

2.2 代替フロン技術

2.2.1 代替フロンの代表的特許と技術マトリックス

代替フロンの開発は、オゾン層を破壊する能力がフロンより著しく低い HCFCs、オゾン層を全く破壊しない HFCs を中心に進められた。これらはオゾン層を破壊する原因と考えられる塩素原子を含まないか、含んでいてもオゾン層に到達するまでに大部分が分解する化合物で安全性などを考慮して開発された。また、フロンが使用されていた利用分野を考慮して熱力学特性である沸点が比較的近いフッ素化合物の製造技術の開発が進められた。しかし、その他の物理的性質や化学的性質がかなり異なるため、利用技術の開発も同時並行的に行われた。

代替フロンの製造技術は、出発原料とその反応形式、精製技術などが主要なものである。HCFC-141b、HCFC-142b はプラスチックの発泡剤や洗浄溶剤として開発された代替フロンである。出発原料は炭素数が2の塩素化炭化水素であり、同じ炭素数のトリクロロエタンの塩素をフッ素に置換する方法や塩化ビニリデンにフッ化水素を付加させて製造する方法が多い。精製方法は、副生物や不純物を蒸留などで除去する。また、代替フロンは、フロンと比較して分解しやすい傾向があるので安定化技術が必要である。

冷媒用の代替フロンとして HCFC-123、HCFC-124、HFC-125 などの製造技術が検討された。HCFC-141b などよりフッ素が多く、テトラクロロエチレンを原料とする方法が多い。フッ化水素による付加反応や HCFCs を経て合成する。これ以外にもトリクロロエチレンを出発原料にする方法などがある。精製方法には、液相分離や溶媒抽出などで行う方法が多い。

洗浄溶剤用の代替フロンとしては HCFC-225 が開発された。この代替フロンは炭素数が3であり、テトラフルオロエチレンなど炭素数が2の化合物にハロゲン化メタンなどを付加させてから特定の炭素に塩素やフッ素を導入する技術である。塩素やフッ素が結合する位置が複雑なため多くの技術が用いられる。

冷媒、プラスチックの発泡剤、エアゾールの噴射剤として HFC-134a の製造技術が開発された。原料としてトリクロロエチレンを用いるプロセスが多く、複数の素反応を経て合成する技術である。また、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンを原料とするプロセスもある。精製方法はフッ素化に用いたフッ化水素の分離・除去、不純物であるオレフィンの除去などの技術が検討された。

フッ素化学メーカーは原料を含め、自社の得意とする方法で各種 HCFCs、HFCs の製造技術を開発している。表 2.2.1-1 に代替フロンに関する技術マトリックスを示す。HCFC-141b は発泡剤や洗浄溶剤に、HCFC-142b は発泡剤として開発された。HCFC-124、HFC-125 は冷媒用代替フロンとしてに用いられている。また、HCFC-225 は洗浄溶剤に、HFC-134a は冷媒やエアゾールなどに用いられている。

なお、代替フロンにはこの他にも環状フッ素化炭化水素化合物やフッ素化エーテル化合物なども開発されている。これらは主に利用技術との関連性が強く、各利用分野の技術開発のなかで取り上げる。

表 2.2.1-1 代替フロン製造に関する技術マトリックス

出願年 技術項目	製造プロセス				精製法				安定化法			
	～ 85	86 ～ 90	91 ～ 95	96 ～	～ 85	86 ～ 90	91 ～ 95	96 ～	～ 85	86 ～ 90	91 ～ 95	96 ～
HCFC-141b、 HCFC-142b 等 (19 件)	*	* * * * *	*		*	* *	* * *		*		* * * *	

出願年 技術項目	製造プロセス				精製法				
	～ 85	86 ～ 90	91 ～ 95	96 ～	～ 85	86 ～ 90	91 ～ 95	96 ～	
HCFC-123、 HFC-125 等 (29 件)	* * * *	* * * * * * * * * *	* * * *	* *		*	* * *		

出願年 技術項目	製造プロセス				精製法				
	～ 85	86 ～ 90	91 ～ 95	96 ～	～ 85	86 ～ 90	91 ～ 95	96 ～	
HCFC-225 (16 件)		* * * * * * * * *	* * * *			*	* *		

出願年 技術項目	製造プロセス				精製法				
	～ 85	86 ～ 90	91 ～ 95	96 ～	～ 85	86 ～ 90	91 ～ 95	96 ～	
HFC-134a (38 件)	*	* * * * * * * * * * * * * * * *	* * * * *	*		* *	* * * * * *		

注：＊は１件の特許を表す