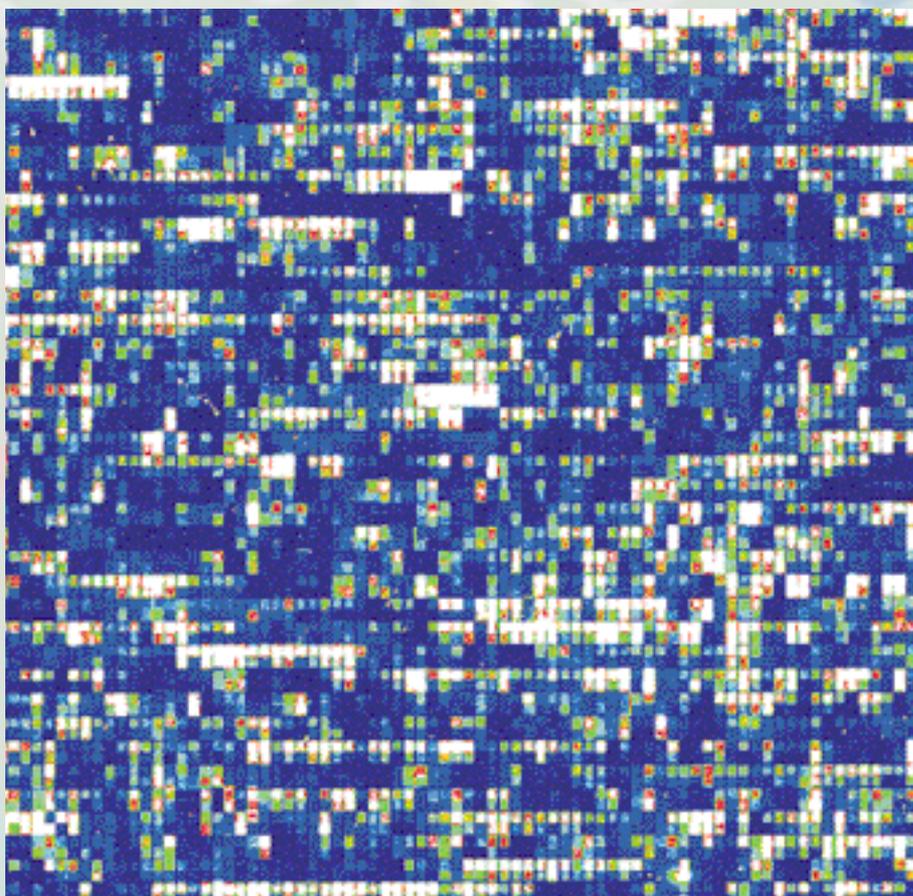


住友化学

2002-II 技術誌

特集 電子・情報関連



DNAチップを用いた遺伝子発現解析

住友化学

目次

2002-II

随 想

切磋琢磨 - 強い研究者集団を - 住友化学工業株式会社 取締役 保坂 宏和	2
---	---

総説・解説

特集 電子・情報関連

超高密度スパッタリングターゲット用ITO粉末の開発	4
カラーフィルター製造プロセスにおけるレジストコーティング技術の開発 ...	9
液晶バックライト用アクリル材料と成形技術の開発	15
液晶表示装置用二色性色素の開発	23

一 般

フラックスコールドアーク溶接(FCAW)の化学プラント設備への適用制限.....	31
新規高性能加工安定剤の開発 - Sumilizer GP -	42
相溶化技術を用いた新規自動車用PP材料の開発	50
オンライン濃縮前処理装置付きマイクロ液体クロマトグラフ質量分析システム.....	56

トピックス

カプロラクタムの新プロセスによる製造設備を建設	65
ポリオレフィンの高付加価値製品を育成	65
イタリア農薬販売会社イサグロイタリア社との提携	66
ポストゲノム研究でニューアプローチ	66

製品紹介

オレフィン系粉末スラッシュ成形用材料	67
ダイズ、落花生用除草剤フルミオキサジン	67
薄肉光学フィルム	67

外部表彰受賞紹介

2002年度 シンガポール・ビジネス・フレンド	68
第29回 日本トキシコロジー学会田邊賞	68

外部発表紹介

.....	69
-------	----



住友化学 抄録

超高密度スパッタリングターゲット用ITO粉末の開発

藤原 進治, 黒飛 義樹, 沢辺 佳成,

三枝 邦夫 4 ~ 8

当社が開発したITO($\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$)粉末は狭い粒度分布幅を有し、高結晶性と高純度であることが特徴である。当社ITO粉末はインジウムと錫を含む混合水溶液をアルカリ水溶液で中和した後に焼成する方法にて製造される。得られるITO粉末のBET比表面積は $3 \sim 6\text{m}^2/\text{g}$ で、一次粒子径は $0.1 \sim 0.3\ \mu\text{m}$ である。平均凝集粒子径は $2 \sim 6\ \mu\text{m}$ であるが、この凝集は弱いため容易に平均凝集粒子径が $0.6\ \mu\text{m}$ にまで解砕することが可能である。この粉末の成形及び焼結条件を最適化することで、焼結温度 1500 にて、相対密度 99.5% 以上の超高密度焼結体を得ることが可能である。

カラーフィルター製造プロセスにおけるレジストコーティング技術の開発

松本 力也, 酒井 昭雄, 高橋 一司,

村上 則夫 9 ~ 14

近年、液晶ディスプレイ市場の成長は目覚ましいものがある。その用途も、ノートPCからモニター、さらには薄型TVや小型情報端末などに拡大しており、今後も大きな成長が期待されている。このような市場の要求に応え、かつコスト競争力の強化を図るため、われわれは、メートル角を越える大型ガラス基板が流動する最新鋭の第5世代カラーフィルターラインの建設に着手した。本稿では、第5世代ラインのキーテクノロジーである精密コーティング技術、とりわけ毛細管現象を利用したキャピラリーコートに焦点をあてた検討状況を紹介する。

液晶バックライト用アクリル材料と成形技術の開発

真鍋 健二, 山崎 和広, 西垣 善樹,

前川 智博 15 ~ 22

液晶ディスプレイに用いられるバックライトを構成する材料としてアクリル材料(PMMA)が用いられている。ノートパソコンや液晶モニターでは極めて透明性の高いアクリル材料がバックライトの導光板用材料として用いられ、大型の液晶テレビでは拡散板が用いられている。本稿では、導光板用アクリル材料と拡散板について述べるとともに、当社で開発した大型液晶モニター用導光板の新規成形技術について述べる。

液晶表示装置用二色性色素の開発

栢根 豊, 荻野 和哉, 太田 義輝,

芦田 徹, 田中 利彦 23 ~ 30

液晶表示装置に欠かせない光学的異方性を示す材料に二色性色素がある。現在、主に染料系偏光フィルムに使用されているが、更なる偏光性能と耐久性の向上要求に応え、新規二色性色素の開発に取り組んでいる。本稿では偏光フィルム用色素の分子設計指針について紹介する。また、別表示モードであるゲストホスト型液晶表示装置に用いる色素として、液晶中での二色比が世界最高レベルの新規ジオキサジン色素を見出したので、その開発経緯についても紹介する。

フラックスコアードアーク溶接(FCAW)の化学プラント設備への適用制限

星加 貴久, 森 久和 31 ~ 41

FCAW(Flux Cored Arc Welding)は、高能率で経済的な溶接法のため、当社のプラント構成部材にも採用される機会が多いが、低靱性あるいは曲げ試験で割れを発生するなどの問題点が顕在化している。FCAW継手の機械的性質を調査した結果、溶接条件によっては、溶接金属中の高酸素に起因した介在物が多数認められ、機械的性質の低下が著しい場合があるため、化学プラントへの適用制限を行った。

新規高性能加工安定剤の開発 - Sumilizer GP -

児島 史利, 福田 加奈子, 三宅 邦仁 42 ~ 49

住友化学では、ポリオレフィン、特にポリエチレンの加工性を向上させる新規高性能加工安定剤(Sumilizer GP)を開発した。Sumilizer GPは、分子内相乗効果を得るために、リン部位とフェノール部位を持つ世界初のリン系二次酸化防止剤である。ここでは、Sumilizer GPの開発経緯、その化学構造に由来する性能などについて紹介する。

相溶化技術を用いた新規自動車用PP材料の開発

下條 盛康, 東 賢一, 大川 健一,

近藤 慎一 50 ~ 55

自動車用PP内装材において、高流動性および高耐衝撃性を有するグローバルな新規高性能統一材が望まれていた。衝撃吸収機構の理論的背景を踏まえ、PP中にエラストマーを微分散させた固体構造モデルを提案した。PPとエラストマーの界面制御を行うため相溶化剤の検討を行い、特定のSEBSが優れた性能を発現することを見出した。また、金型内流動解析および部品の外観品質など実用性能評価を並行して行うなど提案型で開発を進め成功に至った。

オンライン濃縮前処理装置付きマイクロ液体クロマトグラフ質量分析システム - 農医薬関連化合物の微量不純物構造解析への挑戦 -

山下 和子, 岡本 昌彦, 中井 清 56 ~ 64

我々は農医薬に含まれる 0.1% 以下の不純物成分でも質量分析することができるオンライン濃縮前処理装置付きマイクロ液体クロマトグラフ質量分析システムを構築した。このシステムはLC装置、マイクロLC装置、分画用ループ、プレカラムが二流路八方切替えバルブに接続された構成となっている。LCで検出された目的成分は溶出液に水を添加しながら分画ループに導入された後、オンラインでプレカラムに濃縮され、最後にグラジェントをかけてマイクロLCカラムで分離させ、ESI-TOFで分析する。このシステムにより pmoL レベルの成分についても精密質量を含む質量情報を得ることができる。

切磋琢磨 - 強い研究者集団を -

住友化学工業株式会社
取締役
保坂 宏和

Hirokazu Hosaka



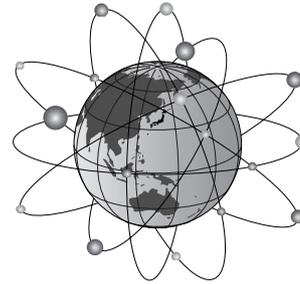
グローバルな競争が激化し、特に中国の躍進が日本の化学産業にも大きな影響を及ぼしている現状で、生き残るには高度な技術に立脚し、付加価値が高く差別化された製品商品を生み出すことが不可欠との認識は異論のないところでしょう。このような技術と製品の開発は研究部門の使命ということになりますが、世界から注目される高い付加価値の製品の開発は決してたやすいことではありません。「中村修二さんのような人がいれば」という声はよくお聞きしますが、並外れたスターの出現は期待はあったとしても意図して作り出せるものではありません。やはり組織として強い、すなわち技術的にも強くまた強烈な起業家マインドを持った研究者集団・研究ユニットを作ることにかかっていると考えます。

研究の皆さんは、特にリーダーの皆さんは自分たちの研究ユニットのレベルアップのためにいろいろな施策を実施し、また知恵を絞っておられると思います。様々な試みがなされ、期待通りもしくは期待以上の成果が得られた実績をいくつかお持ちだと思いますが、私は研究者相互の研鑽、さらに具体的に言えば「徹底した議論討議」が月並みですが一番大切ではないかと思っています。

今の研究の皆さんは忙しい。研究手法の高度化に伴い、コンピュータ活用技術等新しい研究手法や装置を使いこなし、特許業務や外部との交流も顕著に増大しています。把握すべき専門分野での情報量も膨大です。プレゼンテーションも上手にやれと言われます。更にいまだ少数精鋭は当然で、限られた人員でタイムリーな早い成果が要求されます。つい時間のかかる議論など後回しになるのが実態かもしれません。

しかし強い研究者集団の育成に最も重要なことは、相互研鑽であり、切磋琢磨だと思います。そして「徹底した議論討議」がその柱になります。研究の皆さんはよく輪読会というか自己の研究分野における新しい文献を紹介し合う勉強会をやります。ただ本当に継続しているのでしょうか。またその勉強会で真剣な議論を戦わせているのでしょうか。勉強会はなかなか長続きしないのが実態ではないかと思いますが、たとえば毎週一日朝8時から1時間か1時間半の勉強会を一年間継続できればきっと大きな蓄積になります。またWebの時代で文献を丁寧に読むことが少なくなっても当然かもしれませんが、若いうちに文献を的確に早く読める技能を習熟しておくことは貴重です。当たり前ですが研究者は専門分野における高度な知識・理解力を身につけることがまず必要条件です。差別化された技術や製品を生み出す優れた発想、また大学を始め世界から価値ある情報をいち早く掘り出す能力には、高度な知識と理解力を基盤として、さらにそれを越えた思考の幅広い展開が要求されます。まずは専門分野でのエキスパートになりましょう。そのためには当然個人的な勉強も大切ですが、同じ研究ユニットの仲間と一緒に学習し切磋琢磨することの効果は大きいと思います。個人の勉強から「学習する組織」への進化が望まれます。

また研究者同士の自由な、上下関係を越えた議論をもっと活発化すべきだと思います。いちがいに断定してはいけませんが、研究の皆さんには意外と年功序列的などころがあるように思います。先輩に敬意を払うのは心情的には理解できますが、先輩を越えようという強烈な意識があるのでしょうか。それぞれの専門分野において先輩は「教える人」であり、新人は「教わる人」でスタートしますが、議論の場では上下関係を



早く脱却していただきたいと思います。新しい分野に入って一年以内には先輩と横の関係で同じ分野の研究者として対等に議論ができる、それができるようにしっかりと認識し努力していただきたいと思います。先輩を越えなかったら新しい時代を作れません。コアとなった研究にはしっかりした歴史があります。そこには強い研究者が継続して輩出しています。自分を越える研究者を作ることが研究者の使命のひとつです。

ただ議論といっても当たり前ですが質の高い議論でなければなりません。当然訓練が要ります。議論の目的を明確にして、結果として切磋琢磨の実が得られる議論となるよう参加者の意識が必要です。自己の主張に固執して他の主張には耳を貸さないまたは欠点をあげつらうだけという人がいますが、困ります。直せないなら排除した方がよいでしょう（異端排除という意味ではなく、適性に合わせた活性化を）。ただ「ぶつつかり合い」はしまししょう。肩書きや経験年数に関係なく忌憚のない主張をぶつけ合う、切磋琢磨は「ぶつつかり合い」の中から実と考えます。「ぶつつかり合い」は励起状態です。発光するには励起状態は必須です。素晴らしい知恵の光源として、励起状態「ぶつつかり合い」の意義があります。

また目線を高めた議論も大切です。専門技術となるついで細部の深みに嵌ります。昔「2ランク上の立場で考えろ」と教えていただいたことを覚えています。大局的な視点も忘れないようにしましょう。

ただし議論と会議は違います。「議論は徹底的にやって、会議は短く」が私見です。議論は尽くして、判断はリーダーの業務です。

議論を時には社外でやりましょう。私が筑波研究所におりました時、オフサイトミーティングと称して土曜日一日社外の会場で特定の研究テーマの担当研究者に集まっていたき多角的な議論の会を実施したことがあります。私は価値ある議論の場だったと評価しています。皆がカジュアルな服装で集まります。ネクタイ締めていなければ、上司も「タダのおっさん」です。会社を離れた非日常環境の中で、上下関係を離れた徹底した議論討議は、新たな発想のきっかけとなる場を提供すると思います。

議論は当然研究所内部だけではありません。社内の

他部門の皆さんと、外部の大学の先生や企業の技術者と実りのある議論が必要です。特にユーザー企業の技術者との関係構築は重要です。かつてデュボンのナイロンは、画期的な基礎研究をリニアモデルで商品化するプロセスで成功しました。しかし時代は変遷し、内部だけで完結する研究開発はありません。ユーザー企業を常に視野に入れておかなければ開発はあらゆる方向に曲がってしまいます。「顧客からの刺激と顧客との共同作業がイノベーションの源となる」時代です。お互いに信頼に足る技術レベルと認識するには、お互いの真剣な議論が基礎となります。相手を説得するのではなく、知恵を共有できる豊かな議論が望まれます。

島津製作所の田中耕一さんが本年度のノーベル化学賞を受賞されました。日本企業の技術者の初受賞に日本中が沸きました。企業の研究者の地道な活動の中にも大発明大発見の芽があることを教えられました。素晴らしい発明発見の芽を見逃さないためにも研究者間の徹底した深い議論と連携が大切だと思います。

本稿執筆にあたり実務的な内容に徹したいと考えましたが、結局抽象論に近くなり不本意なところもあります。さらに私の狭い研究体験からの私見ですので、すべての研究分野に共通するとは思いません。ただ一番申しあげたいことは、皆さんがそれぞれの研究ユニットを強くしていただきたいという点です。優秀でなくてもよいとは申しませんが、優秀さより強さが必要です。皆さんの工夫で強い研究集団を作り出して欲しいと思います。

筑波研究所におりました今年3月、著名な漢学者（漢字研究の大家）立命館大学名誉教授白川静先生の「志有るを要す」「恒有るを要す」「識有るを要す」の書を頂戴致しました。筑波研究所講堂に掲げてあります。「高い志・目標を持って、恒なる信念と恒なる努力、そのうえでしっかりした価値判断をすること」と理解し、それは企業の研究者技術者にとってもたいへん意義深い言葉、肝に銘じたいと思います。研究者の自己の志・夢が会社の夢（目標）と重なり合って、力いっぱい存分に挑戦していただき、悪戦苦闘の連続であっても夢を実現すること、多くの研究者の皆さんにその醍醐味を味わっていただきたいと思います。

超高密度スパッタリング ターゲット用ITO粉末の開発

住友化学工業(株) 筑波研究所

藤原 進 治
黒飛 義 樹
沢 辺 佳 成
三 枝 邦 夫

The Development of ITO Powder for Producing Ultra High Dense Sputtering Target

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Tsukuba Research Laboratory

Shinji FUJIWARA

Yoshiki KUROTOBI

Yoshinari SAWABE

Kunio SAEGUSA

Sumitomo's ITO ($\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$) powder is characterized by its very narrow particle size distribution, high crystallinity, and high purity. ITO powders are manufactured by co-precipitation of an aqueous mixed solution containing indium and tin with alkaline solution, followed by calcination. The resulting ITO powders have BET surface areas of 3 to $6\text{m}^2/\text{g}$ and primary particle size of around 0.1 to $0.3\mu\text{m}$. The mean secondary particle size (agglomerate size) is about $2\text{-}6\mu\text{m}$. The agglomerate size can be easily reduced to about $0.6\mu\text{m}$ by milling because of loose agglomeration.

In conclusion, by optimizing shaping and sintering conditions, ultra high dense sintered bodies having density of 99.5% or more can be easily obtained as low sintering temperature as 1500°C .

はじめに

近年、パソコンや携帯電話の普及に伴うLCD(液晶ディスプレイ)市場の拡大、更にはPDP(プラズマディスプレイ)テレビ等の実用化に伴ってFPD(フラットパネルディスプレイ)市場は拡大基調にある。

液晶表示素子の基本的な構造と動作原理を第1図に簡単に示す。液晶分子を2枚の透明電極付ガラス板の間に挟みこみ、更にそれを2枚の偏光板で挟みこむ。透明電極間に電圧を印可した場合(第1図(1))

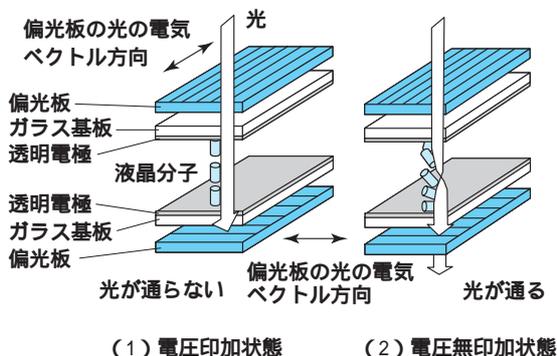
と、電圧を印可しない場合(第1図(2))で、この素子構造を通過する光が暗くなったり明るくなったりして見える。ここで素子動作に重要な役割を果たしている透明電極に使われている材料が、低抵抗で高い透明性を有するITO(Indium-Tin-Oxide ; $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$)薄膜である。

Snをドーブした In_2O_3 、即ちITO薄膜はバンドギャップが 3.7eV のワイドバンドギャップを有するn型半導体であり、キャリア濃度が 10^{21}cm^{-3} のオーダーで、移動度も $30\sim 50\text{cm}^2/\text{Vs}$ と大きいために $2\times 10^{-4}\cdot\text{cm}$ 程度の低比抵抗な膜となり、かつ可視光の波長領域ではバンド間の遷移やキャリアによるプラズマ吸収の影響を受けないため、可視光透過率が80%以上の透明な膜となる。他の透明電極材料としては SnO_2 や ZnO 等もあるが、比抵抗や透明性などの物性面でITOを凌ぐものではない¹⁾。

ITO薄膜の形成方法としては、第2図に示すようなITO焼結体ターゲットを用いたスパッタリング法が一般的である。ITOターゲットは原料粉末を成形、焼結、研削等の加工をしてからCu製のバックングプレートにボンディングすることによって製造される。

ITOターゲットへの要求特性としては、スパッタリン

第1図 液晶表示素子の基本構造と動作原理



第2図 ITO焼結体



グ時にノジュールと呼ばれるスパッタリング時間の経過に伴ってターゲット表面に発生する析出異物の発生を低減、パーティクル発生を低減や大面積への均一成膜等が挙げられ、これら要求を満たすためにITOターゲットとして以下の特性を目指した開発が行われている²⁾。

- ① 高密度化(相対密度 99 % 以上)
- ② SnO₂ の均一分散性
- ③ 大型化(例えば 800mm を超えるサイズ)

ITO ターゲットの製造プロセスについてはターゲットメーカー各社の製造ノウハウが凝縮されており、その詳細は定かではないが、そのほとんどは焼結用原料粉末を内製して、ターゲットまでを一貫して製造している。ITO ターゲット用の原料粉末としては、In₂O₃ 粉末と SnO₂ 粉末を製造して、これらを混合して用いるのが一般的である。

また、ITO の原料となる In 地金の 2002 年の需要は透明電極用途として 307t と予測されている³⁾。ITO 粉末に関しては明確な市場があるわけではないが、この In 地金の全てが ITO 粉末 (10wt % SnO₂) になったと仮定すると 410t 程度の ITO 粉末の需要となる。

以上のような状況のもと、当社は高純度アルミナ粉末に代表されるセラミックス原料粉末のメーカーとして、これまでに蓄積してきた粉末製造技術をベースにして、高密度ターゲット製造用の ITO 粉末を開発した⁴⁾。この製造技術による ITO 粉末の特徴は、Sn が均一に分散された、結晶性の高い粒子からなる凝集が弱い粉末であり、これによって Sn の分散性が良好で高密度な ITO ターゲットが製造可能である。

以下、当社製造技術により開発した ITO 粉末の特徴について説明する。

粉末製造工程

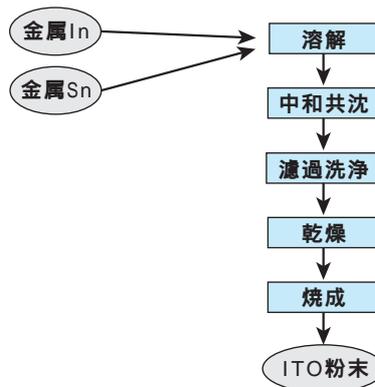
ここでは第3図に示す製造フローを基に ITO 粉末の製造方法について簡単に紹介する。

原料としては高純度の金属 In と金属 Sn を用いる。これら金属を酸で溶解して In と Sn を含む酸性水溶液を調整する。この段階での In と Sn の組成割合によって最終的に得られる ITO 粉末の SnO₂ 組成が決定される。次いでこの水溶液をアルカリ水溶液にて中和して In-Sn の共沈水酸化物を析出し、濾過、洗浄、乾

燥後に焼成して ITO 粉末を得る。

中和共沈及び焼成条件を厳密に制御、管理することで優れた特性を有する ITO 粉末を製造する事が可能となった。

第3図 ITO粉末製造フロー



ITO粉末特性

ここでは ITO 粉末の特徴を以下に述べる。

第1表に代表的な粉末特性を示す。

BET 比表面積は焼成条件を制御する事でコントロールすることが可能であるが、一般的には 3 から 6m²/g の粉末が用いられる。

第1表 ITO粉末の基本特性

一次粒子径 (μ m)	0.1 ~ 0.3	
BET比表面積 (m ² / g)	3 ~ 6	
平均二次粒子径 (μ m) (レーザー散乱法)	2 ~ 6	
粉末軽装密度 (g / cc)	0.7 ~ 0.9	
SnO ₂ 含有量 (wt %)	10 ± 0.5	
不純物含有量 (ppm)	Si	10
	Al	10
	Fe	10
	Zn	10
	Cu	10
	Pb	10

1. 粒子径

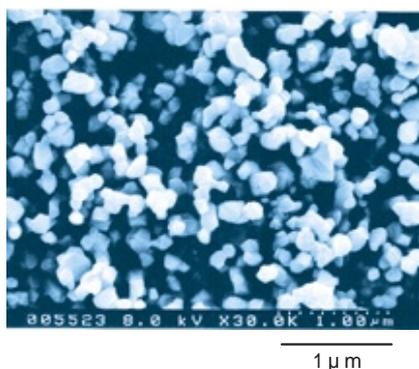
代表的な ITO 粉末の SEM 写真を第4図に示すように、その一次粒子は結晶性が高く、0.1 から 0.3 μ m の均一な大きさで、かつ凝集が弱い事が特徴である。また、第5図には、比較の為に、凝集が強い ITO 粉末の例を示す。

また、ITO 粉末の平均二次粒子径 (平均凝集粒子径) は約 2 から 6 μ m であり、このままの状態では高密度な焼結体は得られない。しかしながら、この二次粒子の凝集の程度は弱く、容易に平均二次粒子径がサブミクロンの粉末に解砕する事が可能である。解砕

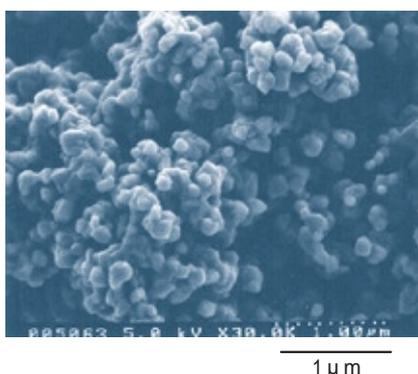
方法としては湿式のボールミルが一般的であるが、解砕に使用する粉砕メディアとして一般的に使われるジルコニアボールからの汚染を嫌う場合はジェットミル解砕等を用いることもできる。

湿式ボールミル6時間解砕後の粒度分布は第6図に示すように、平均二次粒子径は0.6 μm 程度でシャープな粒度分布幅を有する粉末となっていることが分かる。

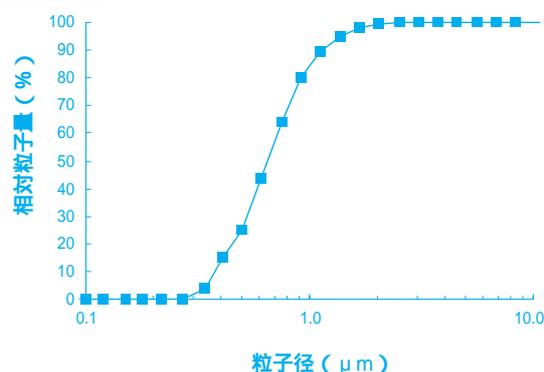
第4図 当社ITO粉末(低凝集性)のSEM写真



第5図 凝集性ITO粉末のSEM写真



第6図 解砕後ITO粉末の粒度分布



2. Sn分散性

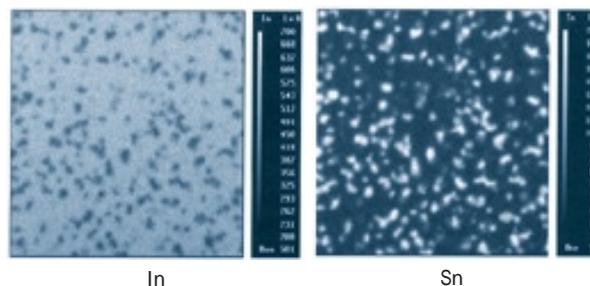
一般的なITO焼結体の製造法では、先ず In_2O_3 と SnO_2 粉末を所定の割合となるように混合して、微粉砕してから成形、焼結する。一般的なターゲット組成は $\text{SnO}_2 / (\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2)$ が10wt%である。この

粉砕工程では In_2O_3 と SnO_2 粉末の均一混合を行う一方で、焼結時に SnO_2 が十分に拡散して偏析が起こらないようにする。焼結体中に SnO_2 が凝集粒子を形成するとノジュールの起点となると言われる²⁾。

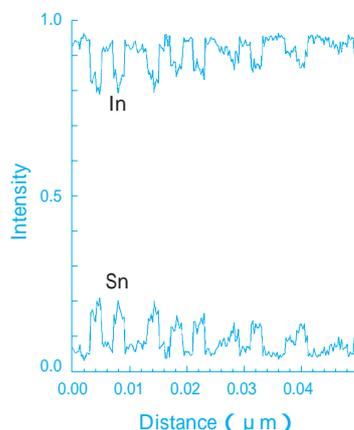
当社ITO粉末はSnが固溶した In_2O_3 と微量の未固溶 SnO_2 から構成されることが粉末X線回折結果で確認されているが、製造工程の特徴から粉末のSnの分散性は保障されており、その結果Snが均一に分散したITO焼結体を得られる。

第7図に示すITO焼結体のEPMA分析結果からも明らかのように、焼結体中に存在するSnリッチな領域は2 μm 程度と微細で、均一に分散している。このSnリッチな領域のSnの形態としては SnO_2 ではなく、Enokiら⁵⁾が報告している相平衡状態図から、中間化合物相($\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$)であると考えられる。尾野⁶⁾や渡辺⁷⁾によれば、 SnO_2 を10wt%ドープしたITOでは、 In_2O_3 中には3~4wt%の SnO_2 しか固溶せず、残りの6~7wt%の SnO_2 は $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ という形で In_2O_3 マトリックス中もしくは系外に析出し、また、この $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ はITOに比べて酸への溶解速度が遅いことを利用して、焼結体のエッチングによってその存在状態を調べることができる。第8図に示すITO焼結体破断面を濃塩酸エッチングしたSEM写真からも、 $\text{SnO}_2 = 10\text{wt}\%$ の焼結体には溶解速度の遅い中間化合物相と推定される粒子の存在が確認される(浮き出て

第7図 ITO焼結体のEPMA分析



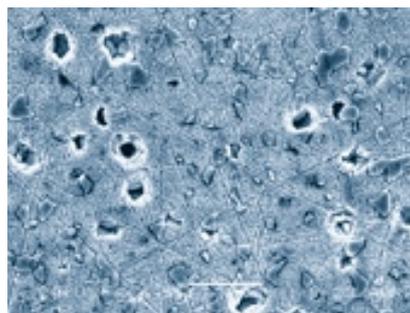
(1) InおよびSnのEPMA元素マッピング
分析範囲: 50 μm × 50 μm



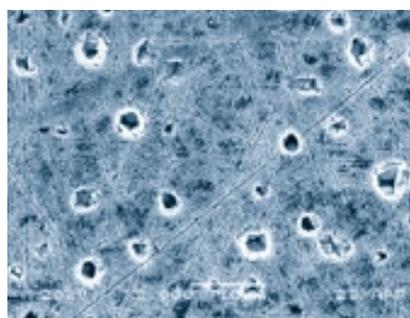
(2) InおよびSnのEPMA線分析

見えるのが中間化合物相)。また、比較の為に作成した $\text{SnO}_2 = 5\text{wt}\%$ 焼結体ではこの中間化合物相はほとんど観察されないことから当社ITO粉末のSn分散性は良好である事が理解できる(写真で気孔径が大きく見えるが、これは強酸によるエッチングの影響である)。

第8図 ITO焼結体の塩酸エッチング後の組織



(1) $\text{SnO}_2 = 10\%$ 焼結体 10 μm



(2) $\text{SnO}_2 = 5\%$ 焼結体 10 μm

3. 不純物

ITO粉末は高純度であることが要求される。当社ITO粉末は純度99.99%以上であり、代表的な金属不純物の含有量は10ppm以下であり、高純度なITOターゲットが作成可能である。

4. 焼結挙動

中島ら²⁾によると、スパッタリングの過程でITOターゲット中の気孔の部分からノジュールが成長する。また、焼結体密度が $7.00\text{g}/\text{cm}^3$ と $7.15\text{g}/\text{cm}^3$ のITOターゲットを同条件でスパッタリングした際のノジュールを観察して、高密度であればノジュールの発生は非常に少なく、成膜速度の変化率が少なく安定したスパッタリングが可能となった。

ITOを構成する In_2O_3 や SnO_2 は高温で昇華しやすいことから難焼結性物質として知られ、高密度な焼結体を得ることは非常に困難であった。近年、揮発成分の蒸発を抑制する目的から酸素雰囲気での焼結技術が開発され、高密度なITO焼結体を得られるようになった。1998年には焼結体密度 7.06 から $7.10\text{g}/\text{cm}^3$ 以上の高密度ITOターゲットが市場に投入されている²⁾。

また、高密度化を原料粉末の面から考えてみた場

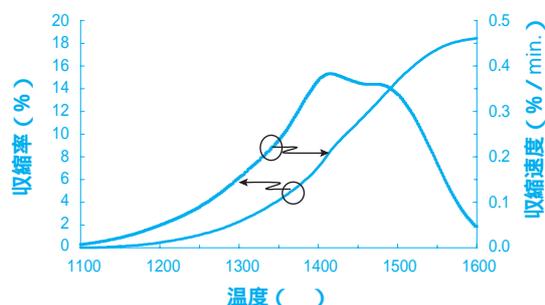
合には、粉末の一次粒子径(BET比表面積)及びその凝集度を制御することが重要である。瀬戸⁸⁾によれば、難焼結性のITOでは成形体密度を高くすることが重要である。成形体密度が高いほど焼結時の収縮量が少なくなり、焼結時に割れや反りの問題が発生する確率が低くなる。また、粉末の比表面積が大きい粉末は焼結の駆動力が高くなる反面、粉末の凝集によって低密度二次粒子を形成するので成形体密度が低くなる。

通常ITO焼結体原料として使用されている In_2O_3 粉末のBET比表面積は10から $15\text{m}^2/\text{g}$ 以上(一次粒子径で $0.1\mu\text{m}$ 未満)であるが⁹⁾、当社ITO粉末は上記粉末設計の観点から 0.1 から $0.3\mu\text{m}$ のやや大きめの一次粒子径で低凝集性の粉末となるように設計されている。

以下に、当社ITO粉末を湿式ボールミル6時間行ったスラリーを乾燥した後に加圧成形した場合の焼結特性について述べる。焼結体密度については、一般的には相対密度で記載した方が分かりやすいのであるが(In_2O_3 と SnO_2 の真比重から計算される 7.15 や $7.16\text{g}/\text{cm}^3$ を真比重として相対密度が計算される)、ITOの場合、Sn固溶による酸素欠損の生成や中間化合物相の生成があるために真比重が明確でない。このことから以下では実密度で表記する。焼結体密度が $7.12\text{g}/\text{cm}^3$ であれば、おおよそ相対密度は99.5%である。

第9図にはディラトメーターによってITO粉末の焼結収縮挙動を測定した結果を示す。焼結収縮は1100から1200程度で開始し、1400から1500の温度範囲に最大の焼結収縮速度を示す領域が存在する。このことから成形(圧力)及び焼結条件(温度や保持時間)を最適化すれば、1500程度で高密度な焼結体を得られる事が予想される。

第9図 ITO粉末焼結収縮速度

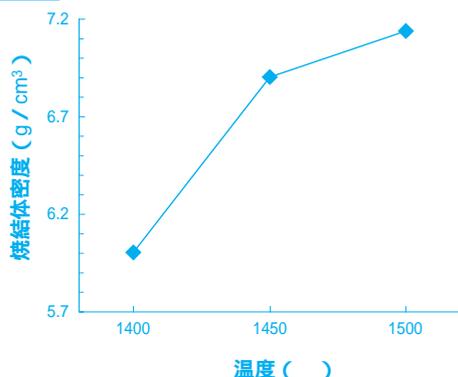


【成形条件】CIP $1.8\text{t}/\text{cm}^2$ 【収縮測定条件】昇温 300 /hr.
雰囲気： O_2

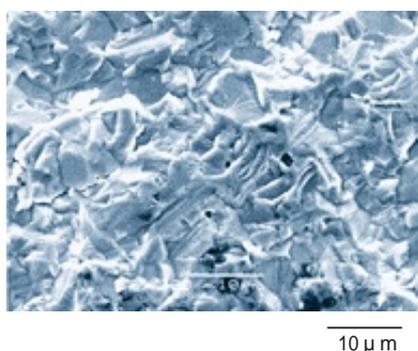
第10図には、造粒にしてCIP成形した場合の焼結温度と焼結体密度の関係を示す。 $2.5\text{t}/\text{cm}^2$ 圧力でCIP成形した場合の成形体密度は 3.8 から $3.9\text{g}/\text{cm}^3$

であり、1500 の焼結で7.14g/cm³にまで緻密化した高密度焼結体が得られる事が分かる。この高密度焼結体は、第11図の破断面SEM写真が示すように、僅かに微細気孔が残存しているものの十分に緻密化していることが分かる。

第10図 ITO粉末焼結温度と焼結密度の関係



第11図 高密度ITO焼結体 破断面SEM写真



おわりに

中和共沈法を基本とした当社ITO粉末は、低凝集でSnの分散性が優れる事から高密度のITOスパッタリングターゲットを製造する原料粉末として適している。ITOはFPD産業界において今後も需要の増加が十分に期待されることから、更に厳しくなるであろう原料粉末への要求を品質およびコストの両面でクリアできるよう更なる改良を進めていきたい。

また、本稿では記載しなかったが、ITOに関しては使用済みターゲットからのInの回収も重要不可欠な技術課題であり、当社の粉末製造プロセスが活かせる低コストなサイクルプロセスも現在開発中である。

引用文献

- 1)透明導電膜の技術, 日本学術振興会 透明酸化物質・電子材料第166委員会編(1999)
- 2)中島, 熊原, 館野, 月刊ディスプレイ, 9月号, 68(1999)
- 3)工業レアメタル, No.118, 116(2002)
- 4)特開平9-221322 など
- 5)Enoki, J. Etigoya, H. Sato, J, Mater. Sci., 26, 4110(1991)
- 6)尾野, 月刊ディスプレイ, 9月号, 63(1999)
- 7)渡辺, セラミックス, 31, No.10, 847(1996)
- 8)瀬戸, 機能材料, 8月号, 18(8) 43(1998)
- 9)特開平6-48816, 特公平6-68935 など

PROFILE



藤原 進治
Shinji FUJIWARA
住友化学工業株式会社
筑波研究所 光電材開発グループ
主席研究員



沢辺 佳成
Yoshinari SAWABE
住友化学工業株式会社
筑波研究所 光電材開発グループ
主任研究員



黒飛 義樹
Yoshiki KUROTOBI
住友化学工業株式会社
筑波研究所 光電材開発グループ
主席研究員



三枝 邦夫
Kunio SAEGUSA
住友化学工業株式会社
筑波研究所 技術室
主席研究員

カラーフィルター製造プロセスにおけるレジストコーティング技術の開発

新エスティーアイ テクノロジー(株)
 松本 力也
 酒井 昭雄
 高橋 一司
 住友化学工業(株) 生産技術センター
 村上 則夫

Development of the Resist Coating System for Color-filter Manufacturing Process

NEW STI Technology, Inc.
 Rikiya MATSUMOTO
 Akio SAKAI
 Kazushi TAKAHASHI
 Sumitomo Chemical Co., Ltd.
 Process & Production Tech. Center
 Norio MURAKAMI

Today, market of Liquid Crystal Display (LCD) is growing rapidly, especially, in a field of application like Note PC, monitor, Flat Panel Display TV set, and PDA (Portable Data Assistant). Also further growth of LCD market is expected. To meet the market requirement, to improve productivity, and to have a flexible price decision, we had decided to construct a 5th Generation line, where more than 1m² of glass substrate is treated. In this report, development of Capillary Coater System using capillarity of color resist, which can be applied to the 5th Generation line, is introduced.

はじめに

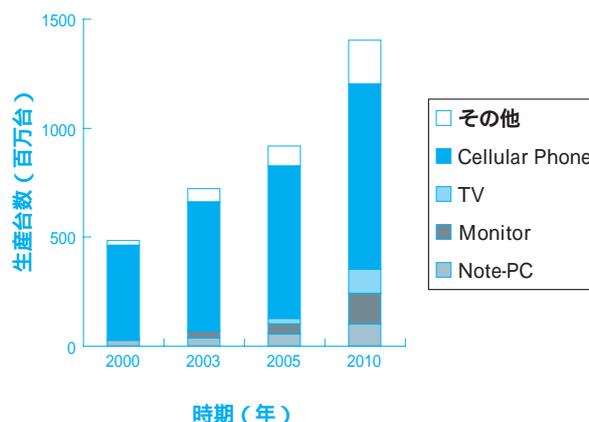
1980年代に開発が始まったカラー液晶(以下LCDと称す)は、ノートパソコンの普及と連動して大きく成長し、2000年には、その市場規模が2兆円を越えるに至っている。

LCDの用途も、LCDの揺籃期にはノートPC限定であったが、ノートPCの性能向上にあわせた表示性能の向上、価格低下に応える形での生産技術の革新、さらには通信インフラの整備など環境の充実によって、ノートPC以外の用途(携帯電話、モニター、ゲーム機など)への展開が図られている(第1図)。

また、LCDのパネルサイズについても大型化が顕著で、当初、対角10.4インチ(10.4型)を標準画面サイズとしてスタートしたノートPC用も、最終的にはA4サイズのノートPCに搭載可能な範囲での最大となる15型に収束すると考えられており、さらに一昨年来、成長が著しい液晶モニターも、現在主流である15型~18型から、最大サイズとして25型前後まで拡大することが予想されている。

さらに、昨年登場したLCD-TVも薄型・軽量・省

第1図 TFT液晶パネル市場予測(生産台数)



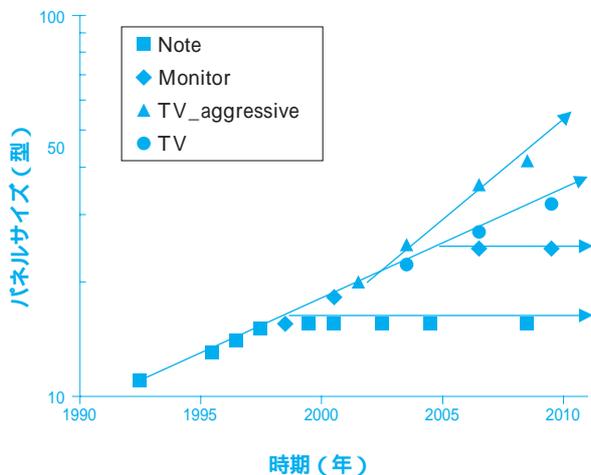
電力・長寿命などの特徴により急速に拡大する兆候が見えてきており、20型級までのパーソナルユースを中心としながらも、30型級までのファミリーユースへも拡大していくものと予想されている。

この様に、いまやLCDは、数量の拡大・製品の大量生産化と同時並行で市場の多様化が進行している¹⁾状況にある(第2図)。

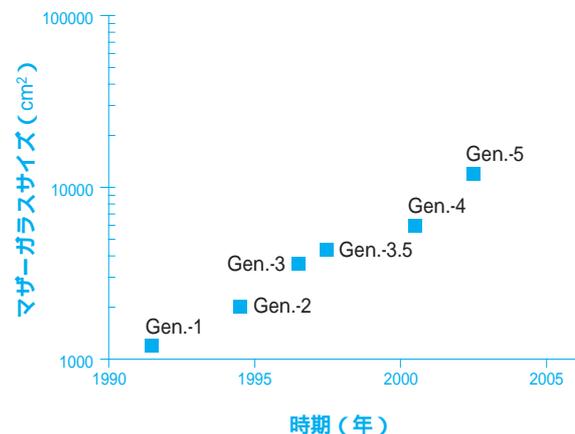
LCDの本格的な量産は、1991年前後に操業を開始した第1世代の製造ライン(代表サイズ300×400mm)に始まった。その後、1994年に第2世代(代表サイズ400×500mm)、1996年に第3世代(代表サイズ550×650mm)、1997年に第3.5世代(代表サイズ620×750mm)が稼動を始めたが、本年3月には、ついに1m超の第5世代ライン(1000×1200mm以上)が稼動するに至っている(第3図)。

当社においても、住友化学工業株・東友ファインケム株との共同出資で最新鋭の第5世代カラーフィルターラインの建設を決断し、建設と並行して、技術的な準備を行ってきた。

第2図 パネルサイズ拡大のロードマップ



第3図 TFT液晶ガラス基板サイズと生産ライン世代



大型ガラス基板対応のコーティング技術

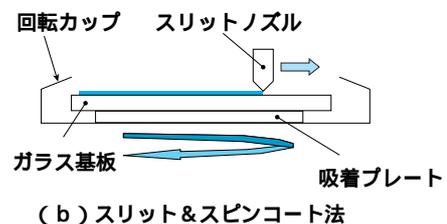
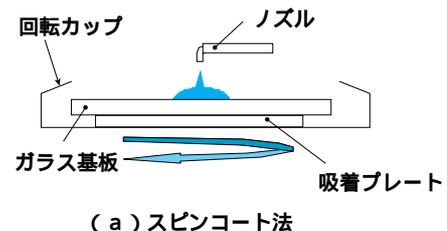
カラーフィルターの製造では、カラーレジストなどのフォトレジストやオーバーコートなどの各種の塗布

液をガラス基板上に塗布し、必要に応じて露光・現像を行ない、熱硬化する操作が繰り返し行なわれる。したがって、コーティング技術はカラーフィルターの生産を左右する重要な技術である。

従来、カラーフィルターの製造に関わるコートにはスピンコートが採用されてきた。スピンコートは上部のノズルよりレジストなどの塗布液を吸着プレートに固定させたガラス基板に滴下した後、ガラス基板を高速回転し、基板上に発生する遠心力と材料の表面張力によりガラス基板全面に塗布液を均一に広げるコーティング法である(第4図(a))。これは均一な膜厚の塗膜を大面積に比較的容易に形成できる利点がある。しかし、塗布液の利用効率が極端に低く、塗布液の95%以上が無駄に消費される点が課題とされる。

この課題に対して、スリットノズルを用いたプリコートとスピンコートを組合せることで塗布液の利用効率を向上するスリット&スピンコート法が考案され、第3世代ラインから導入が始まった(第4図(b))²⁾。この方式は、従来の中央滴下ノズルをスリットノズルに変えたもので、中央滴下方式と比べ、少量の塗布液でガラス基板全体に予備塗布することができ、その後、スピンコート法で従来の方式と同様に均一な膜厚が得ることができる。この方式により、スピンコート法に対して、塗布液利用効率を55%程度改善することができた。

第4図 従来のコーティング方式



しかし、第5世代以降の大型ラインでは、たとえスリット&スピンコート法のような省液型のコーティングを採用しても、次のような問題が想定される。

- ① 変動費(塗布液消費量)が大幅にアップする
- ② 巨大な部品の調達が困難となる
- ③ 初期投資が大きい
- ④ フットプリントが大きい

とくに大型ラインを建設する理由の一つである価格競争力強化の観点からは、①の変動費の増加は致命的であるため、次世代の省液塗布技術の開発が脚光を浴びている。

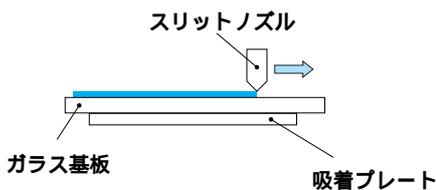
これまでも、スピンの代わりに省液型の精密コータをカラーフィルターの製造へ適用することは試みられている。このようなコータの例としては、ワイヤーバーコータ、スプレーコータ、ロールコータ、スリットコータ、メニスカスコータ、キャピラリーコータなどが挙げられる³⁾。さらに、最近では、パターンニングを同時に行うインクジェット法も革新的な塗布方法として注目されているが、現時点では量産化に向けての課題がいくつか残っており、スリットノズルを用いるスリットコータとキャピラリーコータが次世代のコータとして最も実用化に近いと考えられている。

第1表に各種コータの性能比較を示す。また、第5図にスリットコータを示す。

第1表 各種コータの比較

装置	膜厚均一性	塗布液利用率	塗布液物性適用範囲	スリーブット	大型基板対応
スピコータ		x			
スリット&スピン					
スリットコータ					
キャピラリーコータ					

第5図 スリットコータ



キャピラリーコータの開発

われわれは、新ラインの競争力確保のためには変動費の大幅な低減が必須課題であり、それを実現するためのコーティング技術として、キャピラリーコータが最有力と判断し、技術検討に着手した。その結果、基本的な技術的課題を克服でき、カラーフィルター量産にむけてのコータとして有望との見解が得られたので、本稿で、その開発状況を紹介します。

キャピラリーコータは、上方に向けたスリット状のノズルを使用し、毛細管現象によって上昇する塗布液を反転保持したガラス基板の下面にコートするものである⁴⁾。キャピラリーコータの利点としては、

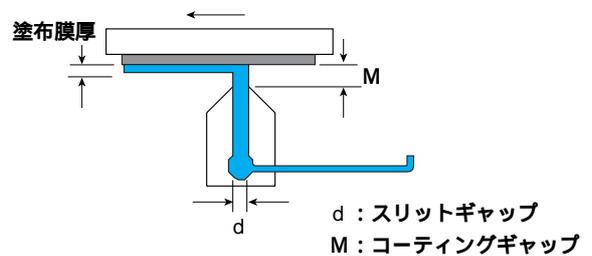
- ① レジストの供給に脈動が生じないため、良好な膜

厚均一性が得られる

- ② ノズルスリットの隙間を広くとれ、ノズルの加工精度への要求が厳しくない
- ③ ガラス基板とスリットノズルの隙間を大きくとれ、吸着プレートの精度、ガラス基板の平坦性への要求が厳しくない

等があるが、反面、ガラス基板を反転するためスリーブットが遅い、膜厚制御パラメータが多い等の課題がある。なお、キャピラリーコータでは、塗布膜厚を支配する因子としてスリットギャップ(d)、コーティングギャップ(M)、コーティング速度などが挙げられる(第6図)。

第6図 膜厚制御パラメータ



1. 開発目標

カラーフィルターの品質を左右する重要な因子として、膜厚均一性と塗布膜の外観(ムラ)の2つがある。各々について次の目標を設定した。

① 膜厚精度

塗膜の膜厚精度は、カラーフィルターに要求される品質レベルより、目標を平均値±2%以内とした。

② 塗膜の外観

カラーフィルターの種々の欠陥・外観不良は最終製品である液晶パネルの欠陥に直接結びつくため、少なくとも塗布膜段階でムラが見えないことを必要条件とした。

2. 膜厚の制御

カラーレジスト塗布における膜厚と、第6図に示した膜厚制御因子との関係の一例を第7図に示す。

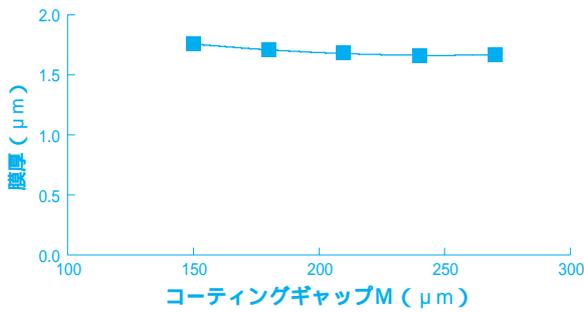
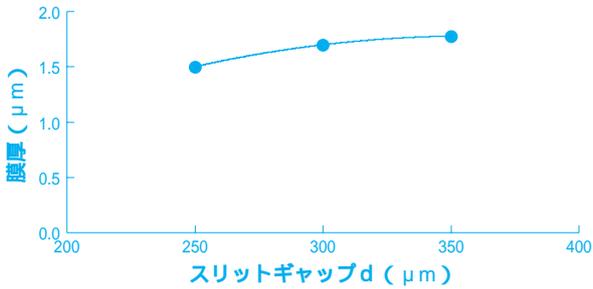
キャピラリーコータは、スリットギャップ、コーティングギャップといった機械精度に対して膜厚変動が少ないことから、品質の安定性に好適であると言える。

3. 塗布方向の膜厚均一性

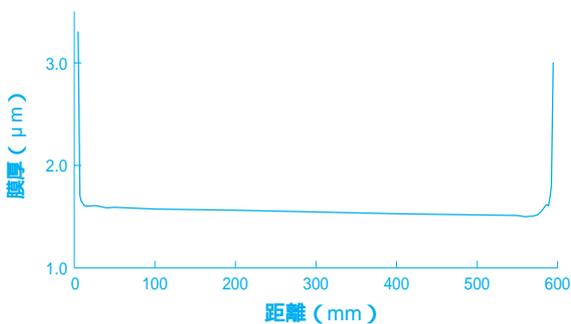
塗布方向の膜厚プロファイルの一例を第8図に示す。塗布距離(時間)が長くなるに従って膜厚の減少があることがわかる。

この膜厚変化は、配管やスリットノズルの壁面抵

第7図 各種パラメータの膜厚特性



第8図 塗布方向膜厚分布



抗や、塗布液の粘度が大きい結果、塗布液の消費に対する供給の遅れが発生し、塗布距離(時間)に応じてスリットノズル先端部の毛細管上昇高さが徐々に低下していくことで発生した現象と考えた。

これに対して、スリットノズル内面の壁面抵抗の低減、および配管、継手の配管抵抗の低減と補償方式を加味することで対策を行なった結果、幅広い塗布液の物性(粘度)に対応することが可能となった。

4. 周辺部処理

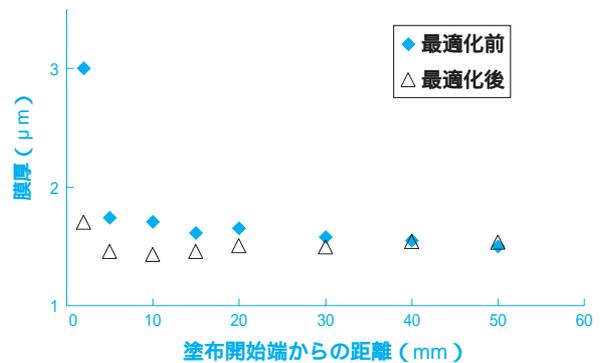
また、第8図では、膜厚の連続的な変化とは別に、塗布開始および終了部においてスパイク状の厚膜部が発生している。このような厚膜部は、現像後にも線状に残留し、ラインを汚染する危険性があるため、対応が必要である。

5. 塗布開始部の膜厚低減対策

キャピラリーコートは、ガラス基板に塗布液を最初に接触させる(接液と呼ぶ)際に、ノズルスリット先端

部にビード(液溜り)を形成する必要がある。塗布開始部の厚膜化は、そのビードの影響によるものであるため、ビードの最小化が膜厚低減の有効な手段と考えられた。そして接液時の条件(液面高さ、接液時間および吸着プレート加速時間など)の最適化を行なった結果、塗布開始位置の厚膜化を回避することができた(第9図)。

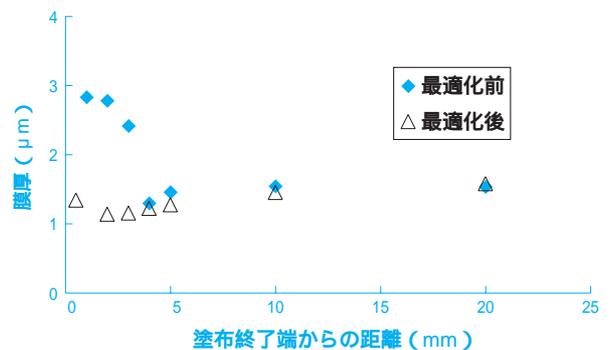
第9図 塗布開始部の膜厚



6. 塗布終了部の膜厚低減対策

いっぽう、塗布終了部においては、ガラス基板からレジストを切り離す(離液と呼ぶ)際に余剰なレジストがガラス基板に留まることにより厚膜化する。このため離液動作における余剰レジスト量を最少化することが膜厚低減の有効な手段と考え、離液条件を最適化することで、塗布終了部の厚膜化が抑制可能であることが判った(第10図)。

第10図 塗布終了部の膜厚

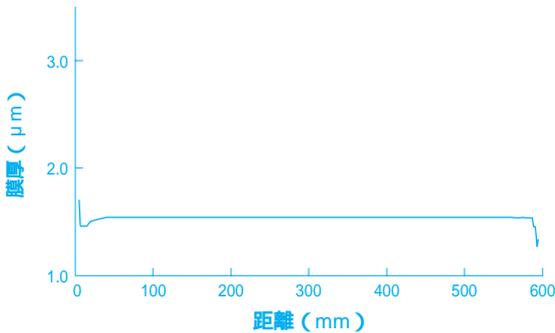


以上の最適化検討により得られた塗布膜の膜厚プロフィールを、第11図に示す。目標としていた膜厚均一性±2%以内が達成可能であることが確認できた。

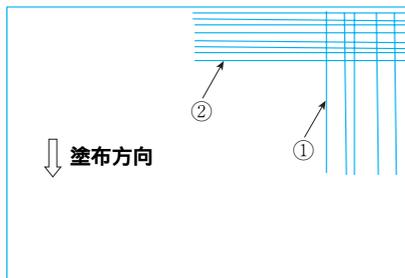
7. 外観

カラーフィルターの製造で、最もデリケートな問題のひとつに、外観不良(ムラ)があり、塗布~バークのすべての工程において細心の管理が要求される。

第 11 図 塗布方向膜厚分布(対策後)



第 12 図 塗布外観不良



①縦スジムラ ②横段ムラ

キャピラリーコータの塗布工程起因と考えられる代表的な外観不良(第 12 図)と対策例を述べる。

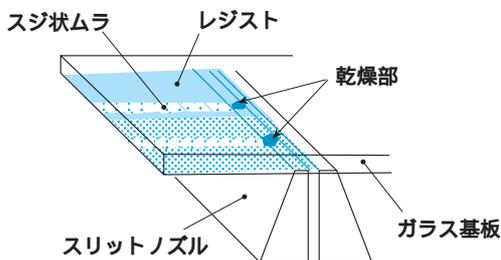
8. 縦スジムラ

塗布方向に発生するスジ状のムラであり、発生原因はノズル先端部の異常、すなわち

- ① 異物の混入
- ② スリットノズル先端部の乾燥
- ③ 気泡の形成

などが考えられる。このため、ノズル先端の正常状態を維持するための清掃、乾燥防止、ならびに異物や気泡除去のためのフィルタリングが重要である(第 13 図)。

第 13 図 スリットノズル乾燥部イメージ



9. 横段ムラ

塗布方向に垂直に発生する横段状のムラであり、解析の結果、装置駆動系の振動が原因であり、装置系の振動対策が重要である。

量産対応への取り組み

以上述べてきたように、膜厚均一性ならびに塗布膜の外観について、開発目標を達成できた。

いっぽうで、カラーフィルター量産設備としては以下の点を考慮する必要がある。

- ① タクトタイム(製品の流動間隔時間)
- ② スリットノズル先端の乾燥防止技術の確立
- ③ 装置精度の維持(メンテナンス性)

今回の技術検討をとおして、これらの点についても知見が得られたため、実機レベルの装置設計に反映することが可能となった。

おわりに

1m 角超の大型ガラス基板に対応可能な精密コーティング技術は、第 5 世代ライン以降のカラーフィルター製造におけるキーテクノロジーのひとつといえる。

冒頭で述べたようにこの目的に合致し、十分な信頼性を備えたコータは未だないのが現状であるが、我々は、キャピラリーコータを用いて、カラーフィルターのいくつかの技術要素に関して、膜厚均一性、外観品質など基本的性能が達成可能であることを確認した。

今後、オーバーコート剤等、高粘度材料に対しても対応できるよう、技術の拡大を図り、第 5 世代ライン以降のコータとして、カラーフィルター製造に全面展開してゆきたいと考えている。

最後に、今回の開発にご協力いただいた装置メーカーなど関係者各位に、この場を借りて謝意を表す。

引用文献

- 1)「Production Cost Saving(PCS)FPD phasIV Roadmap」報告書, SEMI Japan(2002)
- 2)月刊 FPD Intelligence 2000(4), 74
- 3)コーティング技術, 技術情報協会, 418(1999)
- 4)コンバーテック 6, 40 - 47(2000)



松本 力也
Rikiya MATSUMOTO
新エスティーアイ テクノロジー株式会社
新技術開発部



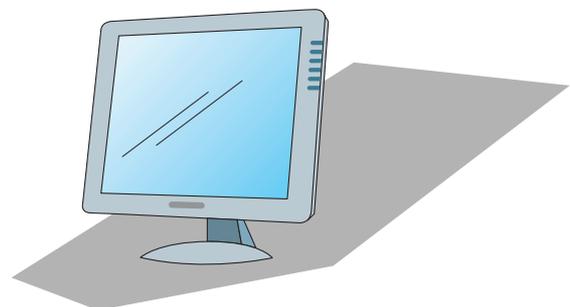
高橋 一司
Kazushi TAKAHASHI
新エスティーアイ テクノロジー株式会社
新技術開発部
プロセスグループリーダー



酒井 昭雄
Akio SAKAI
新エスティーアイ テクノロジー株式会社
新技術開発部



村上 則夫
Norio MURAKAMI
住友化学工業株式会社
生産技術センター
主任研究員



液晶バックライト用アクリル材料 と成形技術の開発

住友化学工業(株) 基礎化学品研究所

真 鍋 健 二
山 崎 和 広
西 垣 善 樹
前 川 智 博

Development of Polymethyl Methacrylate and its Molding Technique for Light Guides in LCD Back Light Systems.

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Basic Chemicals Research Laboratory

Kenji MANABE

Kazuhiro YAMASAKI

Yoshiki NISHIGAKI

Tomohiro MAEKAWA

Recent developments of polymethyl methacrylate and its molding technique for light guides in LCD back light systems will be reported in this paper. Polymethyl methacrylate (PMMA) is one of key materials making up backlight systems for LCDs. For lap top computers or monitors, exceptionally transparent PMMA is used as a material for light guides in their backlight systems. On the other hand, opaque PMMA sheet that diffuses light from light sources is used for large size LCD-TVs. In this paper, our developments of materials for light guides and diffuse sheets will be outlined, then our novel molding technique that is quite suitable to mold large size light guide plates in back light system of large monitors will be described.

はじめに

液晶表示装置(Liquid Crystal Display : LCD)は薄型、軽量、低消費電力などの特徴を生かして、高度情報化時代に必須の表示装置としてノートパソコン、液晶モニター、液晶テレビ、携帯電話など幅広い製品に用いられている。これらの製品の中で特に10型以上の大型のLCDに分類されるノートパソコン、液晶モニター、液晶テレビは第1図に示すように堅調な需要予測がなされている。このLCDには面状光源としてバックライトが用いられているが、その構成材

料として後述する導光板あるいは拡散板が用いられている。この導光板あるいは拡散板には材料の透明性と耐光性の観点から主としてアクリル材料が用いられており、2001年度はこれら導光板用のアクリル材料の需要が約1万5千トン~2万トンにまで拡大したと推定している。

ここでは、この液晶バックライトに用いられている当社のアクリル材料と当社で開発した大型液晶モニター用の導光板の成形加工技術について述べる。

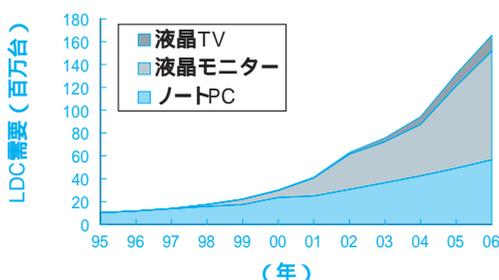
液晶バックライトの構造

液晶バックライトのこれまでの技術開発動向については総説¹⁾が出されているので、ここでは割愛し、現在の中大型液晶ディスプレイに用いられているバックライトの構造について第2図を用いて説明する。

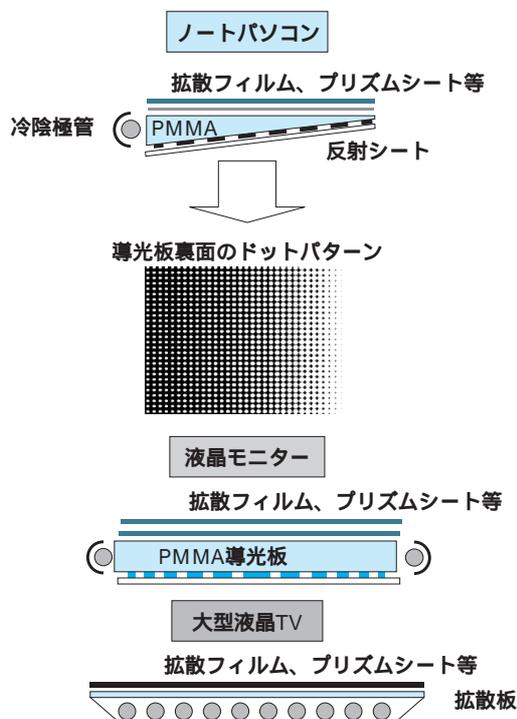
1. ノートパソコン用液晶バックライト

現在主流となっている14~15型のノートパソコンに用いられるバックライトの構造は断面を見ると第2図の上段に記載したような構造になっている。このパッ

第1図 ノートパソコン、液晶モニター、液晶テレビの需要推移と見通し



第2図 バックライトの構造



クライトのように冷陰極管をバックライト(導光板)の側面に装着したものをエッジライト式バックライトと称し、このような形状の導光板は楔型導光板と呼ばれる。この導光板の寸法は冷陰極管を配置する側(入光側)の厚みが2~2.2mm、その反対側(反入光部)の厚みが0.6~1.0mm程度であり、この数年で薄型化が進行した。この導光板の裏面には冷陰極管から入光した光を液晶に効率的かつ均一に導くために、従来は白色のドット印刷が施されていたが、近年はコストダウンと性能アップを目的として金型あるいはスタンプの微細なドット形状を射出成形時に転写したものが主流になっている。この導光板の裏面に施されるドット印刷あるいは金型等から転写するドットパターンは入光部近傍が粗で反入光部が密なパターンとなっているが、このパターンがバックライトとして輝度の高さと面内の輝度の均一性を左右するためバックライトメーカーの重要なノウハウになっている。この導光板の下面には反射シート、上面にはプリズムシートや拡散シートといった各種機能性フィルムが組み合わせて用いられている。

2. 大型液晶モニター用バックライト

CRT モニターの代替品として、ここ数年急速に市場が拡大しつつある15型以上の大型の液晶モニターに用いられるバックライトの構造は第2図の中段に記載したような構造になっており、現在はPMMAのキャスト板あるいは押出板から切削加工により切り出し、その後シートの裏面に白色のドット印刷が施されてい

る。この導光板の上下にもノートパソコンと同様に各種の機能性フィルムが組み合わせられてバックライトユニットに仕上げられている。この大型の液晶モニターでは冷陰極管を複数本(長辺1灯~3灯×2)使用して画面の明るさを確保する必要があるため、導光板に用いるシートの厚みは画面サイズ等に比例して厚くなっており、現在は5~12mmのPMMAシートが用いられている。この製品についても市場の拡大とともに生産性の向上(=コストダウン)を目的として、射出成形による製品化が一部では始まっている。

3. 大型液晶テレビ用バックライト

1995年にシャープから「ウィンドウ」の商品名で大型(10.4型)の液晶テレビが製品化された。その後、シャープは2000年に「AQUOS」という商品名に変更し、28型の大型液晶テレビを市場に投入後、2001年には30型が製品化され、2002年には37型の大型液晶テレビが製品化されるとのことである。現在では日本メーカーのみならず韓国メーカーも最大で40型の大型液晶テレビを製品化しており、今後は台湾メーカーもこの市場に参入する見込みである。この液晶テレビでは20型程度の大きさまでは先述の大型液晶モニターと同様のエッジライト方式が採用されることが多いが、20型を越えるようなサイズになると画面の明るさの観点から第2図の下段に記載したような直下型のバックライトが用いられている。この方式では冷陰極管の真正上部分と冷陰極管の間に相当する部分の明るさの均一性が要求されるため、白色の拡散板(2~3mm)が用いられている。この直下型バックライトでは冷陰極管が約30mm間隔で拡散板の下面に複数本(例:20型では10本)配置した構造をとっている。バックライトユニットとしては冷陰極管の下面に白色反射板、拡散板の上面に各種の機能性フィルムが積載された構成になっているが、この機能性フィルムの構成についてはメーカーにより異なっている。

液晶バックライト用アクリル材料

1. 射出成形用アクリル材料

一般に導光板射出成形用アクリル材料には以下の物性が要求される。

- ① 透明性(低異物、低熱着色)
- ② 耐熱性(耐熱変形性)
- ③ 易成形性(高流動性、低微粉量、耐熱分解性)
- ④ 機械強度(離型時の割れ、カケが生じにくいこと)
- ⑤ 耐光性(高輝度冷陰極管に対する材料の劣化や着色がないこと)
- ⑥ 低吸湿性(吸湿による寸法変化が小さいこと)

当社の導光板用の射出成形用アクリル材料として、

スミベックス®MG5(通常グレード)、スミベックス®MGSS(良流動グレード)の2グレードを製造、販売しており、最近では低吸湿グレードとしてスミベックス®HSを開発、上市した。各グレードの物性を第1表に示す。

透明性はバックライト用導光板の材料としては最も重要な物性である。エッジライト方式のバックライトでは導光板のエッジから冷陰極管の光を入れ、その反対側のエッジまで光を透過させる必要がある。従って第3図に示すように20cmの長い光路での分光スペクトルにおいても、全ての可視光域で吸収、散乱による光の損失が少なく、波長依存性の少ない高い透過率が必要とされる。当社のPMMAパルク重合技術で得られるアクリル材料はこの極めて高い透明性を可能にしている。MG5グレードは導光板グレード用として一般のアクリル材料以上に異物管理を強化し、さらに着色防止技術、微粉低減対策等が施された材料となっている。

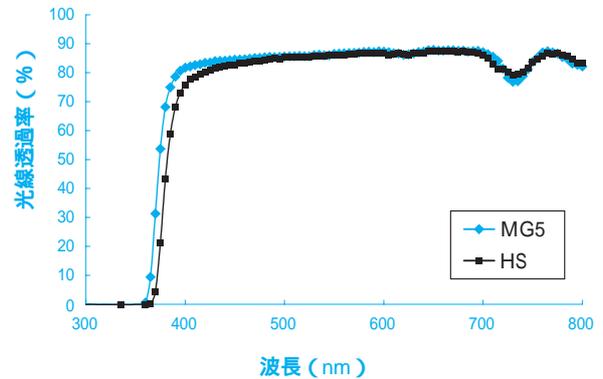
MGSSはノートパソコン用の楔型導光板の材料に用いられることが多い。この楔形状の導光板に用いられる射出成形用アクリル材料には楔の先端まで樹脂を充填させるために高い流動性が要求される。一般に、

第1表 光学用アクリル材料の物性

物性項目	試験方法	単位	グレード		
			MG5	MGSS	HS
比重	JIS K7112 (A法)	-	1.19	1.19	1.15
光学特性					
屈折率	JIS K7142	-	1.49	1.49	1.52
全光線透過率	JIS K7361-1	%	92	92	91
曇価	JIS K7136	%	<0.5	<0.5	<0.5
熱的性質					
ピカット軟化温度	JIS K7206 (B50)		107	106	101
荷重たわみ温度	JIS K7191 (Af法1.82MPa)		99	96	95
流動性	JIS 7210 (230 37.3N)	g/10分	5	10	8
機械的性質					
引張り破壊応力	JIS K7162	MPa	72	63	77
引張り弾性率	JIS K7162	MPa	3100	3100	3200
引張り破壊歪	JIS K7162	%	3	2	4
曲げ破壊応力	JIS K7171	MPa	115	94	122
曲げ弾性率	JIS K7171	MPa	3200	3200	3200
シャルピー衝撃値	JIS K7111 (ノッチ付)	kJ/m ²	1.4	1.3	1.3
吸水特性					
吸水率(24Hr)	JIS K7209	%	0.3	0.3	0.15
飽和吸水率		%	2.1	2.1	0.8
寸法変化(飽和)		%	0.55	0.55	0.25

注)上記の表に記載のデータは代表値であり、保証値ではありません。

第3図 20cmの光路長における各種材料の分光透過スペクトル



PMMAの低分子量化とアクリル酸アルキルエステルの共重合の組み合わせによりアクリル材料の流動性を高めることができるが、これらの手法だけでは材料の機械強度あるいは耐熱性が犠牲となる。MGSSグレードは耐熱性を維持しつつ、PMMAに分歧構造を導入する事で流動性と機械強度のバランスを最適化し、且つ添加剤処方を最適化することにより離型時の割れやカケが起りにくい導光板用射出成形材料となっている。

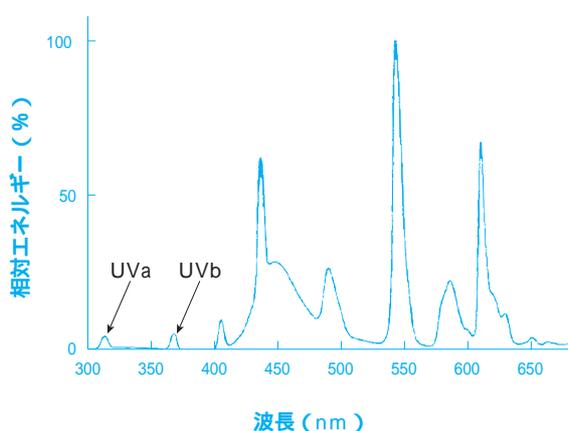
近年、ノートパソコンの軽量化に合わせて、バックライト導光板の薄肉化が進む中、アクリル材料の吸湿による寸法変化に伴う反りが問題となってきている。各社において脂環式オレフィン等の低吸湿透明材料が開発されているが、アクリル材料に比べ透明性、耐光性が劣り、価格の面でも折り合っていないのが実状である。我々は低吸湿材料としてHSグレードを開発した。HSグレードの吸湿性はMG5やMGSSなどのアクリル材料の半分程度で、透明性、耐光性についてはアクリル材料に近いレベルにある。

2. 大型液晶モニター用アクリル材料

デスクトップ型パソコンの液晶モニターに使用されている導光板の多くはシート材料が用いられている。この大型液晶モニターも薄型、軽量というニーズはあるが、ノートパソコン程ではない。一方で、液晶モニターはCRTモニターの代替であることからCRTと同等以上の輝度が要求されている。そのため、先述したように、冷陰極管は複数本使用され、5~12mmの比較的厚いアクリルシート材料の対面のエッジから光を入射させる方式をとっている。この導光板用シート材料についても先述の射出成形用アクリル材料同様、高い透明性と耐久性が要求される。特に、大型液晶モニターでは面積が大きいことに加え高輝度にする必要があるため、高出力の冷陰極管を4本以上使用していることが多い。この高出力の冷陰極管の発光スペクトルを見ると400nm以下の紫外線も含まれてい

るため(第4図) 冷陰極管の熱との相乗効果で長期間の使用に伴い導光板自体や他の部材が黄変・劣化してしまう可能性がある。導光板や他の部材が黄変・劣化すると輝度低下以外にバックライトから出光する光の色度が変化するため液晶パネルの色相も悪くなる問題がある。この対策として、冷陰極管自体に紫外線をカットする技術²⁾、アクリル材料にベンゾトリアゾール系やベンゾフェノン系、サリチル酸系等の紫外線吸収剤を配合する技術³⁾⁴⁾がある。我々は種々の紫外線吸収剤を配合したアクリル材料について評価し、可視光の損失が極めて少なく、アクリル材料の変色・劣化の要因となる370nm以下の短波長の光を吸収できるマロネート系紫外線吸収剤を導光板に適用した。このマロネート系の紫外線吸収剤を用いるこ

第4図 冷陰極管の発光スペクトルの一例



第2表 紫外線吸収剤種類とバックライトとしての性能比較

	UVA量 ppm	輝度 %	色度	
			x	y
ブランク	0	100	0.363	0.335
マロネート系	100	100	0.363	0.335
ベンゾトリアゾール系	100	97	0.364	0.339

第3表 紫外線吸収剤の種類と耐久試験前後の光学特性比較

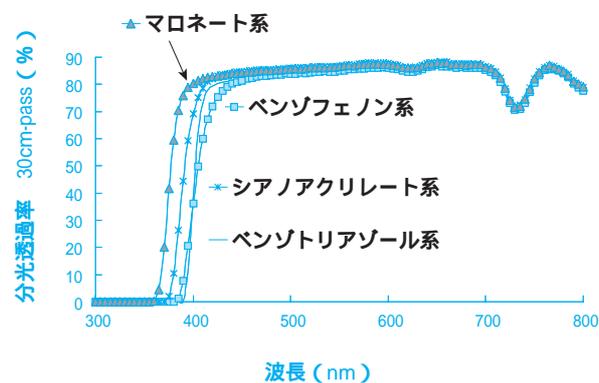
UVA種類	30cm-pass Tt (%)		30cm-pass YI	
	初期	UV 1500hr	初期	UV 1500hr
ベンゾフェノン系	78.0	-	6.0	-
シアノアクリレート系	82.3	81.4	3.4	4.5
ベンゾトリアゾール系	78.1	75.7	4.2	4.5
マロネート系	84.2	82.1	3.2	3.8

注) 光学特性は30cmの光路長で分光透過スペクトルを測定し、光線透過率(Tt)としては380~780nmの波長域の平均透過率を算出した。

とで第2表、第3表、第5図に示したように、可視光は十分透過し、輝度および色度については紫外線吸収剤を添加していない材料と同等で、耐久性が十分な導光板用アクリル材料を開発できた⁵⁾。

この導光板用アクリルシート(スミペックス®E011)について、第4表に物性をまとめた。他の材料に比べて長光路(30cmパス)の透過率が高く、導光板としての輝度が高く、耐久性も十分であることがわかる。なお、輝度については第6図の方法で14.1型のバックライトユニットを作成し、441ポイントについて測定を行ない、平均をとった。

第5図 用いた紫外線吸収剤とシートの分光透過率測定結果

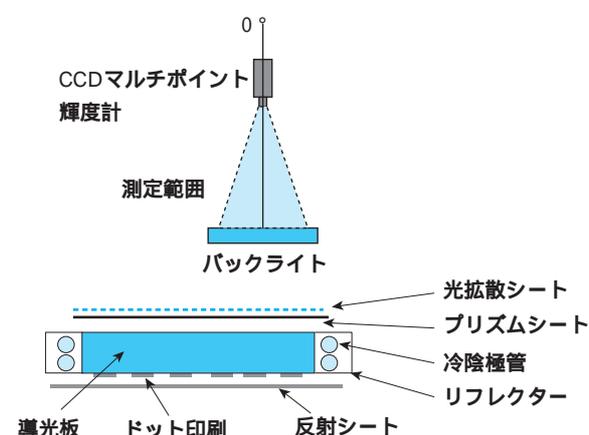


第4表 各種アクリルシートの光学性能とバックライト輝度性能

	製品			耐久試験後(QUV200hr)	
	透過率	YI	輝度 cd/m ²	透過率	YI
E011	88%	3	1340	85%(-3%)	3(+0)
アクリル材A	78%	1	1185	70%(-8%)	2(+28)
アクリル材B	78%	3	1292	75%(-3%)	5(+2)
アクリル材C	78%	5	1217	76%(-2%)	7(+2)

注) 透過率は30cmの光路長で分光透過スペクトルを測定し、380~780nmの波長域の平均透過率を求めた。

第6図 導光板の輝度性能評価方法



3. 直下型バックライト用光拡散板

大型液晶モニターは、省スペース化できるという特徴もあり、CRTから急速に置き替わってきている。一方、家庭用TVについてもシャープ株を中心に液晶テレビの製品化が行なわれており、液晶テレビの市場が急速拡大してきている。液晶テレビは15～17型が主流の液晶モニターよりも大型化し、かつ既存の直視管CRTタイプのTVと同等の高輝度にする必要があるため、導光板を用いたエッジライト方式では光量(輝度)が不足する問題点がある。このため、20型以上の液晶TVでは、冷陰極管を液晶パネルの背面に多数本装着して面光源とする方法が主流となっている⁶⁾。この場合、冷陰極管の真上に相当する部分が明るく、冷陰極管と冷陰極管の間に相当する部分が暗くなる問題(ランプシルエットが見える問題)がある。バックライトユニットメーカーでは反射板の形状の最適化や、各種機能性フィルムとの組み合わせによる最適化が行なわれている。我々はアクリルシートメーカーとして、この直下型バックライトに用いる拡散板としてランプシルエットを消しながら、高い光透過性を持ったシート材料の開発に取り組んだ。

1) 直下型バックライト用光拡散シート材料

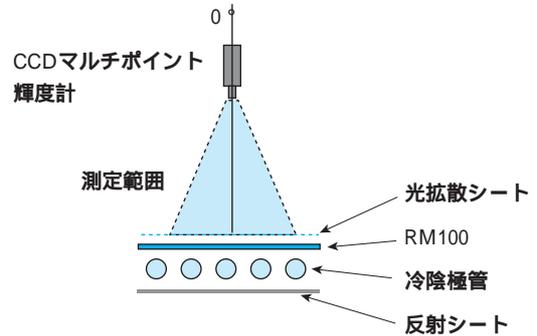
当社は、これまでに直下型バックライト用拡散板と類似のニーズ(ランプシルエットが見え難く、高い光透過性)がある照明カバー用アクリルシート材料(スミペックス[®]RT132やE070)を開発してきた。今回、この照明カバー用材料で培ってきた技術をベースにして、拡散剤の最適化による光学特性の制御に加え帯電防止剤の添加によりシート自体に帯電防止性を付与した直下型バックライト用光拡散板を開発した。まず、2000年には照明用材料と同様の光源色再現特性を持ったRM100を上市した。この材料については、さらに光学性能を向上して欲しいという要望が強く、我々は直下型バックライト用に特化した高輝度タイプのRM400を2001年に開発した。第5表にこれらのシート材料の物性を示す。RM400はRM100に比べて直下型バックライト用の拡散板として優れた性能を示していることがわかる。第7図には

第5表 各種拡散板のバックライト性能

項目	単位	RM100	ユーザー目標	RM400
輝度	cd/m ²	380	> 400	418
輝度ムラ	-	1.015	< 1.02	1.018
x		0.292	0.29 - 0.30	0.297
y		0.297	0.29 - 0.30	0.301
透過率	%	55	-	64
拡散率	%	91	-	78

注) 上記の表に記載のデータは代表値であり、保証値ではありません。

第7図 拡散板の輝度性能評価方法



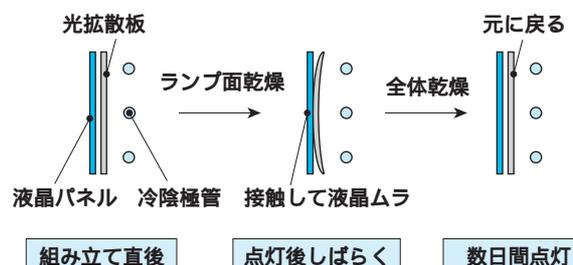
バックライトの輝度色度の測定方法を示した。

2) 吸湿・乾燥に伴うシートの反りの改良

アクリル材料は一般的に吸湿しやすく、シート状製品ではシートの表裏の吸水率差(=表裏の寸法変化の差)により反りが発生しやすい問題がある。直下型バックライトに組み込まれた光拡散板では冷陰極管を連続点灯試験すると冷陰極管側の温度が上昇し、その面が乾燥するために拡散板が液晶パネル側に凸状に反るという問題が発生する可能性がある。即ち、第8図に示すように拡散板が通常雰囲気下で一定量の水分を吸湿した状態から、冷陰極管を点灯させるとランプ側の温度が上昇してシート表面が乾燥して収縮し液晶パネル側に反る結果となる。拡散板が反ると液晶パネルに圧力がかかり、ガラス基板内の液晶分子の配向が乱れるために正確な表示ができない問題が発生する。そのためこの拡散板の吸湿と乾燥に伴う寸法変化をできる限り小さくする必要がある。このことは、今後液晶テレビの画面が大きくなるほど必要になってくる。そこで、我々は基材の分子構造を変えて低吸湿材料にしたRM401を開発した。以下にRM401の特性について述べる。

RM401の物性を第6表に示した。この拡散板を用いた直下型バックライトの輝度ならびに色度はRM400とほぼ同じである。第9図にはRM401のユープコンを用いた促進試験での耐久性評価結果を示す。材料処方とシートの構成を最適化することでRM400よりも耐久性は約5倍向上させることができた。反り試験

第8図 拡散板の反り挙動模式図

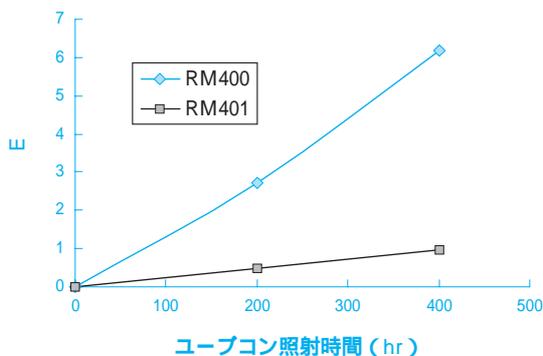


第 6 表 各種拡散板の物性とバックライト性能

		測定法	単位	RM401	RM400	RM100
板厚		-	mm	2	2	2
Izod 衝撃強度	ノッチ付	JIS K7110	kJ/m ²	2	2	2
荷重たわみ温度	アニール前	JIS K7207		90	90	86
	アニール後	JIS K7207		103	103	101
引張り	破壊強度	JIS K7113	MPa	65	71	70
	伸度	JIS K7113	%	7	17	10
曲げ	破壊強度	JIS K7203	MPa	110	100	100
	剛性度	JIS K7203	MPa	3300	3250	3000
全光線透過率		JIS K7361	%	66	65	53
全光線反射率		JIS K7105	%	27	28	40
拡散光線反射率		JIS K7105	%	22	23	33
黄色度	透過	JIS K7103	-	7	6	0
	反射	JIS K7103	-	- 3	- 3	- 5
拡散率	D	DIN 5036	%	69	72	91
特定角光強度	l ₅	住化法	%	98	99	99
	l ₂₀	住化法	%	84	85	92
	l ₇₀	住化法	%	16	18	28
光沢度	表	JIS Z8741	%	20	24	28
	裏	JIS Z8741	%	26	25	8
平均輝度 (n=4)	441point	-	cd/m ²	466	465	421
輝度むら (n=4)		-		1.031	1.030	1.030
色度 x (n=4)		-		0.2991	0.2988	0.2928
色度 y (n=4)		-		0.2928	0.2924	0.2886

注) 上記の表に記載のデータは代表値であり、保証値ではありません。

第 9 図 拡散板の耐久性評価結果

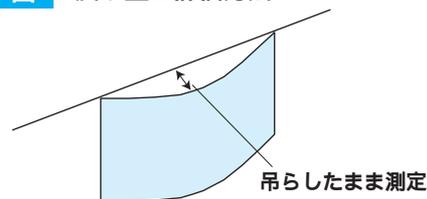


第 10 図 拡散板の片面吸水による反り評価方法

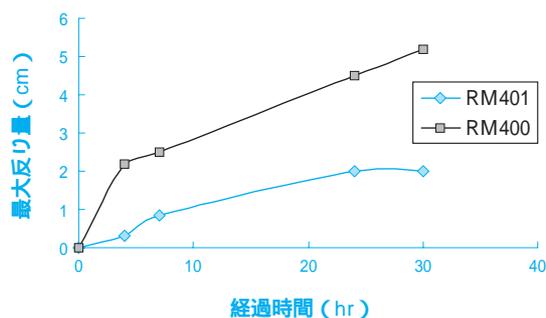


は、700mm × 410mm サイズ(30型ワイド画面相当)の板を用いて、吊り下げ状態での片面吸水による反り試験を実施した。試験は第 10 図に示すように、板

第 11 図 反り量の評価方法

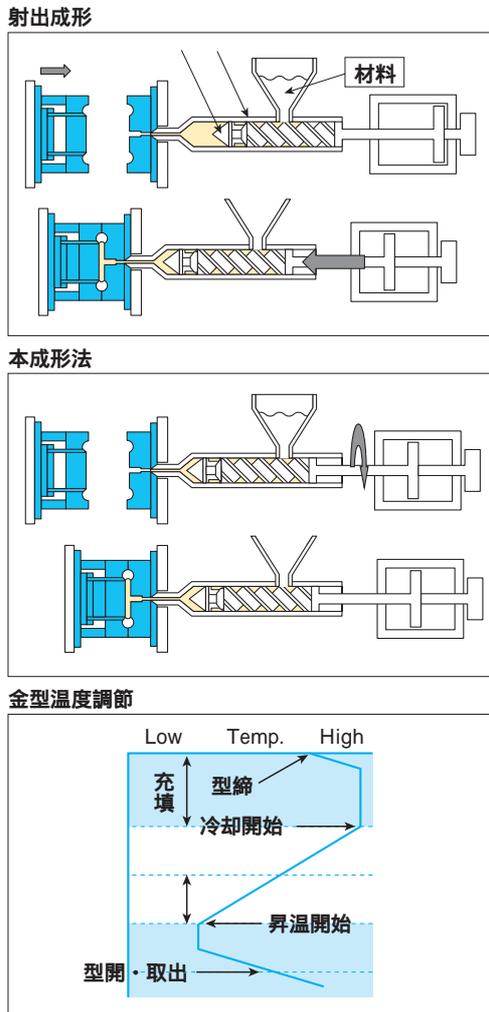


第 12 図 片面吸水時の反り量の経時変化



の両端から 100mm の箇所に 6mm の穴を開けて紐で吊った状態で、水をしみ込ませたガーゼをシートの片面に付着させて反り量を測定するという方法で実施した。第 11 図には反り測定方法、第 12 図には水をしみ込ませたガーゼをシートの片面に付着させてからの経過時間と反り量を示した。この結果を見ると、30hr 経過時点で RM401 は RM400 の半分以下の反り量に抑制できていることがわかる。

第13図 SLG成形法の概要



大型液晶モニター用導光板の成形技術

1. Sumitomo Light Guide 成形法 (SLG 成形法)

1) SLG 成形法の開発目的

LCDの大型化のニーズに伴い、導光板も年々大型化してきたが、従来ノートパソコン用導光板の製造方法として主流であった射出成形法では、大型モニター用途などの厚肉で大面積の導光板(5～12mmの厚みで、対角寸法で15型～20型)の成形加工は難しく、現時点ではアクリルシート材料の切削加工、ドット印刷が大型液晶モニター用導光板の主たる製造方法である。しかしながら、シート材料を使用する場合は、シート材料の輸送・保管中の原板の反り、印刷工程コスト、板厚精度等の課題がある。厚肉大面積導光板を射出成形法で生産できれば成形材料(ペレット)から直接製品化が可能なのでシートの課題は解消できるが、成形設備や成形技術の問題から実施されていなかった。そこで我々は大型液晶モニターに用いられる15～20型の大型で厚肉の導光板を成形加工することを念頭におき、1999年夏から検討を開始し2000年12月に射

出成形法をベースに高性能で安価に導光板を製造できる加工技術(SLG成形法)を開発した。2001年以降、国内外の主要な導光板成形メーカーに本技術を紹介し、一部のメーカーでは現在このSLG成形法を用いて厚肉導光板を量産している。

2) SLG 成形法について

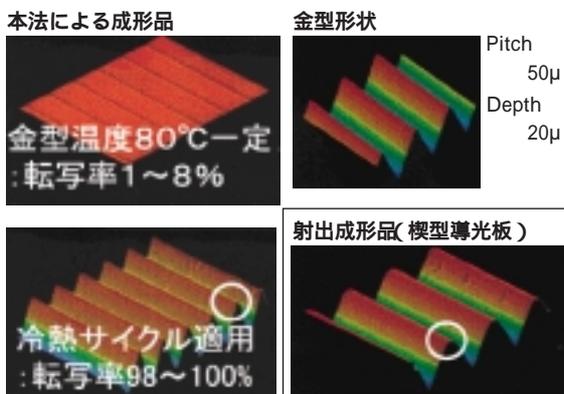
SLG成形法は、①射出成形機を用いた特殊な樹脂の充填方法②専用の金型温調システム③専用の金型の3点からなる。本成形法は対角寸法が14型以上の導光板に関し、金型表面の温度がPMMAのガラス転移温度(100～105℃)以上の状態で、熔融樹脂の粘度が50～5000Pa・secにある状態で金型の入り口を通過させ、かつ1～15cm³/secの射出率で金型内に充填させ、その後金型を急速に冷却して製品を固化して取り出すものである。具体的には、第13図に示すように、成形機は通常の射出成形法と異なり“計量してから射出”する工程はなく、スクリーを最前進位置に保持した状態で、金型が所望の温度に達した時、スクリーを回転させることで金型内に熔融樹脂を充填する。その際の充填圧力は背圧が対応する。そして樹脂がフルバックされた後に、スクリーが僅かに後退し保圧へと移行する。保圧に切り替わるタイミングで金型を急速に冷却し製品を冷却・取り出す。このような成形機の動作の変更は、既設の射出成形機であってもシーケンスを改造することで安価に改造できる。既に、主要成形機メーカー数社とは新型成形機であっても我々の開発したSLG仕様で射出成形機を製作できる体制を整えている。一方、金型温調システムについては、国内温調機メーカーとの共同開発で、金型内冷却回路を熱媒と冷媒の自動バルブ切換方式で成形機の動作と連動させ、昇温冷却を繰り返す冷熱サイクル法にもとづいた専用システムを開発し、導光板成形メーカーに推奨している(第13図参照)。金型に関しては昇温および冷却を高速化するためキャピタリー材質はベリリウム銅合金(表面にニッケル・リン鍍金層)の入駒を断熱層で覆う構造としている。我々はこの成形機の動作と金型の温度調節を自動制御し、全体でSLG成形システムと称している。

2. SLG 成形法で得られる導光板の特徴

前述したSLG成形法で得られる成形品は、一般的な射出成形法で得られる成形品と比較して導光板の製造技術および製品の品質面で以下の特徴がある。

- ① 低圧流動のため、通常の射出成形法と比べると2/3～1/2の型締力で可能となり、成形機のダウンサイジングが図れる。
- ② 低速流動のため、成形品に“ヒケ”と呼ばれる欠陥が発生しにくく寸法安定性に優れる。
- ③ スクリュー回転により樹脂を金型に充填する方式で

第14図 金型転写性の比較



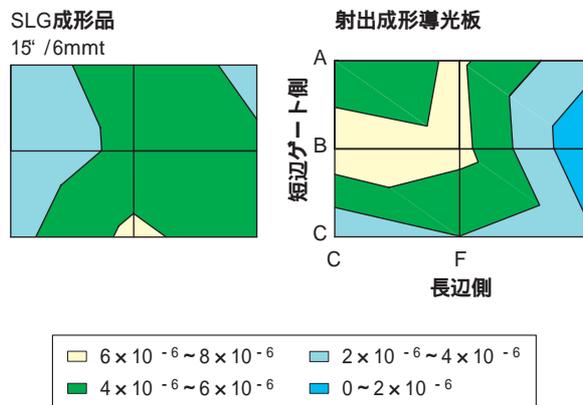
あることから、成形品1個当たりの充填重量に制限がない。また射出成形法と比較すると滞留が少なく、成形着色が抑制できる。

- ④ 金型転写性に優れる(第14図参照)。
- ⑤ 反りの原因となる成形歪みがPMMA 押出板並に低減できる(第15図参照)。
- ⑥ 従来のPMMA シートから製造する方法に比べ、導光板製品のコストを削減できる。

おわりに

この10年余りでLCDの応用範囲は急速に拡大し、大きな市場を形成している。このLCDの面光源用材料としてPMMA以外にポリカーボネートや非晶性ポリオレフィン等の特殊な材料も一部の製品では用いられている。しかしながら、光学的な品質に加えコスト競争力の点で、導光板用材料としては今後も主に

第15図 15インチサイズのSLG成形品および射出成形品の複屈折の分布



PMMA系材料が使用されるものと思われる。

我々は、材料メーカーとして導光板用アクリル材料の品質の更なる向上に努めるとともに、本報でも述べたような新たな加工方法や技術を開発し、市場が要求する導光板用材料とその加工技術を提案してゆきたい。

引用文献

- 1)液晶部材動向 Part1-8, フラットパネルディスプレイ 1996, 日経BP社, 106 - 114(1995)
- 2)特開2001-43830 NEC ライティング
- 3)JETI, 46(5), 116 - 121(1998)シプロ化成
- 4)特開2001-195914 旭化成
- 5)USP6433044 住友化学
- 6)シャープ技報 81, 64 - 68(2001)

PROFILE



真鍋 健二
Kenji MANABE
住友化学工業株式会社
基礎化学品研究所 高分子グループ
主席研究員



西垣 善樹
Yoshiaki NISHIGAKI
住友化学工業株式会社
基礎化学品研究所 高分子グループ



山崎 和広
Kazuhiro YAMASAKI
住友化学工業株式会社
基礎化学品研究所 高分子グループ
主任研究員



前川 智博
Tomohiro MAEKAWA
住友化学工業株式会社
基礎化学品研究所 高分子グループ

液晶表示装置用 二色性色素の開発

住友化学工業(株) 情報電子化学品研究所

栢根 豊
荻野 和哉*1
太田 義輝
芦田 徹

筑波研究所

田中 利彦*2

Development of Dichroic Dyes for Liquid Crystal Displays

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

IT-related chemicals research laboratory

Yutaka KAYANE

Kazuya OGINO

Yoshiteru OHTA

Toru ASHIDA

Tsukuba Research Laboratory

Toshihiko TANAKA

Dichroic Dyes have optical anisotropy character and they have become one of the key compounds for polarizing films on Liquid Crystal Display(LCD)s. We have been developing new Dichroic Dyes which show high performance, such as polarizability, stability for light and heat and so on, in order to meet the requirements in this application.

In this paper, we describe the scheme for designing dyes for polarizing films and new Dichroic Dyes for the Guest-Host LCDs. Dioxazine Dyes we have developed for the Guest-Host LCDs show the highest order parameter.

はじめに

日本の染料工業は中国、台湾やインドからの攻勢を受け、縮小を余儀なくされているが、これまでの染料の開発で蓄積された技術は、現在機能性色素の分野に応用、展開されている。機能性色素は染色用途以外の主にエレクトロニクス分野に用いられる色素の総称であり、複写用色素、情報記録用色素、情報表示用色素、エネルギー変換用色素に大別される。本稿では住友化学で研究されている機能性色素の一例として、液晶表示装置(LCD)用材料のKey化合物の一つになっている二色性色素の開発状況について紹介する。

偏光フィルム用二色性色素

近年の高度情報化社会の進展に合わせたフラットパネルディスプレイの技術進歩には目を見張るものがある。

その中でもLCDは薄型、軽量、低消費電力などの特徴を活かし、ノートパソコン、液晶モニター、液晶テレビ、携帯電話等に幅広く使用されている。

LCDの基礎部材である偏光フィルムも同様に高機能化が進んでおり、偏光性能や耐久性を向上させた新製品が各社から出されている。偏光フィルムは一定方向の振動を持った光のみを選択的に通過させる性質を持ったフィルムであり、液晶セルの上下に配置することで光に対するオン・オフのスイッチング機能を発揮する。LCDに用いられる偏光フィルムは、一軸に延伸されたポリビニルアルコール(PVA)に二色性色素を吸着配向させた偏光子と呼ばれるフィルムの両面に保護フィルムを貼り合せた構造が一般的である。

偏光作用を支配する二色性色素自体は細長い分子形状をしており、分子長軸方向に振動する光を吸収し、これと直交する方向の光を透過する性質を有している。現在、二色性色素としてはポリヨウ素が主流であり、対応するフィルムはヨウ素系偏光フィルムと呼ばれ、優れた偏光性能を有している為、幅広い用途で用いられている。しかし、水、熱および光の作用に対して

*1 現職：大阪工場

*2 現職：新エネルギー・産業技術総合開発機構

弱く、高温・高湿の状態或いは強い光の下で長時間使用する場合にはその性能が経時的に低下するという問題を抱えている。

一方、耐熱性や耐光性が要求される特殊な分野では、二色性色素としてヨウ素の代わりに有機色素を用いた染料系偏光フィルムと呼ばれるフィルムが使用される。即ち、染料系偏光フィルムは、ヨウ素系偏光フィルムに比べると初期偏光性能は劣るものの、熱や光に対する耐久性が優れている為に、その特徴を活かして車載用LCDや液晶プロジェクター用途等に主に使用されている。

ここでは、染料系偏光フィルムに用いられる二色性有機色素に求められる要求性能とそれを達成する為の分子設計指針について述べる。

1. 偏光フィルム用二色性色素の要求性能

偏光フィルム用有機色素に求められる特性は以下のとおりである。

- ① 大きな二色性；分子長軸方向に大きな吸光度を有し、それと直交する短軸方向の吸収は小さい
- ② 良好な染色性；ポリビニルアルコールのフィルムを短時間で均一に染色できる
- ③ 優れた耐久性；湿熱試験下(80 / 90 % × 1,000 時間)で性能変化がない

有機色素(染料)全てがこれらの条件を満足するわけではなく、既存の染料の中ではセルロース繊維(木綿、レーヨン等)の染色に用いられている直接染料が偏光フィルム用色素として最も適していた。水溶性染料の中で、比較的分子量が大きく、セルロース繊維に対して親和性のある染料を直接染料と呼んでいるが、その構造的特徴は

- 1) 染料分子が直線性をもつこと
- 2) ベンゼン環、ナフタレン環等の芳香環が同一平面状にあること
- 3) 長い共役二重結合を有すること
- 4) 水素結合形成基を多く有すること

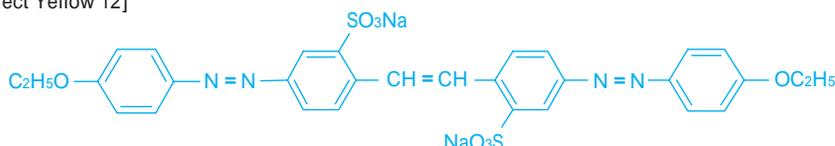
である。内、1)~3)の構造的特徴は二色性を発現するのに有利であり、また、PVAが水酸基を多く含むことから、4)の点において染色面で有利であり、この様なことから偏光フィルム用色素として初期段階では既存の直接染料から選択した色素を使用していた。

その具体的な例として、第1図に記載した直接染料を挙げることができる。

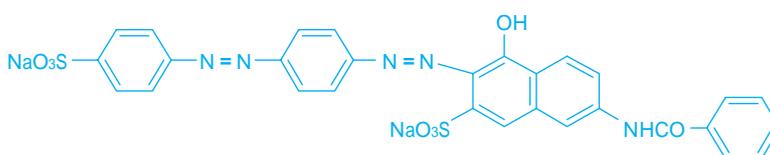
特に、C.I. Direct Orange 39は諸性能に優れていることから、現在も青の光を偏光させる二色性色素として幅広く使用されている。その合成ルートを第2図に示すが、通常のアゾ化、カップリング反応でアゾ結合を生成するのではなく、アルカリの作用でニト

第1図 偏光フィルム用直接染料

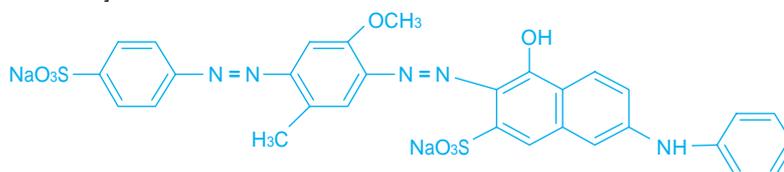
[C.I. Direct Yellow 12]



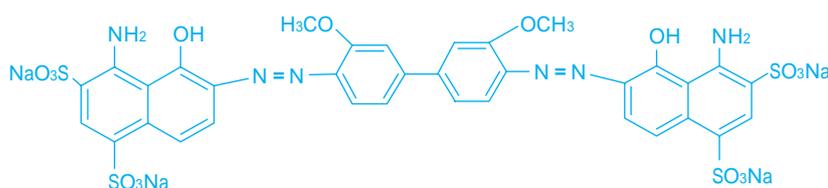
[C.I. Direct Red 81]



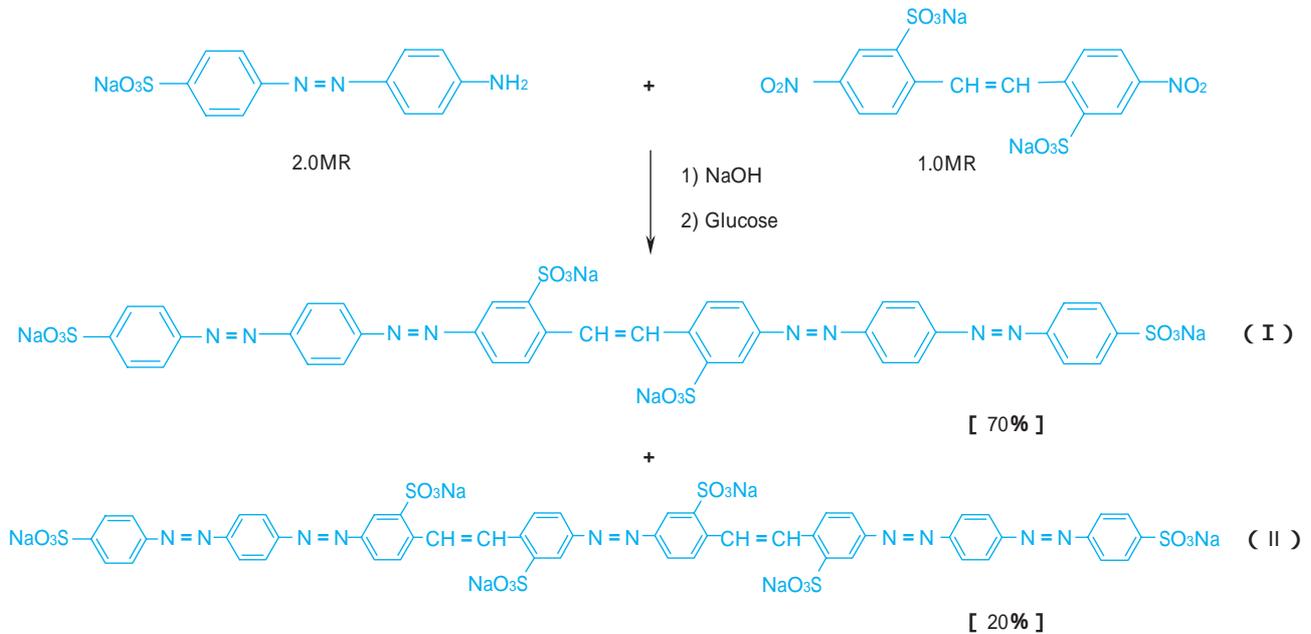
[C.I. Direct Violet 9]



[C.I. Direct Blue 1]



第2図 C. I. Direct Orange 39 の合成ルート



口基からアゾキシ基を生成し、その後グルコースで還元してアゾ基とする特殊な反応を利用している。また、生成物の構造解析から主成分(I)以外に、更に共役が延びた副成分(II)も含まれていることが判明している。

2. 新規偏光フィルム用色素の開発

上記の様に染料系偏光フィルム用色素として当初は既存の直接染料を利用していたが、偏光フィルムに対するユーザーでの要求レベルが向上するにつれ、既存の色素では対応出来なくなってきた。特に初期偏光性能がヨウ素系偏光フィルムに比べ大きく劣る為、ヨウ素系レベルの偏光性能を目指し、新たに二色性色素の開発に取り掛かった。

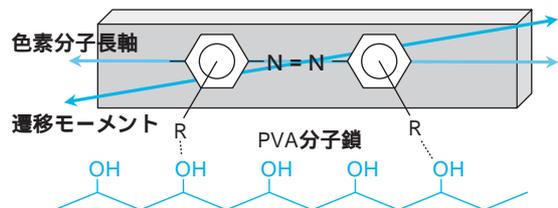
染料系偏光フィルムは、配向したPVAの分子鎖に沿って二色性色素を吸着配向させたものであるが、この二色性色素の配向度を高くすることで偏光フィルム自体の高性能化を達成できる。数多くの水溶性染料について配向度を測定し、構造との関係を解析した結果、二色性色素分子をPVA上で高配向させるには次の3つのポイントが重要であることが判明した(第3図)。

- 1) 色素分子の吸収の遷移モーメントを色素分子の長軸方向に一致させる。
- 2) 色素分子をPVA分子鎖に平行に吸着配向させる。
- 3) PVA分子鎖をフィルム延伸方向に高度に配向させる。

特に、1)と2)は偏光フィルム用二色性色素の分子設計に直結していて、一般的に色素分子の形状は細く、長く、より平面的な構造となる様に、色素分子自体の基本骨格を選択する必要がある。更に、PVAとの相互作用が最大となる様に、置換基の種類、数

第3図 偏光フィルム用色素の設計指針

- 1) 分子形状を細く、長く、かつ同一平面に
- 2) 置換基の位置最適化

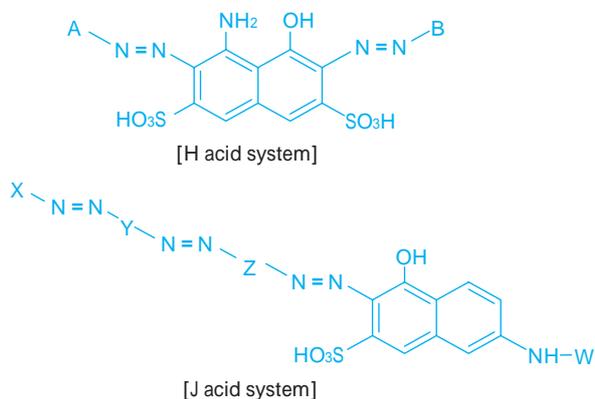


と位置を最適化することが重要である。この最適化により、配向度だけでなく、耐久性も向上できる。

3)のポイントはPVA分子鎖の配向技術に大きく依存し、PVAの延伸技術の開発がキーポイントとなる。当社ではこの点においても独自技術を蓄積している。

赤の光に対応する二色性色素で分子設計の例を挙げると、染料の世界では赤の光を吸収する代表的色素としてはH酸をカップラーにしたジスアゾ色素が一般的であるが、このタイプの色素で染色したPVAフィルムの配向度はそれほど高くなく、偏光フィルム用色素としては不向きである。これはH酸をはさんだ2個のアゾ基が折れ曲がり、色素全体で直線構造を維持することが困難な為と思われる。一方、これに対してJ酸誘導体をカップラーにした系では色素分子の直線性が保持され、高い配向度を示す。但し、J酸系はH酸系に比べ吸収極大の波長が短いのでそれをカバーする為に、アゾ基の数を増加させたり、電子供与性置換基を導入する等の工夫が必要である。

第4図 H酸系色素とJ酸系色素



筆者らは第4図のJ酸系におけるX、Y、Zに付与する置換基の種類と数及びその位置を最適化し、更にWにおける結合様式を最適化することにより、これまでの既存の色素では到達できない高い偏光性能を有する二色性色素を設計した。この時、同時に実用的な染色性も付与する必要があるため、それに考慮した分子設計も必要である。同様な手法により、緑の光に対応する二色性色素についても高い偏光性能を有する色素を設計した。これらの新規二色性色素を用いることにより、染料系偏光フィルムとしては初めて一般ヨウ素レベルを超えたハイコンヨウ素並みの偏光性能を有するSWグレード偏光フィルムを開発した。

更に液晶プロジェクター用途を目指して、偏光性能に加え耐光性も加味した新規二色性色素の設計を進め、液晶プロジェクター緑チャンネル用としては偏光性能も耐光性も業界最高のSC-Gグレード偏光板の開発に成功した。

一方、青の光に対応する二色性色素についても業界のスタンダードであったOrange 39の性能を超える新規二色性色素を開発し、液晶プロジェクター青チャンネル用としては業界最高の性能を有するSC-Pグレード偏光板を上市した。

しかし、ユーザーの偏光フィルムに対する性能向上の要求は益々高まっているので、引き続きそれに応える為に、偏光フィルム用新規高性能二色性色素の開発に取り組んでいきたい。

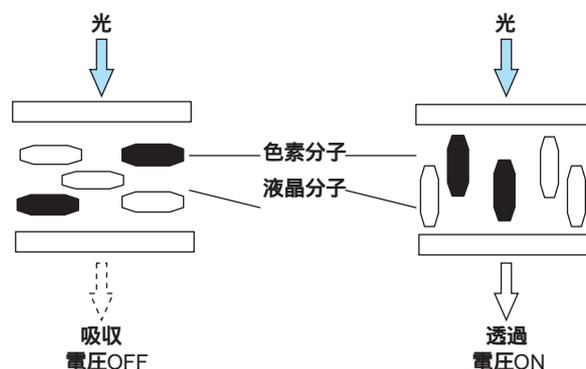
ゲスト-ホスト型LCD用二色性色素

当社は平成7年から平成12年までの5年間、技術研究組合超先端電子技術開発機構(ASET)において、液晶ディスプレイ分野のプロジェクト研究に参加したが、その一部として新しい高二色性色素材料の研究を実施した。このプロジェクトにおいては従来とは一線を画する高性能の反射型ディスプレイのための要素技術の確立を目指したが、そのアプローチの一つにい

わゆるゲスト-ホスト型LCD(以下、GH-LCDと略)が取り上げられた。当社は同プロジェクトのメンバー各社(日本IBM、シャープ、NEC、東芝、メルクジャパン、メルクKGaA、日本合成ゴム、大日本インキ)とも協力しながら、高二色性色素の開発を通じてこの方式のディスプレイの性能向上を目指した。ここではその概要を述べる。なお本研究は経済産業省超先端電子技術開発促進事業の一環として、新エネルギー産業技術総合開発機構(NEDO)からASETに委託されたものである。

GH-LCDでは二色性色素(ゲスト)を液晶(ホスト)に溶解するが、ゲストはホストにそって配向し、さらに電圧印加によってホスト分子の配向方向を変化させゲストの配向方向を変化させる。すなわち吸収ないし色が電圧で変化する。その代表的な表示モードを模式的に第5図に示す。

第5図 GH-LCDの表示原理



材料中で色素分子が配向すれば、光の進行方向や偏光方向による吸収の差、いわゆる二色性が発生する。ここで二色性を表す二色比Rとは、材料が一樣に配向している場合、一般に以下の式で表される¹⁾。

$$R = A_0 / A_{90}$$

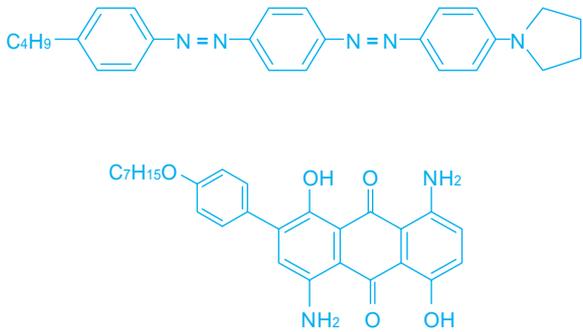
ここで、 A_0 は材料に入射した光の偏光方向が材料のある配向方向に平行な場合に観測される吸光度、 A_{90} はその偏光方向がその配向方向に垂直な場合に観測される吸光度である。それぞれの吸光度は一般に吸収極大波長(λ_{max})における値を使用する。二色性は配向によって色素分子の吸収の遷移モーメントMが一定に配向したことに起因する。

ハルマイヤとザノーニによって、色素を液晶に溶解した材料の電気光学効果が見出されて以来²⁾、GH-LCDの研究が盛んに行われた。70年代から80年代にかけて極めて多くの高二色性化合物が開発され、そのほとんどがアゾまたはアントラキノン色素であった¹⁾³⁾。

例えば、第6図に示す色素が挙げられる。

通常、これらの化合物の液晶中での二色比Rは高々10程度である。15を超える値の報告は極めて少

第 6 図 既存二色性色素

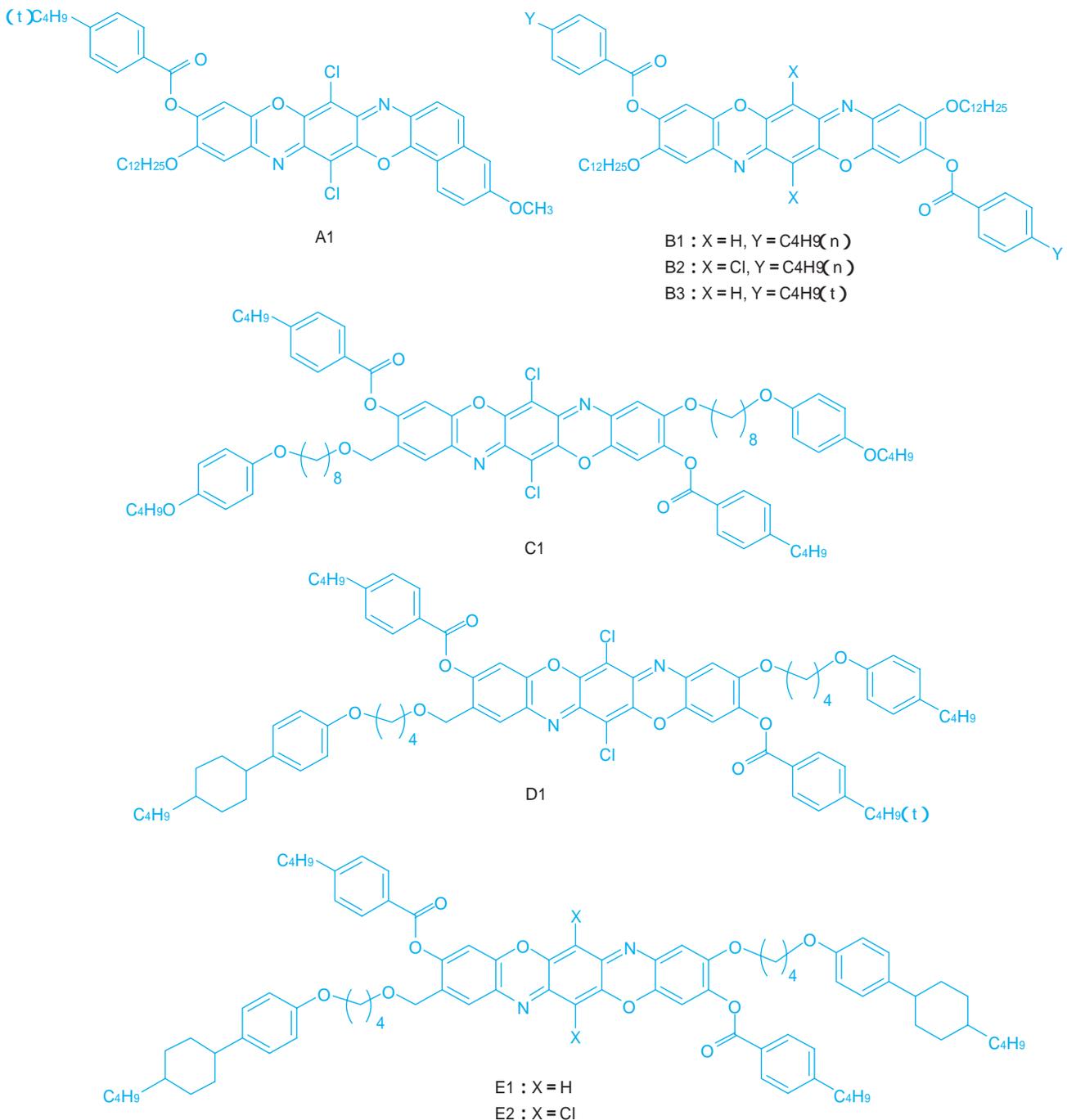


なく、またそれらの真偽も実は明確ではない。

GH 素子のコントラストと輝度は二色比 R に依存する。ある単純な条件の試算では、 R が 10 から 20 に倍増すれば、GH セルのコントラストは 1.5 ~ 2 倍に、またコントラストを一定にすれば透過率を 15 % 程度改良できる。ところが、偏光板やカラーフィルタを併用する従来型の GH-LCD が次第に市場から駆逐されるにつれて、新しい化合物開発も下火になった。

しかし GH-LCD 技術には新しい発展の方向も示されている。たとえば表示品質の高い反射型 LCD を実現する方法に 3 層型の GH セルを用いる方法があり⁴⁾⁵⁾、

第 7 図 ジオキサジン化合物の分子構造



日本IBMによって精力的に検討が進められた。この色素では高二色性が要求される他、三原各色を独立に制御するため色素の色純度を高める必要もある。一方、蛍光を利用した表示モード^{6) 7)}、各種の偏光発光⁸⁾、液晶の発光ダイオード⁹⁾も近年の新しい試みである。しかしこれらの要求に答える二色性色素の探索研究は一部を除きあまり行われてこなかった^{10) 15)}。

そこで筆者らは、従来にない色素骨格を利用したGH-LCDに適した新規二色性色素の開発に取り組むこととした。

1. ジオキサジン高二色性色素の開発

ジオキサジンは19世紀末にフィッシャーによって発見され、その後今に至るまで各種の染顔料として大量に用いられた古い色素である^{16) 17)}。骨格は3つのフェニル環を二つのオキサジン環でまっすぐに縮合した細長い一次元的構造である。しかし二色性の報告は極めて少なく、金子らにより少数の化合物が報告されているに過ぎない。しかもそれらの液晶中での二色比は7程度で、標準的なアゾまたはアントラキノン二色性色素には及ばない¹⁸⁾。

筆者らはジオキサジン基本骨格に多数の大きな置換基を加えていくことでその二色性を飛躍的に高めることに成功した。骨格両末端にアルコキシ基を導入しても二色比は高々4程度に過ぎない。一方、4つの大きな置換基を有する構造では、最良の場合に22に達する極めて高いRを示した¹⁹⁾。知りうる限りGH材料でこの値に匹敵するのはホフマンらの特許に記載された2個のアントラキノン化合物のみである²⁰⁾。実際に以下の3つの置換基パターンが二色性に寄与した。第一に両末端(3, 10位)の芳香族エステル系基であり、第二に両末端(2, 9位)のエーテル系置換基であり、さらに第3に中端(6, 10位)の水素置換である^{20) 23)}。第7図にはこれらのパターンを取り入れた代表的化合物の構造を、第1表にはそれらの液晶組成物中での特性を示した。色素B1およびE1は条件をすべて満たす構造で二色比が特に高い。

第1表 ジオキサジン化合物を含む液晶組成物の特性

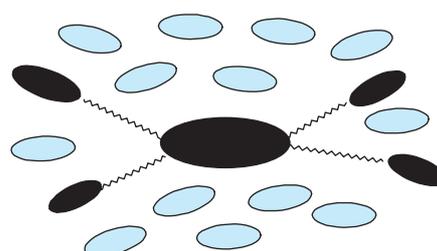
色素	max(nm)	R	W _{1/2}
A1	582	10.3	70
B2	562	11.6	62
C1	561	12	63
D1	562	13.8	62
B3	554	14.1	61
E2	562	14.7	64
B1	554	18.3	61
E1	554	22.1	64

この二色性Rの向上は、液晶中での色素分子の配向度の向上に起因する。一般にGH材料の二色性はこの配向度ならびに遷移モーメントと分子長軸方向のなす角度に依存する²⁴⁾。この場合、置換基によってほとんど変化しない。たとえば簡単な分子軌道計算によればは3度程度しか変化しない²⁵⁾。高い二色性を示したのには、メルクジャパンが開発した高配向性ホスト液晶ASET-010の使用も効果があった²⁶⁾。この液晶はネマティック等方相転移点が高く(168℃)ホスト自体の配向が高いため、色素本来の配向能力を引き出している。

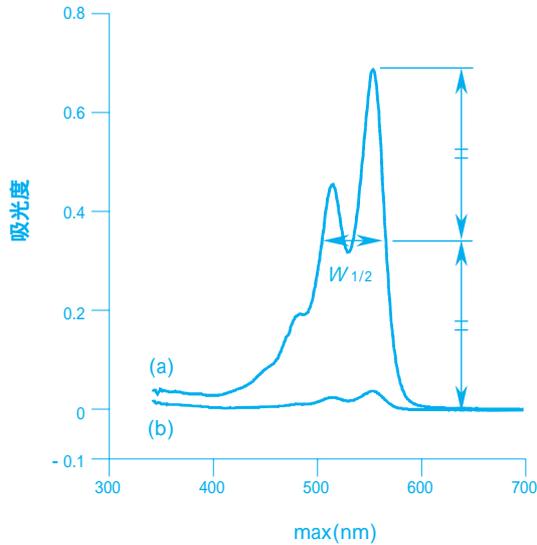
置換基の配向への影響は従来の定説とはやや異なる。液晶中の色素の配向は一般に分子のL/D(L:長さ、D:幅)に支配されると考えられている。簡単に言えば、棒状分子の集合したネマティック液晶中では、細長い棒状分子の色素が擾乱を受けにくく、上手く収まる。たとえば、関らはこの考えで多くの色素の配向と分子構造の関係を説明している²⁷⁾。ところが、B1やE1のようなメソゲンを含む大きな置換基を4つも有する分子ではどうしても両端が広がった配置に成りやすいので、置換基が増えるに従って二色性が向上する現象はL/Dだけでは上手く解釈できない。中央(6, 10位)が塩素から水素に変わると中心部はかなり細くなるが、両端が広がった分子で中心だけが細くなる事は単純なL/Dという概念だけでは解釈できない。たとえばこれら分子の真空中での分子動力学計算を行うと、4つの置換基は中央の発色団に対してさまざまな配置を取りうる。しかし液晶中で置換基がランダムに配置しては高い配向は取り得ない。一体何が向上をもたらすのであろうか。

考えるべきことは5つの大きなメソゲンをエステルやエーテルで連結した分子が一樣に配向した液晶中でどういうコンフォメーションをとるかにある。両端が広がるといっても実際はどうか。むしろ、第8図に示すように液晶分子との作用によって各置換基と発色団はネマティックダイレクタに平行な方向を中心に配向し、これらの連結により安定な配向が誘起されると考える。いわば、メソゲン団で護衛されたゲスト分子(convoyed guest molecule)とでも云えようか。

第8図 Convoyed Guest Molecule の概念図



第9図 色素B1の偏光吸収スペクトルと半値幅



これらの色素はいずれも鮮明な色調を有し色純度が高い。これは吸収スペクトル形状、特に長波長側が急峻であることに起因する(第9図)。たとえば吸収ピークの半値幅 $W_{1/2}$ を見ると、60-70nm でアゾ色素(100-150nm)比べて格段に小さく、鮮明と言われるアントラキノン系(80-120nm)に比べてもさらに小さい。max が550-570nm程度であることを踏まえ、実際にこの色素を3層型GH-LCDのマゼンタ層として用いると、色再現性が向上することが日本IBM研究室の試算によって確認されている²⁸⁾。また強い蛍光を発生し、当然その蛍光も著しく偏光していた。

2. まとめと展望

高二色性ジオキサジン化合物の開発は二色性色素材料の新たな可能性を示したと考える。溶解度の課題はあるにせよこれだけの二色比や色純度がともかく実際に得られたということは、従来の検討よりも多層型LCDの性能が向上することをはっきりと示している。また筆者らはここで得られた化合物やその分子設計の考え方が、さらに優れた新しい二色性色素の開発と新たな用途開拓につながるものと信じる。蛍光を利用した表示モード、偏光発光、発光ダイオード等の新たな用途の開発へと発展して行くことを期待する。

引用文献

- 1) A. V. Ivashchenko : 『Dichroic Dyes for Liquid Crystal Displays』, CRC Press,(1994)
- 2) G. H. Helmeier and L. A. Zanoni : Appl. Phys. Lett., Vol.13, p91(1968)
- 3) G. W. Gray : Dye. Pig., Vol.3, p203(1982)
- 4) N. Wakita and Y. Yamanaka : Proc. IDW99', p117(1997)
- 5) Y. Nakai, T. Ohtake, and A. Sugahara, et al. : SID 97 Digest, p83(1997)
- 6) H. J. Coles, H. F. Glesson, and J. S. Kang : Liq. Cryst., Vol.4, p1243(1989)
- 7) H. J. Coles, G. A. Lester and H. Owen : Liq. Cryst., Vol.14, p1939(1993)
- 8) M. Grell and D. D. Bradley : Adv. Mater., Vol.11, p895(1999)
- 9) K. Kogo, T. Goda, M. Funahashi, and J. Hanna : Appl. Phys. Lett., Vol.73, p1595(1998)
- 10) H. Iwanaga and K. Naito : Jpn. J. Appl. Phys., Vol.37, p356 Part2(1998)
- 11) H. Iwanaga and K. Naito : Jpn. J. Appl. Phys., Vol.37, p3422 Part1(1998)
- 12) M. Matusi, K. Shirai, K. Funabiki, H. Marymatsu, and K. Shibata : The 4th International Meeting on Functional Dyes, Abstract p28, Osaka(1999)
- 13) H. Iwanaga, K. Naito, and F. Effenberger : Liq. Cryst., Vol.27, 115(2000)
- 14) N. S. Sariciftci, U. Lemmer, D. Vacar, A. J. Heeger, and R. A. J. Janssen : Adv. Mater., Vol.8, p651(1996)
- 15) D. Bauman and A. Skibinski : Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol.138, p367(1986)
- 16) G. Fischer : J. Prak. Chem., Vol.19, p317(1879)
- 17) A. H. M. Renfrew, Rev. Prog. Coloration, Vol.15, p15(1985)
- 18) M. Kaneko, T. Ozawa, T. Yoneyama, S. Imazeki, A. Mukoh, M. Sato : EP 0076633(1982)
- 19) W. A. Huffmann : GB2024844A(1980)
- 20) T. Tanaka, C. Sekine, T. Ashida, M. Ishitobi, N. Konya, M. Minai, and K. Fujisawa : Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol.346, p209(2000)
- 21) T. Tanaka and T. Ashida : Mol. Cryst. Liq. Cryst. in press
- 22) T. Ashida and T. Tanaka : The 4th International Meeting on Functional Dyes, Abstract p109, Osaka(1999)
- 23) T. Tanaka and T. Ashida : submitted for publication
- 24) M. A. Osman, L. Pietronero, T. J. Scheffer, and H. R. Zeller : J. Chem. Phys., Vol.74, p5377(1981)
- 25) 田中 利彦, 芦田 徹, 他 : 『エネルギー使用合理化超先端液晶技術開発 平成9年度研究成果報告書』, p150, 新エネルギー・産業技術開発機構, 他(1998)

- 26) 沢田 温, 他 : 「エネルギー使用合理化超先端液晶技術開発 平成12年度研究成果報告書」, p76, 新エネルギー・産業技術開発機構, 他(2001)
- 27) H. Seki, T. Uchida, and Y. Shibata : Mol. Cryst.

- Liq. Cryst., Vol.138, p349(1986)
- 28) 長谷川 雅樹, 他 : 「エネルギー使用合理化超先端液晶技術開発 平成13年度研究成果報告書」, p32, 新エネルギー・産業技術開発機構, 他(2001)

PROFILE



栢根 豊
Yutaka KAYANE
住友化学工業株式会社
情報電子化学品研究所
主席研究員



芦田 徹
Toru ASHIDA
住友化学工業株式会社
情報電子化学品研究所
主任研究員



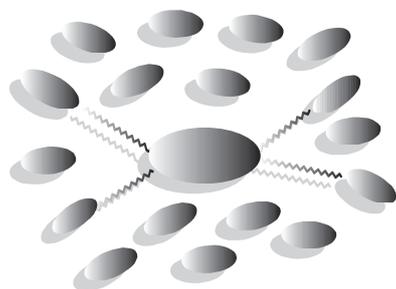
荻野 和哉
Kazuya OGINO
住友化学工業株式会社
大阪工場
担当課長



田中 利彦
Toshihiko TANAKA
新エネルギー・産業技術総合開発機構
主査, 理学博士



太田 義輝
Yoshiteru OHTA
住友化学工業株式会社
情報電子化学品研究所
主任研究員



フラックスコアードアーク溶接 (FCAW)の化学プラント設備への適用制限

住友化学工業(株) 生産技術センター

星加 貴久
森 久和

Application Limits of Flux Cored Arc Welding to Chemical Processing Plants

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Process & Production Technology Center
Takahisa HOSHIKA
Hisakazu MORI

High efficiency of Flux Cored Arc Welding (FCAW) extends its application to the every joint of the steel facilities and constructions due to economical benefit. Recently, some inconveniences such as low Charpy impact energy, cracking in bending test of FCAW joints were experienced and a distinguished creep ductility loss for Type 304H was reported. Metallurgical examination revealed that high density of oxide inclusion in weld metal of FCAW resulted in a relatively inferior mechanical properties compared with other welding process. Welding test results are reviewed and the characteristics with application limits depended on welding conditions of FCAW are discussed.

はじめに

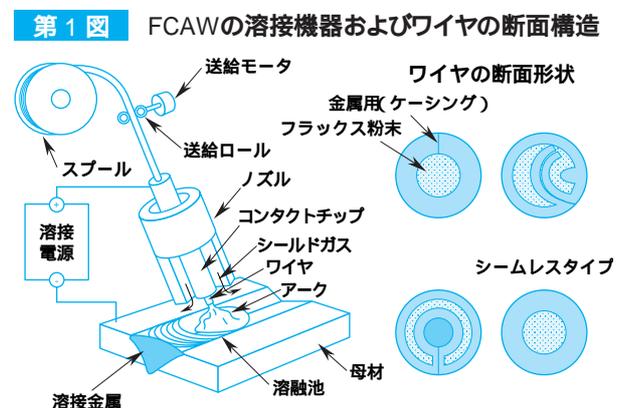
フラックス入りワイヤを使用するガスシールドアーク溶接法(以下FCAW; Flux Cored Arc Welding)は、従来から多用されてきた被覆アーク溶接(以下SMAW; Shielded Metal Arc Welding)に比較して、溶接施工に要する時間やコストを大幅に低減できるため、構造物や貯槽、压力容器に適用が拡大されてきている。当社においてもFCAWを適用する機器が多くなっているが、シャルピー衝撃試験の吸収エネルギーが他の溶接方法による継手と比較して低いこと、オーステナイト系ステンレス鋼の曲げ試験においても破断する事例があり化学プラントを構成する重要な機器に使用する溶接方法としては許容し難い問題点がいくつか顕在化している。また550 を超える温度で使用されている308系のFCAW継手の高温延性が非常に低いことが指摘されているが、スラグの剥離性を改善するためにフラックスに添加されている Bi_2O_3 に起因するBiが高温で粒界偏析して悪影響することが判明している^{1)~10)}。現在では、高温用途用にBiフリーのワイヤ¹¹⁾が開発・実用化されており、この問題は一応の解決をみている。

以上のような経緯から、低温あるいは高温で使用

される設備、あるいは動的な応力が作用する設備、等について、FCAW継手の適用規制を明確にするため、代表的なステンレス鋼と炭素鋼について機械的性質を基礎的に調査した。また炭素鋼については機械的性質に及ぼす溶接後熱処理の影響についても検討した。

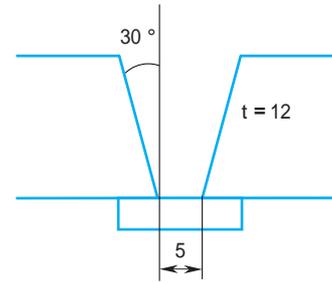
FCAWについて

FCAWの溶接機器ならびにワイヤの断面構造を第1図¹²⁾に示す。ワイヤがスプールから一定速度で供給さ



れる半自動溶接、あるいはトーチの運棒も自動化した全自動溶接も実用化されている。FCAW の利点は、溶接速度が速く高能率、また安価なCO₂をシールドガスとして利用できるため経済的であることのほかに、全姿勢での溶接施工ができることや、スラグ剥離性が良好な点が挙げられる。しかしその反面、溶接スピードが速いがために溶込み不良が発生しやすいことや、溶着金属中の高酸素に起因した清浄度の低下、低靱性などの問題点も報告されている¹⁾²⁾⁴⁾¹³⁾⁻¹⁷⁾。フラックスの成分系は2種に大別される。スラグ形成材のチタニア、シリケートやアーク安定剤のジルコニア等を含むスラグ系では一般的に溶着金属表面が平滑でビード形状が良好である。他方、溶着金属の一部となる金属粉末をフラックスに含有させたメタル系ではスラグの発生量が少なく、溶着効率もスラグ系よりも高いので、連続多層溶接に適している。シールドガスには、100% CO₂が多用されるが、スパッタの発生が抑制できる80% Ar + 20% CO₂等も使用される。

第2図 試験片の開先形状



FCAW 溶接継手の評価試験

1. 供試材

オーステナイト系ステンレス鋼および炭素鋼の代表としてSUS304鋼およびSM400B鋼を選定し、板厚12mmの板材を使用して第2図に示す開先形状の溶接継手試験片を作成した。使用した母材および溶接材料のミルシートに記載されている化学成分と引張性質を第1表に示し、今回実施した各溶接条件を第2表にま

第1表 供試材の化学成分および引張り性質(ミルシート)

材料区分	JIS	板厚・ 径 mm	化学成分(mass%)								引張り性質			備考	
			C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	σ_B N/mm ²	$\sigma_{y,p}$ N/mm ²	%			
母材	SUS304	SUS304	12	0.05	0.52	0.92	0.033	0.003	8.1	18.11	647	288	61		
	SM400B	SM400B	12	0.10	0.23	0.96	0.011	0.005	-	-	455	371	27		
		SM400B	12	0.12	0.21	1.00	0.020	0.005	-	-	440	311	29	溶接後熱処理用	
溶接棒 ワイヤ	ステンレス鋼 SUS304	FCAW	YF308C	1.2	0.03	0.67	1.40	0.023	0.008	9.75	19.62	-	-	-	
		TIG	Y308	2.4	0.047	0.37	1.76	0.022	0.002	9.79	19.91	-	-	-	
		MIG	Y308	1.2	0.056	0.37	1.83	0.022	0.001	9.6	20.02	-	-	-	
		SMAW	D308-16	3,2,4	0.065	0.46	1.30	0.029	0.002	9.42	19.59	623	-	50	
	炭素鋼 SM400B	FCAW	YFW-C50DR	1.2	0.05	0.54	1.49	0.017	0.010	-	-	564	513	28	溶接後熱処理 共用
		TIG	YGT50	2,4,3,2	0.10	0.72	1.38	0.009	0.018	0.02	0.02	-	-	-	
		MAG	YGW11	1.2	0.03	0.72	1.58	0.01	0.014	-	-	-	-	-	
		SMAW	D5016	4,5	0.08	0.63	0.93	0.01	0.004	0.02	0.04	581	520	32	
	SMAW	D5016	4,5	0.08	0.68	0.95	0.011	0.004	0.01	0.03	569	497	32	溶接後熱処理用	

第2表 各種溶接試験片の溶接条件

母材	溶接方法	シールドガス	溶接材料	層数	パス数	入熱(KJ/cm)	
						初層	2層目以降
SUS304	FCAW	CO ₂	YF308C	5	5	12.8	17.0 ~ 25.4
	TIG	Ar	Y308	9	13	11.2	13.4 ~ 19.8
	MIG	Ar + 2%O ₂	Y308LSi	3	4	13.8	15.6 ~ 19.2
	SMAW	-	D308-16	5	5	14.6	16.7 ~ 31.2
SM400B	FCAW-1	CO ₂	YFW-C50DR	4	6	19	11.8 ~ 30.4
	TIG	Ar	YGT50	9	15	12.3	11.8 ~ 31.0
	MAG	CO ₂	YGW11	4	6	15.5	11.0 ~ 25.3
	SMAW-1	-	D5016	4	6	11.8	26.7 ~ 38.8
SM400B (溶接後熱処理用)	FCAW-2	CO ₂	YFW-C50DR	4	6	14.0	10.4 ~ 15.3
	SMAW-2	-	D5016	4	6	30.7	17.2 ~ 32.5

第3表 評価試験項目

評価項目	母材の種類		試験片の採取方法, 試験方法
	ステンレス鋼	炭素鋼	
	SUS304	SM400B	
酸素分析			溶着金属よりブロック採取後ガス分析
介在物量測定			溶着金属断面中央を500倍にて画像処理
機械試験	引張り試験		継手引張り; JIS Z3121 1号試験片
	曲げ試験		継手曲げ; JIS Z3122試験片
	衝撃試験		溶着金属部の衝撃試験; JIS Z3128, JIS Z2202 4号試験片 板厚方向にノッチ(溶接金属中央)
溶接後熱処理 前後の機械試験	引張り試験	-	継手引張り; JIS Z3121 1号試験片 全溶着金属引張り; JIS Z3111 A2号試験片
	衝撃試験	-	継手の衝撃試験; JIS Z3128, JIS Z2202 板厚方向にノッチ(溶接金属中央)

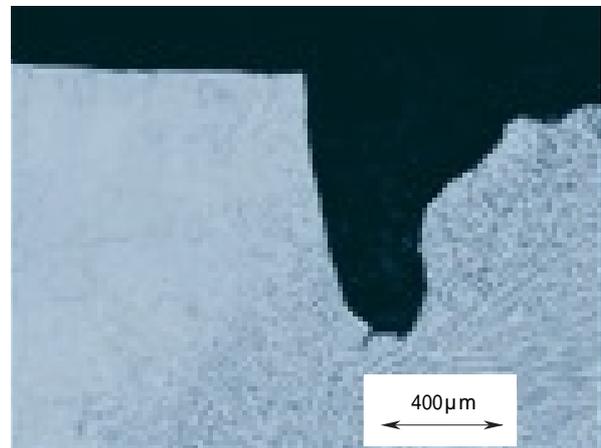
とめて示す。FCAW 継手との比較を実施するために、化学プラントで多くの溶接施工実績のあるTIG(Tungsten Inert Gas Welding)およびSMAWによる溶接試験片を作成した。またSUS304鋼については、MIG(Metal Inert Gas Welding)炭素鋼については、MIGがJISに規定されていないため、最近使用実績の多いソリッドワイヤを使用したCO₂ガスシールドのMAG(Metal Active Gas)溶接を採用した。SUS304鋼のFCAW溶接条件は、代表的な1条件について実施したが、SM400B鋼については入熱量の影響を調査するため、高入熱(30KJ/cm)および低入熱(15KJ/cm)の2条件を準備した。さらにSM400B鋼について、溶接後熱処理(以下PWHT)の影響を調査するために、低入熱条件のFCAW継手を対象にPWHT前後の試験材を準備した。PWHT条件の温度条件については、JISB8270に基づき、加熱保持温度を630、保持時間を2時間、加熱・冷却速度は60~78 /hrとした。またSMAW継手についても同様にPWHT前後の試験材を準備した。

2. 実験方法

今回実施した評価項目と試験方法を第3表にまとめて示す。溶着金属中の酸素量は、溶着金属の中央部から5mm角の試験片を切り出した試験片を不活性ガス融解法で分析した。また溶着金属の中央部から光学顕微鏡観察試料を採取し、単位面積当りの球状介在物個数と、その面積率を画像解析装置(Mitani Corp. Salt)を使用して測定した。

継手部の機械的性質を調査するために、引張り試験、曲げ試験、シャルピー衝撃試験を実施した。引張り試験はJIS Z3121に規定されている1号試験片、曲げ試験はJIS Z3122に規定されている試験片を使用し、余盛りを母材と面一になるまで研削した。ここでSUS304鋼のFCAWおよびMIGの試験片には、第3

第3図 溶込み不良部の断面ミクロ組織 (SUS304鋼FCAW溶接試験片)



図に示す様に約1mm深さの溶込み不良が溝状に存在したため、溶込み不良部を残した試験片と完全に研削除去した試験片について比較調査した。SM400B鋼については、いずれの溶接継手にも溶込み不良欠陥は認められなかった。シャルピー衝撃試験片はJIS Z2202に規定されている4号試験片を使用し、ノッチを溶着金属の中央位置に板厚方向に加工した。

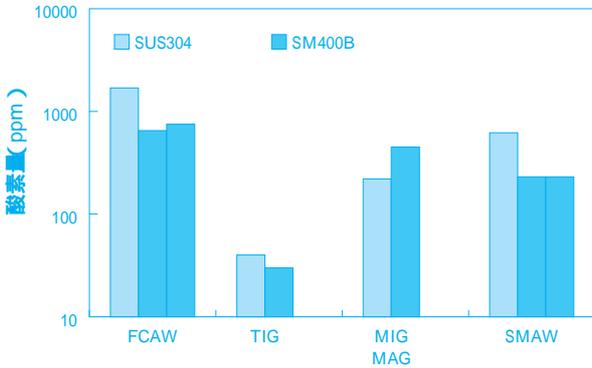
またPWHTの影響を調査するために、FCAWおよびSMAW溶接継手試験片についてPWHT前後の引張り性質をJIS Z3111に規定されているA2号試験片を溶着金属部から採取し調査した。またPWHT前後のシャルピー衝撃性質を調査するため、溶着金属の中央位置に板厚方向に加工したノッチを有するJIS Z2202に規定されている4号試験片を使用した。

3. 実験結果

(1) 溶着金属の酸素量

各溶接継手の溶着金属中の酸素量を第4図に示す。SUS304鋼のFCAW溶着金属中の酸素量は1690ppm

第4図 溶着金属に含まれる酸素量の測定結果



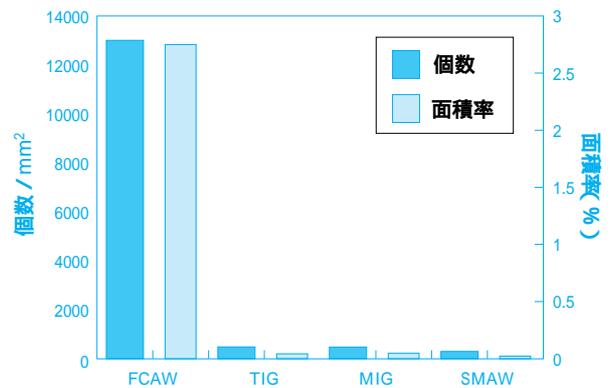
を示し、他の溶接継手(TIG ; 40ppm , MIG ; 220ppm , SMAW ; 620ppm)の溶着金属中の酸素量に比較して極めて高い傾向を示す。一方、SM400B 鋼については、FCAW の酸素量は700ppm 前後であり、SUS304 鋼の溶着金属の酸素量に比較すると低い値であったが、TIG の30ppm、SMAW の230ppm、MAG の450ppm と比較すると最も高い。SUS304 鋼およびSM400B 鋼ともに、FCAW 溶着金属が高酸素を含有することが確認された。

(2) 溶着金属の介在物量

各溶接継手の溶着金属の断面を光学顕微鏡で観察した結果を第5図に示す。SUS304 鋼のFCAW 溶着金属には直径が1 ~ 50μmの球状介在物が多数認められるが、TIG あるいはMIG の溶着金属には1 ~ 3μm、SMAW の溶着金属には1 ~ 5μmの球状介在物が少量認められる。またSM400B 鋼のFCAW 溶着金属には

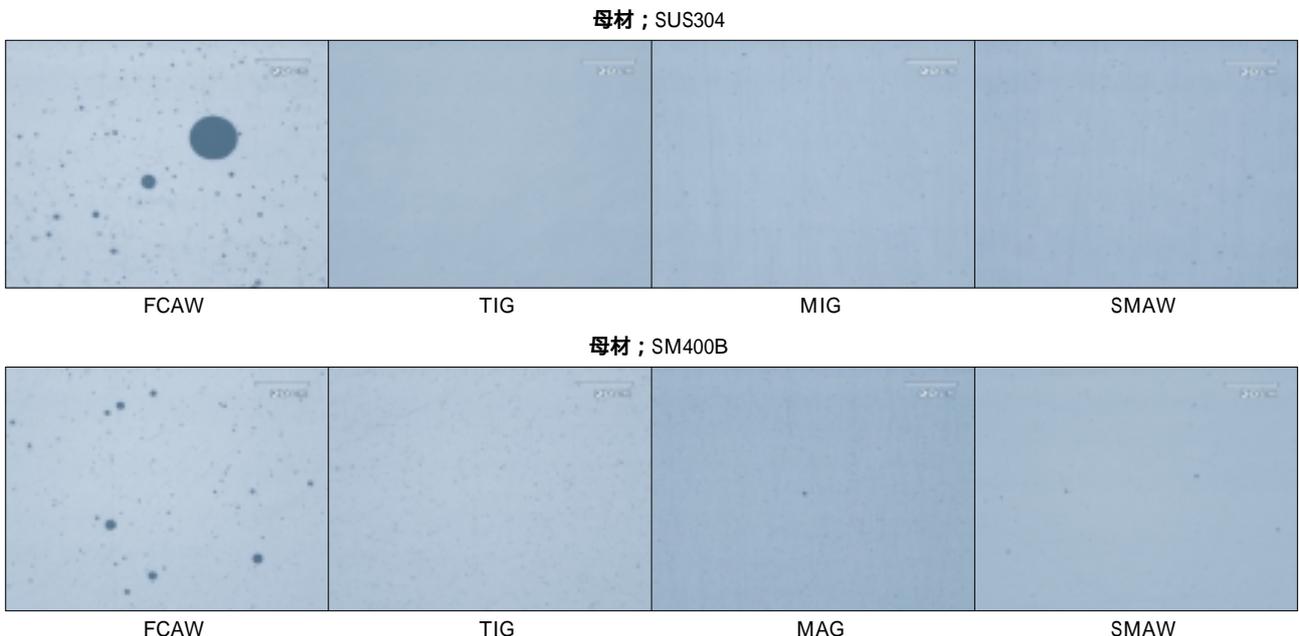
SUS304 鋼のそれと比較して小径であるが、1 ~ 20μmの球状介在物が多数認められ、SM400B 鋼のTIG あるいはMAG では1 ~ 5μm、SMAW では1 ~ 10μmの球状介在物に比較すると大型である。第6図にSUS304 鋼について、各溶接継手の溶着金属に認められる球状介在物の単位面積あたりの個数および面積率を測定した結果を示すが、FCAW 溶着金属には13,000個/mm²、面積率では2.7%の球状介在物が存在しており、他の溶接方法と比較して極端に多い。

第6図 SUS304鋼溶着金属の球状介在物の個数および面積率

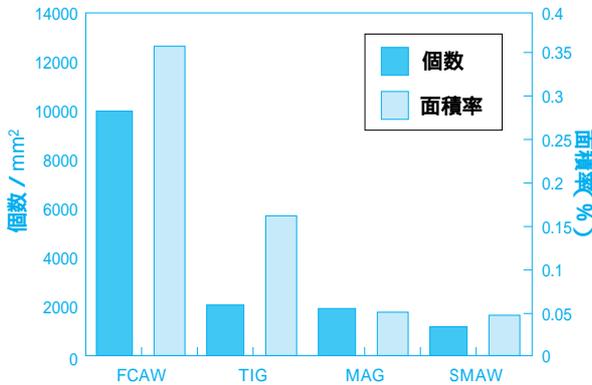


一方、SM400B 鋼のFCAW 溶着金属に認められる球状介在物数、面積率は第7図に示すように10,000個/mm²、0.36%であり、他の溶接方法と比較すると、SUS304 鋼と同様にFCAW 溶着金属の介在物量が最も多いが、SUS304 鋼のFCAW 溶着金属に認め

第5図 各溶接試験片溶着金属の断面拡大写真



第7図 SM400B鋼溶着金属の球状介在物の個数および面積率



られる球状介在物と比較すると直径が小さい傾向が認められる。

(3) 機械試験

引張り試験

第4表にSUS304鋼、SM400B鋼の引張り試験結果を示す。SUS304鋼のFCAW継手の引張り強度は564N/mm²であり、他の溶接方法の継手強度と比較して10%程度低い。なおFCAW継手試験片については、前述した溶込み不良部を起点として溶着金属部を伝播し破断した。しかし、FCAW継手と同様の溶込み不良が残存するMIG継手の引張り試験では、溶込

第4表 溶接継手の引張り試験の結果

鋼種	溶接方法	^B N/mm ²	* %	破断位置	備考
SUS304	FCAW	564	28	溶着金属	溶込み不良あり(深さ約1mm)
	TIG	600	61	溶着金属	溶込み不良なし
	MIG	638	58	溶着金属	溶込み不良あり(深さ約1mm)
	SMAW	625	60	溶着金属	溶込み不良なし
SB400B	FCAW	495	25	母材	溶込み不良なし
	TIG	474	22	母材	溶込み不良なし
	MAG	484	24	母材	溶込み不良なし
	SMAW	483	26	母材	溶込み不良なし

SUS304 ^B 規格値；Min.520N/mm²

*参考値 GL = 溶着金属最大幅 + 溶着金属最大幅 × 0.2

み不良部からのき裂の発生は認められず、他の溶接継手と同様に溶着金属の中央部で破断した。一方、SM400B鋼の場合には、いずれの試験片も溶着金属部に顕著な変形が認められず母材部で破断が発生した。各継手の引張り試験結果は、SUS304鋼、SM400B鋼ともにJIS Z3040に規定されている溶接施工法確認試験の要求を満足した。

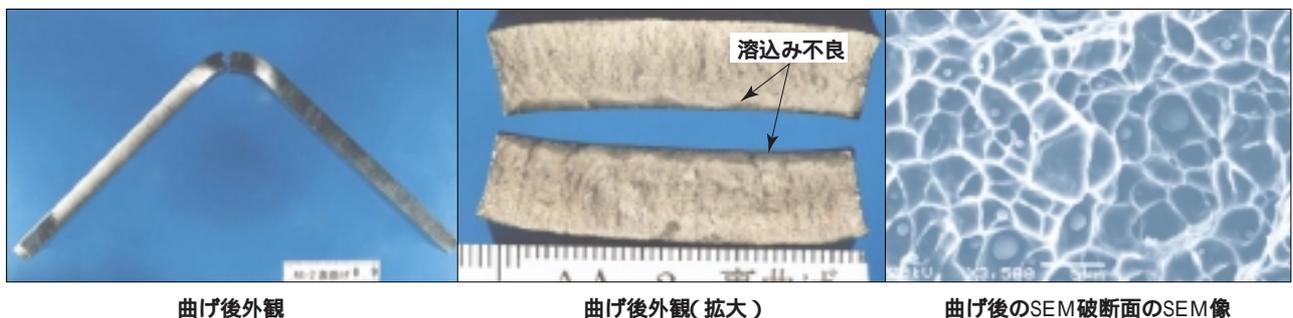
曲げ試験

SUS304鋼について継手の曲げ試験結果を第5表に示す。FCAW継手の溶込み不良を残した試験片については、裏曲げ試験時の曲げ角度が約30°の時に鈍い音が発生し、約90°に達した時に試験片が完全に破断した。破断状況は第8図に示すように、溶込み不良を起点とし、き裂が溶着金属部を伝播した。その破面を走査型電子顕微鏡(SEM)を使用して観察した結果、全面にディンプルが認められた。一方、同様の溶込み不良が残存した試験片を使用したMIG継手の曲げ試験では、溶込み不良を起点としたき裂の発生も認められず良好である。次に、溶込み不良などの表面欠陥による応力集中の影響を調査するため、FCAW継手の溶込み不良部を完全に削除した試験片を使用した曲げ試験では、割れの発生は認められなかった。一方、MIG継手については溶込み不良を残し、かつ外面の余盛も残した応力集中の非常に厳しい条件でも割れは発生しなかった。このことからFCAW溶接継手はMIG溶接継手に比較し、表面に存在する溶接欠陥の影響を受けやすいと判断される。

第5表 SUS304鋼溶接継手の曲げ試験結果

溶接方法	表曲げ	裏曲げ	備考
FCAW	割れなし	割れ発生	溶込み不良あり(深さ約1mm)
	-	割れなし	表面欠陥をフライス盤で完全除去
TIG	割れなし	割れなし	溶込み不良なし
MIG	割れなし	割れなし	溶込み不良あり(深さ約1mm)
	-	割れなし	溶込み不良あり(深さ約1mm)+余盛
SMAW	割れなし	割れなし	溶込み不良なし

第8図 SUS304鋼FCAW溶接継手の裏曲げ試験後の状況

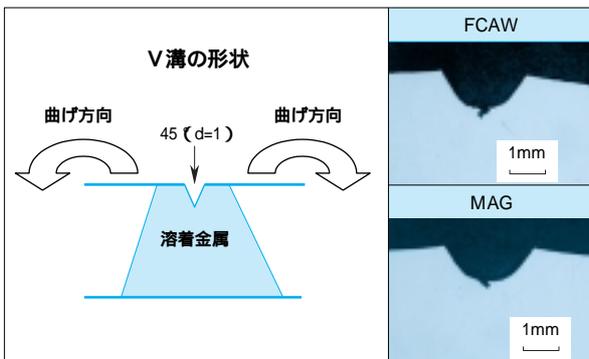


SM400B 鋼について継手の曲げ試験の結果を第 6 表に示すが、FCAW 継手においても他の溶接継手と同様に割れは発生しなかった。次に、表面欠陥が曲げ試験に与える影響を調査するために、第 9 図に示すように平滑に仕上げた試験片の裏面ビードの中央に、先端 R が 0.25mm を有する深さ 1mm の V ノッチ溝を加工した試験片を作成した。曲げ試験結果を第 6 表に併記するが、破断に至った試験片は認められず、またノッチ底から発生したき裂深さも、SMAW が 0.1mm、FCAW および MAG が 0.2mm、TIG では 0.8mm 程度の微細なき裂が認められたが、溶接法の影響は顕著に認められない。

第 6 表 SM400B 鋼溶接継手の曲げ試験結果

溶接方法	表面欠陥なし		表面欠陥 (D=1mm V溝)
	表曲げ	裏曲げ	裏曲げ
FCAW	割れなし	割れなし	割れ発生 (深さ ; 0.2mm)
TIG	割れなし	割れなし	割れ発生 (深さ ; 0.8mm)
MAG	割れなし	割れなし	割れ発生 (深さ ; 0.2mm)
SMAW	割れなし	割れなし	割れ発生 (深さ ; 0.1mm)

第 9 図 V溝入り曲げ試験片および試験後の断面状況 (SM400B)

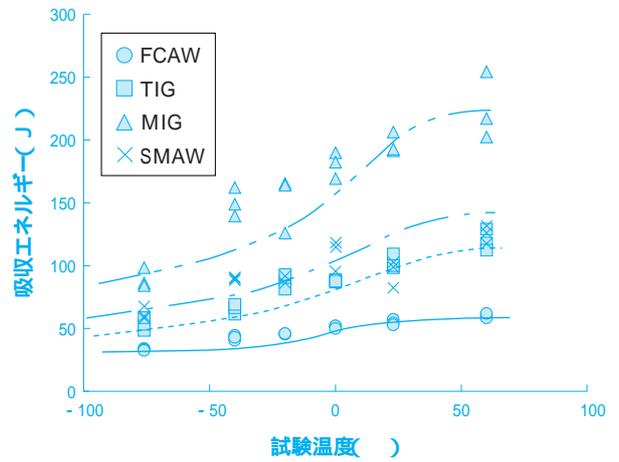


衝撃試験 (シャルピー衝撃試験)

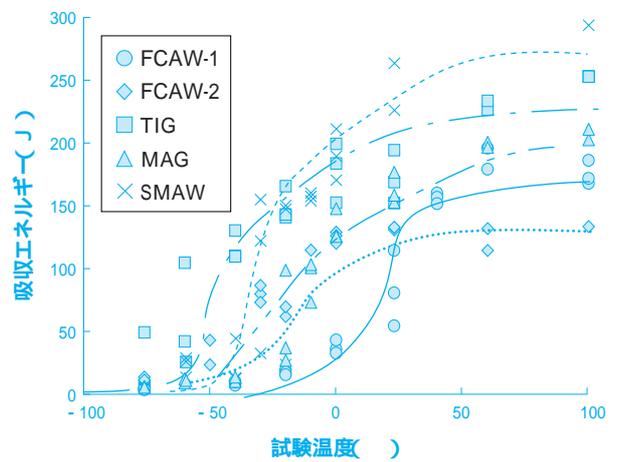
SUS304 鋼の各溶着金属部のシャルピー衝撃試験結果を第 10 図に示す。上部棚エネルギーは、MIG が約 220J、TIG および SMAW では約 100J を示したのに対し、FCAW では約 60J であった。また、下部棚エネルギーについては、MIG が約 80J、TIG および SMAW では約 60J を示したのに対して、FCAW では約 30J である。FCAW 溶着金属のシャルピー吸収エネルギーが極めて低いことが判明した。

SM400B 鋼の各溶着金属部のシャルピー衝撃試験結果を第 11 図に示す。上部棚エネルギーは、SMAW が約 270J、TIG が約 240J、および MAG では 200J を示しているのに対し、FCAW では高入熱材 (FCAW-1) が約 160J、低入熱材 (FCAW-2) は約 130J である。

第 10 図 SUS304 鋼の溶着金属シャルピー衝撃試験結果



第 11 図 SM400B 鋼の溶着金属のシャルピー衝撃試験結果



SUS304 鋼と同様に FCAW のシャルピー吸収エネルギーが低い。また、0 における TIG、MAG、SMAW の吸収エネルギーは全て 120J 以上を示したのに対し、FCAW 溶着金属では 40J 強のエネルギーしか有しない場合が認められる。つまり、各溶接継手のエネルギー遷移温度 v_{TE} については、TIG では - 42 、SMAW では - 24 および MAG では - 3 であるが、FCAW の低入熱材 (FCAW-2) では - 37 に対し高入熱材 (FCAW-1) では 23 を示し、FCAW の場合に v_{TE} が室温になる場合が確認された。

(4) 溶接後熱処理の影響

引張り試験

FCAW および SMAW の同一試験材について、溶着金属部の引張り試験を PWHT 前後について比較調査した結果を第 7 表に示す。FCAW、SMAW とともに PWHT の実施により、若干の強度の低下および伸びの増加が認められるが、溶接方法による顕著な差は認められない。

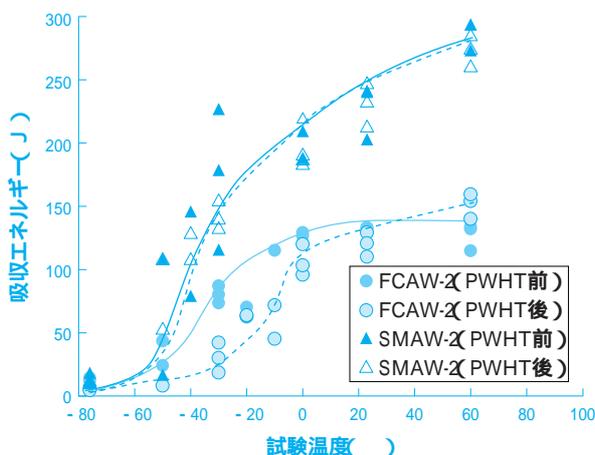
第7表 SM400B鋼溶接部のPWHT前後における引張り試験の結果

試験片の形状	溶接方法	溶接後熟処理	σ_B N/mm ²	%	破断位置
全溶着金属 引張り	FCAW-2	未実施	580	31.7	GL内
		630 × 2hr	565	33.3	GL内
	SMAW-2	未実施	568	33.3	GL内
		630 × 2hr	527	35.4	GL内

衝撃試験(シャルピー衝撃試験)

第12図にPWHT前後に実施したシャルピー衝撃試験の結果を示す。FCAWについては低入熱材を使用したため、溶接のままの状態での vTE が -37 であるのに対し、PWHT後では -10 まで vTE の上昇が認められた。また、上部棚エネルギーについてはPWHTによる変化は顕著に認められない。一方、SMAWについては、PWHT前後の衝撃特性に差異は認められない。

第12図 SM400B鋼溶着金属のPWHTによるシャルピー吸収エネルギーの変化



考察

1. FCAW 溶着金属の酸素量, 介在物量

FCAWのシールドガスにはCO₂あるいはAr + CO₂の混合ガスが用いられるが、CO₂はアーク熱でCOとOに解離し、解離したOはフラックス・鋼中に含まれるFeよりも酸化ポテンシャルの高い脱酸成分(Si, Mn, 等)と化合してSiO₂やMnO等の酸化物が多く生成する¹⁸⁾。シールドガスとして100% CO₂を使用した場合に、ステンレス鋼溶着金属の酸素量は600 ~ 1450ppmという高い値が報告されている¹⁾²⁾⁴⁾⁶⁾¹⁶⁾¹⁷⁾。また同様に、炭素鋼溶着金属の酸素量は500 ~ 600ppmという値が示されている¹³⁾¹⁴⁾。今回の分析結果もFCAW 溶着金属の酸素量は、SUS304鋼では

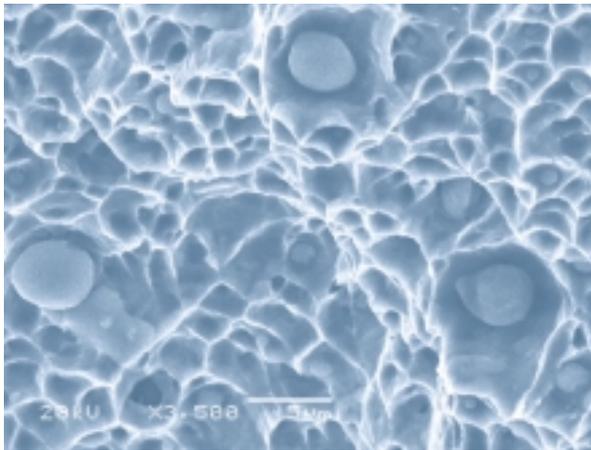
1690ppm、SM400B鋼については700ppmを示し、他の溶接方法による溶着金属中の酸素量に比較して高い傾向を示した。

ここで、溶着金属の介在物の個数はSUS304鋼FCAWが13,000個/mm²、SM400B鋼FCAWが10,000個/mm²と同程度であったが、面積率を比較すると、SUS304鋼FCAWが2.7%、SM400B鋼FCAWが0.36%であり、SUS304鋼FCAWのほうが極端に高い面積率を示した。神谷ら¹⁷⁾のSUS304鋼MIG溶接材の検討結果では、溶着金属の酸素濃度が500ppmに達するまでは、介在物の個数、径ともに増加するが、それ以上の酸素量では個数は変化せず、径が大きくなることを報告している。今回調査したSUS304鋼FCAW溶着金属の酸素量は1690ppmであるため、上記の介在物の個数が変化せず、径が大きくなる限界濃度を超過しているため、介在物の径が大きく成長したと考えられる。一方、SM400B鋼FCAW溶着金属については、介在物の個数が変化せず、径が大きくなる限界濃度まで達していないため、介在物の個数はSUS304鋼の場合と同様に多いが、顕著な径の粗大化までに至っていないと推定される。

2. SUS304鋼FCAW 溶着金属部の低靱性・低延性

各溶接方法による溶着金属部のシャルピー衝撃試験の結果、FCAW溶着金属が最も低い吸収エネルギーを示した。神谷ら¹⁷⁾のSUS304鋼MIG溶接材を使用した実験では、溶着金属の靱性に及ぼす酸化物の体積率(酸素含有量)、フェライト量、デンドライト間隔、等について検討されたが、溶着金属のシャルピー吸収エネルギー、あるいは延性き裂発生時のJ積分値; Jin値に及ぼす因子として酸化物の体積率の影響が最も大きいことが報告された。Jin値は、き裂の発生特性として、またシャルピー吸収エネルギーはき裂伝播のエネルギーも含む破壊靱性値と解釈され、また両者のひずみ速度も異なるが、いずれも酸化物の体積率の増加に伴って減少する¹⁷⁾。今回得られたFCAW溶着金属の0におけるシャルピー衝撃試験後の破断面のSEM観察像を第13図に示す。球状酸化物からキャビティーが発生し、それらが合体してディンプルを形成している。また曲げ試験で発生した破断面にも、第8図に示したように同様のディンプルが観察され、シャルピー衝撃試験と同様の破壊形態である。TIG、MIGあるいはSMAW溶着金属に比較して、FCAW溶着金属では介在物が大きくまた多量に存在するため、隣接する介在物間の距離も短いと考えられる。従って、塑性変形を受けた場合に介在物とマトリックスの界面を起点としたキャビティーが容易に発生し、き裂がマトリックスを伝播するエネルギーも小さいと考えられる。

第 13 図 FCAW 溶着金属部のシャルピー衝撃試験後の破面観察 (試験温度; 0)



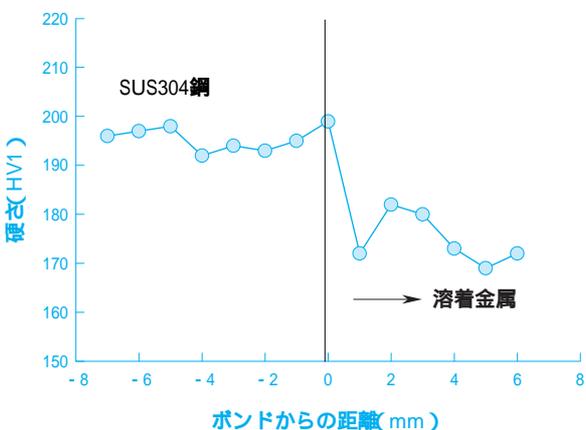
次に、溝状の溶込み不良が存在する試験片を使用した裏曲げ試験の結果では、SUS304 鋼の FCAW 継手試験片に破断が発生した。SUS304 鋼の FCAW 継手部の硬さ分布を測定した結果を第 14 図に示すが、溶着金属の硬さは約 170HV を示し、母材の硬さ約 195HV に比較して低い。丸山ら¹⁹⁾によると局部的に曲げ試験片に軟質部が存在する場合には、軟質部のみに曲げ変形歪が集中するため、 $R = 2t$ の曲げ半径で曲げ試験を実施すると、30% を超える歪みが発生すると言われているため、溶着金属の硬さが母材部に比較して低い場合の曲げ試験では厳しい試験条件となる。さらに、今回得られた FCAW 継手の引張り強度は $564\text{N}/\text{mm}^2$ であり、他の溶接方法で作成された試験片の強度よりも 10% 程度低い。この値は、308 系 FCAW 溶着金属の引張り強度の実績として報告¹⁹⁾されている $560 \sim 604\text{N}/\text{mm}^2$ (Ave. $577\text{N}/\text{mm}^2$ $N = 27$) あるいは溶接材料のカタログ値²⁰⁾に記載されている FCAW 溶着金属の引張り強度 ($570\text{N}/\text{mm}^2$) に合致している。従って FCAW の継手強度は、同じ 308 系他溶接方法のものと比較して最も低い傾向を示

し、上述した曲げ試験片の軟質部への歪集中も大きいと考えられる。しかし、溶込み不良を完全に除去した試験片を使用した曲げ試験では割れの発生が認められないことから FCAW 継手の場合には切欠き感受性が強いと考えられる。従って、構造的応力集中部、あるいは形状不連続部 (例えば溶込み不良、アンダーカット、オーバーラップ、等の溶接欠陥など) を形成しないように設計・施工の管理が必要である。

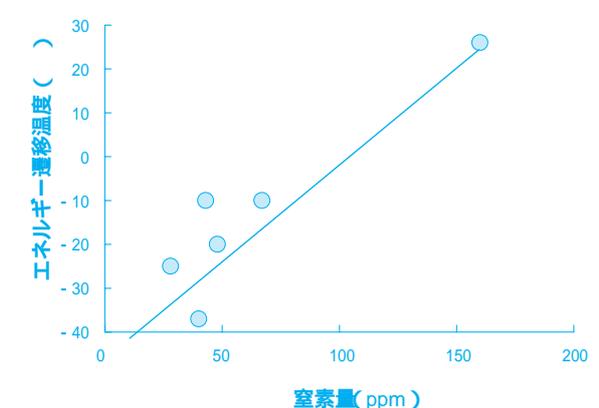
3. 炭素鋼 FCAW 溶着金属部の低靱性

SM400B 鋼溶着金属部のシャルピー衝撃試験結果、SUS304 鋼と同様に FCAW の衝撃特性は他の溶接方法の衝撃特性に比較して劣っていることが確認された。SM400B 鋼についても、低靱性の原因として球状酸化物の量が主に影響していると考えられるが、佐藤ら²¹⁾の、炭素鋼ソリッドワイヤ MAG 溶接についての検討では、金属組織的な影響として、酸素量が多い場合には微細な酸化物がオーステナイト粒径の成長を抑制する (ピン留め効果) が指摘されている。酸素量が多い溶着金属では、旧オーステナイト粒径が小さく、フェライトの核生成サイトである粒界面積が増加するため、粒界のフェライトが多くかつ粗大になることが報告されている。また、谷垣²²⁾、あるいは立川ら²³⁾は、屋外での風等の影響によって、シールド不足が生じた場合には、溶着金属中の窒素が増加し、吸収エネルギーが低下することが報告されている。今回の実験で得られた FCAW 溶着金属の窒素量が 160ppm の場合には、 v_{TE} が 23 を示し、窒素量が 40ppm の場合には、 v_{TE} が -37 を示した。このデータと過去に材料設備技術グループで経験した炭素鋼 FCAW 溶着金属の v_{TE} を溶着金属中の窒素量で整理した結果を第 15 図に示すが、溶着金属中の窒素量が高くなると v_{TE} が高くなる傾向がある。炭素鋼の FCAW 溶着金属のシャルピー衝撃特性については、溶着金属に含まれる酸素量以外に金属組織、微量成分、等の副

第 14 図 FCAW 溶接継手の断面硬さ測定結果



第 15 図 炭素鋼 FCAW 溶着金属のエネルギー遷移温度に対する窒素量の影響



次的要因の影響も考慮する必要があると考えられる。

4. 溶接後熱処理による炭素鋼 FCAW 溶着金属部の 靱性低下

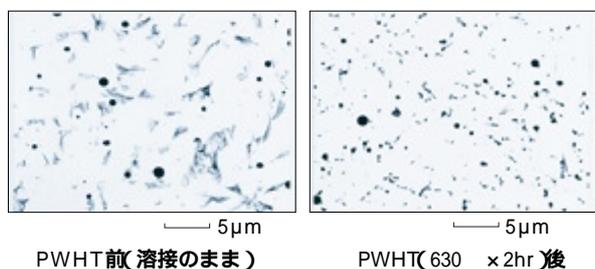
JIS B8270 には、炭素鋼(P1 グレード)の肉厚が 38.1mm 以上の場合には、PWHT の実施が規定されているため、機械的性質におよぼす PWHT(630 × 2 時間)の影響を FCAW および SMAW 継手について調査した。SMAW については、PWHT 前後のシャルピー衝撃特性に変化は認められないが、FCAW については、PWHT 後に vTE が約 30 上昇した。PWHT 前後の組織変化を調査するために、電子顕微鏡を使用して抽出レプリカ法により炭化物、等の析出形態を観察した結果を第 16 図に示す。PWHT を実施していない場合には粒内に針状 Fe_3C が認められるが、PWHT 後には粒内および粒界に粒状 Fe_3C が認められた。また、いずれも粒内には球状の Mn - Ti 系の酸化物が認められる。次に、FCAW 溶着金属の化学成分を SMAW と比較して分析した結果を第 8 表に示すが、FCAW 溶着金属には、Mn, P, S, Ti, B が多く含有されている。今回使用した FCAW の溶接ワイヤのフラックスにはチタニアが添加されているため、FCAW 溶着金属には Ti が 610ppm 含有されている。一方 SMAW の場合には、フラックスが炭酸カルシウム主体のため、溶着金属の Ti は 220ppm と低い値である。また FCAW 溶着金属には B が多く含まれ(29ppm)、SMAW には殆ど含まれない(1ppm 以下)ことが確認された。Ti の影響については、TiC が固溶する 1200 程度の高温焼入れ材では、焼き戻し脆化が発生するという報告がある²⁴⁾。また B については、 Fe_2B 、等などの析出による脆化が発生すると言われている²⁵⁾。SM400B 鋼の FCAW 溶着金属のシャルピー衝撃特性

が PWHT の影響により劣化する現象については、組織変化と微量成分が影響していると思われる。

FCAW 継手の溶接欠陥防止方法と適用規制

今回調査した結果を第 9 表にまとめて示すが、ステンレス鋼、炭素鋼ともに FCAW 継手の溶着金属は高酸素のため球状酸化物が多く、シャルピー吸収エネルギーが低いことや、引張試験や曲げ試験の際に表面の溝状欠陥の影響を大きく受けるという問題が確認された。すなわち、FCAW 継手の機械的強度、靱性は、重要な機器を構成する継手に要求される性能の下限近傍に位置する場合があります。溶込み不良等の溶接欠陥が存在する場合には静的および動的な負荷が作用すると破壊に対する抵抗性が、その他の溶接方法と比較し低くなる傾向が認められる。従って、第 10 表²⁶⁾に示す表面欠陥の発生を防止する対策の徹底が必要となる。裏当て金を使用する場合には、十分な溶込みを確保するために後退法を適用すること。さらに運棒方向と反対方向に溶融池が押し上げられるので、ワイヤを溶融池の先端に持ってくる必要がある。また完全溶込みを確保するため、開先形状については、ルート面をとらず、自由なウイーピングが可能となるようにルートギャップは広め(5mm 以上)にとることが必要である。他方、裏当て金を使用しない場合には、裏はつり(両面溶接)を実施すること。この場合も、ルート面高さが高いと完全溶込みが得られにくいことから、ルート面は出来るだけ低いほうが良い。その他にも、溶着金属の酸素量を増加させる因子であるシールドガス組成、アーク電圧、開先の清浄度、等についても厳密な溶接施工条件の管理が必要である^{15) 17)}。

第 16 図 SM400B 鋼 FCAW 溶着金属の PWHT 前後の組織観察



第 9 表 試験結果の要約

	ステンレス鋼(SUS304)	炭素鋼(SM400B)
成分	高酸素	高酸素
組織	介在物(球状酸化物)が多い	介在物(球状酸化物)が多い
引張性質	低強度 低延性(切欠きが存在する場合)	異常なし
曲げ性質	切欠きの影響を受け低下	異常なし
衝撃性質	吸収エネルギーが低い	吸収エネルギーが低い エネルギー遷移温度が高い
溶接後熱処理(PWHT)	(N/A)	PWHTによりエネルギー遷移温度が上昇

第 8 表 SM400B 鋼溶着金属部の化学成分分析結果

区分	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Ti	Nb	B	Zr	Sn	O	N
FCAW-2	0.049	0.51	1.39	0.019	0.007	0.01	0.03	0.04	0.01	0.02	0.061	0.010	0.0029	0.003	0.009	0.075	0.004
SMAW-2	0.087	0.51	0.85	0.013	0.003	0.01	0.02	0.03	<0.01	0.01	0.022	0.002	<0.0001	0.002	0.007	0.023	0.009

第 10 表 表面欠陥の発生防止対策²⁶⁾

区分	内容
裏当て金を使用する場合	1) 前進法では溶込みが浅いので、後退法で施工する。
	2) ワイヤを溶融池の先端に持ってくる。
	3) ルート面を取らない。
	4) ルート幅内でウイーピングが可能となるように、ルートギャップは5mm以上とする。
裏当て金を使用しない場合	1) 裏はつりを実施する(両側溶接とする)。はつり面には欠陥がないことを確認する。
	2) ルート面はできるだけ低くする。

第 11 表 FCAWの適用が可能な条件

項目	内容
材質	炭素鋼(JIS規格あるいはASME QW422に規定されるP-No.1相当鋼)およびSUS304, 304L, 316, 316L鋼(UNS No.S30400, S30403, S31600, S31603)とし、低合金鋼および高温/耐食用途の特殊ステンレス鋼は除く。
設計温度	0 以上。 (但し、BiフリーのFCAWワイヤが使用できない場合には500 以下とする)
肉厚	炭素鋼の場合は38mm以下。ステンレス鋼の場合は19mm以下。
溶接後熱処理	応力除去焼鈍、溶体化熱処理を実施しない。
施工	屋外での溶接施工を実施しない。

今回調査して確認された結果と日本溶接協会 化学機械溶接研究委員会 FCAW 小委員会が報告している適用指針項目¹⁾とから、第 11 表に示す FCAW 継手を適用可能とする暫定基準を制定した。

FCAW が適用できる材質については、炭素鋼および通常ステンレス鋼(SUS304, 304L, 316, 316L)とした。低合金鋼や耐食用途の特殊ステンレス鋼については、FCAW 継手の諸性能が明らかになっていないため、適用を規制した。また FCAW 継手の耐食性については、JIS G0580 で規定されている『ステンレス鋼の電化学的再活性化率測定』において FCAW 溶着金属部の耐食性が TIG 溶着金属部に比べて劣る例¹⁾が報告されている。設計温度については、高入熱溶接条件の炭素鋼 FCAW 溶着金属の一部にシャルピー衝撃特性の v_{TE} が室温であるものが認められたが、溶接施工管理を十分実施することにより 0 以上を適用可とした。適用肉厚については、炭素鋼が溶接後の応力除去焼鈍が規定されない 38mm 以下、ステンレス鋼については当社の実績から 19mm 以下とした。また溶接後の応力除去焼鈍や固溶化熱処理などの熱処理については、今回の炭素鋼の試験によっても確認されたように靱性低下を示す例が認められたため、溶接後熱処理が必要な場合には FCAW を適用しないことにした。また、屋外では十分なガスシールドが確保できない可能性があると考えられるため、屋内溶接のみを適用可とした。

おわりに

最近、化学プラントの溶接施工においても使用例

が増加してきている FCAW について代表的なステンレス鋼と炭素鋼の継手性能を調査し、FCAW の適用規制を検討した。今後は、低合金鋼および特殊ステンレス鋼まで適用材質を拡大し、疲労特性を含めた機械的性質、各種環境における耐食性の調査を進め、FCAW 継手の適用可能範囲を見極める必要がある。

引用文献

- 1) 日本溶接協会 化学機械溶接研究委員会 FCAW 小委員会：FCAW を用いたステンレス鋼溶接部の高温損傷解析と適用指針(2000)
- 2) 日本溶接協会 化学機械溶接研究委員会：化学機械の溶接に関するシンポジウム 1 - 3(2000)
- 3) 相原 常男：ティグ・マグ溶接材料の現状について、配管と装置, 39-3, 13 - 19(1999)
- 4) 小川 恒司：ステンレス鋼フラックス入りワイヤ溶接金属の高温性能の調査, 溶接技術, 2, 129 - 134 (2002)
- 5) 結城 正弘：308系 FCAW 溶接金属部の高温特性, 溶接学会誌, 66-3, 5(1997)
- 6) 西本 和俊, 森 裕章, 岡崎 司, 松永 泰三：恒温保持過程における溶接金属の組織変化, 溶接学会論文集, 18-3, 412 - 421(2000)
- 7) 西本 和俊, 森 裕章, 岡崎 司, 田中 智大：ノッチ付き試験片を用いた定荷重引張試験による再熱割れ感受性評価, 溶接学会論文集, 18-1, 87 - 94 (2000)
- 8) 岡崎 司, 西本 和俊, 森 裕章：溶接金属における再

- 熱割れの特徴, 溶接学会論文集, 18-1, 59 - 67 (2000)
- 9) 西本 和俊, 森 裕章, 岡崎 司, 松永 泰三: 定歪速度引張試験による溶接金属の高温延性の評価, 溶接学会論文集, 18-1, 78 - 86(2000)
- 10) 岡崎 司, 西本 和俊, 森 裕章: クリーブ破断試験による溶接金属の高温延性の評価, 溶接学会論文集, 18-1, 66 - 77(2000)
- 11) 細井 宏一: ステップアップのための溶接材料, 溶接技術, 2, 69 - 75(1999)
- 12) 溶接学会編: 溶接接合技術, 産報出版, 45(1993)
- 13) 鎌田 政男, 青木俊夫: 知って得をする溶接材料の選択, 溶接技術, 2, 72 - 78(1998)
- 14) 佐藤 嘉洋, 富田 健司, 桑名 武: Ar-O₂, Ar-CO₂ およびCO₂-O₂ 雰囲気における鋼溶接金属部の酸素吸収について: 溶接学会論文集, 10-3, 68 - 74 (1992)
- 15) 桑名 武, 佐藤 嘉弘, 金田 創太郎: Fe-Cr 溶接金属の酸素吸収および酸化物系介在物について, 溶接学会論文集, 10-3, 81 - 86(1992)
- 16) 岡崎 司: ステンレス鋼およびNi 合金溶接部における溶接欠陥について, 材料と環境討論会, 46th, 363 - 366(1999)
- 17) 神谷 修, 藤田 春彦, 圓城 敏男, 菊池 靖志: SUS304MIG 溶接金属中の酸素と破壊靱性に関する研究, 溶接学会論文集, 3-3, 138 - 145(1985)
- 18) 溶接学会編: 溶接接合技術, 産報出版, 151(1993)
- 19) 丸山 敏治: FCAW を用いたJIS ステンレス鋼技量認定試験における曲げ性能不良の件, 2000 年12月溶接技術検定委員会資料
- 20) 神戸製鋼所, 神鋼溶接総合カタログ(1999)
- 21) 佐藤 嘉弘, 早川 直哉, 桑名 武: Ar-CO₂-O₂ 雰囲気における鋼溶接金属の機械的性質について, 溶接学会論文集 10-3, 106 - 112(1992)
- 22) 谷垣 尚: 新しいセルフシールドアーク溶接, 溶接技術, 2, 117 - 122(2002)
- 23) 立川 克美, 武藤 明義, 松見 明彦, 高野倉 正三, 細谷 昌裕: 溶接入熱と機械的強度の関係, 先進技術講演会・合同研究発表会(2002)
- 24) 日本学術振興会製鋼第19委員会: 鉄鋼と合金元素, 465(1966)
- 25) 長谷川 正義: ボロン鋼の電子顕微鏡組織, 鉄と鋼, 9, 68 - 69(1955)
- 26) 山下 雅弘: フラックス入りワイヤを使用したステンレス鋼の裏当て金ありの溶接について, 2000 年12月溶接技術検定委員会資料

PROFILE



星加 貴久
Takahisa HOSHIKA
住友化学工業株式会社
生産技術センター



森 久和
Hisakazu MORI
住友化学工業株式会社
生産技術センター
主席研究員

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

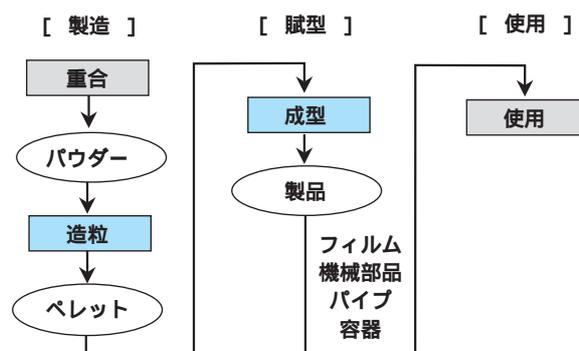
ポリエチレン、ポリプロピレンに代表されるプラスチックは軽い、安価である、成型しやすいなどの優れた特徴を持つことから、フィルム、機械部品、パイプ、容器などの各種の用途に幅広く大量に使用され、我々の日常生活に必要不可欠な材料となっている。

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。

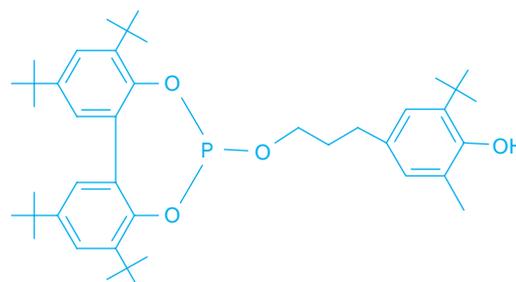
本稿では2000年に上市した高性能加工安定剤 - Sumilizer GP - (以下GPと略す(第2図))について紹介する。

* 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

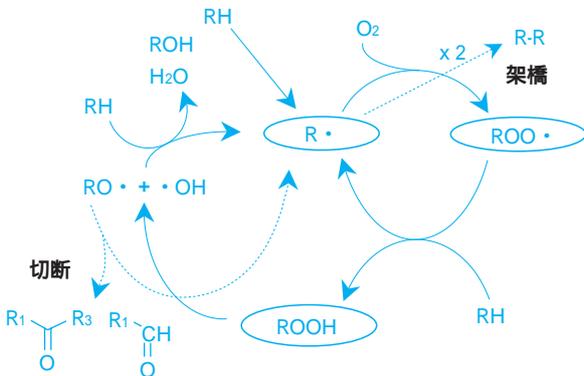
プラスチックの劣化

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

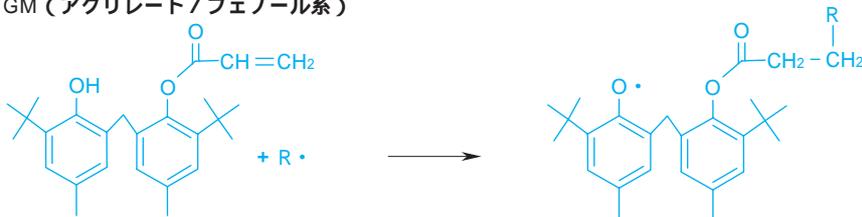
前述の通り、R·、ROO·およびROOHの3種類の化学種がプラスチックの劣化において重要な役割を果たしている。従って、これら3種類の化学種を効果的に不活性化することがプラスチックの劣化を防止する上で重要となる。

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

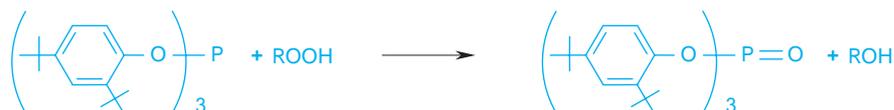
(1) 熱劣化防止剤 / GM (アクリレート / フェノール系)



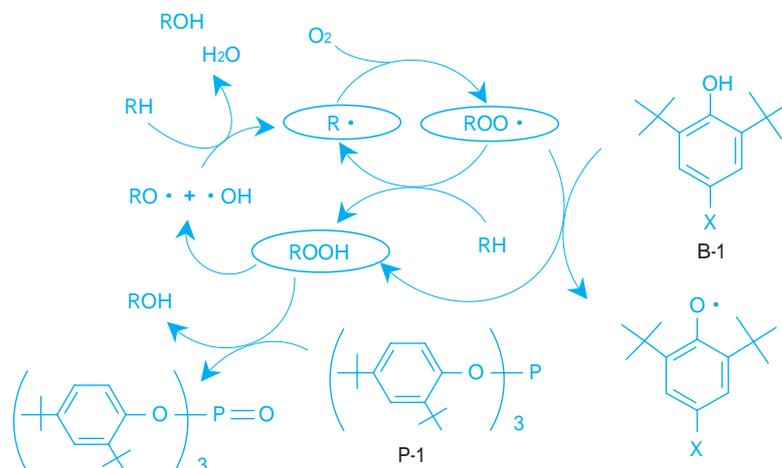
(2) 一次酸化防止剤 / B-1 (フェノール系)



(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。

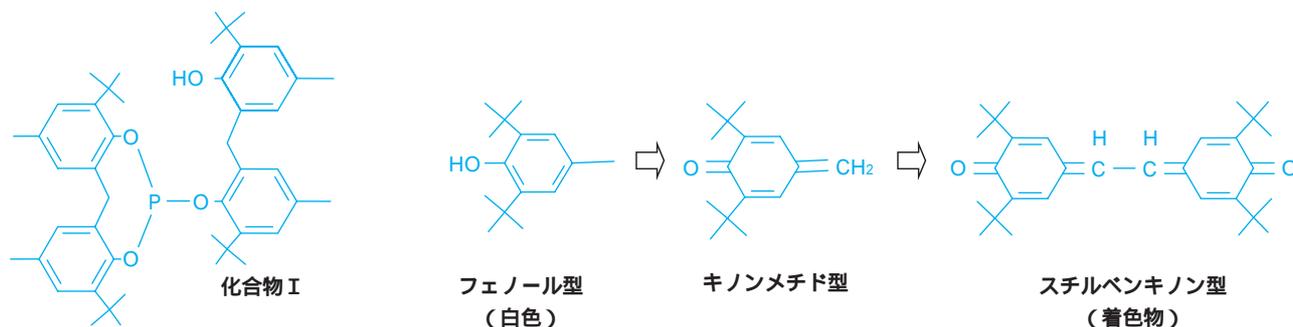
開発の経緯

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。

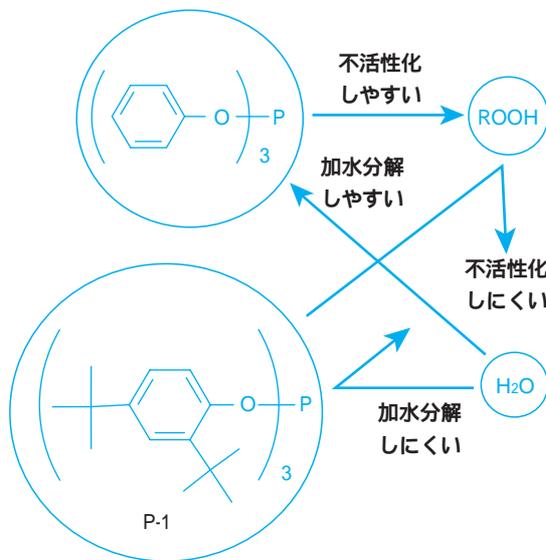
1) P-X結合の導入

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

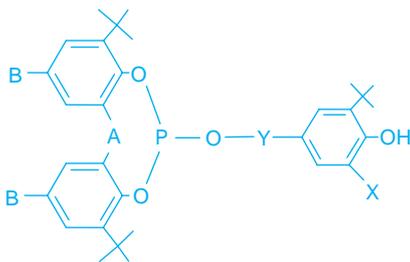
フェノール部位が原因となって耐変色性に劣ることとなってしまったのである。この問題を回避するため、化合物Ⅰの周辺化合物についてより詳しく検討したが、問題を解決できる化合物は見出せなかった。

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。

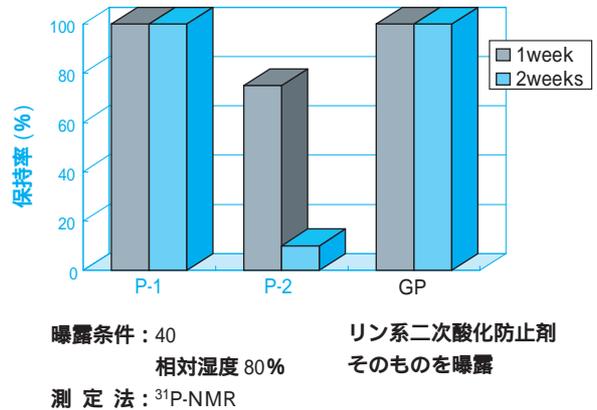
1) 耐加水分解性

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個から5個に変わる。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個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個であり、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。

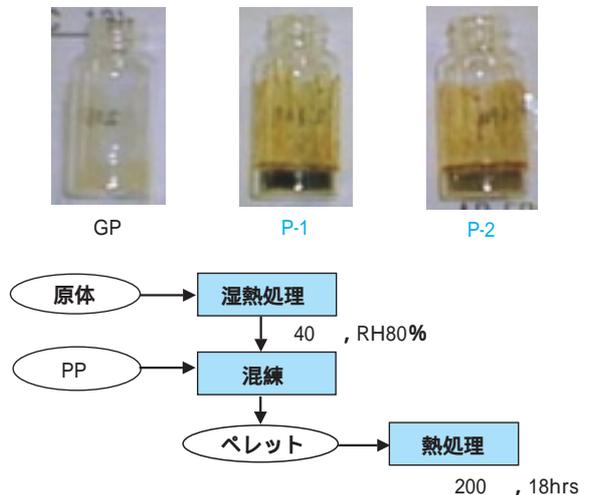
(方法2)リン系二次酸化防止剤が加水分解すると、加工安定化性能が低下するだけでなく、臭気の発

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



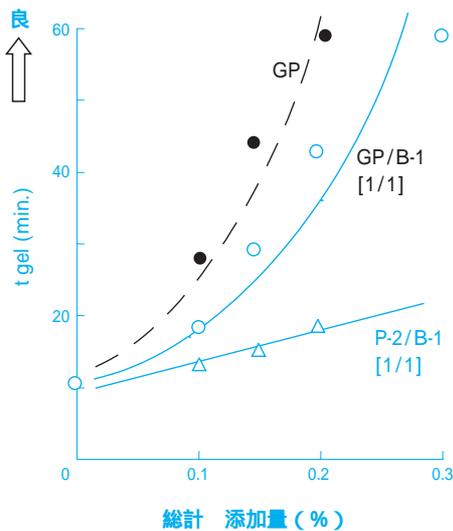
2) 加工安定化性能

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

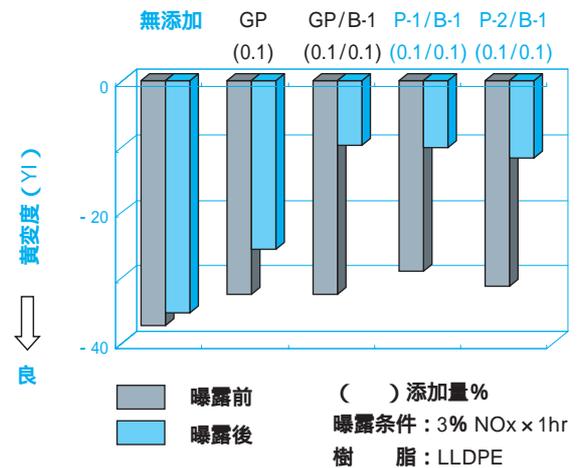
3) 耐変色性

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



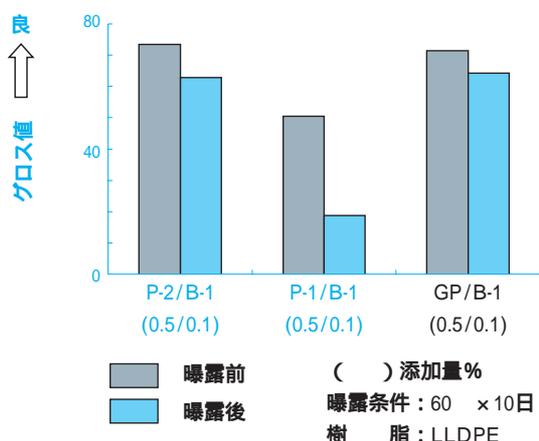
4) 耐ブリード性

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



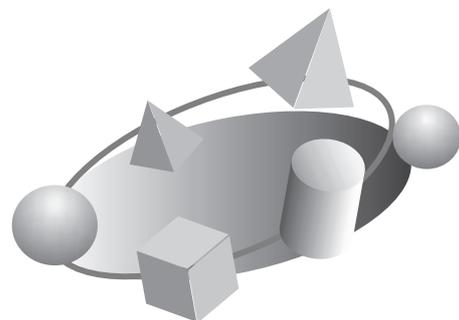
児島 史利
Fumitoshi KOJIMA
住友化学工業株式会社
有機合成研究所
主席研究員



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



相溶化技術を用いた新規自動車用PP材料の開発

三井住友ポリオレフィン株式会社
下 條 盛 康
東 賢 一
住友化学工業(株) ポリオレフィン機能樹脂事業部
大 川 健 一
石油化学品研究所
近 藤 慎 一

Development of the PP Materials by using New Compatibilizing Technology for Automotive Parts

Sumitomo Mitsui Polyolefin Co., Ltd.
Moriyasu SHIMOJO
Kenichi HIGASHI
Sumitomo Chemical Co., Ltd.
Polyolefin Advanced Polymers Div.
Kenichi OHKAWA
Sumitomo Chemical Co., Ltd.
Petrochemicals Research Laboratory
Shinichi KONDO

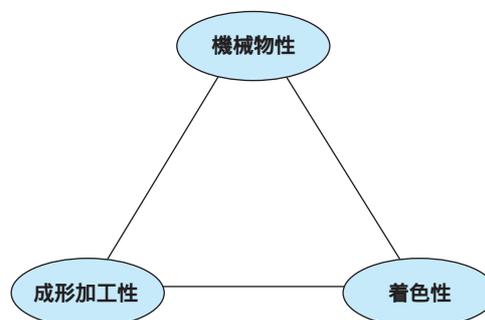
For the automotive interior applications, polypropylene (PP) of a high moldability and a high impact strength has been required to achieve the global unified material of high performances. We concluded, based on the theoretical background, that the particular micro-structure of the PP composite with finely dispersed elastomer is necessary to obtain the required performances. In order to attain this structure, stabilization of the interface between PP matrix and elastomer domain is the most significant, and we eventually found the specific SEBS was effective as a compatibilizer for this composite.

The developed PP composite shows not only an improved mechanical properties but also the high flowability and the good appearance of the molded parts.

はじめに

現在、自動車に使用される樹脂部品のうち重量比で約半分がポリプロピレン樹脂であり、バンパー、インスツルメントパネルをはじめとする様々な部品に適用されている。中でも、内装部品用途の射出成形材料には、インスツルメントパネル、ドアトリム、ピラー類などの各部品の要求特性に応じて種々の衝撃性能を有する多数のグレードが存在していた。このような状況の中で、これらの内装材グレードの性能をすべて満足し、かつ部品の薄肉軽量化のためいずれのグレードよりも高い流動性(ハイフロー)を有する新規高性能内装材料の開発のニーズがあった。しかしながら、本開発材は従来技術の延長では実現できなかった。そこで、新たに相溶化技術を適用するとともに、第1図に示すように、機械物性はもちろん

第1図 材料設計時に考慮すべき要素



のこと、成形加工性、着色性について、金型内樹脂流動解析、部品の外観品質や着色性の実用性能評価を並行して実施し提案型で開発を進めた。その結果として、競合他社に先駆けて開発に成功すると同時に、販売開始後の成形時不具合も極めて少なくでき

たものとする。本稿では、その技術内容について紹介する。

材料設計の考え方

自動車内装材用途に使用されるポリプロピレン樹脂は、耐衝撃性と剛性のバランスを向上させるためにポリプロピレン(PP)単体で使われることはなく、一般的にはPP、エラストマーおよびタルク(無機フィラー)を溶融ブレンドして用いる^{1,2)}。PPのガラス転移点(T_g)は0 付近のため耐衝撃性は発現しない。このため、PPに耐衝撃性を付与するため、重合段階でエチレンプロピレンゴム成分を導入したブロックPPを用いるのが一般的である。このブロックPPをベースにして、さらにエラストマー成分を添加することで耐衝撃性を付与、さらにはタルク(無機フィラー)を添加することで耐熱性、剛性を付与している。

本開発材の性能は、内装各部品の要求性能に応じて種々存在した各グレードのすべての性能を満足するとともに、従来材より高い溶融流動性(ハイフロー化)が求められていた。このため、従来技術の標準的な素材の組み合わせであるPP/エラストマー/タルクのブレンド比率を単純に調整して設計することで、ハイフロー性と高耐衝撃性を同時に満足させるのは困難であった。第2図に示すように、従来技術では高流動化(ハイフロー化)するには、PPの分子量を低く設計することが最も効果的であるが、PPマトリックスの靱性が低下するため、耐衝撃性も低下傾向となり要求性能は得られない。一方、耐衝撃性を確保するにはより高分子量のエラストマーが必要となるが高分子量にするとPPマトリックス中への分散が不良となり逆に耐衝撃性が低下する傾向があった。また、高分子量のエラストマーを添加すると溶融流動

性が低下するため、ハイフロー化の目標に逆行することになる。耐衝撃性を向上させる手段としてエラストマーの種類ではなく量を増やす方法もあるが、それでは剛性が低下するため、物性バランスが維持できなくなる。

相溶化技術の適用

本開発材はハイフロー化の達成と同時に耐衝撃性と剛性の相反する性能を満足する必要があった。PP/エラストマー/タルク系材料はPPマトリックス中にエラストマーおよびタルクが分散した固体構造をとる。このような、非相溶系材料の剛性はマトリックスであるPPと分散相であるゴム、タルクの組成比によってほぼ決まる。一方、耐衝撃性は組成比以外に(1)マトリックスのエネルギー吸収機構、(2)分散相(エラストマー相)の粒径、粒径分布、(3)分散相(エラストマー相)の力学特性の様々な因子が影響を与える^{3,4)}。本材料開発においては、これら3つの因子を考慮した材料設計を試みた。

(1) マトリックスのエネルギー吸収機構

材料の破壊様式にはクラックによる脆(ぜい)性破壊とエネルギー吸収を伴う延性破壊がある。ポリマーの延性破壊にはクレージングとせん断降伏の2つの破壊モードがあるが、クレージングによる変形よりもせん断降伏による変形の方が破壊時の吸収エネルギーは大きい。PPはクレーズを形成しやすくその部分に変形が集中してそのまま成長し、ついにはクラックに変わり脆性破壊に至りやすい材料である。従って、破壊時の吸収エネルギーを大きくするにはマトリックスの延性化により、せん断降伏変形を起こしやすくする必要があった。

(2) 分散相(エラストマー相)の粒径、粒径分布

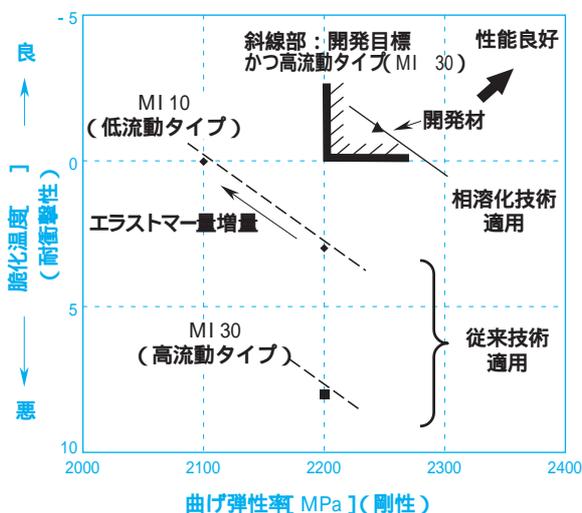
材料の耐衝撃性向上には安定的に延性破壊を起こさせる必要があった。エラストマーの分散粒径を微細化することにより、マトリックスの延性化が発現し、高い耐衝撃性が得られることが知られている⁵⁾。本開発材は1μm以下の分散粒径を狙った。

(3) 分散相(エラストマー相)の力学特性

適切なエラストマーの力学特性としては、低弾性率かつ高ポアソン比であることである^{6,7)}。本開発材においては、-30 程度の低温でも性能維持する必要があったため、低温でも弾性率が上昇しにくい、より低いT_g(ガラス転位温度)を有するエラストマーの適用を考えた。

以上の知見を踏まえ、本開発材の設計に当たり、

第2図 開発材の物性バランス位置付け



PPマトリックスの延性化およびエラストマー粒子の微分散化に着目した。すなわち、耐衝撃性改良のためのエラストマーの選択が重要なポイントとなった。PPマトリックス中には結晶部と非晶部が存在するが、PPマトリックスを延性化するにはPP非晶部にエラストマー成分を相溶させる必要があった。一方で、エラストマーは分散粒子として存在させる必要もあったため、完全相溶ではなく、部分相溶でなければならなかった。また、エラストマー粒子の微分散化の観点からもPPとエラストマーは部分相溶である方が好ましかった。エラストマーとしては、量産性やコストの観点から、エチレン-オレフィン共重合体を想定していたが、オレフィンの炭素数が多いほど、また、オレフィン含量が高いほどPPとの相溶性が高まることが報告されている⁸⁾。これらのことから、エラストマーとしてエチレン(C2)-オクテン(C8)共重合体(EOR)を選択した。さらに、EORは従来用いていたエチレン-プロピレン共重合体(EPR)と比較してT_gが低く(-50~-55程度)、低温での耐衝撃性向上には有利であった。本開発材にはC8含量が24wt%、190におけるMIが5のEORを用いた。

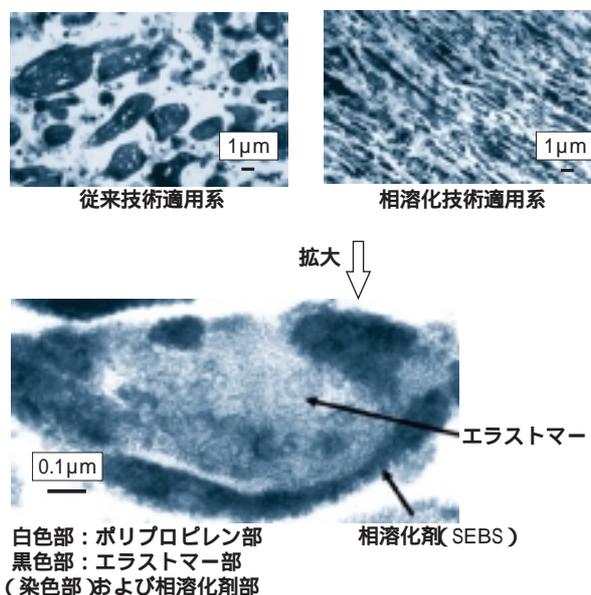
また、PPマトリックスの延性化および微分散化をさらに促進するため、PPとEORの相溶化剤の検討も行った。PPとEORにそれぞれ部分相溶する成分としてスチレン-エチレンブテン-スチレントリブロック共重合体(SEBS)を少量添加した系で検討を行った⁹⁻¹¹⁾。SEBSはスチレンがハードセグメント、エチレンブテン部がソフトセグメントの構造を有するトリブロック共重合体である。PP、EORとの相溶性をスチレン含量あるいはエチレンブテン(EB)部のブテン含量の変更により制御できるため、相溶化剤としては優れていると考えた。結果的には、スチレン含量が低く、EB部のブテン含量が通常の衝撃改良用エチレンブテン共重合体より高い(EB部だけで見るとPPとの相溶性は高まる方向)ものが相溶化剤として優れていた。

第3図に示すように、この材料系の射出成形品の固体構造観察を行ったところ、PPマトリックス中にエラストマーが微分散していた。さらに、高倍率での観察においては、PPとエラストマーの界面にSEBSが相溶化剤として存在している様子も観察された。従って、この材料系ではSEBSがPPとエラストマーの相溶化剤として作用することにより、エラストマーがより高度に微分散できているものと推定した。エラストマーが微分散していることによって、機械的応力を受けた際にエラストマー粒子にスムーズに衝撃吸収され、応力集中が起きにくかつSEBSの存在により、PPとエラストマーの界面接着力が強くでき

るため、この材料系ではハイフローかつ高耐衝撃性が同時に両立したものと考えられる。

従来、一般的に用いてきたエラストマーであるエチレンプロピレン共重合体はPPとの相溶性が高まる組成ではT_gが高い傾向のため、PPとの相溶性と低T_gが両立できなかった。本開発材は、剛性を維持するために剛性低下の原因となるエラストマーの添加量を最小限にとどめる代わりに、最小限のエラストマー量で最大限の耐衝撃性を得ることができるようエラストマーおよび相溶化剤を選択して材料設計を行った。

第3図 成形品固体構造の比較



本開発材の成形加工性

(1)流動性

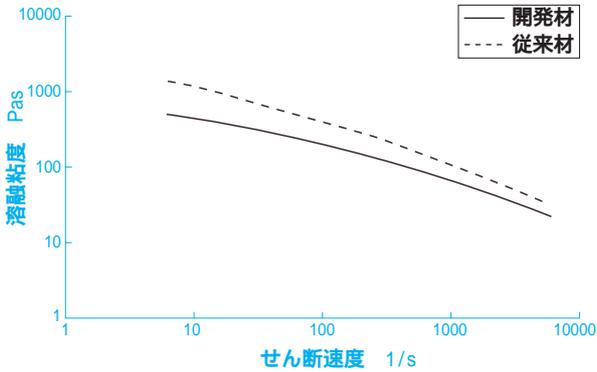
流動性の指標となる溶融粘度のせん断速度依存性と、樹脂を一定圧力で射出した時に得られる流動長(スパイラルフロー長)について、本開発材と従来の高衝撃タイプの内装材料を第4図及び第5図で比較した。本開発材は従来材に比べ、溶融粘度が低く、スパイラルフロー長が大きい。

このような高い流動性を生かした製品設計を、CAE (Computer Aided Engineering)解析¹²⁾を用いて行った。検討結果を第6図及び第1表に示した。本開発材を用いることにより、従来材に比べ、製品の板厚を薄くすることができ、充填に必要な射出圧力、型締力が低く、樹脂圧力分布も小さい傾向にあることがわかる。

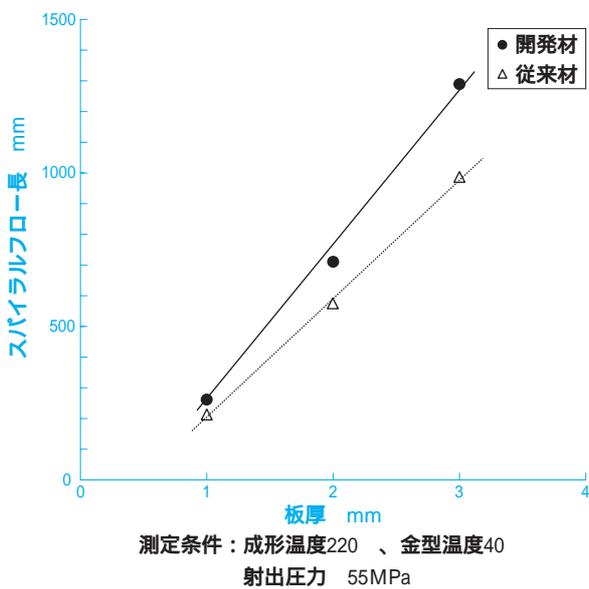
この結果から、以下のメリットが得られる。

- ・製品の軽量化が達成できる。
- ・射出圧力、樹脂圧力分布が小さいことから、

第4図 熔融粘度のせん断速度依存性、220



第5図 スパイラルフロー長比較



変形、そりといった成形不良が発生しにくくなる¹³⁾。

また、必要型締力も小さくなるため、従来、別の金型で成形していた左右対称部品や別部品を一つの金型で成形するセット取りが可能となる。

- ・製品の板厚を薄くできることにより、式1で示される射出成形時の理論冷却時間¹⁴⁾が短縮でき、成形サイクルの短縮ができる。図6に示した例では、一般面の板厚を2.6mmから2.3mmへと薄くできるので、式1より冷却時間が約3割程度短縮可能となる。

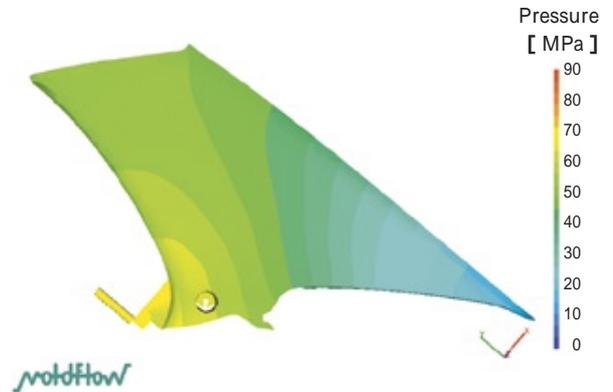
$$Tk = \frac{t^2}{2a} \ln \frac{8(T_c - T_m)}{2(T_x - T_m)} \quad (式1)^{14)}$$

Tk：理論冷却時間、t：成形品板厚、Tc：樹脂温度(射出時)、Tx：平均樹脂温度(金型充填後)、Tm：金型温度、a：熱拡散率

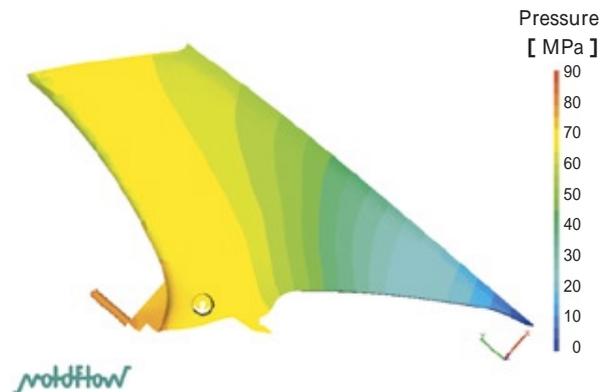
(2)成形品外観品質

第2表には、インスツルメントパネルを成形した時

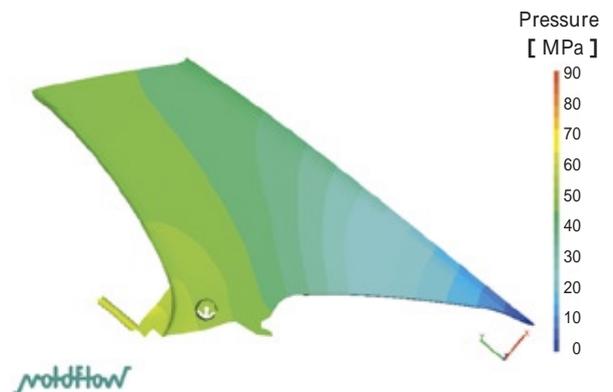
第6図



a 従来材の樹脂圧力分布(一般面2.6mm)



b 従来材の樹脂圧力分布(一般面2.3mm)



c 開発材の樹脂圧力分布(一般面2.3mm)

第1表 流動解析結果

材料	板厚 mm	充填時間 s	射出圧力 MPa	型締力 KN
本開発材	2.3	3	65	5500
従来材(高衝撃タイプ)	2.6	3	72	6100
	2.3	3	88	7300

解析プログラム Moldflow Plastics Insight 2.0 rev.1

解析条件 樹脂温度220、金型温度40

の外観品質について、本開発材と従来材(高衝撃タイプ)とを比較した結果を示した。

樹脂の合流部に発生する「ウェルド」、光沢部と曇り部が縞状に発生する「フローマーク」といった不良に

対しては、材料の流動性の向上、ダイスウェルの制御¹⁵により、従来材に比べ良好となった。その他の成形不良、「ひけ」(表面のへこみ不良)、「シルバー」(水分や揮発成分による筋状の跡)、「色分かれ・色トビ」(顔料分散不良に起因)は従来材同様問題ないことを確認した。

一方、流動性が高くなることにより、発生しやすくなる外観不良もある。その一例として、溶融樹脂が金型内の特定部位を流動中に空気を巻き込み、その空気を再放出することで成形品表面に流れ模様を形成する外観不良が挙げられる。

この外観不良について評価した結果を第3表に示した。評価には、第7図に示したテスト金型を用いて行った。比較材として衝撃性能はそれほど必要とされない部位に用いられる高流動タイプの従来材を用いた。

本開発材は、第3表に示したように、高流動タイプの従来材と同等レベルを維持できていることがわかった。

(3)着色性(顔料マスターバッチ方式への対応)

顧客のニーズに応じた色のバリエーションに対応する部品を製造する方式として、あらかじめ着色された材料を用いる方式と、顔料成分を高濃度含有するマスターバッチを射出成形工程内でブレンドしながら用いる方式の2種類が知られている。後者の方式の方が、材料コスト、製造ライン・設備に関するコストの点で有利となる場合が多く、成形工場で採用されるケースが多くなってきている。

顔料マスターバッチ方式による着色においては、射出成形機内で着色前の材料と顔料マスターバッチを混練分散させるため、押出機を用いた着色造粒よりも、混練・分散が不十分となりやすい。そのため、成形機のスクリー形状など工夫されてきているが、材料面でも、顔料マスターバッチが分散しやすいものが求められている。

第4表には、顔料の分散性と射出成形の可塑化工程における材料特性(ダイスウェル値)との関係を示

第2表 成形品外観品質の評価結果(インストルメントパネル型での評価)

評価項目	本開発材	従来材 (高衝撃タイプ)
フローマーク		
ウェルド		
シルバー		
ひけ		
色分かれ・色トビ		

第3表 エア巻き込みによる外観不良の評価

材料	射出速度(%)					
	20	25	30	35	40	45
本開発材			×	×	×	×
従来材(高流動タイプ)			×	×	×	×
従来材(高衝撃タイプ)						

：外観不良未発生、×：外観不良発生

成形条件：200、型温40、射出速度を変えて不良発生有無を評価した。

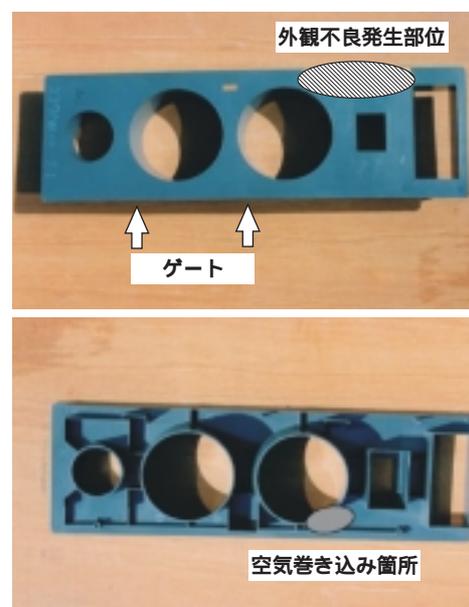
第4表 顔料マスターバッチによる着色性評価

No.	造粒条件			材料特性		顔料分散性
	押出機	回転数 rpm	ゴム種	ダイスウェル	熔融粘度 × 10 ² Pas	目視評価 ²⁾
1	A	550	A	1.18	1.66	2
2	B	300	A	1.20	1.65	1
3	B	550	B	1.16	1.62	4
4	B	450	B	1.17	1.55	3
5	C	607	B	1.15	1.65	5

1)キャピログラフ1E(東洋精機製)で230、せん断速度122s⁻¹(射出成形の可塑化工程でのせん断速度に対応)の条件で測定

2)目視で顔料分散状態を比較した。1(悪い) 5(良い)

第7図 外観不良評価サンプルテスト



した。ダイスウェル値は通常、材料のゴム成分などの種類、量の調整により制御可能であるが、材料製造時の造粒条件によっても制御することができる。ダイスウェル値が小さいほど、顔料分散性が良好となることがわかり、ゴム成分と造粒条件の最適化を行い、着色性に優れた材料を得ることができた。

おわりに

本開発材は、PPとエラストマーの相溶化剤としてSEBSを用い、高度に制御された固体構造を提案した点が新規かつ独自の着想に基づいたものであった。この相溶化技術を適用することにより優れた機械物性が得られるとともに、成形性、着色性についても開発段階から種々提案を重ねユーザー評価結果を踏まえながら開発を進めてきた。このため、材料完成後の市場への浸透が異例に速く、不具合発生も極めて少なかった。また、開発期間短縮にも貢献した。従来の自動車メーカーとの材料開発においては、自動車メーカーの提示した要求性能を満足するように検討を進めてきたが、本開発材のように、樹脂メーカーの提案により開発段階から積極的なユーザー評価を行ったことが、成果につながったものとする。本技術の概念は、北米、アジア地域で展開している自動車用途向けPP射出成形材料設計にも織り込まれ始めており、一部では販売を開始している。

引用文献

- 1) 角五 正弘, 機能材料, 78(1988)
- 2) H. Sadatoshi, J. Sakai, M. Kakugo, The 3rd Korea-Japan Joint Workshop on Polyolefins : Polymerization and Application(1991)
- 3) 伊地知 靖人, 久山 徹也, 石井 隆博, プラスチックエージ, 107(1995)
- 4) 井出 文雄, プラスチックエージ, 139(1998)
- 5) S. Wu, Polymer, 26, 1855(1985)
- 6) R. J. M. Borggreve, R. J. Gaymans, J. Schuijjer, Polymer, 30, 71(1989)
- 7) R. J. M. Borggreve, R. J. Gaymans, H. M. Eichenwald, Polymer, 30, 78(1989)
- 8) Craig J. Carriere, H. Craig Silvis, J. Appl. Polym. Sci. 66, 1175(1997)
- 9) 住友化学工業：特開平 11-29669
- 10) 住友化学工業：特開平 11-29690
- 11) M. Shimojo, K. Ohkawa, H. Sadatoshi, M. Matsuda, T. Nomura, Polymer Preprints, Japan, 48(11), 2863(1999)
- 12) 東川 芳晃, 高分子, 40(11), 756(1991)
- 13) 東川 芳晃, 東 賢一, 筒淵 雅明, 榎木 毅, 下條 盛康, 住友化学, 1995-I, 75(1995)
- 14) 武藤 一夫, 河野 泰久, 実例に見る最新プラスチック成型技術, 工業調査会, 119(1997)
- 15) 住友化学工業：特開平 6-339944

PROFILE



下條 盛康
Moriyasu SHIMOJO
三井住友ポリオレフィン株式会社



大川 健一
Kenichi OHKAWA
住友化学工業株式会社
ポリオレフィン機能樹脂事業部



東 賢一
Kenichi HIGASHI
三井住友ポリオレフィン株式会社



近藤 慎一
Shinichi KONDO
住友化学工業株式会社
石油化学品研究所

オンライン濃縮前処理装置付き マイクロ液体クロマトグラフ質量 分析システム

- 農医薬関連化合物の 微量不純物構造解析への挑戦 -

住友化学工業(株) 生物環境科学研究所
山下 和子
岡本 昌彦
中井 清

Development of an On-line Sample Enrichment System Coupled to ESI-TOFMS -Challenge to highly sensitive structural elucidation of impurities of agrochemicals and pharmaceuticals-

Sumitomo Chemical Co., Ltd.
Environmental Health Science Laboratory
Kazuko YAMASHITA
Masahiko OKAMOTO
Kiyoshi NAKAI

We developed an on-line sample enrichment system for mass spectrometry to analyze the impurities of pharmaceutical drugs or agrochemicals less than 0.1%. The system consists of conventional LC, micro LC, a parking loop, and a precolumn, which are connected through one eight-port switching valve. An analyte peak of interest detected on the conventional LC is stored with adding appropriate amount of water in the parking loop. It is directly transferred to the precolumn in order to concentrate, and then eluted from there with linear gradient and concentrated by the microcolumn. The microcolumn being combined with ESI-TOFMS, some structural information including accurate molecular weight could be obtained with pmol amount of the analyte.

はじめに

近年、プロテオーム解析、環境科学の分野では極微量成分の構造解析のニーズが益々高まりつつある。農医薬の開発においても品質設計の観点に加えて、生理活性物質の安全性ならびに品質の恒常性確保の点から、規制上0.1%以上含有される不純物について構造を明らかにすることが求められており、微量不純物の構造解析は、農医薬開発においても重要な課題のひとつとなっている。

微量成分の構造解析には、種々の手法が知られているが、農医薬を始めとするライフサイエンスの分野では、専ら液体クロマトグラフ-質量分析計(LC-MS)が用いられている。この理由としては、1)MS分析は、構造解析手法の中で最も高感度な分析法であること、2)LCは難揮発性化合物を始めとする広範な化合物の分離に適用できること、3)エレクトロスプレーイオン化(ESI)法などの大気圧イオン化法の開発により低分子から高分子に至る広範な化合物の質量分析が可能になったこと、4)オンライン分析が可能であり、迅速に情報が得られること、5)MS/MS(MSⁿ)

測定や精密質量測定などがESI法でも可能となり、分子量以外の構造情報が得られるようになったこと等が挙げられる。しかしながら、0.1%前後しか含有されていない微量成分の構造情報を得るためには、現在の機器の性能では感度不足であり、何らかの前処理によって微量成分を10~100倍濃縮することが必要である。従って、実際は非常に労力のかかる単離精製を余儀なくされてきた。また化合物によっては不安定なため、単離精製の過程で分解するなどの問題を抱えていた。

一方、LCなどのクロマトグラフィーの分野では、カラムをマイクロ化し、目的成分のカラム内での拡散を抑制することにより高感度化しようという試みが古くから行われてきた。プロテオーム解析の分野では、生体から得られる極微量の試料をごく少量の移動相溶媒に溶解してマイクロあるいはナノサイズのLCカラムで分離した後、MS分析が行われている¹⁾。

これと同様に、マイクロLCを用いれば、0.1%前後の微量不純物でも直接、MS分析できるのではと考えられるかもしれないが、大量の夾雑物を含んだ試料をそのままマイクロLC-MSに導入してもそれら成分は、

高感度には検出できない。マイクロ、ナノLCでは最大試料負荷量(同一濃度の試料の場合導入できる試料体積)が通常のLCの1/100程度に減少するため、感度向上と相殺してしまうからである。目的となる微量成分だけをLCで分画してマイクロLCに導入すればよいが、問題となるのがマイクロLCへの注入量である。マイクロLCでの注入量は分離を損なわない観点から通常0.5 μ L程度である²⁾。微量インジェクターなどが開発されているが、実用化されているとは言い難い²⁾。また、水など溶出力の劣る溶媒を試料溶液に添加するなどして、試料をカラム前端に濃縮する方法なども知られているが、それでも注入できる試料体積は数 μ Lである。これより大きい容量の試料を導入するためには、何らかの濃縮法が必要である。もし、目的成分を分画した後、濃縮を行いマイクロLC-MSに導入する一連の操作がオンラインでできれば、短時間で、しかも微量成分の取り扱い時に問題となるコンタミネーションの懸念も払拭される。つまり、前処理用のLCとマイクロLC-MSがオンラインで結合されたシステム(LC-マイクロLC-MS)のシステムが構築できれば上記の問題が解決できると考えた。LC-LC-MSシステムなど同等スケールのLCを連結したシステムについての報告はあるが³⁻⁴⁾、LCとマイクロLC-MSのオンラインシステムはまだその報告例がない。LCとマイクロLC-MSのオンラインシステムの構築には様々な技術的な課題があり、中でも先にも述べた通り、LCで分画された成分(通常0.3~1mL)をどのようにして濃縮してマイクロLCに注入するかという点が最も大きな問題であった。

本稿においては、筆者らが上記の問題点を解決して開発したオンライン濃縮前処理装置付きマイクロ液体クロマトグラフ質量分析システム(LC-マイクロLC-MS)について紹介するとともに、本システムを構築する際に実施した検討結果について述べる。また、本システムを用いた極微量成分の構造解析のうち代表的な事例について紹介する。

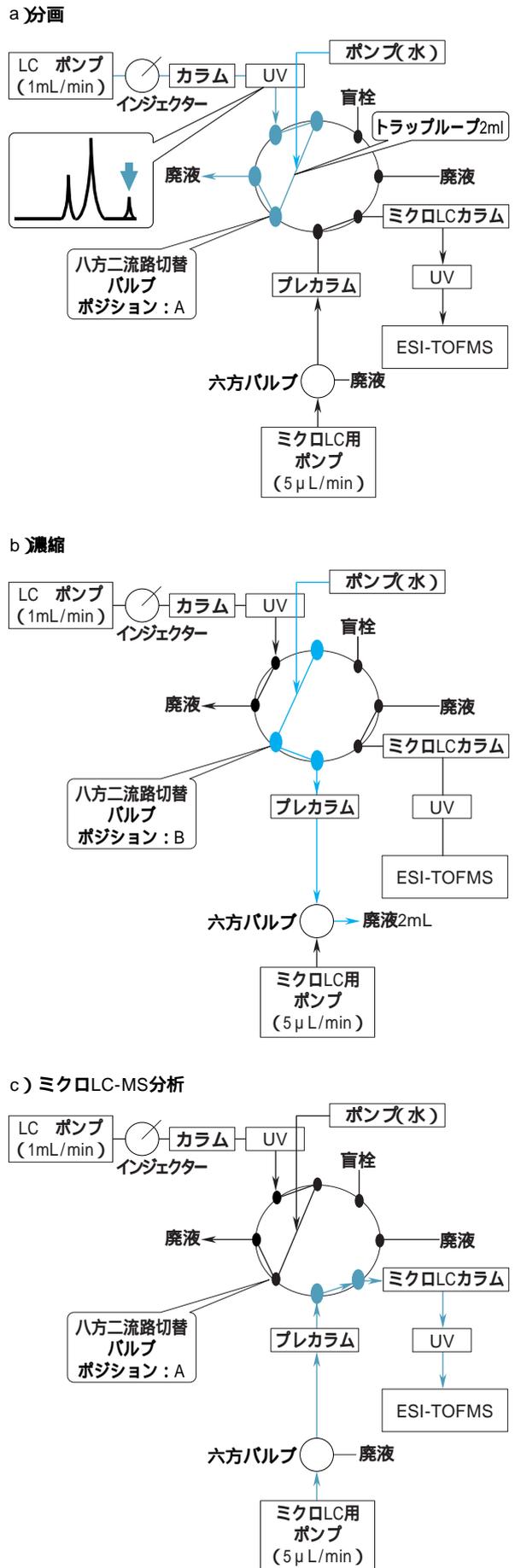
なお、紙面の都合から、LC-MSの原理等については本誌柏木らの報告⁵⁾を参照されたい。

LC-マイクロLC-MSシステムについて

最初に筆者らが開発したシステムの一例について紹介する。本システムは農医薬の原体や製剤などに含まれる微量不純物を高感度に分析することができるシステムである。その構成及び操作の概略を第1図に示す。

本システムでは、LCシステム、分画した溶出液を保留するトラップループ、水希釈のためのポンプ、濃縮用のポンプ(水希釈のためのポンプ、濃縮用のポンプは兼用)、プレカラム、マイクロLC-MSシステムを八

第1図 LC-マイクロLC-MSシステムの構成と操作手順の概略図



方二流路切替えバルブ(以下バルブと称す)の周りに配し、流路を制御している。LCからの分画液は、LCの溶出液1mL/minに対し、水が3mL/min添加されトラップループに分画される。目的成分のLCピークとしての溶出時間はおよそ30秒であり、分画に必要な容量は約2mLになる。トラップループは内径0.75mm×5m(容量2.2mL)のPEEKチューブとした。またプレカラムには内径0.3mm×35mmのマイクロカラムに、通常よりも粒子径の大きい20μmの充填剤を充填したものをを用いている。

次に、本システムを用いてLCから溶出されてくる目的成分を分画(第1図(a))、濃縮(第1図(b))、溶出・マイクロLC-MS分析(第1図(c))する手順について述べる。

全操作はバルブを2回切替えるのみで行うことができる。バルブがポジションAの時、LCの溶出液はトラップループを素通りして排出される。また溶出液はトラップ導入直後に水が添加され希釈される。目的成分はUV検出器でピークとして確認された後トラップループを通過する。この時にバルブのポジションをBに替えると目的成分はトラップループ内に分画される。次にポンプ(このポンプは先の水添加のポンプ)を使い、一定の圧力をかけてトラップループ内の液をプレカラムに通液して目的成分を濃縮する。この時プレカラムの出口は廃液とし、廃液量が2mL(トラップループ内の液量)を超えたら、バルブを再びポジションAにする。目的成分はマイクロLC用のポンプからの移動相によりプレカラムをへて分離用のマイクロカラムから溶出され、MSに導入される。プレカラムの後ろにマイクロカラムをおくことで目的成分を濃縮させ、十分な感度が得られる。

本システムでは、マイクロLCからの溶出成分を分析することから、MSとして最もマイクロLCとの相性が良いとされているESI-飛行時間型(TOFMS)質量分析計を用いている。

ESI-TOFMS型のLC-MSでは、精密質量測定が可能である。精密質量測定とは、一般にミリマス測定と呼ばれているように、目的とするイオンについて、小数点以下4桁目までの質量を正確に求める手法であり、この結果から目的とするイオンの組成式を求めることができる。

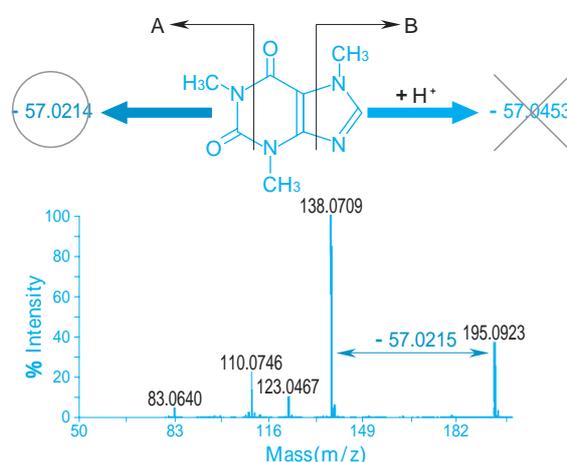
第2図にカフェインのフラグメントイオンm/z138を構造解析した例を示す。擬分子イオンピークm/z195とm/z138との質量差は57amuであり、通常のMS測定では整数でしか質量が求まらないため、このままでは57amuに相当するフラグメントイオンは、第2図のAまたはBの部分のどちらが開裂したか判別できない。しかし、精密質量測定を行うと、その差が57.0215であることが明らかになり、これが

CH₃NCO = 57.0214の組成に相当することからAの部分の開裂と決定できる。このように、精密質量測定は構造解析に極めて有用であるが、測定の際、質量校正物質溶液を試料とともに分析する必要がある。

そこで、第3図に示すように、MSの直前に質量校正物質溶液用のバルブを取り付け、バルブの切替えによってマイクロLCからの溶出液に質量校正物質溶液を導入できるようにした。

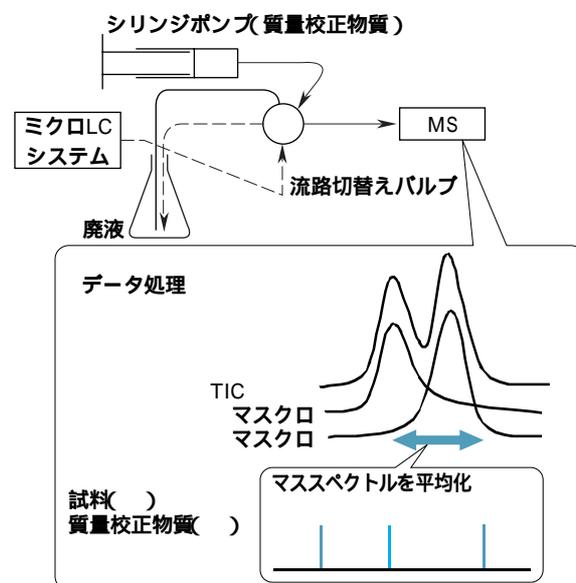
ESI-TOFMSを用いることで、マイクロLCでの試料濃縮の効果をいささかも損なうことなくMS分析が可能となっただけでなく、精密質量も測定も可能になり、より多くの構造情報が得られるようになった。

第2図 カフェインのフラグメントイオンm/z138の精密質量測定による構造解析⁶⁾



第3図 精密質量測定のための質量校正物質の導入およびデータ処理の概略図

マイクロLCシステムから溶出した試料のイオンが検出された後、流路を切替え、質量校正物質を導入する。データ処理は試料()と質量校正物質()のイオン強度が同じレベルになる範囲を選び平均化する。



マイクロLC-MS 導入時の試料濃縮法

LC から溶出された目的成分を含む溶出液(通常0.3 ~ 1mL)をどのようにして濃縮してマイクロLC に注入するかという点が最も大きな課題であると先に述べた。ここではこれら課題をどのように解決したかを紹介する。

1. 溶出液の濃縮方法

通常、農医薬の分析で用いられるLC 条件は、逆相系であり、目的成分をLC から分画したとき、溶出液は有機溶媒と水の混合液で0.5mL 程度となる。一方、マイクロLC-MS に注入できる量は第1 表に示したように数百nL 程度であり、1000 倍程度の濃縮が必要となる。濃縮法についてはLC-MS の前処理として用いられている以下の2 つの方法が知られており、これらについて検討した。

(1) SPME⁷ (Solid Phase Microextraction) 法

SPME 法は、ポリエチレングリコールなどの液層がコーティングされたキャピラリー管に試料となる水溶液を通液して目的成分を吸着・濃縮する方法であり、水溶液中の微量有機物質の濃縮法として知られている。吸着された成分は有機溶媒を通液して溶出する。この方法を用いて微量成分を濃縮した例として、河川水に含まれる農薬を分析した報告⁸⁻¹¹ が知られている。

LC から溶出された目的成分を本法で濃縮する場合、まず、目的成分を効率的に吸着させるため、水を添加するなどして試料溶液自身の溶出力を低下させておく必要がある。その後、キャピラリー管に試料溶液を通液し、目的成分を吸着させた後、有機溶媒で溶出する。ここで問題となるのは目的成分の回収率である。

そこで次に記す方法で予備検討をおこなった。液層0.25 μm のポリエチレングリコールをコーティングした内径0.25mm 長さ12cm のキャピラリーに10pmol の試料をメタノール10 μL、水90 μL に溶解し5 μL/min の流速で通液した後、メタノール10 μL をキャピラリーに注入し、10 分間放置した後、溶出してマイクロLC で分析した。この場合の回収率は、20 % 以下となった。これは、キャピラリー内の液層面と試料の水溶液の接触面が小さいために試料が十分に吸着しなかったためと考えられた。

(2) SPE (Solid-Phase extraction)

SPE は充填剤をカートリッジやカラムに充填し、そこに試料溶液を通液させて目的成分を吸着保持させることで試料の濃縮あるいはクリーンアップなどを行う手法であり、固相抽出用カラムなどが市販されている。SPE 用の充填剤としては対象となる試料に応じてイオン交換樹脂やC18、抗体などで修飾された担

体などが使用されている¹²⁻¹⁴。

SPE カラムをプレカラムとして用い、LC-MS 用に試料を濃縮処理、あるいはクリーンアップをおこなってカラムスイッチングを用いて分析するシステムも知られている¹⁵⁻¹⁷。農医薬開発における微量成分を濃縮することを考えた場合、プレカラムの充填剤としてはC18 が適している。カラムサイズとしては、濃縮後に目的成分をマイクロカラムに導入するため、マイクロサイズのもの(以下、マイクロプレカラムと称する。)を用いることが必要となる。LC ではC18 の充填剤カラムを使用しており、溶出された目的成分はそのままの移動相組成では、溶出力が強く、SPE のプレカラムに保持されないため、溶出液に水を添加して希釈する必要がある。このとき、目的成分がプレカラムに保持される強さは、化合物の極性によって異なるが、希釈率を高くするほどプレカラムへの保持は強くなり、回収率は高くなることが期待できる。しかし、希釈率を上げすぎると、目的成分が析出し、配管に詰りが生じる可能性や、溶出液が増加して濃縮に時間がかかるという問題がでてくる。

そこで、筆者らは本システムでの適切な希釈率を求めため、次の検討を行った。まず、極性の異なる2 つの化合物をモデル化合物として希釈倍率と回収率の関係を検討した。モデル化合物としてはLogP が4.2 のフルルビプロフェンと、LogP が2.7 のワルファリンを用い、各種プレカラムを用いて検討した。結果を第2 表に示す。希釈倍率が大きいほど両化合物とも回収率は高くなった。また、希釈倍率4 の場合を除いて疎水性の高いフルルビプロフェンの方が回収率は高かった。希釈倍率4 のフルルビプロフェンの回収率がワルファリンに比較して低くなった理由としては、濃縮時間が長くなるため、トラップループ壁面等への吸着が起きた為ではないかと考えている。そこで、プレカラムC を用いて濃縮時間を短くすれば、回収率は向上するのではないかと考えられる。また、希釈倍率4 では心配された化合物の析出は認められなかった。

両方の化合物で希釈倍率を4 にすれば満足できる回収率が得られ、化合物の析出も認められなかった。参考までに本システムに20pmol のワルファリンを注入し、LC で検出した目的成分をマイクロLC で濃縮した結果を第4 図に示す。第4 図(a) はLC で検出されたワルファリン、第4 図(b) は第4 図(a) の目的成分をトラップ、濃縮し、マイクロLC で検出した時の液体クロマトグラムである。第4 図(c) に20pmol のワルファリンを直接マイクロLC で検出した時の液体クロマトグラムを示す。第4 図(c) のピーク面積値を100 % とした時、第3 図(b) のピーク面積値は67 % となり、注入量の7 割程度の試料が回収されていることを示している。

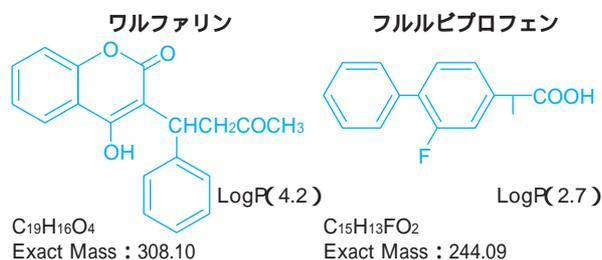
第1表 各種カラムサイズとその特徴¹⁸⁾

	カラム内径 (mm)	移動相流量 ($\mu\text{L}/\text{min}$)	試料注入量 (μL)	相対濃度比
コンベンショナルLC	4.6	1000	100	1
セミマイクロLC	2.0	200	19	5.3
セミマイクロLC	1.0	47	4.7	21.2
マイクロLC	0.3	4.9	0.485	206
ナノLC	0.05	0.12	0.012	8459

第2表 2種の試料についての希釈倍率^{*1}と回収率^{*2}の検討結果

試料 ^{*3}	プレカラム ^{*4}	希釈倍率		
		1.2	1.5	4
ワルファリン	A	4.6	15.8	43.7
	B		37.9	
フルルビプロフェン	B		10.3	
	C		11.5	67.0

*1 希釈倍率 = LC流量 (1 mL/min) + 水添加量 (mL/min)



*2 回収率 (%) = (システムを通してマイクロLCで検出したピーク面積値 / 20pmolを直接マイクロLCに注入した時のピーク面積値) × 100

*3 試料注入量20pmol

*4 カラムの特徴を第3表にまとめた

第3表 検討した各種プレカラムの特徴

プレカラム	固定相	サイズ (mm)	粒子径 (μm)	表面積比 ^{*1}	濃縮時間 ^{*2} (min/mL)
A	C18	0.3 × 5	5	1	120
B	C18	0.5 × 5	5	2.8	60
C	C30 ^{*3}	0.3 × 35	20	0.6	3

*1 プレカラム内の粒子の全表面積を粒子径から概算

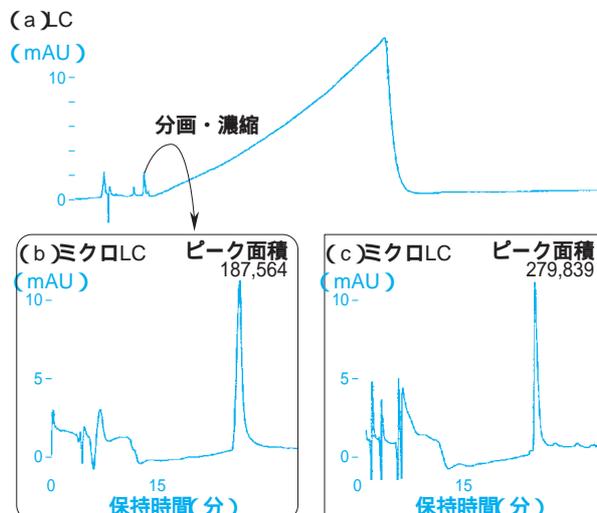
*2 濃縮時圧力は24.5MPa (= 250kg/cm²)

*3 保持能はC18と同等

2. 濃縮時間の短縮

最後にマイクロプレカラムによる濃縮に要する時間の問題について述べておきたい。カラムについては充填剤の粒子径が小さいほど理論段数は向上するが、それとともに送液圧力も増大するので、現在最適粒子径として5 μm 程度のものがよく用いられている。実際、現在市販されているLC用の充填剤の粒子径は5 μm のものがほとんどである。また、カラム径が小さ

第4図 ワルファリン20pmolの液体クロマトグラム



くなるにつれて、送液圧力が同じであれば送液流量が低下するのでマイクロプレカラムに通液できる流量は少なくなる。実際、充填剤粒子径5 μm のマイクロプレカラムの送液量は24.5MPaの圧力のとき15 ~ 20 $\mu\text{L}/\text{min}$ であった。この場合、分画液2mL(LCからの溶出液0.5mL + 水添加量1.5mL)を濃縮するとすれば、2時間程度要することになる(第3表 プレカラムA, B参照)。濃縮時間を短縮するには充填剤の粒子径を大きくし、送液時の抵抗を小さくして送液量を増やせばよい。

充填剤粒子径20 μm のプレカラムでは、19.6MPaの圧力で400 $\mu\text{L}/\text{min}$ 程度の送液が可能で、2mLの溶液を濃縮するのに要する時間は約5分であった(第3表 プレカラムC参照)。この他にも送液時の抵抗の少ないタイプのプレカラムを用いることも有効であると考えられる。マイクロプレカラムへの濃縮時間の短縮は、今回のようにスケールの異なるLCをオンラインで結合させる場合、重要な要素である。

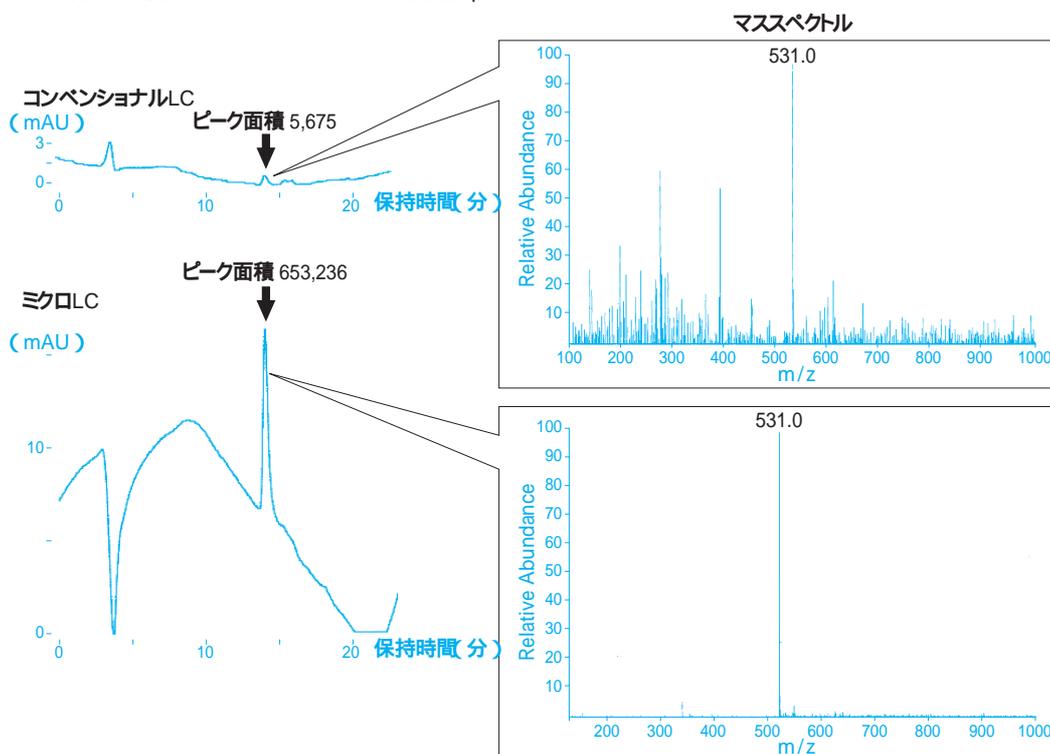
3. マイクロLC-MSでなぜ検出感度が向上するのか

本システムでは、最終のMSへの導入の際にマイクロLCを用いている。これによってなぜ検出感度が向上するのか最後に、紹介したい。

まず実際にコンベンショナルLC-MSとマイクロLC-MSで、どのくらいの感度向上が見られるのであろうか。筆者らが、試料にペプチドの一種であるブラジキニンを用いて検討したところ、コンベンショナルLC-MSの場合の検出限界は50pmol、マイクロLC-MSの場合は500fmolとなり、マイクロLC-MSの方が約100倍も感度が向上することがわかった(第5図)。これは通常コンベンショナルLCとマイクロLCでは、カラム効率に大差がないため、移動相流量の違いによって、同量の試料を注入した場合、後者では前者に比べて高濃度と

第5図 プラジキニン50pmolLのコンベンショナルLC-MSとマイクロLC-MSの比較

移動相 0.1%TFAH₂O/0.08%アセトニトリル <コンベンショナルLC> カラム C18 4.6mm × 15cm,
 流速1mL/min <マイクロLC> カラムC18 0.3mm × 15cm 流速約5μL/min



なることによる¹⁹(第1表)。またESI-MSの感度は試料濃度に比例して高くなることが報告されている²⁰。LC部分をマイクロ化することによってこのような効果があいまって、微量試料の場合に2オーダーもの高感度化が達成されたと考えられる。

本システムを用いた構造解析の実例

本システムを用いればLC-MSで分析が困難な0.1%前後の微量成分が高感度にMS分析できることを紹介してきた。また、目的成分について精密質量測定を行うことも可能である。本システムを用いた応用例を紹介する。

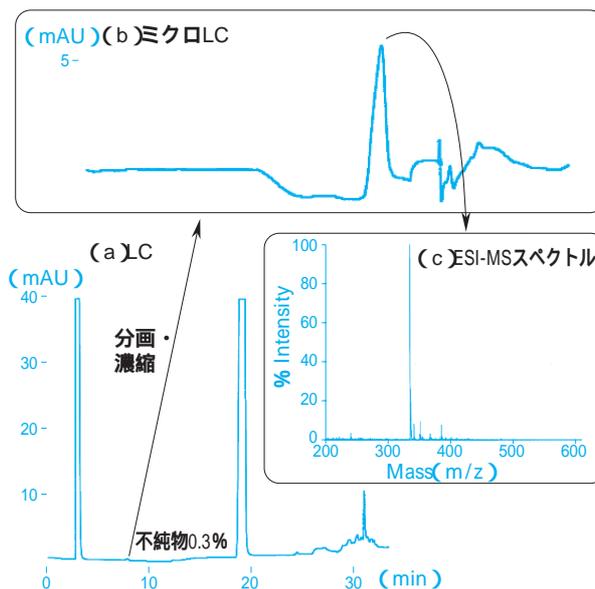
1. 超微量成分の構造解析

農医薬品等の原料の製法が変更になった場合、従来の製法で得られた原料との品質の同等性を保証することが必要となる。製法変更に伴い検出された微量新規不純物の構造解析例を示す。

第6図(a)は医薬品原料の液体クロマトグラムであり、0.3%程度の微量不純物が検出されている。この不純物は含有量も少なく、かつLCの移動相にリン酸バッファーを用いて分離している為、通常のLC-MS分析ではスペクトルが得られなかった。そこで、本システムを用いて、目的成分を濃縮してMSスペクトル

第6図 医薬品原料中の微量不純物の分析

<LC条件> 移動相 5mM Na₂HPO₄水/アセトニトリル, カラムSUMIPAX ODS A-21(5μm 6mm × 15cm)
 <マイクロLC条件> 移動相 水/アセトニトリル, カラムDevelosil SR(5μm 0.3mm × 15cm)



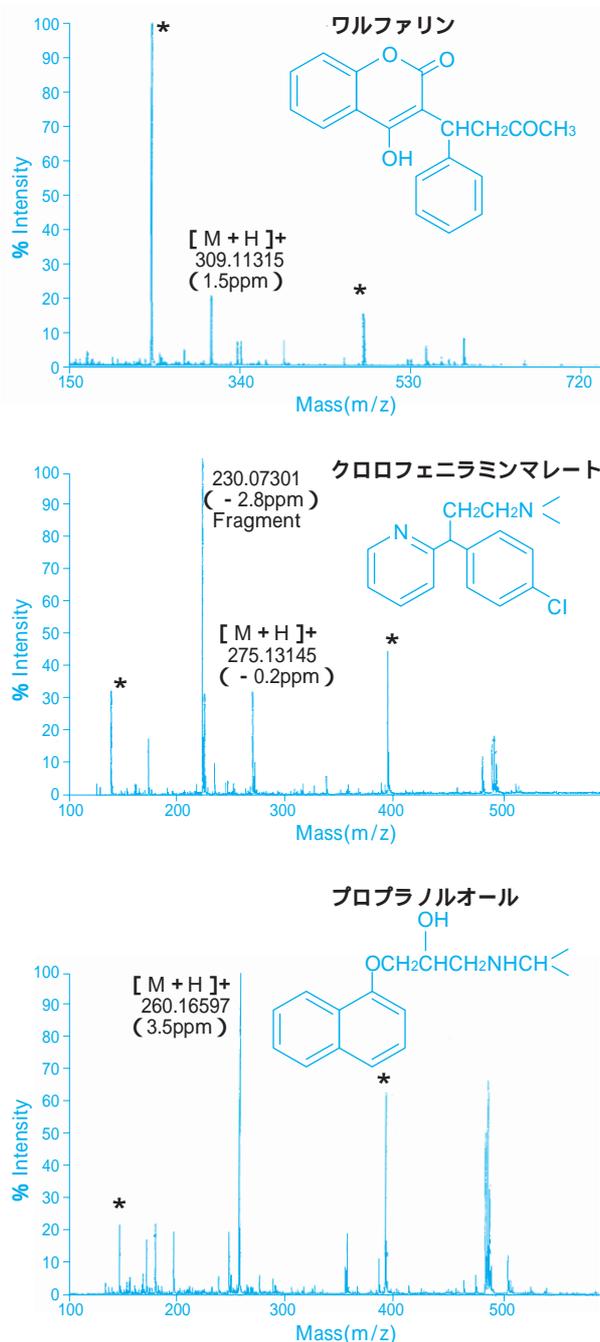
を測定した結果、良好なマススペクトルが得られた(第6図(c))。また、本成分については精密質量測定も実施し、その結果から目的成分の構造を明らかにすることができた。

2. 精密質量測定による構造解析

医薬品のワルファリン5nmol、クロロフェニラミンマレート10pmolL、プロプラノロール10pmolLについて精密質量測定したマススペクトルを第7図に示す。

いずれも誤差5ppm以内の良好な結果を得た。精密質量測定における測定誤差は目的成分のイオンのピーク強度が十分でない、誤差が大きくなるが、本システムでは濃縮が可能のため、いずれの場合も5ppm以内の誤差で精密質量の測定が可能であった。

第7図 医薬品の精密質量測定のESI-MSスペクトル
 ワルファリン50nmolL クロロフェニラミンマレート10pmolL
 プロプラノロール10pmolL *質量校正物質

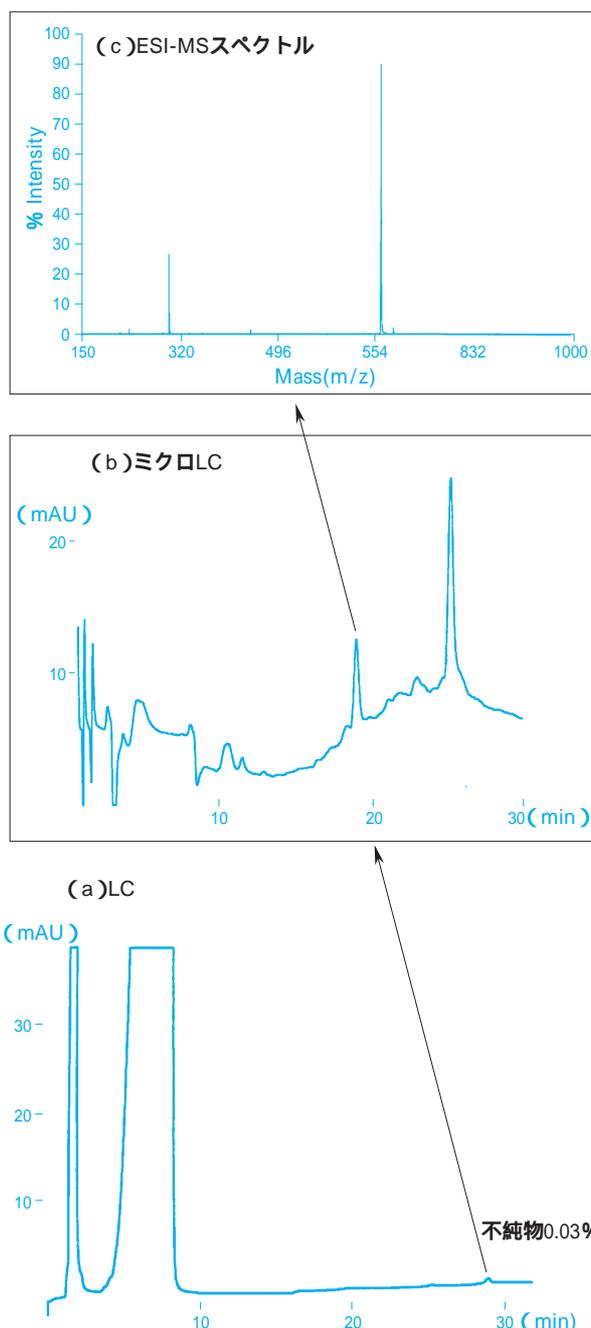


3. 不揮発性塩を含んだ移動相でのLC-MS測定への応用

不揮発性の緩衝液を含んだ移動相条件下でのLC-MSの測定は不揮発性塩がイオン化を妨害し、感度が著しく低下することが知られている。この対策として、移動相溶媒を直接MS内部に侵入しないように工夫したZ型スプレー²¹などが開発されているが、感度の低下はまぬかれない。そこで、不揮発性塩を揮発性の塩に代えて分析することが行われているが、LC

第8図 原薬中の微量不純物の分析

<LC条件> 移動相 5mMヘプタンスルホン酸水/アセトニトリル,
 カラム SUMIPAX ODS C-21(5μm 4.6mm × 15cm)
 <マイクロLC条件> 移動相 水/アセトニトリル,
 カラム Develosil SR(5μm 0.3mm × 15cm)



での分離パターンが必ずしも再現されないという問題がある。本システムを用いれば、LCの移動相に不揮発性塩を用いても、最後の溶出の段階で、不揮発性塩を用いない移動相を用いて溶出できるため、脱塩が可能であり、感度を低下させずに測定が行える。不揮発性塩を用いた分離条件はLC条件としては常用されており、これら条件で分離される成分についてMS分析ができることの有用性は大きい。第8図に原薬中に0.03%含有されている微量不純物を測定した例を示す。本化合物の場合、LCの分離には5mMのヘプタンスルホン酸緩衝液・アセトニトリル系の移動相が用いられているが、最終段階の溶出に、水・アセトニトリル系の移動相を用いることで、良好なスペクトルを得ている。

まとめ

通常のLC-MSで分析できない0.1%以下の微量成分については労力のかかる単離精製を余儀なくされてきた。また化合物によっては不安定なため、単離精製の過程で分解したりするなどの問題を抱えていた。筆者らが構築したオンラインシステムはこれらの問題点を解決するもので、多量の主成分や夾雑成分中に混在する微量成分をLCで分画し、溶出液をプレカラムに濃縮して、マイクロLC-MS分析することで、MS分析が行われる。本システムを用いることで、通常のLC-MSに比べて2桁の感度向上が達成された。また微量成分を高感度に検出できるようになったために、構造解析に有用な精密質量測定も可能となった。一連の操作は全てオンラインでおこなわれるため、操作中にコンタミネーションや単離精製の過程での分解の問題もなく迅速に目的成分のMS分析が可能となった。全操作はバルブスイッチを2回切替えるのみであり、一連の分析は1時間半程度(目的成分の溶出時間+濃縮時間:5分+マイクロLCでの溶出時間)である。

更に、本システムを用いればLCからの溶出成分を分画・濃縮する際に脱塩できるため、LC-MS測定に不適切な不揮発性塩を用いた移動相条件でのLC-MS測定も可能となった点も大きな利点である。微妙な分離を達成するため、不揮発性塩を移動相に添加することはよく行われており、LCでの分析条件を損なわずにLC-MS分析が容易に行える意義は大きいと考えている。

今後の展望

効率的に構造解析を進める上で、0.1%以下の微量成分でも迅速に質量分析できる本システムの果す役割は大きいと考えている。今回、紙面の都合で紹介で

きなかったが、農医薬品の代謝物や生体試料などの複雑なマトリクス中の微量成分など、従来、種々の精製が必要であった試料について本システムの有用性が実証されつつある。

また、本システムの応用は農医薬の分野に限定されるわけではなく、精密・情報電子化学品や石油化学品などの製品開発にも広く適用可能である。

今回は、ESI-TOFMS型の質量分析計を用いた事例を紹介したが、本システムに適用できる質量分析計としては、イオントラップ型、磁場型、イオンサイクロロン共鳴型、トリプルステージの四重極型などの質量分析計を連結することも可能である。従って、質量分析計を変更することによってMS/MS(MSⁿ)法なども適用でき、分子量や精密質量以外の構造情報が得られることが期待できる。

本システムを駆使することで、安全な農医薬の開発に寄与していきたいと考えている。

引用文献

- 1) M. Mann et al., *Anal. Chem.*, 68, 1 - 8 (1996)
- 2) 竹内 豊英: “マイクロ高速液体クロマトグラフィーの開発と応用に関する研究”, 学位論文(1984)
- 3) F. Regnier et al., *J. Chromatogr. A*, 750, 3 - 10(1996)
- 4) N. Asakawa et al., *J. Chromatogr.*, 541, 231 - 241(1991)
- 5) 柏木 俊彦ら: 住友化学, 1993-II, p.71
- 6) 日本パーセプティブ(株) Mariner カタログ1998. 2. BK
- 7) J. B. Pawliszyn, “Solid Phase Microextraction: Theory and Practice”, Wiley-VCH, New York (1997)
- 8) J. B. Pawliszyn et al., *Anal. Chem.*, 69, 3140 - 3147(1997)
- 9) J. B. Pawliszyn et al., *J. Microcolumn Separations*, 8(1)1 - 4(1996)
- 10) J. B. Pawliszyn et al., *Anal. Chem.*, 68, 1521 - 1529(1996)
- 11) J. B. Pawliszyn et al., *Anal. Chem.*, 67, 2530 - 2533(1995)
- 12) A. C. Hogenboom et al., *J. Chromatogr. A*, 741, 59 - 74(1996)
- 13) J. Slobodnik et al., *J. Chromatogr. A*, 768, 239 - 258(1997)
- 14) T. Stults et al., *J. Chromatogr. A*, 853, 225 - 235 (1999)
- 15) M. Jemal et al., *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 14, 105-111(2000)

- 16) J. L. Herman, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*,
16, 421 - 426(2002)
17) P.S. Marshall, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*,
13, 778 - 781(1999)
18) K. B. Tomer et al., *Mass Spectrometry Rev.*, 13,
431(1994)

- 19) J. Abian et al., *J. Mass Spectrom.*, 34, 244 - 254
(1999)
20) F. Lemiere, LC*GC Europe, January 24 - 29
(2000)
21) ©2000 Waters Co. April 2000 720000133EN SH-
AP

PROFILE



山下 和子
Kazuko YAMASHITA
住友化学工業株式会社
生物環境科学研究所
研究員



中井 清
Kiyoshi NAKAI
住友化学工業株式会社
生物環境科学研究所
主席研究員, グループマネージャー



岡本 昌彦
Masahiko OKAMOTO
住友化学工業株式会社
生物環境科学研究所
主席研究員, 農学博士

基礎化学

カプロラクタムの新プロセスによる製造設備を建設

当社は、カプロラクタムの新製造プロセスを確立し、新プロセスに基づく商業プラントの建設を行っています。新設備は2003年上半期に稼働を開始し、当社の生産能力は従来法による93,000トン/年と合わせて160,000トン/年に増強されます。当社は競争力に富む新プロセスを武器に、国内外においてカプロラクタムビジネスの積極的拡大に取り組んで参ります。

従来法によるカプロラクタム製造ではラクタム1トンあたり2～4トンの硫安が副生し、その処理がカプロラクタムの製造コストを引き上げる大きな要因となっていました。この度、当社が独自に開発した高性能触媒を用いる気相ベックマン転位法と、伊エニケム社が開発したアンモキシメーション法とを組み合わせることにより、硫安が全く副生しない新製法の確立に成功しました。全世界で初めての副生硫安ゼロの商業化プラントは、コスト競争力に優れているのみならず、環境に与える負荷が小さいという観点からも大きな意味を持っております。当社は本プロセスを糧に、カプロラクタムをコアビジネスとして積極的に展開して行く予定です。



石油化学

ポリオレフィンの高付加価値製品を育成

本年4月、三井住友ポリオレフィンの発足に伴い、当社はポリオレフィン（ポリエチレン・ポリプロピレン）事業を同社に移管しましたが、同時にポリオレフィン機能樹脂事業部を新設し、高付加価値・高機能製品の事業展開を加速することとしました。

同事業部では、自動車エアバッグ向け素材、医療機器用素材および改質剤、塩化ビニル樹脂代替素材などを取り扱い、既存製品の拡販と新規製品の育成を積極的に行ってまいります。



自動車エアバッグに用いられる高機能ポリオレフィン

農業化学

イタリア農薬販売会社イサグロイタリア社との提携

住友化学は、イタリアにおける農薬販路の確立・拡大を目的として、このたび、イタリアのイサグログループ傘下の農薬販売会社であるイサグロイタリア社の株式の50%を取得いたしました。

イタリアにおいて商系、系統ルート双方に強い基盤をもつイサグロイタリア社と提携する事は、イタリアにおける農薬の販売拠点の確保を目指すうえで意義が大きいと考え、同社への資本参加を決定いたしました。欧州の重要市場であるイタリアでのビジネス拡大を図っていく考えです。

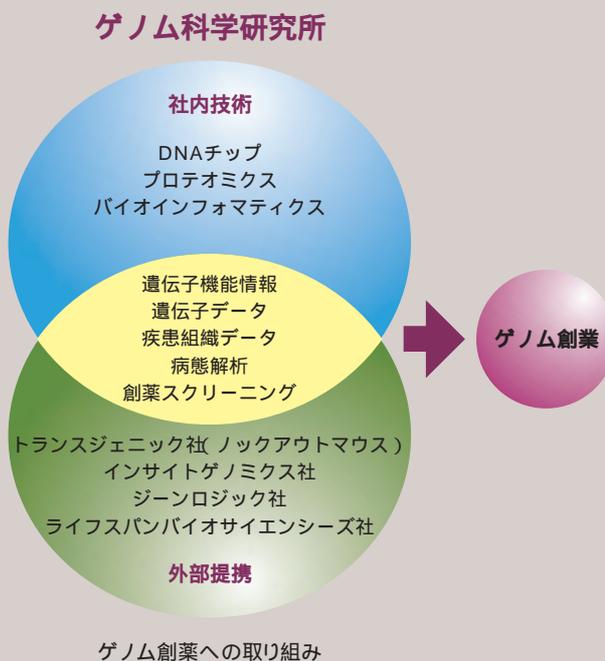


医薬

ポストゲノム研究でニューアプローチ

本年1月、当社は、新興バイオベンチャーのトランスジェニック社と、遺伝子破壊マウスから得られる遺伝子機能情報を独占的に閲覧するための契約を締結しました。

この契約により、当社と住友製薬は、網羅的に破壊された多系統の遺伝子破壊マウスおよびその機能解析データの開示を受け、ゲノム科学研究所を中心として、独自の機能解析研究を行います。ユニークな新規創薬標的遺伝子やライフサイエンス研究に有用な遺伝子を多数見出し、早期に権利化を図ることにより、医薬品開発やライフサイエンス研究のさらなる強化とスピードアップに取り組んでいきます。



オレフィン系粉末スラッシュ成形用材料

「エスポレックス / ESPOLEX」

インストルメントパネル等の自動車内装部品表皮は、幾何学模様など高度なデザイン化が要求される為、粉末スラッシュ成形法の採用が主流になっています。住友化学では、従来から塩ビ系粉末スラッシュ成形用材料を販売するかわら、軽量化、リサイクル性等、環境にやさしいオレフィン系粉末材料も上市しており、国内はもとより、海外のお客様からも多くの引合を頂いております。



コンタクト先：
ポリオレフィン機能樹脂事業部 エラストマーチーム
〒104-8260 東京都中央区新川2-27-1
TEL 03-5543-5412
FAX 03-5543-5277

ダイズ、落花生用除草剤フルミオキサジン (ベラー、スミソーヤ、プレッジ)



フルミオキサジンは当社が発明し既にフランス、ブラジルで販売している除草剤です。幅広い殺草スペクトルと即効性、残効性を有することから、果樹園などの下草防除用除草剤として世界各地で高い評価を受けています。2001年新たに大豆、落花生分野の広葉雑草に広く効果を示す除草剤として、除草剤主要市場の米国で登録、上市しました。落花生畑で問題となるフロリダベガーウイードという雑草のほか、ダイズ畑では近年増加している各種の抵抗性雑草の防除に特に高い効果を有し、今後一層の拡販が期待されます

コンタクト先：国際アグロ事業部
〒104-8260 東京都中央区新川2-27-1
TEL 03-5543-5624 FAX 03-5543-5944

薄肉光学フィルム

特 長

標準品に比べて大幅に薄くなっており
モバイル機器の軽量化・薄肉化に貢献できます。

用 途

携帯電話・PDA等の携帯情報端末
各種モバイル機器

特 性

従来品		薄肉品
HC-AR 偏光板	205 μm	→ 125 μm
広帯域円偏光板	370 μm	→ 230 μm
高コントラスト楕円偏光板	310 μm	→ 150 μm
輝度向上偏光板 (SBP)	360 μm	→ 280 μm



コンタクト先：光学製品事業部
〒104-8260 東京都中央区新川2-27-1
TEL 03-5543-5821
FAX 03-5543-5919

外部表彰受賞紹介

2002年度
シンガポール・ビジネス・
フレンド

*Business Friends of
Singapore*

住友化学工業(株)
顧問
高橋 正俊



Masatoshi TAKAHASHI

高橋正俊顧問(前副社長)はシンガポールの産業発展に貢献があったとして、同政府よりBFSの顕彰を受けた。表彰理由は、同国政府の科学・技術・研究庁傘下の研究機関に係わるボードのメンバーを務めた他シンガポール大学と当社の耐蝕材料に関する共同研究を推進したことである。

これは当社グループの同国における石油化学でのプレゼンスも評価されてのものでもある。



表彰式でGeorge Yeo 通産相と

Masatoshi Takahashi

Senior Advisor, Sumitomo Chemical Co Ltd (July 2002-present)
Executive Vice President, Sumitomo Chemical Co Ltd (June 1998-June 2002)
Member of the SERC and A*STAR Boards (1 February 2001-present)

Mr Masatoshi Takahashi played an important role in helping Singapore build up its strength in R&D. As a key decision maker of Sumitomo Chemical Co Ltd, which has significant investments in Singapore, he led the company's thrust to grow its business in Singapore from an R&D perspective.

As a Board member of the Science and Engineering Research Council (SERC) and the Agency for Science, Technology and Research (A*STAR), Mr Takahashi provides invaluable advice on charting Singapore's R&D growth in the physical sciences and engineering, especially those related to the chemicals industry. In particular, he initiated Sumitomo Chemical's first major research collaboration with a foreign partner, the Chemical and Process Engineering Centre of the National University of Singapore, that has since evolved into A*STAR's Institute of Chemical and Engineering Sciences.

Mr Takahashi also actively assists in expanding Singapore's visibility in the global R&D scene through his extensive international networks. His keen enthusiasm in Singapore's scientific growth continues to inspire many in the local R&D community.

第29回
日本トキシコロジー学会
田邊賞

生物環境科学研究所
応用生物G / 発生生物T

樋口 敏浩

(共同研究メンバー7名)

業績

Overview of Studies on Rat Sperm Motion Analysis Using a Hamilton-Thorne Sperm Analyzer
- Collaborative Working Study -



Hashihiro HIGUCHI

近年、生殖発生毒性試験のガイドラインが改訂され、雄性生殖能評価指標としての精子検査の重要性が増している。検査方法として精子自動解析装置が推奨される一方で、その評価については考え方が十分に成熟している状況ではない。精子運動性については、自動解析装置を利用することにより、速度、振幅および直線性などについて多数のパラメータが得られるが、各パラメータの安全性評価上の有用性や意義は未知であった。同じ検査装置を有する施設の研究で共同研究を実施し、精子に影響を及ぼすことが既知の種々の陽性化合物を投与した雄ラットの精子運動性を解析した。各施設のデータを集約し、各パラメータの特徴付けを行った上で、精子運動速度が毒性検出感度の高いパラメータとして最も有用であることを実証した。

主な投稿論文・口頭発表

(2002年1月1日～2002年6月30日)

高分子材料

超臨界二酸化炭素中でのステレオコンプレックス
PMMAの形成と応用

水本 智裕(基礎化学品研究所)

高分子学会中国四国支部 高分子研究会(広島大学),
2002年3月8日

Thermoplastic Elastomer Adopted to Airbag Module
Cover

大山 博(石油化学品研究所)

Asian Workshop on Polymer Processing in Singapore
2002(シンガポール), 2002年4月4日 - 6日

立体規則性の異なるオレフィン系エラストマーの特性
穂積 英威, 常法寺 博文, 西山 忠明, 今井 昭夫(石油
化学品研究所)

日本ゴム協会2002年年次大会(東京理科大学), 2002
年5月23日 - 24日

ポリプロピレン/無機微粒子ナノコンポジットの合成
とその力学物性

中嶋 浩善, 新 健二, 辻 光慈, 細田 覚, 新葉 智*(石油
化学品研究所, *基礎化学品研究所)

第51回高分子学会年次大会(横浜), 2002年5月29
日 - 31日

Reactive Processing and Mechanical Properties of
Polypropylene/Polyphenylene ether Blend.

森富 悟, 真田 隆(石油化学品研究所)

Polymer Processing Society 18th Annual Meeting(ポ
ルトガル), 2002年6月16日 - 20日

液晶ポリマー(LCP)フィルムの包材への可能性

山口 登造, 熊田 浩明, 森山 志乃, 日高 昌康, 古田 元
信*(筑波研究所, *JCII)

第11回日本包装学会年次大会(東京), 2002年6月20
日 - 21日

無機・金属材料

蓄熱材の放熱制御方式の開発について

谷 信*¹, 原田 光博*², 尾嶋 末男*², 才田 健二(筑波研

究所, *¹関西電力(株), *²住化プラスチック(株))

第18回エネルギーシステム・経済・環境コンファレ
ンス(東京), 2002年1月24日 - 25日

酸化チタンナノチューブの電子構造

長谷川 彰, 吉澤 一成*¹, 平尾 一之*²(筑波研究所,
*¹九州大学, *²京都大学)

日本化学会第81回春季年会(2002), (早稲田大学),
2002年3月26日 - 29日

農業化学関連製品

Improved Uptake Model of Nonionized Pesticides to
Foliage and Seed of Crops

藤澤 卓生, 一瀬 桂子, 福島 雅雄, 片木 敏行, 瀧本 善
之(生物環境科学研究所)

Journal of Agricultural and Food Chemistry, 50(3),
532 - 537(2002)

Experimental and Theoretical Studies on Photodegra-
dation of Fungicide Diniconazole

片木 敏行(生物環境科学研究所)

J. Pesticide Sci., 27(2), 111 - 117(2002)

A New Approach to the Study of Bound Residues in
Plants; Incorporation of Tritium-Labeled 3-Phenoxy-
benzoic Acid into Cell Wall Components of Cypress

藤澤 卓生(生物環境科学研究所)

J. Pesticide Sci., 27(2), 135 - 140(2002)

Mathematical Model of the Uptake of Non-ionized Pesti-
cides by Edible Root of Root Crops

藤澤 卓生, 一瀬 桂子, 福島 雅雄, 片木 敏行, 瀧本 善
之(生物環境科学研究所)

J. Pesticide Sci., 27(3), 242 - 248(2002)

第31回農業のFAO規格に関するインフォーマルミー
ティング

古田 リツ子(生物環境科学研究所)

日本農業学会誌 27(2) 211 - 212(2002)

CIPAC 第45回年会及びCIPACシンポジウム

古田 リツ子(生物環境科学研究所)

日本農薬学会誌 27(2) 213 - 215(2002)

Lack of(anti-)Androgenic or Estrogenic Effects of Three Pyrethroids(Esfenvalerate, Fenvalerate and Permethrin) in the Hershberger and Uterotrophic Assays

国松 武史, 山田 智也, 於勢 佳子, 角南 整, 紙田 祐介, 奥野 泰由, 関 高樹, 中塚 巖(生物環境科学研究所)

Regulatory Toxicology and Pharmacology 35, 227 - 237(2002)

家庭用殺虫剤の水溶性に関する研究

松永 忠功(農業化学品研究所)

環動昆, 13(2) 59 - 66(2002)

農業生産を自動車業界と比較してみたら

諫山 真二(農業化学品研究所)

農林害虫防除研究会 News Letter 9, 8 - 9(2002)

ピリプロキシフェン含有テープ剤(ラノー[®] テープ)
のコナジラミ類に対する作用特性

中村 知史, 井上 雅夫, 藤本 博明, 笠松 紀美(農業化学品研究所)

第46回日本応用動物昆虫学会大会(東京農業大学),
2002年3月28日 - 30日

新規殺虫剤ピリダリルに関する研究(第1報): ピリ
ダリルおよび関連化合物の合成と活性

坂本 典保, 鈴木 雅也, 広瀬 太郎, 泉 恵一^{*1}, 松尾 三
四郎, 池上 宏, 永富 利雄^{*2}, 梅田 公利, 対馬 和礼,
松尾 憲忠(農業化学品研究所, ^{*1} アグロ事業部, ^{*2} (株)
住友化学知的財産センター)

日本農薬学会第27回大会(茨城大学), 2002年3月31
日 - 4月2日

新規殺虫剤ピリダリルに関する研究(第2報): 鱗翅
目害虫に対する作用特性

斎藤 茂, 諫山 真二, 坂本 典保, 梅田 公利, 笠松 紀美
(農業化学品研究所)

日本農薬学会第27回大会(茨城大学), 2002年3月31
日 - 4月2日

赤城系イエバエにおける第3染色体上の要因がピレ
スロイド抵抗性に及ぼす影響

高田 容司, 久保田 俊一(農業化学品研究所)

第54回日本衛生動物学会大会(東京), 2002年4月1
日 - 3日

新規殺ダニ化合物2-メトキシカルボニル-4-クロロト
リフルオロメタンスルホンアニリドの塵性ダニに対
する効力

田中 康順, 波多腰 信, 庄野 美徳(農業化学品研究所)

第54回日本衛生動物学会大会(東京), 2002年4月1
日 - 3日

Esfenvalerate CIPAC Collaborative Study

古田 リツ子(生物環境科学研究所)

46th CIPAC Meeting(イタリア) 2002年6月17日 - 20日

d-Allethrin, d-Phenothrin, Prallethrin Small Scale Col-
laborative Study

古田 リツ子, 高橋 晃樹(生物環境科学研究所)

46th CIPAC Meeting(イタリア) 2002年6月17日 - 20日

新規殺虫剤ピリダリルに関する研究 ; 各種有用昆虫
類に対する影響

斎藤 茂, 諫山 真二, 梅田 公利, 笠松 紀美(農業化学
品研究所)

第7回農林害虫防除研究会大会(熊本), 2002年6月26
日 - 27日

半 導 体 関 連 製 品

導電性ポリマーを用いた発光素子

大西 敏博(技術・経営企画室)

工業材料, 50(6) 48 - 51(2002)

既存レジスト樹脂系へのフッ素官能基の導入効果

橋本 和彦(情報電子化学品研究所)

第11回光反応・電子用材料研究会(東京工業大学),
2002年1月23日

Investigation of Tandem Type Resin for Chemically
Amplified KrF Positive Resist

上谷 保則, 末次 益実, 落合 鋼志郎, 山田 愛理, 埴 良
太郎, 安藤 信雄(情報電子化学品研究所)

SPIE's 27th Annual International Symposium on

Microlithography(アメリカ) 2002年3月3日 - 8日

2 inch ELOG-GaN on Sapphire Substrate and Multi-Wafer Growth System

前田 尚良, 片峯 俊尚, 家近 泰, 土田 良彦, 清水 誠, 平松 和政*, 三宅 秀人*(筑波研究所, *三重大学)
21世紀のあかり国際シンポジウム - 白色LEDと新しい照明システムへの応用 - (東京) 2002年3月7日

HVPE法によるAlN/サファイア上へのGaN成長

家近 泰, 前田 尚良, 古川 兼司*, 坊山 晋也*, 三宅 秀人*, 柴田 智彦*, 平松 和政*(筑波研究所, *三重大学)
2002年春季応用物理学会(東海大学), 2002年3月27日 - 30日

HVPE法による選択横方向成長GaNの圧力効果

家近 泰, 前田 尚良, 坊山 晋也*, 古川 兼司*, 直井 弘之*, 三宅 秀人*, 平松 和政*(筑波研究所, *三重大学)
2002年春季応用物理学会(東海大学), 2002年3月27日 - 30日

族窒化物半導体の低欠陥エピタキシャル成長技術

三宅 秀人*¹, 竹内 亮*¹, 平松 和政*¹, 直井 弘之*¹, 家近 泰, 前田 尚良, T.Riemann*², F.Bertram*², J.Christen*²(筑波研究所, *¹三重大学, *²マグデブルク大学)
レーザ・量子エレクトロニクス研究会(同志社大学), 2002年6月13日 - 15日

加圧HVPE法による高品質GaN結晶成長

家近 泰, 前田 尚良, 坊山 晋也*, 吉川 兼司*, 直井 弘之*, 三宅 秀人*, 平松 和政*(筑波研究所, *三重大学)
レーザ・量子エレクトロニクス研究会(同志社大学), 2002年6月13日 - 15日

Dependence of Dislocation Distribution and Crystallographic Tilt on Mask Width in Epitaxial Lateral Overgrown GaN Layers

家近 泰, 前田 尚良, 三宅 秀人*¹, 竹内 亮*¹, 平松 和政*¹, T.Riemann*², F.Bertram*², J.Christen*²(筑波研究所, *¹三重大学, *²マグデブルク大学)
第21回電子材料シンポジウム(静岡), 2002年6月19

日 - 21日

Study of PAG Size Effect on Lithographic Performance of 157nm Resists

塙 良太郎(情報電子化学品研究所)
第19回フォトポリマーコンファレンス(千葉大学), 2002年6月25日 - 28日

光学・表示関連製品

Synthesis and Properties of High Birefringence Dibenzothiophenyl Liquid Crystals

関根 千津, 藤澤 幸一, 石飛 昌光, 岩倉 和憲*, 南井 正好*(筑波研究所, *有機合成研究所)
Liquid Crystals, 29(3), 355 - 367(2002)

Detection of Small Convex and Concave Defects on Optical Films by Patterned Illumination

廣瀬 修(生産技術センター)
FCV2002(8th Workshop on Frontiers of Computer Vision)(北海道大学), 2002年1月31日 - 2月1日

環境ビジネス関連製品

硝化細菌の連続培養に及ぼす石炭灰及び活性汚泥の影響

青井 正廣, 中村 洋介(生産技術センター)
第36回日本水環境学会(岡山大学), 2002年3月14日 - 16日

外部から添加した微生物による活性汚泥の機能強化

中村 洋介(生産技術センター)
日本農芸化学会 2002年度大会(東北学院大学), 2002年3月24日 - 27日

有機合成

エステル化・アミド化反応の開発

岩倉 和憲(有機合成研究所)
Organometallic News, 1, 11 - 14(2002)

芳香族化合物のアミノ化反応

世古 信三(有機合成研究所)

近畿化学協会 ヘテロ原子部会平成12年度第三回懇話会(大阪), 2002年1月18日

Problems in Prevailing Automated Systems for Organic Synthesis in Laboratories

岡本 秀穂(有機合成研究所)

The 2nd Annual Scientific and Workshop for Parallel Solid Phase and Solution Phase Organic Synthesis(スイス), 2002年1月17日 - 18日

マイクロリアクタの現状と課題

岡本 秀穂(有機合成研究所)

高分子学会 2001年度反応工学講習会(東京), 2002年3月13日

2,6-ジメチルフェノールの酸化重合機構(II)

東村 秀之, 藤澤 清史^{*1}, 志賀 昭信^{*2}, 窪田 雅明, 小林 四郎^{*3}(筑波研究所, ^{*1}筑波大学, ^{*2}技術・経営企画室, ^{*3}京都大学)

第51回高分子学会年次大会(横浜), 2002年5月29日 - 31日

セルロース及びアミロース誘導体をキラル固定相に用いる菊酸類の光学分割

神谷 勇一郎^{*}, 山本 智代^{*}, 岡本 佳男^{*}, 顕谷 忠俊(技術・経営企画室, ^{*}名古屋大学)

第51回高分子学会年次大会(横浜), 2002年5月29日 - 31日

マイクロリアクタの現状と今後の課題

岡本 秀穂(有機合成研究所)

化学工学会東海支部 未来の化学工学を考える会(名古屋大学), 2002年6月7日

メトキシアミンを用いるアミノ化反応

世古 信三(有機合成研究所)

触媒学会ファインケミカルズ合成触媒研究会シンポジウム(早稲田大学), 2002年6月7日

触 媒

Catalytic Friedel-Crafts Acylation of Heteroaromatics

河本 一郎, 松尾 淳一^{*}, 小林 修^{*}(有機合成研究所,

^{*}東京大学)

Topics in Catalysis, 19(1), 43 - 47(2002)

Some Aspects of the Vapor Phase Beckmann Rearrangement for the Production of ϵ -Caprolactam over High Silica MFI Zeolites

市橋 宏, 北村 勝(基礎化学品研究所)

Catalysis Today, 73(1 - 2), 23 - 28(2002)

1-Dodecyloxy-4-perfluoroalkylbenzene as a Novel Efficient Additive in Aldol Reactions and Friedel-Crafts Alkylation in Supercritical Carbon Dioxide

河本 一郎, 小林 修^{*}(有機合成研究所, ^{*}東京大学)

Organic Letters, 4(7), 1115 - 1118(2002)

可視光応答型光触媒粉末「TPS」, コーティング剤「TSS」, 繊維「TFS」の開発

酒谷 能彰, 奥迫 顕仙, 小池 宏信, 安東 博幸(基礎化学品研究所)

工業材料, 50(7), 40 - 43(2002)

ニッケル-ホスフィン系錯体触媒による2,3-ジメチルブテン製造

野村 琴広^{*1}, 鈴鴨 剛夫, 佐藤 洋^{*2}(技術・経営企画室(高槻), ^{*1}奈良先端科学技術大学院大学, ^{*2}工業所有権協力センター)

触媒技術の動向と展望, 282 - 285(2002)

チロシナーゼモデル錯体触媒によるフェノール類の高選択的酸化重合

東村 秀之, 小林 四郎^{*}(筑波研究所, ^{*}京都大学)

高分子論文集「遷移金属触媒重合の新展開」特集号, 59(6), 310 - 331(2002)

修飾したチタノシリケート触媒を用いた直接法プロピレンオキサイド合成

阿部川 弘明, 石野 勝(石油化学品研究所)

第89回触媒討論会(神奈川大学), 2002年3月23日 - 24日

Penicillium citrinum 由来の β -ケトエステル還元酵素と補酵素再生系酵素の共発現系による光学活性アルコールの生産

伊藤 伸哉*, 坂野 公紀*, 朝子 弘之, 脇田 龍平, 清水 将年(有機合成研究所, *富山県立大学)

日本農芸化学会 2002 年度大会(東北学院大学), 2002 年 3 月 24 日 - 27 日

2, 6-ジメチルフェノールの酸化カップリング選択性の発現機構

東村 秀之, 藤澤 清史*¹, 志賀 昭信*², 窪田 雅明, 小林 四郎*³(筑波研究所, *¹筑波大学, *²技術・経営企画室, *³京都大学)

日本化学会第 81 回春季年会(2002), (早稲田大学), 2002 年 3 月 26 日 - 29 日

Novel Phenoxytitanium Complex Catalysts

宮竹 達也(石油化学品研究所)

CatCon2002(アメリカ), 2002 年 6 月 3 日 - 4 日

Sumitomo Phenics Catalysts have Opened the new Edge in the Field of Soft Polyolefinic Copolymers

今井 昭夫, 常法寺 博文, 穂積 英威, 西山 忠明(石油化学品研究所)

MetCon2002(アメリカ), 2002 年 6 月 7 日

Olefin Polymerization Catalyzed by Novel Hetero-bimetallic Bridging Dinitrogen Complexes Containing Group 4 and Group 6 Transition Metals

関 吉伯(石油化学品研究所)

1st Blue Sky Conference on Catalytic Olefin Polymerization(アメリカ), 2002 年 6 月 16 日 - 21 日

化学工学

Dispersion of Aerosol Particles Undergoing Brownian Motion

Manuel Alonso*, 遠藤 禎行(生産技術センター, *スペイン国立金属研究所)

J. of Physics A : Mathematical and General, 34, 10745 - 10755(2001)

Collection Efficiency of Sintered Ceramic Filters Made of Submicron Spheres

遠藤 禎行, Da-Ren Chen*¹, David Y.H. Pui*²(生産技術センター, *¹ワシントン大学, *²ミネソタ大学)

Filtration & Separation, 39, 42 - 47(2002)

Theoretical Consideration of Permeation Resistance of Fluid through a Particle Packed Layer

遠藤 禎行, Da-Ren Chen*¹, David Y.H. Pui*²(生産技術センター, *¹ワシントン大学, *²ミネソタ大学)

Powder Technology, 124, 119 - 126(2002)

耐食ゴムにおける損傷事例とその対策

中田 幹俊(生産技術センター)

化学工学会 化学装置用耐食非金属材料の使用実績および損傷事例とその対応策(東京), 2002 年 2 月 20 日

機械式乱流混合攪拌と比較したマイクロリアクタでの拡散混合の優位性

牛島 達夫*, 岡本 秀穂(有機合成研究所, *名古屋工業大学)

化学工学会第 67 年会(福岡工業大学), 2002 年 3 月 27 日 - 29 日

高分子合成

低原子価ハーフチタノセン錯体触媒によるオレフィン重合反応

並河 正明, 宮竹 達也(石油化学品研究所)

高分子論文集, 59(6), 382 - 387(2002)

Synthesis of α -Olefinic Elastomers of Various Stereostructures and its Influence on the Morphology and Properties of PP Blended systems

今井 昭夫, 常法寺 博文, 穂積 英威(石油化学品研究所)

Asian Workshop on Polymer Processing in Singapore 2002(シンガポール) 2002 年 4 月 4 日 - 6 日

Prediction of Molecular Weight of Polypropylene Polymerized on Metallocene Catalysts by using PIO Analysis
志賀 昭信(技術・経営企画室)

7th Korea-Japan Polyolefin Workshop(韓国), 2002 年 4 月 10 日 - 12 日

新規フェノキシチタン触媒を用いたエチレンとスチレンの共重合

大井 伸夫, 宮竹 達也(石油化学品研究所)
第 51 回高分子学会年次大会(横浜), 2002 年 5 月 29
日 - 31 日

高分子成形加工

EPDM の特性と配合及び加工
小柴 淳一(石油化学品研究所)
日本ゴム協会第 84 回ゴム技術シンポジウム(東京),
2002 年 3 月 5 日

多成分系ポリプロピレンの粘弾性挙動とその発現機構
城本 征治, 小山 清人*(樹脂開発センター, *山形大学
工学部)
プラスチック成形加工学会第 13 回年次大会(東京),
2002 年 6 月 6 日 - 7 日

高圧・流動下でのポリプロピレンの結晶化挙動
鈴木 俊彦, 滝本 淳一*, 小山 清人*(樹脂開発センタ
ー, *山形大学工学部)
プラスチック成形加工学会第 13 回年次大会(東京),
2002 年 6 月 6 日 - 7 日

Study on Mechanism of Viscoelastic Behavior and
Blow Processability of PP/PE Brends.
城本 征治, 小山 清人*(樹脂開発センター, *山形大学
工学部)
*Polmer Processig Society 18th Annual Meetig(ポルト
ガル)* 2002 年 6 月 16 日 - 20 日

分析物性関連

Reversal of Elution Order During the Chiral Separation
in High Performance Liquid Chromatography
(Review article)
岡本 昌彦(生物環境科学研究所)
Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 27,
401 - 407(2002)

ESI-MS 精密質量測定における新規質量較正物質
山下 和子, 岡本 昌彦, 中井 清(生物環境科学研究所)
質量分析総合討論会(京都), 2002 年 5 月 15 日 - 17 日

ロボット - IR による高分子分析の自動化

佐藤 勇夫, 水沼 考二, 藤井 丈志(石油化学品研究所)
第 63 回分析化学討論会(姫路工業大学), 2002 年 5 月
25 日 - 26 日

放射光 X 線を用いたアイソタクチックポリプロピレ
ン(iPP)加熱延伸挙動のその場観察
桜井 孝至, 笠原 達也, 水沼 考二, 藤井 丈志, 田代 孝
二*¹, 雨宮 慶幸*²(石油化学品研究所, *¹大阪大学,
*²東京大学)
第 51 回高分子学会年次大会(横浜), 2002 年 5 月 29
日 - 31 日

放射光 X 線を用いた加熱一軸延伸におけるアイソタク
チックポリプロピレン高次構造形成過程の動的解析
桜井 孝至, 笠原 達也, 水沼 考二, 藤井 丈志, 田代 孝
二*¹, 雨宮 慶幸*²(石油化学品研究所, *¹大阪大学,
*²東京大学)
プラスチック成形加工学会第 13 回年次大会(東京),
2002 年 6 月 6 日 - 7 日

透過型電子顕微鏡を用いたスチレン - イソプレンジ
ブロック共重合体の相界面厚さの解析
内海 晋也, 笠原 達也, 水沼 考二, 藤井 丈志(石油化
学品研究所)
プラスチック成形加工学会第 13 回年次大会(東京),
2002 年 6 月 6 日 - 7 日

コンピュータ利用・情報関連

A Parallel Simplex Search Method for Use with an
Automated Chemistry Workstation
松本 努, Hai Du*, Jonathan S. Lindsey*(有機合成研
究所, *ノースキャロライナ州立大学)
Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 62,
129 - 147(2002)

A Two-tiered Strategy for Simplex and Multidirectional
Optimization of Reactions with an Automated Chemistry
Workstation
松本 努, Hai Du*, Jonathan S. Lindsey*(有機合成研
究所, *ノースキャロライナ州立大学)
Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 62,
149 - 158(2002)

Toward Quantum Chemodynamics in Condensed Phase via Stochastic Quantization Method

長岡 正隆*, 末信 克浩(有機合成研究所, *名古屋大学)

Recent Advances in Quantum Monte Carlo Methods - Part II, 254 - 278(2002)

最近の計算化学環境の進歩について

オープンソースおよびハイパフォーマンスコンピューティング

高島 哲彦(有機合成研究所)

CICSJ Bulletin, 20(2) 40(2002)

米国特許公開制度について - どうすれば公開特許を有効活用できるか? -

岡 紀子(有機合成研究所)

DIALOG UPDATE 2002(大阪), 2002年3月14日

A New Approach of Parts Design for FMVSS201U Using Simple Deformation Model and CAO Technique

広田 知生, 東川 芳晃(樹脂開発センター)

ANTEC 2002 Intent to Present(アメリカ), 2002年5月5日 - 9日

製薬企業Webサイトで見つける治験薬情報 - 治験薬データベースとの比較 -

岡 紀子, 仲 美津子*, 中北 美佐子(有機合成研究所, *(有)アイ・エー・シー)

INFOSTA シンポジウム 2002(東京), 2002年6月28日

ストレス社会からのサバイバル - 情報部門の生き残りをかけて -

岡 紀子(有機合成研究所)

情報管理, 45(3), 206 - 207(2002)

CAO手法を用いたプラスチック衝撃吸収部品の最適設計

広田 知生, 東川 芳晃(樹脂開発センター)

プラスチック成形加工学会第13回年次大会(東京), 2002年6月6日 - 7日

液晶性分子の相互作用と配向構造 - 分子設計を目指して -

石飛 昌光(筑波研究所)

第6回液晶化学研究会シンポジウム(筑波), 2002年6月11日

生物環境安全性評価

Effects of Perinatal Exposure to Flutamide on Sex Hormones and Androgen-dependent Organs in F1 Male Rats.

宮田 かわり, 藪下 晴津子, 須方 督夫, 佐野 真士, 吉野 裕子, 中西 巧, 奥野 泰由, 松尾 昌季(生物環境科学研究所)

The Journal of Toxicological Science, 27(1), 19 - 33 (2002)

Detailed Low-Dose Study of 1, 1-Bis(p-chlorophenyl)-2, 2, 2-trichloroethane Carcinogenesis Suggests The Possibility of a Hormetic Effect

須方 督夫, 宇和川 賢, 尾崎 圭介, 小川 元女*, 西川 隆之*, 岩井 秀司*, 木下 アンナ*, 鰐淵 英機*, 今岡 進*, 船江 良彦*, 奥野 泰由, 福島 昭治*(生物環境科学研究所, *大阪市大医学部)

Int. J.Cancer 99, 112 - 119(2002)

Long-term Disposition of a Novel Lipophilic Platinum Complex SM-11355 in Dogs After Intra-hepatic Arterial Administration : Highly Sensitive Detection of Platinum and Radioactivity

島倉 仁, 藤本 恵一, 小室 勢津子, 中野 実, 金丸 博(生物環境科学研究所)

Xenobiotica, 32(5), 399 - 409(2002)

環境発癌物質 DDT の低濃度域における肝発癌性と細胞増殖性との関連

須方 督夫, 宇和川 賢, 串田 昌彦, 尾崎 圭介, 奥野 泰由, 鰐淵 英機, 福島 昭治(生物環境科学研究所)

第18回日本毒性病理学会(東京), 2002年1月24日 - 26日

ペルオキシゾーム増生物質(2, 4-Dichlorophenoxy-acetic acid, WY-14643)投与によりラットおよびマウスの腎尿管に認められた特徴的变化

尾崎 圭介, Mahler JF*, Haseman JK*, Maronpot RR*, Nyska A*(生物環境科学研究所, *National Institute of

Environmental Health Sciences)

第18回日本毒性病理学会(東京)2002年1月24日 - 26日

ホルマリン固定標本の凍結切片作製における氷晶防止方法の検討

吉岡 千恵, 田中 景子, 前田 圭子, 山口 真希(生物環境科学研究所)

実験病理組織技術研究会 第9回総会・学術集会(大阪) 2002年5月24日

The Inorganic and Organic Characters for Predicting Bioconcentration on Wide Variety of Chemicals in Fish

仲井 俊司, 竹内 美恵, 齋藤 昇二, 瀧本 善之, 松尾 昌季(生物環境科学研究所)

10th International Workshop on Quantitative Structure Activity Relationships in Environmental Sciences(カナダ) 2002年5月25日 - 29日

環境発癌物質 DDT のラットを用いた低濃度域肝発癌作用に関する研究

串田 昌彦, 須方 督夫, 宇和川 賢, 尾崎 圭介, 奥野 泰由, 鰐淵 英機, 福島 昭治(生物環境科学研究所)

第8回日本食品化学学会総会・学術大会(武庫川女子大学) 2002年6月21 - 22日

設備材料工学

化学工業における腐食事例と事例の有効利用(1)

藤田 和夫(生産技術センター)

日本材料学会 事例による腐食対策とノウハウ構築(広島) 2002年1月25日

実機で経験された外面応力腐食割れ事例の整理結果

大西 浩三(生産技術センター)

2002年腐食防食協会 中国四国支部 材料と環境研究発表会(広島) 2002年3月7日

ご愛読者アンケート

ご愛読ありがとうございます。今後の企画・編集資料といたしますので
ご意見、住所・部署等変更あるいはご不要の場合がございましたら、
お送りくださいますよう、お願いいたします。

お名前

ご住所

お電話

1. 本号をお読みになって、関心、興味、参考になった記事をご記入下さい。

2. 記事の構成・内容等についてお聞かせ下さい。

	記事構成について			記事のボリューム			今回のテーマについて		
	よく読む	普通	ほとんど 読まない	多い	適当	少ない	興味あり	普通	なし
随 想									
総 説・ 解 説									
トピックス									
製 品 紹 介									
外部表彰受賞									
外部発表紹介									

3. 本号についてのご感想等なんでもご記入ください。

4. 今後の企画、掲載記事について、ご興味・関心のある分野や、ご要望をご記入下さい。

ご協力ありがとうございました。

FAXにて下記までご返送下さい。

ご送付先 FAX 06 - 6220 - 3494
住友化学誌発行事務局
(住友化学工業株式会社 技術・経営企画室)



ポリマー合成から分析・評価までの効率的スクリーニングを可能にした Symyx社 Discovery Tools System

住友化学 2002-II 発刊にあたって

住友化学2002-IIをお届けいたします。

本誌は住友化学グループが常々お世話いただいている方々へ、最近の新製品、新技術を紹介申し上げ、より一層のご理解とご協力をいただくよう編集したものであります。

本誌の内容につきましては、さらに充実するよう努めたいと考えますが、なにとぞご批判賜わりたく、今後ともよろしくご指導下さるよう、お願いいたします。

2002年12月

(無断転載を禁ず)

住友化学 2002-II

発行 平成14年12月6日 印刷 平成14年12月2日

発行所 住友化学工業株式会社・編集兼発行人 河内 哲

住友化学

住友化学工業株式会社

技術・経営企画室

〒104-8260 東京都中央区新川2丁目27番1号

東京住友ツインビル(東館)

Phone:(03)5543-5271 Fax:(03)5543-5908

Telex:222-4751 SUMIKA J

〒541-8550 大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友ビル

Phone:(06)6220-3396 Fax:(06)6220-3497

URL <http://www.sumitomo-chem.co.jp>

