

ケミトックス環境ニュース(Vol.31)

2012年12月10日
株式会社ケミトックス
中山紘一
住田智希

施行された EU の RoHS 指令のその後

「RoHS 指令で使用禁止となった PBDE」

RoHS 指令で使用制限となった物質は、「鉛」、「水銀」、「カドミウム」、「六価クロム」、「PBB (ポリブロモビフェニル)」、「PBDE (ポリブロムジフェニルエーテル)」の 6 物質でした。

この中で、PBB と PBDE は特定臭素系難燃剤に当たり、PBDE に関しては臭素の数により複数の種類があるため、ややもすると誤解されているケースもあります。今回はこれについてあらためて紹介しましょう。

火災予防の観点から難燃剤が広く採用されており、難燃剤には塩素、臭素などのハロゲン系難燃剤や無機系難燃剤などがあり、単独で使用される場合と併用して使用する場合があります。さらに難燃助剤も併用され、様々な難燃手法が存在します。

1960 年代後半に米国でテレビによる火災問題が発生したことにより、耐燃性試験に垂直燃焼試験が追加され、UL94 で規定されました。その後、テレビの筐体が木製からプラスチック化され、燃え易くなり難燃化が重視されるようになりました。

プリント配線板用材料は米国の UL 規格や英国の BSI 規格の耐燃性試験に合格するために難燃化した材料となっています。プリント配線板も燃え難い V-1 以上が採用されるようになり、様々な難燃手法が採用されています。

しかし、火災予防の観点からみると有用な難燃剤ではあるものの、難燃剤の種類によっては、難分解性で人体に蓄積するといった難燃剤が判明し、中には発がん性や環境ホルモンとして疑われるものもあります。

このような背景があるために EU の RoHS 指令で使用制限となった 6 物質の中に、「PBB」と「PBDE」の二種類の特定臭素系難燃剤が選ばれ使用を制限することになりました。

「PBB」と「PBDE」は、一般の臭素系難燃剤と区別するために、「**特定臭素系難燃剤**」と称して区別をしています。EU の RoHS 指令は、臭素系難燃剤の使用を制限したのではなく、「PBB」と「PBDE」の 2 種類の特定臭素系難燃剤のみを対象としたものです。

この特定臭素系難燃剤の中で、今回、紹介する「PBDE」には、図 1 に示すよう臭素の数により、10 種類があります。つまり、水素が臭素に代わって、臭素が付いている位置によって 10 種類の異性体が存在します。

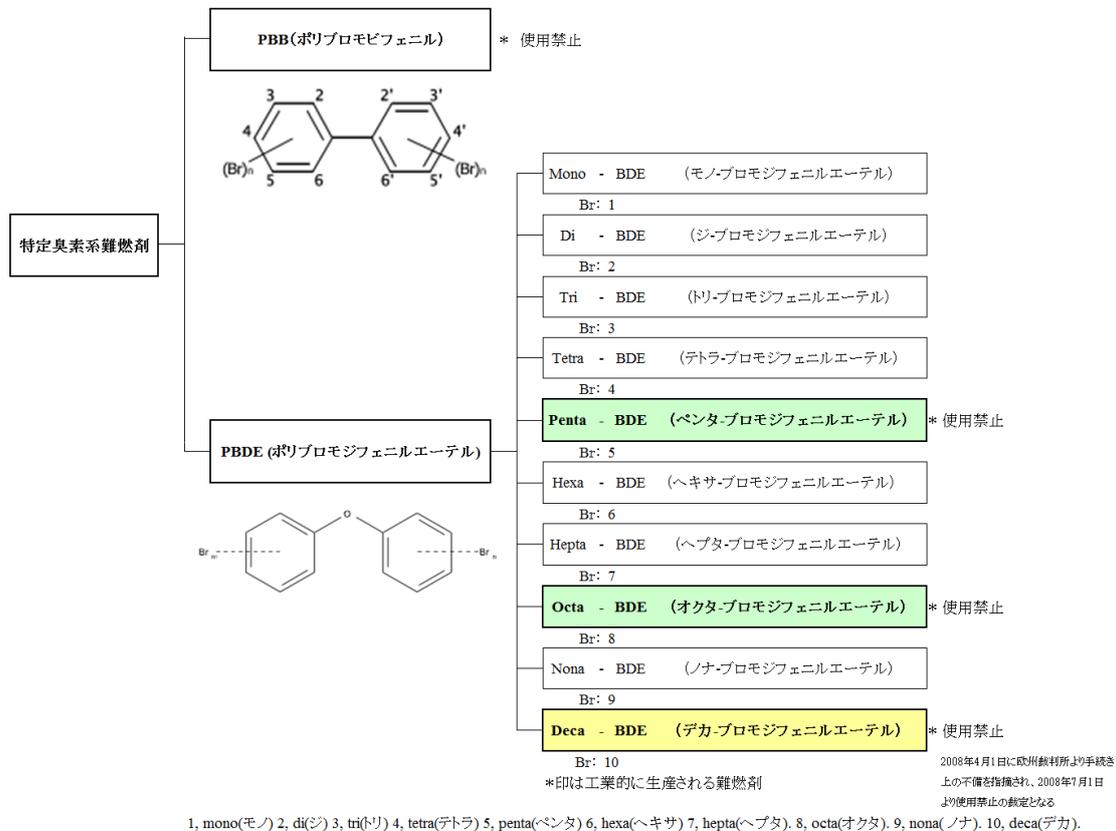


図 1 特定臭素系難燃剤の種類

10種類あるものの工業的に生産され使用される難燃剤としては、Penta-プロモジフェニルエーテル (Penta-BDE/臭素の数が5個)、Octa-プロモジフェニルエーテル (Octa-BDE/臭素の数が8個)、Deca-プロモジフェニルエーテル (Deca-BDE/臭素の数が10個)の3つが存在し、Octa-BDE および Penta-BDE は、蓄積性問題で既に使用禁止の対象となりました。

しかし、Deca-BDE は、議論はあるものの、リスクアセスメントの結果、安全との確認がされ、RoHS 指令の使用制限の対象から除外され、最初は使用可能となっていました。このような状況に対し、デンマーク政府が、代替難燃剤があるにも拘わらず規制対象から外したことに對して欧州裁判所に異議を申し立てていました。審議の結果、法的手続きの不備であることを裁判所が認め、欧州裁判所の裁定が2008年4月1日に下り、Deca-BDE も2008年7月1日からあらためて使用が禁止されました。

この結果、EU の RoHS 指令で、PBDE は、10種類全てが PBB と同様に規制の対象となり、使用ができなくなりました。

このような過去の経緯を理解していないと PBDE の内、Deca-BDE は除外されていると勘違いをしている方がいますので注意が必要です。

Deca-BDE は EU 域内では1999年以降生産されていませんが、2010年には約1万トン程度輸入されていたようで、REACH に登録がされています。

なお、1990年代後半から業界内で話題となってきた「ハロゲンフリー」に関して、化学周期律表で示す「ハロゲン」には、フッ素 (F)、塩素 (Cl)、臭素 (Br)、ヨウ素 (I)、アスタ

チン (At)の5種類の総称名となります。ハロゲンフリーはこの5種類が対象のように理解されている方がいますが、実は、ハロゲンフリーで先行したのは、プリント配線板用材料でした。

欧州から始まった WEEE 指令の原案段階 (RoHS 指令として分離する前)では、全ての臭素系難燃剤を禁止する案でしたので、ハロゲンフリー化の技術開発が進みました。

実は、プリント配線板用材料で、紙フェノール銅張積層板では、様々な難燃手法が存在し、各社のノウハウとなっていました。その中に既に FR-1 という NEMA グレードの紙フェノール銅張積層板では、ハロゲンフリー化が達成されていました。これは法的な理由ではなく、低温打抜き性に優れる銅張積層板を開発した結果、ハロゲンフリーが実現されていたものでした。

ところで、プリント配線板用材料で定義されたハロゲンは、「塩素」と「臭素」であり、他のフッ素などは対象としていません。最初に規定したのが(社)日本電子回路工業の工業会規格である『ハロゲンフリー銅張積層板試験方法 JPCA-ES01』が策定され、「塩素」と「臭素」に関して規定され 1999 年に制定されました。その後、2003 年に改定され、第 5 版となっています。なお、この規格で決められた「塩素」、「臭素」の閾値 900 ppm は、IEC の国際標準規格 (IEC 61249-2-21)にも採用されました。

ここで注意して頂きたいのは、RoHS 指令は全ての臭素系難燃剤の使用を禁止したのではなく、PBB と PBDE の 2 種類の特定臭素系難燃剤のみが対象となったもので、他の臭素系難燃剤までの使用を禁止したものではありません。

PBB と PBDE 以外の臭素系難燃剤は使用することができます。改正 RoHS[拡大 RoHS、RoHS(II)]の草案を練っている段階で再び臭素系難燃剤、塩素系難燃剤、塩化ビニルなどが禁止対象品目として検討されましたが、結果的には改正 RoHS 指令は追加も無く、「鉛」、「水銀」、「カドミウム」、「六価クロム」、「PBB」、「PBDE」の 6 物質のままが対象物質となっていますので、他の臭素系難燃剤は使用することができます。

参考資料

1. Mr. Ecologist の図表で知る環境規制の初歩 <特定臭素系難燃剤とは?> JPCA News pp36~pp37 2008 年 8 月号
2. 青木正光,"世界のハロゲンフリーの対応動向の現状" エレクトロニクス実装技術 臨時増刊号 pp58~pp66 (2001)
3. ハロゲンフリー銅張積層板試験方法 JPCA-ES01
http://www.jpca.net/jp/other/standerd_pdf/jpca-es01-2003.pdf