

UDC : 547.321 : 661.185

3. 旭硝子のフッ素化学における環境対応技術

Responsive Technology to Environmental Issues in Fluorine Chemistry at Asahi Glass

高木 洋一*
Hirokazu Takagi

フッ素化合物は耐熱性・耐薬品性・非粘着性・低摩擦性・難燃性・撥水撥油性等優れた機能を発揮するが、化学的に安定な物質であるため、自然界に放出された場合、分解されずに蓄積したり、成層圏に到達して思わぬ環境影響を及ぼす懸念のある物質が存在するのも事実である。当社はフッ素化学メーカーのグローバルリーダーとしてこれらの問題に真剣に取り組んでおり、オゾン層破壊、地球温暖化、フッ素資源の枯渇と廃棄物などの問題に対し、ソリューションを提供してきた。近年、クローズアップされている環境問題としてPFOA懸念がある。PFOA（パーフロロオクタン酸）は化学的にきわめて安定で界面活性性能が高いため、主にフッ素樹脂の重合時に必須な乳化剤として使用されてきたが、自然界では分解されずに残留すると考えられている。また、従来より使われてきたフッ素系撥水撥油剤にも、PFOAや分解してPFOAになる化学物質が不純物としてごく微量含まれており、環境中で広く検出されているPFOAや類縁物質の排出源の1つと考えられている。PFOAは一旦生体内に取り込まれると排出されにくく、長期にわたり摂取した場合、人体へのリスクレベルが明らかになっていないことが、環境・安全上の懸念材料として取りざたされている。これらのPFOA懸念に取り組んで技術開発を行った結果、上市することに成功した AsahiGuard E-SERIESおよびFluon® PTFE AD-L シリーズについて紹介するとともに、PFOAに代わる高性能な環境適合型乳化剤の開発状況についても述べる。

Fluorinated compounds have excellent properties such as heat and chemical resistance, non-adhesion, low friction, non-flammability, and water/oil repellency. When they are released to nature, because of their chemical stability, it is announced that some of them exhibit concerns to remain without decomposition and cause unexpected environmental influence by reaching the stratosphere. AGC has wrestled with these environmental issues as a global leader of fluorochemical company, and provided solutions for the issues of ozone depletion, global warming, drying up of fluorine resources, and waste. Recent years PFOA has been focused as environmental issues. While PFOA (perfluoro(octanoic acid)) has been mainly used as an emulsifier in the production of fluorinated resins owing to high chemical stability and surface-active performance, it is thought to remain in nature without decomposition. PFOA and PFOA precursors are present in trace quantities as unintended impurities in conventional fluorinated water/oil repellents, and this is thought to be one of the reason that PFOA and PFOA precursors have been detected almost everywhere in the environment. PFOA concern has been focused from the viewpoint of environment and safety because it is

*化学品カンパニー事業統括本部開発部 主幹 (E-mail:hirokazu-takagi@agc.co.jp)
Manager of Research & Development Div., Business Management General Div., AGC Chemicals

bioaccumulative and its risk level to the human body by the long-term intake is not clear. We introduce AsahiGuard E-SERIES and Fluon® PTFE AD-L SERIES which succeeded in beginning distribution as a result of wrestling with PFOA issue and pursuing technology development. Then, we also explain high-performance ecological emulsifier under development as PFOA replacement.

1. フッ素化合物に関する環境問題への取り組み

旭硝子の化学品事業は、板ガラス原料であるソーダ灰の自給に始まった。クロールアルカリからスタートした事業は、イオン交換膜など装置技術を始め、世界トップレベルのフッ素事業とウレタン事業に拡大している。例えば、世界初の透明フッ素樹脂「サイトップ」はPDP（プラズマテレビ）用光学フィルターや光ファイバーの素材として優れた性能が注目されている。また、フッ素技術を生かした医農薬中間体、さらに断熱材やクッション材に使われる高機能ウレタン材も様々な分野で活躍している。

当社は、フッ素・スペシャリティ事業を化学品カンパニーの成長事業として位置づけ、当社の強みを活かせる製品群への注力を図ってきた。

フッ素化合物は耐熱性・耐薬品性・非粘性・低摩擦性・難燃性・撥水撥油性等優れた機能を発揮するが、化学的にきわめて安定な物質であるため、中には自然界に放出された場合、分解されずに蓄積したり、成層圏に到達して思わぬ環境影響を及ぼす懸念が持たれている物質が存在するのも事実である。当社はフッ素化学メーカーのグローバルリーダーとしてこれらの問題に真正面から取り組んでいる。

1.1 オゾン層破壊問題

かつてクーラーの冷媒、電子基板の洗浄剤やスプレー噴射剤に使用されていたCFC（クロロフロロカーボン、通称フロン）や消火剤に使用されていたハロンは大気に放出されると、成層圏まで達してから紫外線により分解し塩素原子や臭素原子を放出する。塩素原子、臭素原子がオゾン分子を連鎖的に破壊する引き金となりオゾン層を破壊するメカニズムが解明されている。

当社では、成層圏に到達する前に分解しオゾン破壊への影響を抑えたHCFC（ハイドロクロロフロロカーボン）として、不燃性、人体への高い安全性、優れた洗浄力・乾燥性を有する機能性溶剤の「アサヒクリンAK-225」を、世界に先駆けて開発した。さらに、塩素や臭素原子を含まないHFC（ハイドロフロロカーボン）、HFE（ハイドロフロロエーテル）の開発にもいち早く取り組み商品化してきている。

1.2 地球温暖化問題

地球温暖化の原因となる化合物（ガス）は温室効果ガスと呼ばれ、二酸化炭素、亜酸化窒素、メタンガス、HFC、PFC（パーフロロカーボン）、SF₆の6

種類のガスの排出削減が京都議定書で定められている。フッ素化合物は二酸化炭素に比べてその量ははるかに少ないが、温暖化の影響度が二酸化炭素の数千倍～数万倍と大きいものもあり、旭硝子では各種フッ素製品の製造工程から排出されるガスやお客様で使用後に廃棄されていたガスを回収し、燃焼破壊した後原料のCaF₂（合成蛍石）としてリサイクルしている。また、より温暖化係数の小さいフッ素系代替物の商品化にも積極的に取り組んでいる。

1.3 フッ素資源の枯渇と廃棄物問題

フッ素は地球上に比較的多く存在する元素であるが、産業用に活用できる高純度のものは少なく、蛍石（CaF₂）等の鉱物の形で一部の地域に偏在している。またフッ素ポリマーはきわめて安定した物質であるため、成型加工時に出る端材や使用後の廃棄物は自然界で分解されることが無いため埋め立て処分されてきた。旭硝子はフッ素系ガス・ポリマーの破壊、原料リサイクル技術確立し資源の有効利用と廃棄物削減を行っている。

1.4 PFOA懸念

PFOAとは、パーフロロオクタン酸の略称で自然界には存在しない人工の化学物質である。水に溶けない物質を水に均一に分散させる乳化性能に優れることから、PFOA塩の形で、主にフッ素樹脂の重合時に必須な副資材（乳化剤）として使用されてきた。PFOAは化学的にきわめて安定な物質であるため、自然界では分解されずに残留すると考えられている。また、従来より使われてきたフッ素系撥水撥油剤にも、PFOAや分解してPFOAになる化学物質が不純物としてごく微量含まれており、環境中で広く検出されているPFOAや類縁物質の排出源の1つと考えられている。

PFOAは一旦生体内に取り込まれると排出されにくい性質があること、長期にわたり摂取した場合、人体へのリスクレベルが明らかになっていないことが、環境・安全上の懸念材料として取りざたされている。2000年以降各国で様々な調査・研究が行われ、国や地域によっては、飲料水中のPFOA含有量の規制などが広まりつつある。

現時点では、人体に対するリスクレベルが確定できていないため、PFOAの使用を全面的に禁止するような動きには至っていない。しかし、人体に対するPFOAのリスクがゼロとは言い切れない以上、何らかの対策が必要であろうとの認識が広まり、2006年1月、US-EPA（アメリカ合衆国環境保護局）は、

PFOAとPFOA類縁物質及びこれらの前駆体物質の環境中への排出削減と製品中の含有量削減について、「2010/2015 Stewardship Program」という自主削減プログラム（基準年（2000年）対比 2010年までに95%削減、2015年全廃）を立案し、同プログラムへの参加を、フッ素樹脂・フッ素系撥水撥油剤メーカー8社に提案した。旭硝子もこの呼びかけに賛同し、プログラムへの参加を表明している。

一方、欧州では、2006年12月27日付のEU指令で、PFOA及びその関連物質に関するリスク評価の進捗、及びより安全な代替物質の入手性についてレビューしなければならないとしており、更に、経済面、技術面から妥当で、より安全な代替品が得られるようになった場合には、あらゆる手段によりPFOA及びその関連物質のリスクを下げるようにとの提案がなされている。

さらに、カナダでは、従来型の新規撥水撥油剤の製造・輸入を2006年に禁止したのに続き、既存物質については自主的な取り組みとしてEnvironmental Performance Agreementに基づくPFOA、類縁物質、及びそれらの前駆体の削減を進めるべく2006年末より関連企業等と取り組みの内容を検討している。

旭硝子では規制の有無にかかわらず、お客様に安心してお使いいただける商品を開発することが、このPFOA懸念に対するソリューションであると考え、次のような諸活動を実施している。

- (1) PFOA、類縁物質及びそれら前駆体フリーな代替品の開発、上市 AsahiGuard E-SERIES
- (2) PFOA含有量を大幅に低減した代替品の開発、上市 Fluon® PTFE AD-Lシリーズ
- (3) 米国EPAのPFOA Stewardship Programに参加
- (4) カナダ行政のEnvironmental Performance Agreementにも積極的に参加予定
- (5) OECDのPFOAに関する取り組みに参加
- (6) 経済産業省、関連業界・企業等への情報提供

以下、PFOA懸念に取り組んで技術開発を行った結果、上市に成功したAsahiGuard E-SERIES、Fluon® PTFEAD-Lシリーズについて紹介するとともに、PFOAに代わる高性能な環境適合型乳化剤の開発状況についても述べる。

2. PFOA、類縁物質およびそれらの前駆体フリー*なAsahiGuard E-SERIES

2.1 AsahiGuard E-SEREISの利点

フッ素系撥水撥油剤「アサヒガード」とは、フッ素の水、油両方をはじく優れた特長を生かした商品で、当社では「アサヒガード」ブランドで1971年に繊維用撥水撥油剤を上市し、1978年には紙用耐油剤も上市した。以来35年以上の販売実績を誇る商品で、繊維用撥水撥油剤アサヒガードは世界30カ国以上に

販売中である。アサヒガードは繊維処理剤としてだけでなく、紙・不織布・皮革などさまざまな分野において幅広く使われている。特に、高い撥水撥油性とその耐久性は、パラフィン系やシリコン系撥水剤ではカバーできないフッ素系撥水撥油剤固有の強みとしてお客様から幅広い支持をいただいている。

「AsahiGuard E-SERIES(アサヒガードEシリーズ)」は、より環境に優しい製品を求めめるお客様のご要望にお応えするべく、アサヒガードの優れた性能を残しつつ環境へも配慮した、性能と低環境負荷を両立した環境適合型の新製品である。撥水撥油性は構造中のフルオロアルキル基の炭素数が多いほど有利で、十分な性能を得るためには炭素数が8個以上必要というのがこれまでの通説であった。一方、上記のPFOA問題の観点からは化合物の炭素数が8個以上の場合、生体蓄積性が高いレベルとなり、懸念が持たれている。当社では、蓄積性を低減させるとともに、フルオロアルキル基の配向性を制御して、炭素数=6個であっても従来品と同等の性能を発現させることで、安全性と性能の両立に成功した。従来型製品においては含有PFOAの低減という対策も実施してきているが、既存製品の改良ではなく原料・製法のすべてをゼロから設計しなおすことを決意し、世界に先駆けPFOA、類縁物質およびそれらの前駆体フリー*(*フリーとは検出限界(2ppb)にて不検出であること)の次世代型フッ素系撥水撥油剤「AsahiGuard E-SERIES」の商品化に成功し、フッ素系紙用耐油加工剤(AG-E060)と、フッ素系繊維用撥水撥油加工剤(AG-E061)を、2006年2月に上市した。

Table 1に、フッ素系撥水撥油剤の最終分解物の生体蓄積性に関するデータを示す。

Table 1 Bioaccumulation data for final degradation compound of fluorinated water/oil repellent agent.

Blood elimination half-life (P.K. T _{1/2})	PFHxA AsahiGuard E-SERIES	PFOA Telomer based conventional water/oil repellent agent	PFOS PFOS based conventional water/oil repellent agent (Sales discontinued)
Rat	1~3h	138~202h	180h
Monkey	5.3h	21d	200d

2.2 フッ素系紙用耐油加工剤

AsahiGuard E-SEREIS AG-E060

AG-E060は、原紙の透気度、外観を損なうことなく、優れた耐油性および耐水性を紙、板紙に付与することができる。その耐油紙は菓子類、乳製品、惣菜、ファーストフードやペットフードなどの油脂類を含んだ食品、製品の包装に適している。本品は、次のような特長を有する。

- ・本品で加工された耐油紙は、サラダ油などの一般

油脂類に対して長時間、優れた耐油効果を示す。

- ・本品で加工された耐油紙は、フライやてんぷらなどの加熱された油に対しても優れた耐油効果を示す。
 - ・本品で加工された耐油紙は電子レンジ調理用サセプターを用いる包装に使用可能。
 - ・外添加工（サイズプレス・コーティング）および内添加工（ウエットエンド）での使用が可能。
 - ・消防法の危険物に該当しないため、取り扱いが容易。
 - ・環境影響の疑いのあるPFOS、PFOAを含んでいない（検出限界にて不検出）。
 - ・化審法登録物質。
 - ・米国TSCA上の輸出許可物質。
 - ・米国FDAのInventory of Effective Food Contact Substance NotificationsにFCN No.599およびFCN No.604として収載されている食品接触物質⁽¹⁾。
 - ・ドイツBfR Plastics Recommendation XXXVI (Food Contact Substances for paper and paper boardおよびXXXVI/2 (Paper and Paper board for Baking Purposes) に収載。
- AG-E060の一般性状をTable 2に示す。

Table 2 Physical properties of AG-E060.

Appearance	Pale yellow to brown liquid
pH	Acidic
Specific gravity @20	1.1
Solid content	20%
Viscosity	Less than 50mPa・s
Ionic charge	Cationic
Solubility	Easily diluted in water

AG-E060は、より環境に優しいフッ素系耐油加工剤であり、また実際の加温あるいは長時間での実用耐油性も持ち合わせた「安全性と使いやすさを両立」させた製品であるといえる。

2.3 フッ素系繊維用撥水撥油加工剤 AsahiGuard E-SEREIS AG-E061

AG-E061は、天然繊維、合成繊維並びにそれらの混紡、交織品に適用可能な全く新規のフッ素系撥水撥油加工剤である。本品は、次のような特長を有する。

- ・優れた洗濯耐久撥水撥油性を各種繊維に付与する。
- ・低温キュア性に優れている。
- ・加工浴中に持ち込まれる染料や助剤などの前工程残留あるいは併用助剤に対する安定性に優れた撥水撥油加工剤である。
- ・消防法の危険物に該当しないため、取り扱いが容易。
- ・内分泌攪乱物質（環境ホルモン）アルキルフェノールエトキシレート（APEO）を含んでいない。
- ・環境影響の疑いのあるPFOS、PFOAを含んでい

ない。（検出限界にて不検出）

- ・化審法登録物質。
- ・米国TSCA上の輸出許可物質。

AG-E061の一般性状をTable 3に示す。

Table 3 Physical properties of AG-E061.

Appearance	Milky white to yellow emulsion
pH	Acidic
Specific gravity @20	1.1
Solid content	20%
Ionic charge	Weakly cationic
Solubility	Easily diluted in water

今後は、AG-E061に加え、より洗濯耐久撥水撥油性に優れた品種、特殊な素材に対しても優れた撥水撥油性を付与可能な品種などを上市することで、繊維用Eシリーズ商品群を構築していく。

3. PFOA含有量を大幅に低減した、Fluon® PTFE AD-Lシリーズ

Fluon® PTFE ADグレードは、Fig. 1に示すようなPTFE微粒子と安定剤（ノニオン界面活性剤）を含有するPTFE水性分散液であり、Fig. 2に示すよう

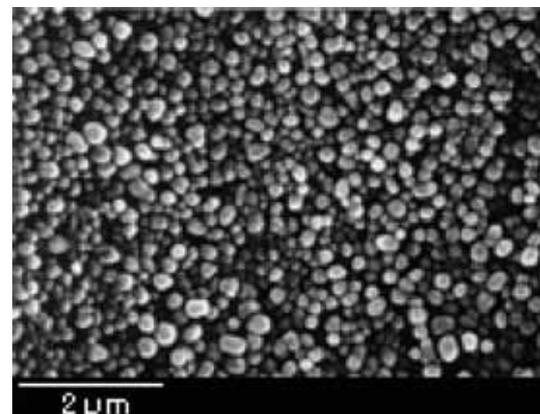


Fig. 1 Fluon® PTFE Dispersions (X10,000).



Fig. 2 Fluon® AD glass cloth.

なガラスクロスや金属へのコーティング剤、結着剤、樹脂への添加剤、耐熱塗料原料などに使用される。

従来、ADグレード中にはPFOAが約1000ppm或いはそれ以上含有されていたが、PFOAの環境への影響を配慮し、PFOAの吸着除去技術と配合技術によって、PFOA濃度を10分の1以下に低減したLシリーズ製品群を開発した。Lシリーズ品は2007年から上市され、既に2008年上半年に国内のお客様は全面切替を終了している。なお、Lシリーズ品は、従来品と同じPTFE微粒子と安定剤（ノニオン系界面活性剤）を使用しており、従来品と同様の物性を保持している。そのため、Lシリーズ品は従来のAD製品と同様に、コーティング加工、含浸加工、バインダー、樹脂ブレンド等の幅広い用途に使用可能である。

Table 4に、Lシリーズ品の主要グレードであるAD911LおよびAD912Lの物性を示す（数値は代表値であり、保証値ではない）。

Table 4 Typical properties of AD911L and AD912L.

Properties	Unit	AD911L	Conventional AD911	AD912L	Conventional AD912
PTFE Content	%	60	60	55	55
Surfactant Content	%/PTFE	5	5	10	10
*APFO Content	ppm	<100 (<20)	1000 ~ 1200	<100 (<20)	1000 ~ 1200
Specific gravity		1.52	1.52	1.46	1.46
pH		9 ~ 10	9 ~ 10	9 ~ 10	9 ~ 10
Viscosity (23)	mPa·s	25	25	22	22
*Critical film thickness	μm	12	12	23	23
Applications		general purpose	general purpose	overcoating	overcoating

Properties marked with asterisk (*) are not included in specifications.
APFO contents in parenthesis are based on actual measurements.

4. 環境適合型PFOA代替乳化剤の開発

非溶融成形性フッ素樹脂であるポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、溶融成形性フッ素樹脂、フルオロエラストマー等の含フッ素ポリマーの製造には、多くの場合、水性乳化重合が適用されている。その際、乳化性能に優れることから、水性媒体中で副資材（乳化剤）として、PFOAのアンモニウム塩であるAPFO（ $C_7F_{15}COONH_4$ ）が一般的に用いられている。

近年、PFOA代替乳化剤に関する特許が、各フッ素メーカーから多数出願されているが、その中でも、

数種類のペルフルオロポリエーテル（PFPE）型カルボン酸塩は、哺乳類からの排泄速度がAPFOに比べて高いことが報告されている⁽²⁾。高い排泄速度は、構造に含まれるエーテル結合の親水性に由来するものと考えられ、PFPE型カルボン酸塩は生体残留性の低い、環境適合型PFOA代替乳化剤の候補物質となっている。

4.1 PERFECT法を活用したペルフルオロポリエーテル型カルボン酸塩の合成

従来の工業プロセスでPFPE型カルボン酸塩を合成するには、ヘキサフルオロプロペンオキシド（HFPO）の付加反応、ペルフルオロビニルエーテルの酸化反応、テトラフルオロエチレン（TFE）の挿入反応等が用いられ得るが、設計可能な構造に限界がある上、高純度品を高収率で得ることは困難である。

これに対し、当社では、Fig. 3に示すような、PERFECT（PERFluorination of Esterified Compound then Thermal elimination）法と称するフッ素ガス（ F_2 ）を用いるペルフルオロ化合物の効率的な製造法を開発しており⁽³⁾、所望の炭化水素骨格を構築しておけば、フッ素化反応によってペルフルオロ化合物を自由に構築することができる。原料としてポリエーテル型一級アルコールを用いた場合、PFPE型アシルフロリドを簡便に合成することが可能であり、さらにこれを加水分解、アンモニウム塩化することで、PFPE型カルボン酸塩に変換することができる。

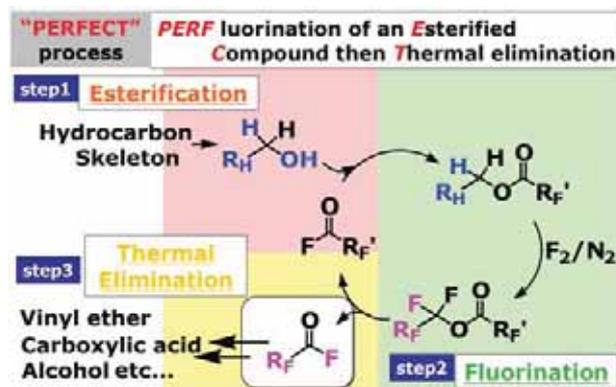


Fig. 3 PERFECT Process

工業レベルで入手可能なポリエーテル型一級アルコールを原料とし、PERFECT法を活用することで、 $(OCF_2CF_2)_n$ 構造を有するPFPE型カルボン酸塩（化合物A）を合成した例をFig. 4に示す。5ステップという短い工程で、高純度（99%）の目的物が、高収率（76%）で得られている。

同じくPERFECT法で、 $(OCF_2CF_2CF_2)_n$ 構造を有するPFPE型カルボン酸塩（化合物B）、 $(OCF(CF_3)CF_2)_n$ 構造を有するPFPE型カルボン酸塩（化合物C）を合成した例を、Fig. 5、Fig. 6にそれぞれ示す。

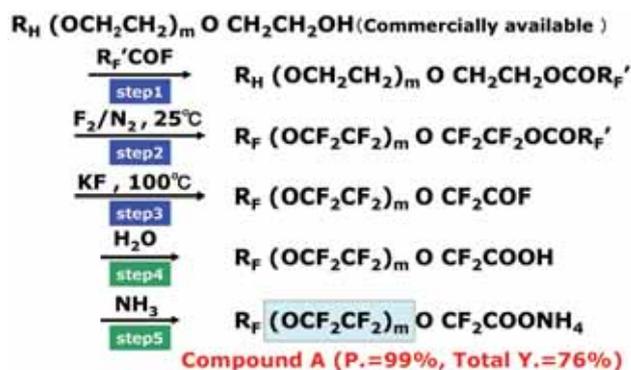


Fig. 4 PFPE surfactant with $(OCF_2CF_2)_m$ unit.

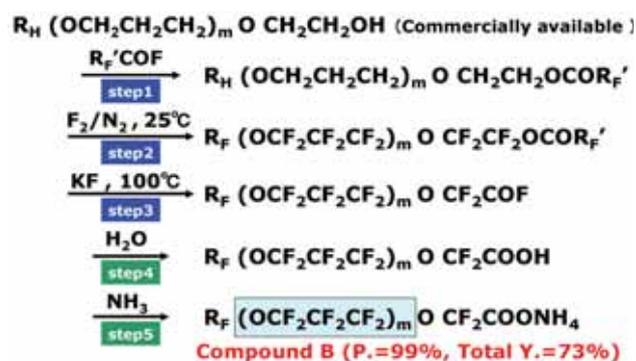


Fig. 5 PFPE surfactant with $(OCF_2CF_2CF_2)_m$ unit.

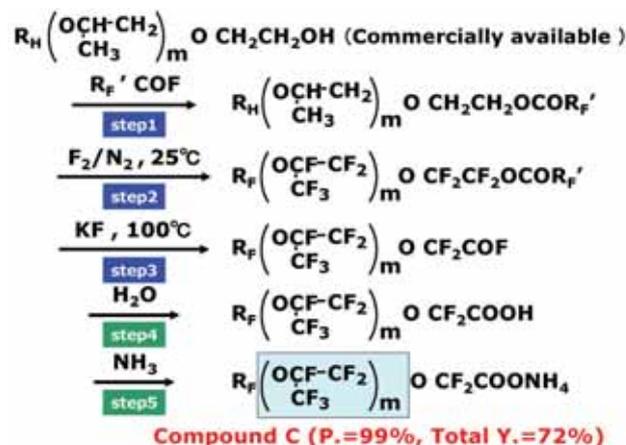


Fig. 6 PFPE surfactant with $(OCF(CF_3)CF_2)_m$ unit.

4.2 PFPE型カルボン酸塩の表面張力

PERFECT法を活用して、各種構造のPFPE型カルボン酸塩を10種類以上合成し、その表面張力を測定した結果をFig. 7に示す。鎖長、エーテル結合数、分岐の有無等によって差異が認められたが、APFOと同等の表面張力を有するPFPE型カルボン酸塩も得られており、含フッ素モノマーの水性乳化重合で、優れた界面活性をを発現することが期待される。

4.3 PFPE型カルボン酸塩の生体残留性

PFPE型カルボン酸塩をサルに投与し、経時的に血液を採取してPFPE型カルボン酸塩濃度を測定することで、生体残留性を検討した。結果をFig. 8

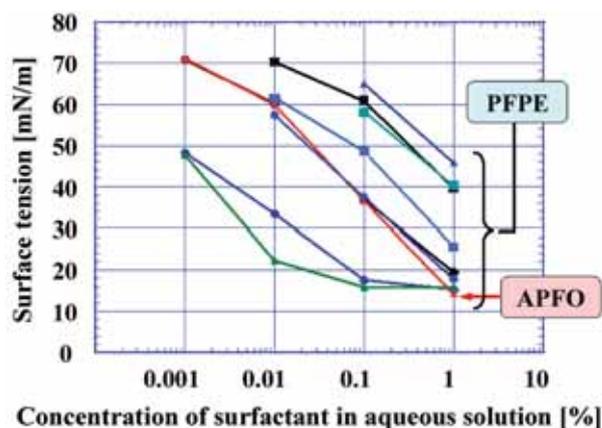


Fig. 7 Surface tension of PFPE surfactants.

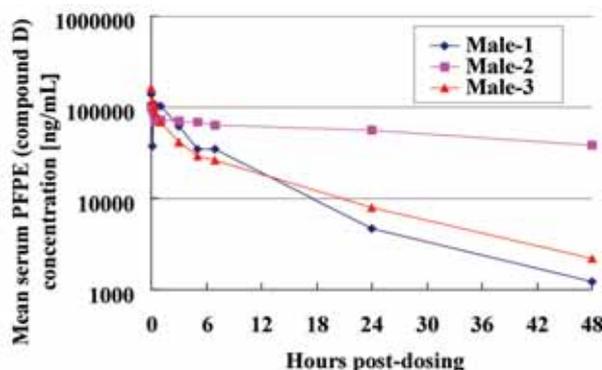


Fig. 8 Concentration of PFPE in serum, following intravenous administration of 10mg/kg to male cynomolgus monkeys.

に示す。本試験で用いたPFPE型カルボン酸塩（化合物D）は、APFOの半減期（21日）と比較すると、その排泄速度が極めて高く、APFOに比べて生体残留性ははるかに低いことが分かった。

PFPE型カルボン酸塩の中には、APFOに近い優れた界面活性と、APFOよりもはるかに低い生体残留性を有するものも見出されており、環境適合型PFOA代替乳化剤の有力候補として、期待が高まりつつある。

5. 結 言

旭硝子化学品カンパニーの目指す世界は、化学の力を通じて安全・安心・快適で環境に優しい世の中を創造することである。より高い性能を、より環境負荷の低いプロセス、製品として世の中に提供することで、利便性と環境配慮が両立した環境適合型社会の実現を、今後も目指していく。

- 参考文献 -

- (1) <http://www.cfsan.fda.gov/dms/opa-fcn.html>を参照。
- (2) US2007/0015864 A1
- (3) a) T. Okazoe, K. Watanabe, M. Itoh, D. Shirakawa, H. Murofushi, H. Okamoto, S. Tatematsu, *Adv. Synth. Catal.*, **343**, 215 (2001), b) T. Okazoe, K. Watanabe, M.

Itoh, D. Shirakawa, H. Murofushi, H. Okamoto, S. Tatematsu, *J. Fluorine Chem.*, **112**, 109 (2001), c) T. Okazoe, E. Murotani, K. Watanabe, M. Itoh, D. Shirakawa, K. Kawahara, I. Kaneko, S. Tatematsu, *J. Fluorine Chem.*, **125**, 1695 (2004), d) T. Okazoe, K. Watanabe, M. Itoh, D. Shirakawa, K. Kawahara, S. Tatematsu, *J. Fluorine Chem.*, **126**, 521 (2005), e) K. Murata, S.-Z. Wang, Y. Morizawa, K. Oharu, *J. Fluorine Chem.*, **127**, 1125 (2006), f) T. Okazoe, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, **61**, 164 (2003), g) G. Sandford, "Elemental Fluorine in Organic Chemistry, *J. Fluorine Chem.*, **128**, 90 (2007).