環境対応型フッ素系はっ水はっ油加工剤 アサヒガードEシリーズ AG-E061

杉山和典 SUGIYAMA Kazunori
旭硝子株式会社

1. はじめに

当社は独自のフッ素技術をもとに、各種フッ素系製品を開発製造販売している。この中でアサヒガードは、フッ素系はっ水はっ油加工剤として1971年に販売開始以来35年以上にわたり多くのお客様にご使用いただいている。

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中、河川、湖沼、海域などの環境中から広く検出されることが明らかとなってきた。このためPFOAに関するリスクについて懸念が持たれており、現在米国環境保護局（US-EPA）を中心としてリスク評価が実施されている。

PFOAは、従来型アサヒガードにも意図しない不純物としてごく微量含まれることが明らかとなっている。

当社は、環境への貢献と、環境に対し関心の高いお客様へソリューションの提供を目的として、PFOAフリー（検出限界以下）の新規はっ水はっ油剤アサヒガードEシリーズの開発を実施し、2006年2月に製造ならびに販売を開始した。

アサヒガードEシリーズは現在2製品より構成されており、繊維用はっ水はっ油加工剤と紙用耐油加工剤からなる。

本報ではこのうち繊維用はっ水はっ油加工剤であるアサヒガードEシリーズ AG-E061に関して述べる。

2. PFOA 問題とは

2.1 PFOA とは

PFOAとはパーフルオロオクタン酸の略称であり、図1に示す構造を持つ人工物質である。PFOAは従来その優れた乳化特性から、塩として界面活性剤、乳化剤等の用途に用いられてきている。また、従来型アサヒガードのポリマーは、炭素数8のパーフルオロアルキル基を部分構造として有しており、PFOAは製品中に副生成物として極微量存在することが避けられない状況であった。

2.2 なぜ PFOA が問題視されているか

PFOAは化学的に極めて安定な物質であるため、自然界では容易に分解されず、長期にわたって残留すると考

えられている。また一旦体内に取り込まれると排出されにくい性質があることが、環境、安全上の懸念として取り上げられている。2000年以降、世界各国でPFOAの安全性に関する様々な調査・研究が行われているが、現在のところ人体に関するリスクレベルは確定されていない。

2.3 US-EPA Stewardship Program

このような状況のもと、2006年1月US-EPAはPFOAとPFOA類縁物質およびこれらの前駆体物質の環境中への排出削減と製品の含有量削減についての自主削減計画を立案し、同プログラムへの参加をフッ素樹脂ならびにフッ素系はっ水剤製造メーカー8社に提案した¹⁾。当社もこのプログラムへの参加を表明している²⁾。

PFOA類縁物質とは、PFOAに類似の構造を持つより長鎖のパーフルオロ化合物のことで、具体的にはパーフルオロデカン酸、パーフルオロドデカン酸などが挙げられる。図2にその化合物の例を示す。

一方、PFOA前駆体物質とは、環境中でPFOAに変化する可能性のある物質であり、図3に示す化合物が例として挙げられる。

2.4 他国の PFOA に関する規制状況

PFOAは日本においては化学物質審査規制法の第二種監視化学物質に指定されている。カナダやEUにおいてもPFOAの規制に関し検討がなされている。

CF₃-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-COOH

図1 PFOAの構造

CF₃-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-COOH

パーフルオロデカン酸

CF₃-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-COOH

パーフルオロドデカン酸

図2 PFOA類縁物質の例

CF₃-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CH₂-CH₂OH

パーフルオロオクチルエチルアルコール

CF₃-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CH=CH₂

パーフルオロオクチルエテン

図3 PFOA前駆体物質の例

3. アサヒガードE シリーズ AG-E061

3.1 AG-E061の特徴

AG-E061は、従来のフッ素系はっ水はっ油加工剤とは異なる全く新しい構造を有するフッ素系ポリマーからなる製品である。このことがPFOAのみならず、

- ・ PFOA前駆体
- ・ PFOA類縁物質

を含まない（検出限界未満）という特徴を導き出しており、PFOA問題の究極のソリューションと位置づけられる。加えて、AG-E061は下記の特徴を有している。

- ・ 優れた洗濯耐久はっ水はっ油性
- ・ 優れた低温キュア性
- ・ 消防法の危険物に該当せず

更にAG-E061は日本を始め米国、カナダ、EU、中国の各国および地域での使用に必要な法登録を完了しておりグローバルに使用可能な製品である。

3.2 AG-E061の性状

AG-E061の性状を次に示す。

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

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、所定の処方に調整された加工浴に評価基布を1回浸漬後、ラボマングルで所定の絞り率に絞った後、テンター型ラボ乾燥機にて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。評価布は次の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、テンター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。評価は次の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。

＜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法か、AATCC135に準じて洗濯を行った。乾燥はJIS法洗濯の場合は自然乾燥で、AATCC法洗濯の場合はAATCC135に示されるタンブル乾燥により行った。

3.4 結果

3.4.1 初期性能ならびに洗濯耐久性

表1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評価した。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ならびに洗濯耐久はっ水はっ油性を有していることが判明した。特にAG-E061は洗濯耐久はっ油性が優れていること特徴として挙げられた。洗濯耐久はっ油性の高さはAG-E061の特徴であり、例えば、耐久はっ油性が要求されるユニフォーム分野への展開などに期待できる。

3.4.2 実用処方性能

表2に綿における一般的な処方での性能評価例を示す。本処方においては、はっ水はっ油性能の洗濯耐久性を向上させることを目的としたブロックイソシアネート系架橋剤、柔軟性を高める目的の柔軟剤、そして防縮防しわ性向上を目的としたグリオキザール系樹脂併用ならびにその触媒を併用し加工している。この結果から、AG-E061は家庭洗濯50回後に、はっ水性3級という非常に良好な洗濯耐久性を示すことが判明した。また、このように種々の薬剤との併用処方の場合、加工液エマルジョンの機械的安定性、経時安定性が不十分となる場合

表1 Water and Oil Repellency of AG-E061

Fabric	Wet pick up	Concentration	AG-E061		AG-7000		AG-950	
		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 Toropical	85%	Initial(WR/OR)	5/4	—	5/5	—	5/5	—
		HL-20*** (WR/OR)	5/5	—	5/4	—	5/0	—
Nylon Taffeta	30%	Initial(WR/OR)	5/5	—	5/5	—	5/5	—
		HL-20*** (WR/OR)	3/3	—	4/2	—	3/0	—
Cotton Plane fabric	60%	Initial(WR/OR)	—	5/6	—	5/6	—	5/6
		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.

***: Washing and Drying were performed in JIS method. HL-20 means 20 times home laundry.

表2 Water and Oil Repellency of AG-E061 on cotton fabric

Bath Formation	AG-E061 50g/L	50g/L	50g/L	50g/L
	Blocked isocyanate*	10g/L	10g/L	10g/L
	Silicone softener**	—	10g/L	20g/L
	Glyoxal Resin ***	—	—	80g/L
	Catalyst****	—	—	20g/L
Cotton broad cloth	Initial (WR/OR)	5/6	5/5	—
	HL-10 (WR/OR)*****	4/5	4/4	—
	HL-20 (WR/OR)*****	4/5	4/4	—
	HL-30 (WR/OR)*****	4/5	4/2	—
Cotton Twill	Initial (WR/OR)	5/6	5/5	5/5
	HL-10 (WR/OR)*****	3/5	3/5	3/4
	HL-20 (WR/OR)*****	3/4	3/2	3/4
	HL-50 (WR/OR)*****	3/4	3/2	3/0

*Meikanate MF, **Hisofter K-15(Meisei Chemical Works, LTD),

Bekkamin NS-11, *Bekkamin X-80(Dainippon Ink Inc.),

*****Washing and Drying were performed in AATCC method. HL-X means X times home laundry.

表3 Water and Oil Repellency of AG-E061 at low temperature drying and curing condtion

Fabric Tested		Cotton plane fabric (Beige Dyed)			
Grades	Dry-Cure Temperature	120℃	130℃	150℃	170℃
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

が多いが、本処方においては良好な安定性を示し、スカム等の発生はなかった。

3.4.3 低温キュア性

近年繊維向けはっ水はっ油加工において、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。表3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、且つその温度を変化させてはっ水はっ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-7000、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。

3.4.3 その他の特性

AG-E061は、上記架橋剤、柔軟剤、防しわ加工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、帯電防止剤の併用により、帯電防止はっ水はっ油加工を実施可能である。浸透剤も併用可能である。ただし、いずれの処方においても、処方決定に当たっては充分な予備試験のもと、性能、加工適性等をチェックしておくことが必要である。

また、AG-E061の貯蔵安定性等は従来のはっ水はっ油加工剤とほぼ同等である。この点からは、従来品からの容易な置き換えが可能であると言える。

4. おわりに

本報では、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。PFOA問題が顕在化していく中で、アサヒガード Eシリーズ AG-E061はPFOAフリー（検出限界未満）、PFOA前駆体並びにその類縁物質を含まないという点において、将来にわたって安心してご使用頂けるフッ素系はっ水はつ油剤であると考えている。

アサヒガード Eシリーズとしては、現在はAG-E061の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べく開発を続けている。

文 献

- 1.U.S. Environmental Protection Agency, “2010/2015 PFOA Stewardship Program”, (online), available from <http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pubs/pfoastewardship.htm>, (accessed 2007-05-22)
- 2.Asahi Glass Co., LTD. “Asahi Glass commitment to PFOA/PFOS Stewardship Program”, (online), available from <http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pubs/commitments.htm> (accessed 2007-05-22)

杉山和典（すぎやま かずのり）

1992年、明治大学大学院工学研究科博士前期課程修了、同年、富士紡績(株)入社、2001年旭硝子(株)入社、現在は同社化学品カンパニー事業統括本部開発部にてフッ素系はっ水はつ油剤の開発に携わる。技術士（繊維部門）

■■■■■■■■■■ 繊維産業に携わる方々は日本繊維機械学会の会員に！ ■■■■■■■■■■

日本繊維機械学会は、繊維産業（繊維製造～アパレル～流通）に携わる研究者・技術者の結集体として昭和23年創立以来、60年にわたって産学連携を基調に絶えず活動을続けております。

また、本学会内に設置された研究会（不織布研究会、テクテキスタイル研究会、繊維リサイクル技術研究会、織機研究委員会、染色加工研究会、生物資源繊維研究会、織構造プロジェクト研究会、企業心理と消費者心理研究会、コンポジテックス研究会、染織品と染織文化財研究会、テキスタイル科学研究会、ナノファイバー研究会ほか）にもそれぞれの分野の方々が参加されています。

学会活動の活発化や会員の相互啓発は会員が多数であればあるほど、より高まり深くなります。会員各位におかれましてもお知り合いの方でまだ未入会の方がおられましたら、ぜひご入会をおすすめいたしますようお願い致します。