UDC : 547.464 : 661.185.2

—技術資料—

11. 新規フッ素系はっ水はっ油剤 アサヒガードEシリーズ

New Fluorine Water and Oil Repellents Asahiguard E-Series

杉山和典*・杉本修一郎*・廣野高生*・前川隆茂*

Kazunori Sugiyama, Shuichiro Sugimoto, Takao Hirono and Takashige Maekawa

Recently perfluorooctanoic acid (PFOA) is drawing increasing attention in United States, Japan and other countries, because PFOA is found at very low levels both in the environment and in the human blood. Existing products of Asahiguard are used in two fields. The one is oil and grease resistant agent for paper. The other is water and oil repellent for textiles. PFOA is detected at trace levels in existing products of Asahiguard as an unintended manufacturing byproduct. Under these situation, Asahi Guard E-SERIES which does not contain PFOA (under detection limit) has been developed. There are two products in E-SERIES. AG-E060 is for paper and AG-E061 is for textile.

1. 緒 言

1.1 背 景

当社のフッ素系はっ水はっ油剤「アサヒガード」は1971年に上市して以来、35年の長きにわたり多くのお客様に使用されている。

フッ素系はっ水はっ油加工剤による処理は、紙、繊維に対する表面改質加工の一つとして広く行われている。紙に対する加工は一般に耐油加工と呼ばれ、最終製品としては、各種食品包装紙、容器、工業用包材などが挙げられる。繊維に対する加工ではスポーツ用途などの各種衣料やアウトドア製品、カーテン、シーツ、テーブルクロスなどの非衣料繊維等が最終製品として挙げられる。これらはいずれも、私達の生活に身近な製品であり、したがって、フッ素系はっ水はっ油剤とは人々の生活に密着して存在するものである。

一方、最近PFOA（パーフルオロオクタン酸）が、野生生物や人の血液から検出されることが判り、そのリスクについて懸念がもたれるようになってきた。現在、PFOAについて米国EPAを中心として、リスク評価が実施されており、現時点ではその結論は明らかになっていない。

PFOAはアサヒガードの中にも意図しない不純物として極微量含まれることが明らかとなっている。

当社はこのような状況に対し、環境に対し関心の高いお客様へのソリューションの提供として、PFOAフリー（検出限界以下）のはっ水はっ油剤の開発を行い、今般アサヒガードEシリーズとして上市に至った。本稿ではこのアサヒガードEシリーズについて述べる。

1.2 アサヒガードEシリーズの特徴

アサヒガードEシリーズは現在下記の2品種を上市している。

AG-E060：紙用耐油加工剤

AG-E061：繊維用はっ水はっ油加工剤

これらに共通の特徴としては、

- ・PFOAフリー
- ・PFOA類縁物質フリー
- ・PFOA及びPFOA類縁物質の前駆体フリー

が挙げられる。EシリーズはPFOAフリー商品であることはもちろん、環境中でPFOAに変化するおそれのある物質、すなわちPFOA類縁物質、並びに前駆体も含まないことが最大の特徴である。すなわち、PFOA問題に対する明確なソリューションを提供する商品である。

現在、日本国内、米国で法登録を完了しており、今後必要な他国の登録も実施しグローバル展開を考えている商品である。

*化学品カンパニー事業統括本部開発部

以下これら 2 品種についてそれぞれ述べる。

2. AG-E060 新規フッ素系耐油加工剤

2.1 AG-E060の概要

AG-E060は紙用耐油加工剤である。使用方法としては抄紙の際に加工剤を添加することで処理する(内添法)か、抄紙後、希釈した加工剤を含浸やコーティングにて付与する(外添法)等がある。

2.2 AG-E060の特徴

AG-E060の性状を下記に示す。

<AG-E060の性状>

外観	: 淡黄～褐色液体
pH	: 酸性
比重	: 1.1 (20℃)
固形分	: 20%

AG-E060で加工した耐油紙の特徴を下記に示す。

- ・サラダ油などの一般油脂類に対する優れた耐油効果を示す。
- ・フライ、てんぷらなどの加熱油に対しても優れた耐油効果を示す。

2.3 実験方法

2.3.1 耐油紙の加工方法

・サイズプレス加工

試験原紙として、晒シクラフト無サイズ紙(坪量40g/m²)を用い、ウェットピックアップ65%にてサイズプレス法により耐油加工を実施した。乾燥はドラムドライヤーを用い、105℃にて50秒間実施した。

・コーティング加工

試験原紙として、片面コート白ボール紙(坪量260g/m²)を用い、コーティング法により耐油加工を実施した。ウェット塗布量は20g/m²であった。乾燥は熱風乾燥機を用い、105℃にて120秒間実施した。

・内添加工

LBKP(針葉樹クラフトパルプ)/NBKP(広葉樹クラフトパルプ)の比率が7/3の叩解したパルプを3%のスラリーとし、定着剤を加え3分間攪拌した。次に耐油加工剤を加え更に3分間攪拌した。これを坪量50g/m²にて抄紙した。プレスは0.5MPaにて行った。乾燥はドラムドライヤーを用い、100℃×50秒間実施した。

2.3.2 耐油紙の評価方法

2.3.2.1 キット法

キット法は紙の耐油性を評価する方法であり、TAPPI(The leading technical association for the worldwide pulp, paper, and converting industry)の評価規格であるT-559cm-02によった。この評価方法

は、ひまし油、トルエン、ヘプタンを所定の比率で混合したキットナンバー試験液を試験片に滴下し、その浸透の有無を目視にて調べる方法である。キットナンバー試験液は、表面張力の高いものから低いものまで12段階があり、キットナンバーが高い程表面張力が低く耐油性が高い。

2.3.2.2 サイズ度

サイズ度は紙の耐水性を評価する方法であり、JIS P 8122:2004に示されるステキヒト法により評価した。ステキヒト法においては、時間が長いほどサイズ度が高く耐油剤の効果として好ましい。

2.3.3 Cobb(コップ)法

コップ法は紙の吸水性を評価する方法であり、JIS P 8140:1998により評価した。数字が小さいほど吸水性が低いことを示し耐油剤の効果として好ましい。

2.3.4 実用耐油性評価

実用耐油性に関しては、下記に示す方法で評価を行った。

・油滴下法1

サラダ油0.1mlを試験紙の上に滴下し、所定の温度下に所定時間静置した後、サラダ油の紙への裏抜け度合いを目視にて判定した。判定結果は、○:裏抜けしていない、△:一部裏抜けしている、×:裏抜けしている、の3段階で評価した。

・油滴下法2(折り目法)

試験紙に2kgのゴム製ローラーを用いて折り目をつけ、サラダ油0.1mlを試験紙の折り目上に滴下し、所定の温度下に所定時間静置した後、上記油滴下法1と同様の方法で評価した。

2.4 結果

2.4.1 サイズプレス加工

評価結果をTable 1に示す。比較品として現行品であるAG-550Zを用いた。AG-E060はキット最高到達値がAG-550Zに比較して低かった。しかし、キット値に関しては一般に7級以上の性能を持つものが耐油紙として認められており、最低限の要求性能は満たされている。一方、実用耐油性に関しては、現行品に比較して優れた性能を持っていることが明らかとなった。特に、油滴下法2には折り目を付けた部分にサラダ油を滴下する方法であるが、このような実用性を重んじた評価方法の場合は、現行品に比較しAG-E060が優れていた。サイズ性に関しては、現行品に比較し僅かに優れた結果であった。

2.4.2 コーティング加工

コーティング加工は表面を優先的に改質出来ることが特徴で、サイズプレス加工に比較し紙の重量に対しより少ない薬剂量で加工が可能となる。また、汎用のコーティングマシンで加工出来ることから製紙会社のみならず、コンバーターと言われる加工業

者などでも広く用いられる加工方法である。

評価結果をTable 2に示す。比較品としてはアサヒガードAG-530を用いた。アサヒガードAG-530はコーティング法に用いられている現行品である。この方法においてもAG-E060は優れた耐油性を示した。特に、サイズプレス加工同様、油滴下法2での結果が優れていた。

2.4.3 内添加工

内添加工は先の2つの方法とは異なり、抄紙の際

加工剤を添加する方法である。すなわちパルプスラリーに必要な応じ定着剤を加えた後、加工剤を添加しパルプ表面に加工剤有効成分を吸着させる。その後抄紙し、耐油加工紙を得るものである。

評価結果をTable 3に示す。比較品としてはコーティング加工同様アサヒガードAG-530を用いた。AG-530は内添加工の標準品種である。AG-E060はキット値の最高到達度を除く全ての評価項目でAG-530に比較して優れた結果であった。

Table 1 Evaluation Results of Paper Treated with AG-E061 or AG-550Z by Size Press Method.

Formulation	AG-E061 (wt% as received)	1.5	3.0	4.5	6.0			
	AG-550Z (wt% as received)					2.0	3.0	4.0
	Polyvinylalcohol (wt% as received) (completely saponified type)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	Water(wt%)	97.5	96.0	94.5	93.0	97.0	96.0	95.0
	Evaluation Kit	6	6	8	8	5-6	10	12
Evaluation	Oil drop method No.1 (60°C×2h)	○	○	○	○	△	△	○
	Oil drop method No.2 (60°C×24h)	○	○	○	○	×	×	△
	Oil drop method No.2 (120°C×24h)	△	○	○	○	×	×	×
	Sizing degree	7sec.	9sec.	9sec.	11sec.	3sec.	5sec.	8sec.

Table 2 Evaluation Results of Paper Treated with AG-E061 or AG-530 by Coating Method.

Formulation	AG-E061 (wt% as received)	2.0	3.0	4.0			
	AG-530 (wt% as received)				2.7	3.9	5.2
	Meikasurf S-28* (wt% as received)	1.0	1.0	1.0			
	Minex SO* (wt% as received)				0.5	0.5	0.5
	Water(wt%)	97.0	96.0	95.0	96.8	95.6	94.3
Coating amount (solid g/m ²)	0.08	0.12	0.16	0.08	0.12	0.16	
Evaluation	Kit	6-7	6-7	7	5	5-6	6-7
	Oil drop method No.1 (60°C×2h)	△	○	○	×	×	△
	Oil drop method No.2 (60°C×24h)	×	△	○	×	×	△
	Oil drop method No.2 (120°C×24h)	×	△	○	×	×	×
	Cobb	33	33	33	85	80	76

*Meikasurf S-28 and Minex SO are wetting agents:(Products of Meisei Chemical Works, Ltd.)

Table 3 Evaluation Results of Paper Treated with AG-E061 or AG-530 by Internal Sizing Method.

Formulation	AG-E061 (wt% as solid; based on the dry pulp)	0.50	0.75	1.00			
	AG-530 (wt% as solid; based on the dry pulp)				0.30	0.50	0.75
	AG Fix M-80** (wt% as solid; based on the dry pulp)	0.10	0.10	0.10			
	AG Fix M-15** (wt% as solid; based on the dry pulp)				0.30	0.30	0.30
	Water(wt%)	99.4	99.15	98.90	99.4	99.2	98.95
	Evaluation	Kit	5	7	7-8	5	9
Oil drop method No.1 (60°C×2h)		○	○	○	△	○	○
Oil drop method No.2 (60°C×24h)		○	○	○	△	○	○
Oil drop method No.2 (120°C×24h)		△	○	○	×	×	×
Sizing degree		14sec.	18sec.	28sec.	6sec.	9sec.	18sec.

**AG Fix M-80 and AG Fix M-15 are fixative agents:(Products of Meisei Chemical Works, Ltd.)

3. AG-E061 新規フッ素系はっ水 はっ油加工剤

3.1 AG-E061の概要

AG-E061は繊維用はっ水はっ油加工剤である。使用方法としては、繊維に連続的に加工剤を付与するディップ-ニップ法が一般的である。最終製品としては、各種衣料、その他非衣料などはっ水はっ油性が必要な非常に多くの繊維製品が挙げられる。

3.2 AG-E061の特徴

AG-E061の性状を下記に示す。

<AG-E061の性状>

外観	: 白色-黄色エマルジョン
pH	: 酸性
比重	: 1.1 (20℃)
固形分	: 20%
イオン性	: 弱カチオン

AG-E061の特徴としては下記が挙げられる。

- ・優れた洗濯耐久はっ水はっ油性を有している。
- ・低温キュア性に優れている。
- ・消防法上の危険物に該当せず。

上記のように、AG-E061は従来のアサヒガードシリーズの性能、環境対応項目を引き継ぎ、かつPFOAフリーを実現したものである。

3.3 実験方法

3.3.1 評価布の加工方法

評価布の加工方法は連続法によった。すなわち、所定の処方調整された加工浴に評価基布を1回浸漬後、マングルで所定の絞り率に絞った後、テント型乾燥機にて110℃で90秒間乾燥し、引き続き170℃で60秒間熱処理して調製した。評価布は下記の3種を用いた。

- ・ポリエステルトロピカル緑色染色布
- ・ポリアミドタフタ青色染色布 (フィックス処理済み)
- ・綿平織ベージュ色染色布 (未フィックス布)

低温キュア性の評価においては、テント型乾燥機を用い所定の温度にて60秒間の乾燥-熱処理の1段加工を行った。

3.3.2 評価方法

3.3.2.1 はっ水性評価方法

はっ水性の評価は、JIS L 1092:1998 6.2はっ水試験(スプレー試験)に準じて行った。評価は下記の5段階による。

<はっ水性(WR)評価基準>

- 1: 表面全体に湿潤を示すもの。
- 2: 表面の半分に湿潤を示し、小さな個々

の湿潤があるもの。

- 3: 表面に小さな個々の水滴上の湿潤を示すもの。
- 4: 表面は湿潤しないが、小さな水滴の付着を示すもの。
- 5: 表面に湿潤や水滴の付着が無いもの。

3.3.2.2 はっ油性評価方法

はっ油性は、AATCC Test Method 118-1997に準じて行った。ここにAATCCはAmerican Association of Textile Chemists and Coloristsの略であり、米国における繊維産業の業界団体である。AATCCは繊維関連の各種評価方法に関して多くの規格を発表しており、本はっ油性評価方法は繊維業界での一般的な評価方法として定着している。方法としては下記に示す表面張力の異なる9つの炭化水素系溶媒を評価布に滴下し、濡れ性を目視にて判断する。各溶媒のうち評価布に浸透しない最も高い数字が評価結果となる。すなわち数字が大きいほどはっ油性が良好なことを示している。

<はっ油性(OR)評価基準>

- 0: None(Fails Kaydol)
- 1: Kaydol
- 2: 65:35 Kaydol:n-hexadecane (volume ratio)
- 3: n-hexadecane
- 4: n-tetradecane
- 5: n-dodecane
- 6: n-decane
- 7: n-octane
- 8: n-heptane

3.3.2.3 洗濯耐久性評価方法

洗濯耐久性試験のうち、洗濯は、JIS L 1092:1998 5.2 a)3)C法に準じて洗濯を行った。評価には大栄科学精器社製AWS-30 自動洗濯試験装置を用いた。洗剤としては花王(株)製粉末洗剤(アタック)を使用した。HL-20はそれぞれ家庭洗濯20回相当を示している。また、乾燥は自然乾燥により行った。

3.4 結果

3.4.1 初期性能並びに洗濯耐久性能

Table 4にAG-E061の洗濯耐久はっ水はっ油性の評価結果を示す。比較品としては、アサヒガードシリーズ従来品種のうち代表的な品種であるAG-7000、AG-950を用いた。はっ水はっ油性能に洗濯耐久性を求める場合、加工処方中に架橋剤を併用薬剤として用いることが一般的である。ここでは、ポリエステル、ポリアミド繊維にはメラミン樹脂を、綿繊維にはブロックイソシアネートを併用した。結果、AG-E061はいずれの布帛においても、アサヒガード従来品に劣ることなく良好な初期はっ水はっ油性能並びに洗濯耐久はっ水はっ油性を有していることが判明

Table 4 Water and Oil Repellency of AG-E061.

Fabric	Wet pick up	Concentration	AG-E061		AG-7000		AG-950	
			80g/l	80g/l	80g/l	80g/l	80g/l	80g/l
		Fluoro Chemical	80g/l	80g/l	80g/l	80g/l	80g/l	80g/l
		Bekkamin M3*	3g/l	-	3g/l	-	3g/l	-
		Bekkamin ACX*	3g/l	-	3g/l	-	3g/l	-
		Meikanate MF**	-	10g/l	-	10g/l	-	10g/l
Polyester	85%	Initial(WR/OR)	5/4	-	5/5	-	5/5	-
Toropical		HL-20***(WR/OR)	5/5	-	5/4	-	5/0	-
Nylon	30%	Initial(WR/OR)	5/5	-	5/5	-	5/5	-
Taffeta		HL-20***(WR/OR)	3/3	-	4/2	-	3/0	-
Cotton	60%	Initial(WR/OR)	-	5/6	-	5/6	-	5/6
Plane fabric		HL-20***(WR/OR)	-	4/5	-	4/3	-	4/1

*Bekkamin M3 and Bekkamine ACX are produced by Dainippon Ink Inc.

Bekkamin M3 is Melamine type cross linking agent and Bekkamin ACX is its catalyst.

**Meikanate MF is blocked isocyanate type cross linking agent produced by Meisei Chemical Works, LTD.

***: HL-20 means 20 times home laundry.

Table 5 Water and Oil Repellency of AG-E061 at Low Temperature Drying and Curing Condition.

Grades	Dry-Cure temperature	120°C	130°C	150°C	170°C
AG-E061	WR	3+	4+	5	5
	OR	3-	3-	3-	3-
AG-7000	WR	2-	2	2+	4-
	OR	2-	1-	1	1
AG-950	WR	2-	2+	3	3+
	OR	3-	3-	3	4

した。特に洗濯耐久はつ油性が優れていることが明らかとなった。洗濯耐久はつ油性の高さはAG-E061の特徴であり、例えば、耐久はつ油性が特に期待されるユニフォーム分野への展開などに期待出来る。

3.4.2 低温キュア性

近年繊維向けはっ水はつ油加工において、低温キュア性を求める声が高まってきている。これは、基材となる繊維が高温に弱いため十分な熱処理を行えない、あるいは省エネ志向により低温での加工が望まれている等の理由による。

Table 5にAG-E061の低温キュア性の評価結果を示す。評価は乾燥、熱処理を1段で実施し、かつその温度を変化させてはっ水はつ油性能を評価することで実施した。この結果から明らかな通り、AG-E061は従来品であるAG-950に比較しても良好な低温キュア性を有していることが明らかとなった。

3.5 その他の特性

AG-E061は、上記架橋剤以外にも様々な併用薬剤を使用した処方確立が可能である。例えば、柔軟剤の

併用により風合いの変化を求めたり、帯電防止剤の併用により、帯電防止はっ水はつ油加工を実施したりすることが可能である。また、従来品同様の貯蔵安定性、加工安定性、加工特性を有しており、従来品からの容易な置き換えが可能である。

4. 結 論

本稿では、新しいはっ水はつ油加工剤であるアサヒガード Eシリーズについてその性能、特徴を中心に概説した。アサヒガード EシリーズはPFOAフリーが特徴の、次世代フッ素系はっ水はつ油剤である。

現在は紙、繊維の分野にそれぞれ1グレードを有するのみであり、広大なフッ素系はっ水はつ油剤市場を点として捉えるのみにとどまっている。今後はお客様の性能要求をより一層取り込んだ各種グレードを開発し商品群として確立する予定である。これにより市場を面でカバーし、Eシリーズの展開を進めていく。