

グリーンケミストリーを担う過酸化水素酸化技術

Green Oxidation with Aqueous Hydrogen Peroxide

(独) 産業技術総合研究所 環境化学技術研究部門 佐藤 一彦

酸化反応を含むプロセスは全化学プロセスの30%以上を占めると言われ、工業的に最重要であるが、一方で環境を汚染しやすいプロセスでもある。たとえば硝酸は工業的に大量に使われている酸化剤であるが、酸化反応を行う際に地球温暖化物質である亜酸化窒素や窒素酸化物 (NO_x) を副生する。また、高選択酸化のためにクロムなどの重金属を含む酸化剤が用いられているが、目的物と当量以上の重金属廃棄物が生じる。本稿では、このような観点から我々が開発してきた過酸化水素を用いる環境に優しい選択酸化技術と、それを利用した革新的絶縁材料開発について述べる。

過酸化水素 (H₂O₂) は消毒薬オキシドールやコンタクトレンズの洗浄剤として低濃度の水溶液が市販され、また無機化合物と組み合わせて固体化したものは非塩素系漂白剤や洗濯槽クリーナーなどとして、我々の身の回りで広く使われている。過酸化水素はクリーンな酸化剤であるが、それ自身の酸化力は弱く、石油化学由来の様々な化合物を酸化するためには何らかの活性化が必要である。我々は、過酸化水素の酸化力を飛躍的に向上させるいくつかの新しい触媒を発見した。触媒として働く化合物は目的とする変換反応ごとに異なる。その結果、目的に応じて様々な種類の化合物を高収率および高選択率で与え、有機溶媒を必要とせず、水以外の副生成物が出ないクリーンな酸化反応を開発することができた (図1、矢印上の赤字が触媒)。

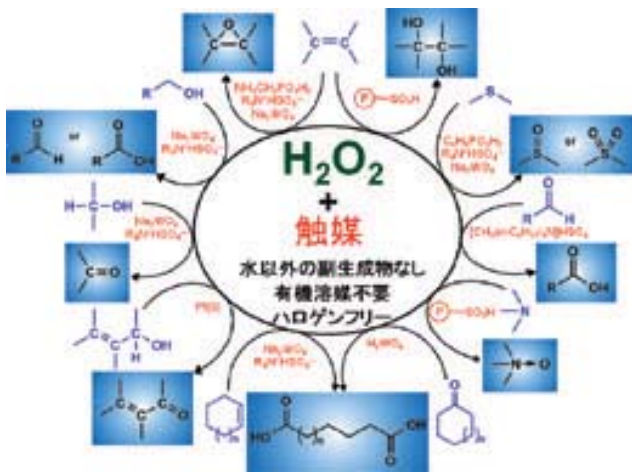


図1 過酸化水素による選択酸化反応

我々の開発した反応の社会への還元は未だ十分ではなく、製品化に至る様々な段階で失敗を経験してきた。共同研究開発の一例として、昭和電工 (株) と共同で行ったNEDOプロジェクトの概要を紹介する。我々の開発した過酸化水素による塩素フリーエポキシ化技術と昭和電工 (株) の硬化剤技術の融合により、次世代エレクトロニクス製品に対応可能な革新的絶縁材料を共同開発することができた。絶縁材料は大型液晶ディスプレイから携帯電話まで、あらゆる電子部品に使用されている。一般にエポキシ樹脂が絶縁材料の原料であるが、従来の製造技術では原料およびプロセスに塩素化合物の使用が不可欠であり、大量の塩素化合物が廃棄物として発生してい

た。また、樹脂中に微量に残存する有機塩素化合物が長期間の使用時に塩化水素を発生し、微細配線をショートさせ、長期絶縁性が損なわれる問題点があった。電子部品の高機能化、軽量化は今後ますます進んでいくが、そのためにはプリント基板のフレキシブル化と配線の細線化が重要技術であり、その上を被覆し回路を保護する絶縁材料も高い絶縁性能と柔軟性が求められるようになってきた。電子材料用に設計したジオレフィン化合物の過酸化水素によるエポキシ化に対して、高活性と高選択性と大量生産性を実現する新規な触媒系を開発し、100 kgスケールでの塩素フリー選択的エポキシ化に成功した。得られた二官能性エポキシモノマーをオリゴマー化するとともに、このエポキシ基と反応させるのに最適な硬化剤を開発し、高性能樹脂 (絶縁材料) を完成させた。絶縁保護膜用樹脂として実際に利用した場合に、従来よりも2桁以上高い絶縁性を有し、しかも長期間その絶縁性を維持することが出来た。さらに、高い柔軟性を合わせ持つ革新的な絶縁材料の開発に成功した (図2)。液晶ディスプレイの薄型化などの製品の小型軽量化を実現するとともに、消費電力を減少させることも可能である。

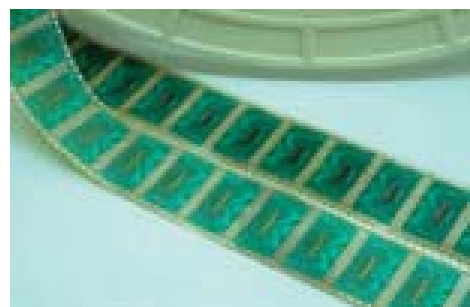


図2 COFフィルム サンプル

上記共同研究開発が契機となり、経済産業省のグリーン・サステナブルケミカルプロセス基盤技術開発プロジェクトが2008年度からスタートした。総合科学技術会議でS評価 (特に重点的に実施すべき) を頂き、産業技術総合研究所では9月から集中研を設置して企業4社とともに革新的酸化プロセス基盤技術開発を行っている。また、過酸化水素酸化技術を含むグリーン化学技術は、総合科学技術会議の革新的技術にも選定された。我々が開発した反応のいくつかは、グリーンケミストリーの教育目的で大学等の教育カリキュラムとして実施されている (日本科学未来館実験工房「グリーンケミストリーを体験しよう!」など)。