

グリーンフェノールと高機能フェノール樹脂生産への挑戦

((公財) 地球環境産業技術研究機構) 乾 将行^{1*}
 (住友ベークライト (株)) 郷 義幸²

近年、微生物などを利用したバイオマス資源からのグリーン化学品の生産は、バイオ燃料生産と並び、新産業バイオリファイナリーとして低炭素社会実現の重要な方策であることが認識され、大きな注目が集まっている。グリーン化学品としては、プロパンジオールなどのファインケミカルズ分野から、アクリル酸、イソプレンなどの大型市場品、さらに各種カルボン酸、アミン類、芳香族化合物まで研究開発対象が拡大の一途を示し、ベンチャー企業も数多く誕生している。しかしながら、フェノールは、他の化学品と比較しても微生物への細胞毒性が非常に強く、低濃度でも増殖阻害や代謝酵素活性の阻害を引き起こすことから、バイオプロセスによる生産はきわめて高難度とされ、グリーン化学品生産を強力に推進する欧米の巨大企業においても、これまでグリーンフェノール生産開発を対象として取り上げていない。

筆者らは世界で初めてグリーンフェノール生産の可能性を見だし、早期工業化に向けての技術開発を進めている。本稿では、我々が独自に開発した「増殖非依存型バイオプロセス」を利用した「2段工程法」によるグリー

ンフェノール生産法と、フェノール樹脂の工業上の有用性について紹介する。

グリーンフェノール生産方法の開発

フェノール生産法の比較とCO₂削減 フェノールの現在の工業的生産法（クメン法）は、石油由来のベンゼンとプロピレンを原料として生産され、多量の溶剤類の使用や熱エネルギーを必要とする化学工業の典型であり、高エネルギー消費型プロセスである（図1）。

この工程では、フェノールを1 kg生産、廃棄（焼却）する際にCO₂が4.3 kg発生すると試算される^{1,2)}。一方、非可食バイオマスのセルロースを原料として、これを糖化した混合糖（C6, C5糖）を用い、醗酵によりフェノールを生産させると、中間体の混合糖の生産までに0.1～0.15 kg-CO₂/kgのCO₂が排出されるが、焼却廃棄の部分は、カーボンニュートラルのためCO₂排出量は「0」になる。したがって、現在の原油を原料とした生産方法から、グリーンフェノール生産方法に代替することにより、焼却まで含めると約3 kgのCO₂が削減可能となる

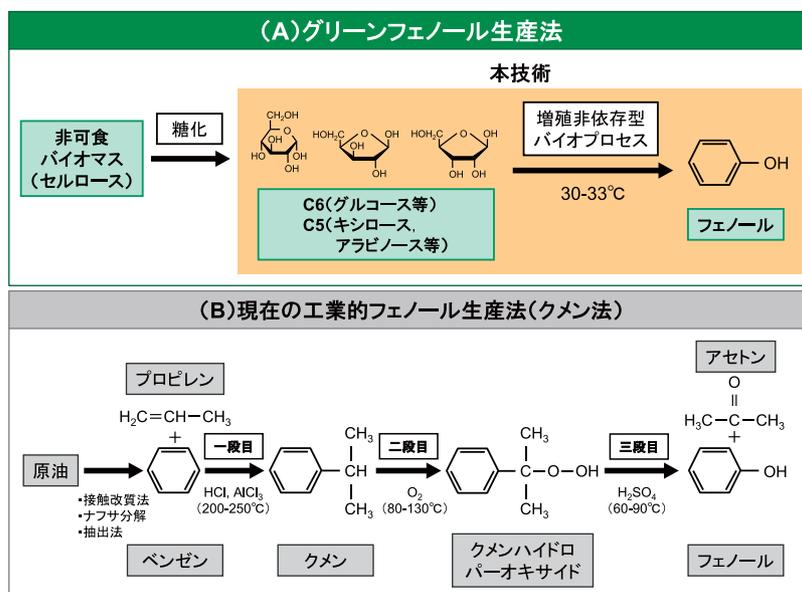


図1. フェノール生産方法の比較

*連絡先 E-mail: mmg-lab@rite.or.jp <http://www.rite.or.jp/>



(70%削減). すなわち微生物によりバイオマスを効率的にフェノールに変換できる技術が確立できれば, 地球環境保全や温室効果ガス削減の観点から, 再生可能資源を利用したCO₂排出が少ない環境調和型フェノール生産プロセスの構築が可能である.

高生産性増殖非依存型バイオプロセス 我々はこれまでに, アミノ酸の工業生産などに多用され優秀な物質生産能を有するコリネ型細菌を用いた, 新規バイオプロセス「増殖非依存型バイオプロセス」の基盤技術を確立している^{3,4)}.

増殖非依存型バイオプロセスの高効率の鍵は, 図2に示すように微生物細胞の分裂増殖を人為的に停止した状態で化合物を製造させることにある. このプロセスでは, 遺伝子レベルで機能改善した微生物細胞(コリネ型細菌; *Corynebacterium glutamicum*) を大量に培養し, 反応槽に高密度に充填する. そして細胞の分裂増殖を停止させた状態で高速度の反応を行う. これにより微生物細胞をあたかも化学プロセスにおける触媒のように利用でき, 通常の化学プロセスと同等以上の生産性 (space/time/yield; STY, 単位反応容積の時間あたりの生産量) が実現される. 本プロセスはすでに多数の国内外特許を登録済みである⁵⁾.

また, このバイオプロセスのもう一つの利点は, 反応生成物による微生物細胞への毒性を回避できる点である. 従来の増殖を伴う醗酵法では細胞毒性により増殖阻害が起こり, 生産性が低下する課題があったが, 増殖非依存型バイオプロセスの場合は, 増殖とリンクせず物質生産が可能のため, より高い生産性が期待できる⁶⁾. 今回我々は, この利点を生かしてグリーンフェノール生産技術を開発した.

グリーンフェノール生産法の考案 生産物フェノール

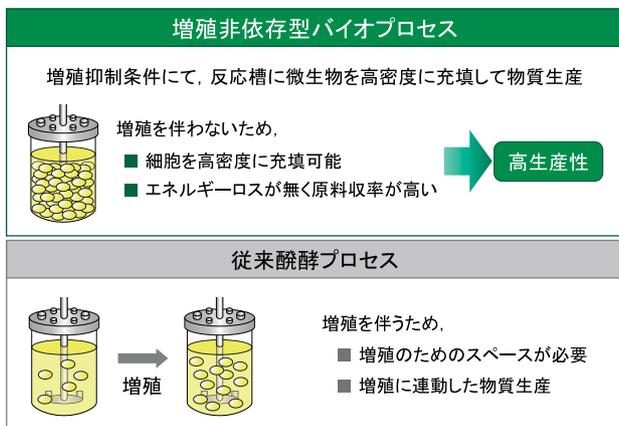


図2. 増殖非依存型バイオプロセスと従来醗酵法との比較

ルの強い細胞毒性による増殖阻害や代謝酵素活性の阻害により, これまで増殖を伴う醗酵法ではフェノールを高生産できなかった. 原料である混合糖からフェノールの実用的な生産を達成するためには, このフェノールの強い細胞毒性を回避する必要がある.

そこでまず, 生産宿主としての適性を判断するため, コリネ型細菌 (*C. glutamicum* R), 大腸菌 (*Escherichia coli* JM109) および *Pseudomonas putida* S12 の増殖に及ぼす影響を比較検討した. また, コリネ型細菌を用いた増殖非依存型バイオプロセスに及ぼす影響も検討した. 微生物によるフェノール生産については大腸菌や溶剤耐性菌 *P. putida* S12 の遺伝子組換え株を利用した系が報告されている^{7,8)}.

我々の実験の結果, 大腸菌や *P. putida* S12 の増殖は, 0.2% のフェノール存在下でも完全に阻害された. これに対して, コリネ型細菌は, 0.2% のフェノール存在下でも良好に増殖を示し, 0.24% のフェノール存在下においても増殖可能であった (図3). さらに, コリネ型細菌の増殖非依存型バイオプロセスにおいては, コリネ型細菌への増殖阻害が認められた0.24% のフェノール存在下でもまったく影響が認められず, フェノール未添加時と同程度のグルコース消費速度を示した. グルコース消費速度は遅くなるものの, 0.38% のフェノール存在下でも本プロセスでは糖消費能を示した (図3).

以上の結果より, コリネ型細菌はフェノール生産用宿主として用いられている大腸菌や *P. putida* S12 と比較して高いフェノール耐性を有しており, フェノール生産の宿主として有用であることが示された. さらに, 増殖非依存型バイオプロセスは, 増殖時よりもフェノール耐性が高いことから, 生産プロセスとして優位であることがわかった.

しかしながら, フェノールによる細胞毒性は, 毒性が強いとされるエタノールやブタノールなどと比較してもさらに強く⁹⁾, 実用生産を達成するためには生産プロセスのさらなる改良が必要と考えられた. そこで, このフェノールによる細胞阻害を軽減するため, 「増殖非依存型バイオプロセス」を利用した2段工程法によるフェノール生産法を考案した (図4).

すなわち, フェノールは原料である糖からフェノールまでの多段階の代謝系を阻害していると考えられたので, 細胞毒性の少ない中間体を高生産し, 続いてこの中間体を原料としてフェノールを生産する2段工程法である. 下の表1の結果から, 中間体として4-ヒドロキシベンゾエート (4-HBA) を選択した. 4-HBA とフェノールをそれぞれ増殖非依存型バイオプロセスの反応開始時に添加し, 糖消費速度を比較した結果, 4-HBA はフェ

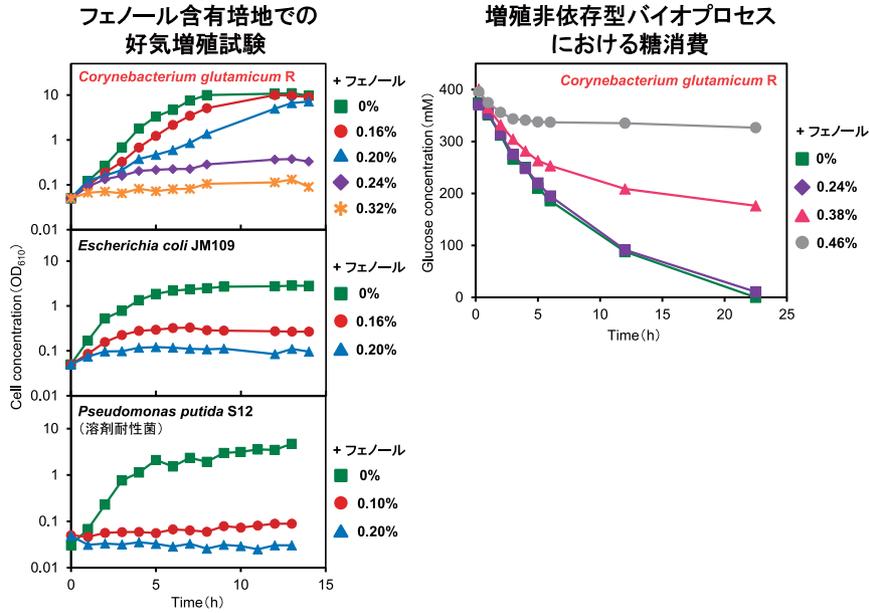


図3. フェノールによる増殖阻害と増殖非依存型バイオプロセスへの影響

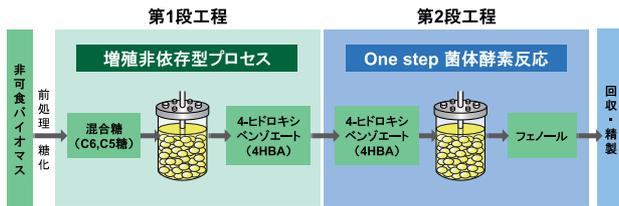


図4. グリーンフェノール生産プロセス (2段工程法)

表1. フェノールおよび4-HBAによる阻害 (IC₅₀値 (mM))

	増殖への阻害	増殖非依存型バイオプロセスへの阻害
フェノール	16.2	48.8
4-HBA	151	295

ノールと比較して約6倍高い濃度においても耐性を示した。尚、4-HBAによる阻害に関しても、フェノールと同様、増殖時と比較して増殖非依存型バイオプロセスの方が高い耐性を示した。

次に、中間体の4-HBAからフェノールの生産反応について確認した。4-HBAからフェノールへの変換は、4-HBA脱炭酸酵素による一段反応であり、フェノールによる該酵素活性への阻害は低く、混合糖からのフェノール直接生産に比べて非常に高いフェノール生産（最終濃度1.5%以上）が可能であった。また該酵素を包含した菌体の繰返し利用が可能であった。

このように、第1段工程として“原料である混合糖からの中間体4-HBA生産反応”と、それに続く第2段工程として“4-HBAからのフェノール生産反応”を分離したグリーンフェノール生産システムを確立した¹⁰⁾。なお、組換え大腸菌および*P. putida* S12によるフェノール生産性は、それぞれ1.69 g/Lと0.47 g/Lであり^{7,8)}、今回開発したグリーンフェノール生産システムはこれらを大幅

に上回り、17 g/Lであった。

今回開発した2段工程法を用いたフェノール生産法は、これまでにない高効率・高濃度フェノール生産を可能とし、フェノールのグリーン化製造技術の実用化を実現するものである。

環境対応高機能フェノール樹脂への期待

フェノール樹脂の工業上の有用性 フェノール樹脂は、1872年にバイエルによってフェノール系の染料の研究途上で最初に見いだされ、1907年にベルギー系アメリカ人のベークランドによって工業化された世界初の合成樹脂であり、実用化された時に登録されたフェノール樹脂の商品名に因んで“ベークライト”とも呼ばれている^{11,12)}。日本では、ベークランドの親友であった高峰譲吉が特許権の実施許諾を受け、1911年にフェノール樹脂の製造が開始され日本のプラスチックの歴史が始まった。

フェノール樹脂はフェノール類とホルムアルデヒドなどのアルデヒド類との縮合反応から得られ、触媒や反応



条件の違いにより、レゾール型とノボラック型の二つのタイプに大別される。これらフェノール樹脂は、樹脂単独もしくは硬化剤の共存下で加熱すると高分子化して不溶不融の網目構造を形成する熱硬化性樹脂であり、耐熱性、機械特性、電気絶縁性、耐燃性などに優れることから、自動車部品、電気・電子部品、重電部品をはじめ日用雑貨まで幅広い用途に用いられている。本稿では、フェノール樹脂の自動車関連材料を中心とした用途・動向や、今後の展望について述べる。

フェノール樹脂の自動車用樹脂材料としての利用

自動車に代表される機構部品・構造部品用途には、主にガラス繊維を配合して強化した樹脂成形材料が使用されている。熱硬化性樹脂であるフェノール樹脂は、熱可塑性成形材料に比べて、強度、寸法安定性、耐熱性、耐薬品性などの特性とコストとのバランスが良いことから、「軽量化」「低コスト化」といった金属代替材料としてのニーズに適した材料であり、信頼性の高い樹脂として自動車の重要保安部品にも用いられている。当初は絶縁性を要求される各種モーター関連部品を中心とした電装部品への適用が多くみられたが、耐熱性、耐クリープ性、寸法精度、機械的強度などの特長を活かし金属代替用の素材としてエンジン周辺機器、ポンプ関連部品、ブレーキ関連部品などの機能部品各種へ使用が拡大してきている(図5)。

近年HV, PHV, EVなどの低燃費車の普及拡大が進み、自動車部品の軽量化、モジュール化、低コスト化が進む中、より高度な特性の付与が求められるようになっており、さまざまな機能性を付与した長期信頼性のある材料の開発が進められている。住友ベークライトでは各種部材の多様な要求の中、耐衝撃性などの機械特性に



図5. フェノール樹脂の自動車部材としての適用例

優れた長繊維強化フェノール樹脂成形材料を開発している(図6)。

従来材より長い繊維長の充填材を配合することにより、耐衝撃性など高い機械的特性を活かしながら、3次元の複雑な形状の作製が可能な材料であり、自動車部品を始めとして航空機部品、産業機械部品などの金属代替用途に適用の検討が進められている¹³⁾。

自動車や鉄道車両の制動・駆動に使用されるブレーキライニング、ディスクパッド、クラッチフェーシングのバインダーとしてもフェノール樹脂が使用されている。ブレーキ用フェノール樹脂は、高強度・高耐熱性・高柔軟性・振動吸収性・撥水性など摩擦材特性に関わる性能のみならず、生産性の向上のため、速硬化性能も同時に求められる。近年、カリフォルニア州法に端を発するブレーキパッドの銅規制に対応するブレーキパッドの開発が進んでおり、より摩擦材特性に優れたフェノール樹脂が求められるようになってきている。また、最近では環境意識の高まりや規制に対応して、遊離フェノール分が少ない樹脂や、硬化時にアンモニアなどの有害なガスが発生しない樹脂が開発されている^{14,15)}。

シェルモールド法¹⁶⁾は、固形フェノール樹脂を粘結材として砂表面にコートした材料を用いた加熱硬化型鋳造型法である。これらの材料で作製した鋳型に、溶融したアルミや鉄などの合金を注型し、エンジン部品などの複雑な形状の部品が製造されている。近年の主な技術的課題は、アルミ用の易崩壊性鋳型用樹脂、造型時の臭気の少ない樹脂、および鋳造時に発生する樹脂の分解に起因するヤニの発生を抑えた樹脂開発などであり、広い意味での環境対応型課題といえる。

フェノール樹脂材料のケミカルリサイクル フェノール樹脂に代表される熱硬化性材料は、硬化により三次元の網目構造を形成して不溶不融となる特徴から、リサイクル方法としては、粉碎して充填材として再利用するマテリアルリサイクル、燃焼してエネルギーとして再

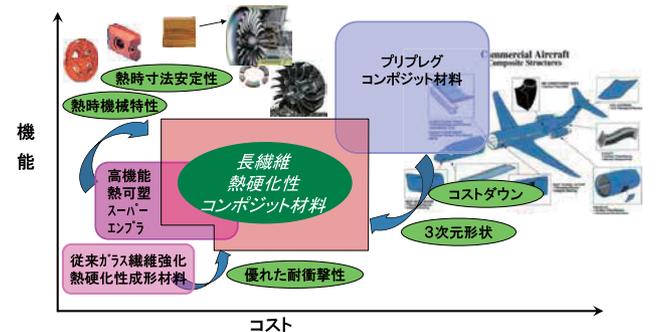


図6. 長繊維強化フェノール樹脂成形材料



利用するサーマルリサイクルなどに限られていた。住友ベークライトでは、亜臨界状態の水/フェノール混合溶媒中で、硬化したフェノール樹脂を分解し、オリゴマー程度の分子量まで低分子化した樹脂（再生レジン）を回収し、より付加価値の高い化学原料として回収・再利用するケミカルリサイクル技術¹⁷⁾を開発して実用化を進めている。

フェノール樹脂の今後の展望 プラスチックとして最古の歴史を持つフェノール樹脂は、耐熱性、機械特性、電気特性などの性能とコストのバランスに優れ、すでに自動車部材として代替が困難な主要材料として欠かさない存在になっている。今後も新興国を中心とした自動車市場の拡大により堅調な市場推移が期待されるが、長繊維材料などの新たな複合化技術や成形加工技術の進展で、軽量化・低燃費化のニーズが高まる自動車産業や航空機産業などを中心とした幅広い分野でさらなる貢献を続けると考えられる。グリーンフェノール生産の実用化による、環境と調和した新たなフェノール樹脂の実現と発展に大いに期待したい。

おわりに

北米で新型天然ガス「シェールガス」の生産が本格化し、世界のエネルギー市場や経済・産業構造を大きく変える「シェールガス革命」が進行している。シェールガスを原料とする「新・石油化学工業」は、今後急速に拡大が予測されている。これによるメタンやエチレンベースの化学品は、相当のコスト競争力を持つと予想されるが、逆に、炭素数3以上の化学品、および芳香族化学品は価格上昇が予測されている¹⁸⁾。このような動きは、バイオリファイナリー産業にとって今後追い風になると予測される。

また、フェノール樹脂と並ぶ、もう一つのフェノールの大きな使用用途として、ビスフェノールA（ポリカー

ボネート樹脂向け）があり、グリーンフェノールへの原料転換の期待が高まっている。

今後は、フェノールにとどまらず、医薬品、ポリマー、化粧品、染料などの原料となる各種の芳香族化合物の生産技術開発に注力し、バイオリファイナリー産業の拡大による地球環境保全と持続可能社会の実現に向けて努力していきたい。

文 献

- 1) DOE EERE, Biomass Program, Environmental Benefits, <http://www1.eere.energy.gov/biomass/environmental.html>
- 2) CO₂排出量原単位資料:産業環境管理協会「カーボンフットプリント制度試行事業用CO₂換算量共通原単位データベース（暫定版）」(2009).
- 3) Inui, M. *et al.*: *J. Mol. Microbiol. Biotechnol.*, **7**, 182 (2004).
- 4) Inui, M. *et al.*: *Microbiology*, **153**, 2491 (2007).
- 5) JP-3869788, JP-5296116他
- 6) Sakai, S. *et al.*: *Appl. Environ. Microbiol.*, **73**, 2349 (2007).
- 7) Kim, B. *et al.*: *Biotechnol. J.*, **9**, 621 (2014).
- 8) Wierckx, N. J. *et al.*: *Appl. Environ. Microbiol.*, **71**, 8221 (2005).
- 9) 生態環境試験結果一覧（環境省、平成26年）
- 10) WO/2012/063862 他出願中
- 11) Baekeland, L. H.: US Patent, 942699
- 12) Knop, A. and Scheib, W.: *Chemistry and Application of Phenolic Resins*, Heidelberg, N. Y., Springer-Verlag (1979).
- 13) 石田 保:ポリファイル, **46**, 32 (2009).
- 14) Ozeki, S.: SAE, 20th ANNUAL Brake Colloquium & Exhibition, (2001).
- 15) Matsuo, Y.: SAE, 24th ANNUAL Brake Colloquium & Exhibition, (2006).
- 16) 小林一典:生産技術, **15**, 13 (1960).
- 17) 後藤純也:ネットワークポリマー, **30**, 172 (2009).
- 18) 世界経済評論 impact (2013年10月28日).