

2002年

#### 4. 各国のグリーンケミストリー賞

##### 1) アメリカ

1996年以來実施されているグリーンケミストリー大統領表彰の今年度(第7回)の授賞式は6月24日に行われた。受賞技術は以下の通りである。(なお、本年はその他の国の表彰に関する情報はない)

##### (1) 代替合成法賞 (Alternative Synthetic Pathways Award)

Pfizer, Inc.

Sertraline プロセスの再設計とグリーンケミストリー

##### (2) 代替溶媒・反応条件賞 (Alternative Solvents and Reaction Conditions Award)

Dr. Patrick Gruber (Cargill Dow)

PLA プロセス

##### (3) 安全化学品設計賞 (Designing Safer Chemical Award)

CSI (Chemical Specialties, Inc)

木材保存剤

##### (4) 学術賞 (Academic Award)

Prof. Eric J. Beckman, Univ. of Pittsburgh

非フッ素系 CO<sub>2</sub> 易溶解性物質の設計

##### (5) 小企業賞 (Small Business Award)

SC Fluids, Inc.

SCORR 超臨界 CO<sub>2</sub> 利用レジスト剥離システム

以下に各受賞技術の概要を紹介する。

##### (1) 代替合成法賞 (Alternative Synthetic Pathways Award)

Pfizer, Inc. 抗鬱剤 Sertraline プロセスの再設計とグリーンケミストリー

Pfizer の抗鬱剤 Zoloft の主成分セルトラリン (Sertraline) の製造プロセス開発におけるグリーンケミストリーからの取り組みに対して授賞。

Zoloft は、アメリカで年間2千万人に投与され、累積437億ドル(1990年ドル換算)の売上があり、延べ115百万人に処方されてきた抗鬱剤ではもっともポピュラーな薬である。

Pfizer は、このセルトラリンの製造プロセスをグリーンケミストリーの原理を適用して大幅な改良を加える事に成功した。結果として、新プロセス (combined プロセス) は労働環境・外部環境共に改善し、エネルギー・水の原単位が向上、総合収率を2倍にした。

旧法では3段階の反応を用いたが、新法では1段化に成功、モノメチルアミンとテトラロンからイミンを作り、Pd触媒によりイミンを還元、in-situでマンデル酸のジアステレオマー塩分解を行い、高収率・選択率で光学活性セルトラリンを得る。原料消費量はモノメチルアミンが60%、テトラロンが45%、マンデル酸が20%削減される。

さらに、溶剤をエタノールに転換したことにより、旧法での諸溶剤（メチレンクロライド、THF、トルエン、ヘキサン）の回収・蒸留・分離の必要をなくした。新法では、溶解度の差を巧みに用いる方法により、問題の多い年間140トンの4塩化チタンの使用をなくし、これに伴い、50%NaOH100トン、35%HCl150トン、酸化チタン440トンの使用・排出をなくした。（後出の3.(1) C&EN, April 22, 2002 紹介記事参照）

グリーンケミストリーの原則（本稿 3.(1)参照）に基づくプロセス見直しが大きな成果を収めた。

## **(2) 代替溶媒・反応条件賞 (Alternative Solvents and Reaction Conditions Award)** **Cargill Dow LLC (Dr. Patrick Gruber) PLA (NatureWorks™) プロセス**

ポリ乳酸 NatureWorks™ は、毎年更新可能な資源（トウモロコシ）から作られ、既存の繊維・包装材料用の樹脂にコスト・性能面で完全に競合できる初めての高分子である。衣料、カーペット用には、手触り・ドレープ性、防皺性、吸湿性、剛性など天然繊維に劣らないバランスを持った繊維であり、包装材料としては、埋め立て（compostable）・リサイクル可能で物性もすぐれた材料である。

Cargill Dow の製造プロセスは、製品物性が優れているばかりでなく、環境面でも極めて優れており、グリーンケミストリー12原則（3.(1)参照）全てを満たしている。プロセスは、乳酸工程、ラクチド工程、PLA工程の3つから成る。全てのプロセスが無有機溶媒であり、水が醗酵工程で、モノマーとポリマー製造工程では溶融ラクチドとポリマー自身が反応媒体となる。（\*ラクチドは、乳酸を減圧下加熱することで得られる結晶。融点95℃）

各工程の収率は95%以上で、内部リサイクルにより廃棄を無くしている。また、ppmオーダーの触媒をラクチド合成と重合工程に用い、収率向上と省エネになっている。さらに、乳酸は毎年リニューアブルな原料から得られるので、石油からのポリマーに比べるとPLAは化石原料消費が20-50%少なく済む。またPLAは、完全に生分解性で、加水分解により乳酸に戻るため、プロセスへのリサイクルが可能である。

PLAの実験室的な合成は古くから知られており、また大スケールでの生産もニッチ市場を対象にしたものであって、商業化は出来ていなかった。Cargill Dowの新プロセスの開発成功により、物性の向上も実現して、石油系コモディティー樹脂との競合が可能となった。現在市場開発の為に年間約4000トンの製造をしており、14万トン/年のプラントでの製造が2001年11月に始まったところである。

以上、NatureWorks™ プロセスは、グリーンケミストリー原則を忠実に守り、天然物の利用による乳酸醗酵、石油原料の毎年更新される原料への代替、溶剤等有害物質の不使用、完全リサイクル、触媒による効率向上と省エネを実現したばかりでなく、製品は使用後完全リサイクル或いはコンポスト可能である。

## **(3) 安全化学品設計賞 (Designing Safer Chemical Award)**

**CSI (Chemical Specialties, Inc, Rockwood Specialties の事業部門)**

## 非砒素・クロム系木材保存剤 ACQ Preserve™

圧縮木材産業は年間に 70 億ボードフィート (1ft x 1ft x 1 インチ) 生産し、40 億 \$ の業界である。アメリカ使われている圧縮ボードの 95% 以上は CCA (chromated copper arsenate; クロム化砒酸銅) を使用しており、2001 年には 1.5 億ポンド (約 68 トン) の CCA が使われて 43 万軒余りの住宅が建設されている。そのために、4000 万ポンド (約 18 トン) の砒素と 6400 万ポンド (約 29 トン) の 6 価クロムが使用されている勘定である。

CCA の危険性に対して多くの研究が行われてきており、代替物開発も盛んに行われた。

CSI (Chemical Specialties, Inc) 社は、CCA に替わるものとして ACQ (alkaline copper quaternary; アルカリ性 4 級銅) を開発、上市した。ACQ は、2 価銅コンプレックスと 4 級アンモニウム化合物を 2:1 で混合したもので、銅コンプレックスはエタノールアミンまたはアンモニアの溶液で、安定化の為に CO<sub>2</sub> が添加される。

ACQ による CCA の置換えは、環境汚染防止にとって近年のビッグニュースで、アメリカでの砒素消費 (= 放出) の 90% 以上がなくなり、6 価クロムも 30 トン近い使用減となる。また、廃棄・焼却に伴う砒素・クロムの心配もなくなる。

96 年にアメリカで上市され、2001 年には 100 万ポンド (450 トン) の ACQ が 1 億ボードフィートの圧縮木材製造に用いられた。2002 年には、CSI は 2 千万 \$ (約 22 億円) を投資して 3 千万ポンドの製造能力に増強、CCA の 60% を置き換えられる体制となる。

### (4) 学術賞 (Academic Award)

Prof. Eric J. Beckman, Univ. of Pittsburgh

#### 非フッ素系 CO<sub>2</sub> 易溶解性物質の設計

CO<sub>2</sub> の溶媒としての性能は n-パラフィンに匹敵する事が 80 年代に明らかになり、多くの親 CO<sub>2</sub> 性物質の研究が行われた。その結果、フッ素系ポリマーの新しい時代が開かれ、異相重合、蛋白抽出、均一触媒等への展開が行われた。

しかしフッ素化合物は分解し難く、環境への影響も懸念されて CO<sub>2</sub> 利用の制約となっていた。ピッツバーグ大学のベックマン教授とそのグループは、フッ素を含まない CO<sub>2</sub> 易溶解性化合物の開発を行い、CO<sub>2</sub> の熱力学的研究から、親 CO<sub>2</sub> 物質は

低ガラス転移温度、

低集積エネルギー密度、

多数のルイス塩基を持つべきであるという事を見出し、これから、実例として機能性シリコン化合物、ポリエーテルカーボネート、活性アセテートポリエーテルの CO<sub>2</sub> 溶解性が高い事を示した。

CO<sub>2</sub> を溶剤とする化学の新しい世界を開く研究成果である。

### (5) 小企業賞 (Small Business Award)

SC Fluids, Inc.      SCORR - 超臨界 CO<sub>2</sub> 利用レジスト剥離プロセス

半導体産業は 2000 年の生産が 1700 億 \$ に上る巨大成長産業であるが、IC の生産には大量の廃水と大量の腐食性・有害物質が使われている。

SC Fluids は、Los Alamos 国立研究所と共同で、フォトレジスト・アッシュ・エッチング残渣・CMP ( 研磨 ) 残渣除去の新プロセス SCORR を開発した。SCORR は、従来の化学物質に代わり超臨界 CO<sub>2</sub> を洗浄剤として用い、廃棄物削減、水・エネルギー消費減少、作業安全性向上、線サイズ適合性、材料適合性、コスト削減等の結果をもたらしている。フレッシュ CO<sub>2</sub> を洗浄工程に用いてイオン交換水、乾燥の為にイソプロパノールの使用もなくなった。SCORR はクローズドループで行われるので、CO<sub>2</sub> は気化し、ウェハーはドライで残存物質のない状態で回収される。

SCORR はコスト的にも有利で、処理時間も湿式に比べて半減するのでスループットも向上する。SCORR プロセスでは超臨界 CO<sub>2</sub> のゼロ界面張力の為に、100nm 以下のサイズの構造の洗浄も可能で、構造の微細さに制限はないと考えられるし、100nm 以下の粒子の洗浄も可能である。このために、主要半導体メーカー、機器メーカー、材料メーカーに注目されている。

本技術は、当初 Hewlett Packard ( 現 Agilent ) の要望によって開発が始められ、Los Alamos 研究所との共同研究になり、IBM、ATMI、Shipley なども開発に参画した。

( 参考 ) 過去の受賞者一覧

|      | 1.<br>Alternative<br>Synthetic<br>Pathways | 2.<br>Alternative<br>solvents and<br>Reaction<br>Conditions | 3.<br>Designing<br>Safer<br>Chemicals      | 4.<br>Academic  | 5.<br>Small<br>Business                                |
|------|--|---|--|---|--|
| 2002 | <b>Pfizer</b><br><br>抗鬱剤製法改良               | <b>Cargill Dow</b><br><br>生分解性樹脂製造プロセス                      | <b>CSI</b><br><br>木材保存剤                    | <b>E.J.Beckman</b><br><b>ピッツバーグ大</b><br>非フッ素系 CO <sub>2</sub> 易溶解性物質の設計 | <b>SC Fluids</b><br><br>超臨界 CO <sub>2</sub> レジスト剥離システム |
| 2001 | <b>Bayer</b><br><br>生分解性キレート剤の開発           | <b>Novozymes North America</b><br>木綿織物の酵素処理法                | <b>PPG</b><br><br>カチオン電着法での鉛代替としてのイットリウム利用 | <b>C.J.Li</b><br><b>フレイン大学</b><br>空気・水環境で利用できる遷移金属触媒反応の設計               | <b>EDEN Bioscience</b><br>植物保護システムの開発                  |

|      |  |  |  |   |  |
|------|--|--|--|---|--|
| 2000 | <b>Roche Colorado Corp</b><br>抗ビールス剤 ganciclovir の開発 | <b>Bayer</b><br>水を媒体とする 2 成分系ポリウレタン塗料      | <b>Dow AgroScience</b><br>Sentricon-Termite コロニー防除システム | <b>C.H.Wong スクリプス研究所</b><br>有機合成への酵素触媒の利用   | <b>RevTech</b><br>ガラスエッチングプロセスの開発                    |
| 1999 | <b>Lilly 研究所</b><br>薬品製造へのバイオ触媒の利用                   | <b>Nalco</b><br>水溶性ポリマーディスパージョンの開発         | <b>Dow AgroSciences</b><br>天然害虫制御剤 Spinosad の開発        | <b>T.J.Collins カーネギーメロン大</b><br>過酸化水素の利用  | <b>Biofine ( 現 Biometrics )</b><br>セルロース性バイオマスの化学品利用 |
| 1998 | <b>Flexsys America</b><br>4-アミノジフェニルアミン新プロセス         | <b>Argonne 国立研</b><br>膜利用乳酸エステル製造プロセス      | <b>Rohm &amp; Haas</b><br>新殺虫剤の開発                      | <b>B.M.Trost スタンフォード大教授</b><br>「アトムエコノミー」のコンセプト<br><b>K.M.Draths &amp; J.W.Frost ミシガン州立大教授</b><br>microbe の環境触媒としての利用 | <b>Pyrocool Technologies</b><br>環境にやさしい消火・冷却剤        |
| 1997 | <b>BHC</b><br>イブプロフェンプロセス                            | <b>Imation</b><br>乾式画像システム                 | <b>Albright &amp; Wilson</b><br>THPS biocide           | <b>J.M.DeSimore ノースカロライナ大・NC 州立大教授</b><br>炭酸ガス代替界面活性剤の開発?   | <b>Legacy Systems</b><br>新有機除去・湿式洗浄技術                |
| 1996 | <b>Pharmacia</b><br>ジエタノールアミンの触媒脱水素反応                | <b>Dow</b><br>炭酸ガス 100% の包材用 PS 発泡体の開発と実用化 | <b>Rohm &amp; Haas</b><br>安全な船舶用防汚剤の設計                 | <b>M.Holtzapple テキサス A&amp;M 大学教授</b><br>バイオマスの飼料・化学品・燃料への  | <b>Donlar Corp</b><br>熱ポリアスパルチック酸の生産と利用              |

|  |  |  |  |    |  |
|--|--|--|--|----|--|
|  |  |  |  | 転換 |  |
|--|--|--|--|----|--|

## 2) ドイツ

ドイツのグリーンケミストリー関連の賞にはドイツ化学会 (GDCh) が行う以下の表彰がある。

### (1) Friedrich-Woehler 賞「資源にやさしいプロセス賞」

尿素の合成反応発見者 Woehler に因んで名づけられた賞。60年代に東ドイツ化学会の賞として設けられたが、統一後 97年にドイツ化学会の賞として改定、98年から資源有効利用プロセスに関する賞として隔年に授与される事になっている。

1998年； H.P.Rath、BASF AG

2000年； K.Hill ら、Cognis GmbH

2002年； C.Wandrey、Julich

(各業績は不詳。GDChによる)

### (2) 環境化学賞

98年から隔年に授与されている様であるが、詳細は不明。

また、以下の賞が知られている。

### (3) Haltermann Innovation Award

2000年から毎年。Hamburgの化学会社 HaltermannAscot GmbH (Dow Chemical 関連会社)により、その創立100周年を記念して98年に設定された。持続可能な発展に寄与する化学技術開発に貢献した若い化学・化学技術者に授与される。賞金25,000ユーロ。特に、分離技術、再生可能資源利用製品開発にポイントが置かれている。

(受賞者不詳)(EEA Technical Report No 53,(2001)による)

### (4) Braunschweig Prize

Braunschweig市とBraunschweig工科大学とがサステイナブルな開発に貢献する研究に授与。賞金5万ユーロ。99年から隔年。

第1回(99年)はUlm大学のM.Georgieffのキセノンの麻酔への利用に関する研究に授与された。

第2回(01年)は、スイスチューリッヒ工科大学のDr.B.Batloggのグループの有機電子材料研究に対して贈られたが、その後の追試研究の結果不確かさがあるとの指摘により賞は返上されている。(最終的に正否は不明の様である)

第3回(03年)は、アメリカのガン研究者Dr.B.Druker (Howard Hughes Medical Institute)に授与。癌の分子療法の研究。