

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	搬入ペール(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)テレフタテートの溶出試験 (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。

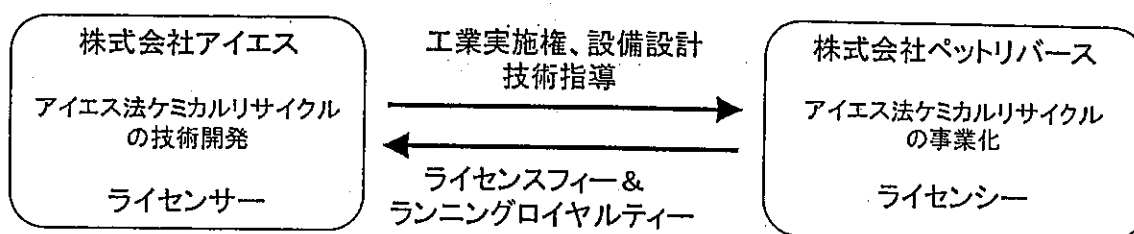
ところで、これらのPETボトルを再商品化したフレークおよびペレットの用途は現在のところ、繊維・シート・成形品等に限定されていて、清涼飲料水等のボトル容器には使用されていない。

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サーである(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スの関係にある。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スが(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¹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になった後は、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證する方式である。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證するシステムである。

米国FDAは、内層の厚みを1ミル(25.4マイクロン)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、安全性を保證する考え方である。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

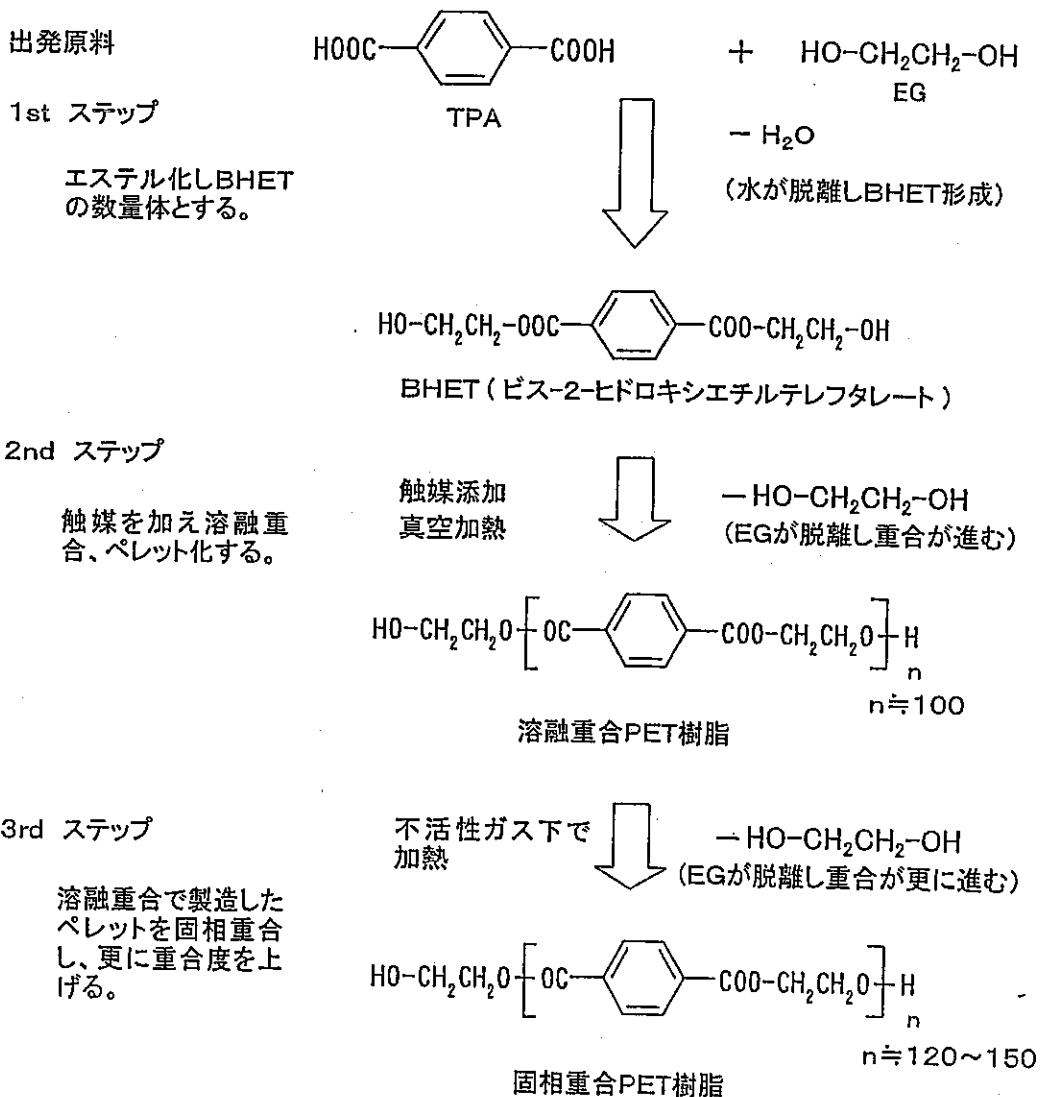
PET樹脂の重合法は以下に記載する方法で重合され、ボトル用樹脂はそのほとんどが連続重合法で製造される。

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。



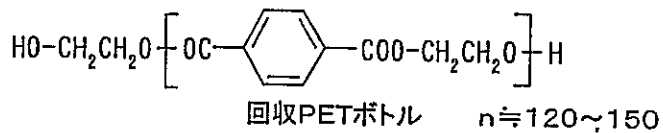
4.2 アイエス法ケミカルリサイクルによるPET樹脂重合法の原理

アイエス法ケミカルリサイクル(グリコリシス改良タイプ¹⁾)は、メタノリシ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。

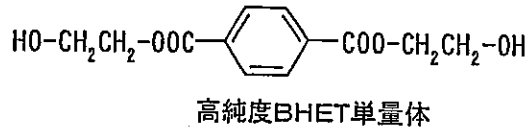
アイエス法ケミカルリサイクル

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²⁾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-CH₂CH₂-OH
(EGが脱離し重合が進む)

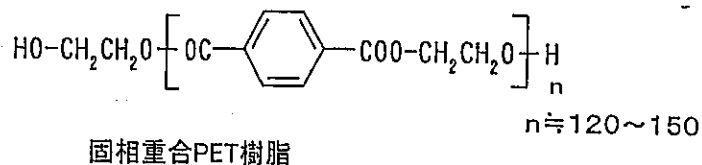


3rd ステップ

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-CH₂CH₂-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¹⁾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、これらを除去する選別・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(PVC²⁾、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。

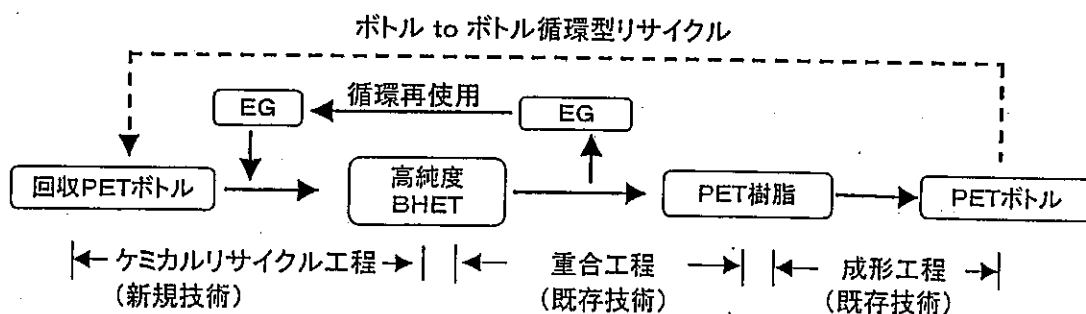
(2) フレーク化までの選別工程

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



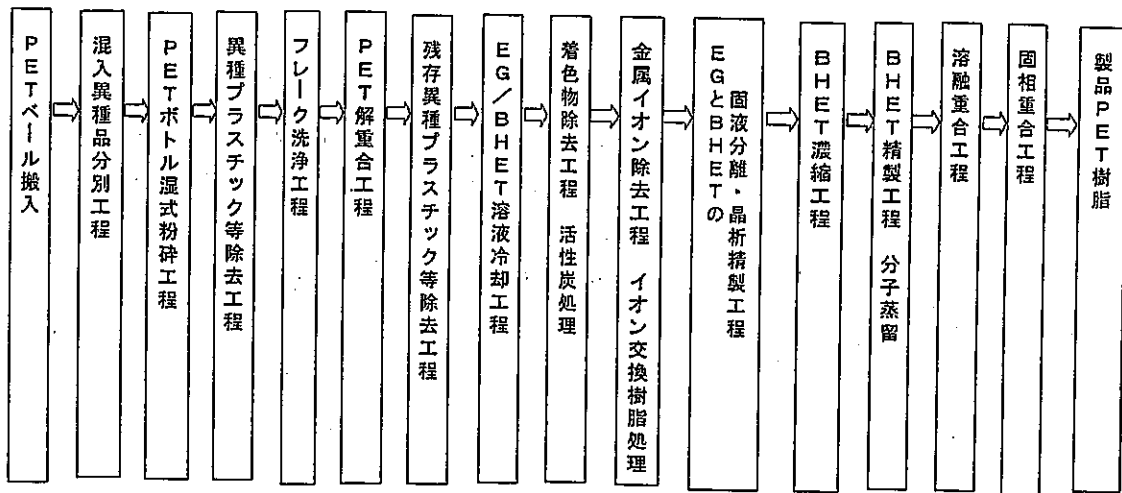
5.3 アイエス法ケミカルリサイクルの工程別処理フロー詳細

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ボトルのべール搬入から精製BHETを製造する工程、次いで溶解重合・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 搬入べール(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(べール)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³⁾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⁴⁾)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。

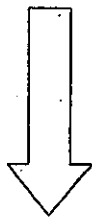
(11) EGとBHETの晶析精製・固液分離工程



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⁵⁾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⁶⁾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} 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 N_2 ガス存在下で $>200^{\circ}\text{C}$ 、 >20 時間。