

撥水撥油処理剤・フッ素系コーティング剤におけるPFOS・PFOA対策

株式会社フコロテクノロジー

愛知県春日井市気噴町北1丁目114

Tel 0568-52-4220 Fax 0568-52-5008

<http://www.fluorotech.co.jp>

**無断転載をお断りいたします。

100127

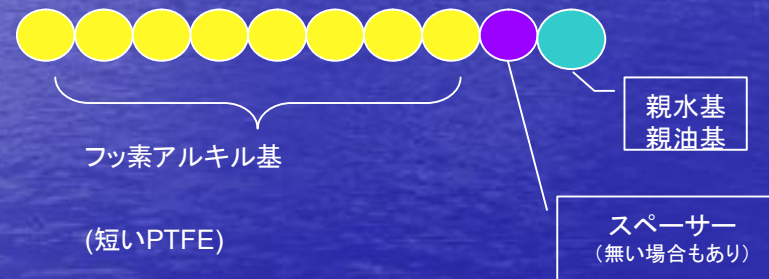
1. PFOS/PFOAに関する説明
(構造・用途と規制内容)

PFOS(ピーフォス)・PFOA(ピーフォア) とは？

- 狭義では炭素8個のパーフロロ基(=ペルフルオロ基)を持つ有機酸です。

(PFOS例) $CF_{2n+1}-SO_2-$ 狭義のPFOS n=8

(PFOA例) $CF_{2n-1}-COO-$ 狭義のPFOA n=7



PFOSとPFOAの違いは構造だけでなく製造方法が異なっております。
また、人体に与える影響も異なっております。

PFOS・PFOAの特性と用途

PFOS/PFOA の特性

1. 低表面張力 = 界面調整機能。
2. 分解されにくい = 高耐熱性、耐薬品性。
3. 光学的低屈折率 = 反射防止機能。
4. 起泡性 = 安定して泡を形成。
5. 低分子量 = 親水性や親油性を持つ。



フッ素系界面活性剤＝(表面張力の調整剤)として微量添加(数百ppmレベル)されるケースが多い。

- 使用例)
- * PTFE樹脂の乳化重合時の分散剤
 - * フロアワックス、インキ、塗料、成型樹脂、めっき液などの濡れ性改善剤
(ピンホール・はじき防止剤)
 - * 泡消火剤
 - * 光反射抑制剤(反射防止膜) 半導体レジスト膜

PFOS/PFOA — 何が問題なのか？

* PFOS 発がん性の疑いあり(米国EPAの見解) → 程度は不明。

* PFOA DuPont社見解 → PFOAが原因の健康影響なし。(2007年2月プレス発表)
<http://www.teflon.jp/safe.html>

* 難分解性

* 人体内への蓄積 (平均的には数ppbレベル)

人体内での半減期

PFOS → 8.7年 (蓄積性 レベル中)

PFOA → 4.3年 (蓄積性 レベル中)

* 地球上に極微量の拡散 (動物や鳥類にppbレベルで広範囲に存在)

* 拡散・発生のメカニズムについては不明。

(下水、消火剤の流出、PTFE工場からの流出→食物連鎖? それ以外の原因?)

不明な点が多い ⇒ 予防的措置で規制

* 各国の規制現状（日本）

- ① 現在 PFOS・PFOA は化審法 第二種**監視**化学物質に指定。
- ② PFOS および PFOS-F は POPs条約（ストックホルム条約） 指定対象。
＝化審法 第一種**特定**化学物質に指定変更予定。
平成21年11月より製造販売禁止予定。

代替品の無い下記の用途については規制除外

1. 半導体用途（反射防止膜及びフォトレジスト）
2. フォトマスク（半導体及び液晶ディスプレイ用）
3. 写真感光剤用途
4. メッキ液（クロムメッキ等）
5. 泡消火剤
6. 医療機器（カテーテル及び留置針）
7. 電気電子部品（プリンター・複写機用転写ベルト・ゴムローラー等）

経産省Q&A http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/03kanri/c5.htm
化審法説明 http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/03kanri/pamph/01.html

- 各国の規制現状（日本） 続き

③ PFOA類似物質（C10～16）とPFC（C7, C8）については
 平成19年5月31日付官報にて化審法 第一種監視化学物質に指定。
<http://kanpou.npb.go.jp/20070531/20070531g00113/20070531g001130022f.html>

- (29) ペルフルオロドデカン酸
- (30) ペルフルオロトリデカン酸
- (31) ペルフルオロテトラデカン酸
- (32) ペルフルオロペンタデカン酸
- (33) ペルフルオロヘキサデカン酸

(PFAA類=パーフロロアルキル酸)



- (34) ペルフルオロヘプタン
- (35) ペルフルオロオクタン

- (36) 2,2,3,3,4,4,5`ヘプタフルオロ`5` (ペルフルオロブチル)オキソラ
 ン又は2,2,3,3,4,5,5`ヘプタフルオロ`4` (ペルフルオロブチル)オ
 キソラン

(PFC = パーフロロカーボン)

化審法規制物質の概要 (2009・6月26日現在)

区分	分解性	蓄積性	人体への長期毒性	動植物への毒性	措置	物質例
第一種 特定 化学物質	難	高	ヒトまたは高次捕食動物に対し長期毒性		製造輸入 禁止	PCB など 13物質 (POPS条約)
第二種 特定 化学物質	難	高くない	ヒトまたは生活環境動植物に対し長期毒性		製造輸入 予定・実績 数量届出	トリクレン など23物 質
第一種 監視 化学物質	難	高	不明である		製造輸入 実績数量 届出	PFAA PFCの一部
第二種 監視 化学物質	難	高くない	ヒトに対し長期毒性 の疑い	—	有害性調査 によっては 特定物質へ 変更	PFOS* PFOA
第三種 監視 化学物質	難	高くない	—	動植物一般に対し支 障を及ぼす恐れあり		

* PFOS/ PFOS-F は第一種特定化学物質に指定変更予定

PFOAは変更予定なし

- 各国の規制現状②（米国）

PFOS・PFOA管理プログラム（予防的措置）

（フッ素化合物大手8社との共同プログラム）

デュポン・3M・旭硝子・ダイキン・チバ・クラリアント・Arkema・ソルベイソレクシス

【概要】

- ①2010年までにPFOS・PFOAと同族の前駆体の排出と製品への含有を、2000年を基準として、95%削減する。
- ②2015年までにPFOS・PFOAと同族の前駆体の排出と製品への含有を全廃する。
- ③フッ素ポリマーの焼却が環境中にてPFOA発生源になるかをテストする。

各国の規制状況③ (欧州)

欧州委員会 PFOSのみ使用制限案を決定 (2006. 12)

- * 調剤(塗料やコーティング剤など) **0.005wt%=50ppm** 以上のもの.
- * 半完成品 **0.1wt%**以上のもの
- * 繊維など **1 μ g/m²**のもの (=50ppm含有コーティング剤ならば**200g/m²**)

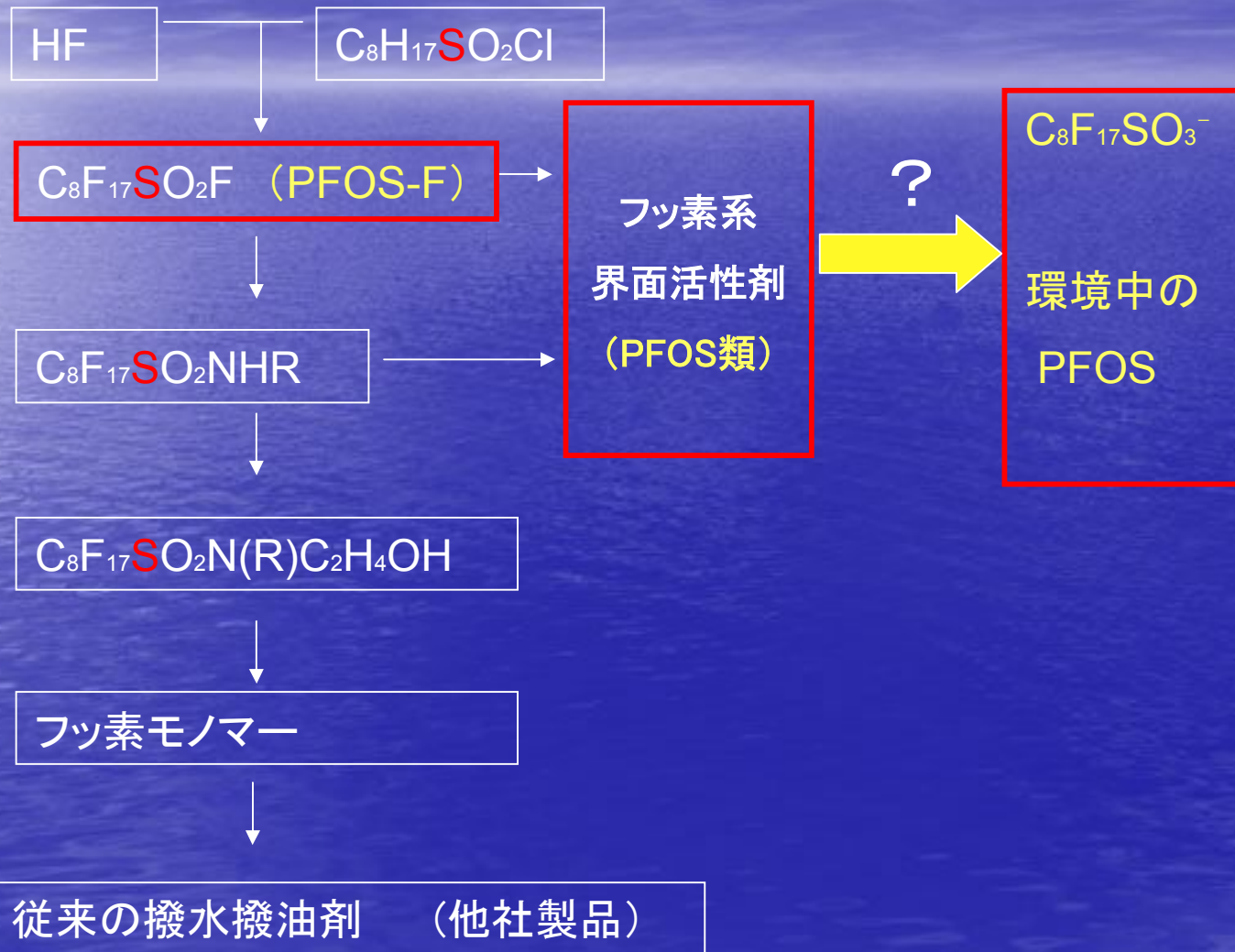
(使用禁止: カーペット・織物・繊維類・皮革・紙・消火剤など)

(制限除外: メッキ湿潤剤、フォトレジストの反射防止、航空用作動液など)

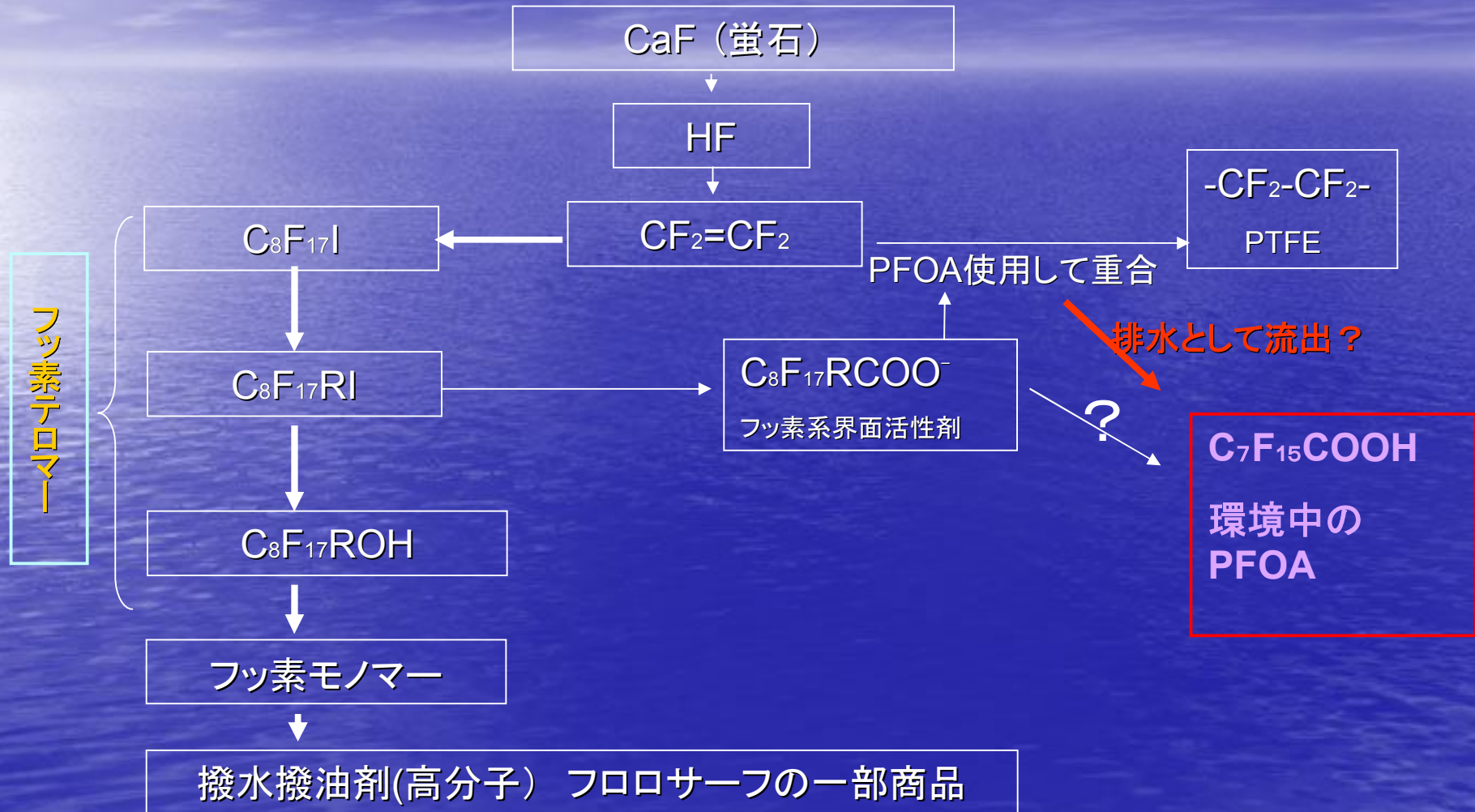
参考:http://www.europarl.europa.eu/news/expert/infopress_page/064-11936-293-10-42-911-20061020IPR11883-20-10-2006-2006-false/default_en.htm

2. 撥水撥油剤とPFOS/PFOA

撥水撥油剤の製造方法例 = フッ素化合物ツリー1
 (他社例 電解フッ素法 と PFOSの関連性)



撥水撥油剤 製造方法例 =フッ素化合物ツリー 2
(テロメリ法 と PFOAの関連性)



- 前記フッ素ツリーからわかること

撥水撥油剤(高分子化合物) ≠ PFOS PFOA (低分子化合物)

同じ原材料から生成される化合物ではありますが
弊社製品には一切使用されておられません。

また、弊社製品は高分子化合物であり、人体内に取り込まれ
たり、蓄積したりすることの可能性はありません。

3. 撥水撥油剤におけるPFOS・PFOA 対策例

弊社製品は、主にテロメリ法で製造されるフッ素化合物で製造されております。テロメリ法で作成されるPFOAは健康に影響を与えないとの情報もありますが、将来の不測の事態を予防するためにも、以下の対策を実施しております。

- I. 不純物として含有されるPFOA分の除去
- II. 短鎖化
- III. 脱テロメリ法・脱電解フッ素法

撥水撥油剤におけるPFOS・PFOA 対策例

I. 不純物として含有される分の除去

* テロメリ法で製造される撥水撥油剤は、不純分として微量(ppmレベル)のPFOAを含む場合があります。 (PFOSを含む可能性はありません)



* 不純分として含まれるPFOAを分離除去。

フロロサーフ 全シリーズ対策済 (検出限界(5ppm)以下)

撥水撥油剤におけるPFOS・PFOA 対策例

Ⅱ. 短鎖化

- * 可能性としてはかなり低いのですが、環境中でフッ素系樹脂が分解してPFOAになるという学説があります。
撥水撥油剤成分が環境中で分解してもPFOAを生じないようにするため、炭素6個以下のパーフルオロアルキル成分を使用した製品を開発いたしました。



炭素6個以下の側鎖をもつフロロアルキルアクリル樹脂を使用した撥水撥油剤

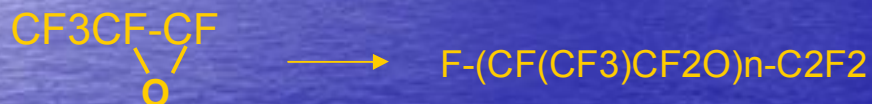
フロロサーフ FG-5040シリーズ・FG-5050シリーズ

Ⅲ. 脱テロメリ法・脱電解フッ素法

* テロメリ法でも電解フッ素法でもないフッ素化合物の製造方法を開発しております。



* アニオン重合法 → ポリエーテル系化合物



* 光酸化重合法 → ポリエーテル系化合物



製品例) フロロサーフ FG-5010シリーズ・FG-5020シリーズ
FS-2050 シリーズ・FS-6130

N202771

コーティング液中の PFOA・PFOS 分析

【要旨】

コーティング液中に存在するパーフルオロオクタン酸(PFOA)及びパーフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)の含有量を確認するため LC-MS/MS を用いて定量分析を行なった。

測定結果を表 1 に示した。測定の結果、PFOA および PFOS は検出下限未満であった。

表 1 LC-MS/MS による PFOA および PFOS 濃度測定結果

試料名	試料中含有量 ppm ($\mu\text{g/g}$)	
	PFOS	PFOA
コーティング液 (FG-5010S135-0.2)	< 0.03	< 0.03

報告書構成

本文 : 5 頁
添付資料 : 7 頁

担当

環境分析研究室長: 井口 詔雄
担当者: 大久保 賢治

本報告書内容の問合せ先:

e-mail: kenji_ookubo@trc.toray.co.jp
TEL: 077-533-8595, FAX: 077-533-8596