

新規高性能加工安定剤の開発

- Sumilizer GP -

住友化学工業(株) 有機合成研究所

児島 史利
福田 加奈子*
三宅 邦仁

Development of the Novel High Performance Processing Stabilizer -Sumilizer GP-

Sumitomo Chemical Co., Ltd.
Organic Synthesis Research Laboratory
Fumitoshi KOJIMA
Kanakano FUKUDA
Kunihito MIYAKE

Sumitomo Chemical successfully developed the novel high performance processing stabilizer (Sumilizer GP), which improves processing stability of polyolefins, especially polyethylene. Sumilizer GP is a first phosphite type stabilizer in the world, which has phosphite moiety and phenolic moiety to gain intramolecular synergism. The details of development and properties based on its chemical structure are introduced.

はじめに

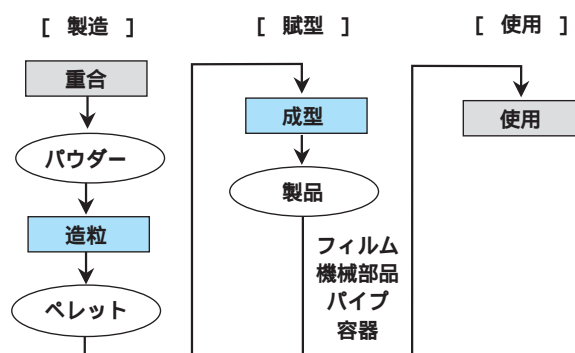
ポリエチレン、ポリプロピレンに代表されるプラスチックは軽い、安価である、成型しやすいなどの優れた特徴を持つことから、フィルム、機械部品、パイプ、容器などの各種の用途に幅広く大量に使用され、我々の日常生活に必要不可欠な材料となっている。

プラスチック製品の製造法概略を第1図に示した。製造では、原料モノマーの重合で得られたポリマーは、造粒によりペレットとなる。次の賦型では、ペレットは熱で溶融された状態で機械的に成型され製品となる。このようにして生産されたプラスチック製品を、我々消費者が手にすることになる。この、製造、賦型、使用の各段階で、プラスチックのみでは、実用上、その劣化が問題となる。特に、造粒、成型といった加工工程において、プラスチックは熱と機械的剪断力に曝されゲル化、変色などの劣化を受ける。これらの問題を解決するため、ほとんどすべてのプラスチックに高分子用安定剤が用いられている。

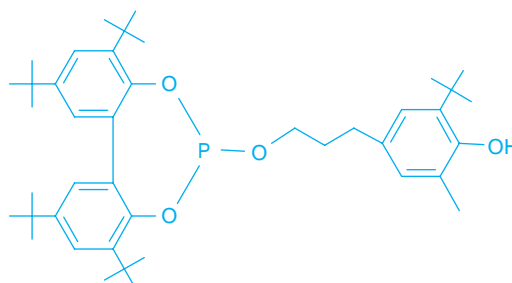
本稿では2000年に上市した高性能加工安定剤 - Sumilizer GP - (以下GPと略す(第2図))について紹介する。

* 現職：化成品事業部

第1図 プラスチック製品の製造法概略



第2図 Sumilizer GP



外観：白色粉末
融点：> 115

分子式：C₄₂H₆₁O₄P
分子量：661
CAS No.：203255-81-6

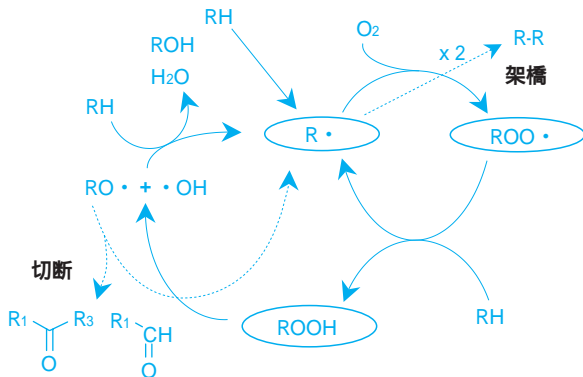
プラスチックの劣化

GPの具体的な紹介に入る前に、基礎となるプラスチックの劣化と劣化防止について説明する。

1. プラスチックの劣化

プラスチックの劣化は、熱、光などの作用による炭素ラジカルの発生とそれに続く酸素酸化により引き起こされる。プラスチックが加工工程で劣化すると、ゲル化(架橋)による粘度の上昇、フィッシュアイ(魚の目状のゲル化物)の発生による外観不良あるいは分解(切断)による機械物性の低下などが引き起こされる。その結果、商品価値を損なったり、加工の効率を著しく低下させたり、場合によっては加工そのものができなくなる。また使用時にも緩やかではあるが劣化していき、機械物性の低下、変色や表面亀裂による外観不良などが生じる。その劣化機構の概略は化学的には第3図で示される。

第3図 高分子の自動酸化機構



すなわち、プラスチック(RH)は、熱、光などの作用により、炭素ラジカル(R·)を発生する。R·の寿命が十分長い場合は、R·同士のカップリングによる架橋反応が起こる。一般的に、プラスチックの加工工程では、微量ではあるが空気が共存するため、プラスチックから発生したR·は酸素と反応して、パーオキシラジカル(ROO·)となる。生成したROO·は更に周辺のRHからH·を引き抜き、自身はヒドロパーオキシド(ROOH)となり、同時にR·を再生する。この繰返しにより、プラスチックの酸化劣化が進行する。また、ROOHは不安定であり、その分解により新たなラジカル(RO·など)を生成する。これらの新たなラジカルはRHからH·を引き抜きR·を増加させるため、プラスチックの酸化劣化が加速される。このため、劣化は初め穏やかであってもROOHの生成を経て、加速度的に進行することとなり、自動酸化と呼ばれる。

2. プラスチックの劣化防止

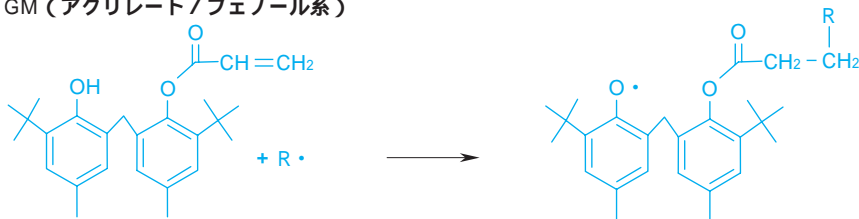
前述の通り、R·、ROO·およびROOHの3種類の化学種がプラスチックの劣化において重要な役割を果たしている。従って、これら3種類の化学種を効果的に不活性化することがプラスチックの劣化を防止する上で重要となる。

これらの化学種に対して有効な高分子用安定剤をそれぞれ熱劣化防止剤、一次酸化防止剤、二次酸化防止剤と呼ぶ。第4図にそれぞれの作用機構を代表的化合物を例にとって示した。

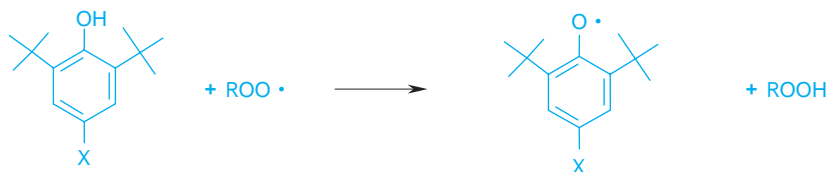
熱劣化防止剤 / Sumilizer GM は、アクリレート基の二重結合によるR·の捕捉とそれに続くフェノール性OH基からの分子内水素結合を介するH·の移動を経

第4図 高分子用安定剤の作用機構

(1) 熱劣化防止剤 / GM (アクリレート / フェノール系)



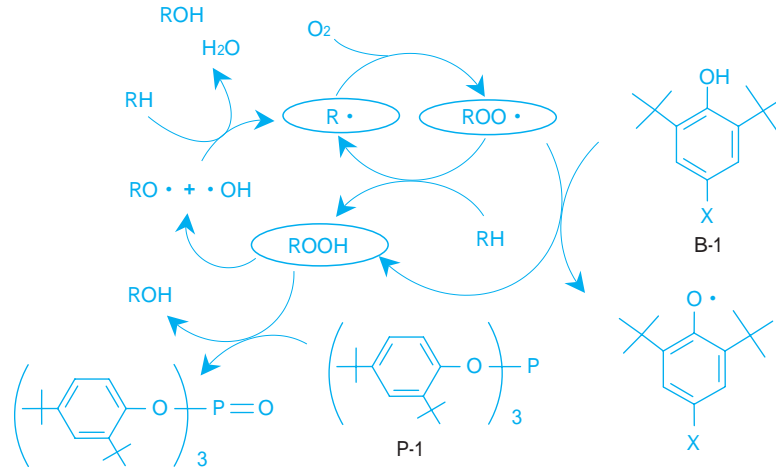
(2) 一次酸化防止剤 / B-1 (フェノール系)



(3) 二次酸化防止剤 / P-1 (リン系)



第5図 加工性の向上における併用効果



て、安定なフェノキシラジカルを生成し、R・同士の結合によるポリマーの劣化を防止する¹⁾。Sumilizer GM は、当社が開発した熱劣化防止剤として働く世界初の高分子用安定剤である。また、Sumilizer GS は GM の改良品であり、熱劣化防止効果を更に向上させるとともに耐変色性も向上させている²⁾。

一次酸化防止剤 / B-1 は、不安定な ROO・ とフェノール性 OH 部位で反応し ROO・ を ROOH として不活性化し、自身は安定なフェノキシラジカルとなる。フェノール系一次酸化防止剤では生成するフェノキシラジカルをより安定化するため、フェノール性 OH 基の両オルト位が立体障害の大きい置換基(例 - t - プロピル基)となっていることが多い。当社開発品である Sumilizer GA-80 も基本的には B-1 と同様の作用機構によってプラスチックの劣化防止に働く。

二次酸化防止剤 / P-1 は、分子内のリン原子が ROOH と反応して3価から5価に酸化され、ROOH を ROH に還元する。これにより ROOH による自動酸化を防止する。

また、実用上、1種類の高分子用安定剤を使用するよりも、複数の種類の高分子用安定剤を組み合わせる使用する場合が多い。これは機能の異なる高分子用安定剤を併用することで、より高い劣化防止効果(相乗効果)を得ることができるからである。

例として B-1 と P-1 の併用を考える(第5図)。B-1 のみを使用した場合、B-1 の作用により ROO・ の不活性化は図れるが、生成する ROOH の不活性化は行われぬ。また、P-1 のみを使用した場合は、ROOH の不活性化は図れるが、R・ と ROO・ による酸化劣化のサイクルを止めることができない。一方、B-1 と P-1 を併用した場合、B-1 により、ROO・ の不活性化が行われ、その結果生じる ROOH を P-1 が ROH に還元することで、最終的な不活性化まで図ることができる。

しかし、高分子用安定剤の組み合わせによっては、

相乗効果しかない場合、反対に劣化防止効果が低下する(拮抗効果)場合もあり、常に相乗効果が得られるとは限らない。

開発目標の設定

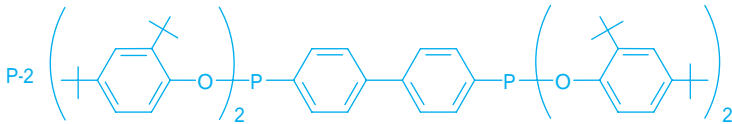
我々は Sumilizer GM、GS および GA-80(第6図)を既に開発してきた。次の開発目標について主要なポリマーメーカーのニーズを調べたところ、ポリエチレンを中心として、加工安定化性能と耐加水分解性を併せ持つリン系二次酸化防止剤の開発要望が高いことが判明した。

リン系二次酸化防止剤の耐加水分解性が低いと、保存期間中に加水分解し、加工時に所定量を添加しても所期の性能が得られない、また、プラスチック中で

第6図 主な当社独自開発品

商品名	構造	主用途
Sumilizer GM		ブタジエン系ポリマー
Sumilizer GS		
Sumilizer GA-80		ポリプロピレン ポリウレタン

第7図



加水分解が起きると製品にブラックスペックと呼ばれる外観不良を引き起こすなどの問題を発生させる。

既存のリン系二次酸化防止剤は、加工安定化性能すなわちROOHの不活性化に優れるP-2(第7図)では耐加水分解性が劣り、耐加水分解性に優れるP-1はROOHの不活性化性能に劣っていた。我々はこの相反する性能の由来は、リン系二次酸化防止剤のROOHおよび水との反応性にあると推定した。すなわち、ROOHの不活性化のためにはリン原子とROOHとの接近が必要であり、リン原子近傍の立体障害は少ない方が性能は良好となる。一方、リン原子近傍の立体障害が少ないと水も接近しやすくなり、耐加水分解性は低下する。逆に、水の接近を防ぐため立体障害を大きくすると、ROOHの接近が阻害され不活性化しにくくなり、加工安定化性能は低下する(第8図)。

そこで、耐加水分解性と加工安定化性能ともに優れるリン系二次酸化防止剤の開発を目標として、検討を開始した。

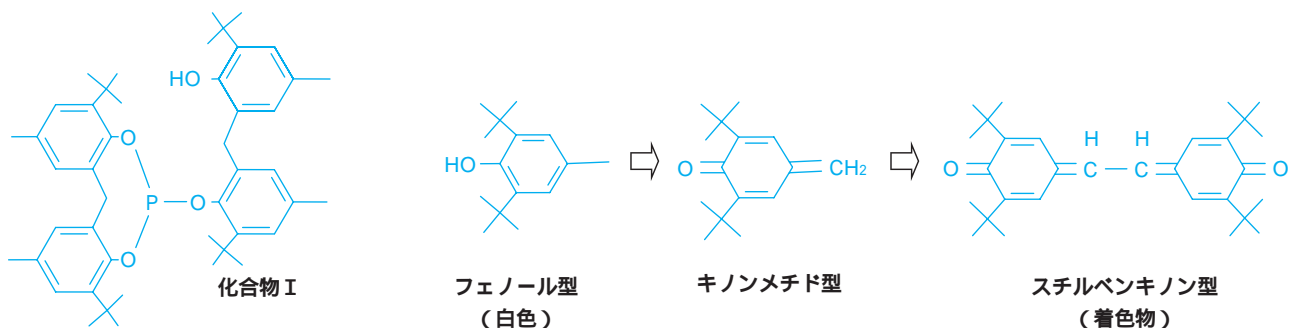
開発の経緯

目標を達成するため、単なる立体障害の検討だけでは限界があると考え、新たに①P-X結合の導入と②相乗効果の活用2つの方法について検討した。

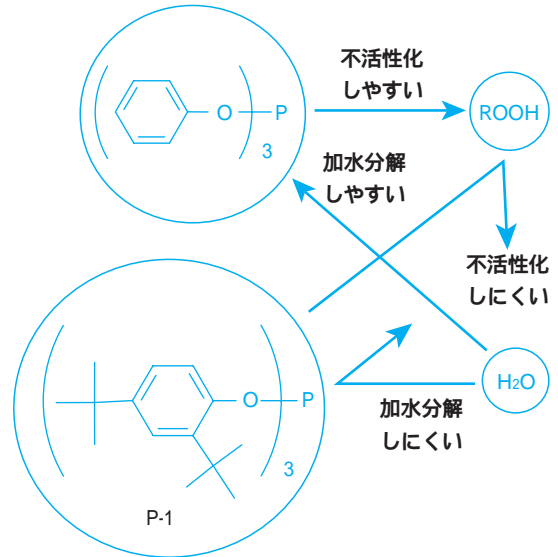
1) P-X結合の導入

既存のリン系二次酸化防止剤はP-O結合で構成されている。そこで、リン原子上の電子状態を変えることにより耐加水分解性の向上が期待できないかと考え、P-C、P-N結合を導入して検討した。しかし、結合の種類に応じて耐加水分解性は変化するものの耐加水分解性とROOHの分解能の両方に優れた

第9図 化合物Iとその問題点



第8図 ROOH不活性化と耐加水分解性



化合物を見出すことはできなかった。

2) 相乗効果の活用

立体障害による耐加水分解性の向上を図りつつ、フェノール部位を分子内に導入し、相乗効果を活用した加工安定化性能の向上を目指した。

単純に一分子内にリン部位とフェノール部位を持たせるだけでは、リン部位を持つ化合物とフェノール部位を持つ化合物を併用した場合と同等またはそれ以上の効果が得られるとは限らない。そこで、様々な化合物を合成し、各々の耐加水分解性と加工安定化性能を評価した。その結果、環状構造を持つ化合物I(第9図)が優れた耐加水分解性を持つと同時に、既存品に比べ、飛躍的に高い加工安定化性能を持つことが判明した。この理由は、リン原子近傍の立体障害は既存品の中でも最も加水分解しにくいP-1並であり、また、リン部位とフェノール部位が近い位置関係にあることから狙い通りの相乗効果が得られたものであると推定している。

ところが、残念なことに、化合物Iは耐変色性に劣ることが明らかとなった。一般に、フェノール系一次酸化防止剤は、キノンメチド型を経て、スチルベンキノン型の化合物(着色物)を生成しやすい。化合物Iにおいては、ROO・の安定化のために導入した

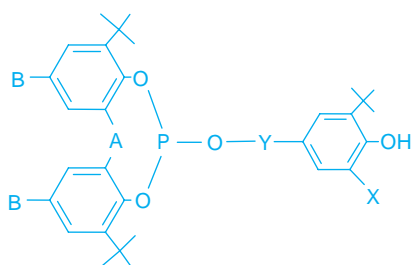
フェノール部位が原因となって耐変色性に劣ることとなってしまったのである。この問題を回避するため、化合物Ⅰの周辺化合物についてより詳しく検討したが、問題を解決できる化合物は見出せなかった。

3) 耐変色性の改良

そこで、耐加水分解性を維持するため環状構造を持たせつつ、フェノール部位の導入方法について、更に検討を進め、耐変色性に優れた化合物群Ⅱ(第10図)を見出した。

開発品を絞り込むために、リン部位とフェノール部位の距離(Y)、環の大きさ(A)およびフェノール部位の構造(X)などの最適化を行い、耐加水分解性、加工安定化性能、耐変色性の他に耐ブリード性(プラスチック表面への染み出し)など総合的性能評価を行った。そして、各種性能に優れたGP(Y = CH₂CH₂CH₂、A = 直接結合、X = メチル基、B = t-ブチル基)を上用品目と決定し、ここに世界初のリン部位とフェノール部位を一分子内に合わせ持つリン系二次酸化防止剤の構造を決定した。

第10図 化合物群Ⅱ



GPの性能

以上のようにして誕生したGPの①耐加水分解性、②加工安定化性能、③耐変色性、④耐ブリード性について、具体的評価結果を以下に紹介する。

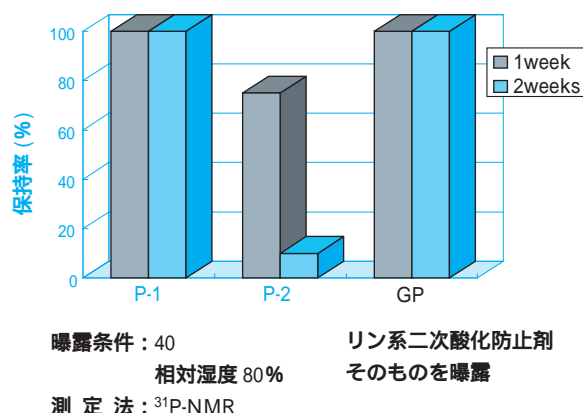
1) 耐加水分解性

耐加水分解性については、次の2種類の方法で評価した。

(方法1)加水分解によりリン系二次酸化防止剤中のリン原子は3価から5価に変わる。そこで40 相対湿度80%という厳しい条件で曝露したリン系二次酸化防止剤の³¹P-NMRを測定し、3価のリン原子の保持率を求めた。GPおよび代表的なリン系二次酸化防止剤P-1、P-2の耐加水分解性の評価結果を第11図に示す。GP中のリン原子は、2週間後でもすべて3価であり、加水分解しておらず、既存品の中では最も耐加水分解性に優れたP-1に匹敵する耐加水分解性を示した。

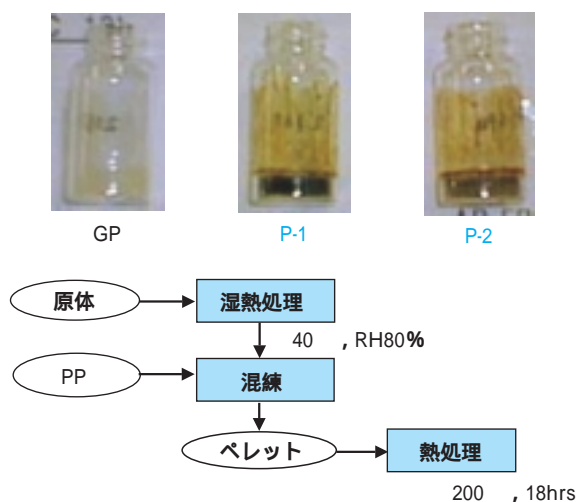
(方法2)リン系二次酸化防止剤が加水分解すると、加工安定化性能が低下するだけでなく、臭気の発

第11図 GPの耐加水分解性



生、「ブラックスペック」の生成など種々のプラスチックへの悪影響を引き起こす。「ブラックスペック」とは加工機内で生成し、少しずつ製品に混入して加工機外に押し出されてくる「黒点(ブラックスペック)」のことで、製品の商品価値を著しく損なうため、「ブラックスペック」の生成は大きな問題を生じる。「黒点」を分析するとリン原子が多量に検出されることから、リン系二次酸化防止剤が加水分解し生成する酸でプラスチックが酸化され「ブラックスペック」が生成すると考えられている。「ブラックスペック」の生成を、リン系二次酸化防止剤を予め高温高湿条件に曝露後、ポリプロピレン(PP)に添加し、更に高温に曝露し外観で判定した。評価結果を第12図に示した。GPを含むPPは、無色の状態を保っているが、その他のリン系二次酸化防止剤の場合は、全体が「黒化」している。このことから、GPは「ブラックスペック」の生成の抑制にも有効と考えられる。

第12図 ブラックスペック



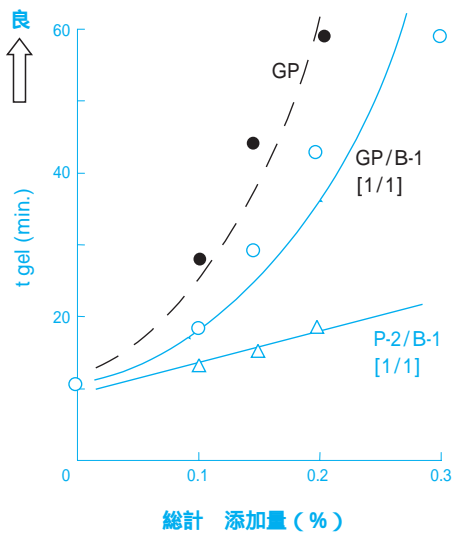
2) 加工安定化性能

リン系二次酸化防止剤の直鎖状低密度ポリエチレン

(LLDPE)における加工安定化性能を評価した。プラスチックの加工工程では、プラスチックに熱と機械的剪断力が加わり、既に述べたようにプラスチックの劣化が生じる。この評価方法として試験装置にラボプラストミルを用いると、プラスチックのトルク値の変化から加工安定化性能を簡便かつ定量的に把握することができる。すなわちLLDPEの場合、分子鎖の切断と架橋が起こり、更に劣化が進行すると分解が起きるため、トルク値は加工時間と併に一旦上昇し、ピークが現れた後、低下する。このトルクピークまでの時間(t_{gel})がより長い程劣化の進行が遅いことを意味し、長い t_{gel} を示す高分子用安定剤は加工安定化性能が良好であることが分かる。

通常行われているようにフェノール系一次酸化防止剤(B-1)とリン系二次酸化防止剤を併用して評価を行った。その結果、GPは既存品の中では最も加工安定化性能に優れたP-2以上の効果を発揮することが分かった。更に、GPが優れている点は、単独使用でより高い加工安定化性能を持つことである。狙い通り、一分子の中にリン部位とフェノール部位を持つことによる分子内相乗効果が発揮されていることが分かる(第13図)。

第13図 GPの加工安定化性能



[] 内併用比率重量

装置：ラボプラストミル

試験条件：200 N2下

樹脂：LLDPE

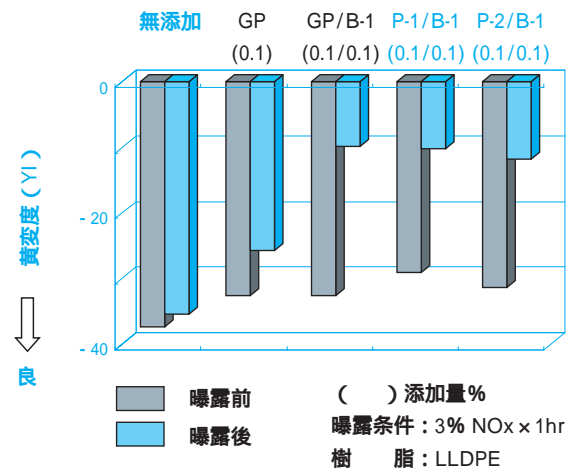
3) 耐変色性

スクリーニングの中で問題となった耐変色性についても、GPは良好な性能を示す。変色の原因は幾つかあるが、NO_xガスも変色を引き起こす原因の一つである。NO_xはフェノール部位に反応し、スチルベン

キノン型化合物を生成し、変色させる³⁾。GPもフェノール部位を持つが、GP自体は着色物になり難い。我々の過去の検討の中で、フェノール性OH基のオルト位の片方がメチル基である化合物は、オルト位の両方がt-ブチル基である化合物とは、NO_xの反応経路が異なり、着色物になり難くなる場合があることを実験的に確認している⁴⁾。GPでもフェノール性OH基のオルト位の片方をメチル基としたことにより狙い通りの結果となったと推定している。

P-1やP-2などのリン系二次酸化防止剤は、加工安定化性能を向上させるため、B-1などのフェノール系一次酸化防止剤と併用されることが多い。そこで、耐変色性の評価は、GP単独およびGP、P-1、P-2とB-1をそれぞれ併用した系で行った。まず所定の高分子用安定剤を配合したLLDPEのシートを作成し、次にNO_xガスに曝露し、曝露前後でのシートの黄変度(YI; Yellowness Index)を測定した。測定結果を第14図に示す。YI値は大きいほど、黄色味が高いことを示す。曝露前は各シート間で黄変度に差はないが、曝露後は明らかな差が現れている。B-1はフェノール性OH基のオルト位の両方がt-ブチル基の構造を持ち、NO_xにより着色物になりやすい。このため、NO_xガスに曝露後B-1が配合されたシートのYI値が大きくなったと考えられる。一方、GP単独使用の場合は、GP自体の場合は着色物になり難いため、NO_xガスに曝露後もシートのYI値は低く抑えられている。GPは、単独使用でも高い加工安定化性能を持つため、B-1を併用する必要がなく、耐変色性の観点からもGPは優れたリン系二次酸化防止剤である。

第14図 GPの耐NO_x変色性



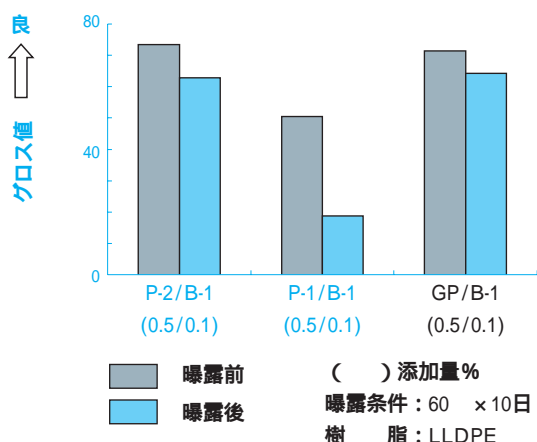
4) 耐ブリード性

プラスチックと高分子用安定剤との相溶性が悪い場合、高分子用安定剤がプラスチック表面にブリード(染み出し)、外観の不良、「ベトつき」、金型の汚染

などを引き起こす。添加量が多い程ブリードしやすくなるため、添加量が制限されることとなり、増量による加工安定化性能の向上の限界となる。

ブリードが生じるとプラスチック表面に高分子用安定剤が析出し、グロス値(表面の光沢)が低下する。第15図に耐ブリード性をグロス値で評価した結果を示す。この評価ではLLDPEシートを作成しブリードを促進するために、各リン系二次酸化防止剤の添加量は通常の数倍の0.5%と多くしている。また、ブリードは加温によっても加速されるため、LLDPEシートを60℃に保温し、10日間保持した後にグロス値を測定した。P-1については、曝露後でのグロス値の低下が大きく、ブリードしやすいことが分かる。一方、GPとP-2についてはグロス値の低下は小さく、ブリードしにくいことが分かる。

第15図 GPの耐ブリード性



安全性

GPの主用途は、LLDPEである。LLDPEは主にフィルム用途に使用され、食品の包装材にも用いられる。包装材中の添加物が食品に移行した場合、直接食品に添加された化合物と同様に人間が摂取することになる。このため、食品の包装材に使用される添加物は、間接食品添加物に該当し、開発に当たっては一般の化学物質以上に安全性についての配慮が必要である。間接食品添加物については法的な規制などがあり、日本ではポリオレフィン等衛生協議会(ポリ衛協、自主基準)、米国ではFood and Drug Administration(FDA)、欧州ではScientific Committee on

Food(SCF)等の機関により運用され、使用可能な化合物と添加量が定められている。すなわち、添加物毎に包装材から食品への添加物の移行の程度と添加物の安全性の程度を考慮して、使用可能なプラスチックの種類、食品の種類、使用温度条件、添加量の上限など詳細な使用条件が規定されている。GPについては、開発当初から安全性に留意して開発を進めており、スクリーニング、工業的製法の開発と並行して許認可の取得を進め、間接食品添加物としての対応を行ってきた。その結果、ポリ衛協、FDAの認可を既に取得しており、その認可範囲は広範囲に及び、GPは最も広範囲な使用条件での認可を受けているリン系二次酸化防止剤であり、安全性の高い事がわかる。またヨーロッパの許認可申請も現在進めているところである。

おわりに

GPは、当社独自開発品であるSumilizer Gシリーズの4番目の開発品である。開発当初から主用途と考えていたLLDPE分野では国内主要メーカーにおいてまず特殊グレードから採用が開始され、現在では本格的な採用が始まってきている。また、その特徴ある性能を生かし、LLDPE以外のプラスチックでも採用されてきている。更に、これまでのGシリーズ開発品以上の実績を上げるべく、GPの新しい用途展開とLLDPEを中心とした海外メーカーでの採用に向け、現在取り組んでいる。

高分子用安定剤は一度開発すると、その製品寿命は30年を越える。また、高分子用安定剤の果たすべき役割はプラスチック製品の長寿命化、リサイクルを通して環境の負荷低減など、今後ますます期待されるものがある。これまで紹介したGPの加工安定化性能を始めとする数々の特徴について、何故そのような特徴があるのかを理論的に明確にし、次世代の製品の開発に役立てたい。

引用文献

- 1) Poly. Deg. and Stab., 22 63 - 77, (1988)
- 2) Poly. Deg. and Stab., 39 317 - 328, (1993)
- 3) Textile Chem. Color., 15(4), 52, (1983)
- 4) Poly. Deg. and Stab., 37 99 - 106, (1992)

PROFILE



児島 史利
Fumitoshi KOJIMA
住友化学工業株式会社
有機合成研究所
主席研究員



三宅 邦仁
Kunihiro MIYAKE
住友化学工業株式会社
有機合成研究所
主任研究員



福田 加奈子
Kanako FUKUDA
住友化学工業株式会社
化成品事業部
主任部員

