

ケミトックス環境ニュース (Vol. 62)

2021年2月19日
株式会社ケミトックス
河戸淳仁

施行された EU の RoHS 指令のその後

臭素系難燃剤が規制対象に？

今回は、電子機器に対して耐燃性が要求される背景について、過去の事例を振り返りながら最近の新たな動きについて紹介したいと思います。

火災予防の観点から難燃剤が広く採用されています。難燃剤には“臭素”や“塩素”などのハロゲン系難燃剤、リン系難燃剤、無機系難燃剤などがあります。難燃剤は単独で使用される場合と併用して使用する場合、さらに難燃助剤も併用される場合があるなど、様々な手法が存在します。

1970 年前後、米国でカラーテレビによる火災事故が多発し、家屋が全焼したり、焼死者がでたり、といった問題が起きました。以前のテレビは金属製や木製の筐体でしたが、生産性向上のためにプラスチックの筐体へと代替され、燃え易い筐体へと移行していたという背景もあります。カラーテレビによる火災事故に端を発して、消費者に対する安全対策が急務の課題となり、消費者製品安全法 (CPSA =Consumer Product Safety Act) がニクソン大統領によって署名され、米国議会によって 1972 年 10 月 27 日に制定されました。

火災事故が発生したテレビは、Underwriters Laboratories, Inc. (UL) の安全規格 UL492(Radio and Television Receiving Appliances) に準じて安全性に適合していることが確認され、認証された製品でした。認証済みテレビからの火災事故であったため UL も事態を重くみて、規格内容の見直しを実施されました。

調査の結果、この時のテレビの火災事故の原因は、概ね以下の 3 点でした。

1. 夜間の送電電圧が上限にふれて送電された
2. 電気回路に対する安全性配慮が欠けていた
3. 耐燃性試験に ASTM の試験方法が採用されたが、それは水平方式で緩い方法であった

こうした複合的な原因により、火災事故となったことが判明しました。当時、耐燃性試験として ASTM D 635 (Test Method for Rate of Burning and/or Extent and Time of Burning of Self-Supporting Plastics in a Horizontal Position) が採用されていましたが、“それは水平耐燃性試験方法”でした。

ここで重要となるのは、安全規格で規定されている内容は多くの部分が暫定的な基準であり、絶対的なものではないことを認識しておくことが必要です。つまり、安全規格に適合しているからと言って、その製品が危険性を有しないという保証にはならないのです。技術の進歩や安全性の見地に基づき、安全規格は状況に応じて見直され、順次改訂され、運用されていきます。この当時も、テレビの電気回路に関して安全対策が取られるとともに、高分子材料の耐燃性についても見直しが行われました。水平耐燃性試験では安全性が担保されないと判断した UL は、試験片を垂直に配置して試験する“垂直耐燃性試験”を確立し、1972 年 9 月に UL94 を制定しました。

耐燃性試験として水平難燃性試験が採用されていた当時は、耐燃性に関する規格は少し緩い位置付けにありました。また、当時 UL492 (Radio and Television Receiving Appliances) の要求において、テレビに使用される材料で、電圧が 2,500V 以下で、50W 以下で使用される材料には難燃性の規定はなく、テレビには非難燃タイプ 94HB タイプの紙フェノール銅張積層板(主に XXXPC グレード)が使用されていました。

テレビに使用される材料に関しては図 1 のように年代とともに規格が改訂されていきました。1974 年になるとフェイズ I 規制で電力が 50W から 15W に変更され、2,500V 以下では 94HB の難燃性が適用されるなど、要求が少し厳しくなりました。そして、1977 年のフェイズ II 規制では、電圧では 2,500V の下に 42.4V の新たな基準が設けられ、それぞれの箇所で使用される材料の難燃性レベルが規定され、要求はさらに厳しくなりました。①)

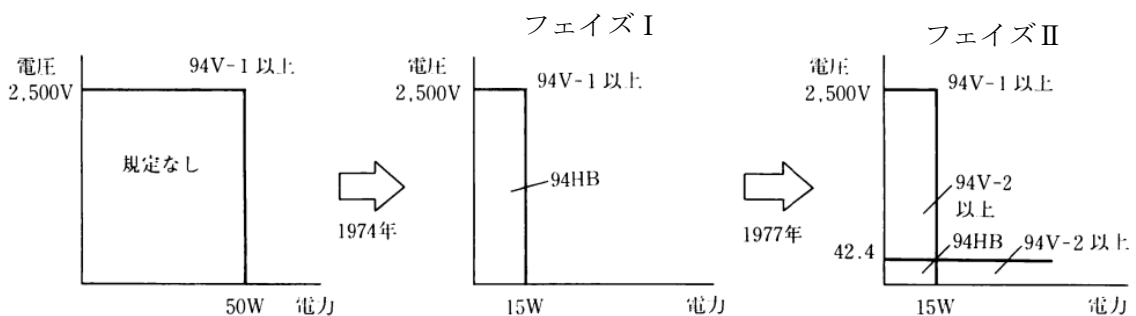


図 1 UL 規格改定の一例 (UL492→UL1410)

以来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ように難燃化した材料が使用されるようになっていきました。プリント配線板も燃え難い 94V-1 以上が採用されるようになり、これに伴い難燃手法にも様々な方法が採用されています。

1970 年代に多くの難燃剤が商品化された背景には、当時、市場を牽引する電子機器はカラーテレビであったために製品安全の観点から難燃化技術の開発が進んだことがあります。1990 年代になると、欧州から電気・電子機器に対する使用制限指令が検討されるようになりました。廃棄される電子機器の対策として考え出されたのが WEEE 指令でした。WEEE 指令は、リサイクルを行うことによって廃棄量を削減することが目的です。その WEEE 指令から分離独立したのが RoHS 指令です。RoHS 指令では、「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 物質が使用制限物質として決定されました。この中で、PBB と PBDE が特定臭素系難燃剤にあたり、特に PBDE に関しては種類があるため、誤解されている例が見受けられます。よくある誤解が PBDE の一つである Deca-BDE(臭素が 10 個)についてであり、一時期は制限物質から除外されて使用が可能でしたが、現在は使用禁止となっているなど、情報を絶えず更新しないと対応を誤ってしまいます。

しかし、火災予防の観点からすると有用な難燃剤ではあるものの、その種類によっては、難分解性で人体に蓄積するといった物質があることが判明し、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。

このような背景より、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、使用が制限されることになりました。「PBB」と「PBDE」は、「特定臭素系難燃剤」と称して一般の臭素系難燃剤と区別されています。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」という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、「PBDE」には、図 2 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、臭素が付いている数によって 10 種類の異性体が存在します。PBB も同様に異性体が存在しますが、日本で製造も使用もされていませんので図 2 では割愛しております。

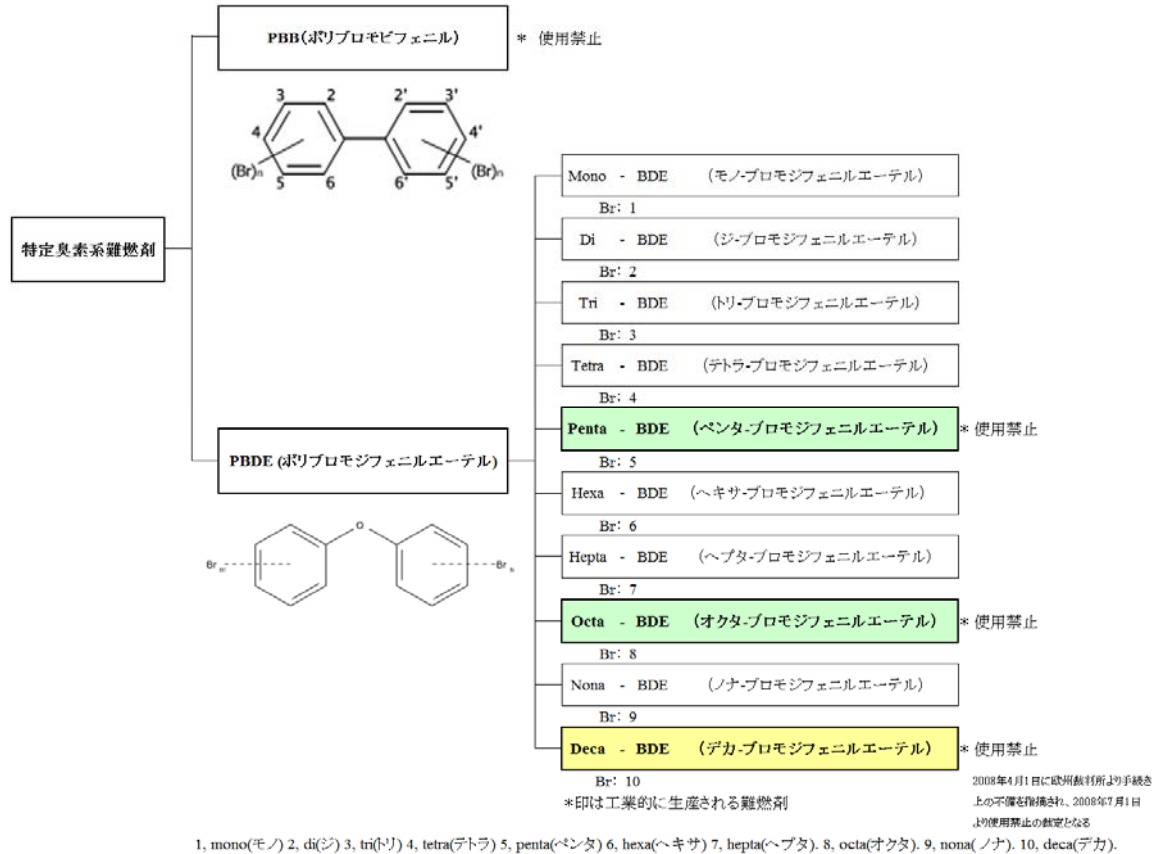


図 2 特定臭素系難燃剤の種類 2)

異性体が 10 種類あるものの工業的に生産されて使用されていた難燃剤としては、Penta-ブロモジフェニルエーテル (Penta-BDE/臭素の数が 5 個)、Octa-ブロモジフェニルエーテル (Octa-BDE/臭素の数が 8 個)、Deca-ブロモジフェニルエーテル (Deca-BDE/臭素の数が 10 個) の 3 つが挙げられます。Penta-BDE および Octa-BDE は、RoHS 指令の使用制限の対象となり、Deca-BDE は RoHS 指令の使用制限から除外され、最初は、使用可能となっていました。その後、Deca-BDE は代替難燃剤があるにも拘わらず規制対象から除外されていることに対して、デンマーク政府が欧州裁判所に異議を申し立てました。審議の結果、法的手続きの不備を欧州裁判所が認め、2008 年 4 月 1 日に裁定が下り、Deca-BDE(図 3)も 2008 年 7 月 1 日から改めて使用が禁止されました。この結果、EU の RoHS 指令では、10 種類の全ての PBDE 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。

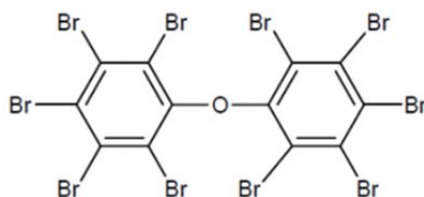


図 3 Deca-BDE の構造式

このような過去の経緯を理解せず、PBDE の内 Deca-BDE は除外されていると未だに勘違いをしている方がいらっしゃ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、使用されていたようで、REACH に登録がされています。

さて、1990 年代後半から業界内で話題となってきました「ハロゲンフリー」に関して、化学周期律表における「ハロゲン」とは、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、そうではありません。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、PBB、PBDE に限らず全ての臭素系難燃剤を禁止する予定だったため、ハロゲンフリー化の技術開発が 1990 年中頃から進展しました。³⁾ 実は、プリント配線板用材料で、紙フェノール銅張積層板に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。その中で FR-1 という NEMA グレードの紙フェノール銅張積層板は、当時既にハロゲンフリー化を達成していました。これは法的な規制理由ではなく、低温打抜き性に優れた銅張積層板を開発するという技術的な対応の結果、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、5 種類の元素うち「塩素」と「臭素」のみであり、フッ素などその他の元素は対象としていません。最初にこれを規定したのが(社)日本電子回路工業会であり、1999 年に制定された当該工業会規格である『ハロゲンフリー銅張積層板試験方法 JPCA-ES01』⁴⁾は塩素と臭素に関する内容でした。その後この規格は 2003 年に改定され、現在第 5 版となっています。なお、この規格で設定された塩素、臭素それぞれの閾値が 900 ppm 以下、塩素 + 臭素の閾値 が 1,500ppm 以下というのは、IEC の国際標準規格にも採用されました。

先述のような経緯で使用禁止となった Deca-BDE について、その代替として登場したのがデカブロモジフェニルエタン (DBDPE=Decabromodiphenyl Ethane/(CAS 番号 84852-53-9)であり、構造式は図 4 のようになります。Deca-BDE の -O- の部分が -CH₂CH₂- に代わっただけであり、Deca-BDE と酷似した構造式となっています。

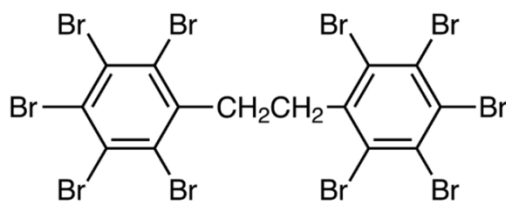


図 4 DBDPE の構造式

DBDPE に関してこれまで、IEC62474 の削減物質、GADSL (Global Automotive Declarable

Substance List)の報告物質にはなっていますが、禁止とする規制は世界的には現在ない状況です。

構造がよく似た Deca-BDE の、優れた難燃性能がほぼ踏襲された物質として使われてきたという背景のため、Albemarle、Chemtura、Haiwang Chem、Hongkun Group、ICL Industrial Products、Lanxess、Luyuan Salt Chemical、Novista、Oceanchem Group、Runke、Shandong Brother、Suli Chemical、Tianyi Chem、Unibrom Corp、Weidong Chemical などの多くの会社が生産しています。ところがカナダ政府(カナダ保健省)は、2019年6月29日にカナダ環境保護法(CEPA=Canadian Environmental Protection Act)内の有害物質リスト(List of Toxic Substances)に DBDPE を追加しました。⁵⁾

その結果、米国の ICT 企業が電子機器に DBDPE が含有していないかを確認するために、サプライチェーンに位置するメーカーに対して調査を入れるようになり、含有有無を確認するために分析対象となりました。

参考資料

1. 青木正光, "日本の産業構造の変化にともなう電子機器分野の話題商品を追う(26) <電子機器の安全対策としての難燃化>" メカトロニクス Vol.45 No.8 p44 (2020)
2. 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
3. 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)
4. 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
5. カナダ環境保護法
<http://www.gazette.gc.ca/rp-pr/p1/2019/2019-06-29/html/reg2-eng.html>