

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
第2版

株式会社フロロテクノロジー

〒480-0304 愛知県春日井市神屋町1139-29

Tel 0568-88-4281 Fax 0568-88-8741

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

ご不安な点はなんですか？

環境問題や毒性ですか？ → 第1章へ

供給安定性と規制が問題ですか？ → 第2章へ

対策例は？ → 第3章へ

第1章 フッ素系化合物の分類と環境問題

• 要約

C8フッ素化合物がすべて問題というのは、分子量の概念をまったく無視しており、科学的根拠のない風評である。

撥水撥油剤 → (高分子化合物) 安定した物質であり、水に溶けないため人体に取り込まれたり、蓄積しない。毒性もなし。

PFOS PFOA → (低分子化合物) 親水性、親油性があり、人体に取り込まれる可能性あり。

作成される合成経路は途中で枝分かれしており、哺乳類進化の過程になぞらえると同じ哺乳類でも人類と犬ぐらい離れた物質といえる。(スライド11参照)

【有機化合物の特徴 分子量と特性】

【低分子量化合物：分子量1000程度までのもの】

室温下で液体、気体のものが多い。

水や油・有機溶剤に溶解しやすい。→ 人体に取り込まれやすい

【物質例：モノマー、溶剤、界面活性剤】

【中分子量化合物(オリゴマー)：分子量1000~10,000程度】

室温下で粉末、粘調液体

水や油・有機溶剤に溶解しやすい。→ 人体に取り込まれやすい

【物質例：界面活性剤、グリース、接着剤】

【高分子量化合物(ポリマー)：分子量10,000~】

室温下で安定状態、固体ブロック、皮膜フィルム形成が可能。

水不溶、フッ素系の場合油・溶剤にも溶けにくい。

→ 人体に取り込まれにくい。低毒性

【物質例：プラスチック全般、撥水撥油剤、フッ素樹脂】

【有機化合物の特徴 分子量と特性 塩素化合物の例】

塩化ビニル モノマー (クロロエチレン): 分子量62.5 発がん性あり



重合反応

ポリ塩化ビニル: 高分子になると安全な物質となる。

= 水道管やビニル樹脂として幅広く使用。

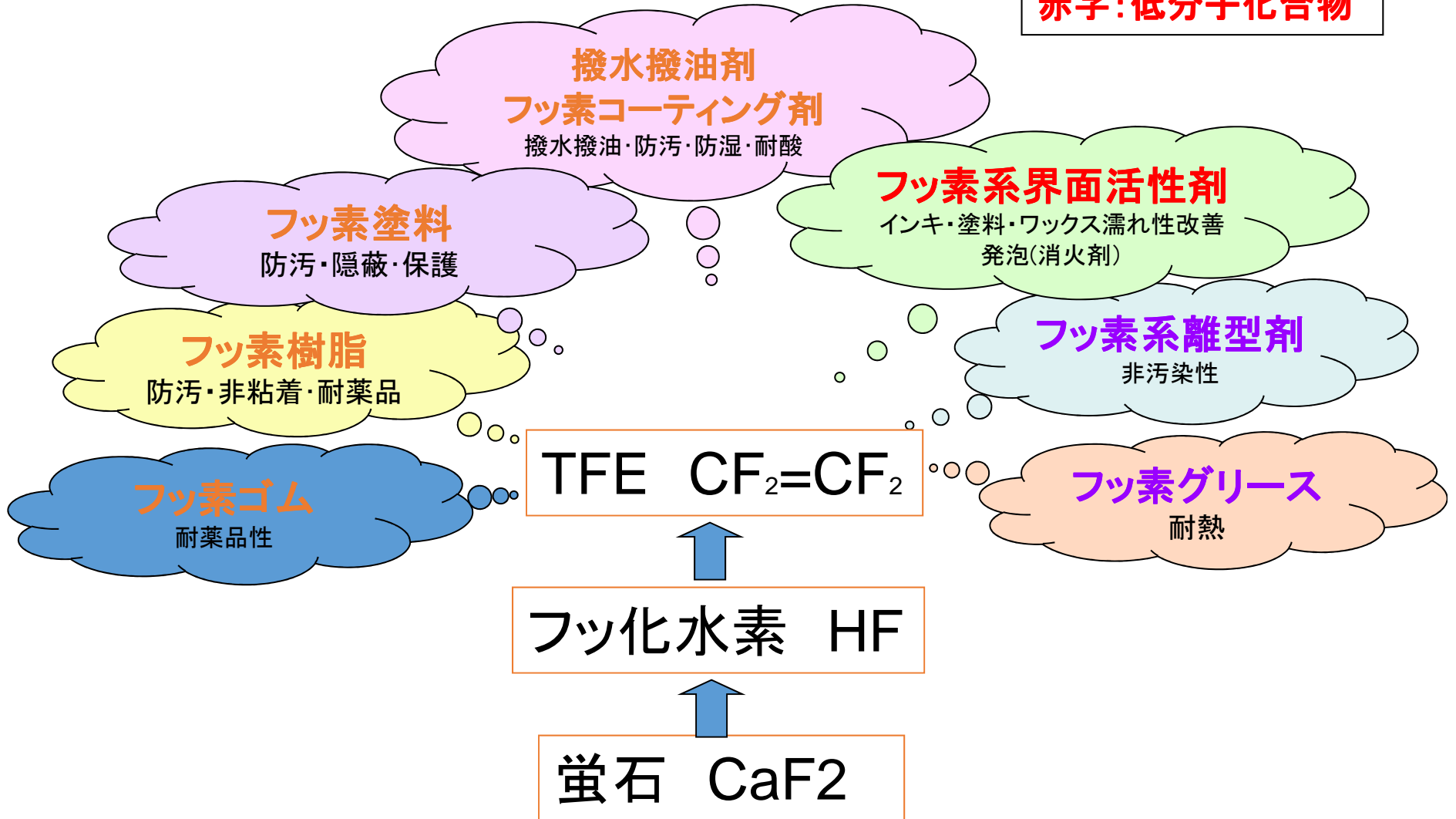
【要約】

- * 同じ原子構成の物質でも、分子量によってまったく異なった毒性となる。
- * 分子量が高くなるほど安定性が高くなり、安全な物質となる。

これらは世界共通の認識である。

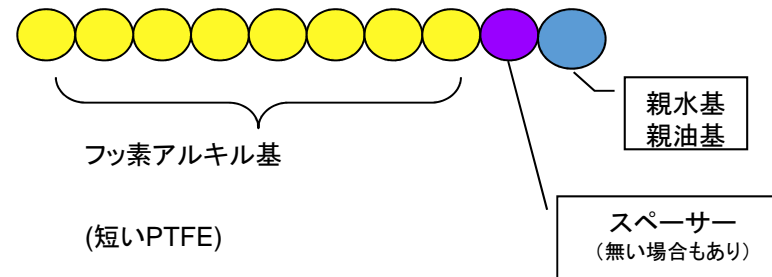
ふっ素化合物の世界

青字: 高分子化合物
 紫字: 中分子化合物
 赤字: 低分子化合物



PFOS(ピーフォス)・PFOA(ピーフォア) とは？

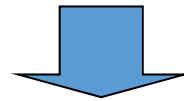
- 狭義では炭素8個のパーフロロ基(=ペルフルオロ基)を持つ有機酸です。



PFOS・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)

- 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？

【人体への影響】

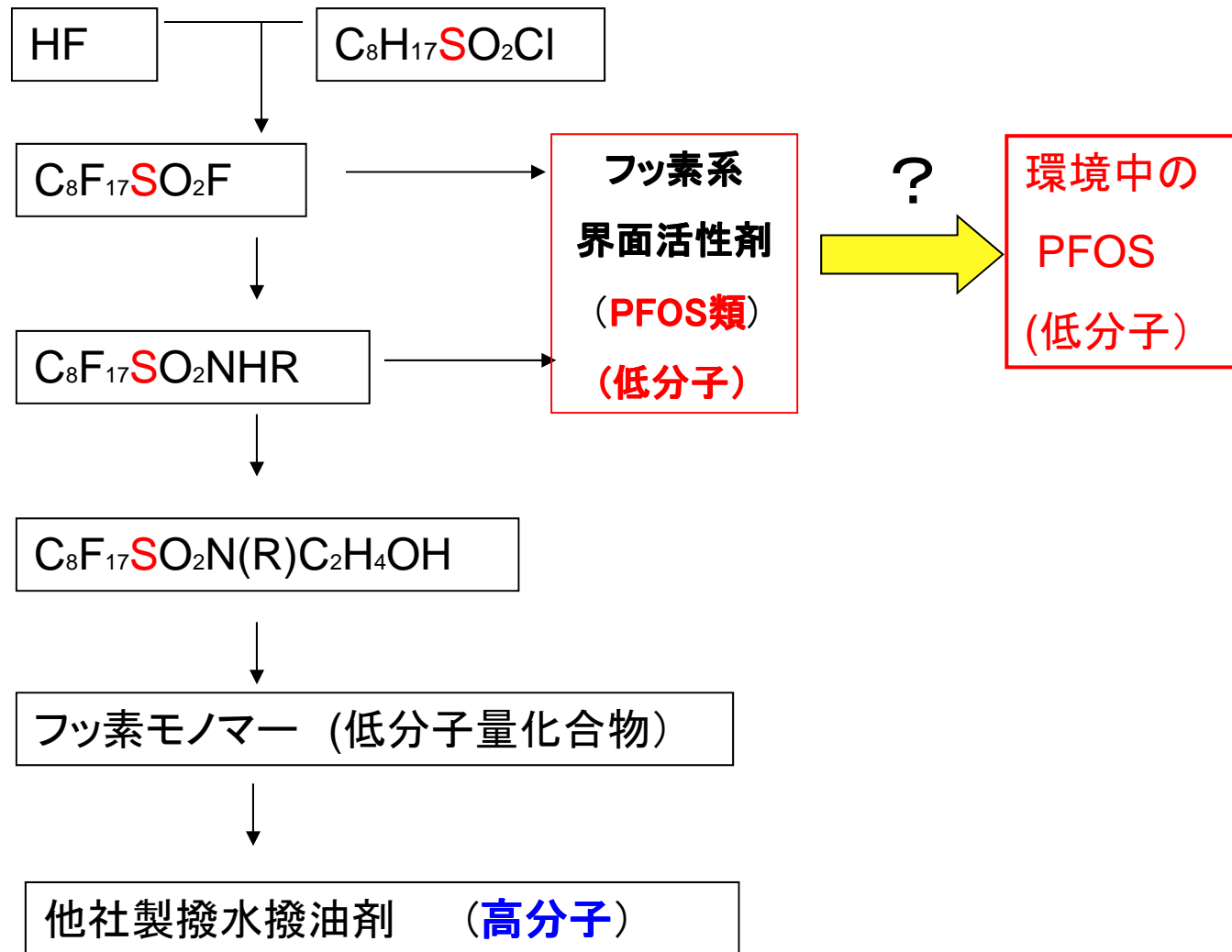
1. 発がん性→ 可能性があるというレベル。明白になっていない。
2. 蓄積性→ **半減期** PFOS → 8.7年 PFOA → 4.3年
一般的には10年以上のものが高蓄積性物質として認定される。

国家公認で販売されているタバコに比べれば毒性は低い。(タールの蓄積性は10年)

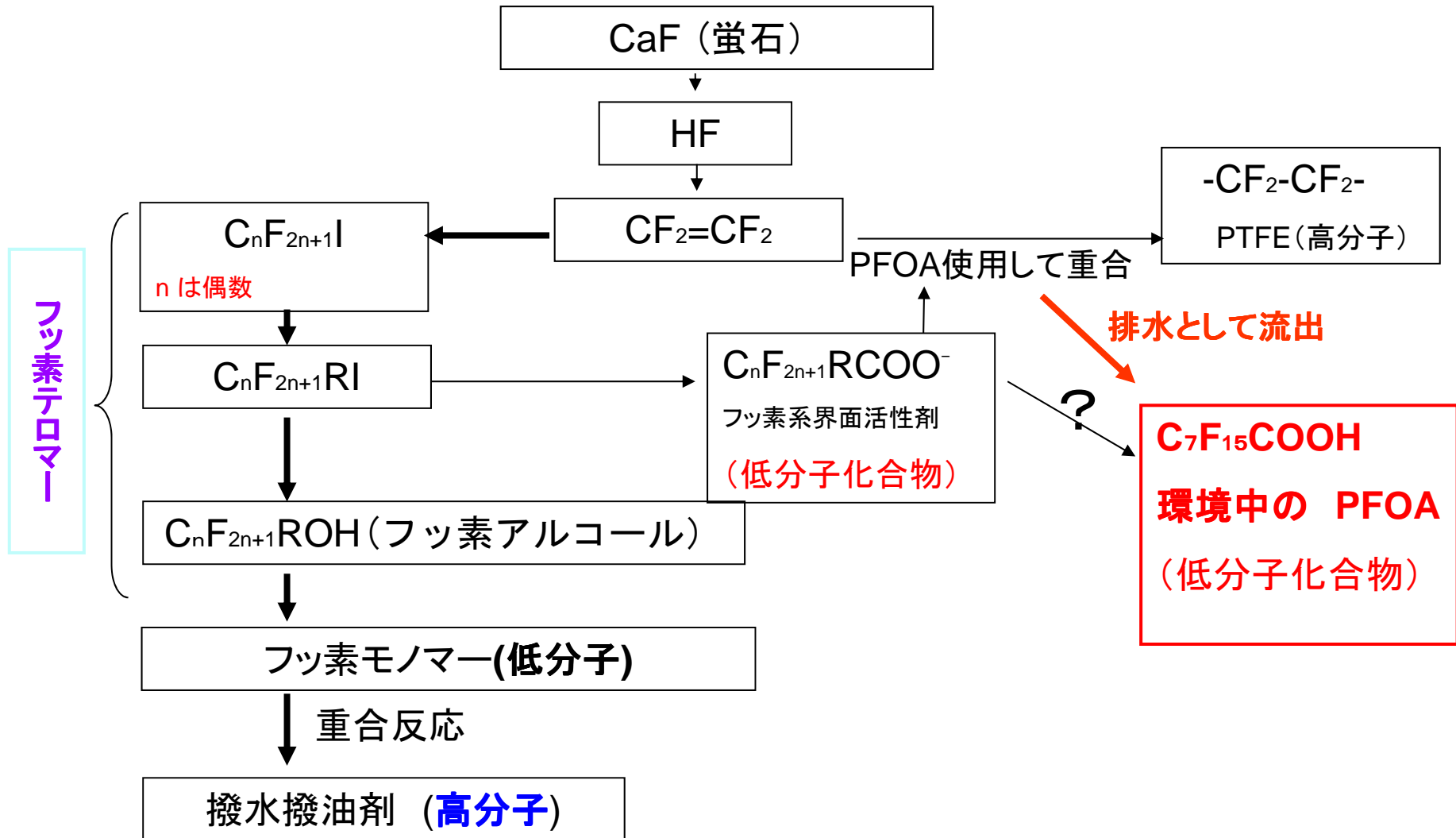
【環境への拡散】

1. 地球上の広範囲に微量の拡散。
水域からの拡散？ 食物連鎖？ 拡散メカニズムが不明。
2. 安定な物質のため、環境中にいつまでも残留。

撥水撥油剤の製造方法例 = フッ素化合物ツリー1
 (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)



2. 規制と供給体制

【要約:規制について】*** 国内規制**

PFOS PFOS-F → 製造販売禁止物質として規制される。

PFOA と一部の**低分子フッ素有機酸** → 規制は表示義務のみ。

これ以外のC8フッ素化合物の規制は予定なし。

*** 米国内での自主規制(スチュワードシップ)**

表向きはC8フッ素化合物より撤退した企業もある。 (ダイキン、旭硝子)

→実際は他国では継続供給中。

*** EUでの規制**

PFOS PFOS-F → 含有量により規制。

日本での規制：化審法規制物質の概要

区分	分解性	濃縮性	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	PFOS など 15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	—		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	有害性調査 によっては 特定物質へ 変更	

- 規制現状(米国) = **米国内のみ有効**

PFOS・PFOA 自主的管理プログラム(予防的措置)

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】

- ① 2010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。
- ② 2015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。

規制現状（欧州）

欧州委員会 **PFOSのみ下記の使用制限** **PFOAは規制なし**

- * 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（成型品など） 0.1wt%以上のもの
- * 繊維など表面処理済商品 1 μ g/m²のもの

（規制対象：カーペット・織物・繊維類・皮革・紙・消火剤など）

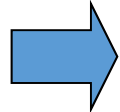
（制限除外：メッキ湿潤剤、フォトレジストの反射防止、航空用作動液など）

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

3. PFOS・PFOA 対策例

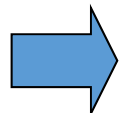
3. 撥水撥油剤におけるPFOS・PFOA 対策例 要約

対策例1. 不純物として含有されるPFOAの除去



性能的な変化もなく、最も現実的な解決方法。

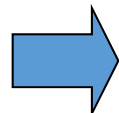
対策例2. 短鎖化(C6,C4化合物への移行)



* 実質的なPFOA対策になっていない。

* 性能の低下とコストアップ

対策例3. 脱電解フッ素法、脱テロメリ法

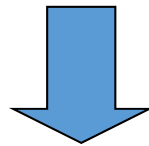


* 性能の低下とコストアップ

撥水撥油剤におけるPFOS・PFOA 対策例

対策例1. 不純物として含有されるPFOAの除去

- * 従来の撥水撥油剤は、不純分として微量のPFOAを含む可能性がある。
(PFOSを含む可能性はない)



- * 精製によりPFOA分離除去。

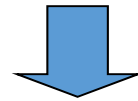
フロロサーフ 全シリーズ対策済 (検出限界(5ppm)以下)

性能的な変更もなく、最も現実的な解決方法である。

撥水撥油剤におけるPFOS・PFOA 対策例

対策例2. 短鎖化

- * テロメリ法・電解フッ素法で炭素8個以上のパーフロアルキル成分を使用しない。



- 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の開発。

フロロサーフ FS-2060-15・FG-5040シリーズ

撥水撥油剤におけるPFOS・PFOA 対策例

対策例3. 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。



* 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 FS-2050、FG-5084、FG-5093ほか

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

ご静聴ありがとうございました。

撥水/撥油/防汚/防湿処理に関するご相談は

株式会社フロロテクノロジー

〒480-0304 愛知県春日井市神屋町1139-29 (神屋工業団地)

Tel 0568-88-4281 Fax 0568-88-8741

E-mail : t-ito@fluorotech.co.jp

担当:伊藤隆彦