

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¹⁾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²⁾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。

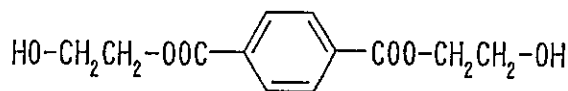
(e) BHEI (ビス-2-ヒドロキシエチルイソフタレート)

PET樹脂重合時のコ・モノマーとしてイソフタル酸(IPA³⁾)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。

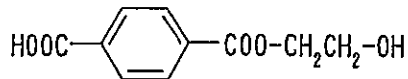
- 3) IPAはFDA § 177.1630によってPET樹脂重合の出発物質として認可されている。

(2) 精製BHET構成成分の構造式

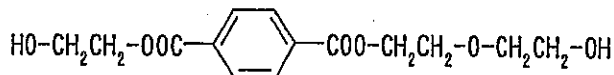
(a) BHET



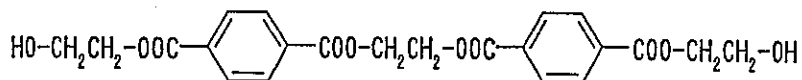
(b) MHET



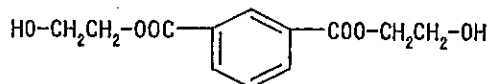
(c) DEGエステル



(d) BHET2量体



(e) BHEI

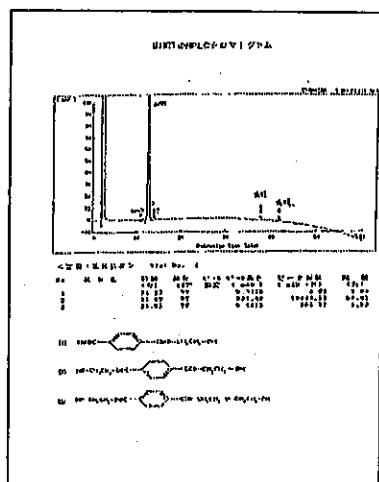


(3) 精製BHETのHPLCチャート

精製BHETのHPLC分析⁴⁾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。

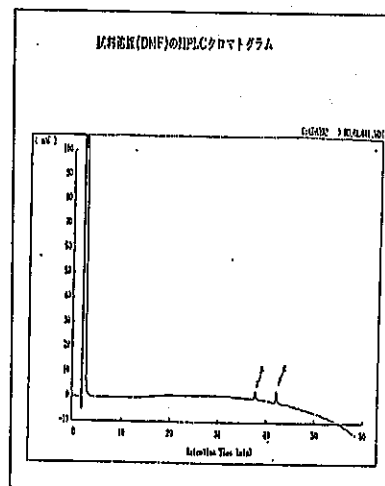
4) 分析は100ppmのDMF溶液としHPLC測定を行った。なお、溶媒ジメチルホルムアミド(DMF)のピークはブランクのピークとの一致を見ている。

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 ⁵⁾ 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	個/g	>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(2-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(2-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(2-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

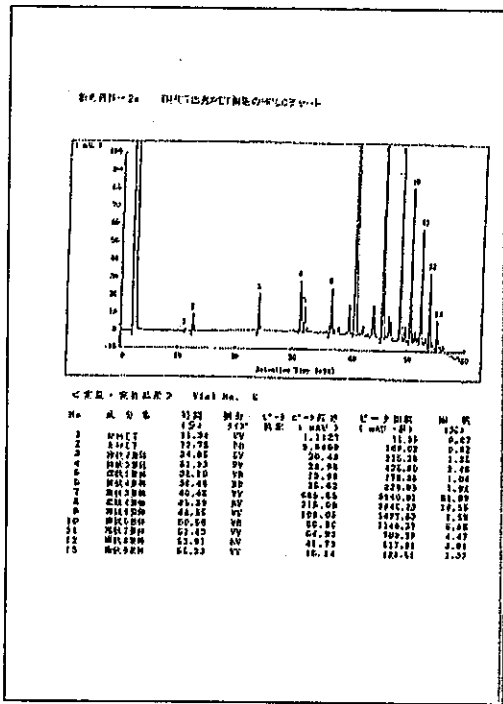
最終PET樹脂の工程管理の手法としては、PET樹脂のモノマー、オリゴマー成分および異物検出のためのHPLC分析を行う。

(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。

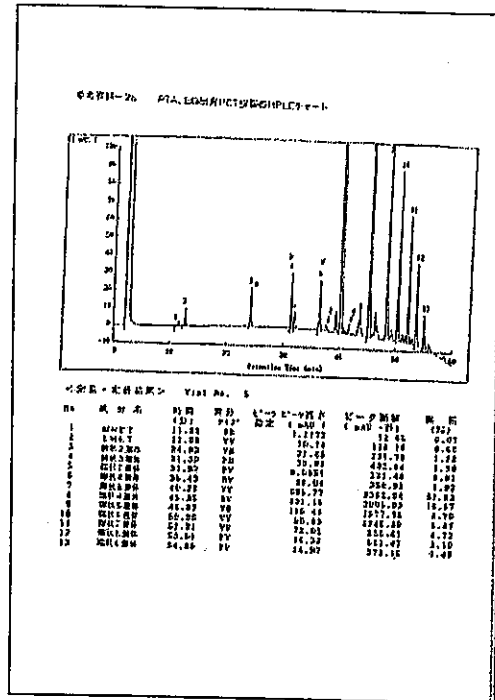
結果はリサイクルPET樹脂とTPAとEGから重合した石油由来PET樹脂間でピーク的一致が見られた。

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⁶⁾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、輸入樹脂で対処している。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 ³	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