っていない。

#### (2) マテリアルリサイクルPETボトル

PETボトルのマテリアルリサイクルは、リサイクルPET樹脂を3層構成の中間層に位置することで安全性を保証する方式である。すなわち、石油由来PET樹脂／リサイクルPET樹脂／石油由来PET樹脂の3層構成ボトルにすることで、内層(食品接触面)の石油由来PET樹脂層が機能性バリアとなって安全性を保証するシステムである。

米国FDAは、内層の厚みを1ミル(25.4ミクロン)以上に確保した場合、安全性に問題がないと判断し、NOLで個別承認している。このタイプのボトルは、食品用途容器としてUSAで商品化されている。

#### (3) メカニカルリサイクルPETボトル

PETボトルのメカニカルリサイクルは、欧米が主流となって実施している方式で、以下のようなシステムである。

この方式は、マテリアルリサイクルで製造したフレークをベント式押出機でペレット化した後に固相重合し、安全性を保証する考え方である。仮に誤用等で異物汚染されたボトルが混入しても、押出機のフィルターで固形異物等を除去し、揮発性有機物質をベントより排出する。さらに、固相重合工程で不揮発性有機物質を除去すると同時に低下した固有粘度(IV)を回復させる。

この方式でFDAにNOLを申請し、認可されたケースが最も多く、EU、USA、オーストラリア等で清涼飲料用途ボトルとして商品化されている。

## 4. PET樹脂の重合法

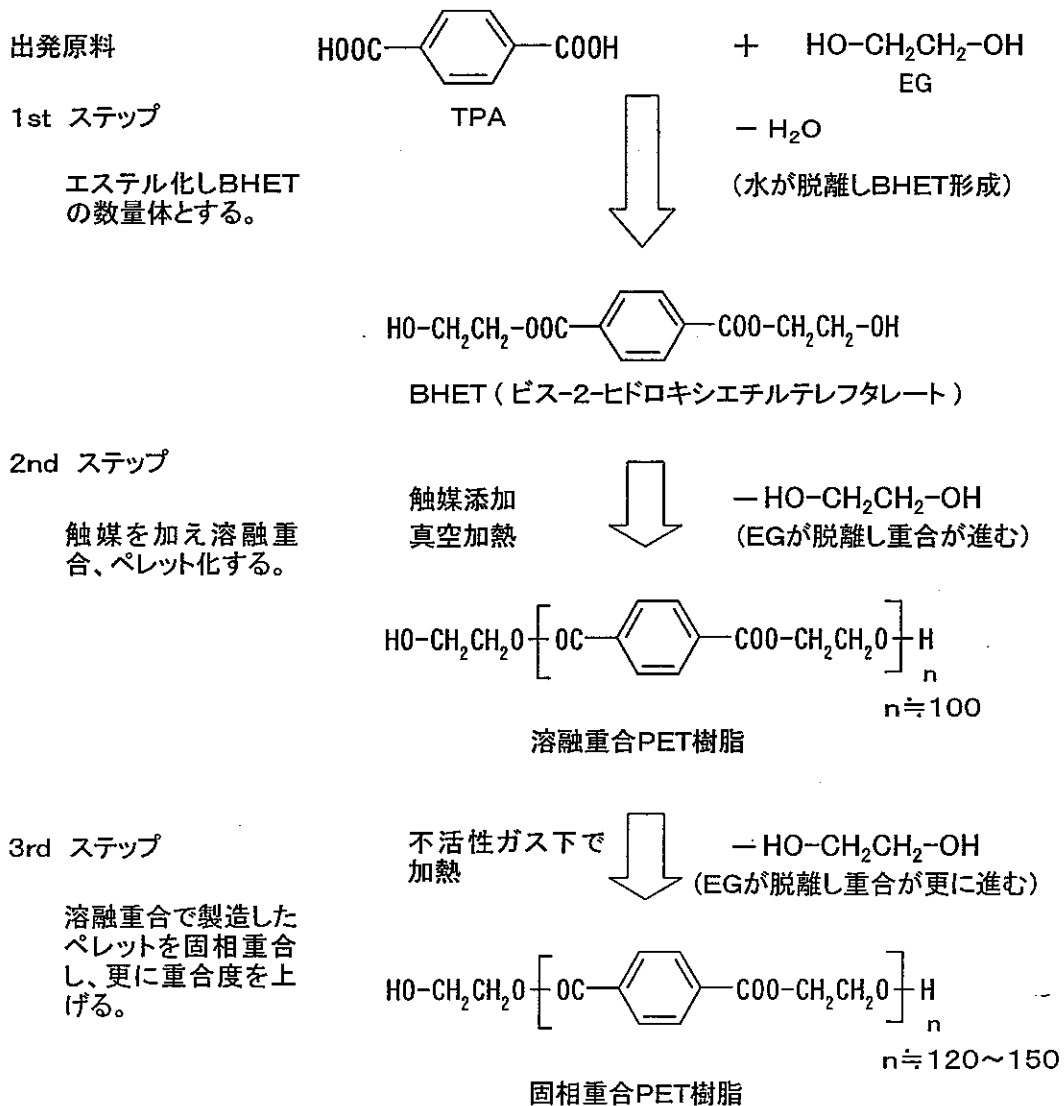
PET樹脂の重合法は以下に記載する方法で重合され、ボトル用樹脂はそのほとんどが連続重合法で製造される。

### 4.1 石油由来のPET樹脂の重合法

出発原料はテレフタル酸(TPA: Terephthalic Acid)とエチレングリコール(EG: Ethylene Glycol)で、これに微量の触媒が添加される。

PET樹脂は重縮合反応によりTPAとEGの間で水の分子が脱離し、連続繰り返し単位の高分子となったものである。

合成は3ステップになるが連続工程で製造する。



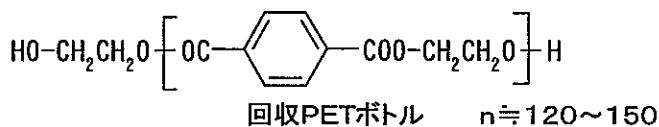
## 4.2 アイエス法ケミカルリサイクルによるPET樹脂重合法の原理

アイエス法ケミカルリサイクル(グリコリス改良タイプ<sup>1)</sup>)は、メタノリス法で実施しているモノマーのTPA、EGまで解重合することは行わず、中間体のBHET単量体に解重合し、これを高純度に精製した後に既存技術の熔融重合・固相重合設備を用いて、それぞれ熔融重合・固相重合を行い「ボトルtoボトル」用樹脂を製造する。

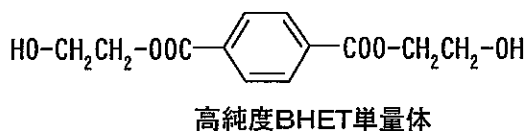
### アイエス法ケミカルリサイクル

#### 1st ステップ

回収PETボトルから高純度BHETに戻す。



EGでの解重合  
精製工程

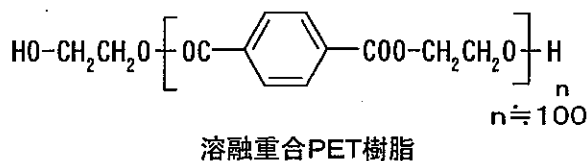


#### 2nd ステップ

触媒<sup>2)</sup>を加え熔融重合、ペレット化する。  
(石油由来の合成法と同一工程)

触媒添加  
真空加熱

— HO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OH  
(EGが脱離し重合が進む)

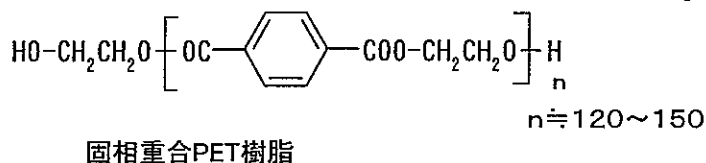


#### 3rd ステップ

熔融重合で製造したペレットを固相重合し、さらに重合度を上げる。  
(石油由来の合成法と同一工程)

不活性ガス下で  
加熱

— HO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OH  
(EGが脱離し重合が更に進む)



- 1) グリコリス改良タイプは、廃PET樹脂中に残存する触媒(Ge、Sb、P、Co等)をイオン交換樹脂で吸着し、真空低温でBHETに熱的負荷を与えずに蒸留する分子蒸留(薄膜精密蒸留)を採用することで純度の高いBHETに精製することが可能となり、蒸留時にオリゴマー化が進んでしまうなどの問題を生じることなく、BHETのみでPET樹脂を製造することを可能としている。また、着色ボトルの顔料についても活性炭吸着することで脱色できるため、透明ボトルと同等に取り扱うことを可能としている。
- 2) 従来のPET樹脂と同様に、炭酸飲料用途・無菌充填飲料用途・しょう油用途樹脂にはSb触媒を使用し、耐熱用途樹脂にはGe触媒を使用する。

## 5. アイエス法ケミカルリサイクルによるPET樹脂の製造法

アイエス法ケミカルリサイクルは、PET樹脂の数あるケミカルリサイクルプロセスの中からエチレングリコールで解重合するグリコリス法を採用し、これに実用化に必要な改良を加えた手法である。

### 5.1 原料のソースコントロール

#### 5.1.1 リサイクル対象のPETボトル

市町村は容器包装リサイクル法に基づき、環境省令に定める基準に適合する分別基準適合物を分別回収している。

弊社が原料として使用する回収PETボトルは、市町村ならびに清涼飲料メーカー、スーパー等の量販店などの事業者が拠点回収した清涼飲料・しょう油・酒類等に用いた指定PETボトルに限定する。これら市町村等の回収PETボトルについては、消費者に対する啓発活動が浸透しており、回収PETボトルの分別排出が広く行なわれている。

さらに、回収されたPETボトルは市町村、事業者等において選別・減容化(ペール化)されるので、清涼飲料・しょう油・酒類用途の指定PETボトル以外<sup>1)</sup>の混入は極めて少ない。

このような方法で回収されたPETボトルを対象にケミカルリサイクルを行い、食品用途用の「ボトルtoボトル」樹脂に再生するが、仮に誤用等で高度に汚染されたボトルが混入した場合でも、後に記載する前処理工程、ならびに代理汚染物質の除去試験で示すようにケミカルリサイクル工程内で除去することができ、その安全性を確保することができる。

なお、消費者の分別排出時には、①キャップを外す、②ラベルを剥がす、③ボトルの中を水で洗う、④ボトルを潰す、等を実施することが求められている。

- 1) 指定PET以外のPETボトルとして、ソース、調味料(つゆ、たれ)、食用油、洗剤、化粧品ボトル等がある。

## 5.1.2 リサイクル対象PETボトルの受け入れ態勢

弊社は再生事業者として、不十分な状態での分別回収PETボトルが搬入されることを想定し、仮に異種ボトル、異物が混入しても、これらを除く選別・分離・洗浄工程、ならびにケミカルリサイクル工程で対応し、品質・安全性で問題が発生しないよう対処する。

具体的には、受け入れたPETベールの解俵からフレーク化までの目視判断が可能な物理的分離と、目視判断ができない化学的分離を解重合以降の工程で実施するが、以下に受け入れよりフレーク化までの選別・分離・洗浄方法を記載する。

### (1) ベール受け入れ選別工程

回収ボトルに含まれていると予想される異種プラスチックボトル(PVC<sup>2)</sup>、PE、PP、PS、指定PET以外のPETボトル等)は目視選別し、ラベルは機械分離する。また、異種品(ガラス、紙、木片等)は目視選別し、金属は磁力・機械分離を行う。

- 2) ボトル選別工程で目視選別する。PVCボトルは大型のしょう油、ソースボトルがそのほとんどで、ボトル形状・底部パーテングライン・透明性で識別できる。また、解重合工程に混入した場合、分解物としてHClが発生するが、解重合触媒で中和して除去、分解しないポリマー部分はフィルターで除去する。

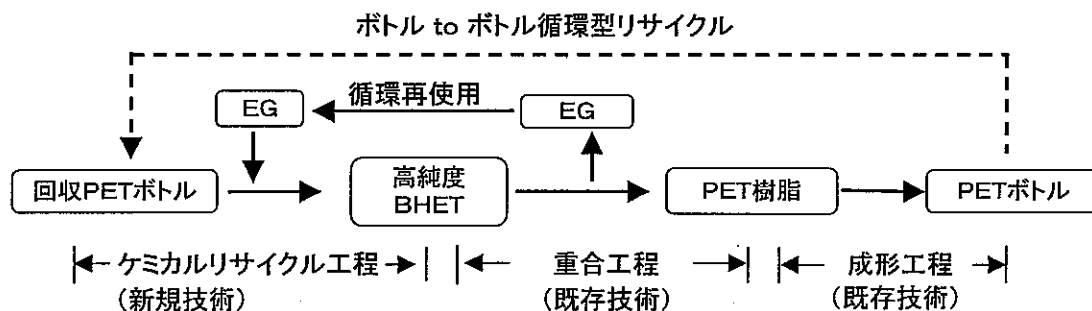
### (2) フレーク化までの選別工程

フレーク化工程では、前工程で除去し切れなかったPE、PP、ラベル等を水による浮遊分別で除去すると同時に付着した汚泥等を洗浄除去する。

## 5.2 アイエス法ケミカルリサイクルの概要

アイエス法ケミカルリサイクルの原理はフロー図のとおり。

フロー図



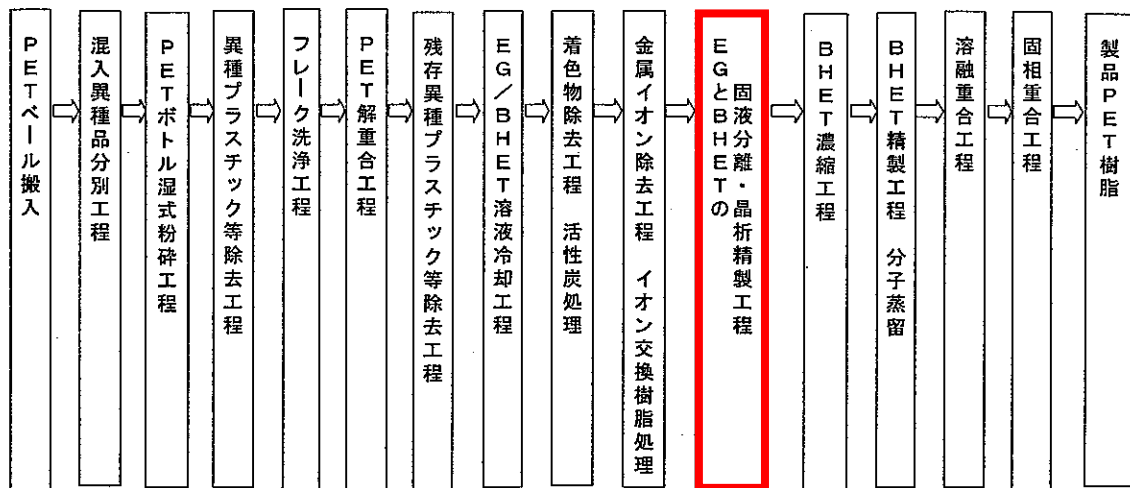
### 5.3 アイエス法ケミカルリサイクルの工程別処理フロー詳細

アイエス法ケミカルリサイクルは、以下に記載する工程で指定PETボトル以外の異種混入ボトル・付着物・汚染物質を除去し、石油由来のPET樹脂と全く同質の樹脂に戻し、完全循環型リサイクルを構築する。

工程処理フローは回収PETボトルのベール搬入から精製BHETを製造する工程、次いで溶融重合・固相重合を経てPET樹脂を製造する工程に大別される。

アイエス法ケミカルリサイクルの工程別処理フローは「参考資料-1」に記載したが、処理工程の概略と、処理内容の詳細について以下に記載する。

#### 処理工程の概要



#### 5.3.1 搬入ベール(減容ボトル)処理から精製BHET製造までの工程詳細

以下の工程で使用済みPETボトルを解重合し、高純度精製BHETを製造する。

##### (1) ベール解俵



市町村等で分別収集された使用済みPETボトル(ベール)を解俵しボトルを単体化する。

##### (2) 混入異種品分別工程



指定PETボトル以外のボトル、金属、アルミ、夾雑物等を目視および機械選別する。

##### (3) PETボトル湿式粉碎工程



選別後のPETボトルを湿式粉碎してフレーク化する。

#### (4) 異種プラスチック等除去工程



フレーク中のラベル、固形異物、異種プラスチック等を水による比重分離で除去する。

#### (5) フレーク洗浄工程



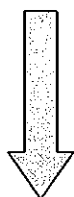
フレーク表面の残存付着物を水により洗浄し除去する。

#### (6) PET解重合工程



フレークにEGと少量のアルカリ触媒を加えて約220°Cに加熱し、解重合を行いBHET化する。ここでBHETはEGに溶解している。

#### (7) 残存異種プラスチック除去工程



前工程で除去し切れなかった微量のPE、PP、PS等は分解<sup>3)</sup>せず、解重合液(EG/BHET溶液)に浮遊するので分離除去する。また、解重合液に沈降する金属、ガラス等はフィルターで除去する。

3) 解重合温度は約220°Cであるが、この温度ではPP、PE、PS等の分解反応は起こらない。

#### (8) EG/BHET溶液冷却工程



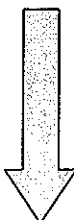
解重合完了後のEG/BHET溶液をBHETが析出しない<100°Cまで降温する。

#### (9) 着色物除去工程(脱色工程)



EG/BHET溶液を活性炭塔に通液し、着色顔料・染料を吸着除去する。

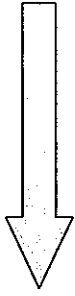
#### (10) 金属イオン除去工程



PET樹脂重合時に添加した触媒(金属イオン<sup>4)</sup>)は、解重合したEG/BHET溶液中に残存するが、これがBHET蒸留工程で触媒として作用し重合を開始するので、蒸留前にイオン交換樹脂でこれを除去する。

4) PET樹脂重合触媒のGe、Sb、Co、および解重合触媒、PET原料から混入する可能性のある金属(Fe、Si、Al等)も除去する。

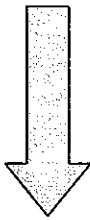
### (11) EGとBHETの晶析精製・固液分離工程



金属イオン除去後の溶液を過冷却し、BHETを析出(再結晶)させた後、過剰EGとBHETとをフィルターで固液分離し、高濃度の粗BHETを得ると同時に粗BHETの精製<sup>5)</sup>も併せて実施する。分離したEGは(6)に戻して工程内で再利用する。残渣のBHET・EG混合液も(6)に戻して原料とする。

- 5) BHET・EG混合液中のBHETは、80℃以下の温度で析出する。常温まで徐冷するとBHETは球晶となって析出しEGと分離可能となる。なお、アイエス法で使用する溶媒はEGのみである。

### (12) BHET濃縮工程(真空蒸留濃縮工程)



BHET中に残存するEGを真空加熱で留去し、BHETを濃縮する。蒸発したEGは(6)に戻して工程内で再利用する。この工程まで有機系汚染物質が残留した場合でも、後述する代理汚染物質添加の除去試験(カクテルテスト)で確認しているとおり、EG精製工程の蒸留塔で揮発性物質を除去し、不揮発性物質はEG精製工程のタンク下部(釜残)より除去する。

### (13) BHET精製工程(分子蒸留工程)

EGを除去し濃縮したBHETを $>200^{\circ}\text{C}$ 、高真空下で分子蒸留<sup>6)</sup>を行って精製し、高純度BHETを製造する。

- 6) 分子蒸留とは、 $10^{-3}\text{Torr}$ 以下の高真空下で行う蒸留である。分子蒸留では蒸発面と凝縮面距離が蒸気分子の平均自由行路以下となり、蒸発面から飛び出した蒸気分子は他の分子と衝突することなく凝集面に到着する。可能な最低温度の蒸留法で、普通の減圧蒸留では蒸留できない高沸点物質または熱に不安定な物質等の蒸留に応用する。

## 5.3.2 精製BHETからPET樹脂重合までの工程詳細

前の工程で得られた高純度精製BHETを、石油由来のPET樹脂と全く同じ設備・方法でPET樹脂に製造する。

### (14) 溶融重合工程



高純度BHETを原料として、PETボトル用樹脂のベースとなる溶融重合PET樹脂を製造する。条件は $>270^{\circ}\text{C}$ 、高真空。

### (15) 固相重合工程

溶融重合樹脂を固相重合して固相重合樹脂(PETボトル用樹脂)を製造する。条件は $\text{N}_2$ ガス存在下で $>200^{\circ}\text{C}$ 、 $>20$ 時間。

### 5.3.3 処理工程の特徴

- (1) 簡略な工程。
- (2) 解重合溶媒はPET樹脂構成モノマーのEGだけで分離精製が容易。
- (3) 着色ボトルの処理は活性炭塔を通液して顔料・染料を除去。
- (4) 金属触媒はイオン交換樹脂で吸着除去。
- (5) 異種樹脂との積層・ブレンドPETボトルもPET成分だけを選択的に回収処理可能。
- (6) 分子蒸留で単量体BHETを選択的に精製。
- (7) エネルギー消費量<sup>7)</sup>が少なく環境対応型。

7) プラント設備設計時にLCI分析を国内の著名な分析機関で実施した。「添付資料-1」を参照願う。

## 6. 国内の法規制に関連した安全衛生性評価

PETボトルに関する国内法規基準は、食品衛生法の当該条項ならびに同法第18条に基づく規格基準に適合しなければならない。

### 6.1 食品衛生法(要旨)

第15条 営業上使用する食品の容器包装や器具は、清潔で衛生的でなければならない。

第16条 人間の健康を害う虞のある容器包装や器具を製造、販売、輸入、使用してはならない。

第18条 容器包装や器具及びこれらの原材料ならびにこれらの製造法について、安全のために厚生労働大臣は規格基準を定めることができる。

### 6.2 食品・添加物等の規格基準(厚生省告示370号)

によるPET樹脂及び容器の規格

#### (1) 一般規格

- ・ 材質試験 a カドミウム及び鉛→検出しないこと。100ppm以下
- ・ 溶出試験 a 重金属：4%酢酸、60℃-30分、1ppm以下(Pbとして)
- b 過マンガン酸カリウム消費量：水、60℃-30分、10ppm以下

#### (2) 個別規格

- ・ 材質試験 なし
- ・ 溶出試験(100℃以下の用途)


測定項目	食品のタイプ	食品擬似溶媒	抽出温度・時間	規格値
蒸発残留物	脂肪性食品	n-ヘプタン	25℃-60分	30ppm以下
	酒類	20%エタノール	60℃-30分	30ppm以下
	pH>5食品	水	60℃-30分	30ppm以下
	pH≤5食品	4%酢酸	60℃-30分	30ppm以下
アンチモン	全食品	4%酢酸	60℃-30分	0.05ppm以下
ゲルマニウム	全食品	4%酢酸	60℃-30分	0.1ppm以下

6.3 アイエス法ケミカルリサイクルPET樹脂の厚生省告示370号試験結果

上記試験を日本食品分析センターで分析、適合を確認。

分析試験項目	結果
一般規格 材質試験 カドミウム 鉛 溶出試験 重金属 過マンガン酸カリウム消費量	限度以下 限度以下 限度以下 限度以下(0.5ppm以下)
個別規格(ポリエチレンテレフタレート) 溶出試験 アンチモン ゲルマニウム 蒸発残留物(n-ヘプタン) 蒸発残留物(20%エタノール) 蒸発残留物(水) 蒸発残留物(4%酢酸)	限度以下 限度以下 限度以下(5ppm以下) 限度以下(5ppm以下) 限度以下(5ppm以下) 限度以下(5ppm以下)

参考資料-2参照



### 分析試験成績書

依頼者 株式会社 ベネッセ・リベース

株式会社 09194707

第101010002-0014号  
2021年11月19日発行

2021年(平成33年)11月19日日本食品分析センターにて提出された上記検体について分析試験した結果は次のとおりです。

分析試験結果

分析試験項目	結果	検出限界	注	方法
食品包装材料抽出液試験(抽出液)				
一般規格				
材質試験				
カドミウム	限度以下			
鉛	限度以下			
溶出試験				
重金属	限度以下			
過マンガン酸カリウム消費量	限度以下(0.5 ppm以下)			
個別規格(ポリエチレンテレフタレート)				
溶出試験				
アンチモン	限度以下			
ゲルマニウム	限度以下			
蒸発残留物(n-ヘプタン)	限度以下(5 ppm以下)			
蒸発残留物(20%エタノール)	限度以下(5 ppm以下)			
蒸発残留物(水)	限度以下(5 ppm以下)			
蒸発残留物(4%酢酸)	限度以下(5 ppm以下)			

注：1. 名称、産地等の取付票等(09194707)の発行済品であることを確認し、抽出液の抽出は抽出液に準じて実施した。成分、抽出液量、抽出液濃度は、抽出液濃度を1とした。

以上

※ 結果詳細は別紙にてお送りいたします。

分析試験センター

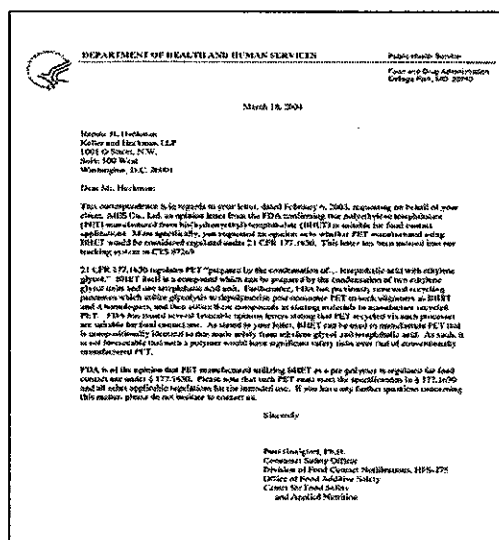


## 7.2 精製BHETの21CFR § 177.1630規格・出発基ポリマーとしての適合性

PET樹脂重合では、テレフタル酸とエチレングリコールを出発モノマーとした場合でもエステル化で必ずBHETを経由する。そこで、Heckman事務所に対し「BHETを出発物質とするPETポリマーが、21CFR § 177.1630に適合するか否かの見解をFDAから取得してもらいたい」旨の依頼をした。

その結果、21CFR § 177.1630に適合する旨のオピニオン・レターをFDAより取得した。

### 参考資料－4参照



## 7.3 アイエス法ケミカルリサイクルについての

### FDA No objection letter(NOL)取得手続き

リサイクルPET樹脂を食品直接接触用途として認可を受ける場合、米国FDAに申請し、No objection letterを取得するのが安全性保証手法として世界一般で行なわれている。

FDAは使用済みプラスチック容器のリサイクルについて、PETボトルのリサイクルが中心ではあるが、Physicalリサイクル、Chemicalリサイクルを含めて83件のNo objection letterを発行して、食品直接接触用途樹脂としての使用を認可している。

このうち、PET樹脂のケミカルリサイクルの認可は15件あり、アイエス法を含めたグリコリス法が9件、メタノリス法が5件、グリコリス法+メタノリス法が1件であるが、FDAではPETボトルのケミカルリサイクルについては、現在ではNOLをもはや必要としない見解となっている。

これ以前に、(株)アイエスも申請に必要なプロセスの詳細な説明書の作成と代理汚染物質添加の試験を開始した。

試験は代理汚染物質を添加したフレークを原料とし、解重合から成形ボトルまでの各工程でこれらの汚染物質がどのように減衰するかを、代理汚染物質の工程別残存量で分析した。

さらに内容物に溶出する代理汚染物質の溶出量を分析した。

これらの試験はPETボトルリサイクル推進協議会およびPETボトル協議会の協力を得て実施した。

### 7.3.1 代理汚染物質添加による工程別除去率(カクテルテスト)試験

以下に試験計画からNo objection letter取得までの詳細内容を記載する。

#### 7.3.1.1 試験計画

PETボトルリサイクル推進協議会とPETボトル協議会で構成しているBTB検討技術委員会の「ボトルtoボトル」に関する安全衛生評価の立案<sup>1)</sup>を基に、(株)アイエスのBHET回帰法でのケミカルリサイクルについて、実証プラントで試験を実施した。

1) 「平成12年度厚生科学研究報告書」にPETボトルリサイクル推進協議会・BTB検討技術委員会がまとめた「Bottle to Bottleの研究」と題した報告書が記載されており、その中にFDAの安全性指針(ガイドライン)を述べている。

#### 7.3.1.2 試験内容

##### (1) 代理汚染物質(BTB検討技術委員会の選定)

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。

FDAでは、揮発性・極性、揮発性・無極性、不揮発性・極性、不揮発性・無極性の代理汚染物質と毒性塩の組み合わせによるカクテルテストを推薦している。対象汚染物質としては下記物質を選定した。

注:

FDAが1992年に発表したガイドライン「Points to Consider for the Use of Plastics in Food Packaging: Chemistry Considerations」に準拠し、さらにFraunhofer Institute Verfahrenstechnik Verpackung(ドイツ)で推奨している代理汚染物質評価プロトコール(カクテル試験)を参考に汚染物質の除去率を評価し、工程の除去性能を確認した。

汚染物質と濃度

化学特性	代理汚染物質名	目標汚染濃度
揮発性・極性	クロロベンゼン	1,000ppm
	トリクロロエタン	1,000ppm
揮発性・無極性	トルエン	1,000ppm
不揮発性・極性	ベンゾフェノン	1,000ppm
不揮発性・無極性	フェニルシクロヘキサン	1,000ppm
毒性塩代替物質	ステアリン酸メチル	1,000ppm
官能評価用物質	TCA(注-1)	100ppm
	モーターオイル	100ppm

注-1: TCAはトリクロロアニソールの略でカビ臭があり、pptレベルで異臭となる。

テストに供した1,000ppmの目標汚染濃度はPET樹脂への吸着量から判断して十分な濃度と判断しこれを採用した。なお、官能評価物質として追加したTCA、モーターオイルはFDAのガイドラインには含まれていない。

また、モーターオイルは一般的に鉱物油と合成油のブレンドで、他に種々の添加剤が配合されており全成分の分析は困難である。そこで、今回のテストでは合成油に含まれるポリオレフィンに特定し、検出限界0.5ppmで分析した。

代理汚染物質のPET樹脂への吸着量(文献値)

代理汚染物質	PET樹脂への吸着量(mg/Kg)
クロロベンゼン	1,080 (Demertzis et al.,2002)
トリクロロエタン	1,050 (Demertzis et al.,2002)
トルエン	780 (Begley et al.,2002)
ベンゾフェノン	49 (Begley et al.,2002)
フェニルシクロヘキサン	390 (Demertzis et al.,2002)
ステアリン酸メチル	—————
TCA	1,100 (推定値)

(出典:平成14年度厚生労働科学研究報告書)

(2) フレークの汚染方法

ステンレス製ドラム缶にPE製袋を入れ、予め混合しておいた前述の8種類の汚染物質をPETフレーク15Kg(目標汚染濃度1,000ppm)に相当する量を投入した。この操作を、その上から上へと5回繰り返し、解重合1バッチ分(PET 75Kg/バッチ)とした。この密閉したドラム缶を、一日数回揺すり7日間常温保存<sup>2)</sup>した。

2) FDAのガイドラインでは、ケミカルリサイクルの場合は解重合工程に代理汚染物質を直接添加しても良いと述べている。また、上記BTB検討技術委員会が実施した代理汚染物質の添加量と吸着量の基礎試験から、室温7日保存をBTB検討技術委員会が妥当と判断した。

BTB検討技術委員会は、ビーカー試験による基礎評価を行っており、その内容は密封容器中のPETフレークに目標汚染濃度1,000ppm、または100ppmになるように計量した代理汚染物質(9種類)を個別に添加し、50℃で一定期間密封保存した後にアルカリ洗浄を行い、PETフレーク中の残存量を測定して以下の結果が得られている。(分析は日本食品分析センターで実施。)

分析結果

代理汚染物質	7日保存未洗浄	7日保存洗浄後	30日保存洗浄後	60日保存洗浄後	90日保存洗浄後
トリクロロエタン	180	110	70	98	110
トルエン	570	320	300	400	400
クロロベンゼン	780	480	490	410	390
フェニルシクロヘキサン	1,000	560	460	500	530
ステアリン酸メチル	1,100	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

(n=2の平均)

(3) サンプルング

汚染フレーク→解重合→BHET精製(脱色・イオン交換→濃縮→分子蒸留)→重合→ボトル成形→溶出試験の全工程において試料を採取し、代理汚染物質の濃度減衰変化を分析した。

① 汚染フレークからBHET精製までの工程

この工程は、(株)アイエスの実証プラントで実施した。

工 程	サンプルング	
代理汚染物質処理	a: 汚染フレーク	
解重合工程	a: 解重合物	
脱色・イオン交換工程	a: 処理物	
濃縮-1工程(注-1)	a: 濃縮-1 処理物	b: 濃縮-1 留出液
濃縮-2工程(注-2)	a: 濃縮-2 処理物	b: 濃縮-2 留出液
分子蒸留工程	a: 精製BHET	

(注-1) BHETとEGを固液分離する工程。

(注-2) BHET中に残存するEGを蒸発留去する工程。

② 溶融重合工程

溶融重合はPETボトルリサイクル推進協議会加盟樹脂メーカーで実施。

③ 固相重合工程

固相重合はPETボトルリサイクル推進協議会加盟樹脂メーカーで実施。

④ ボトル成形工程

成形はPETボトルリサイクル推進協議会加盟ボトルメーカーで実施。

⑤ 内容物への溶出

PETボトルリサイクル推進協議会、BTB検討技術委員会指定の分析機関で実施。

### 7.3.1.3 工程別分析結果

以下の分析は(財)日本食品分析センターで実施した。

#### (1) 代理汚染物質初期残存濃度から脱色・イオン交換工程まで

(単位:ppm)

工程・試料 汚染物質	代理汚染物質添加工程		解重合工程	脱色・イオン 交換工程
	初期添加量	解重合初期濃度 <sup>3)</sup>	解重合物	処理物
トリクロロエタン	1,000	4.5	<0.1、<0.1、<0.1	<0.1
トルエン	1,000	68	0.6、0.7、0.8	0.5
クロルベンゼン	1,000	180	1.8、2.9、4.0	<0.1
フェニルシクロヘキサン	1,000	460	1.8、1.9、2.3	0.2
ステアリン酸メチル	1,000	650	<0.1、<0.1、<0.1	<0.1
ベンゾフェノン	1,000	820	98、110、110	6.6
TCA	100	37	3.2、3.3、3.5	0.2
モーターオイル	100	88	≤5.5	<0.5

(n=2の平均)

(n= 1or 3)

(n=1)

3) FDAのガイドラインに準拠し、設定濃度(1,000ppmおよび100ppmのカクテル)で汚染したPETフ  
レークをそのまま解重合工程に投入している。記載データは、各工程でサンプリングした試料を水洗  
浄、風乾した後に測定した分析値である。目標値との差異については、水洗浄、風乾等の前処理で揮散  
したものと判断している。

また、本プロセスはClosed Systemであり、代理汚染物質は参考資料-1のプロセス工程図に示すよ  
うにEG精製工程の蒸留塔で揮発性物質、タンク下部(釜残)より不揮発性物質を除去する。

#### (2) 濃縮-1工程から分子蒸留工程まで

(単位:ppm)

工程・試料 汚染物質	濃縮-1工程		濃縮-2工程		分子蒸留工程
	処理物	留出物	処理物	留出物	精製BHET
トリクロロエタン	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1、<0.1、<0.1
トルエン	0.1	<0.1	0.2	<0.1	<0.1、<0.1、<0.1
クロルベンゼン	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1、<0.1、<0.1
フェニルシクロヘキサン	0.1	0.5	<0.1	0.2	<0.1、<0.1、<0.1
ステアリン酸メチル	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1、<0.1、<0.1
ベンゾフェノン	6.6	15.0	2.0	5.0	0.9、<0.1、<0.1
TCA	<0.1	0.4	<0.1	0.2	<0.1
モーターオイル	<0.5	——	<0.5	——	<0.5

(n=1)

(n=1)

(n=1)

(n=1)

(n=1 or 3)

(3) 溶融重合工程からボトル成形工程まで

(単位:ppm)

工程・試料 汚染物質	溶融重合樹脂	固相重合樹脂 (再生PET樹脂)	成形ボトル
トリクロロエタン	<0.1	<0.1	<0.1
トルエン	<0.1	<0.1	<0.1
クロルベンゼン	<0.1	<0.1	<0.1
フェニルシクロヘキサン	<0.1	<0.1	<0.1
ステアリン酸メチル	<0.1	<0.1	<0.1
ベンゾフェノン	<0.1	<0.1	<0.1
TCA	<0.1	<0.1	<0.1

(n=2の平均)

(4) 内容物への溶出試験

サンプルボトルは500ml、32gの耐熱PETボトル<sup>4)</sup>で実施した。  
保存温度は40°C

(単位:ppb)

汚染物質	保存液と期間					
	水85°C充填 <sup>5)</sup>		20%エタノール55°C充填 <sup>5)</sup>		4%酢酸40°C充填 <sup>5)</sup>	
	14日	90日	14日	90日	14日	90日
トリクロロエタン	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
トルエン	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
クロルベンゼン	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
フェニルシクロヘキサン	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
ステアリン酸メチル	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
ベンゾフェノン	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
TCA	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5

(n=2の平均)

4) 耐熱PETボトルを選択したのは、100°C以下の内容品に対する充填耐性から選択。

5) 食品のタイプを大別してpH≤5の酸性食品対象として4%酢酸、pH>5対象食品として水、酒類対象として20%エタノールを選択した。

(5) 官能試験

PETボトルリサイクル推進協議会会員の食品メーカー10社に依頼し、清涼飲料・アルコール・しょう油それぞれの専門パネラーによる官能試験を実施したが、全ての内容品で異味・異臭はなく、リサイクル樹脂使用の可能性が示唆された。

(参考) 機器測定による定量的判断は微妙な差異を識別できず、未だ実用化はされていない。

7.3.1.4 分析結果の判断

アイエス法化学分解法による再生工程において、代理汚染物質は、材質試験において検出限界の0.1ppm未満まで除去され、また、21CFR § 170.39の閾値規制(食事中濃度:0.5ppb以下)にも適合していることを確認した。

### 7.3.2 FDA の No objection letter 取得

(株)アイエスは、FDAに対しPET樹脂のアイエス法ケミカルリサイクルの安全性について、No objection letter(NOL)取得の申請を行った。



その申請用資料の内容は以下で構成した。

- (1) PETボトルの再生処理工程の詳細な説明書
- (2) FDAが推奨する代理汚染物質を添加して再生処理を行った時の工程別代理汚染物質除去率の詳細データ。この中の除去率データは初期残存濃度から成形ボトルからの擬似溶媒を介して溶出する各代理汚染物質濃度までを含んでいる。
- (3) 再生PET樹脂の使用条件範囲を記した説明書

FDAは審査の結果、回収PETボトルをBHETに解重合した後に再重合したPET樹脂に対し、食品直接接触用途として使用して差し支えない旨の NOL #70を2001年9月に発行し、(株)アイエスにこの旨、下記書簡で連絡してきた。

#### 米国FDA No Objection Letter #70(アイエス法ケミカルリサイクル)

##### 参考資料-5

	DEPARTMENT OF HEALTH & HUMAN SERVICES	Public Health Service
		Food and Drug Administration Washington, DC 20204
September 26, 2001		
William A. Olson, Ph.D. Center for Regulatory Services 3230 Wolf Run Shoals Road Woodbridge, VA 22192		
Dear Dr. Olson:		
<p>This responds to your letter of August 22, 2001, requesting on behalf of your client, AIES Company, Ltd., our opinion on the suitability of a method for the tertiary recycling of post-consumer polyethylene terephthalate (PET) into food-contact articles. The AIES process uses glycolysis in which the PET is dissolved in ethylene glycol (EG) to form oligomers such as bis(hydroxyethyl) terephthalate (BHET) and its homologues, which are then purified by crystallization and distillation. The oligomers are then re-polymerized with the addition of EG and terephthalic acid to form PET. Your submission includes surrogate contaminant testing data to demonstrate that the AIES process produces finished polymer of suitable purity for food-contact use.</p>		
<p>We recently reviewed the surrogate testing data in our files for tertiary recycling processes for polyesters, including both methanolysis of PET or polyethylene naphthalate (PEN) to starting monomers, and glycolysis of PET to oligomers. The processes we have reviewed yielded products that consistently met our 0.5 ppb/dietary concentration limit for surrogate contaminants, even assuming 100% migration of the residual surrogates to food. We have now concluded that tertiary recycling of PET or PEN in general by methanolysis or glycolysis results in the production of monomers or oligomers that are readily purified to produce a finished polymer that is suitable for food-contact use, and that surrogate testing of new tertiary recycling processes for PET or PEN is no longer necessary. Therefore, without reviewing the surrogate testing data included with your submission, we are of the opinion that the tertiary recycling process involving glycolysis, which is described in your submission, will produce post-consumer recycled PET (PCR-PET) that is acceptable for use in contact with food, provided the resulting PCR-PET complies with applicable food additive regulations.</p>		
<p>Although we have concluded that the recycling process described in your submission will produce PCR-PET that is acceptable for food-contact use, you should be aware that we are currently developing a formal policy on the use of post-consumer recycled plastics in contact with food. Thus, the decisions set forth in this letter may need to be modified due to future deliberations on this matter.</p>		
<p>If you have any further questions concerning this matter, please do not hesitate to contact us.</p>		
Sincerely,		
		
Garfield N. Biddle, Ph.D. Director, Division of Petition Review, HFS-226 Center for Food Safety and Applied Nutrition		

## 8. 製品の工程管理

工程管理は解重合段階のBHETならびに最終製品のPET樹脂で管理する。

### 8.1 工程別品質管理手法

工程能力の確認は、代理汚染物質で汚染したカクテル試験(7.3.1参照)で汚染物質残存量の分析を行ったが、工程管理は解重合して得られた精製BHETの構成成分で管理する方が精度が高い。更に最終製品であるPET樹脂の管理を併せて実施する。

### 8.2 精製BHETでの工程管理

精製BHETの構成成分管理手法としては、HPLCによる定性・定量分析<sup>1)</sup>を厳格に行う。なお、もし、ここでUnknown物質を検出した場合は、前工程へとフィードバック<sup>2)</sup>することにする。

- 1) 試料をエタノール/クロロホルム混合溶媒に溶解し、移動相としてエタノール/ヘキサン混合液のカラムを通過させると、吸着と分配を繰り返し、カラム通過に時間差が生じて各成分に分離するベンゼン環に基づく254nmのUV吸光強度変化を測定することで、分離された成分の濃度(面積%)を求める。標準物質の検量線から濃度を測定する。
- 2) BHETでunknownが認められた場合、BHETのペレットとして取り出す別工程があり、そこで排出する。樹脂工程まで流れた場合は樹脂で保留する。原因を特定後に処理方法を検討して対処する。

#### (1) 精製BHETの構成成分

アイエス法ケミカルリサイクルで解重合・精製して得られる精製BHETは以下の成分で構成されるが、全てPET樹脂重合の構成物である。

##### (a) BHET (ビス-2-ヒドロキシエチルテレフタレート)

PET樹脂を解重合して得られる中間体でアイエス法の製造目的モノマー。

##### (b) MHET (モノヒドロキシエチルテレフタレート)

BHETの片側がカルボン酸(-COOH基)となったものでPET樹脂重合の構成物。

##### (c) DEGエステル

DEGエステルはPET樹脂重合の構成物であり、PET樹脂製造ではジエチレングリコール(DEG)を1.5~2.5モル%程度に調整する。

##### (d) BHET2量体

BHET2分子からEG分子が取れた構造体であり、PET樹脂重合の構成物。

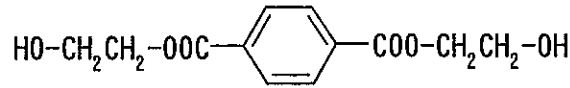
##### (e) BHEI (ビス-2-ヒドロキシエチルイソフタレート)

PET樹脂重合時のコ・モノマーとしてイソフタル酸(IPA<sup>3)</sup>)を添加するのが一般的であり、解重合してできるBHEIはPET樹脂重合の構成物になる。

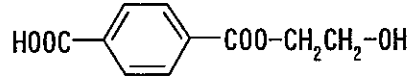
- 3) IPAはFDA § 177.1630によってPET樹脂重合の出発物質として認可されている。

(2) 精製BHET構成成分の構造式

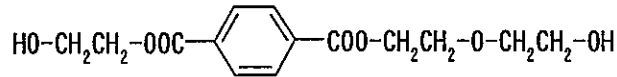
(a) BHET



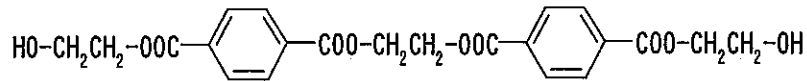
(b) MHET



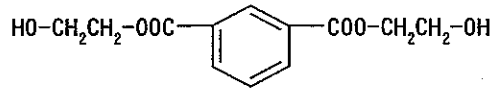
(c) DEGエステル



(d) BHET2量体



(e) BHEI

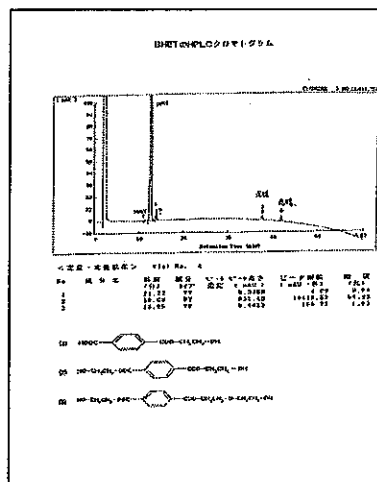


(3) 精製BHETのHPLCチャート

精製BHETのHPLC分析<sup>4)</sup>結果は、BHET単量体がほとんどで、残りはDEGエステルが約1%、MHETが微量であることを示している。

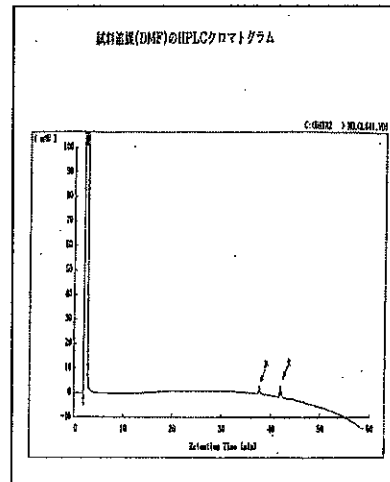
4) 分析は100ppmのDMF溶液としHPLC測定を行った。なお、溶媒ジメチルホルムアミド(DMF)のピークはブランクのピークとの一致を見ている。

精製BHETのHPLCクロマトグラム



参考資料-6a

試料溶媒(DMF)のHPLCクロマトグラム



参考資料-6b

(4) 実証試験データ

実証プラントで製造した精製BHETの構成組成を以下に記す。

データは、市町村から回収したPETボトルの再生フレークで実施したもので、ロットは一定条件下で1ロット300Kg/日の連続実証試験を継続した時の値である。

構成成分	構成比率(%)		
	ロット1	ロット2	ロット3
BHET (ビス-2-ヒドロキシエチルテレフタレート)	98.7	98.5	98.9
MHET (モノヒドロキシエチルテレフタレート)	<0.1	<0.1	<0.1
DEGエステル	1.1	1.3	<1.0
BHET2量体	<0.1	<0.1	<0.1
BHEI (ビス-2-ヒドロキシエチルイソフタレート)	<0.1	<0.1	<0.1

(5) (株)ペトリバースの量産機の品質データ

量産機を使って廃PETボトルから製造した精製BHETの品質特性、組成成分を下記に記す。

1) BHETの品質特性

項目	単位	社内規格	精製BHET			
			ロット-1	ロット-2	ロット-3	ロット-4
(a) 光学密度 <sup>5)</sup> OD(380nm)	—	≦0.003	0.002	0.001	0.001	0.001
(b) DEG-Es 含有量	%	≦2.0	1.3	1.1	1.5	1.5
(1) 外観	—	白色固体	白色固体	白色固体	白色固体	白色固体
(2) 融点	°C	≧108	113	113	113	113
(3) 酸化	KOHmg/g	≦5.0	1	2	2	2
(4) 揮発分	wt%	≦0.10	0.06	0.06	0.06	0.06
(5) 色相(120°C)	APHA	≦30	<10	<10	<10	<10
(6) 硫酸化灰分	ppm	≦50	10	8	8	8
(7) 鉄分	ppm	≦1.0	0.7	0.4	0.6	0.4
(8) 異物	>10μm	≦3	2	2	1	2
	>5μm	≦10	8	5	5	5
(9) BHET純度	%	≧95.0	97.0	97.5	96.8	96.5

5) BHETをメタノールに溶解し、380nmの吸光度を測定したもので着色度合いを表す値。

## 2) BHETの組成成分

成分(%)	社内規格	精製BHET			
		ロット-1	ロット-2	ロット-3	ロット-4
BHET (ビスヒドロキシエチルテレフタレート)	≥95.0	97.0	97.5	96.8	96.5
BHEI (ビスヒドロキシエチルイソテレフタレート)	<0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
MHET (モノヒドロキシエチルイソテレフタレート)	≤1.0	0.7	0.6	0.9	0.9
DEG-Es	≤2.0	1.3	1.1	1.5	1.5
BHET2量体	≤2.0	1.0	0.8	0.8	1.1

### (6) 品質管理

HPLCチャートによるBHET構成成分の分析を長期間操業した実証プラントで実施したが、Unknown物質の発現はなかった。量産機でも同手法で工程管理することで純度の保証能力を有していると判断する。

## 8.3 最終製品(PET樹脂)の工程管理

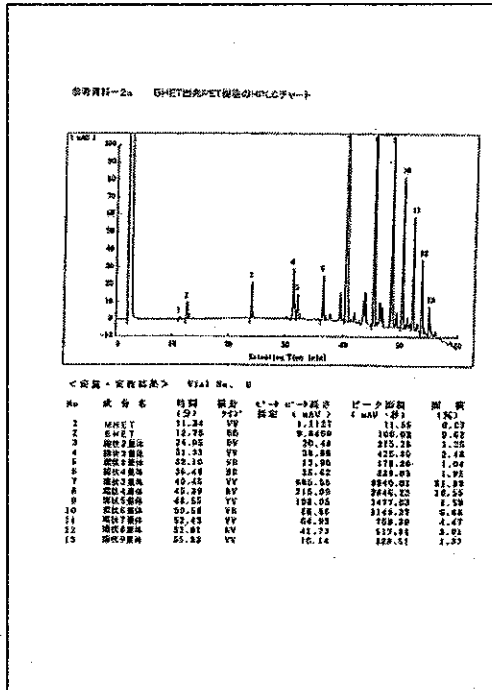
最終PET樹脂の工程管理の手法としては、PET樹脂のモノマー、オリゴマー成分および異物検出のためのHPLC分析を行う。

### (1) リサイクルPET樹脂とTPAとEGから重合した石油由来PET樹脂との比較

BHETを出発原料とするリサイクルPET樹脂を石油由来PET樹脂と対比する意味で、同一バッチ重合機を用いて限りなく同条件で試作した樹脂でリサイクルPET樹脂に異常ピークの発現があるか否かを検証した。

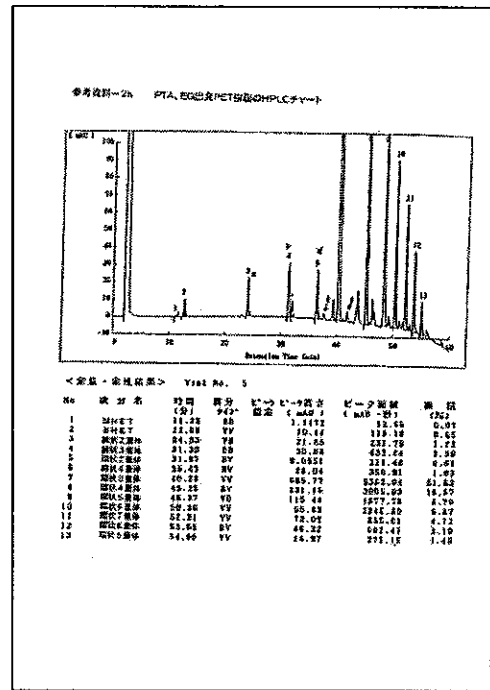
結果はリサイクルPET樹脂とTPAとEGから重合した石油由来PET樹脂間でピークの一致が見られた。

リサイクルPET樹脂(BHET出発)のHPLCチャート



参考資料-7a参照

石油由来PET樹脂(TPA、EG出発)のHPLCチャート



参考資料-7b参照

(2) 工程管理

常時、HPLCによる工程管理<sup>6)</sup>を行う。石油由来PET樹脂のHPLC基本パターンと異なったピークが発現した場合には、樹脂の出荷を一旦保留し、原因究明の物質特定分析を行い、例えば、食品用途以外として製品化することや、再度再重合工程に戻す等の必要な対策を実施する。

- 6) 樹脂を溶媒で溶解し、次に貧溶媒でポリマー成分(沈殿)とオリゴマー成分(溶液)に分離する。オリゴマー成分を蒸発乾固した後、溶剤に溶かしてHPLCの試料とする。溶解液は1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール(HFIP)を使用する。

(3) リサイクルPET樹脂の実証試験データ

(株)アイエス研究・開発部門がPET樹脂重合設備で重合したPET樹脂の特性を記す。

アイエス法ケミカルリサイクルで得られた精製BHET100%を原料として重合したSb系PET樹脂(IPA1.8モル%、Sb/P/Co触媒)で以下のデータが得られた。ただし、データは試作品で一定条件下の連続操業データではない。

品質特性		試作-1	試作-2	試作-3	石油由来樹脂 (海外樹脂他社例) 注-1
固有粘度(dL/g) 注-2		0.78	0.79	0.78	0.79~0.80
ジエチレングリコール(mol%) 注-3		1.8	1.9	1.9	1.85~2.60
アセトアルデヒド(ppm)		0.21	0.23	0.15	0.42~0.61
COOH末端濃度(eq/Ton)		ND	ND	ND	10~19
色相(カラーb値) 注-4		0.6	0.7	0.6	-0.9~-2.1
オリゴマー濃度 (wt%)	環状2量体	0.01	0.01	0.01	0.05~0.09
	環状3量体	0.17	0.16	0.14	0.30~0.40
	環状4量体以上	0.07	0.06	0.04	0.15~0.20
モノマー濃度(ppm)	TPA	ND	ND	ND	1~2
	MHET	ND	ND	ND	6~11
	BHET	50	37	32	33~57

ND: COOH末端濃度は1eq/Tonの検出限界で検出せず。

TPA、MHETは1ppmの検出限界で検出せず。

注-1 : 海外樹脂他社例

国内の指定PETボトル(炭酸飲料、無菌充填飲料、しょう油等)に採用されている海外樹脂の弊社測定値。台湾、韓国、インドネシア、タイ等が生産国。

弊社はSb触媒樹脂を製造する予定であるが、国内ではSb触媒樹脂を製造しておらず、輸入樹脂で対応している。したがって、比較対照がないので海外Sb触媒樹脂との比較対照とした。

注-2 : 固有粘度

容器の物性・品質・成形特性に合わせて樹脂を設計する時の特性値で任意に設定可能。

注-3 : ジエチレングリコール

容器の物性・品質・成形特性に合わせて樹脂を設計する時の特性値で任意に設定可能。透明性向上が目的でポリマー中に共重合している。

注-4 : 色相(カラーb値)

樹脂の黄色味の度合いを表す特性値であり、使用用途の品質要望に応じて設定できる特性値。一般的に0±2の範囲で設定。

樹脂メーカーは用途に応じた特性項目を付加して樹脂設計を行う。各社の特性項目に違いがあるのは、樹脂設計思想によるものであり、上記データに幅があるのはバラツキではない。

(4) (株)ペトリバースの量産PET樹脂品質特性

PET樹脂製造においてBHETを出発原料とした場合、末端カルボン酸(-COOH)がないため重合反応性は多少低下する。弊社が製造するPET樹脂はSb系樹脂であり、テレフタル酸を少量添加することで石油由来PET樹脂と同等の重合反応性を付与する仕様とした。上記実証プラントの樹脂特性と品質特性で違いが生じているが、市販されているSb系PET樹脂と同等の品質特性に設定した結果である。

1)リサイクルPET樹脂の品質特性

項目	単位	社内規格	量産樹脂			比較樹脂 石油由来
			ロット-1	ロット-2	ロット-3	
固有粘度(IV)	dl/g	0.80±0.01	0.79	0.80	0.80	0.80
COOH末端濃度	eq/ton	—	13	15	10	15
融点	°C	250±3	250	250	250	249
DEG	mol%	2.0±0.1	2.1	2.0	2.0	2.4
IPA	mol%	1.8±0.1	1.8	1.8	1.8	1.8
色相	L	90±2	89	90	89	92
	b	≤2	1.7	1.7	1.8	0.4
アセトアルデヒド	ppm	≤1	0.23	0.23	0.24	0.42
密度	g/cm <sup>2</sup>	1.40±0.02	1.39	1.40	1.40	1.40

2) リサイクルPET樹脂のモノマー、オリゴマー成分

成分(ppm)	社内規格	量産樹脂			比較樹脂 石油由来
		ロット-1	ロット-2	ロット-3	
TPA(テレフタル酸)	≤10	5	5	5	3
MHET(モノヒドロキシエチルテレフタレート)	≤30	11	11	10	10
BHET(ビスヒドロキシエチルテレフタレート)	≤30	14	15	10	14
環状2量体	≤150	70	70	78	90
環状3量体	≤4,000	3,830	3,800	3,740	4,200
環状4量体以上	≤1,800	1,475	1,500	1,445	1,670

## 9. まとめ

これまで安全性の観点から種々の評価を行ってきた。

(株)アイエスが安全衛生性を保証するために必要と考えた評価内容の試験結果から、アイエス法ケミカルリサイクルによって製造したPET樹脂は、石油由来のPET樹脂との差異がないことを説明できたと考えている。

PET樹脂のケミカルリサイクルは、使用済み指定PETボトルが出発原料であるため、元々極めて高い純度を有しており、それを原料としてモノマー段階まで解重合し、さらに精製工程を経たものを再度樹脂に再重合することから、その全工程の中には石油由来の樹脂製造と同等の工程も含まれており、最終製品の品質・安全性に差異は出ないものと考えている。

回収PETボトルから出発することへの不安感は、高濃度の代理汚染物質添加による除去試験で、これら物質のPET樹脂中濃度が100ppb以下、溶出試験による食品擬似溶媒中濃度も0.5ppb以下の結果から払拭することができ、仮に汚染物質が回収PETボトル中に混入したと仮定しても、再生工程で充分除去されることから最終製品に影響を与えないと考えられる。

さらに、厳格な工程管理を実施することで製品の品質保証は達成できると確信している。

以上

## 毒性試験に関する補足説明書

### 1. はじめに

本文に記載した内容で、石油由来のPET樹脂とアイエス法ケミカルリサイクルPET樹脂の間で安全性に差異はなかったと判断できると考えている。

しかしながら、安全性に対しての更なる担保として、再生PET樹脂に関して次の毒性試験を実施したのでその内容を報告する。

### 2. 毒性試験の考え方

安全性の評価は、ポリオレフィン等衛生協議会(PO協)の「ポジティブリスト作成基準」(2002年2月版)「添付資料-2」、及び「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律(化審法)」に基づく「新規化学物質に係る試験の方法について」の一部改正「スクリーニング毒性試験法の制定、化審法スクリーニング試験(平成13年11月)」を参考に実施した。

一般毒性に関しては、PET樹脂中から食品擬似溶媒(水、4%酢酸、20%エタノール、n-ヘプタン)を介して溶出するBHETが、 $0.01\text{mg}/\text{dm}^2$ 以下であったことから、ポジティブリスト作成基準に従い、OECDガイドラインでの急性毒性試験を実施した。なお、亜急性(90日間)毒性試験は、PET樹脂からのBHET溶出量から判断し実施しなかった。

なお、上記溶出試験は日本食品分析センターで実施しており「添付資料-3」を参照願う。

変異原性試験は、「新規化学物質に係る試験及び指定化学物質に係る有害性の調査の項目等を定める省令」では、比較的簡便な短期間の試験により被験物質の遺伝毒性を検出し、それに基づくがん原性及び次世代への遺伝的影響について予測することを目的とし、遺伝子突然変異誘発性を指標とする試験として「1. 細菌を用いる復帰突然変異試験」、及び染色体異常誘発性を指標とする試験として「2. ほ乳類培養細胞を用いる染色体異常試験」を行い、両者いずれかで陽性の結果が得られた場合には、「3. げっ歯類を用いる小核試験」を行うとしており、弊社は上記省令を参考に実施した。

なお、試験はGLP施設を有する(財)化学物質評価研究機構に依頼し、GLP対応で実施した。

### 3. 被験物質の調整

急性毒性試験については、試験に供する抽出物の被験物質の確保が物理的に困難であり、米国ではFDAが粉体による試験を行ってきたことから、リサイクルPET樹脂から成形したボトルを約 $200\mu\text{m}$ に微粉碎し試料とし被験動物に投与した。用量については、最高用量としてOECDガイドラインの $2,000\text{mg}/\text{Kg}$ を採用した。

一方、変異原性試験に供する被験物質は、PET樹脂中から食品擬似溶媒を介して溶出するモノマー、オリゴマーが極めて微量であることから、PET樹脂をクロロホルムで強制抽出して、「細菌を用いる復帰突然変異試験」、「ほ乳類培養細胞を用いる染色体異常試験」を実施した。用量については化審法の最高用量として、「細菌を用いる復帰突然変異試験」では $5\mu\text{g}/\text{プレート}$ 、「ほ乳類培養細胞を用いる染色体異常試験」では $5\text{mg}/\text{ml}$ を採用した。

#### 4. 試験結果

##### 4.1 アイエス法ケミカルリサイクルPET樹脂の

##### ラットにおける急性経口投与毒性試験

###### (1) 被験物質

ケミカルリサイクルPET樹脂の微粉碎物(平均粒子207 μm)

###### (2) 試験方法

OECDガイドライン420に従い9周齢の雌Crj:CD(SD)IGSラットに胃ゾンデ単回強制経口投与。

###### (3) 評価結果

ケミカルリサイクルPET樹脂のラットに対する急性経口投与毒性は、GHS分類のカテゴリー5に分類されLD<sub>50</sub>値は2,000mg/Kg以上と推定された。(OECDガイドラインでは2,000mg/Kgが上限) 「添付資料-4参照」

#### 陳述書

陳 述 書

株式会社 北洋化学研究所  
品質管理部

試験品名: 微粉砕 PET

試験の目的: アイエス法によるケミカルリサイクルPET樹脂のラットに対する急性経口投与毒性試験

試験コード番号: A16-007

本報告は、試験結果の報告書として作成されています。

2023年10月15日  
署名: 藤野 良文

参考資料-8a参照

#### 要約

A16-007

要 約

「OECD Guideline for Testing of Chemicals」(420) (Acute Oral Toxicity - Fixed Dose Procedure) (Revision 1) 2002年版のアイエス法によるラット急性経口投与毒性試験の結果として、ケミカルリサイクルPET樹脂のラットに対する急性経口投与毒性は、GHS分類のカテゴリー5に分類され、LD<sub>50</sub>値は2,000 mg/kg以上と推定された。

本試験において、ラット(雌)に対して急性経口投与試験を実施し、2,000 mg/kgの経口投与量にまで試験がすすみ、試験結果から急性経口投与毒性試験の結果は、GHS分類のカテゴリー5に分類され、LD<sub>50</sub>値は2,000 mg/kg以上と推定された。

- 1 -

参考資料-8b参照

## 4.2 アイエス法ケミカルリサイクルPET樹脂のクロロホルム

### 溶出物のほ乳類培養細胞を用いる染色体異常試験

#### (1) 被験物質

リサイクルPET樹脂をボトル成形した後のクロロホルム強制抽出物を被験物質とした。

(環状2量体以上で99.6%、その内で環状3量体が72.5%、残りがBHET、TPAの組成物)

#### (2) 試験方法

- ・ 使用細胞は、チャイニーズハムスター肺線芽細胞(CHL/IU細胞)
- ・ S9 mixはPhenobarbital及び5,6-benzoflavoneを投与したラットの肝臓より調整。
- ・ 用量は、S9mix非存在下、及び存在下ともに5,000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ を最高用量として公比2で3水準。

#### (3) 判定基準

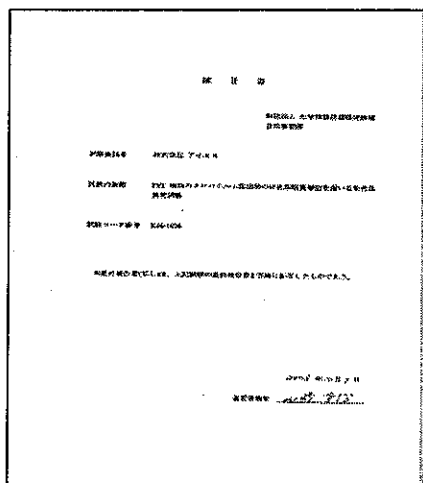
構造異常又は数的異常を持つ細胞の出現頻度が10%以上増加し、その出現様式に用量依存性が見られた場合、あるいは5%以上増加する結果が染色体異常試験と確認試験とで再現性が見られた場合を陽性、それ以外を陰性とする。

#### (4) 評価結果

S9mix非存在下、及び存在下ともに1,250、2,500、5,000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ の短時間処理、24時間連続処理においても染色体の構造異常を持つ細胞あるいは数的異常は増加しなかった。

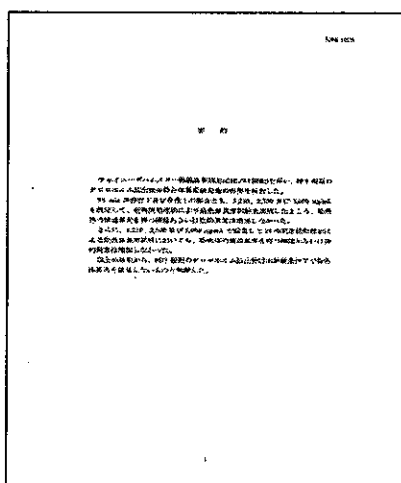
以上の結果からリサイクルPET樹脂のクロロホルム溶出物は染色体異常を誘発しない。「添付資料-5参照」

#### 陳述書



参考資料-9a参照

#### 要約



参考資料-9b参照

### 4.3 アイエス法ケミカルリサイクルPET樹脂のクロロホルム

#### 溶出物の細菌を用いる復帰突然変異試験

##### (1) 被験物質

リサイクルPET樹脂をボトル成形した後のクロロホルム強制抽出物を被験物質とした。  
 (環状2量体以上で99.6%、その内で環状3量体が72.5%、残りがBHET、TPAの組成物)

##### (2) 試験方法

- ・菌株はネズミチフス菌 TA98、TA100、TA1535、TA1537、大腸菌 WP2uvrA
- ・用量は、5mg/Plateを最高容量とする。

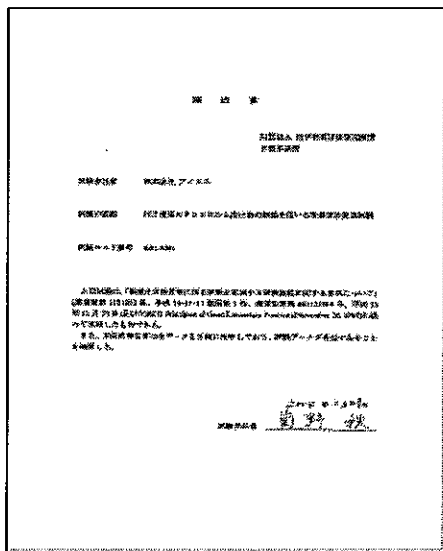
##### (3) 判定基準

復帰変異コロニー数が用量に依存して陰性対照の2倍以上に増加し、しかも再現性が認められる場合を陽性とし、それ以外の場合を陰性とする。

##### (4) 評価結果

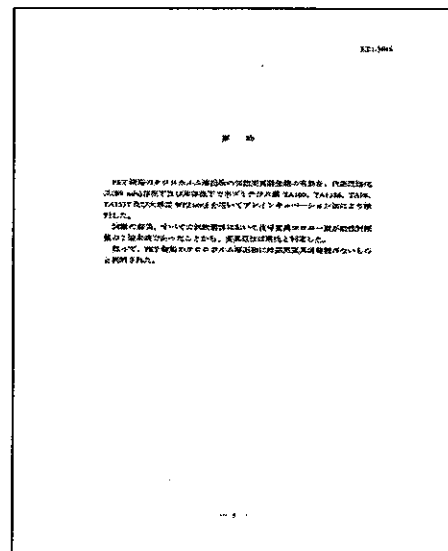
全ての試験菌株において復帰変異コロニー数が陰性対照値の2倍未満であったことから、変異原性は陰性と判定され、突然変異誘発能はないものと判断された。  
 (添付資料-6参照)

#### 陳述書



参考資料-10a

#### 要約



参考資料-10b