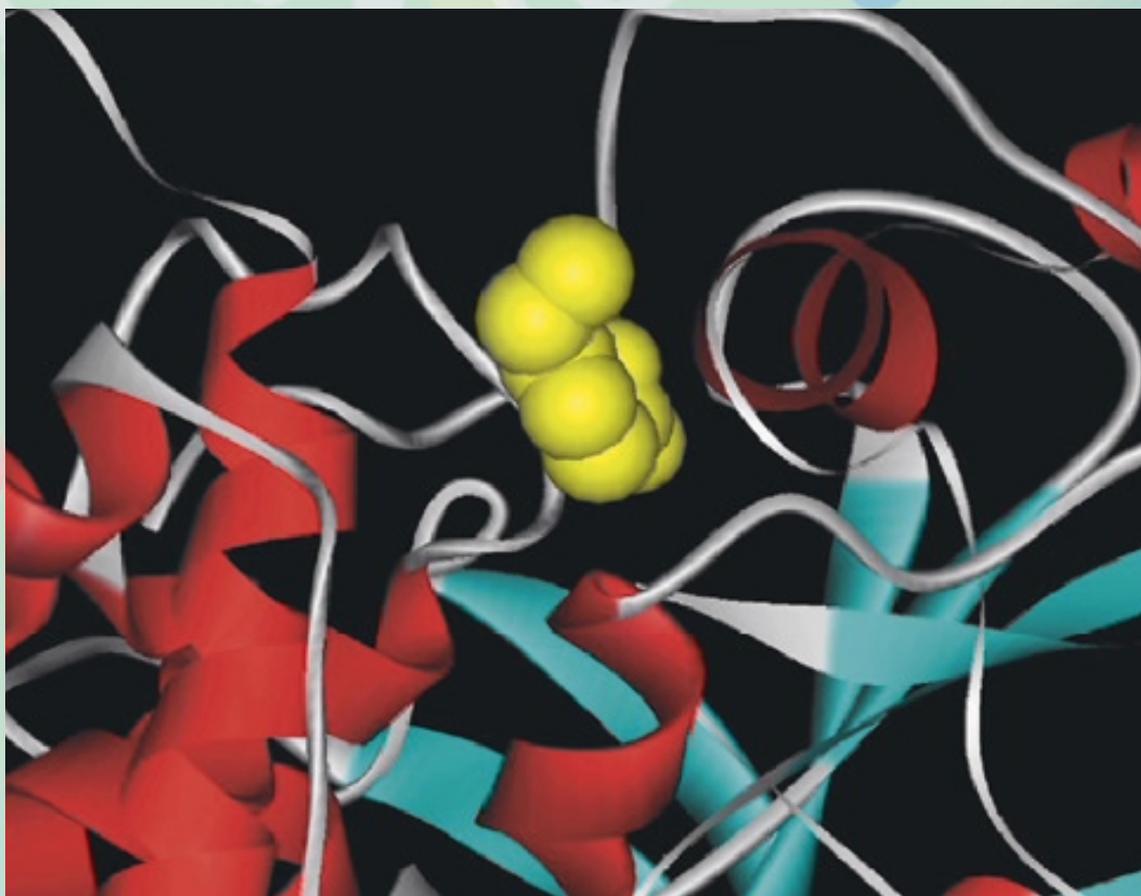


# 住友化学

2004-1 技術誌



タンパク質 - 薬物複合体の立体構造

# 住友化学

## 目次

2004-1

### 随 想

生産現場から 住友化学工業株式会社 執行役員 村上 信二 .....	2
---------------------------------------	---

### 総説・解説

塩酸酸化プロセスの開発と工業化 .....	4
高性能タイヤ用 溶液重合SBRの開発 .....	13
高分子用添加剤「スミライザーGシリーズ」の展開 .....	24
いもち病防除剤『デラウス®』の応用開発 - デラウス®プリンズ®粒剤の水稻育苗箱播種時処理への展開 - .....	31
白紙光沢に関する考察 .....	39
トキシコゲノミクス研究の現状と展望 .....	45
カラーフィルタの中の光学 .....	53
ヘッドスペースガスクロマトグラフィーによる気液平衡の測定 .....	63
製法研究支援のためのWeb統合システム (Web-CC) の開発 .....	71

### 製品紹介

長期使用できる 農業用フィルム クリントートEX .....	79
化審法・労安法新規告示物質速報データベース .....	79

### トピックス

治験原薬研究棟 (研究11号館).....	80
韓国・台湾で偏光フィルムの第二期製造ライン建設がスタート .....	81
新規高効率有機EL材料 ケンブリッジ・ディスプレイ・テクノロジー社と共同開発へ .....	81

### 外部表彰受賞紹介

第3回グリーン・サステイナブル ケミストリー(GSC)賞 .....	82
日本毒性病理学会2003年最優秀論文賞 .....	82
日本農薬学会論文賞, 望月喜多司記念論文賞 .....	82

### 外部発表紹介

.....	83
-------	----



# 住友化学 抄録

## 塩酸酸化プロセスの開発と工業化

岩永 清司、関 航平、日比 卓男、磯尾 公太郎、  
鈴田 哲也、中田 幹俊、森 康彦、阿部 忠 ..... 4 ~ 12

当社は低温で高活性を有する熱伝導性に優れた RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 触媒を開発し、これを充填した固定床反応器による塩酸酸化プロセス技術を確立した。住友化学技術の特長は、転化率が高く、食塩電解塩素よりも高純度な塩素が得られ、副生塩酸水も食添グレードの高品質なことである。反応器はコンパクトで40万t/y規模でも一基で対応でき、しかも反応熱はスチームとして回収するなど低コストに上げている。更に排水量は少なく環境にも優しい技術である。

## 高性能タイヤ用 溶液重合 SBR の開発

稲垣 勝成、林 真弓、今井 昭夫 ..... 13 ~ 23

この10年、自動車タイヤ用の合成ゴム、フィラーは大きな変貌を遂げている。省燃費性能（燃料コスト低減）は年々より重視される傾向にあり、この要求に応える為に、タイヤトレッドにおいて、従来のカーボンブラック（CB）配合の代わりに、新規なシリカ配合系が開発されるに到っている。このシリカ配合の性能を向上させる為には、ポリマーの官能基化等の分子構造設計をより厳密に行う必要があり、リビングアニオン重合プロセスは、この意味において非常に有用な方法である。例えば、ポリマーの末端変性や、多官能変性を厳密に行う事が可能である。

本稿では、シリカ配合系の最近の動向と、それを見据えた溶液重合 SBR の設計について概観し、合わせて筆者等の開発したポリマーの新規な多官能基化処方に関して概説する。

## 高分子用添加剤「スミライザー G シリーズ」の展開

児島 史利 ..... 24 ~ 30

Sumilizer G シリーズは、高分子材料の機能維持のための優れた添加剤である。Sumilizer G シリーズは、Sumilizer GM、Sumilizer GS、Sumilizer GA-80 と Sumilizer GP から構成されている。Sumilizer G シリーズは、住友化学の評価・合成技術の結晶として開発された。Sumilizer G シリーズの開発においては、性能評価に留まらず、作用機構の推定や検証を行い、新たな用途を創造してきた。本稿では、Sumilizer G シリーズの特異な機能の概要とそれらに基づく新たな用途展開について、紹介する。

## いもち病防除剤『デラウス®』の応用開発 - デラウス® プリンズ® 粒剤の水稲育苗箱播種時処理への展開 -

小川 正臣、浦川 素良 ..... 31 ~ 38

デラウス®(ジクロシメット)は住友化学が開発し2000年4月に農業登録を取得した稲いもち病防除剤である。農業に対する安全性の向上や病害虫防除の省力化が要望される中、より安全、且つ省力施用技術を提供するために鋭意検討を加え、いもち病と水稲諸害虫の長期間防除を可能にしたデラウス® プリンズ® 粒剤の播種時処理技術を実用化した。ここでは、本剤の播種時処理における実用効果と、国内の大手機械メーカーと共同開発を行った水稲の播種作業と同時に薬剤防除ができる施薬機を紹介する。

## 白紙光沢に関する考察

北村 典子 ..... 39 ~ 44

塗工紙は紙（原紙）表面に白色顔料とバインダーを主成分とした塗料を塗布した、白さ、平滑性、インキ受容性等の印刷適性に優れた紙である。近年、塗工紙の高品質化に伴い白紙光沢に対する要求は益々高くなってきた。本稿では、塗工～乾燥工程間での塗料の体積変化や原紙の膨潤収縮に着目した白紙光沢に関する解析結果と、それに基づく白紙光沢を向上させる塗料設計の考え方を紹介する。

## トキシコゲノミクス研究の現状と展望

山田 徹、住田 佳代、斎藤 幸一 ..... 45 ~ 52

近年のゲノム研究の進展により、化学物質の毒性や副作用を遺伝子のレベルで解析するトキシコゲノミクス研究が盛んとなってきた。我々は、公的プロジェクトに参画する一方、効率的な新規毒性スクリーニング系の構築や毒性発現機構解明を目指し、トキシコゲノミクス研究を推進している。本稿では、トキシコゲノミクス研究の世界的な情勢と展望について概説するとともに、本分野における当社の取り組みの一例について紹介する。

## カラーフィルタの中の光学

中塚 木代春 ..... 53 ~ 62

光学的な検討によりLCD用カラーフィルタの特性向上の限界を調べる。三原色の色度、明るさ、顔料の粒径、透明導電膜による光損失、LEDバックライト用カラーフィルタ、顕微分光測光についての検討結果を紹介する。

## ヘッドスペースガスクロマトグラフィーによる気液平衡の測定

山本 盛夫、榎原 英夫 ..... 63 ~ 70

簡便でかつ不明成分の相対揮発度も得ることができる気液平衡関係の新たな測定方法を開発したのでその詳細内容を報告する。現在までに多くの研究者によって使用されているヘッドスペースガスクロマトグラフィー（HSGC）による相対揮発度の測定法ならびに測定結果についても記す。さらに、HSGCによる2成分系気液平衡関係および無限希釈活量係数の測定法ならびに測定結果も示す。最後に、従来より当社で使用しているRogalski-Malanowski型気液平衡測定装置による測定法ならびに測定結果を紹介し、HSGC との比較を行う。

## 製法研究支援のためのWeb 統合システム (Web-CC)の開発

田中 章夫、嘉藤田 渉 ..... 71 ~ 78

コンピュータケミストリーの役割は益々大きくなっていくが、未だ、一部の専門家のツールと言わざるを得ない。一方で、インターネットの普及により、近年化学分野でも様々なシステムが普及し始めた。そこで、研究者の社内システムの利用促進と社内情報の公開を目的として、Webを利用したシステムを構築した。Web上で、自社開発してきた合成反応設計システムと社内反応データベース、そして物性推算システムを統合化し、統一の入力エディターから複数のシステムを利用できる環境を構築した。

## 生産現場から

住友化学工業株式会社

執行役員

村上 信二

Shinji MURAKAMI



私は32年前大学の研究室から住友化学に入社し大阪製造所研究部に配属されました。その時同じ有機合成分野に従事しているのに大学と企業の研究の違いを感じました。そして2年後違いを克服する間もなく生産現場へ転籍しました。以来、会社生活の2/3は生産現場と深い関わりを持って仕事をして参りました。

この30年で生産現場は大きく変化しております。社会の要求、企業の責任、関連する法規制等、生産を取り巻く環境のみならず生産方式、生産設備が変化してきたのです。当時バッチ生産の工場においては殆どの仕込みは反応釜マンホールからの人手による作業でありましたし、製品取り出しも減圧濾過機や加圧濾過機から直接スコップを使っての人力によるものでした。最大の違いは計装計器にあり、計器室には温度計や圧力計の監視のためのパネルが並んでいる程度で、殆どの操作は現地の手動で行われました。このような生産現場においては長年培われた熟練と勤、それと重労働に耐えられる強靱な肉体が運転員に求められる条件でありました。特に、反応試剤滴下時、加熱昇温時、晶析冷却時における弁操作は神技的でした。また、大きな発熱を伴う反応や条件の逸脱によって分解反応を引き起こすような場合には反応釜を注意深く観察しながら瞬時に異常を回避すべく対応していく、全ての製造作業がこのようなことではなかったが熟練と勤が求められる作業は随所にありました。そうした中で品質の維持、安全の確保は熟練者たちによって支えられていました。

新立地での工場建設にあたり、運転員が新規採用の素人集団であること、今までには経験したことのない氷点下の冬季作業等を踏まえて、抜本的な生産プロセスの改変、出来得る限りの計装化自動化を盛り込む検討を開始しました。手動操作の徹底的な削減、安全性の向上を図るための連続反応方式の採用や、それまで手動操作で実施していた精留工程に当社初めて

コンピュータ制御の導入等を盛り込んでプロセスの安定化、安全化を実現しました。

今でこそ殆どの設備がコンピュータ制御され、DCS化され、手動作業は一部を除いて行われていません。設備の計装化、コンピュータ化による自動化で生産現場は大きく変貌を遂げた訳です。運転員の数は大幅に減少し、職場によっては1/4以下の人員での生産も可能ならしめました。それにより労働生産性は飛躍的に向上しました。が、一方で生産現場は大家族から核家族化へと加速度的に進行しております。加えて、工場建設の中で自動化のための投資も大幅に増加いたしました。

工場は常に革新し、継続的に効率を高めて競争力の維持向上を図っていかなばなりません。それが存続させる最大の力となるからです。当工場において、スミチオン（有機燐系殺虫剤）は生産開始以来40年以上にわたって主力製品として業績に大きく貢献してまいりました。（累積生産量は20万トンを超える）本製品がこの様に長期間生産販売できているのはこの薬剤の優れたパフォーマンスによるところもありますが、第一にはその原料の供給安定性の確保および各中間体一つ一つの生産プロセスの改良、革新を継続し合理性を追求してきたことによるものと考えております。それが競争力の源泉となり製品寿命の延命をもたらすと認識しています。3年程前になりますスミチオン生産40周年を迎え、ささやかに祝賀パーティーをしようということになり、関係者にお集まりいただくと思い研究 生産に関わった人をリストアップしたところ、あまりの多さに直接生産を担当された課長さんのみに限定させていただきました。一方、スミチオンに遅れて約10年後に画期的なピレスロイド系農業用殺虫剤が発明上市され、急激に売上を伸ばしました。しかしながら、現時点で本製品は当社殺虫剤の中でもマイナーな製品に落ち込んでしまいました。これはそ

の製品が圧倒的なパフォーマンスを有しているながら特許切れとともに他社の参入を招き、コスト競争でも劣位となりシェアを失うことになりました。その要因の一つは重要原料、中間体を含めて自社での改良、革新を怠った結果とも考えられます。生産活動において最も重要なのは安全安定生産の確保ですが、加えて常に生産プロセスのブラッシュアップをはかり、品質向上、最大効率化を目指していくことにあると思います。そうでなければ製品寿命を縮め、工場の存亡すら危うくすることを製造技術者は肝に銘じておかななくてはなりません。また、研究に対しても革新的プロセスの開発の必要性について提言していく事が重要であります。まさに“継続は力なり”であります。

生産現場に関わるものとして、最高の喜びは新プラントの建設であり、新製品の工業化生産にあるでしょう。研究で開発された新製品の工業化を現場の観点から改良を加え、安全で安定的に生産できるプロセスへと仕上げ、考え得る最適の設備を早期に完成させた上で試製造を順調に立ち上げた時の充実感は実に素晴らしいものです。

今後も工場一丸となって研究成果の早期実現と製品寿命の最長化を目指し、日々の合理化努力を積み重ねていきたいと思っております。



# 塩酸酸化プロセスの 開発と工業化

住友化学工業(株) 石油化学品研究所

岩 永 清 司

関 航 平

日 比 卓 男

筑波研究所

磯 尾 公太郎

生産技術センター

鈴 田 哲 也

中 田 幹 俊

森 康 彦

住友ケミカルエンジニアリング(株)

阿 部 忠

## The Development of Improved Hydrogen Chloride Oxidation Process

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Petrochemicals Research Laboratory

Kiyoshi IWANAGA

Kouhei SEKI

Takuo HIBI

Tsukuba Research Laboratory

Kohtaro ISSOH

Process & Production Tech. Center

Tetsuya SUZUTA

Mikitoshi NAKADA

Yasuhiko MORI

Sumitomo Chemical Engineering Co., Ltd.

Tadashi ABE

Sumitomo Chemical has developed a new low temperature HCl oxidation process with a fixed bed reactor and a RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst that has high activity and high thermal conductivity. The main feature of our technology is that the hydrogen chloride conversion is high, the product chlorine is more pure than that obtained by electrolysis of sodium chloride, and high quality muriatic acid with food additive grade is also obtained as by-product. As the fixed bed reactor is compact, it deals with up to 400,000t/y of chlorine with only one reactor. The chlorine manufacturing cost is very low due to the small electric power consumption and the heat recovery from the reaction heat.

### はじめに

塩素は、塩ビモノマー、TDIやMDIに代表されるイソシアネート、その他クロロフルオロカーボン等の各種工業薬品の製造において原料として利用されるが、副生物として塩化水素が発生する。この副生塩化水素から塩素を製造するのが塩酸酸化技術であり、従来から本技術に対しては高いニーズがあるものの効

率的・経済的に塩素を回収することは難しく、実用化された例は数少ない。

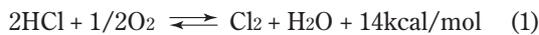
今回、当社は低温で高活性を有する熱伝導性に優れたRuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>触媒を開発し、これを充填した固定床反応器による塩酸酸化プロセス技術を確立した。2000年12月に実証パイロット設備を稼働させ工業化技術を確立した後、本技術を国内化学メーカーにライセンス供与し、2003年5月には10万t/y規模のプ

ラントを稼働させ、現在順調に操業している<sup>1)</sup>。

住友化学技術の特長は、転化率が高く、食塩電解塩素よりも高純度な塩素が得られ、副生塩酸水も食添グレードの高品質なことである。反応器はコンパクトで40万t/y規模でも一基で対応でき、しかも反応熱はスチームとして回収するなど低コストに仕上げている。更に排水量は少なく環境にも優しい技術である。

## プロセスの歴史

塩化水素から塩素を製造する技術には電解法、酸化剤を循環使用する方法、および接触酸化法があり、その多くは次の反応によるものである。



電解法は技術的には確立されてはいるが電力原単位が大きいため、その適用は電力コストが安価な立地条件に限られる。

酸化剤を循環使用する方法としてはKelloggが開発したKel-Chlor法によるプロセスがあり、窒素酸化物を触媒とし硫酸を循環媒体として用いるのが特徴である。高級材質を使用しプロセスが複雑なため機器数が多く、建設費が高いためスケール効果のある大規模プラントに適すると言われており、Du-pontが1974年に20万t/yのプラントを稼働したが、現在は運転されていない。

接触酸化法は1868年に発明されたDeacon法以来、多数の改良触媒およびプロセスに関する特許・文献が報告されている。Deacon触媒は活性が低いため450～500℃で使用する必要があり実用化されることはなかったが、1960年代にShellはDeacon触媒を改良した塩化銅・塩化カリウム・希土類化合物/SiO<sub>2</sub>触媒を用いて、より低温で反応が可能となる空気酸化法流動床プロセスを開発した。3万t/yの設備を稼働させたがその後まもなく停止したと伝えられている。また三井東圧化学(株)(現・三井化学(株))はCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・SiO<sub>2</sub>触媒を使用した純酸素酸化法流動床プロセスを開発し、1988年に同社大牟田工場で実用化され、約6万t/yの商業運転が行われている。ここでは反応温度が350～400℃、転化率は75%以上とのことである<sup>2)3)</sup>。

## 本プロセスの適用分野

本プロセスはウレタン原料であるイソシアネート類や各種有機塩化物の合成工程で副生する塩化水素から塩素を製造しこれをリサイクルするクローズドプロセスとして利用できる。Fig.1に本技術をトリレンジイソシアネート(TDI)プラントに適用した例を示す。

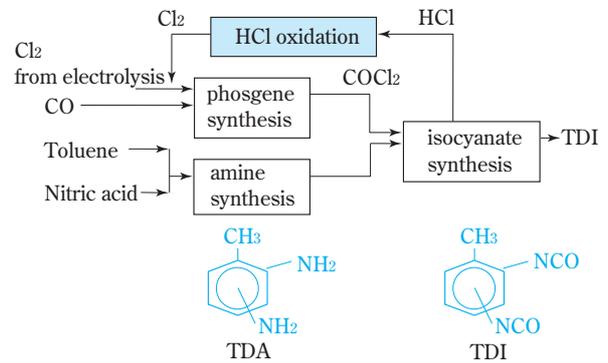


Fig. 1 An example of application of the Sumitomo HCl oxidation process

通常、副生塩化水素は塩ビ・オキシクロリネーション用原料として利用するか、あるいは35%塩酸として外販されている。しかしながら今後、世界的にイソシアネートの需要が伸び、副生塩化水素の発生が増加する一方で、塩ビモノマーの需要の伸びは低いいため塩化水素の余剰が予想される。本技術を適用すれば、35%塩酸の需要変動やウレタンと塩ビモノマーの需要バランスの変化による副生塩酸処理の問題から開放される利点がある。また通常塩素は食塩電解により得られる場合が多いが、最近は塩素側の需要の伸びが大きいため、副生する塩化水素ガスを塩素として回収、リサイクルすれば余剰苛性ソーダの発生を抑えられる。液体塩素を購入しているプラントでは本プロセスの適用により、危険度の高い液体塩素の輸送や受込みを回避できる。

また、塩ビモノマー合成に本プロセスを適用すれば、オキシクロリネーションプロセスを用いることなく、塩素とエチレンから直接EDCを得ることができるため、よりシンプルなプロセスを構築することができる。

## 技術的課題

塩化水素を塩素に接触酸化する触媒としては、前述した銅系のDeacon触媒やCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・SiO<sub>2</sub>触媒などが知られている。しかしこれらの触媒は活性が十分ではなく、高温で使用する必要があるため、平衡転化率低下の制約を受け収率が低くなる問題があった。また過去の触媒酸化プロセスでは流動床反応器が採用されてきたが、固定床反応器を利用すれば、反応後半に高活性触媒を用いて低温で反応させることにより高転化率を得ることができる点で有利と考えた。しかしながら固定床反応器を採用する場合、触媒は長寿命でなければならないし温度制御が難しい問題もある。当社ではこれら問題を解決すべく開発に取り組んだ。

## 触媒開発

当社では、RuO<sub>2</sub>系の触媒が従来の触媒よりもはるかに高い活性を有していること、またTiO<sub>2</sub>に担持することにより特異的に活性が向上することを見いだした。さらに、ルチル型のTiO<sub>2</sub>担体を用いることにより、低温でも工業的に必要な十分な反応速度が得られる高活性触媒の開発に成功した<sup>4)~7)</sup>。

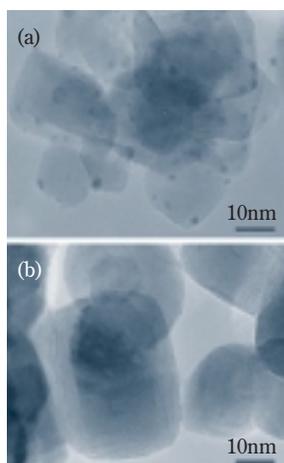
このRuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>触媒について、精査にキャラクター化を行った結果および触媒の長寿命化や熱伝導性改良による工業触媒の開発について以下に紹介する。

### 1. RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>触媒のキャラクター化

#### ①RuO<sub>2</sub>の観察

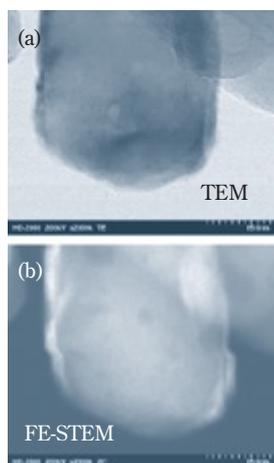
アナターゼ型およびルチル型TiO<sub>2</sub>を用いて、同一の調製法で調製したRuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>触媒のTEM観察像をFig.2に示す。アナターゼ型TiO<sub>2</sub>にRuO<sub>2</sub>を担持した触媒は、RuO<sub>2</sub>粒子がTiO<sub>2</sub>上に観察される一般的な担持状態であるのに対し(Fig.2(a))、ルチル型TiO<sub>2</sub>にRuO<sub>2</sub>を担持した触媒では、RuO<sub>2</sub>粒子が観測できないことが分かる(Fig.2(b))。

そこで、ルチルTiO<sub>2</sub>上のRuO<sub>2</sub>の担持状態を確認するために、電界放射型走査透過電子顕微鏡(FE-STEM)を用いてRuO<sub>2</sub>/ルチルTiO<sub>2</sub>触媒の表面をFig.3の通り観察した。その結果、TEM観察像(Fig.3(a))ではRuO<sub>2</sub>が観察されないのに対し、同一視野内のFE-STEMによるZコントラスト像(Fig.3(b))では、TiO<sub>2</sub>一次粒子上にナノオーダーの薄層状RuO<sub>2</sub>が形成されていることが分かった。



(a) TEM of RuO<sub>2</sub>/anatase TiO<sub>2</sub> catalyst  
(b) TEM of RuO<sub>2</sub>/rutile TiO<sub>2</sub> catalyst

Fig. 2



(a) TEM of RuO<sub>2</sub>/rutile TiO<sub>2</sub> catalyst  
(b) FE-STEM of RuO<sub>2</sub>/rutile TiO<sub>2</sub> catalyst

Fig. 3

#### ②RuO<sub>2</sub>粒子の解析

触媒のナノオーダーの粒子構造を決定する手法として広域X線吸収微細構造法(EXAFS)を用いた担持金属の粒径解析がしばしば行われてきている<sup>8)~9)</sup>。本触媒においても薄層状に担持されているRuO<sub>2</sub>の微細な構造を確認するために、EXAFSスペクトルを測定し、RuO<sub>2</sub>の粒子構造を推定した。

Fig.4に示す通り、RuO<sub>2</sub>結晶はルチル構造をとり、バルクの場合Ru原子の周囲にはc軸方向に最近接Ru原子が2個(R=3.1071Å、Ru-Ru1とする)、次近接Ru原子が8個(R=3.5406Å、Ru-Ru2とする)およびOが6個(R=1.9471Åに2個、1.9843Åに4個、Ru-Oとする)存在する。本触媒のEXAFSフーリエ変換スペクトルをFig.5に示すが、Ru-Ru1、Ru-Ru2にそれぞれ強度の弱いピークが観測され、RuO<sub>2</sub>は微粒子で担持されていることが示唆される。

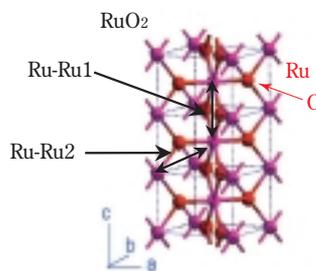


Fig. 4 Rutile structure of RuO<sub>2</sub>

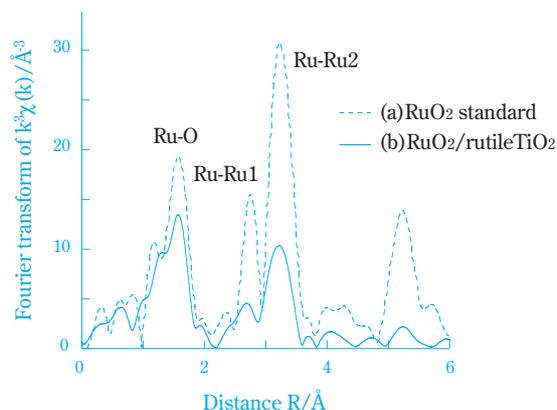


Fig. 5 Fourier transforms of Ru K-edge EXAFS (extended x-ray absorption fine structure) oscillation ( $k^3\chi(k)$ ). (a) RuO<sub>2</sub> standard and (b) RuO<sub>2</sub>/rutile TiO<sub>2</sub> catalyst.

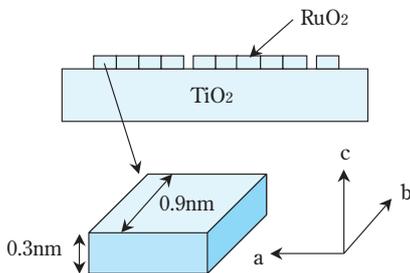
このEXAFS振動を解析して、Ru-Ru1、Ru-Ru2それぞれの配位数を求めた。さらに、RuO<sub>2</sub>粒子のa、b軸を縦横、c軸を高さとする直方体に近似してシミュレーションを行い、得られた配位数の組み合わせから、Table 1に示す通りRuO<sub>2</sub>粒子径を0.9nm × 0.3nmと算出した。

**Table 1** Calculated RuO<sub>2</sub> Particle Size of RuO<sub>2</sub>/rutile TiO<sub>2</sub> catalyst

Catalyst	Coordination Number		Particle Size(nm)	
	Ru-Ru1	Ru-Ru2	a,b-axis	c-axis
RuO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> (R)	0.54	2.81	0.9	0.3

③RuO<sub>2</sub>/ルチルTiO<sub>2</sub>触媒の構造

FE-STEMによる薄層状RuO<sub>2</sub>観察像とEXAFSによる超微粒子RuO<sub>2</sub>解析結果から、RuO<sub>2</sub>/ルチルTiO<sub>2</sub>触媒はFig.6に示すようにTiO<sub>2</sub>一次粒子表面上を0.9nm×0.3nm程度の超微粒子RuO<sub>2</sub>が薄層状に覆っている構造であると推定した。TEM像においてRuO<sub>2</sub>が観察できない理由は、RuO<sub>2</sub>が薄層状に担持されており、その上、Table 2に示す通りRuO<sub>2</sub>とTiO<sub>2</sub>が共に格子定数の酷似したルチル構造でありコントラストがつかないためと推定される。



**Fig. 6** Model of RuO<sub>2</sub>/rutile TiO<sub>2</sub> catalyst surface

**Table 2** Lattice constant of Rutile structure of TiO<sub>2</sub> and RuO<sub>2</sub>

Compounds	Lattice constant (nm)	
	a,b-axis	c-axis
TiO <sub>2</sub> (Rutile)	0.46	0.30
RuO <sub>2</sub> (Rutile)	0.45	0.31

2. 工業触媒の開発

①熱伝導性に優れた固定床触媒の開発

塩酸酸化反応は発熱反応であり、しかも通常の有機化合物の空気酸化とは違い純塩化水素と純酸素とを希釈なしで反応させる場合は、固定床反応方式によって発熱速度を上回る除熱能力を確保することは困難であるとされており、これまで工業化された例はなかった<sup>10)</sup>。

当社では、担体に改良を加えることにより、熱伝導性に優れた触媒の開発に成功した。Table 3のデータは、円筒法による熱伝導率の測定法に沿って触媒の熱伝導度を相対的に比較したものである。

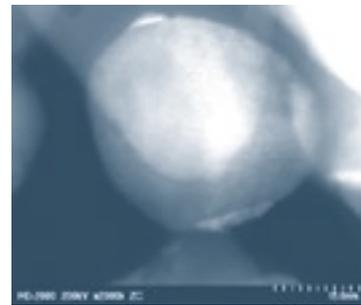
**Table 3** Heat conduction of catalyst

Catalyst	Heat conduction (W/m-K)
Normal type	0.13
Improved type	0.21

この良熱伝導触媒を用いることにより、工業的な使用条件下でも、触媒層のホットスポットを抑制して、触媒層全体を有効に使うことが可能になり、塩酸酸化としては初めて固定床の工業化に成功した。

②長寿命触媒の開発

RuO<sub>2</sub>のシンタリングは触媒の活性劣化と相関があると考えられるため、使用後触媒のFE-STEM観察を行い、RuO<sub>2</sub>の状態を調べた。Fig.7のZコントラスト像では薄層状のRuO<sub>2</sub>粒子の層高がシンタリングにより増加し、担体TiO<sub>2</sub>表面が露出していることが確認できる。



**Fig. 7** FE-STEM of RuO<sub>2</sub>/rutile TiO<sub>2</sub> catalyst after reaction

当社では、担体の表面状態を制御する前処理技術により、RuO<sub>2</sub>のシンタリングを抑制することができるを見出した。Table 4に同一反応条件で使用した触媒のEXAFSによるa, b軸、c軸方向の粒径解析結果を示す。この前処理技術により、特にRuO<sub>2</sub>結晶のa, b軸のシンタリングを大幅に抑制することができ、工業触媒として重要な長寿命化が達成された。

**Table 4** Calculated RuO<sub>2</sub> Particle Size of RuO<sub>2</sub>/pretreated rutile TiO<sub>2</sub> catalyst

Catalyst	Pretreatment of TiO <sub>2</sub> surface	After reaction			
		Coordination Number		Particle Size(nm)	
		Ru-Ru1	Ru-Ru2	a,b-axis	c-axis
RuO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	Treated	1.83	6.67	3.3	3.5
	Non-treated	1.48	6.82	17.3	1.1

プロセス開発

1. プロセスの概要

当社技術の特長は、高活性かつ長寿命の触媒を用いたコンパクトな固定床反応器により、高収率で食塩電解塩素を上回る高純度な塩素を安価に得られることである。

プロセスはFig.8 に示す各工程より構成される<sup>11)</sup>。

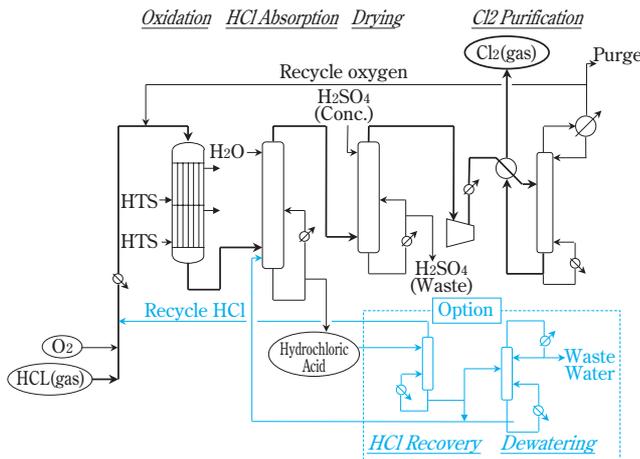


Fig. 8 HCl oxidation process flowsheet

① 酸化反応工程

塩化水素と酸素を固定床反応器にフィードし、RuO<sub>2</sub>触媒により気相反応させ塩素と水を得る。管内で発生する反応熱はシェル側に流通するHTS (Heat Transfer Salt) によって除去し、反応温度を目標値に保つ。除去した熱でスチームを発生し有効利用する。

② HCl 吸収工程

反応ガスを急冷し、未反応塩化水素を生成水と共に塩酸として塔底から分離する。

得られた塩酸は前段の反応が低温で行われるため触媒成分の揮散によるコンタミがなく、副生物としての製品化が容易である。

またここで分離した塩酸から加圧下で塩化水素を放散させ、反応にリサイクルすると原料塩化水素あたりの塩素の収率を高めることができる。また更に塩素の収率を上げたい場合は、放散塔缶液を真空下で蒸留すると塔頂から水だけを抜くことができ、缶液をプロセスに戻すことで原料塩化水素のほぼ全量を塩素として回収することも可能である<sup>12)</sup>。一方、塔頂から得られる塩素および酸素を主成分とするガスは次の乾燥工程に送られる。

③ 乾燥工程

HCl 吸収塔からのガス中の水分を濃硫酸との接触に

より除去する。塔底からは含水硫酸が得られる。

④ 塩素精製工程

乾燥工程からのガスを圧縮、冷却し、ガス中の塩素を凝縮させ分離する。この際溶解する不純物を放散除去して塩素純度を高める。酸素を主成分とする未凝縮ガスは不純物の蓄積を避けるため一部をパーージし、残りは全て反応にリサイクルされる。

2. 固定床反応技術の確立

従来塩化水素の気相接触酸化を純酸素で行うのは温度制御が難しいとされ、工業化プロセスでは流動床が採用されてきた<sup>13)</sup>。これに対し、われわれは良熱伝導性と高活性を併せ持つ触媒の特長を生かし、固定床によるシンプルで競争力のあるプロセスの確立を

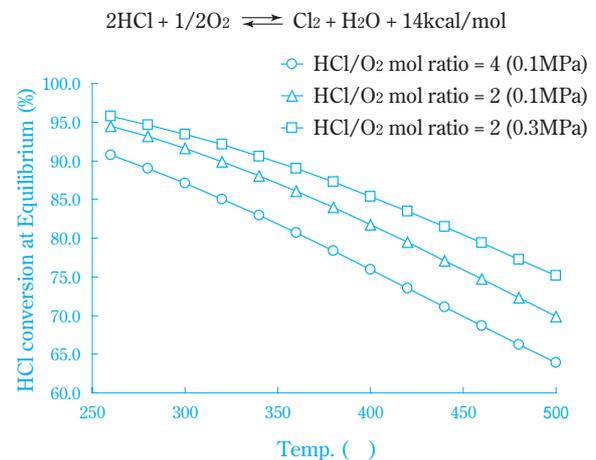


Fig. 9 HCl oxidation chemical equilibrium

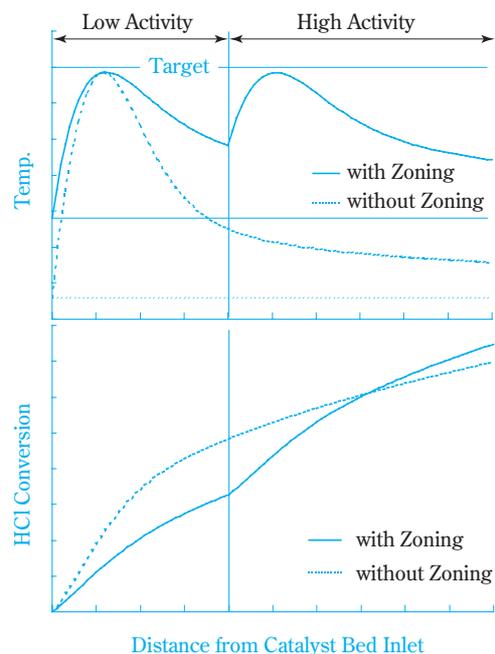


Fig. 10 Effect of catalyst bed zoning

目指して開発に取り組んだ。

まず、ラボで反応速度データを取得し、合理的と思われる空間速度や反応管径などの条件を絞り込んだ。

次に単管での長時間ベンチテストを実施した。本反応は発熱反応で、化学平衡上はFig.9<sup>14)</sup>のように低温の方が転化率を上げる上で有利である。低温下で反応を高転化率まで進行させるには活性の高い触媒が必要だが、一方反応速度の大きい低転化率域ではホットスポットを生じやすい。そこで反応進行による速度低下に合わせ後半部に前半部より活性の高い触媒を充填し、Fig.10のように触媒層全体を有効に使えるようにした。反応を継続したところ、時間と共に触

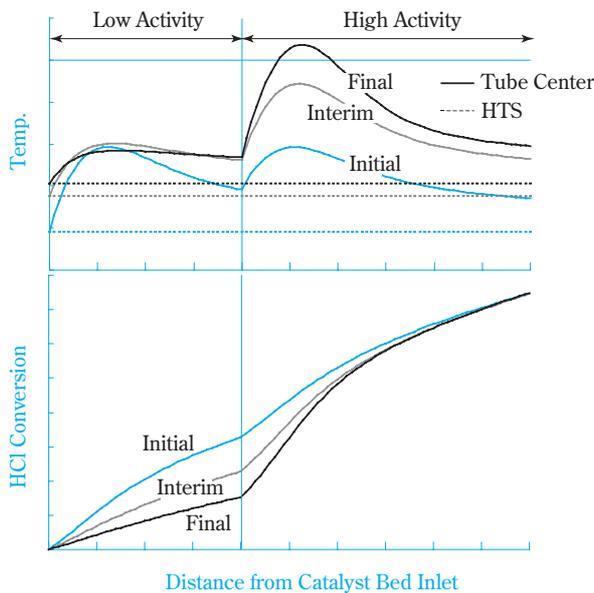


Fig. 11 Catalyst deactivation with time

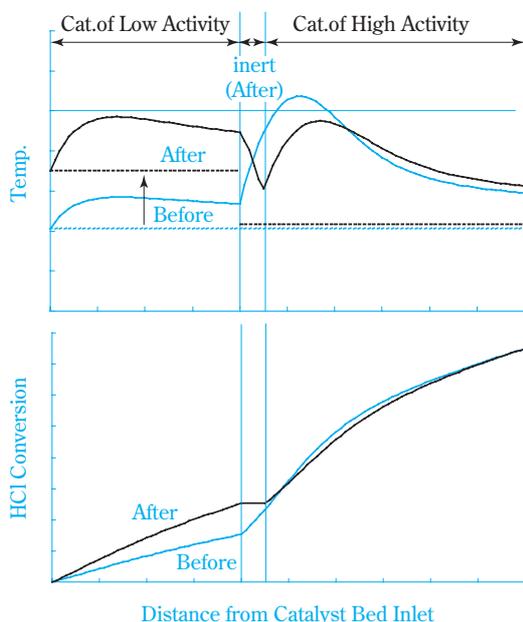


Fig. 12 Effects by reactor split

媒活性が緩やかに低下したので、転化率を保つよう管を浸漬したHTSの温度を徐々に上げていった。しかしある時間が経過するとFig.11のように前半/後半の反応量にアンバランスが生じてきた。これは各触媒の活性低下の度合いに差が生じたためで、同一浴温下でこの解消は難しいことがわかった。そこで反応器を分割し、前半/後半の浴温を独立に変えられるようにしたところ、Fig.12のように反応量のバランスを保って長時間運転を継続できるようになった。このように反応を多段化することで固定床反応実用化の目的を得た<sup>15)</sup>。

### 3. シミュレーションモデルの開発と整備

本プロセスの開発においては、研究段階からプラント建設に至る各段階で各種のシミュレーションを活用して検討の迅速化を図った。

例えば反応器については、Fig.13のようにラボで得た反応速度、触媒劣化等の基礎データから固定床内温度分布や触媒寿命予測のためのモデルを構築し、ベンチ、パイロットでの実験結果との比較検証によりブラッシュアップしていった。また実機設計においては、これに除熱シェル側のHTSの流れ解析も組み合わせ最適化を行っている。

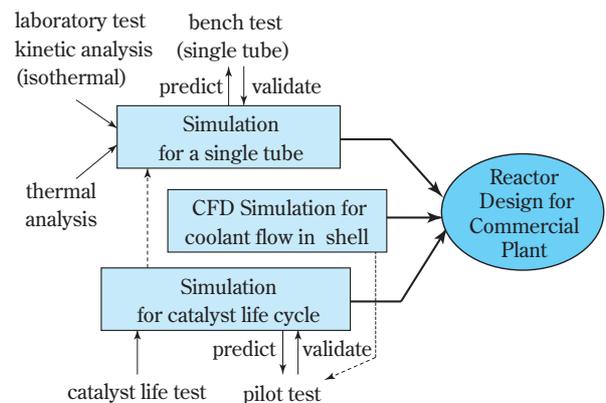


Fig. 13 Approach for optimal reactor design

### 装置材料

本プロセスでは塩酸、塩化水素ガス、塩素ガス、液体塩素、硫酸などの腐食性の大きな流体を取り扱うため、装置を構成する工業材料にとって極めて過酷な腐食環境となる。したがって、このプロセスの工業化および長期安定運転の実現には適切な材料の選定が重要なポイントとなる。本プロセスでは工程ごとに組成、状態、温度条件などが異なって腐食特性も大きく変化するため、さまざまな材料を使い分けている。以下に使用材料の要点や使用上の注意点を紹介する。

① 酸化反応工程

この工程では、SUS316L、SUS310Sのステンレス鋼は、高温環境における全面腐食や開放時のウェットな環境における局部腐食の発生が問題となる。本プロセスでは高温の塩化水素ガスや塩素ガスに対して最も優れた耐食材料であるニッケルを用いることにした。

② HCl 吸収工程

吸収塔内は塩素を含んだ塩酸環境のため、強酸性でかつ強酸環境となり、非常に厳しい腐食環境となる。金属で優れた耐食性を示す材料としてはタンタルが考えられるが、非常に高価な材料のため、フッ素樹脂ライニング材が経済的である。しかし、フッ素樹脂の場合、ガスの透過による缶体の腐食が問題となるが、Fig.14に示すような二重ライニングを採用して内側のライニングを透過したガスは強制的に系外に排出し、外側のライニングによって透過したガスと缶体の炭素鋼との接触を防ぎ防食する方法を開発した<sup>16)</sup>。

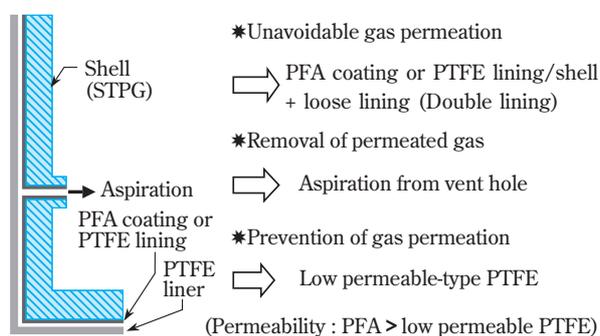


Fig. 14 Fluoro-resin lining considering permeation

③ 乾燥工程

濃硫酸を用いて水分含みの塩素より水分を除去する工程で、通常、食塩電解工場の塩素乾燥塔の材料としてはポリ塩化ビニル (PVC) のライニング材が使用されることが多いが、操作圧力が比較的高いことや大型機器製作の問題などからPVCの使用に問題がある。ここでは、フッ素樹脂ライニング材やハステロイなどのNi基合金を適材として用いることができる<sup>17)</sup>。

触媒性能とプロセス全体の検証

ベンチテストで固定床反応器実用化の目途を得たので、引き続き当社が保有する長年の塩酸・塩素製造技術の知見をもとに、精製工程も含む塩素生産能力1,000t/yの実証パイロット設備を建設し、未反応塩素のリサイクルなども含めた実証運転を行った。この設備の外観をFig.15に示す。



Fig. 15 The HCl oxidation demonstration plant (Plant capacity : 1000t/y)

実証パイロットテストでは、Fig.16のように一つの反応器のシェル側を仕切り板で複数のゾーンに区切り独立に温度調節する方式<sup>15)</sup>を採用した。反応以外の工程でいくつかの問題に遭遇したが、いずれも科学的に原因を追求し解決することができた。2年間の連続運転を通じて目標の触媒寿命を達成でき、材料の耐食性・耐久性、運転操作性も問題ないことを確認した。またスタート、ストップ方法等についても数多くの知見を得た。本テストで得られた塩素の品質は、Table 5の通り食塩電解塩素よりも高純度であった。

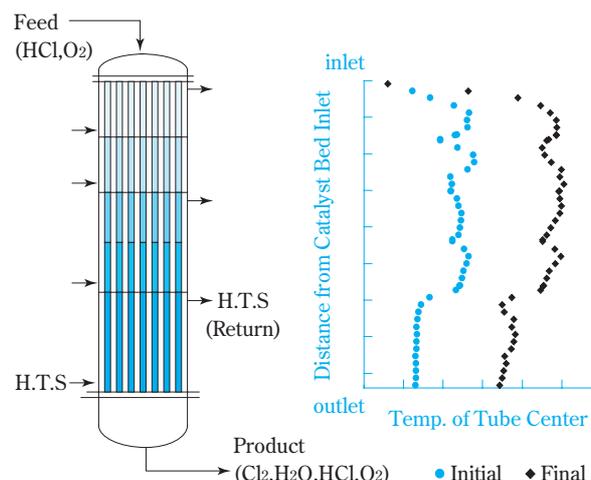


Fig. 16 Temperature profile in the demonstration reactor

Table 5 Comparison of the quality of chlorine obtained by HCl oxidation and by electrolysis of sodium chloride

Component	HCl oxidation(%)	Electrolysis(%)
Cl <sub>2</sub>	99.9	99.1
O <sub>2</sub>	0.08	0.6
N <sub>2</sub>	0.01	0.2
H <sub>2</sub>	N.D.	0.1

## 経済性

当社が開発したプロセスは技術面だけでなく経済性面においても優れている。その理由は、触媒活性が高く且つ長寿命のため触媒コストが安いこと、未反応塩酸の回収を行えば塩素をほぼ完全に回収可能であること、電解法と比較して電力原単位が数分の一で済むこと、反応器のみならず各機器がコンパクトに設計されており機器費が安いこと、などによるものである。Table 6 に当社法（収率99%）と電解法（収率99%以上）との原単位を比較した。電解法にはガス拡散電極を使用して電力コストを抑えたBayer-DeNora法<sup>18)</sup>を選んだが、それでも電力原単位には大きな差があり、立地条件にもよるが当社法は数十%も低コストな塩素を供給することができると考えられ、非常に競争力が高いプロセスであるといえる。

**Table 6** Comparison of unit consumption between Sumitomo HCl oxidation method and Bayer-DeNora electrolysis method

Unit consumption (Units/T-Chlorine)	Sumitomo	Bayer-DeNora
HCl (Ton)	1.05	1.03
O <sub>2</sub> (Nm <sup>3</sup> )	163	159
Power (kwh)	165	1100

## おわりに

触媒を用いて塩化水素から塩素を製造する技術は古くから取り組まれてきたが、工業化にはさまざまな問題があり、本格的な大型商業プラントの稼働には至っていなかった。今回、当社は優れた特性を持つ触媒の開発をベースに塩酸酸化プロセスの開発と

工業化に成功し、商業プラントも順調に稼働している<sup>1)</sup>。

今後とも技術のブラッシュアップを図ってさらに優れたプロセスとして競争力を強化し、積極的にライセンス業務にも対応してより多くの商業プラントの建設に結び付け、世界に貢献していきたいと考えている。

## 引用文献

- 1) 日刊工業新聞, 2002/1/8
- 2) 戸塚 安昭, 四海 潔, 渡辺 哲夫, 化学装置 (1989/3)
- 3) ソーダハンドブック, 日本ソーダ工業会 (1998)
- 4) 住友化学, 特許第3284879号
- 5) 住友化学, 特開平10-194705
- 6) 住友化学, 特開2000-281314
- 7) 住友化学, 特開2002-79093
- 8) J. de Graff, J. of Catal.(2001) 203, 307 - 321
- 9) B. S. Clausena, Catal. Today(1994) 21, 49 - 55
- 10) 清浦 忠光, 吉田 研治, 西田 弘, 触媒, vol.33, No.1, 1991
- 11) 住友化学, 特開2000-272906
- 12) 住友化学, 特開2001-139305
- 13) Y. Tozuka, Science and Technology in Catalysis 1994(1995) p.44
- 14) C. W. Arnold, Kenneth A.Kobe : Chemical Engineering Progress vol.48 No.6 (1952)
- 15) 住友化学, 特開2000-272907
- 16) 住友化学, 日本バルカー : 特開2003-6359
- 17) 住友化学, 特願2003-005393
- 18) F. Gestermanm and A. Ottaviani, Modern Chlor-Alkali Technology (2001) 8, 49 - 56



**岩永 清司**  
*Kiyoshi IWANAGA*  
住友化学工業株式会社  
石油化学品研究所  
主席研究員



**鈴木 哲也**  
*Tetsuya SUZUTA*  
住友化学工業株式会社  
生産技術センター  
主席研究員



**関 航平**  
*Kouhei SEKI*  
住友化学工業株式会社  
石油化学品研究所



**中田 幹俊**  
*Mikitoshi NAKADA*  
住友化学工業株式会社  
生産技術センター  
主任研究員



**日比 卓男**  
*Takuo HIBI*  
住友化学工業株式会社  
石油化学品研究所  
主席研究員



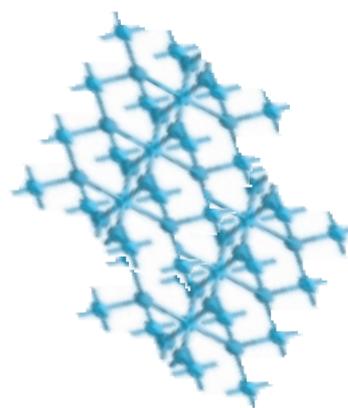
**森 康彦**  
*Yasuhiko MORI*  
住友化学工業株式会社  
生産技術センター  
主任研究員 博士(工学)



**磯尾 公太郎**  
*Kohtaro ISSOU*  
住友化学工業株式会社  
筑波研究所



**阿部 忠**  
*Tadashi ABE*  
住友ケミカルエンジニアリング株式会社  
プラントグループ  
マネージャー



# 高性能タイヤ用 溶液重合 SBR の開発

住友化学工業(株) 石油化学品研究所  
稲垣 勝成  
林 真弓  
機能樹脂事業部  
今井 昭夫

## Development of the Solution SBRs for High-performance Tires.

Sumitomo Chemical Co., Ltd.  
Petrochemicals Research Laboratory  
Katsunari INAGAKI  
Mayumi HAYASHI  
Advanced Polymers Division  
Akio IMAI

In the latest decade, synthetic rubbers and fillers for automotive tires have been changed drastically. The tendency to make much of “energy saving (fuel economy)” has come to be more remarkable year by year. In order to satisfy this demand, new silica compound systems have been developed in stead of the conventional CB (carbon black) systems for tire tread. In addition, for the purpose of improving the performances of this silica compound systems, precise polymer designs such as the functionalization are needed. Living anionic polymerization procedure is a very useful method to meet this aim. For example, precise chain-end functionalization and multi-functionalization can be achieved.

In this article, the trend in the field of the silica compound system and the polymer design of solution SBRs are surveyed, including the authors’ study on the new multi-functionalization method.

### はじめに

昨今の世界的な省資源・環境保全の気運、自動車走行時の安全性に関する意識の高まりとともに、乗用車用タイヤに求められる要求性能は年々高度化してきており、その勢いも加速の度合いを増している。中でも、省燃費性能に関する注目度は高く、タイヤの基本構造から各種素材に到るまで、様々な改良や工夫がなされており、特に路面接地部であるタイヤトレッドの果たす役割は大きい。この部材に対して、省燃費特性と路面把握力という二律背反の両特性を同時に改良し得るポリマー素材を提供する<sup>1)</sup>意味で、タイヤ用ポリマーメーカーに対して最も期待が寄せられている領域でもある。

一方、乗用車用タイヤトレッドの配合設計は、ここ10年余り、大きな変貌を遂げており、過去延々と用いられてきたカーボンブラック（補強用充填剤）に替えて、省燃費性能とウエットスキッド性能（湿潤路面での制動性能）の観点から、シリカを補強用充

填剤とする所謂「シリカ配合」が欧州を皮切りに、世界に伝播し、主要な地位を占めるようになってきている。

シリカはカーボンブラックと粒子形態が似ているかの如く見えるものの、その表面はシラノール基で覆われており、カーボンブラックと比較して、一般に炭化水素系ポリマーとの親和性が低く、混練が困難であり、そのままでは補強性に劣るという難点を有していた。

その解決手段として登場したのが、有用なシランカップリング剤であり、親和性の低いポリマーとシリカ粒子とを化学的に結合し、総合的に高度な物性を実現する手段として一般化しつつある。とは言い、シランカップリング剤は、構造が特殊で高価である上、混練制御にも難しい点があり、シランカップリング剤の使用量を低減し得るポリマーグレードの開発が求められている。昨今、このような、シリカ配合に最適なポリマー構造を設計した新規グレードを開発することで、更に高度な性能を得ようとする各種の検討が試みられており、マイクロ構造設計技術や変性技術

などを駆使した、新規な溶液重合SBRへの期待が、より一層高いものになってきている。

本稿では、著者らによる研究にも触れながら、主に、シリカ配合に着目したポリマーの合成処方や分子設計手法など、最近の同分野の進展状況について、周辺技術開発の状況を含めて概観する。

### タイヤ用途SBRの変遷

タイヤ用の合成ゴムとしてはSBR（スチレン・ブタジエン共重合体ゴム）が代表的であり、この名称は一般的には乳化剤水溶液中でスチレンとブタジエンをレドックス重合させた乳化重合SBRを指している。乳化重合SBRは大量生産に適し、ポリマーグレードが国際的にも統一されており、合成ゴムの中では加工性にも優れ、また天然ゴムでは到達し得ない高いグリップ性能（湿潤状態での路面把握力）を示す等の技術要因により、広くタイヤトレッド用ポリマーとして用いられてきた経緯がある。

これに対して、溶液重合SBRは、炭化水素溶媒中で有機リチウム化合物を重合開始剤とするリビングアニオン重合反応にて合成されるポリマーであり、その創生期には加工性や強度に弱点があるとされていた。しかしながら、その後、リビングアニオン重合法の優れた構造設計性を生かした開発検討が進められ、現在では分子量分布やブタジエンのマイクロ結合様式、分子鎖末端の化学修飾（以下、末端変性）など分子構造要素を精密に制御した各種の新規ポリマーグレードが開発されており、分子構造設計をタイヤ用材料開発などに利用する考え方が浸透している。この様相について、佐伯らは「S-SBRにおける設計自由度の拡大」として（Fig.1）の如く、表現している<sup>2）</sup>。

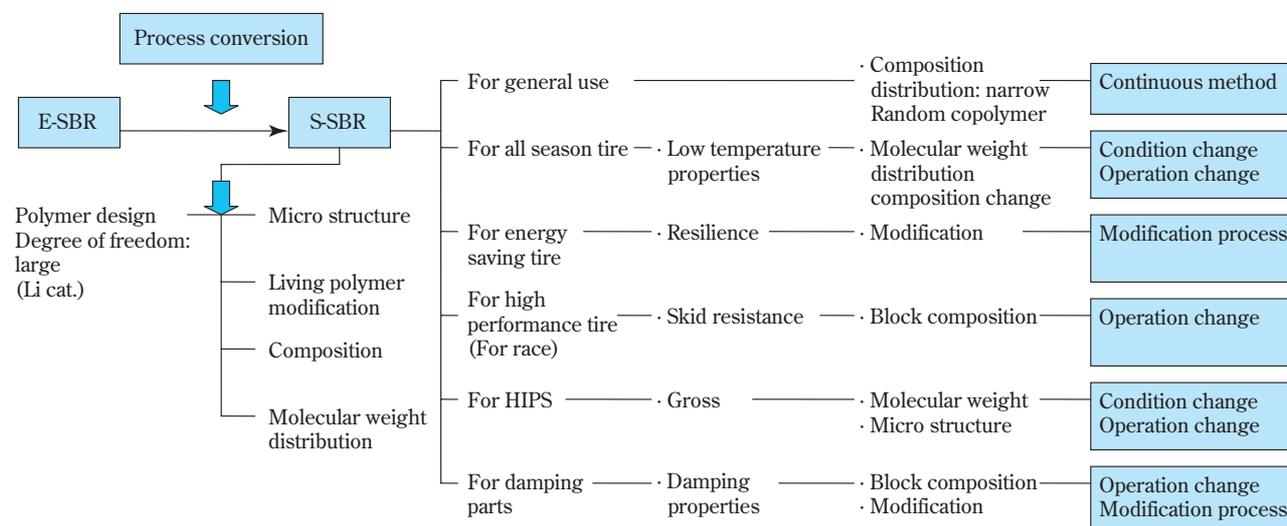


Fig. 1 Expansion of the degree of freedom about the S-SBR designs.

最初に述べたとおり、省燃費タイヤに要請される主要特性の内、省燃費性（低転動抵抗・低発熱性）と路面把握力とは相互に二律背反といわれて来たが、齋藤らの研究グループなどにより、加硫ゴム部材の粘弾性、特に動的損失（Tan δ）の温度（或いは周波数）依存性を制御できれば、両特性の同時改良も可能との仮説が示された<sup>3）</sup>。これら両特性の主要な発現周波数領域の違いを（Fig.2）に模式的に示す。

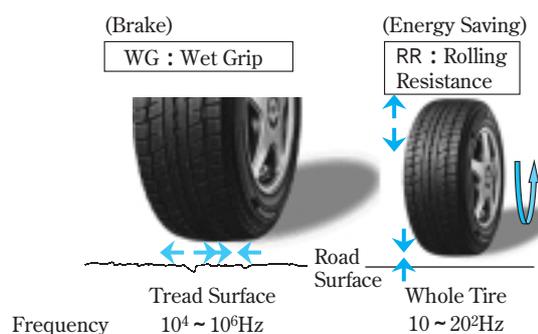


Fig. 2 Wet Grip and Rolling Resistance.

これら両特性の内、路面把握力については、原料ゴム・ポリマーのガラス転移温度の支配を受けることが古くから経験的に知られていた<sup>4）</sup>が、一方、省燃費特性を支配するポリマー構造要因については、定量的な解析が行われていなかった。筆者らは、タイヤトレッド用ゴムの省燃費性の指標である高温Tan δは、同一配合処方・加硫密度という条件下では、トレッドの単位体積中の高分子鎖末端濃度と、一次相関係にある事実を実証的に示し<sup>5a ~ 5e）</sup>、省燃費特性と路面把握力とを独立に制御し得る溶液重合SBRの合成設計技術を確立した。同技術により、開発され

た長鎖末端濃度を低減した溶液重合SBRは、広く乗用車タイヤに採用されたが、タイヤ用途に合目的に設計した最初の新しい溶液重合SBRという意味では、「第一世代」溶液重合SBRというべきものである。

'80年代後半からは、省燃費特性の更なる改善を目的として、SBRの分子長鎖末端に、極性基を有する化合物を結合させ、得られた末端変性SBRを充填剤としてのカーボンブラックと結合させる手法が開発され、実用化された。筆者らの検討<sup>6~9)</sup>もその一翼を担い、このような末端変性溶液重合SBRも'90年代まで国内外で、広く使用された。国内の溶液重合SBRメーカー各社も競って同様の末端変性SBRを開発し<sup>10)</sup>、'90年代は、これら「第二世代」溶液重合SBRの時代となった。

### タイヤトレッドゴム配合へのシリカ系充填剤の適用

#### (1) カーボンブラック配合ゴム

タイヤをはじめ、加硫ゴム製品の充填剤としては、古くからカーボンブラックが標準的に使用されてきた。この理由の一つとして、カーボンとポリマーとの相互作用部分における化学結合と物理結合との協奏的作用による補強効果が挙げられている<sup>11)</sup>。カーボンブラック配合ゴムの混練過程における補強効果の発現機構についても、例えば、乳化重合SBRにカーボンブラック(HAF)を添加すれば、添加部数の増加とともに引っ張り破断エネルギーも増大することが知られている<sup>12)</sup>。

この場合、添加部数に応じて、 $\tan \delta$  温度分散のパターンも平坦となり、高温部での $\tan \delta$  値も上昇するため、過剰にカーボンを配合したタイヤトレッドでは、転動抵抗が大きくなり、省燃費性が損なわれることとなる<sup>13)</sup>。

カーボンブラック配合SBR組成物の混練過程でのカーボン-SBRポリマー間の相互作用の変化についても、各種の解析が実施されている。まず、カーボンブラックによるポリマー分子の拘束により、応力緩和時間が長い成分が生じると推定されており<sup>14)</sup>、パルスNMRのスピン-スピン緩和時間( $T_2$ )の減少として観察されることが考えられている<sup>13)</sup>。また、配合組成物中では網目状に形成されているカーボンブラックの分散構造が、混練エネルギーにより破壊され、 $\tan \delta$  の上昇をきたすと言われており<sup>15)</sup>、充填剤の分散に関する動的歪依存性の現象と合わせて“Payne効果”として知られている。更に、藤本らによって、混練過程の進行と共にゴム-カーボンブラック高次構造の均一分散化・安定化が進行することが $\tan \delta$  温度分散の変化として把握されており<sup>16)</sup>、混練りによるゴム-カーボンブラック結合体(バウンドラバー、溶剤に不

溶であるため「カーボングル」とも呼称される<sup>17)</sup>の形成も知られている。

このように、カーボンブラック配合ゴムにおいては、カーボンの均一分散が、転動抵抗低減のための有力な手法とされている。更に、ポリマーとカーボンとの結合を意識的に形成させるために、例えば N,N-ビス(2-メチル-2-ニトロプロピル)-1,6-ジアミノヘキサン(商品名:スミファイン1162)を添加すると、転動抵抗領域の $\tan \delta$  が低下することが示されている<sup>18)</sup>。

#### (2) シリカ充填剤のゴム配合物への適用

前項で述べた補強効果の発現に乏しい充填剤は動的条件下に使用される加硫ゴム製品においては、実用面で使用に耐えなかったものと考えられる。例えば、シリカの粒子表面は、シラノール基に覆われているため、ポリマーとの親和性に乏しく、十分な補強性が得られないため、これを補うために、ポリマーとシリカ粒子とを化学的に結合する化合物(いわゆるシランカップリング剤)の導入により、ようやく実用レベルの補強性を発現した<sup>12)</sup>とされている。タイヤ特性との関係では、'90年代の中頃の時期に、シリカ配合タイヤが、カーボン配合タイヤに比べて、転動抵抗と湿潤路面での摩擦特性のバランスを高い水準で両立し得る<sup>18)</sup>現象(Fig.3)が見出された。このこともあって、シリカ配合を前提とする、各方面での研究開発、応用展開がなされており、その開発コンセプトは多岐にわたっている。ここでは、その一部を紹介することに留めるが、内容的には、充填剤シリカ自体に関するもの、またはシランカップリング剤を特定したもの、シリカと他の特定の配合助剤や特定の混練方法を組み合わせることにより、一層の物性向上を狙ったもの、シリカ配合に適するポリマー(構造)の選定、ポリマーの改良(各種官能基による変性等)を主目的とするもの、更にはシリカ自体を

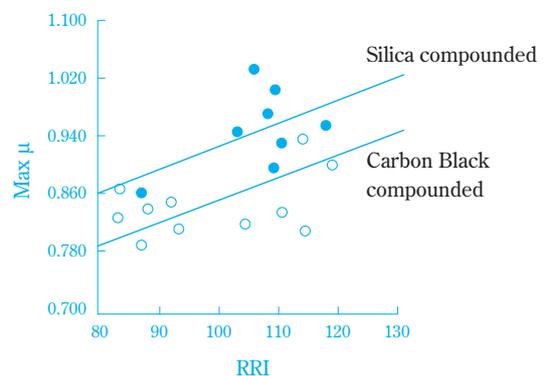


Fig. 3 Max  $\mu$  (maximum friction coefficient) and RRI (Rolling Resistance Index) on wet asphalt surface.

化学的、物理的に変性していこうとする方法等が挙げられる。

充填剤シリカ自体の最適化は、その創生期からBET表面積やDBP吸油量に着目して広く検討されており<sup>19)</sup>、それぞれ特徴はあるものの、実用的な検討は、一次粒子径20nm以下の超微粒シリカに収束しつつある感がある。シランカップリング剤についても同様に、ビス-(3-トリエトキシシリルプロピル)-テトラスルフィドに代表される各種誘導体や、その改良種に収束しつつあるようであるが、今後の革新的な開発の行方に注目して行きたい。Fig.4に、一般的なシランカップリング剤の作用機構(ポリマーとシリカの化学的な結合)を模式的に示した。

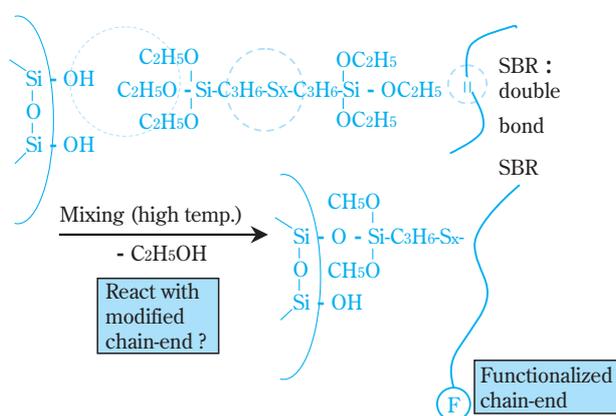


Fig. 4 Chemical reactions between silica and silane-coupling agent.

Table 1

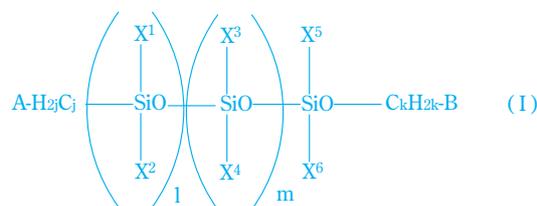
	Example		Comparative Example	
	1	1	2	3
Composition (A)				
Kind*1	A1	A1	A1	A1
Amount (wt)	100	100	100	100
Silica	78.5	78.5	78.5	78.5
Amount (wt)				
Silane coupling agent	6.4	6.4	0	0
Amount (wt)				
(D)				
Kind*2	D1	—	D1	—
Amount (wt)	5	0	5	0
Maximum Temperature During Kneading ( )	152	151	153	153
Evaluation				
Tear Strength kgf/cm <sup>2</sup>	57	54	46	53
300% Modulus kgf/cm <sup>2</sup>	124	121	40	49
Loss on Wearing mg/1000 cycle	370	372	996	564
Tan (60 ) Index	100	91	146	111
Vulcanization Velocity t <sub>90</sub> min	16	36	30	35

また、配合助剤の例としては、官能基含有ポリシロキサンに代表される有機ケイ素化合物等が挙げられ、これらをシリカ配合系に適用することで、いわゆる「ポリマーブレンド」の相容化剤的な効果により、シリカとポリマーとの混練性を改良し、高度な物性を実現しようとする例もある<sup>20)</sup>。具体的には、機械的強度、耐摩耗性に優れ、転動抵抗が低く、かつ加硫速度が速いために生産効率にも優れると結論付けられている (Table1, 2)。

同様の試みとして、特定の混練条件において、比較的高分子量のポリエチレングリコール等のポリアルキレングリコールオリゴマーを適用する手法も考案されており<sup>21)</sup>、省燃費性の改良に効果があることが示されている。

Table 2

	Example			
	2	3	4	5
Composition (A)				
Kind*1	A2	A2	A2	A2
Amount (wt)	100	100	100	100
Silica	78.5	78.5	78.5	78.5
Amount (wt)				
Silane coupling agent	6.4	6.4	6.4	6.4
Amount (wt)				
(D)				
Kind*2	D1	D1	D1	D1
Amount (wt)	7	5	3	1
Maximum Temperature During Kneading ( )	148	151	150	152
Evaluation				
Tear Strength kgf/cm <sup>2</sup>	52	53	54	55
300% Modulus kgf/cm <sup>2</sup>	139	143	148	124
Loss on Wearing mg/1000 cycle	335	384	347	395
Tan (60 ) Index	94	100	102	101
Vulcanization Velocity t <sub>90</sub> min	18	20	27	27



\*1 (A1): a solution polymerized SBR (styrene unit/vinyl unit: 15/45 (wt %/%) ML1+4 125 = 87) manufactured by adding SiCl<sub>4</sub> as a coupling agent

A2: a solution polymerized SBR (styrene unit/vinyl unit: 29/49 (wt %/%) ML1+4 125 = 91) manufactured by adding SiCl<sub>4</sub> as a coupling agent

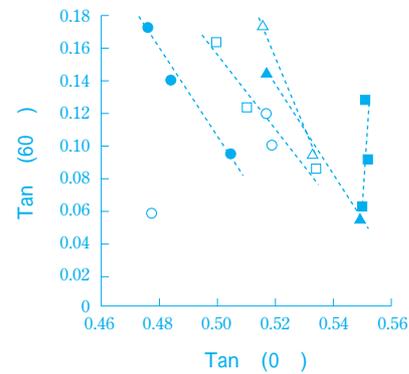
\*2: D1: A compound (molecular weight: 611) of formula (I) as defined above, wherein A and B are hydroxyl groups, j, k and m are 0, 1 is 7 and x1, x2, x5 and x6 are methyl groups.

(3) シリカ充填剤の改良

シリカ自体の表面処理、カーボンブラックとのハイブリッド化の試みも広く展開されている。非極性ポリマーとの親和性を考慮したシリカ表面の疎水化自体は従来から知られている技術であるが、例えば、ヘキサメチルジシラザンを用いた部分疎水化でも従来に劣らない分散性の改良が達成されている<sup>22)</sup>。カーボンブラックの表面にシリカを沈積 (0.1 ~ 50 %) させた複合フィラーをNR/SBR に配合することで、従来シリカ系と同等以上の優れた高温域 Tan と低温域 Tan のバランス (すなわち省燃費性能とグリップ性能のバランス) を得ることが出来、また、従来のシリカ充填剤と比較して電気抵抗が小さいため、電子機器へのノイズ発生や静電気の問題がなく、かつコンパウンド中での分散性も良好であるとしている<sup>23)</sup> (Table 3、Fig. 5)

同様の発想に基づいて、dual phase filler と称するカーボン/シリカのハイブリッドフィラーが提案されており、ウエットグリップ、転がり抵抗等のバランスに優れたコンパウンドが得られたとの報告がある<sup>24)</sup>。同様な複合化の試みはその後も広く展開されており、今後の動向に注目したい。

その他、カーボン、シリカ以外に充填剤を求め、興味ある結果を導いている例もある。例えば、ペーマイト結晶構造の水酸化アルミをガラス転移温度が - 27 以下のSBR に配合することにより、従来のカーボンブラック配合並の良加工性であって、しかもシリカ配合以上の性能を有するトレッドゴムが得られる可能性を示している<sup>25)</sup> (Table 4、5)



----Comparative example 1-3 (carbon black is formulated)  
 ----Comparative example 4-6 (silica is formulated)  
 ----Example 1-3 (silica surface-treated carbon black 1+silane coupling agent)  
 ----Example 4-6 (silica surface-treated carbon black 2+silane coupling agent)  
 ----Example 7-8 (silica surface-treated carbon black 1)  
 ----Example 7-8 (silica surface-treated carbon black 2)

Fig. 5 Temperature Dependency of Tan

なお、シリカ配合系での問題点として、シリカ自体は導電性を有しないことから、タイヤとしての電気抵抗が高く、前出の静電気、電気ノイズ等に対する課題が残されていた。一般には、カーボンブラックを併用することで程度解消されるが、特に高度な物性を期待するシリカ単独の配合系では種々の工夫が必要とされる。例えば、アルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩含有化合物 (又はこれらをシリカ等の表面に担持した導電性フィラー) をシリカ配合系に添加

Table 3

	Surface treated CB1	Surface treated CB2	Surface treated CB3	Surface treated CB4	Surface treated CB5	Surface treated CB6	Surface treated CB7
Type of carbon used		N339(HAF)		N110(SAF)			N550(FEF)
Nitrogen specific surface area of carbon used (m <sup>2</sup> /g)		93			142		42
DBP oil adsorption of carbon used (ml/100 g)		119			115		115
Silica content (wt %)	2	22	74	3	25	58	5

Table 4

Kinds of Aluminum Hydroxide	Physical properties				
	Loosed bulk density; g/cm <sup>3</sup>	DOP oil absorption; cm <sup>3</sup> /100 g	BET specific surface area; m <sup>2</sup> /g	Crystal structure	Crystal size of boehmite (020) plane; nm
Example A aluminum hydroxide A	0.21	121	153	boehmite	12.9
Example B aluminum hydroxide B	0.33	80	208	boehmite	7.3
Comparative aluminum hydroxide C example C	0.94	54	250	boehmite	2.4
Comparative aluminum hydroxide D example D bayerite	0.61	84	110	boehmite	3.0
Comparative aluminum hydroxide E example E	0.20	55	8	gibbsite	-

Table 5

(Parts by weight)	Examples					Comparative examples						
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	
Ingredients												
SBR N. 9520(pure polymer)	1)	70	70	70	70	50	70	70	70	70	70	70
BR 150B	2)	30	30	30	30	50	30	30	30	30	30	30
Carbon black N220	3)	65	65	40	40	65	65	65	85	65	65	65
Aluminum hydroxide A		40		65	65	40						
Aluminum hydroxide B			40									
Aluminum hydroxide C									40			
Aluminum hydroxide D										40		
Aluminum hydroxide E												40
Silica VN3	4)						40					
TESPT	5)				5.2		3.2					
Aromatic oil (incl. oil extended polymer)		40	40	35	40	40	50	35	50	45	45	45
Antioxidant		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
WAX		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Stearic acid		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Zinc oxide		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Sulfur		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Vulcanization accelerator		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Evaluation Mooney viscosity		105	106	105	107	105	130	100	100	108	106	104
Abrasion resistance		100	98	98	103	103	94	95	100	74	65	81
Rolling resistance		108	110	113	118	113	106	125	100	108	110	111
Wet grip performance (ABS brakeage)		111	109	112	115	87	116	82	100	105	106	106

1) SBR : styrene content : 35% by weight, 37.5 PHR oil extended rubber, glass transition temperature (Tg): -38°C.

2) BR : polybutadiene rubber BR150B

3) carbon black : Diablock I (N220), BET specific surface area by nitrogen adsorption : 115m<sup>2</sup>/g

4) silica : VN3

5) silane coupling agent TESPT : Si-69

する事で電気抵抗値を下げた、すなわち導電性に優れた加硫ゴム組成物が示されており、タイヤトレッドにも好適であるとしている<sup>26, 27)</sup>。

その他、周辺技術として、必ずしもタイヤ用途を意図した検討ではないが、ゾルゲル法を駆使した系、例えばシリカ配合架橋ゴムにアルコキシシラン化合物を浸漬、膨潤させたのち、加水分解させることにより、シリカとポリマーの補強効果を上げるのみならず、ヒステリシスロスが低減できるとの結果も得られており、興味深い<sup>28)</sup>。

#### (4) シリカ配合に適するSBRの開発(第二世代から第三世代へ)

前項までの方法の組み合わせで、省燃費性及びウェットグリップ性能のバランスを改良可能であるが、タイヤに対する要求性能は日々高水準化しており、更なる改良の為に、ポリマー自体の構造選定、変性処方が大きなウエイトを占めると言える。

例えば、Choi等は、シリカ配合SBRにNBRを添加すると物性が改良されることを報告している<sup>29)</sup>。これはNBRが極性基であるニトリル基を有しており、極性基である水酸基を有するシリカとの親和性が良い

ことよるとしている(具体的にはグリップ性能の指標である動特性における低温(0 )のtan 値が高く、かつ転動抵抗(省燃費性能)の指標である高温(60 )のtan 値が低い傾向にあり、物性的により好ましいことを指す)(Table 6, 7)。更に、SBRのBR部の構造に関しても、1,4結合よりも、1,2結合がより、シリカ配合に適することを明らかにしている。

また、ポリマー(特にSBR)自体の変性については、未変性状態での物性の優位性や、合成手法の多様性の観点から、乳化重合系よりも溶液重合のSBRについての検討がより広く展開されている。例えば、SBR鎖末端の少なくとも一方に4級アンモニウム基を有するポリマーはシリカ配合系において転動抵抗の指標となる低発熱性に優れることが示されている<sup>30)</sup>。アミン系の変性剤が、カーボンブラックを用いた従来の配合系において物性改良に有効なことは既に知られているが、類似の末端構造が、シリカ配合でも有効であることが示された一例である。

更に、SBRの活性末端と分子中に2個以上のエポキシ基を持つ多官能化合物(Fig.6)を反応させたポリマーが、シリカ配合において、低転がり抵抗性と耐ウェットスキッド性に優れた上、加工性にも優れたこ

とが示されている<sup>31)</sup>。エポキシ系の化合物を従来のカーボン配合系に適用した例は既に知られているが、この例はエポキシ基が、より極性の高いシリカとの親和性（あるいは化学結合能力）を高める上で有利であることを示唆していると思われる。

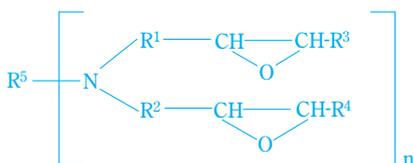
**Table 6** Formulations (phr)

Ingredients	Compound No.							
	S1	S2	S3	S4	C1	C2	C3	C4
SBR1500	100.0	95.0	90.0	85.0	100.0	95.0	90.0	85.0
KNB 35L	0.0	5.0	10.0	15.0	0.0	5.0	10.0	15.0
Z175	50.0	50.0	50.0	50.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Si69	3.0	3.0	3.0	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0
N330	0.0	0.0	0.0	0.0	50.0	50.0	50.0	50.0
Stearic acid	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ZnO	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
HPPD	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
WAX	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
TBBS	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
Sulfur	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
DPG	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

SBR 1500 : styrene-butadiene rubber with 23.5% of styrene content ; acrylonitrile-butadiene rubber with 35% acrylonitrile content ; Z175 : silica ; Si69 : silane coupling agent, bis-(3-(triethoxysilyl)propyl)tetrasulfide (TESPT) ; N330 : carbon black ; HDDP : *N*-phenyl-*N'*-(1,3-dimethylbutyl)-*p*-phenylenediamine ; DPG : diphenylguanidine ; TBBS : *N-tert*-butyl-2-benzothiazolesulfenamide.

**Table 7** Tan

Ingredients	Compound No.							
	S1	S2	S3	S4	C1	C2	C3	C4
-20°C	0.378	0.350	0.369	0.377	0.368	0.359	0.374	0.369
0°C	0.182	0.198	0.227	0.229	0.202	0.220	0.235	0.256
10°C	0.159	0.162	0.178	0.176	0.194	0.204	0.212	0.220
50°C	0.122	0.118	0.121	0.120	0.150	0.152	0.160	0.162
60°C	0.118	0.113	0.117	0.114	0.145	0.147	0.155	0.157
70°C	0.114	0.109	0.113	0.110	0.141	0.143	0.151	0.153



**Fig. 6** Polymer modification agent.

以上の例は、合目的構造設計の容易な溶液重合SBRでのポリマー変性例であるが、更に多官能基化を図る方法として、SBRの共役ジエン部分をトルエン中でタングステン酸/過酸化水素系でエポキシ化処理

(共役ジエン部分の0.5 ~ 20%)する手法が提案されている。この場合、シランカップリング剤を使用しなくても、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の白色充填剤系への適用が可能な変性ポリマーが得られるとされている<sup>32)</sup>。結果として、このポリマーは破壊強度や反撥弾性、磨耗性に優れる上、タイヤ用トレッドとしての転がり抵抗性とウェットスキッド性を同時に満足する物性を与えると言う。

一方、アルキルリチウム触媒を用いたリビングアニオン重合の難点として、共重合モノマー（特に官能基含有の極性モノマー）の選択性に乏しい点が挙げられる。この点においては、乳化重合SBRでの特徴を生かし、極性モノマーを共重合することによりシリカ配合に好適な変性ポリマーを得た例もある。例えば、乳化重合系において、アクリルアミドやビニルピリジン等の極性モノマーを共重合することにより、シリカの分散性に優れ、低燃費タイヤ材料として好適な変性ポリマーが得られている<sup>33)</sup>。なお、ここで注目すべきは、極性基を多く含むSBRのシリカコンパウンドに往々にして見られる混練時及び貯蔵時のムーニー粘度の上昇を、イオウ含有フェノール系安定剤の併用で解決している点であり、工業的には重要な技術である。これはシリカ配合系における課題の一つであり、他にも脂肪酸エステルを共存させる方法<sup>34)</sup>等広く検討されているが、ここでは本記載に留める事とする。

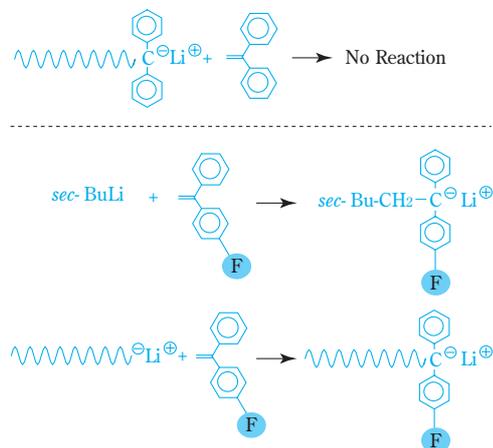
### 第三世代溶液重合SBRの開発

#### (1) リビング重合合成手法の進展

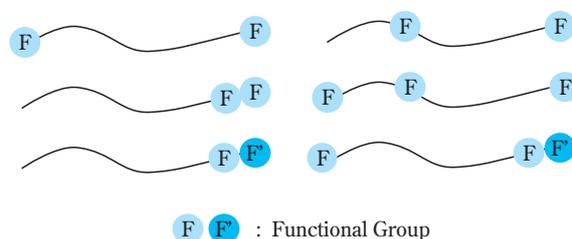
前項までに主として、シリカの分散性に優れ、省燃費タイヤ材料として好適な溶液重合SBRの構造設計について示した。基本的な合成技術であるリビングアニオン重合処方についても、基礎・実用の両面で、種々の検討が進められている。創生期からの経緯、基本的な処方、末端変性処方の詳細に関しては前報<sup>1)</sup>に譲るとして、ここでは、多官能基化に貢献し得る重合処方に焦点を合わせる事とする。本質的に、リビングアニオン重合反応系では、生長末端アニオンが極性化合物との停止反応を生起し易いため<sup>35, 36)</sup>、重合開始剤自体に極性基を含有させることは困難と見なされてきた。最近、いくつかの研究グループにより、様々な工夫がなされており、例えばトリメチルシリル基保護アミノスチレン/*s*-BuLi (1 : 1) 反応付加物を開始剤として<sup>37)</sup> スチレンやイソプレンの共重合を実施した例<sup>38)</sup>や、アルコキシ基含有アルキルリチウム化合物を開始剤に用いた例<sup>39 ~ 42)</sup>、ジメチルアミノ基含有フェニルリチウムを使用する例<sup>43, 44)</sup>などが報告されている。

## (2) 多官能性溶液重合SBR

ポリマー鎖末端への極性官能基の導入は、高い求核性を有する生長末端ポリマーアニオンと求電子試薬である末端変性剤を反応させることにより達成しうる。最近では、省燃費性向上の要求水準は、ポリマー鎖の停止末端への一般的な極性官能基導入では達成し得ない水準に達しつつある。これに対応すべく、前項で述べた官能基を有するリチウム試薬を重合開始剤として用いることにより、重合開始末端にも官能基を導入してポリマー鎖の両方の末端変性を行うなど、ポリマー鎖に導入する官能基の個数を増やす動きがある。理想的には、官能基の種類や個数、導入位置(官能基間の長さ)などの選定・設計により、多種多様なマルチファンクショナルポリマーを合成できれば (Fig. 7) シリカの分散性が改良されて、高い省燃費性が達成されると考えられるため、その性能と可能性には大きな期待が持たれている<sup>45, 46)</sup>。しかし従来、ポリマー合成の分野では、特定の個数の官能基を、特定の位置へ導入することは非常に困難であるとされ、数少ない報告例を見ても煩雑な合成工程を要するものが多かった<sup>47 ~ 50)</sup>。筆者らはこの問題を克服すべく、ポリマーの鎖末端だけでなく、鎖中も含め複数の箇所に複数個の官能基を導入した、新しい多官能基化ポリマー(マルチファンクショナルポリマー)の合成手法の開発を進め、新規なマルチファンクショナルポリマーの合成法について、数種類の反応経路を見出すことができた。この結果、'オーダーメイド'ポリマーの実現と提供の可能性が開かれた。以下、合成法の一例として、1,1-ジフェニルエチレン(DPE)化合物を用いたマルチファンクショナルポリマーの簡便な合成法について述べる。なお、この研究に対して社団法人ゴム協会から第16回エラストマー討論会(若手発表の部)優秀賞が授与されている<sup>51)</sup>。



**Scheme 1** Reactions of Anionic Species with DPE Derivatives

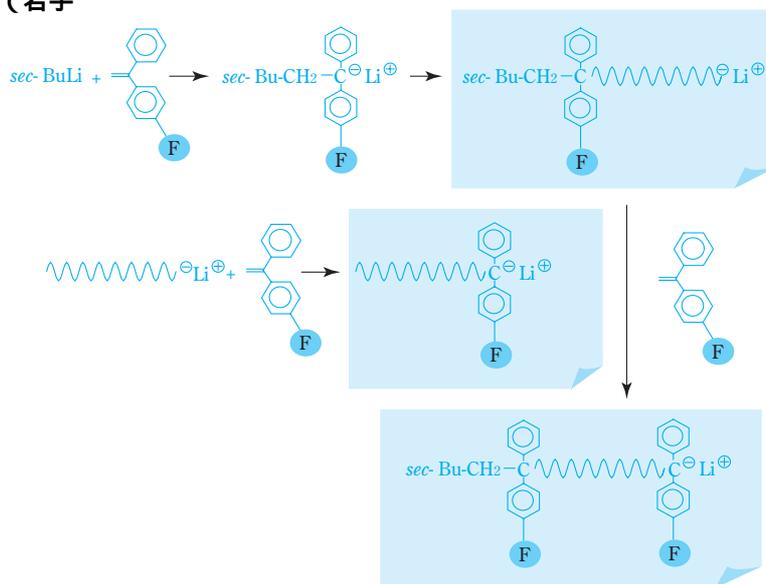


**Fig. 7** Various Multi-Functional Polymers

## (3) DPE 誘導体を用いるマルチファンクショナルポリマーの開発

合成反応経路を設計するための、Key化合物として用いた1,1-ジフェニルエチレン(DPE)化合物は、その立体的および電子的な影響により、単独重合性を有しないこと、すなわち低分子や高分子のカルバニオンと定量的に1:1反応し、結合と同時に新しいDPEタイプのアニオンを生成することが知られている。例えば、アクロン大学のQuirk教授らは、この特異な性質を利用して、様々な末端官能基化ポリマーを開発している<sup>52)</sup>。具体的には、官能基を有するDPE誘導体とsec-BuLiなどのアルキルリチウムから合成した開始剤により重合を行い、重合開始末端に官能基を有するポリマーを合成し、またアニオンリビングポリマーと官能基を有するDPE誘導体との反応で、ポリマーの重合成長末端に官能基を導入した。さらに両方法の併用により、ポリマーの両鎖末端への官能基導入も可能である<sup>53)</sup>。(Scheme 1)(Scheme 2)

筆者らは、ジメチルアミノ基を1個有するDPE誘導体1-(4-ジメチルアミノフェニル)-1-フェニルエチレン(1)を用いて(Scheme 3)に示したルートで

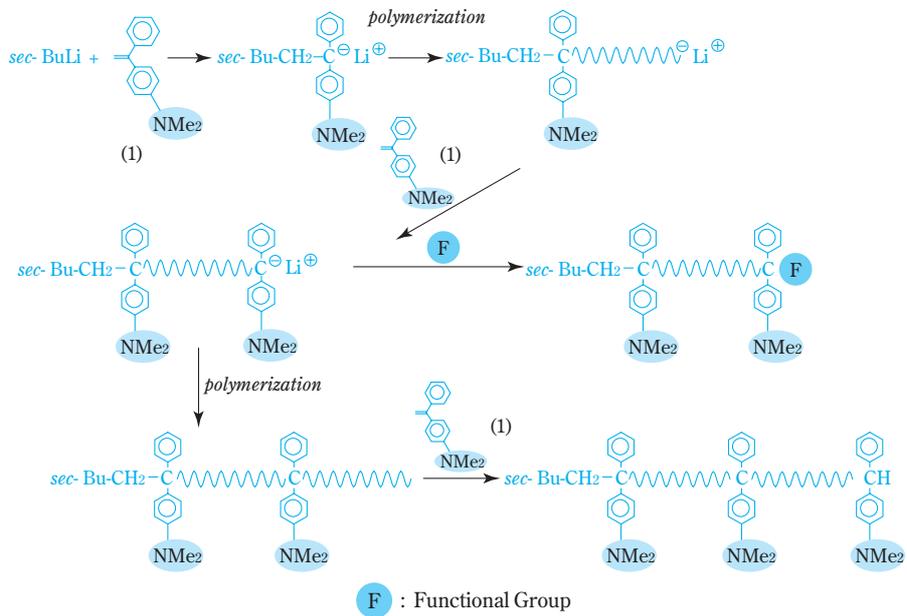


**Scheme 2** Synthesis of End-Modified Polymers by Using DPE Derivatives

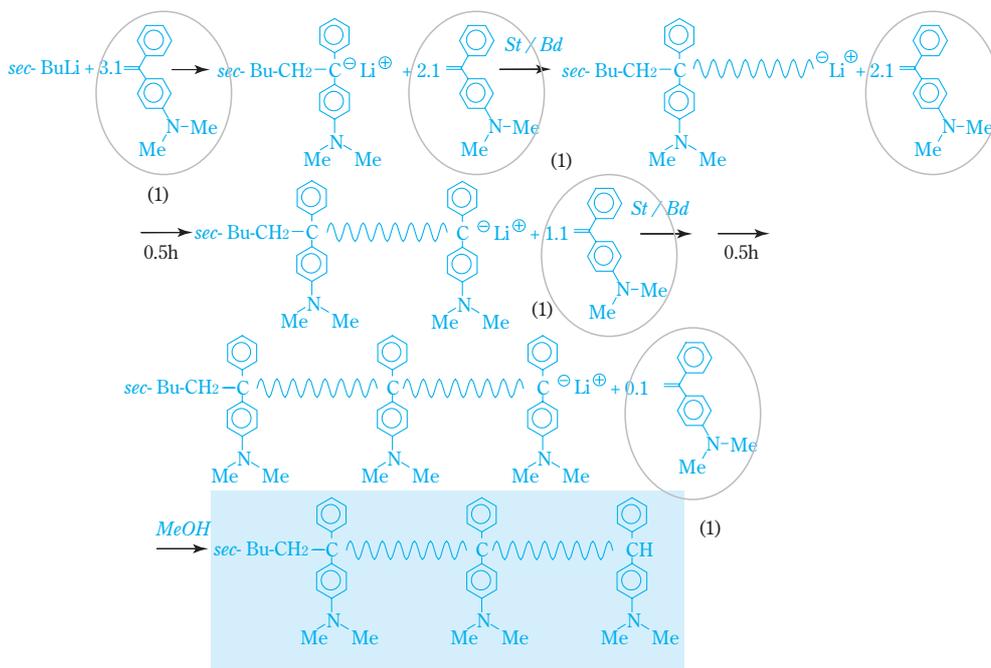
様々なマルチファンクショナルポリマーの分子設計に成功した。まず(1)とアルキルリチウムやアニオンリビングポリマーとの1:1反応により、ポリマーの開始末端や停止末端にジメチルアミノ基を有するポリマーを合成し得、開始・終了末端の双方にジメチルアミノ基を導入することもできる。またポリマー鎖末端に(1)を反応後、新たに生じたDPE型アニオンに別の変性剤を反応させれば、重合鎖末端に2個以上の官能基を導入できる<sup>54</sup>。更に、ここで新たに生じたDPE型アニオンによる重合開始で、ポリマー鎖中にジメチルアミノ基を導入することができる。即

ち、鎖末端および鎖中の3箇所にアミノ基を有するマルチファンクショナルポリマーを合成し得る<sup>55</sup>。

さらにその後の詳細検討により、(1)はカルバニオンと反応して重合開始剤として使用されたり、末端官能基化剤として利用されたりするものの、スチレン、ブタジエンに比較すると反応性が極度に低く、両モノマーが存在する系ではカルバニオンと反応することなく、安定に系内に存在できることが明らかになった。従って(Scheme 4)に示したように、開始剤合成時の(1)の使用量を調整することで、両鎖末端や鎖中の特定の位置にジメチルアミノ基を有する、一次



**Scheme 3** Synthesis of Multi-Functionalized Polymers



**Scheme 4** One-Step Method for Synthesis of Multi-Functionalized Polymers

構造が制御されたマルチファンクショナルSBRの1段合成が可能となった<sup>45, 46</sup>。(Scheme 4)には(1)を3当量用いた場合の例を示した。

#### (4) 第三世代溶液重合SBR

前項にはマルチファンクショナルSBRの合成法の一例を述べたが、筆者らはこの他に検討してきた合成法を含めて、数種類の新規な溶液重合SBRの製法を見出している。これらの中から、工業化に適する製法を選択・最適化することにより、環境保全と安全確保の両面からの要請に応え得る、新規な溶液重合SBRを開発している。この新規なSBRは、(Fig. 8)に示したようにシリカとの分散性を向上させることにより、特に省燃費特性と路面把握力とを同時に、従来の末端変性SBRの水準を超えて高度に改良したものである。これらは、高分子鎖中の特定の箇所に必要な官能基を導入する新規な手法により設計しているため、「第三世代溶液重合SBR」と呼称するに足るものと考えている。



(A) Standard SBR



(B) New Functionalized SBR

**Fig. 8** Silica Dispersion by TEM (X 200,000)

#### おわりに

以上、本稿では、乗用車タイヤに求められる要求特性水準の高度化の様相と、これに対応すべく進められてきた、原料である溶液重合SBRの合成・ポリマー構造設計及びその周辺技術の動向について述べた。省燃費特性と湿潤路面把握力との同時改良という、「古くて新しい課題」に今なお多くの努力が傾けられて、省資源・地球環境保全と自動車走行安全性との同時確保という、社会からの要請に答えつつある。しかしながら、SBRポリマー製造段階から、タイヤ配合・

成型時、更には自動車走行時や使用後までの全過程を想起すると、タイヤ用原料としての溶液重合SBRには、まだまだ改良の余地が残っているのも事実である。筆者らも、高分子合成設計の面から、これら課題解決の一翼を担っているとの自覚に基づき、更に開発検討を推し進めたいと考えている。

#### 引用文献

- 1)今井 昭夫, 山本 圭作, 住友化学 1990-I 28 - 40 (1990)
- 2)佐伯 康治, 化学経済 1997年5月号 58 - 69 (1997)第2表を英訳
- 3)Saito, Y, International Kautschucktagung (Stuttgart)(1985)
- 4)Engel, E.F., Gummi. Asbest Kunststoffe, 26 (5) 362 (1973)
- 5)a) Imai, A., Takao, H., IRC85 KYOTO Full Texts 17D07 (1985);  
b) Imai, A., US-Japan Polymer Symposium (1985);  
c) 古川 淳二「高分子物性」(化学同人刊) P.139 (1985)  
d) 古川 淳二「縦書きの高分子理論」(ポリマーダイジェスト刊) P.21 (1988)  
e) 特公平6-865
- 6)日本特許 第2625875号
- 7)日本特許 第2625876号
- 8)日本特許 第2625877号
- 9)日本特許 第2625878号
- 10)永田 伸夫, 日本ゴム協会誌 62 (10) 630 - 640 (1984)
- 11)藤本 邦彦, ibid. 37, 602 (1965)
- 12)Harwood, J.A.C., Rubber. Chem. Technol., 43, 687, (1970)
- 13)海藤 博幸, 日本ゴム協会誌 71, 571 - 577 (1998)
- 14)Radoc, J.R.M., Tai C.C., J.Appl.Polym.Sci., 6, 518, (1962)
- 15)Payne, R.E., Whittaker, R.E., Rubber Chem. Technol., 44, 440, (1971)
- 16)藤本 邦彦, 長谷部 嘉彦, 御船 直人, 植木 忠博, 日本ゴム協会誌, 58, 658, (1985)
- 17)占部 誠亮, ポリマーダイジェスト, 41 (5) 91, (1989)
- 18)土井 昭政, libid. 71 (9) 588-594 (1998)
- 19)European Patent : 501227
- 20)特開平8-302070, United States Patent : 6087424
- 21)特開平9-3245
- 22)特開平8-176462

- 23) 特開平 8-277347, United States Patent : 5679728
- 24) P. Zhang, M-J Wang, Y. Kutsovsky, S. Laube, K. Mahmud ACS meeting Rubber Division Cleveland, Ohio , October 16-19 2001 Paper No.94
- 25) 特開 2001-181447, United States Patent : 20010023271
- 26) 特開平 10-237222
- 27) 特開平 10-237223
- 28) 特開平 11-335493
- 29) Sung-Seen Choi, Journal of Applied Polymer Science 79, 1127-1133 (2001)
- 30) 特開平 9-227628
- 31) United States Patent : 20030199669
- 32) 特開平 9-241429
- 33) 特開平 11-106562
- 34) 特開 2001-155381
- 35) 化学総説 精密重合 No.18, pp37 - 54 (1993) 日本化学会編 学術出版センター
- 36) 大学院 高分子科学 講談社サイエンティフィック (1997)
- 37) Dickstein, W. H., Lillya, C. P. Macromolecules 22, 3885 (1989)
- 38) Hirao, A., Hayashi, M., Acta Polym. 50, 219 (1999)
- 39) Gauthier, M., Tichagwa, L., Downney, J. S., Gao, S. Macromolecules 29, 519 (1996)
- 40) Bucsi, A., Forcada, J., Gibanel, S., Heroguez, V., Fontaille, M., Gnanou, Y. Macromolecules 31, 2087 (1998)
- 41) R-Lurbert, L., Schappacher, M., Deffieux, A. Macromolecules 27, 6318, (1994)
- 42) Deffieux, A., Schappacher, M., R-Lurbert, L., Macromol., Symp. 95, 103, (1995)
- 43) Antonietti, N., Heyne, J., Sillescu, H. Makromol.Chem., 192, 3021 (1991)
- 44) Ishizu, K., Kitano, H., Ono, T., Uchida, S. Polymer 40, 3229, (1999)
- 45) Hayashi, M. Mabe, S., Inagaki, K., Nakatsuji, Y., Imai, A. Polymer Preprints 43 (2) 1083 (2002)
- 46) Hayashi, M. Macromol Symposia in press
- 47) Hayashi, M., Loykulant, S., Hirao, A., Nakahama, S. Macromolecules 31 (7) 2057 (1998)
- 48) Hayashi, M., Hirao, A. Macromol. Chem. Phys. 202, 1717 (2001)
- 49) 林 真弓, 平尾 明 高分子論文集 57 (12) 781 (2000)
- 50) Hayashi, M., Hirao, A., Macromol. Chem. Phys. 202, 1717, (2001)
- 51) 橋本 欣郎 日本ゴム協会誌, 77 (1) 40 (2004)
- 52) Quirk, R. P., Zhu, L-F. British Polymer Journal 23, 47 (1990)
- 53) Hsieh, H. L., Quirk, R. P., Anionic Polymerization : Principles and Practical Applications, Marcel Dekker, New York (1996)
- 54) 特開 2003-231713
- 55) 特開 2003-292529

PROFILE



**稲垣 勝成**  
Katsunari INAGAKI  
住友化学工業株式会社  
石油化学品研究所  
主任研究員



**今井 昭夫**  
Akio IMAI  
住友化学工業株式会社  
機能樹脂事業部長



**林 真弓**  
Mayumi HAYASHI  
住友化学工業株式会社  
石油化学品研究所  
研究員 工学博士

# 高分子用添加剤 「スミライザーGシリーズ」の展開

住友化学工業(株) 精密化学品研究所  
児島 史利

## The Expansion of Sumilizer G Series – The Excellent Additives for Polymer –

Sumitomo Chemical Co., Ltd.  
Fine Chemicals Research Laboratory  
Fumitoshi KOJIMA

Sumilizer G series are the excellent additives for maintaining the function of a polymer material. They consist of Sumilizer GM, Sumilizer GS, Sumilizer GA-80 and Sumilizer GP. They are developed as the fruits of evaluation and synthetic technologies of Sumitomo Chemical. We have been studying on their new applications through not only the evaluation of performance but also the confirmation of hypothetical working mechanism. In this review, the outlines of unique functions of Sumilizer G series and the expanded new applications are shown.

### はじめに

プラスチックなどの高分子材料は、主たる機能を担う高分子成分と補助的な機能を担う各種の高分子用添加剤とから構成されている。これらの高分子用添加剤には、Table 1 に示す通り、様々な種類のものがあり、大きくは、高分子材料の機能を維持するための添加剤と高分子材料に機能を付与するための添加

剤とに分類される。高分子材料は、高分子の製造、各種添加剤との混合、賦型、更には組み立てといった製造工程を経た後、最終製品として世の中に送り出され、使用される。従って、高分子材料は、その製造工程中では、熱や機械的剪断力に曝され、分子量の低下、架橋によるゲル化などの劣化を受け、その使用中では、熱、光、ガスなど様々な環境因子に曝され、酸化、変色などの劣化を受ける。このため、高分子材料の機能を維持するための添加剤（安定剤とも呼ばれる）は、ほとんどすべての高分子材料に配合されている。一方、高分子材料に機能を付与するための添加剤は、必要に応じて配合される。

スミライザー G シリーズには、現在、スミライザー GM、スミライザー GS、スミライザー GA-80、スミライザー GP の4 製品があり、全て、高分子材料の機能を維持するための添加剤である。これら4 製品は、当社の合成・評価技術の結晶として開発され、他に類を見ない性能を持っている。スミライザー G シリーズの開発においては、性能評価に留まらず、その特異な性能の発現について考察・検討を加えその作用機構も明らかとし<sup>1~7)</sup>、更に、作用機構に基づく考察による新たな用途への展開を図ってきている。これらの個々の検討結果については、既に本誌でもその一部を紹介しているが<sup>8)</sup>、本稿では、スミライザー G

**Table 1** Examples of Additives for polymer

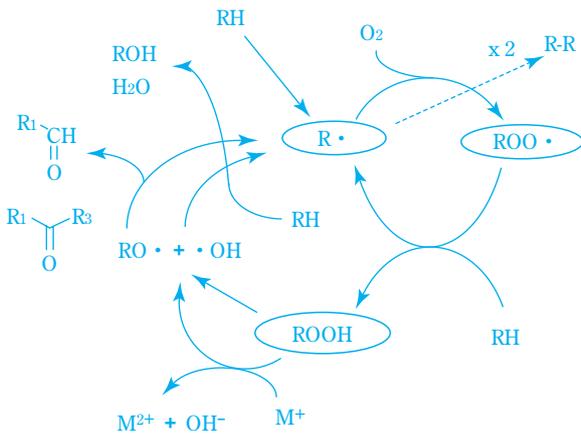
	Function	
	Preservation	Addition
Plasticizers	✓	✓
Antioxidants	✓	
Light stabilizers	✓	
Antibacterials	✓	✓
Lubricants		✓
Impact modifiers		✓
Foaming agents		✓
Crosslinking agents		✓
Nucleating agents		✓
Antistats		✓
Flame retardants		✓
Fillers		✓
Pigments		✓

シリーズのシリーズとしての構成と開発以来の新たな用途への展開について紹介する。

### Gシリーズの構成

スミライザー Gシリーズは、基本的には高分子の劣化機構に対応して構成されており、まず、高分子の劣化について説明する。

高分子の熱による劣化機構の概略を、Scheme 1 に示す。高分子 (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。一方、空気共存下では、高分子から発生した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、高分子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、高分子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、加速的に進行することとなり、自動酸化と呼ばれる。この劣化機構においては、R・、ROO・、ROOHの3つの劣化種が重要な役割を果たすが、いずれの劣化種が最も重要となるかは、高分子の種類と曝されている条件に依存する。

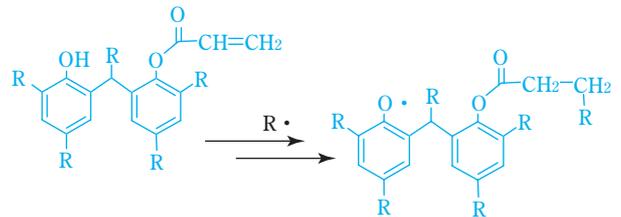


**Scheme 1** Degradation mechanism of polymer by heat

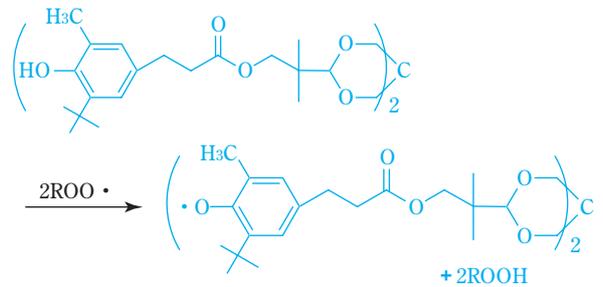
このような高分子の劣化機構に対応するべく構成されているスミライザー Gシリーズのそれぞれの基本的な作用機構をScheme 2に示す。スミライザー GMとスミライザー GSは、Scheme 2 a) に示す通り、R・をアクリレート部分で捕捉し、より安定なフェノキシ

ラジカルへと変換することにより、R・の安定化<sup>1)</sup>に働く。スミライザー GA-80は、Scheme 2 b) に示す通り、ROO・にH・を供与し、ROOHとし、自身は安定なフェノキシラジカルとなることにより、ROO・の安定化に働く。スミライザー GPは、Scheme 2 c) に示す通り、ROOHを安定なROHへと誘導することにより、ROOHの安定化に働く。このように、スミライザー Gシリーズ全体として高分子の劣化機構において重要な3つの劣化種全ての安定化を図ることができる。ここで、スミライザー GMとスミライザー GSの機能に重複があるが、スミライザー GSは、スミライザー GMの改良型であり、スミライザー GSの方が、スミライザー GMに比べR・の安定化効果に優れるとともに、耐変色性にも優れる<sup>4~6)</sup>。

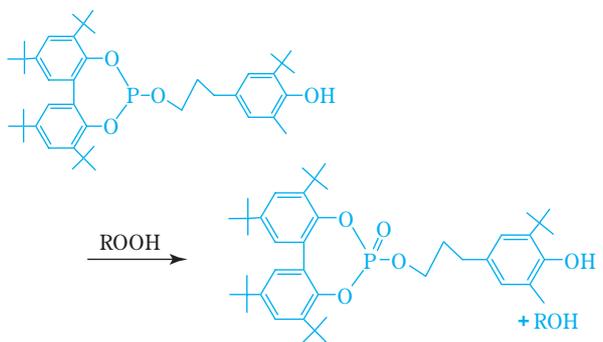
a) Sumilizer GM / GS



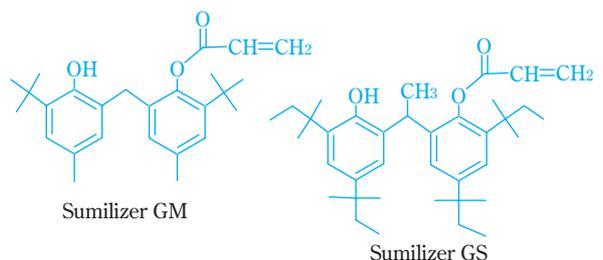
b) Sumilizer GA-80



c) Sumilizer GP



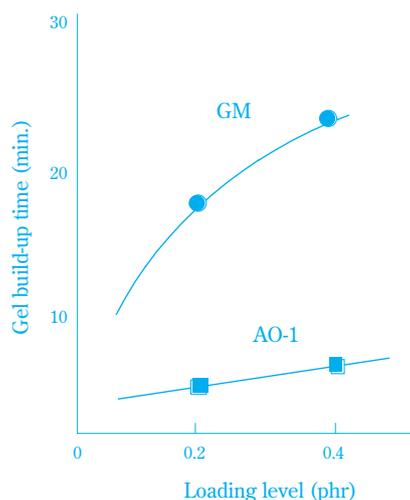
**Scheme 2** Basic Stabilizing Mechanism of Sumilizer G series



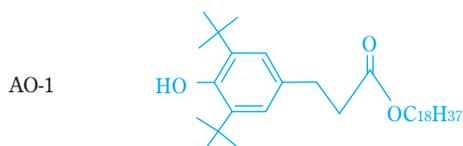
## スマライザー GM/GS

スマライザー GM とスマライザー GS は、前述の通り、R・の安定化に効果があるが、R・の安定化が必要とされる場合はある程度限られている。これは、高分子材料の取扱いは、通常空気下であるため、高分子の劣化の中で発生するR・は酸素と反応し、酸化劣化へと導かれるためである。しかし、ブタジエン系ポリマーのようにR・の寿命の比較的長い高分子であって、酸素の共存量が少ない加工工程中においては、R・同士のカップリングによる架橋反応が起こり、高分子のゲル化という劣化が問題となる。スマライザー GM は、世界初のR・の安定化機能を持った高分子用添加剤で、当社によるスマライザー GM の開発以前にはR・の安定化の必要性についての認識がなかった。

スチレン・ブタジエンゴム（以下SBRと略す）における性能例をFig.1に示す。高分子材料の加工工程では、高分子に熱と機械的剪断力が加わり、既に述べたように高分子の劣化が生じる。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、高分子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SBR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共に一旦上昇し、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がより長い程劣化の進行が遅いこ



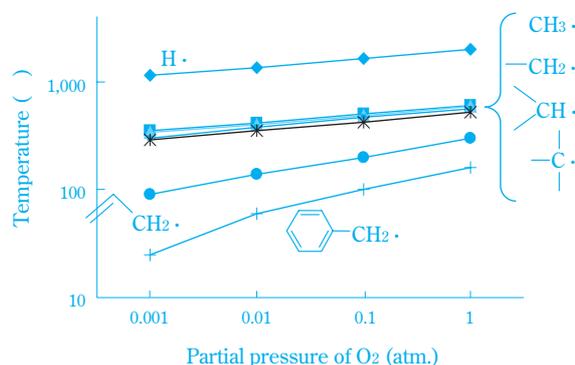
**Fig. 1** Performance of Sumilizer GM polymer ; SBR processing condition ; under N<sub>2</sub>, at 180



とを意味し、トルクピークまでの時間を延ばす高分子用添加剤は加工安定化性能が良好であることが分かる。Fig.1では、縦軸はトルクピークまでの時間（Gel build-up time）を、横軸は高分子用添加剤の添加量を示している。スマライザー GM 開発以前に使われていたAO-1は、添加量を増しても殆ど性能の向上が見られないことに対し、スマライザー GM の添加により大きく性能が向上していることが分かる。

このようにして、スマライザー GM は、SBR やスチレン・ブタジエン・スチレンブロックコポリマー（以下SBSと略す）といったブタジエン系ポリマーにおいてその特異な性能が認められ採用が始まった。我々は、スチレン・イソプレン・スチレンブロックコポリマー（以下SISと略す）においても効果があること<sup>9)</sup>などを見出す、とともに、更に世界初の高分子用のR・の安定化機能を生かすべく検討を継続した。その結果、R・の寿命がブタジエン系ポリマーより短いオレフィン系ポリマーにおいても、加工工程が高温である場合にスマライザー GM やスマライザー GS が特徴的な性能を発揮することを見出した。

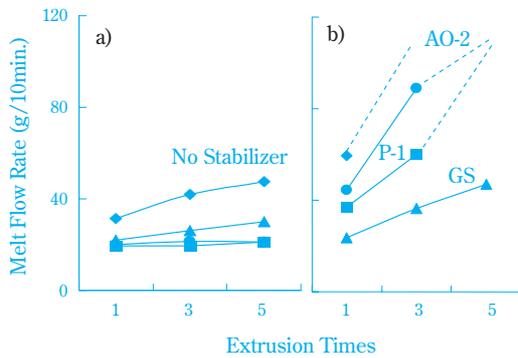
Fig.2は、式1の平衡関係が存在すると仮定した場合のR・とROO・の存在比が1/1となる条件を示している<sup>10)</sup>。（生成するROOHの分解が生じるため、現実にはこの平衡関係はない。）Fig.2からR・の寿命が比較的短い高分子においても、条件によってはR・に起因する劣化を無視できない場合が存在することが示唆される。このことと、スマライザー GM、GSの作用機構を考慮するとポリオレフィンの安定化にも効果がある可能性がある。Fig.3は、これらの考察を基に行ったポリプロピレン（以下PPと略す）における検討結果である。縦軸は、ポリマーの流れ性を示している。横軸は、PPを加工条件に曝した回数



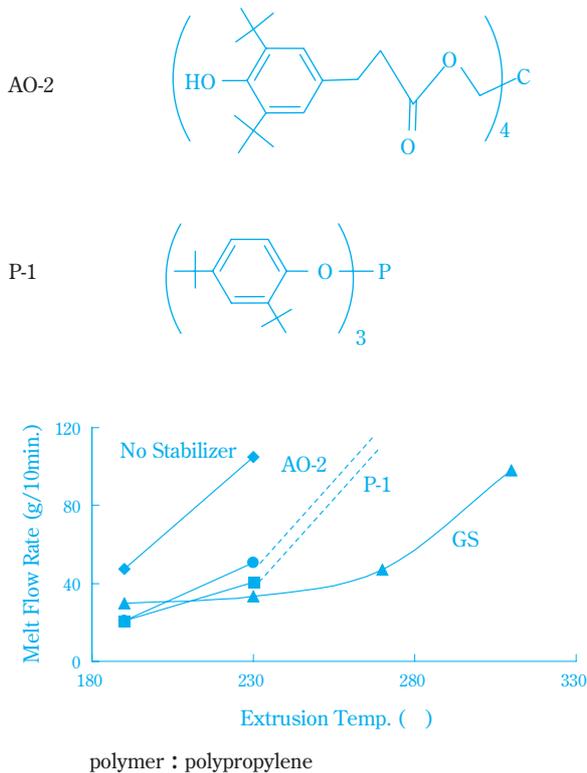
**Fig. 2** Approximate Ceiling Temperature for the Gas Phase Equilibrium (1) at Different Partial Pressures of O<sub>2</sub>



切断が進行しポリマーの流れ性が上昇してしまう。通常PPの加工条件下における安定化には、ROO・の安定化作用を持つフェノール系酸化防止剤（例 AO-2）やROOHの安定化作用を持つリン系酸化防止剤（例 P-1）が使用されている。Fig.3 a)の通常の加工条件下では、AO-2、P-1により十分な加工安定化が図られており、スミライザー GSの特徴は現れていない。ところが、Fig.3 b)の厳しい加工条件下では、AO-2、P-1に比べ、スミライザー GSが遥かに高い安定化効果を発揮していることが分かる。Fig.4にこれら安定剤の性能の温度依存性を示す。縦軸は流れ性の変化を、横軸は加工温度を示している。加工温度



**Fig. 3** Processing stability of Polypropylene  
Extrusion temp. a) : 190 , b) : 270



**Fig. 4** Dependence of processing stability on extrusion temperature  
polymer : polypropylene

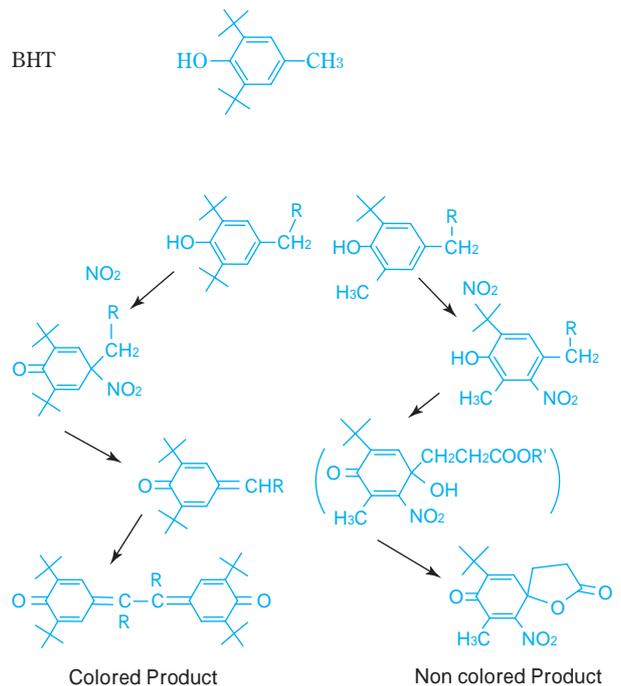
が高くなる（加工条件が厳しくなる）につれて、スミライザー GSの安定化効果が特徴的に現れている。

この高温加工におけるスミライザー GSによるポリオレフィンの安定化効果は、既に実用化が始まっており、今後のポリオレフィンの用途拡大を支える添加剤として拡大が期待されている。

### スミライザー GA-80

スミライザー GA-80は、汎用的なフェノール系酸化防止剤であるAO-2の問題点の解決を目指し、開発した高分子用添加剤である。AO-2は、様々な高分子に用いられているが、ポリマーの生産量と安定剤の必要添加量から、PPが大きな用途となっている。スミライザー GA-80は、ROO・の安定化機能に大きな特徴があり、主にPP用途での使用を前提に開発を進め、既に実用化されている。

スミライザー GA-80には、耐変色性に優れるというもう一つの大きな特徴がある。最も基本的なフェノール系酸化防止剤であるBHTは、分子量が小さいことから耐蒸散性に劣る、およびNO<sub>x</sub>などの反応によりBHTそれ自身が着色物<sup>11)</sup>へと変化し高分子材料全体を変色させてしまい耐変色性に劣るという2つの問題点がある。AO-2は分子量を増加させBHTの問題点である耐蒸散性を改良した酸化防止剤である。しかし、AO-2はBHTのもう一つの問題点である耐変色性については改良できていない。BHT、AO-2ともフェノール性OH基の両o位がt-ブチル基であ



**Scheme 3** Reaction pathway of phenolics with NO<sub>x</sub>

ることに対し、スミライザー GA-80はフェノール性OH基のo位の片方がメチル基になっている。我々の検討で、この部分構造の違いからBHTなどの場合とはNO<sub>x</sub>との反応性が異なり、スミライザー GA-80は、NO<sub>x</sub>との反応ではそれ自身は着色物になり難いことを確認している (Scheme 3)<sup>3</sup>。このことから、ROO・の安定化と耐変色性の両方を要求される用途での展開についても注力してきた。その結果、ポリエチレン、ポリアミド、ポリアセタールなどでの採用に至っている。

我々は、スミライザー GA-80の優れた耐変色性を生かした新たな用途への展開を検討し、PPなどの樹脂用途とは別に、ポリウレタン用途に着目した。ポリウレタンは、その構成成分であるイソシアネートとポリオールを選択により、樹脂に近い熱可塑性を持つものから、塗料、接着剤といった様々なものを作ることができる。この2種の構成成分の内、イソシアネートについては芳香族系の化合物が用いられる場合が殆どであり、ポリウレタンの分子鎖内に含まれるこの芳香環がNO<sub>x</sub>と反応し、ポリウレタン自体が着色物を生成してしまう。この変色防止には、非芳香族イソシアネートを使用する方法があるが、非芳香族イソシアネートを使用した場合には、高分子としての物性が低下してしまう。特にポリウレタン系弾性繊維は、衣料用途に使用されるため、物性面からは芳香環が必須でありながら、用途面からは耐変色性も重要な用途となっている。

ポリウレタン系弾性繊維には、スミライザー GA-80と同じくフェノール性OH基のo位の片方がメチル基であるAO-3が、ポリウレタン系弾性繊維の開発当初から用いられてきている。そこで、NO<sub>x</sub>による変色以外の性能についても検討した。その例として、耐光性の検討結果をFig.5に示す。縦軸は、高分子材料全体の黄色度 (Yellowness Index) を示し、数値が大きい方が黄色度が強い。横軸は、光への曝露量をエネルギーで示しており、数値が大きい方が曝露量が多いことを示す。スミライザー GA-80の方が、AO-3より、光に起因する耐変色性に優れることが分かる。AO-3の場合は、フェノール系酸化防止剤なしの場合よりも黄変度が強いことから、それ自体が着色物になっているものと推定している。また、同じく光に曝露された場合の機械的強度の変化をFig.6に示す。縦軸は曝露前の引張強度を100とした場合の曝露後の強度保持率を示し、横軸は光への曝露量をエネルギーで示す。スミライザー GA-80は、フェノール系酸化防止剤なしの場合より強度を維持していることが分かる。光による劣化においてもR・が発生し自動酸化が開始されるが、スミライザー GA-80による安定化が発揮されたものと推定している。

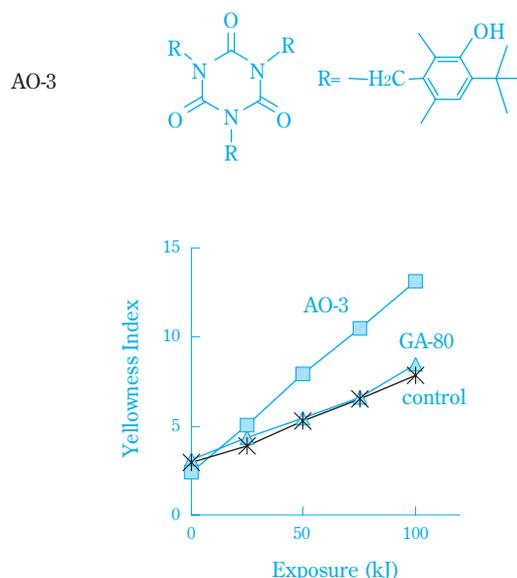


Fig. 5 Discoloration against Light

Exposure condition : Xenon arc, B.P.T. ; 63 , without spray  
 polymer : Thermoplastic polyurethane (polyether type)  
 Sample : Injection sheet [ t =1mm ]

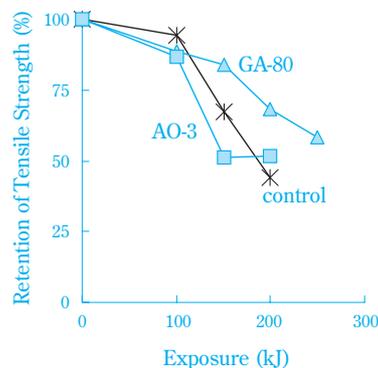


Fig. 6 Mechanical Property against Light

Exposure condition : Xenon arc, B.P.T. ; 63 , without spray  
 polymer : Thermoplastic polyurethane (polyether type)  
 Sample : Press sheet [ t =0.1mm ]

スミライザー GA-80は、すでにポリウレタン系弾性繊維において実用化されているが、近年ポリウレタン弾性繊維の生産量拡大には目覚ましいものがあり、更なる飛躍を目指し検討を継続している。

### スミライザー GP

スミライザー GPは、世界初のハイブリッド型リン系酸化防止剤である。従来のリン系酸化防止剤は、ROOH安定化の官能基である3個のリン原子を分子内に持つ構造のものしかなかった (Scheme 2 参照)。スミライザー GPは、ROO・の安定化機能を持つフェノール部位を分子内の特定の位置に持たせ、リン原子

とフェノール部位の2つの官能基によってリン系酸化防止剤に求められる加工条件下での安定化性能を飛躍的に高めている<sup>7)</sup>。

スミライザー GP は、直鎖状低密度ポリエチレン(以下LLDPE と略す)用に開発した。LLDPE は、その殆どがフィルム用となる。フィルムにおける加工工程中の劣化の典型的なものに「フィッシュアイ」がある。「フィッシュアイ」とは平滑なフィルム中の「魚の目」状の部分のことで、外観異常となる。Fig.7 に、スミライザー GP のLLDPE における性能を示す。縦軸は、フィッシュアイの発生個数を示しており、数値が小さい方が性能が優れる。スミライザー GP は、汎用的に用いられていたP-2 に比較して、大きくフィッシュアイの発生を低減している。スミライザー GP は、その他添加剤自体の耐加水分解性や耐変色性に優れるなどの性能もあり、現在、LLDPE における展開に注力しており、そのシェアを急速に伸ばしている。

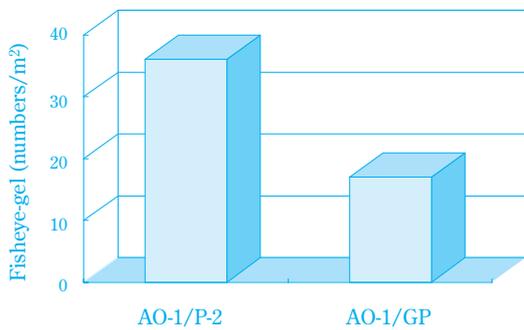
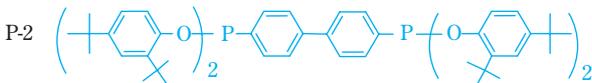


Fig. 7 Performance of Sumilizer GP

Polymer : LLDPE, Inflation film (45 $\mu$ m)  
 Test condition :  
 Processing temp. ; 220  
 Sampling : for 1hr (40m)



スミライザー GP は、本来性能である加工安定化性能の他に、スミライザー GA-80 と同じく耐変色性にも優れるという特徴がある。これらの特徴を生かせる LLDPE に次ぐ用途として、PP、特にPP ファイバー用途での展開を現在検討している。PP ファイバー用途では、熔融紡糸という製法から、高い加工安定化性能が求められ、また、最終製品が糸という比表面積の大きな製品であるため高い耐変色性も必要とされる用途である。

Fig.8 にPP における検討結果例を示す。縦軸は繰り返し押し出し前と5 回行った後の流れ性の差 ( MFR ) を示しており、PP の場合は、劣化により分子切断が

起こることから、数字が小さい方が性能良好であることを示す。横軸は、各種添加剤を含んだPP シートのNOx 曝露前後での色相変化 ( YI ) を示しており、数字が小さい方が性能良好であることを示す。汎用されているAO-4/P-1 やAO-5/P-1 に対し、スミライザー GP 処方 (GP/P-1) が優れていることが分かる。また、特殊用途で一部用いられているH-1/M-1 に対しても、スミライザー GP 処方同等以上の性能を持つ。PP ファイバーは、生活習慣から日本に比べ、欧米での割合が遥かに高い。既に、これらデータより欧米メーカーへの紹介を開始しているが<sup>12)</sup>、今後、実採用に向け、更に詳細な検討を継続する予定である。

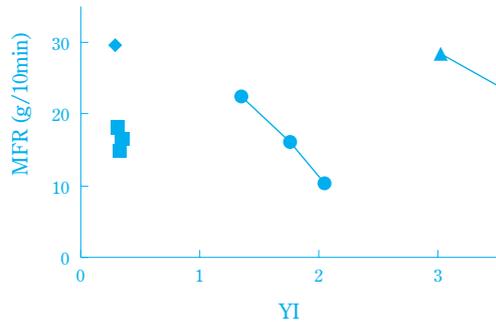
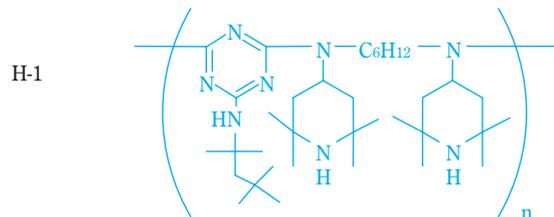
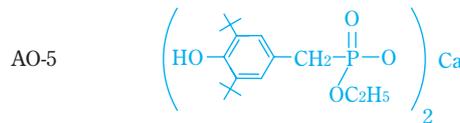
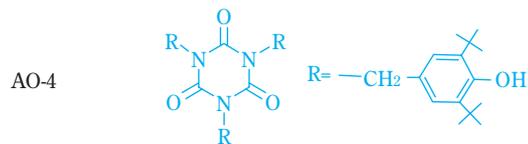


Fig. 8 Performance of Sumilizer GP on PP fiber

Processing condition : temp ; 250 , extruded for 5 times  
 NOx gas exposure condition : 1%NOx for 1hr  
 Formulation : ; GP/P-1, ; AO-4/P-1,  
 ; AO-5/P-1, ; H-1/M-1



## おわりに

以上スマライザー G シリーズについて、シリーズとしての構成、それぞれの特徴と展開について紹介した。スマライザー G シリーズはいずれも Scheme 2 で示される基本的な機能とは別に、第 2 の特異的な性能を持つ。今後もこれらの性能を生かし、これまでの用途に限らない、新たな用途への展開を継続したいと考えている。これらスマライザー G シリーズの今後の展開にあたっては、新たな用途の見出しに限らず、製造・販売を含めた、当社の総合力の発揮が益々重要になる。まさに、製・販・研一体となった市場開発を進めたい。

また、スマライザー GP の開発により、高分子の劣化において重要な役割を果たす R・、ROO・、ROOH の 3 つの劣化種に対応する、安定剤を一通り開発したことになる。しかし、スマライザー G シリーズの各種用途への展開を検討する中で、現在のスマライザー G シリーズのみでは対応しきれない場合があることも明らかとなっている。今後、これらの新たな課題を解決するための次なるスマライザー G シリーズの開発を継続したい。

## 引用文献

1) S. Yachigo, M. Sasaki, Y. Takahashi, F. Kojima, T. Takada, T. Okita : Polym. Degrad. Stab., 22, 63 - 77 (1988)

2) S. Yachigo, M. Sasaki, F. Kojima, : Polym. Degrad. Stab., 35, 105 - 113 (1992)

3) S. Yachigo, M. Sasaki, T. Ishii, S. Tanaka, K. Inoue : Polym. Degrad. Stab., 37, 99 - 106 (1992)

4) S. Yachigo, F. Kojima, M. Sasaki, K. Ida, S. Tanaka, K. Inoue : Polym. Degrad. Stab., 37, 107 - 113 (1992)

5) S. Yachigo, K. Ida, M. Sasaki, K. Inoue, S. Tanaka : Polym. Degrad. Stab., 39, 317 - 328 (1993)

6) S. Yachigo, M. Sasaki, K. Ida, K. Inoue, S. Tanaka, Y. Honda, E. Fukuyo, K. Yanagi : Polym. Degrad. Stab., 39, 329 - 343 (1993)

7) 福田 加奈子, 三宅 邦仁 : 2001 年度高分子の崩壊と安定化研究討論会 (2001)

8) 住友化学 1985-II 42 - 55  
住友化学 1987-II 14 - 28  
住友化学 1994-I 14 - 22  
住友化学 2002-II 42 - 49

9) K. Miyake, K. Fukuda, M. Sasaki : proceedings of the 1998 TAPPI Hot Melt Symposium 221 - 229 (1998)

10) S.W.Benson : J. Amer. Chem. Soc., 87, 972 - 979 (1965)

11) K. C. Smeltz : Textile Chem. Color., 15 (4), 52 - 56 (1983)

12) K. Kimura, F. Kojima, K. Fukuda : SPE Polyolefins 2004 Conference Section IX

## PROFILE



児島 史利

Fumitoshi KOJIMA

住友化学工業株式会社  
精密化学品研究所 機能化学品グループ  
主席研究員

# いもち病防除剤『デラウス®』 の応用開発

## - デラウス® プリンス® 粒剤の水稲 育苗箱播種時処理への展開 -

住友化学工業(株) 農業化学品研究所

小川 正臣

浦川 素良

Applied Development of Delaus®, a Rice Blast  
Control Fungicide:  
Delaus® Prince® Granule and Its Treatment into  
Seedling Boxes at the Sowing Stage

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Agricultural Chemicals Research Laboratory

Masaomi OGAWA

Motoyoshi URAKAWA

Delaus® (diclocymet) is a novel fungicide developed by Sumitomo Chemical Co., Ltd. to prevent rice blast disease in paddy field. It was registered as an agricultural chemical in April 2000 in Japan. As part of the applied development of Delaus®, we also developed a mixture of diclocymet with fipronil, named Delaus® Prince®, to prevent various pest insects as well as rice blast. In the course of investigating various laborsaving application methods, we developed a novel method of applying into seedling boxes at the sowing stage with the new equipment for the purpose.

### はじめに

昨今の水稲栽培における病害虫防除剤の高性能化は目を見張るものがある。

特に人畜や環境に対する安全性の向上、更に農業従事者の高齢化、後継者不足に伴う病害虫防除の省力化や軽作業化の改善に、高性能な長期持続型箱施用剤の実用化が進み、現在では育苗箱施用技術により、いもち病などの水稲病害に加えイネムズゾウムシやウンカ類などの水稲諸害虫を同時に防除できる殺虫・殺菌混合箱施用剤の利用が水稲栽培の基幹的な防除技術に位置づけられている<sup>1)</sup>。

本稿では、デラウス® プリンス® 粒剤の更に新たな施用技術への展開として、水稲播種時処理技術確立したので、これまで取り組んできた検討状況について紹介する。

本剤は、住友化学工業(株)が開発し2000年4月に農業登録を取得したイネいもち病防除剤であるデラウス® (一般名：ジクロシメット)と育苗箱処理剤としてイネムズゾウムシ、ウンカ類、ニカメイチュウ、コブノメイガ等の諸害虫に優れた効果を持つ殺虫剤プリ

ンス® (一般名：フィプロニル, 現 BASF アグロ(株)化合物)とを混合した水稲育苗箱処理専用の長期持続型殺虫・殺菌剤である。

#### 1. 従来の育苗箱施用による病害虫防除法

育苗箱施用剤が普及した当初は、水稲の初期害虫であるイネムズゾウムシ (*Lissorhoptrus oryzophilus*) やイネドロオイムシ (*Oulema oryzae*) が主対象であり、本田防除の補完的な位置づけであった。このため、地域差はあるものの病害虫防除は本田で概ね4~5回行われており、その都度、大型動力噴霧機や背負式動力散布機を用いた水面施用(粒剤)、茎葉散布(粉剤や液剤)、あるいは航空散布(液剤)による防除が繰り返され、農業従事者にとってはかなりの労力負担等が問題となっていた。しかし、1995年頃から育苗箱処理により本田で発生する病害虫を長期間防除できる、いわゆる長期持続型の農業が相次いで登録・上市された。昨今ではこれらの混合粒剤の開発により広範囲の病害虫を同時に防除することが可能となり、本田での病害虫防除回数を半分以下にまで低減するに至った (Fig. 1)。

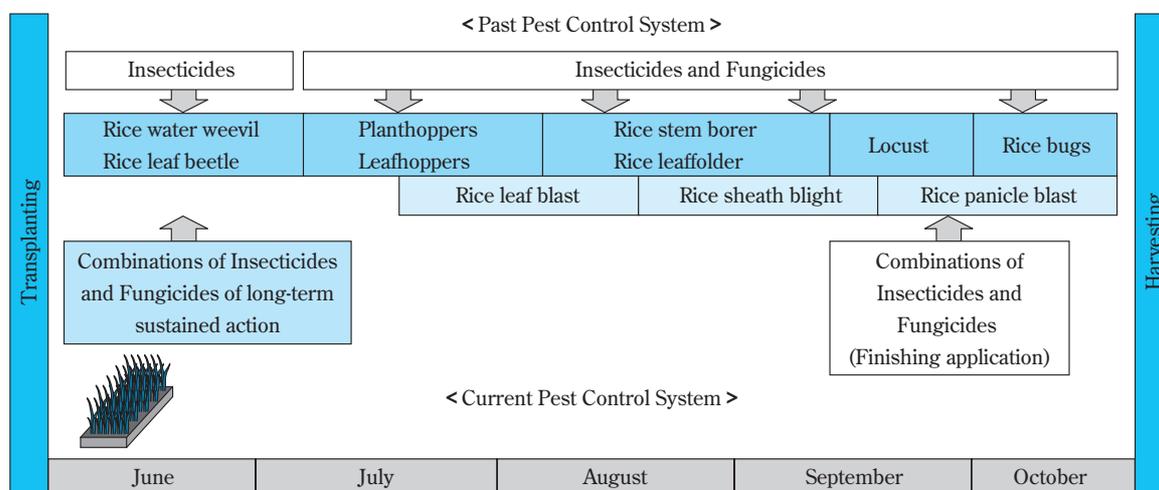


Fig. 1 Development of pest control systems in paddy rice cultivation (pattern diagrams)

長期持続型箱施用剤による防除の特徴は、① 薬剤を育苗期に施用し効力を本田まで持続させることによる防除回数の低減化、② 本田に入らなくても防除ができ、作業自体が簡単、且つ短時間で防除が可能、③ 作業に大型機械等が不要、④ 大気中への薬剤の飛散や河川への流亡が少なく散布剤に比べて環境負荷が小さい、などが挙げられる。これらのことから、本防除法は省力的、且つ環境にやさしい防除技術として位置づけられ、環境保全型防除技術の一つとして利用価値が高い<sup>2)</sup>。

## 2. 新たな育苗箱施用技術の開発

デラウス® プリンス® 粒剤の開発に至るまで既存の殺虫・殺菌混合箱施用剤の使用時期は、そのほとんどが移植当日～3日前処理と限定された使用期間であった。そこで著者らは、従来の育苗箱施用技術に加え、更なる省力化、付加価値を追及すべくデラウス® プリンス® 粒剤の新たな施用技術の開発を行った。

すなわち、使用時期が田植え作業直前の移植当日～3日前では、田植え間近の各種作業（畦畔の除草・代かき・施肥・トラクターや田植え機等の農業機械のメンテナンス・育苗箱や本田の水管理等）と重なり極めて繁忙となること。特に大規模農家にとっては田植え前の短期間に大量の育苗箱に薬剤施用を行う必要があり、格段の省力化が要望されていた。また、現行の施用方法（手散布、簡易施薬器、動力散布機）での効率の悪さに加え、不均一な散布による防除効果の低下<sup>3)</sup>や育苗箱外への無駄な薬剤の脱落などが懸念された。

これらの問題点を改善するために施用時期の拡大、特に播種と同時に長期持続型の殺虫・殺菌混合箱施用剤を処理することに着目した。幸い、わが国の水稻播種機は『床土 灌水 播種 覆土』という一連の

播種作業を機械的に効率よく行う技術が確立されており、この作業工程中に施薬機を組み込み、均一に薬剤処理を行えば上記の問題点を大幅に改善できるものと考えた。

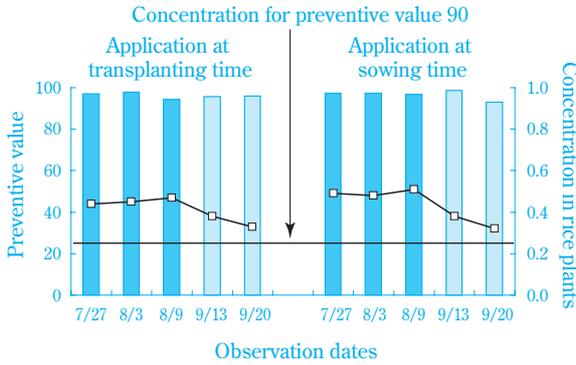
## デラウス® プリンス® 粒剤の播種時処理に使用するための諸条件の検討

播種時処理への展開にあたっては、これまでの施用時期に比べ早い段階での処理となるため、本田移植後の効果の持続性やイネに対する薬害、更には育苗期間中の灌水による影響等の懸念がある。そこで、播種時処理による薬効・薬害の影響を調べるとともに、播種時処理により発生する問題点の解析を行った。尚、いもち病に関する評価にはデラウス® プリンス® 粒剤のデラウス® の活性成分であるジクロシメットを同じ量含有した製剤を用いて検討した。

### 1. 播種時処理によるジクロシメットの防除効果と薬物挙動

ジクロシメット粒剤を播種時および移植当日に処理（50g/育苗箱）し、本田移植後のいもち病防除効果を調べた結果、双方の処理時期の間には明瞭な効力差は認められず、共に安定したいもち病（葉・穂）防除効果が認められた。また、同時に実施したジクロシメットのイネ体内濃度測定においても両者に明瞭な差は認められず、試験期間を通じていもち病の感染部位である上位葉身部、穂軸ともに防除価90を与えるために必要な体内濃度（0.5ppm 前後）が保持されていることが明らかとなった<sup>4)</sup>（Fig. 2）。

育苗期間中の灌水による薬剤の流亡が懸念されたため、1日3回（1回当たりの灌水量は1リットルに設定）の灌水を行い、育苗箱底部からのジクロシメッ



**Fig. 2** Efficacy of diclocymet granules on rice blast at field stage and the variation of concentration of diclocymet in rice plants

(Sumitomo Chemical Co., 2000)

■ Rice leaf blast      □- Concentration in rice plants (ppm)  
 □ Rice panicle blast

ト流量を測定した結果、播種時処理によっても移植時までの流亡はほとんど認められず、効果が担保できることが証明された<sup>5)</sup>(Table 1)

**Table 1** Elution rate of diclocymet from the bottom of nursery boxes due to irrigation (Nursery box test)

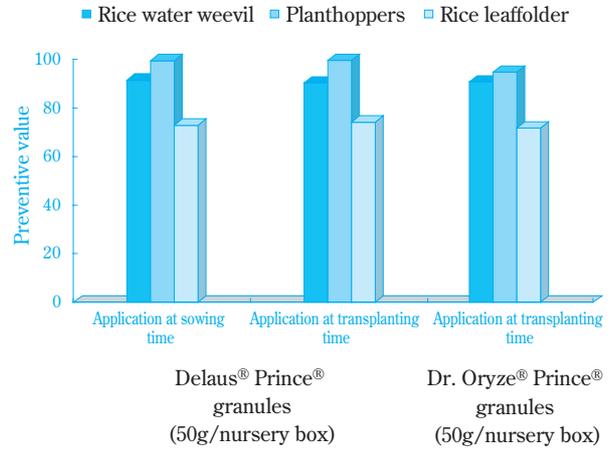
Application timing	Mean elution rate/day (%)	Integrated elution rate (%)
At sowing before soil covering	0.006	0.126
Greening period of seedling	0.007	0.105
A week before transplanting	0.002	0.014

Irrigation frequency : 3 times/day (about 1 liter/ nursery box/run)



2. 播種時処理による水稻害虫に対する効果

デラウス® プリンス® 粒剤の播種時処理による水稻諸害虫に対する効果は、移植当日処理とほぼ同等の高い防除効果が確認された (Fig. 3)。これら播種時処理による病虫害防除効果は1999年~2001年に実施した日本植物防疫協会の一般委託試験において、既存の長期持続型箱施用剤の移植当日処理とほぼ同等の



**Fig. 3** Efficacy of Delaus® Prince® granules on paddy rice noxious insects

(Sumitomo Chemical Co., 2000)

防除効果を示し、実用性が高いと判定された。

3. 播種時処理によるイネに対する薬害

播種時処理はイネの最も感受性の高い時期での処理であり、出芽初と粒剤が近接処理されるためイネに対する薬害は慎重に対応する必要がある。そこで、デラウス® プリンス® 粒剤の登録薬量 (50g/育苗箱) および2倍薬量 (100g/育苗箱) を播種時に処理し、品種間差 (コシヒカリ, ヒノヒカリ, あきたこまち, 日本晴, 金南風), 培土間差 (ノバテロン, ほうさく, 宇部培土2号, ポンソル2号, びわこ培土) および種子処理剤 (ベンレート, テクリードC, スポルタック, ヘルシード, トリフミン, モミガードC) との体系処理を行った。その結果、いずれの条件下においても初期の発芽抑制、根張りおよびイネ茎葉部に対し実用上問題となり得る薬害症状は観察されなかった<sup>4)</sup>(Fig. 4)

尚、1999~2001年に実施した日本植物防疫協会の一般委託試験においても、デラウス® プリンス® 粒剤の播種時処理により実用上問題となり得る薬害の指摘はなかった。このように、本剤は登録要件に準じ



**Fig. 4** Phytotoxicity of Delaus® Prince® granules for rice plant by application at sowing time (Nursery box test)

た使用方法であれば、播種時処理によっても育苗期、本田移植後ともにイネの生育に及ぼす悪影響はないものと考えられた。

以上のことから、デラウス® プリンス® 粒剤は播種時処理においても、従来の移植当日処理に匹敵する殺虫・殺菌効果を示すとともに、イネに対する薬害面での安全性に優れ、水稲育苗箱の播種時処理剤として実用性が高いものと判断された。

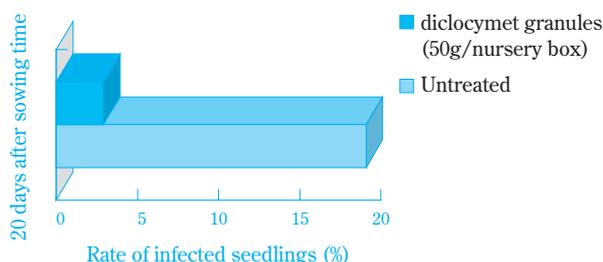
### 播種時処理による付加価値の探究

本田におけるいもち病防除の徹底を図るため、伝染源の密度を極力抑制することが重要であり、特に苗からの伝染源を本田に持ち込まないための留意が必要である。このため、健全種子の利用、種子消毒等を含め育苗中のいもち病発生には格別の注意が払われている<sup>5)</sup>。

育苗期のいもち病には罹病種子を伝染源とする苗いもちや育苗箱外の伝染源に由来する育苗期の葉いもちがある。ここでは、これらのいもち病に対する効果に加え、本田での二次伝染源に大きく関与している補植用取り置き苗での防除効果について検討を行った。

#### 1. 育苗期のいもち病防除効果

いもち病による汚染物（プロッター法による汚染率：9%）を使用し、ジクロシメット粒剤を播種時に育苗箱当たり50g処理した結果、薬剤処理区では苗いもちの発病を強く抑制した（Fig. 5）。また、本剤を播種時処理した苗の周辺にいもち病の罹病苗を強制接種（播種10日後）し、孢子感染による効果を調べた結果、若干病斑が認められたものの、その程度は無処理区に比べ明らかに軽微であった<sup>4)</sup>（Fig. 6）。この発病した苗をポットに移植した結果、無処理区では移植2週間後にはほぼ枯死状態となったにも関わ

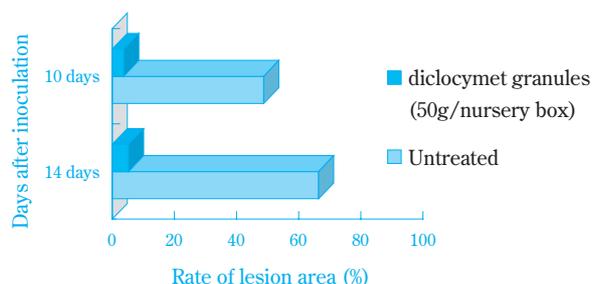


**Fig. 5** Efficacy of diclocymet granules applied at sowing of rice seedling blast due to rice seed infection

(Nursery box test)

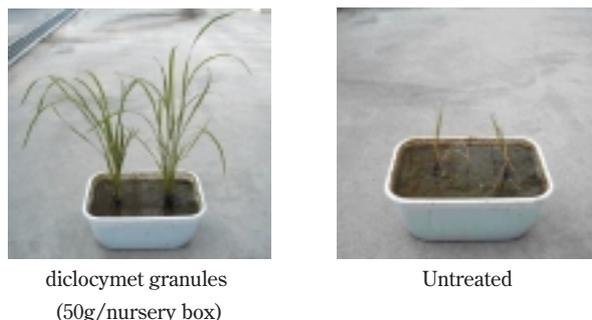
Tested by infected unhulled rice grains (rate of infected unhulled grains: 9%)

らず、ジクロシメット粒剤の処理苗では優れた病斑進展阻止効果が認められた<sup>4)</sup>（Fig. 7）。これは主として根部から吸収・移行された薬剤により上位展開葉が防除されたものと考えられるが、薬剤処理上の病斑に形成された孢子数の減少や孢子の環境耐性低下も上位葉への蔓延防止に関与しているものと考えられる<sup>6)</sup>。この様にジクロシメット粒剤の播種時処理は、本田での防除効果に加え、いもち病の伝染源を防ぐ有効な防除手段であると考えられる。



**Fig. 6** Efficacy of diclocymet granules on leaf blast during the seedling growing period by application at sowing time (Nursery box test)

Tested by coexisting with infected seedlings as inoculum during the greening period

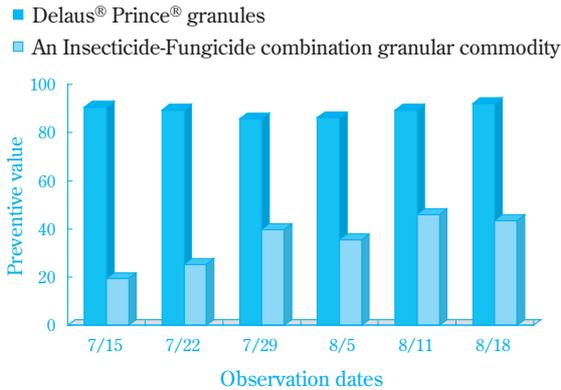


**Fig. 7** Inhibitory effects of diclocymet granules on the development of lesion after transplanting of seedlings infected by rice blast (Pot test)

#### 2. 補植用取り置き苗での葉いもち防除効果

移植後、畦畔沿いに放置される取り置き苗は、本田でのいもち病の発生に大きく関与する。これらの取り置き苗は移植後の補植用として使用されるが、多くの圃場で放置される傾向にある。これらの苗は密植状態のため、移植された苗に比べ明らかにいもち病の発病が促進され、本田での第一次感染源になり得る。しかし、ジクロシメット粒剤が処理されていれば、取り置き苗での発病が長期間抑制され、周囲への伝染源を抑制することが可能となる<sup>7)</sup>（Fig. 8）。勿論、

取り置き苗をいつまでも放置せず、補植後、速やかに取り除く必要があることは言うまでもない<sup>5)</sup>。



**Fig. 8** Efficacy of Delaus® Prince® granules on rice leaf blast of seedlings for supplemental planting (Sumitomo Chemical Co., 1999)

Tested with seedlings for supplemental planting which were put along the ridges of paddy fields at June 14 after transplanting

### 粒剤散布用施薬機の開発

播種時処理をより省力化技術に仕上げるためには、新たに自動播種機にセットできる施薬機の開発が必要であった。現在、自動播種機は水稲苗生産の90%以上にまで普及しており、個人向けの小型播種機から育苗センター向けの大型播種機まで様々な播種機が市販されている。これらの自動播種機に施薬機を装着することが最も合理的な手法であり、当時はプリンス® 剤単独での開発が進められていた。

施薬機の開発にあたっては、既に市販されている全ての播種機に適用できる機能、すなわち、

- ① 既存播種機のスペースに無理なく設置できること。
- ② 育苗センターや個人向け播種機等、機種毎の播種スピード(概ね200~1200箱/時間)の違いに対応できること。

が必要なら、播種時処理による付加価値を付けるため、

- ③ 効果の安定化に直結する極めて均一な散布の実現。
- ④ 施薬時や育苗箱運搬時における薬剤の脱落防止に向けた覆土前処理が可能な機能。

以上の4点を備えた施薬機の開発が望まれた。これらの機能を備えた施薬機の開発についてスズテック(株)を始めとする国内の大手機械メーカーと共同開発を行い本施薬機の完成に至った。

#### 1. 施薬機の種類と特徴

代表的な施薬機の種類としては、施薬部分がロー

ラー方式のスズテック製およびシャッター方式の美善製がある。ローラー方式のスズテック製 (Fig. 9) は全長が220mmとコンパクトであり、既存の播種機に無理なく設置が可能であると考えられる。施薬能力は個人向けの小型播種機の性能に合わせた200~500箱/時間から、育苗センター向けの大型播種機に合わせた500~1200箱/時間まで取り揃えてある。施薬量はスプロケット交換と可変速モーターでの微調整により、所定量の粒剤を極めて均一に施用することが可能である。また、施薬幅は育苗箱の内径に合致しており、処理された粒剤の脱落は極めて少ない。

一方、シャッター方式の美善製 (Fig. 10) は据え置きタイプのため僅かなスペースであっても設置が可



**Fig. 9** An apparatus for granule application to nursery box (Suzutech: type SDP-33S)

Total length: 220 mm    Total width: 675 mm  
 Total height: 345 mm    Total weight: 14 kg  
 Hopper capacity: 8L (Auxiliary hopper capacity: 20L)



**Fig. 10** An apparatus for granule application to nursery box (Bizen: type SK-10)

Total length: 449 mm    Total width: 407 mm  
 Total height: 840~1290 mm    Total weight: 5 kg  
 Hopper capacity: 6L

能であり、且つ軽量である。施薬量は調整ノブにより無段階にコントロールが可能であり、小型播種機から大型播種機までの対応が可能と考えられる。加振式ホッパーと拡散装置により均一な施薬が可能である。尚、両機種ともに育苗箱毎の施薬量の触れ幅は極めて少なく、従来の人力による処理に比べ短時間で正確な処理が可能である。

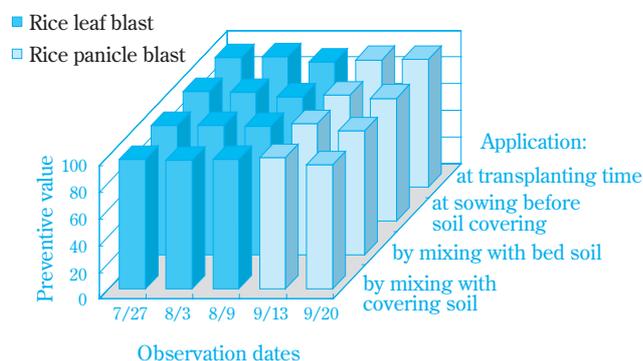
これら施薬機の開発により、市販播種機のほとんどの機種で播種時処理が可能となり、デラウス® プリンス® 粒剤の普及を一層図ることができた。

## 混和处理への展開

デラウス® プリンス® 粒剤は前述の施薬機を使用する播種時（覆土前）処理に加え、育苗培土との混和处理としての登録も取得している。すなわち、予め育苗床土または覆土と混和处理することにより病害虫防除効果を発揮する。以下に各処理方法によるいもち病防除効果および混和处理後の放置期間と薬効・薬害に及ぼす影響について紹介する。

### 1. 育苗培土との混和处理によるいもち病防除効果

デラウス® プリンス® 粒剤の所定薬量（50g/育苗箱）を播種時覆土前および床土または覆土と混和处理し本田移植後のいもち病防除効果を調べた結果、いずれの処理方法によっても本剤の移植当日処理の間には明瞭な効力差は認められず、共に安定したいもち病（葉・穂）防除効果が認められた（Fig. 11）。尚、いずれの処理方法においても試験期間を通じてイネに対する薬害は認められなかった。これら培土混和（床土または覆土）処理による防除効果は2000年～2001年に実施した日本植物防疫協会的一般委託試験において、実用性が高いと判定され、また実用上問題となり得る薬害の指摘もなかった。

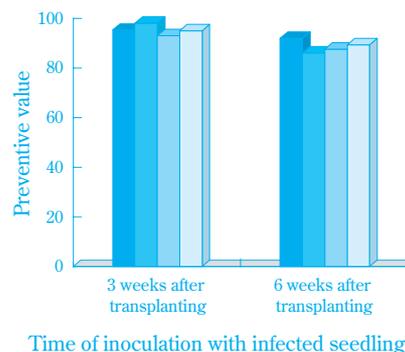


**Fig. 11** Efficacy of Delaus® Prince® granules on rice blast by respective methods of application (Sumitomo Chemical Co., 2000)

Dosage was 50g/nursery box in all tests

### 2. 混和处理後の放置期間が薬効・薬害に及ぼす影響

培土との混和处理を実施するにあたり、その混和处理時期が薬効・薬害に及ぼす影響についてモデル試験を行った。デラウス® プリンス® 粒剤と培土との混和处理時期を播種当日、播種1ヶ月～3ヶ月前に実施し各々床土混和を行った結果、播種3ヶ月前までの混和处理では薬効・薬害に及ぼす悪影響は認められなかった。従って、培土混和により使用する場合、3ヶ月以内に使用することは可能であると考えられた（Fig. 12）。



**Fig. 12** Influence of time elapsed after mixing of Delaus® Prince® granules with bed soil or covering soil on the control of rice blast (Pot test)

Mixing:  
 ■ on the day of sowing      ■ 2 months before sowing  
 ■ 1 month before sowing      ■ 3 months before sowing

Dosage was 50g/nursery box or equivalent in all tests

## 適用病害虫と使用方法

デラウス® プリンス® 粒剤の適用病害虫と使用方法をTable 2に示した。

混合粒剤の軸であるデラウス® プリンス® 粒剤については、プリンス® の含量の違いによりデラウス® プリンス® 粒剤06とデラウス® プリンス® 粒剤10の2種類があり、対象となる害虫種により使い分けができる。共に2000年4月28日付けで農業登録（50g/育苗箱，移植3日前～当日）を取得した後、適宜拡大申請を行い現在では両剤ともに播種時処理（覆土前，床土混和，覆土混和）までの拡大登録を取得している。両剤ともに水稲の主要病害であるいもち病および広範囲の主要害虫を対象に、播種前から移植直前のどの時期でも処理が可能であり、処理時期に関わらず優れた防除効果を発揮する。

## おわりに

わが国での水稲病害虫防除は、長期持続型箱施用

**Table 2-1** Target pests and application methods

Delaus® Prince® granules 06  
Active ingredient: fipronil 0.6%, diclocymet 3.0%

[Target pests and application methods]

Crop	Target pests	Dosage	Time of applications	Total number of times of applications	Application methods
Rice (nursery box)	Rice blast	[50 grams of Delaus® Prince® granules 06 are applied to a nursery box of 30 × 60 × 3cm packed with soil of about 5L]	Before sowing	Delaus® Prince® granules 06 (solely used): 1 application fipronil: 1 application diclocymet: 3 applications (2 applications at field stage)	Mixing uniformly with bed soil or covering soil in nursery box
	Rice leaf beetle		From the time of sowing (before soil covering) to the day of transplanting		Applying uniformly on the soil in nursery box
	Rice water weevil				
	Rice stem borer				
	Planthoppers				
	Locust				

**Table 2-2** Target pests and application methods

Delaus® Prince® granules 10  
Active ingredient: fipronil 1.0%, diclocymet 3.0%

[Target pests and application methods]

Crop	Target pests	Dosage	Time of applications	Total number of times of applications	Application methods
Rice (nursery box)	Rice blast	[50 grams of Delaus® Prince® granules 10 are applied to a nursery box of 30 × 60 × 3cm packed with soil of about 5L]	Before sowing	Delaus® Prince® granules 10 (solely used): 1 application fipronil: 1 application diclocymet: 3 applications (2 applications at field stage)	Mixing uniformly with bed soil or covering soil in nursery box
	Planthoppers		From the time of sowing (before soil covering) to the day of transplanting		Applying uniformly on the soil in nursery box
	Locust				
	Rice stem borer				
	Rice leaf beetle				
	Rice water weevil				
	Rice leaf folder				

剤の登場に伴い本田での防除回数の低減に大きく寄与しており、昨今の省力化、低コスト化に合致した防除技術であると言える。しかし、これらの防除技術にも改善すべき点があり、農業メーカーと機械メーカーが試行錯誤を繰り返しながら、農業現場でより高く評価して頂ける農業の開発や防除技術の提供を行っていく必要がある。今回、より省力的な病害虫防除技術の開発に向けデラウス® プリンス® 粒剤の播種時処理への展開を図った。この技術の特長として以下の各点が挙げられる。

**【作業の分散化・省力化】**

- ① 移植間際の繁忙期を避け、播種前から移植直前までのどの時期でも薬剤処理が可能。
- ② 施薬機を組み込むことにより一連の播種作業工程の中で薬剤処理が可能。

**【育苗期～本田の病害虫防除】**

- ① 極めて均一な施薬により本田での病害虫防除の安定化が図られる。

- ② 育苗期のいもち病の発生を防ぎ、本田への感染源の持ち込みを最小限に抑えられる。

**【広域防除によるメリット】**

- ① 育苗センターや中～大規模経営農家（請負農家）に播種時処理が普及し、初期防除が徹底されれば地域全体の病害虫密度抑制が期待できる。
- ② 播種時処理により施薬時・運搬時の薬剤飛散が最小限に抑えられ環境保全に寄与できる。

本稿では、デラウス® プリンス® 粒剤の新たな施用技術への展開として水稲播種時処理技術について記述してきたが、その最大の成果は、農家が多額の資金を費やすことなく、時間に余裕がある時にいつでも薬剤処理ができる技術を開発できたことである。今後とも農業現場からの要望に的確に応えられるように、関係機関との連携を密にしながら、更なる省力的・効率的な防除技術の確立に努めていくと同時に、これらの技術が稲作の安定生産に寄与できることを期待したい。

## 引用文献

- 1) 農業施用技術確立推進事業幹部会 (2000): 植物防疫 第54巻 第1号 P38 - 39
- 2) 根本 文宏 (1998): 今月の農業 4月号 P48 - 51
- 3) 城所 隆 (1998): 今月の農業 11月号 P60 - 63
- 4) 小川 正臣, 佐原 政志, 浦川 素良, 小栗 幸男 (2000): 日本植物病理学会報 66巻 3号 P304

## (講演要旨)

- 5) 小栗 幸男 (2001): 植物防疫 第55巻 第1号 P23 - 26
- 6) 小栗 幸男, 真鍋 明夫, 山田 好美, 井上 雅夫, 中野 実, 門岡 織江, 安斉 公: 住友化学誌 技術誌 2001-I P4 - 13
- 7) 小川 正臣, 佐原 政志, 小栗 幸男 (2001): 日本植物病理学会報 67巻 2号 P219 (講演要旨)

## PROFILE



小川 正臣  
*Masaomi OGAWA*  
住友化学工業株式会社  
農業化学品研究所  
主任研究員



浦川 素良  
*Motoyoshi URAKAWA*  
住友化学工業株式会社  
農業化学品研究所  
主任研究員



# 白紙光沢に関する考察

日本エイアンドエル(株) ラテックス研究所  
北村典子

## A Study of Sheet Gloss

Nippon A&L INC.  
Latex Research Center  
Noriko KITAMURA

The tendency to improve the quality of coated paper becomes more and more marked in these years. In connection with this, the demand of increasing sheet gloss of coated paper is also rising.

In our previous paper, we studied sheet gloss and surface roughness of coated paper and found the good relation between sheet gloss and roughness-width larger than pigment size.

In this paper, we focus on the effect of volume change of coating color and constriction of base paper during drying process on surface roughness. To study the properties of coating color and the constrictions of base substance, coating colors are prepared changing in total solids, pigments and water retention agents and are coated on base paper and polyester film.

The result shows that sheet gloss of coated paper depends strongly on volume change of coating color during drying process ; the smaller the volume change of coating color during drying process, the higher the sheet gloss of coated paper. This tendency is same in case of coating on base paper and coating on polyester film. Namely, the coating color, the volume change of which is small during drying process, gives high sheet gloss to the coated paper and such influence is superior to that of the constrictions of base paper which arise from the poor water retention of coating color.

### はじめに

我々の身の回りにある多くのカラー印刷物には、塗工紙が使用されている。塗工紙は紙（原紙）表面にカオリン（クレイ）や炭酸カルシウム等の白色顔料とバインダーを主成分とした塗料を塗布した、白さ、平滑性、インキ受理性等の印刷適性に優れる紙である。

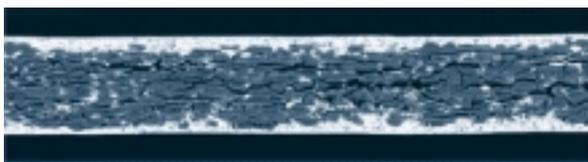


Fig. 1 Cross Section of Coated Paper (SEM Image)

る。Fig.1 に市販塗工紙の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した像を示すが、原紙の表面に塗工層が形成されている様子がよく分かる。

日本エイアンドエルでは、塗工紙の塗料用バインダーとして使用されるSBR ラテックスを製造している。SBR ラテックスはスチレン（S）、ブタジエン（B）を主な成分とした合成ゴムラテックス（ゴム成分がサブミクロンのオーダーでコロイド状に分散した水性分散液）で、塗工紙の塗料用バインダーとしてデンブン等と共に最も一般的に用いられている。SBR ラテックスは単に接着剤として塗工層の強度に寄与するだけでなく、塗工層の構造に対しても影響を持ち、塗工紙の品質上最も重要な外観や印刷適性と深く関係する。日本エイアンドエルでは、より優れた塗工紙用SBR ラテックスを開発するため、従来よりラテックス自身

の研究と同時に塗工層と塗工紙物性についても種々の研究、解析を行ってきた。今回はそれらの研究、解析の中から塗工紙の白紙光沢に関する研究結果を紹介したい。

## 序論

近年、塗工紙の高品質化への傾向はますます顕著になっており、それに伴い塗工紙の白紙光沢への要求も高まる一方である。

塗工紙の白紙光沢は、塗工層に用いられる顔料の形状やサイズに大きく影響される。このため従来より塗工紙の白紙光沢は、顔料のサイズである1~2 $\mu\text{m}$ スケールの表面平滑性と関係があると云われていた。

一方、我々はテーブルで作成したモデル塗工紙を用いて、塗工紙の白紙光沢は、顔料のサイズよりも大きな表面粗さ ( $S_m$  : 凹凸の平均間隔) と良い相関があることを見だし、顔料のサイズよりも大きな表面平滑性もまた塗工紙の白紙光沢を左右する大きな要因であることを示した<sup>1)</sup>。

今回は前報の結果を踏まえ、このような顔料のサイズよりも大きな表面平滑性へ影響を及ぼす要因についてさらに追求し、それらの要因と白紙光沢の関係について解析することにした。今回の検討では、塗工層が形成される乾燥工程での塗料の体積変化と塗料の保水性に起因する原紙の収縮性に着目した。これらについて解析するため、塗料固形分、顔料種、保水剤種を変えた塗料を準備した。また原紙への浸透性の影響を比較するため、塗工原紙の他にポリエステルフィルムにも塗工した。

## 実験

### 1. 塗工原紙

塗工には、坪量61.0g/m<sup>2</sup>の塗工原紙と坪量138.8g/m<sup>2</sup>のポリエステルフィルムを用いた。

### 2. 塗料配合

Table 1に今回の塗料配合を示す。顔料には、1級カオリン(2 $\mu\text{m}$  > 90~94%)、微粒カオリン(2 $\mu\text{m}$  > 97%)、デラミネートカオリン(扁平率の高いカオリン: 2 $\mu\text{m}$  > 90%)、重質炭酸カルシウム(2 $\mu\text{m}$  > 90%)を用いた。また、保水剤には澱粉とカルボキシメチルセルロース(CMC)を用い比較を行った。ラテックスは、粒子径: 150nmのものを用い、配合部数は10部で一定とした。塗料固形分は基準を60%とし、1級カオリン、重質炭酸カルシウムの単独系では、固形分を3水準変化させた。また塗料のpHはNaOHで約9.5に調整した。

**Table 1** Coating Color Recipe

	A	B	C	D	E	F
No.1 Clay (pph)	100	50				50
Fine Clay (pph)			50			
Delaminated Clay (pph)				50		
GCC (pph)		50	50	50	100	50
Starch (pph)	3	3	3	3	3	
CMC (pph)						0.15
Latex* (pph)	10	10	10	10	10	10
Solid Content (%)	64, 60, 56	60	60	60	68, 64, 60	60

GCC: Ground Calcium Carbonate  
Latex: 150nm $\phi$

### 3. 塗工・乾燥条件

塗工は、枚葉式のラポコーター MLC-100L を用いた。各条件についてはTable 2に示す。

**Table 2** Coating, Drying, Calendering

Coating	Coater	MLC-100L
	Coating Speed	10m/min, 1m/min
	Coat Weight	14g/m <sup>2</sup>
Drying	Air Temp.	210
	Airflow	36m/sec
	Oven Temp.	135
	Drying Time	5 sec
Calendering	Non-calendered, 50 × 20kg/cm, 50 × 100kg/cm	

### 4. 評価及び分析方法

#### (1) 塗料の沈降体積 (顔料やバインダーのインタラクションの評価)

遠心分離機により塗料を液層と固層に分離させ、固層部 (顔料部) の高さを測定した。固層部の高さが高いほど、顔料間の物理的な反発が強い、もしくは顔料とバインダーのインタラクションが強いと解釈した。

#### (2) 白紙光沢

白紙光沢は、光沢度計 GM-26D (75度、村上色彩技術研究所製) で測定した。

#### (3) 表面粗さ $S_m$ (凹凸の平均間隔)

表面粗さ  $S_m$  は、非接触型の表面形状解析装置 SAS-2010 (明神工機製) を用い、4mm × 2mm の面積で40万ポイントの測定を行った。粗さカットオフの値は、0.5mmを用いた。

#### (4) 塗料の乾燥前後の体積変化率

アプリケーションにてポリエステルフィルム上に塗膜を作成し、室温乾燥後、塗膜の幅と厚みを測定し、乾

乾燥後の塗膜の断面積  $S$  ( $\text{mm}^2$ ) を計算した。アプリケーションの厚みと幅から理論断面積  $S_0$  を算出し、下式により体積変化率を計算した。数値が大きいほど、乾燥前後での体積の変化が大きい。

$$\text{体積変化率}(\%) = \{1 - (S/S_0)\} \times 100$$

## 結果及び考察

### 1. 市販塗工紙の白紙光沢と表面粗さ（前報の再現）

実験に先立ち、市販塗工紙（キャストコート紙～A3コート紙及びマット紙）の白紙光沢と表面粗さを測定し、前報の結果の確認を行った。Fig. 2 に示すとおり、顔料種、原紙、カレンダー処理条件等製造方法が大きく異なる市販塗工紙においても、白紙光沢と表面粗さ  $S_m$ （顔料サイズより大きな  $5 \sim 20 \mu\text{m}$  粗さ、すなわち波長が  $10 \sim 40 \mu\text{m}$  の粗さ）との間には相関係数  $R^2$  値が  $0.97$  と非常に良い相関が見られた。

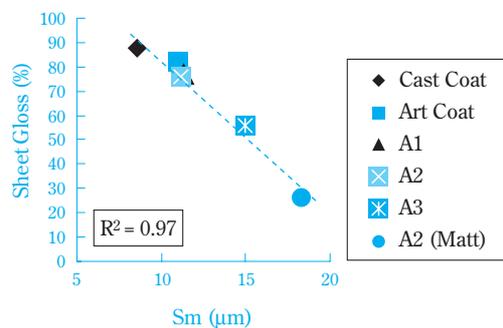


Fig. 2 Surface Roughness ( $S_m$ ) vs. Sheet Gloss

### 2. 塗料の物性

Table 3 に今回準備した塗料の、Brookfield 粘度（Low-shear 粘度）、High-shear 粘度、AA-GWR 脱水量（保水性）、沈降体積を示す。

Table 3 Property of Coating Color

Coating Color	Solid Content		HSV (mPa-s)	AA-GWR	Sediment Volume (%)
	(%)	(mPa-s)		Dewatering ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	
A No.1 Clay 100pph	64	1790	50	53.4	-
A	60	830	25	68.3	58
A	56	400	15	81.6	-
B No.1 Clay 50pph	60	520	23	87.7	58
C Fine Clay 50pph	60	484	19	98.3	59
D Delaminated Clay 50pph	60	576	30	81.2	60
E GCC 100pph	68	1646	45	55.2	-
E	64	680	28	78.8	-
E	60	266	18	97.9	55
F No.1 Clay 50pph (CMC)	60	640	17	115.7	63

BFV: Brookfield Viscosity

HSV: High-shear Viscosity

塗料の脱水量は、AA-GWR を用いて測定した数値で、フィルターを介して塗料から原紙に移動する単位時間当たりの水の量である。塗料の脱水量は  $A < D < B < C = E < F$  の順に多くなり、この順で塗料の保水性が低下していることを示している。またカオリン、重質炭酸カルシウム単独系での比較をすると、64%の1級カオリンと68%の重質炭酸カルシウム単独塗料の脱水量がほぼ同じレベルになっていた。

沈降体積を見ると、顔料種違いではデラミネートカオリン 微粒カオリン 1級カオリン > 重質炭酸カルシウムの順に沈降体積が小さくなっており、無定形の炭カルは最密充填しやすくなっていると推測される。またCMCは澱粉に比べて沈降体積が大きく、顔料とのインタラクションが強いと考えられる。

### 3. 白紙光沢と表面粗さ

各塗工紙における白紙光沢と表面粗さ  $S_m$  の結果を Table 4 に示した。白紙光沢が最も高い配合はA（1級

Table 4 Relation of Sheet Gloss, Surface Roughness

Coating Color	Solid Content (%)	Sheet Gloss (%)			Surface Roughness $S_m$ ( $\mu\text{m}$ )		
		Calendering			Calendering		
		Non-calendered	20kg/cm	100kg/cm	Non-calendered	20kg/cm	100kg/cm
A No.1 Clay 100pph	64	28.6	61	71.3	23.7	15.5	13
A	60	26.3	58.2	69	23.6	15	13.4
A	56	24.2	57	67.6	24.8	15.4	13.3
B No.1 Clay 50pph	60	20.8	49.9	63.2	26.5	15.5	13.5
C Fine Clay 50pph	60	24	51.8	64.2	24.8	15.8	12.9
D Delaminated Clay 50pph	60	19.4	48.1	61.3	24	15.3	12.7
E GCC 100pph	68	20.6	39.9	52	25.8	15.1	13.2
E	64	17.1	37	49.5	27.9	16.7	14.1
E	60	14.5	34.5	46.7	28.1	16.9	14.1
F No.1 Clay 50pph (CMC)	60	22.3	55.7	69.1	28.7	17.6	14.6

カオリン100部)であった。次いでC > F > B > Dの順に低くなり、最も光沢が低かったのはE(重質炭酸カルシウム100部)であった。

Fig.3に、カレンダー条件と白紙光沢の関係を示す。各塗料配合を比較すると、カレンダー応答性(カレンダー処理による光沢の向上)が最もよかったのはF(CMC)、次いでA(1級カオリン100部)であり、最も応答性が劣っていたのはE(重質炭酸カルシウム100部)であった。ただし、カレンダー応答性に差はあるものの、光沢の発現性の傾向については逆転することなく、塗沫紙(カレンダー未処理の紙)の状態が光沢がほぼ決定されている結果となった。この傾向については、前回の実験<sup>1)</sup>においても同様の結果が得られている。同じカオリン/重質炭酸カルシウム比で比較すると、顔料種によるカレンダー応答性に差はなかった。

なお、塗沫紙ではA(1級カオリン100部)より白紙光沢が劣っていたF(CMC)は、線圧を100kg/cmまで上げることにより、1級カオリン単独系とほぼ同じ光沢が得られていた。

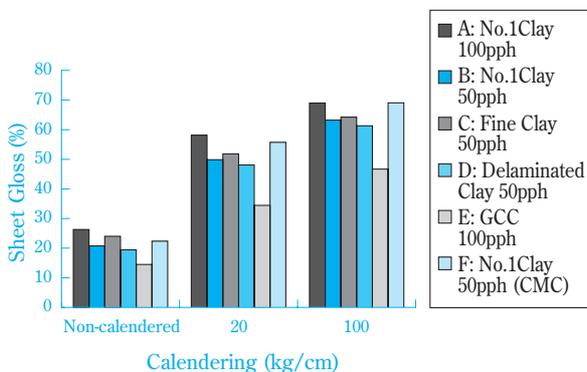


Fig. 3 Relation between Sheet Gloss and Calendaring

また、白紙光沢と表面粗さSmの関係を図4、Fig.5に示した。Fig.4は、カレンダー条件違いも含

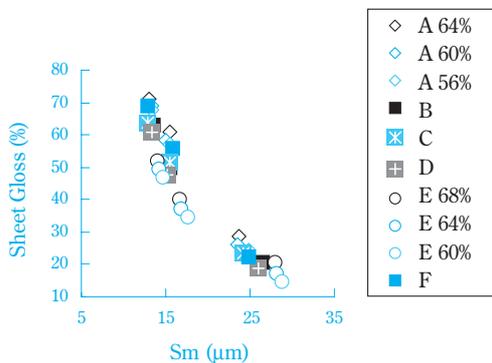


Fig. 4 Surface Roughness (Sm) vs. Sheet Gloss (All Samples)

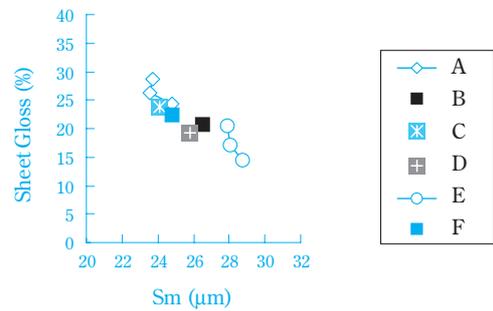


Fig. 5 Surface Roughness (Sm) vs. Sheet Gloss of Non-calendered Sample

め全体の相関、Fig.5はカレンダー応答性の影響を受けない未処理の紙(塗沫紙)の部分のみの相関である。どちらもR<sup>2</sup>値: 0.89、0.82と良い相関を示した。

#### 4. 塗料の乾燥前後の体積変化

以上の結果は原紙に塗工したサンプルを解析した結果であるが、塗工~乾燥過程での原紙の膨潤収縮の影響がかなり含まれていると思われる。

そこで次に、膨潤収縮性の影響がないポリエステルフィルムに塗工した場合の白紙光沢を測定した。また塗料自身が乾燥前後でどの程度体積が変化するかについて、前述の式より体積変化率を求めた。結果をTable 5に示す。

Table 5 Sheet Gloss of Coated Samples (Paper and Film)

Coating Color	Solid Content (%)	Sheet Gloss of Non-calendered Sample (%)		Volume Change (%)
		Coated Paper	Coated Film	
A No.1 Clay 100pph	64	28.6	49.6	-
A	60	26.3	48.7	31.8
A	56	24.2	47.3	-
B No.1 Clay 50pph	60	20.8	33.9	40.1
C Fine Clay 50pph	60	24.0	42.5	40.4
D Delaminated Clay 50pph	60	19.4	30.4	39.7
E GCC 100pph	68	20.6	35.9	-
E	64	17.1	24.8	43.2
E	60	14.5	24.1	-
F No.1 Clay 50pph (CMC)	60	22.3	41.0	35.8

Fig.6に塗工フィルムの白紙光沢と塗料の乾燥前後の体積変化率との関係を示すが、塗料が乾燥する際の体積変化率が小さいほど、塗工フィルムの白紙光沢が高いという結果であった。乾燥する際に体積の変動が少ない方が、塗工層表面が平滑になり、光沢が高いものと推測される。尚、微粒カオリンを使用したCは他の塗料に比べ体積変化率の割に白紙光沢が高いようであるがこの原因については明らかではなく、

現在調査中である ( $R^2$  値は、C を含む場合は0.71、C 除いた場合は0.97 であった)。

また、原紙へ水分が移動し原紙の膨潤収縮した状態の塗工紙の白紙光沢と、膨潤収縮していない塗工フィルムの白紙光沢の比較を行った。結果をFig.7に示すが、塗工フィルムの白紙光沢が高いものは、塗工紙の白紙光沢が高いという非常に良い相関 ( $R^2$  値：0.94) が得られ、光沢の発現性が逆転することはなかった。

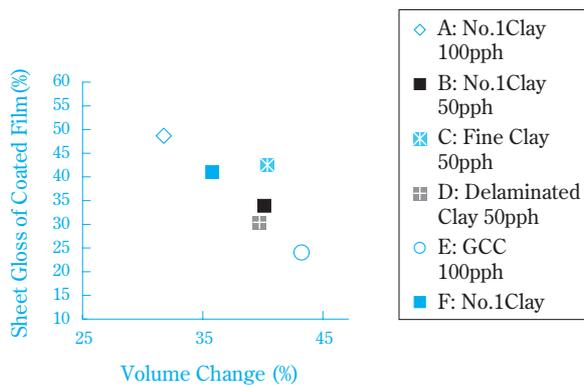


Fig. 6 Volume Change of Coating vs. Sheet Gloss of Coated Film

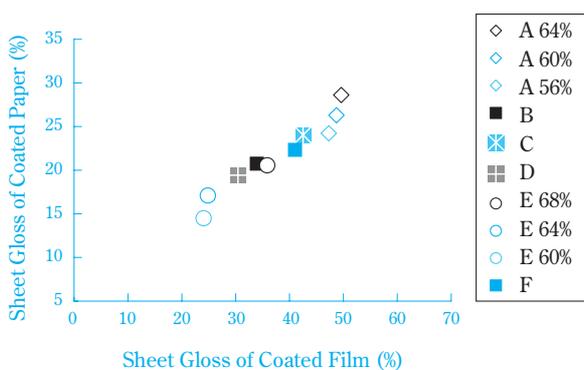


Fig. 7 Sheet Gloss of Coated Film vs. Sheet Gloss of Coated Paper

## 5. 原紙への水分の移動による膨潤収縮の影響

ここで1級カオリン単独系と重質炭酸カルシウム単独系で塗料固形分を変えた場合について、AA-GWRによる塗料の脱水量と白紙光沢の関係について比較した。結果をFig.8に示す。1級カオリン単独系に比べて、重質炭酸カルシウム単独系は脱水量すなわち原紙への水分移動が多く、最終的な塗工紙の白紙光沢が低下した。ただし、塗料固形分を上げて脱水量を少なくしても、重質炭酸カルシウムは1級カオリンよりも光沢の発現性が劣ることが判った。これは、顔料の形状の差やFig.6に示した塗料の体積変化率による差と考えられる。

重質炭酸カルシウムが1級カオリンよりも光沢の発

現性が低いのは、原紙への水分移動が多く原紙の収縮性が大きいことに加えて、配向しない顔料形状及び塗料の乾燥工程で体積変化が大きいことで塗工紙表面が粗くなったためと推測される。

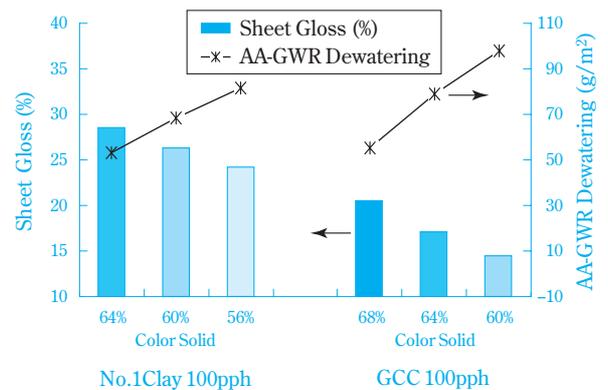
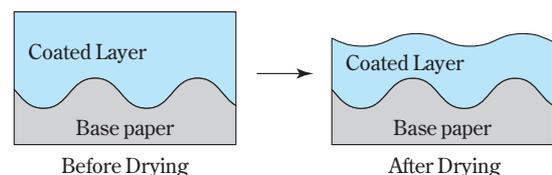


Fig. 8 Sheet Gloss vs. AA-GWR Dewatering

## 6. 塗料の乾燥前後の体積変化と表面粗さについて

塗料の乾燥前後での体積変化が大きい場合、体積変化が小さい場合に比べて、塗工紙表面が粗くなるという現象を説明するため、塗工原紙の粗さ(凹凸)を考慮したFig.9のようなモデルを考えた。Fig.9(b)のとおり、体積変化が大きい塗料の方が原紙の粗さをひろいやすく、塗工層表面がより粗くなると考えられる。

(a) Small Volume change



(b) Large Volume change

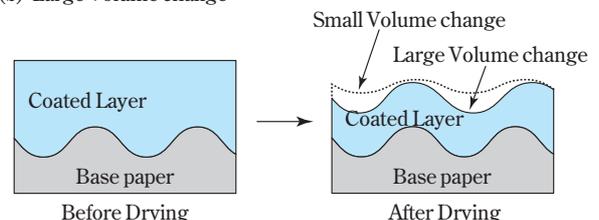


Fig. 9 Volume Change of Coated Layer Before and After Drying

## まとめ

塗工紙の白紙光沢は、顔料粒子のサイズよりも大きい表面粗さと良い相関がある。この粗さが発生する要因として、塗料中の水分が原紙へ移動すること

による原紙の膨潤収縮と、塗料の乾燥工程での体積変化が考えられる。

今回の検討では、原紙の膨潤収縮の影響については塗料の保水性という観点から調べた。その結果、塗料の保水性が低下するほど（塗料からの脱水量が大きくなり原紙の膨潤収縮が大きくなるため）白紙光沢も低下するという傾向が見られた。一方、塗料が乾燥する際の体積変化が小さい塗料は、塗工層の表面が平滑であり、たとえ保水性が劣っていても、塗工紙の光沢が高いという結果が得られた。

すなわち、今回の実験では最終的な塗工紙の白紙光沢に対する影響は、塗料の保水性に起因する原紙の収縮性よりも塗料の体積変化率の方が大きいと思われた。

以上のことから、下記のような観点から塗料と原紙の組み合わせを最適化すれば白紙光沢の高い塗工紙を得られると思われる。

- 1) 乾燥前後の体積変化率の小さい塗料を選定する。  
（物理的すなわち顔料の形状及び粒度分布の組み合わせで最密充填しにくい顔料を選定する、顔料とのインタラクションが強いバインダーを選定する等）
- 2) 原紙の膨潤収縮性を小さくする。（塗料の保水性をよくする、原紙のバリアー性を上げる等）

## おわりに

塗工紙の白紙光沢については顔料の影響が大きいと考えられていたこともあり、SBR ラテックスから白紙

光沢の改良に取り組むことは少なかった。しかし、今回塗料の乾燥時の体積変化率が白紙光沢に影響するということが明らかになったことから、新たにSBR ラテックスでも塗工紙の白紙光沢を改良できる可能性が見えてきた。今回の知見が新たなSBR ラテックスの開発に繋がるよう努めていきたい。

（本報告は、平成15年度紙パルプ技術協会年次大会で発表した内容に加筆したものである。）

## 引用文献

- 1) 椎山 栄介, 紙パ技術協紙, 57 (6) 70 - 76 (2003)

本検討では直接引用していないが、過去報告されている塗工紙の白紙光沢に関する研究や解説書を参考にまとめた。

- 2) E.J.Heiser and A.Shand, TAPPI, 56 (1) 70 (1973)
- 3) E.J.Heiser and A.Shand, TAPPI, 56 (2) 101 (1973)
- 4) E.H.Rossin, PULP & PAPER, 7, 57 (1974)
- 5) B.Alince and P.Lepoutre, TAPPI, 63 (5) 49 (1980)
- 6) F.Hoshino and S.Fukaya, TAPPI Advanced Coating Fundamentals (1993)
- 7) コーティング, 紙パルプ製造技術シリーズ⑧, 紙パルプ技術協会
- 8) L.F.Gate and K.Leaity, TAPPI Coating Conference Proceeding, p.473 (1991)

## PROFILE



北村 典子  
Noriko KITAMURA

日本エイアンドエル株式会社  
ラテックス研究所  
主任研究員

# トキシコゲノミクス研究の 現状と展望

住友化学工業(株) 生物環境科学研究所

山田 徹  
住田 佳代  
斎藤 幸一

## Overview of Current State of Affairs and Perspectives on Toxicogenomics.

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Environmental Health Science Laboratory

Toru YAMADA

Kayo SUMIDA

Koichi SAITO

In the field of toxicology, recent advances in genomics research has led to the development of toxicogenomics, a novel research field enabling us to analyze chemical toxicities or side-effects at the level of gene expression. While participating in public toxicogenomics projects, we are also concentrating on in-house toxicogenomics studies to establish novel and efficient toxicological screening methods and to clarify the mechanisms of toxicants. Here, we will review current trends and perspectives on toxicogenomics, including examples from our own research.

### はじめに

近年のゲノム研究の進展により、ヒトだけではなくラットやマウスといった実験動物に関するゲノム情報が充実し、毒性研究の分野においてもゲノム技術を取り入れた手法が盛んになってきた。従来から単一遺伝子、あるいは数個の遺伝子の動きを調べ、化学物質の毒性機構を解析する研究が行なわれてきたが、最近の遺伝子情報の膨大な集積と、網羅的に遺伝子の動きを解析できるDNAチップ(DNAマイクロアレイとも言う)の開発により、従来とは全く異なった、次元の高い解析が可能となった。この技術的革新が、トキシコゲノミクスと呼ばれる新しい毒性研究の分野を切り開いた。

当所においても安全性研究の深遠化と高速化を目標に、効率的な医薬品開発のためのスクリーニング系の構築や、毒性発現機構解明を目指して、住友製薬ゲノム科学研究所と共同で、トキシコゲノミクス研究に対して取り組んでいる。また、他機関と共同体を形成し、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)のトキシコゲノミクスプロジェクトに対しても積極的に参画している。本稿で

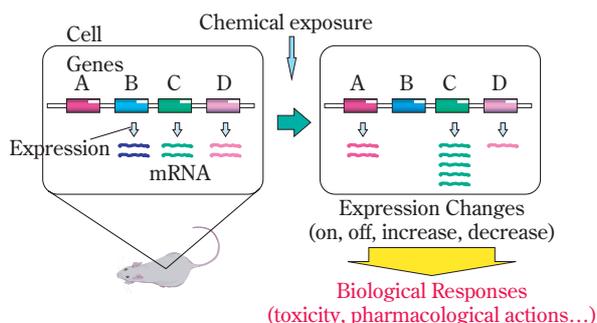
は、トキシコゲノミクス研究の世界的な情勢と展望について概説するとともに、当所の取り組みの一部についても紹介する。

### トキシコゲノミクスについて

#### 1. トキシコゲノミクスとは

トキシコゲノミクスとは、トキシコロジー(毒性学)とゲノミクス(ゲノム科学)を合わせた造語であり、化学物質が特定の臓器・組織に及ぼす毒性や副作用を遺伝子レベルで解析する研究のことである<sup>1)</sup>。広義には、タンパク質の動きを研究するプロテオミクスや、代謝物の挙動を網羅的に把握するメタボノミクスも含むいわゆる「-オミクス」全体を利用した毒性研究を指す場合もある。生体内では常にさまざまな反応が起きているが、この反応を引き起こす源をたどると遺伝子の量的な動き、即ち遺伝子発現の変動に行き着く。生物は外的な変化に対応し生命を維持するために、遺伝子の発現量を変化させ、生体内の反応を様々に制御している。今、生体が化学物質に曝露されたとすると、その化学物質の影響を受け、遺伝子の発現状態が変化する(Fig. 1)。生体の反応

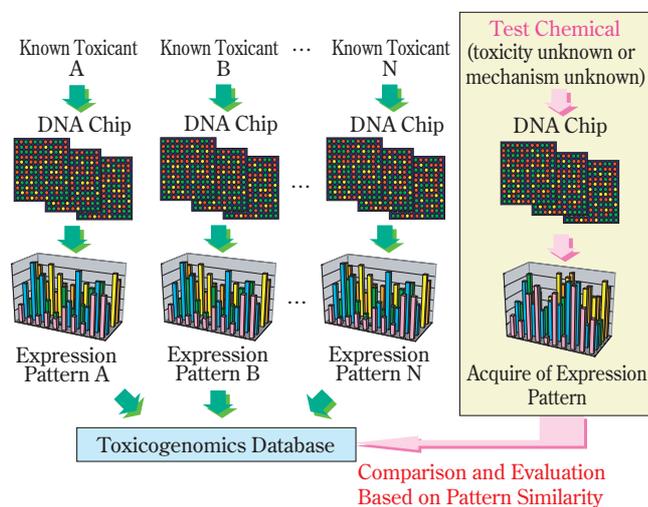
性は再現性がよいため、同じような影響を受ければ類似の遺伝子発現の変動を示すと考えられている<sup>2)</sup>。このような仮定のもと、遺伝子発現の類似性を基礎にして、化学物質の毒性を検知することがトキシコゲノミクスの考え方である。



**Fig. 1** Gene Expression Changes after the Treatment with Chemicals

## 2. トキシコゲノミクス研究の進め方

本研究で用いられる手法はパターン認識であり、解析の対象となる遺伝子は機能が必ずしも既知である必要はない。網羅的な解析により、化学物質の毒性・副作用を特徴づける遺伝子群を選択し、そのパターンを把握すればよい。薬理作用を遺伝子発現から解析するファーマコゲノミクスという手法があるが、手法的には違いはない。トキシコゲノミクスとファーマコゲノミクスの違いは、対象としている化学物質の作用が、毒性であるか、あるいは薬理活性であるかの違いだけである。トキシコゲノミクス研究の実際的手法としては、まず種々の毒性作用を持つ化学物質の遺伝子発現を調べてデータベースを作っておく。用いる実験系はラットなどの実験動物の場合もあれば、培



**Fig. 2** Representative Method for Toxicogenomics

養細胞を用いたin vitroの系も可能である。次に、新たな化学物質の遺伝子発現を同じ実験条件下で調べ、データベースにある既知化学物質の遺伝子発現と比較する (Fig. 2)。最終的には、データの類似性をもとに化学物質の毒性を判定する。また、既存の文献情報などから、多くの遺伝子は、その性質が良く知られている。従って、データベースがない状況下でも、発現変動を示す遺伝子の性質を調べ、その発現変動の意義が理解できれば、化学物質の毒性を把握することが可能な場合もある。

## 3. トキシコゲノミクス研究の応用性と支える技術

本研究の利用目的としては、(1)特定の臓器、組織に対する毒性を特徴付けるマーカー遺伝子群の発掘や、(2)これを利用した化学物質の毒性予測スクリーニング系の構築に用いることが挙げられる。また、(3)毒性発現機構が同定されていない化学物質について、その毒性機構を解明する手がかりとして、発現の変動する遺伝子を調べることにも用いられる。トキシコゲノミクスの手法を支える技術は網羅的遺伝子発現解析であり、DNAチップがその代表例である。DNAチップの手法に関しては、既報<sup>3,4)</sup>を参照されたい。トキシコゲノミクス研究では取り扱うデータ量も膨大であり、かつパターン認識や類似パターンの同定・抽出といった操作が解析上不可欠である。このようなデータの整理、保存、解析には情報科学的な手法が必須となってくる。このようにトキシコゲノミクスは従来の毒性学に加えて、ゲノム科学や情報科学を融合した土壌の上に成り立っている研究分野である。

## トキシコゲノミクス研究の一般動向

以前から、遺伝子の発現変動を調べ、化学物質の毒性機構の解明に利用する研究が行われてきた。その結果、特定の毒性を持つ化学物質は、特有の遺伝子発現の変動を惹起することが明らかとなった。その後、DNAチップが開発され網羅的な発現解析に時代は移った。この流れの中で、網羅的な遺伝子発現解析の有用性にいち早く着目し、毒性研究への応用を進めたのが米国の国立環境健康科学研究所 (National Institute of Environmental Health Science, NIEHS) および発現解析に特化したベンチャー企業である。以下に現在のトキシコゲノミクス研究の動向について概説する。

### 1. 公的・非営利研究機関の取り組み

NIEHSは米国国立衛生研究所 (National Institute of Health, NIH) の毒性部門の研究機関であり、2000年初めに毒性研究用のDNAマイクロアレイToxChip

を開発し、トキシコゲノミクス研究を開始した。この成果を基にNIEHSは、2000年9月には国立トキシコゲノミクスセンター（National Center for Toxicogenomics, NCT）を組織した<sup>5</sup>。NCTはNIEHS内でのトキシコゲノミクス研究のまとめ役を果たすだけでなく、外部との共同研究を行い、米国におけるトキシコゲノミクス研究の推進役を果たしている。現在、NCTはNIHから3,700万ドルの研究費を獲得し、米国内の5つの公的研究機関と共同で研究コンソーシアムを立ち上げ、トキシコゲノミクス研究を行っている。この研究コンソーシアムを通じて、遺伝子発現実験および解析手法の標準化や解析ツールの開発、種差や用量反応性を考慮した毒性化学物質特異的な遺伝子発現パターンの評価や毒性マーカーの発掘、トキシコゲノミクスデータベースの構築を目指している。この他米国では、食品医薬品安全局（Food and Drug Administration, FDA）傘下の研究機関であるNational Center for Toxicological Researchにおいても医薬品関連のトキシコゲノミクス研究が進められている他、各大学ではそれぞれの研究領域に応じた毒性研究にトキシコゲノミクスの手法を用いている。

欧州ではドイツのFraunhofer研究所の毒性・実験医学研究所がトキシコゲノミクスプロジェクトを進めている。このプロジェクトは州政府等からの資金を基に、医薬品や農薬、典型的な毒性化学物質の初代培養ヒト肝細胞、ラット肝細胞およびラットにおける遺伝子発現データを採取し、データベースの構築を目指している。彼らは2002年度で既に30以上の化学物質のデータを取得している<sup>6</sup>。

産官学が協力する国際NGOの国際生命科学協会（International Life Science Institute, ILSI）では、その環境保健科学研究所において、メカニズムに基づくリスクアセスメントへのゲノミクスの応用研究委員会（通称ゲノミクス研究委員会）を発足させ、トキシコゲノミクスに関する国際的な共同研究を開始した。対象とする毒性は肝傷害、腎傷害および遺伝毒性の3種類で、それぞれワーキンググループを組織し、マイクロアレイ実験を推進した。現在、第一段階の実験とデータ分析は完了し、つい先般その結果が学術誌に発表された<sup>7</sup>。また、ILSIは欧州分子生物学研究所（European Bioinformatics Institute, EBI）と共同でデータベースの開発および分析ツールの開発を行っている。構築されるデータベースは今後公開される予定である。ILSIの共同研究の特徴は、各研究機関が現在利用しているDNAマイクロアレイ/DNAチップのシステムを利用したものであり、各機関まじまじのシステム、解析方法をそのまま統一してデータベースにするというマルチプラットフォームに対応したものである。

我が国においても、現在、トキシコゲノミクス研究が盛んとなってきており、以下に述べるNEDOおよび厚生労働省のプロジェクトでは、欧米に先んじた研究成果が得られつつある。

## 2. NEDOトキシコゲノミクスプロジェクト

### (1) プロジェクトの目的

化学物質の総合的な管理の観点から、化学物質の持つ有害性（ハザード）を評価することは重要である。有害性の評価上、長期毒性（発がん性、催奇形性等）を調べることは重要であるが、多額の費用（1物質当たり2～3億円程度）、長期間（1物質当たり3年程度）および多数の動物を必要とする。このため、評価の迅速化と低コスト化が緊急の課題となっている。本プロジェクトではトキシコゲノミクス研究を応用し、発がん性評価のためのDNAマイクロアレイを開発及び実験手順を策定し、高精度で低コストかつ短期間で発がん性予測手法を開発することを目的としている。目標としては、従来の長期毒性試験に比べてコストを約1/100、期間を1/50～60程度にする新規な予測手法を開発することを目指している。

### (2) 組織・運営体制

本プロジェクトは、名古屋市立大学の白井智之教授をプロジェクトリーダーとして、財団法人化学物質評価研究機構、株式会社三菱化学安全科学研究所、および当社が研究共同体を形成し（Fig. 3）平成13年度から5カ年計画で実施している。トキシコゲノミクス研究開発本部に有害性評価システム開発推進委員会（委員長：名古屋市立大学 伊東信行名誉教授）を配し、関連分野の専門家から助言を受けている。

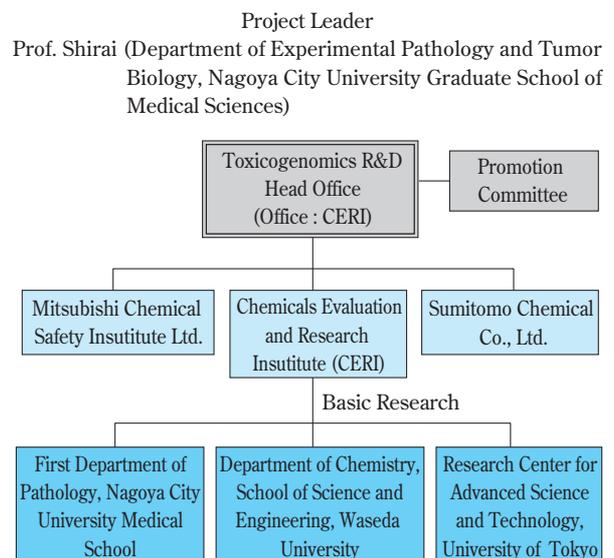


Fig. 3 Organization of NEDO Project

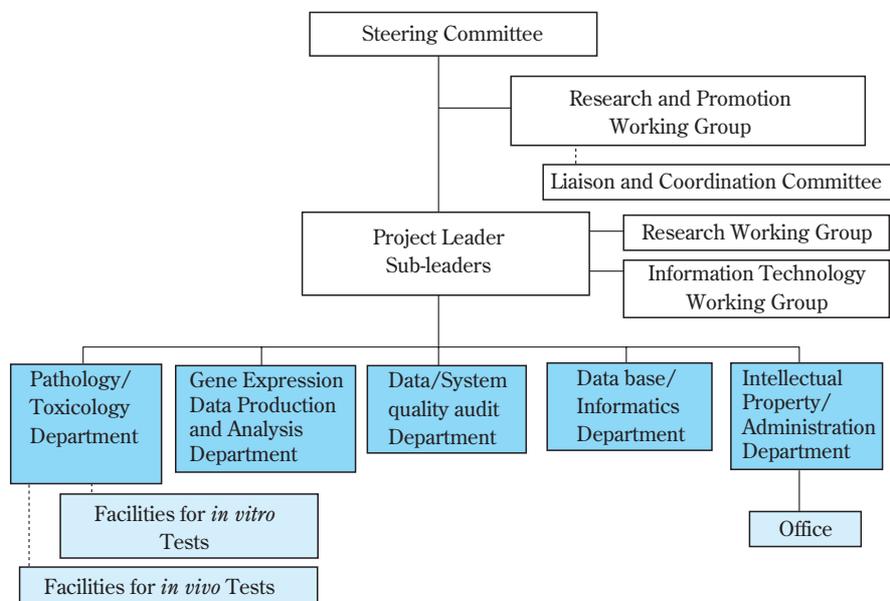


Fig. 4 TGP Project Organization Chart

### (3) 研究概要

本プロジェクトの目標として、変異原性及び発がん性の有無が既に判明している化学物質の遺伝子発現プロファイルデータを収集・解析し、発がん性物質に特有の遺伝子発現パターンや特異的マーカー遺伝子を決定することにある。この目的のためにDNAマイクロアレイを自製するとともに、投与方法や、臓器の採材・凍結保存方法などを含む標準プロトコルを確立した。その上でラットに対し化学物質を28日間反復投与し、経時的に採材して遺伝子発現解析を行っている。計画では、合計で約90物質の遺伝子発現プロファイルデータを収集し、血液生化学的検査及び病理組織学的検査の結果と併せて総合的に解析することにより化学物質の発がん性を評価・予測する手法の確立を目指している。また、基礎研究としてタンパク質の発現解析（プロテオミクス研究）、有害性評価の補完情報を収集するためのラット及びヒトの肝細胞を用いた遺伝子発現プロファイルの比較なども行なっている。

## 3. 厚生労働省トキシコゲノミクスプロジェクト

### (1) プロジェクトの目的

新医薬品の候補物質をヒトに投与する前には、種々の非臨床試験によって幾重にも安全性の確認が行われる。しかしながら、それでも実際にヒトに投与した際、予期せぬ副作用が発生することがある。また、副作用の発生頻度が低いために投与規模の比較的小さい臨床試験では見過ごされ、市販後に初めて明らかとなるような副作用もまれに存在する。このような観点から、本プロジェクトでは、ヒトでの医薬品による副作用報告が多い肝毒性および腎毒性を対象に、ど

の化学物質がどの遺伝子に影響して副作用を起こすかを解明することによって、副作用がより少ない医薬品づくりを可能とする安全性の評価・予測システムを構築することを目的としている。

### (2) 組織・運営体制

医薬品の安全性予測のための大規模データベース構築は、個々の研究施設、大学、あるいは単独の製薬企業では費用（資金）、時間（期間）の面で困難である。そこで国立医薬品食品衛生研究所と製薬企業17社が共同し、各参加組織が専門知識、人材、コストを出し合って、平成14年度から5年計画でトキシコゲノミクスプロジェクトをスタートさせた。本プロジェクトについては、住友製薬が参加している。組織体制として、インフォマティクス分野担当企業も含めた共同体制をとっている（Fig. 4）。

### (3) 研究概要

化学物質をラット、ラット初代肝細胞及びヒト培養肝細胞に暴露した際の標的組織における経時的な遺伝子発現プロファイルを、マイクロアレイを用いて網羅的に解析するとともに、従来型の毒性マーカーについても測定を行なっている。主な標的組織として肝臓・腎臓を設定している。これらの情報を基に毒性データベースを構築する。データベース構築の考え方として、毒性変化に関連して変動する遺伝子群を解析し毒性発現メカニズムを解明すること、および既知毒性物質との発現変動遺伝子群の比較情報から未知化学物質の毒性を予測するという2つの視点をおいている。具体的な目標としては、医薬品を含む約150の化学物質の曝露実験を計画している。インフォマ

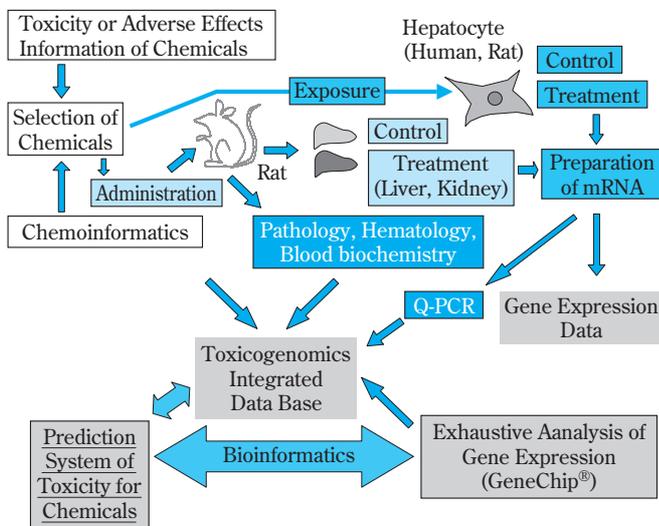


Fig. 5 Schematic Overview of the Project

トキシコゲノミクス技術を活用することにより、創薬研究の早期段階で医薬品候補化合物の安全性を評価・予測するシステムの開発を目指している (Fig. 5)。

#### 4. 製薬企業、ベンチャー企業

公的機関が中心となって実施されているプロジェクトが進行しつつある一方で、米国を中心とした遺伝子発現解析に特化したベンチャー企業がトキシコゲノミクスを事業展開している。その代表例として、Gene Logic 社や Iconix Pharmaceuticals 社などが挙げられる。各社ともそれぞれ特徴をもったトキシコゲノミクスデータベースを構築し、これを基にした毒性予測を事業として行なっている (Table 1)。

欧米の大手製薬企業は、自社独自の取り組みで、あるいは上記ベンチャー企業と共同で、医薬品の開発プログラムにトキシコゲノミクス研究を導入している。初期スクリーニングの段階で *in vitro* の細胞を用いたトキシコゲノミクスを利用し、薬剤の粗いふるい落としをしている。また、リード化合物最適化の後期の段階で、ラットを用いた *in vivo* のトキシコゲノ

Table 1 List of Bioventures concentrating on Toxicogenomics Businesses

Company	Gene Expression Platform	Toxicogenomics Database/Prediction	Features
CuraGen	GeneCalling®	Predictive Toxicogenomics Screen (PTS)	Hepatotoxicity prediction services and contract gene expression profiling
Gene Logic	Affymetrix GeneChip	ToxExpress/ToxSuite/ToxScreen	Reference database subscription and contract prediction services
Iconix	Amersham CodeLink	DrugMatrix	Profiling of structurally-related pharmaceuticals and toxicants (total 2000)

ミクス評価系を利用して、薬剤の最終選抜を行っているようである。この段階では、例えば以前毒性が問題となった化学物質と類似の遺伝子発現パターンを示す薬剤を除外する、といった利用がなされている。彼らの主な関心は肝傷害や腎傷害物質の予測であり、トキシコゲノミクスを用いることで、ドロップアウトのない成功確度の高い薬剤の選抜と、医薬品開発のコスト削減を図っている。

#### 5. データベースの構築状況

トキシコゲノミクス研究は遺伝子発現のパターンを解析することが重要であるから、参照する化学物質の遺伝子発現データベースの良し悪しが研究の鍵を握っている。このため、各研究機関ともそれぞれの研究領域に応じて独自のデータベースを構築している。一方、研究のインフラ整備というべき公的データベースについても徐々に充実が図られてきている (Table 2)。現在データベースの閲覧が可能なものは National Center for Biological Institute (NCBI) の Gene Expression Omnibus (GEO)<sup>8)</sup> および EBI の ArrayExpress<sup>9)</sup> である。これらは遺伝子発現データ全般を一般から収集しデータベース化したもので、トキシコゲノミクス専用ではないが、一部毒性化学物質に係わるデータが記載されている。その他のデータベースについては、現在開発中であり、今後一般に公開される予定となっている。

Table 2 List of Public Toxicogenomics Databases

Constructor	Database	Aim of database construction	Current state
NIEHS	Chemical Effects in Biological Systems (CEBS)	Evaluation for environmental pollutants	Under development
NCBI	Gene Expression Omnibus (GEO)	General gene expression database repository	Open for public through website
EBI	ArrayExpress	General gene expression database repository	Open for public through website
ILSI/HESI	ILSI Microarray Database (IMD)	Multiplatform, for ILSI toxicogenomics project	Available near soon
NCTR	ArrayTrack	Proprietary researches	Limited access at NCTR
Fraunhofer Institute	ToxSAYS	Prediction of pharmaceutical toxicity	Under development
NEDO	(No name)	Carcinogenicity prediction	Under development
MHLW	(No name)	Hepato- and nephrotoxicity prediction	Under development

#### 6. 魚類のトキシコゲノミクス

これまでトキシコゲノミクス研究は哺乳動物、特にラットまたはマウスのげっ歯類を用いた毒性研究が

主に行われてきた。これに加えて、最近、環境毒性や発生毒性を対象とした魚類のトキシコゲノミクス研究が新たな流れとなってきた。魚類の中でもゼブラフィッシュは、大量の個体が取扱いできること、体外受精が容易であること、胚が透明で発生過程や毒性変化を追うことが容易なことなどから、実験系として有望視されている。既に三重大学の田中教授をリーダーとするエンブリオアレキシシステムと呼ばれるトキシコゲノミクスプロジェクトが経済産業省の支援で開始した他、ベンチャー企業のExcelixis 社やPhylonix 社などがゼブラフィッシュのゲノミクスを手がけている。また、米国環境保護局 (Environmental Protection Agency, EPA) がファットヘッドミノールを用いた水系環境影響評価のためのゲノミクス研究に着手したほか、英国ではカレイを用いて環境汚染物質の評価のためゲノミクス研究を行っている機関もある<sup>10)</sup>。

## 7. 規制当局の対応

トキシコゲノミクスは未だ発展途上にあるため、現状では農医薬品などの申請データとしては直ちに利用される訳ではない。しかし各規制当局ともその有用性は認識しており、今後規制データとして利用するための評価方法などを現在検討している段階である。

米国EPAは2002年6月25日にゲノミクス研究に対する考え方として、Interim Policy on Genomicsを公表した<sup>11)</sup>。このPolicyの内容は、①ゲノミクス手法の有用性は認めるものの、現時点では毒性との関係は明確ではなく、ゲノミクスデータ単独では判断材料としては不十分であること、②リスクアセスメント目的では、ケースバイケースでゲノミクスデータを考慮すること、③ゲノミクスデータを受け付ける前提として、データの質、代表性、再現性を考慮すること、などである。

同じく米国FDAは、2003年11月3日にファーマコゲノミクスデータ提出に関するドラフトガイダンスを公表し、意見収集を行った<sup>12)</sup>。このガイダンスは、トキシコゲノミクス研究も包括するものである。その内容は、①臨床試験や前臨床試験など申請試験の実施の際に理論的根拠として用いられたトキシコゲノミクスデータは、その薬剤の申請の際データ提出が必須、②使用制限等、薬物のラベルに記載する目的でトキシコゲノミクス研究を行った場合にもデータ提出が必須、③これら以外の研究目的で実施したトキシコゲノミクス研究のデータの提出義務はないが、自発的提供を推奨、というものである。本ガイダンスに対するFDAの意図としては、今後の規制方針を形成する上で、広く一般からデータを入手し、データの性質、取扱方法、判断方法などを検討するねらいが含

まれている。FDAはまた、Affymetrix社やAgilent Technologies社などのDNAチップ製造企業と共同研究を行なう一方、Gene Logic社やIconix Pharmaceuticals社のようなデータベース企業と契約し、自らも積極的に情報収集を行なっている。

国内を含めたその他の規制当局に関しては、トキシコゲノミクスに対する見解は現時点では特に公表されていない模様である。

## トキシコゲノミクス研究の具体例

当所は経済産業省プロジェクトへの参画以外にも、住友製薬ゲノム科学研究所と共同でトキシコゲノミクス研究を推進している。この研究には当所独自の取り組みに加えて、Gene Logic社の遺伝子発現データベースおよび毒性予測サービスの利用も含まれている。これらを通じて創薬の場における安全性研究の効率化と高速化を目指している。以下に組織傷害性化学物質の遺伝子発現解析の実例を2つ紹介する。

### 1. マーカー遺伝子の同定

上述したようにトキシコゲノミクスの手法を用いて、特定の臓器、組織に対する毒性を特徴付けるマーカー遺伝子を発掘することが可能である。このマーカー遺伝子の発現変動を調べることにより、これまで適当なマーカーがなく評価が困難であった毒性を検出することや、既存の毒性マーカーよりも早期かつ鋭敏に毒性を捕らえることができると考えられる。我々は生殖器における毒性を評価する目的で、種々の毒性化学物質を投与し生殖器における遺伝子発現を調べた (Fig. 6)。その結果、化学物質の毒性によりホルモン濃度が増減し、その変動と相関して発現が変動する遺伝子 (図中ではGene 5) を見出した。この遺伝子は、これらの化学物質の毒性を評価するマーカー遺

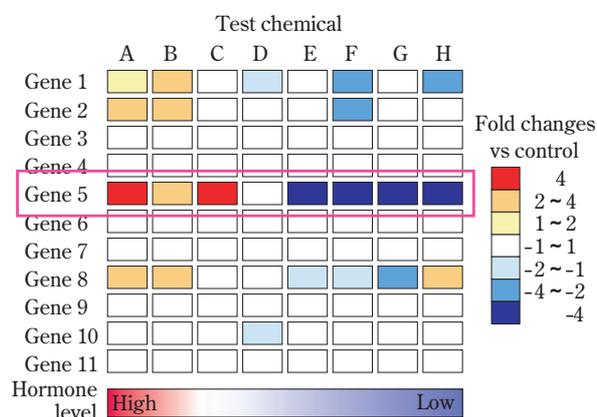
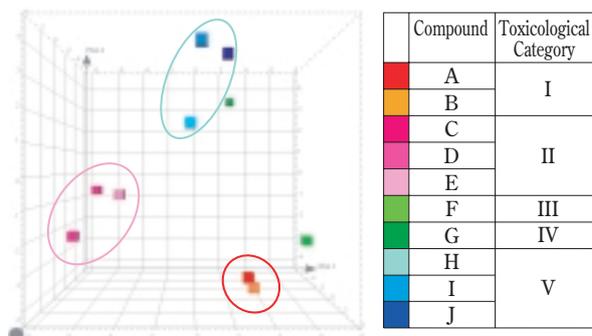


Fig. 6 Marker Gene Identification : Gene Expression Changes in Genital Organ

伝子の候補として期待される。

## 2. 組織傷害性化学物質の遺伝子発現による評価

医薬品の開発で、ラットなどの実験動物で肝臓、腎臓、心臓や肺などの組織に傷害がみられた場合、薬剤の開発の方針を決定するため、あるいはバックアップ薬剤の創薬研究にフィードバックするために、その発現機構を解明する必要がある。この毒性発現機構の解明の手がかりを得る上で、トキシコゲノミクスの手法は非常に有効である。我々は、種々の組織傷害性を有する化学物質をラットに投与し、その遺伝子発現データを取得した。このデータを解析し、化学物質で特異的に変動する遺伝子を同定した。続いてこれらの遺伝子群の発現データを基に主成分分析と呼ばれる数学的手法を用いて、遺伝子発現パターンの類似性を調べた (Fig. 7)。主成分分析では、類似性の高いデータは図中の3次元空間でお互い近い場所に位置する結果となる。今回の解析の結果、同じ種類の組織傷害性を有する化学物質のデータは、空間上にまとまった傾向を示した。すなわち、類似の組織傷害性を持つ化学物質の遺伝子発現データはお互い類似性が高いことが分かった。以上のことから、遺伝子発現データを基にして組織傷害性を分類できることが示唆された。



**Fig. 7** Evaluation of Organ Toxicity with a Toxicogenomic Method  
–Principal Component Analysis of Gene Expression Data–

## トキシコゲノミクス研究の直面する課題

トキシコゲノミクスは発展途上の研究分野であるために、克服しなければならない課題・問題点がある。考えられる問題点を以下に列記する。

### 1. データの互換性

どのような方法で遺伝子発現データを取得するかによって、データの性質が微妙に異なるという問題がある。端的に言えば、使用するDNAチップの種類により、

得られるデータに偏りが生じることが分かっている。従って、異なる手法、DNAチップを用いて得られたデータを比較する際には慎重に行なう必要がある。また、他者とデータをやり取りする際の基準がなく、互換性を確立することが大きな問題となっている。データやり取り時の標準については、Microarray Gene Expression Data Society (MGED) と呼ばれる国際的な団体が、MIAME-Tox という基準を発表しており<sup>13)</sup>、今後これが世界標準となる可能性がある。

### 2. データの解析方法

マイクロアレイで得られるデータは膨大であり、既存のデータ解析法では対応が困難となっている。また、遺伝子情報についても、名称すら付与されていないものや、機能未知の遺伝子等、現時点では数多く存在する。これら遺伝子の発現変動の意義を考えると不可能であるため、情報科学的な手法により解析を行なう必要がある。

### 3. 評価方法

毒性を評価する上での遺伝子発現データの評価方法が、現時点では全く確立されていない。毒性学的に意義のある遺伝子発現とは何かといった定説はまだなく、また、無影響量の考え方を含む既存の毒性学との相関性などの情報は限られている。現時点では機能未知や毒性学的に問題ないとされた遺伝子の発現変動が、将来、重篤な毒性に関わっていると判明する場合もあり得る。このような状況を想定すると、遺伝子情報が十分ではない現状で安全性をどう担保すべきかという問題に直面する。トキシコゲノミクスデータを規制当局への申請・登録用のデータとして利用可能となるためには、以上のような問題点をひとつずつ解決し評価法を確立する必要がある。

## おわりに

トキシコゲノミクス研究の世界的な情勢について、当所での取り組み事例を含めて概説した。上述した課題はあるものの、トキシコゲノミクスは有望な手法である。毒性を早期に効率的に予測する手法として期待が高いほか、毒性機構の解明研究にも有効性を発揮すると考えられている。また、これまで毒性学上の大きな問題であった種差の問題や、前臨床試験データと臨床試験データの橋渡しについても、遺伝子という共通言語をもとにして問題を克服できる可能性も高い。データベースの構築に時間を要する点や、企業のデータは秘密保持の観点から公にされないなどの理由で、現時点では公表されるデータが少なく、期待先行の面が多分にある。しかしながら、技術的

な課題や評価に関する問題点については、今後の研究の進展により次第に解消されていくと思われる。また、解析装置やDNAチップ、マイクロアレイの価格低下が更に進むことにより、トキシコゲノミクス研究は一層普及すると考えられる。その一方で、現在進行中や今後新たに始まるであろう公的プロジェクトにより、閲覧可能なデータベースが構築され、公的な情報インフラが次第に整備されてゆくであろう。

最近、種々の生命現象を分子ではなくシステムで捉えようとするシステムズバイオロジーの考え方が注目を浴びている<sup>14)</sup>。網羅的な遺伝子発現解析、即ち狭義のトキシコゲノミクスに加え、プロテオミクスやメタボノミクスの情報を融合することで、この取り組みを毒性学に応用することは十分可能となると思われる。この流れのなか、実験的手法、情報科学の手法がますます深化し、毒性から生じる生体の影響をより総合的に調べることが可能となり、毒性学は飛躍的な発展を遂げるであろう。当社としても、参画中の国家プロジェクトに今後とも積極的に関わっていくとともに、社内での研究を推進し、医薬品を含めた化学物質の安全性研究に活用してゆく予定である。

## 引用文献

- 1) E. F. Nuwaysir, et al. : *Mol. Carcinog.*, 24, 153 (1999)
- 2) K. T. Morgan : *Toxicol. Sci.*, 67, 155 (2002)
- 3) 小島, 木村 : 住友化学, 2003- II, 4 (2003)
- 4) J. A. Kramer & K. L. Kolaja : *Expert Opin. Drug Saf.*, 1, 275 (2002)
- 5) R. Tennant : *Environ. Health Perspect.*, 110, A8 (2002)
- 6) Fraunhofer Institut Toxicologie und Experimentelle Medizin : *Jahresbericht 2002*, 29 (2002)
- 7) W. Pennie, et al., *Environ. Health Perspect. Toxicogenomics*, 110, 417 (2004)
- 8) R. Edgar, et al. : *Nucleic Acids Res.*, 30, 207 (2002)
- 9) A. Brazma, et al. : *Nucleic Acids Res.*, 31, 68 (2003)
- 10) J. D. Williams, et al. : *Aquat. Toxicol.*, 65, 141 (2003)
- 11) Environmental Protection Agency : <http://www.epa.gov/osp/spc/genomics.pdf> (2002)
- 12) Food and Drug Administration : *Federal Register*, 68, 62461 (2003)
- 13) MGED Tox working Group : <http://www.mged.org/Workgroups/tox/tox.html> (2001)
- 14) A. Bugrim, et al. : *Drug Discov. Today*, 9, 127 (2004)

## PROFILE



山田 徹  
Toru YAMADA

住友化学工業株式会社  
生物環境科学研究所  
主任研究員 薬学博士



齋藤 幸一  
Koichi SAITO

住友化学工業株式会社  
生物環境科学研究所  
主席研究員 工学博士



住田 佳代  
Kayo SUMIDA

住友化学工業株式会社  
生物環境科学研究所  
主任研究員 農学博士

## Optics of Color Filter

Sumitomo Chemical Co., Ltd.  
IT-Related Chemicals Research Laboratory  
Kiyoharu NAKATSUKA

Theoretical limits of characteristics of color-filters for LCDs are investigated. The results and design tools for (1) chromaticity of 3-primaries, (2) lightness, pigment particle size, (4) light loss by ITO, (5) special color filter for LED back light, and (6) microscopic spectrophotometry are presented.

### はじめに

情報電子分野の発展は目覚ましく、当社もこの分野に経営資源を重点的に配分することになっている。研究の現場としては、急激に変化する顧客の要望に応じて、日々新しい提案を続けて行かなければならない。そのためには、幅広い基礎技術の蓄積と高い融通性が必要であるが、これには限界がある。ここで重要になるのが、技術進歩の見通しを立て、技術の限界を見きわめることであると考えている。半導体リソグラフィーの分野では、利用する光の波長と微細化の限界とがかなり明確になっている。このため、g、i線から、KrF、ArF、F<sub>2</sub>などのエキシマ光源へと短波長側へシフトしている。

表示材料の分野では、これほど明確で広く認められたものはない。しかし、同様の見通しを立てることはでき、ある技術の限界を知ることにも可能である。このような見通しに基づき、思考と試行とを節約して、研究開発の効率化を図ることが可能になると考えている。

ここではLCD用カラーフィルタに限定して、

1. 三原色は何色か
2. カラーフィルタはどこまで明るくできるか
3. 顔料はどこまで細かくすれば良いか
4. 透明導電膜によるロス無くせないか
5. LEDバックライト用カラーフィルタをどう作るか
6. 微小な画素の色をどう測定するか

に関する光学的考察と基礎データとを紹介する。

光は見えない。煙の中を進行するサーチライトの光など、限られた状況では見るができるが、TVを見ている隣の人の眼に入って行く光を観察することはできない。煙や霧の中にも、観察できない。このため、光の話は直感的な理解が難しい。なるべく直感的にわかりやすくするため、図を多く用いて、表や数式の記載を避けた。詳細な技術内容に関しては、文献を参照願いたい。

#### 1. 三原色は何色か

後の説明のための準備として、三原色の話をする。この節では、特に断らない限り、出典はG. Wyszecki and W. S. Stiles, "Color Science"<sup>1)</sup>である。

三原色説/三原色は赤緑青である

ヤング - ヘルムホルツの三色説によれば、

- (1) 視覚系には3種類の光受容器または神経線維がある
- (2) これらの光受容器はそれぞれ、赤 - 橙、緑、青 - 紫の領域にピークを持つ互いに重なり合う分光感度を持っている
- (3) 色の感覚は、これら3種類の光受容器からの信号の合計(線形結合)で決まる

であり、三原色は生理的に赤、緑、青ということになる。

色のベクトル表示/三原色は無数にあった

ベクトル解析の草分けであるグラスマンはベクトルを使って、三原色説を定式化した(グラスマンの法

則) ある強度の三原色を単位ベクトルとして、全ての色が3次元空間の一点(位置ベクトル)として表せるというのである。ここで、 $A = B$  は色刺激(色光)  $A$  と  $B$  とが同じ色に見える(等色する)、 $A + B$  は色光  $A$  に  $B$  を混合(加法混色)する、 $A$  は色光  $A$  の強度を 倍に増減することを表すものとし、 $A - B = C$  は  $A = C + B$  を表すことにした。このようにすると座標変換が可能であり、生理的な意味はともかく、任意の線形独立な色刺激(同一平面上にない/どんな割合で2色を混合しても、他の1色とは等色できない)が三原色になりうる。

CIE 1931 表色系

このグラスマンの法則を利用して、国際照明委員会(CIE/Commission International de l'Éclairage/1931年)の表色システム(表色系)が出来上がった。この表色系では色をXYZ空間の点(X, Y, Z)で表すことにし、X、Y、Zを三刺激値(tristimulus values)と呼ぶことにした。CIE表色系での3種類の光受容器の分光感度をFig. 1に示す。ただし、この分光感度は生理的なものではなく、等色関数(color matching functions)と呼ばれる。おまけに、三原色は実在しない色光を選んで、三刺激値Yのみで明るさを表せるようにしている。つまりX及びZに対応する原色は明るさゼロの色光である。このようにすると、 $x = X/(X + Y + Z)$ 、 $y = Y/(X + Y + Z)$ として色を2次元のグラフで表して、明るさはY値で別途表示できるようになる。(x, y)を色度座標(chromaticity coordinate)このグラフを色度図(chromaticity diagram)という。色度座標を単に色度ということもある。CIE 1931色度図をFig. 2に示す。馬蹄形の線は単色光の軌跡であり、そのnm単位の波長を記入してある。380nmと780nmの点を結ぶ直線はこの色光を種々の割合で加法混色した時の軌跡であり、対応する単色光は無い。実在の色は全てこの馬蹄形で囲まれた範

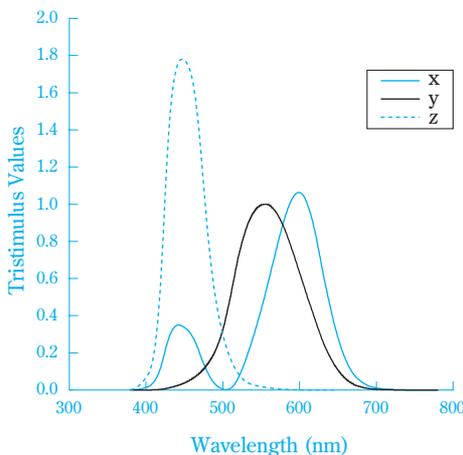


Fig. 1 CIE 1931 color matching functions

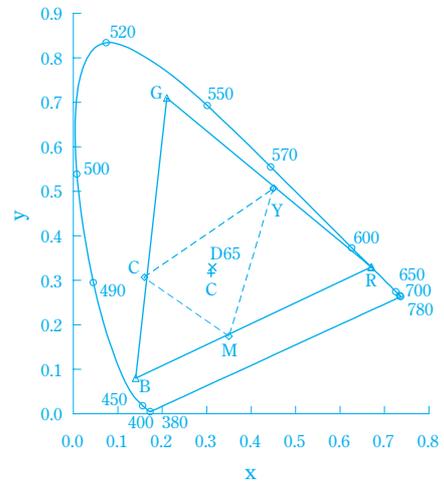


Fig. 2 CIE 1931 chromaticity diagram

囲内にプロットされる。CIE表色系により、色光の分光強度分布を測定すればその色の三刺激値や色度座標が求まり、任意の色光が表示できる。

最近(1997年)、グラスマンのベクトル表記をリファインして、CIE 1931等色関数を求める方法を丁寧に説明した論文が発表されている<sup>2)</sup>。

物体色と光源

カラーフィルタや染色物など非発光の物体の色(物体色/object color)は、これらの物体からの透過光または反射光の分光分布から計算できる。物体色の三刺激値は、完全白色面(分光透過率または反射率が全波長域で1.0(100%))のY値で正規化する。物体の分光透過率または分光反射率とそれらを照明する光の分光分布との積が物体からの透過光または反射光の分光分布であるから、物体色の測定では照明光源の規定が必要になる。CIEは物体色測定用の標準の光も規定している。これらは分光分布の数値で規定されており、現実の光源(light source)と区別して標準の光(standard illuminant)と呼ぶことにした。Fig. 2には、標準の光D65とCを示した。D65は平均的な自然光の実測値を基に決められた。標準の光Cは同じ目的の光を白熱灯に色フィルタをかけて実現するために作られたもので、標準光源の作成法も規定された。現在、標準の光CはCIEの標準からは削除されたが、表示材料の分野では今も広く使われている。LCDの場合には、バックライトが照明光源となることは明らかだが、カラーフィルタの色指定は標準の光Cによる色度座標が用いられることが多い。

四原色/色再現域の拡大

2つの色光を加法混色した色の色度座標は2つの色光に対応する点を結ぶ直線上にあるということが、グラスマンの法則から導かれる。つまり、全ての色は色度図上で凸集合(直感的に凹みの無い図形を考えればよい)を形成する。3色の場合には、対応する3点

を頂点とする三角形の上にある。負の混色も認めらるなら、2点を結ぶ延長線上の色も作れる。3色の場合、任意の線形独立な三原色で全ての色が作れることは上記のとおりである。しかしながら、CRT、PDP、ELやLCDなどの表示装置では負の混色ができない。したがって、表示装置で表示可能な色の範囲（色再現範囲、色再現域/color gamut）は装置の三原色の選定で決まる。色度図上で三原色の作る三角形の面積が大きいほど、この装置で表示できる色の範囲が広いことになる。この面積を色再現範囲または色再現域ということもある。ベクトル表示では、何れかの原色の上へ色度座標の原点を移動して、残り2点の新しい位置ベクトルの外積の1/2が色再現域になる。内積に関しては、物理的意味がない。

Fig. 2からわかるように、表示装置の場合には三原色をどのように選んでも、全ての色を表示することはできない。赤緑青を三原色にしたときに最も色再現域が広がるので、一般に最も多く用いられている。さらに色再現域を広げるため、原色を一つ追加して色再現域を四角形することが考えられた。これが四原色であり、五原色、六原色と増やして行くと色再現域は少しずつ広がるが、分光装置が必要になる。これらは撮像、記録及び伝送系との関係もあり、実用化が難しい。撮像装置では光を電気信号に変換するのみだから、負の混色も認められ、線形独立ならどのような三原色を選んでも差し支えない。実際、Fig. 2のC、M、Yで示す三原色が主としてビデオカメラに採用されている。このような三原色はFig. 2に見られるように、 $C = G + B$ 、 $M = B + R$ 、 $Y = R + G$ だから、カラーフィルタによる光のロスが少なく、高感度化できるメリットがある。しかし、ノイズや下記のメタメリズムの問題もあり、撮像装置においても三原色の選定は重要であり、研究が続けられている。

#### 色の鮮やかさ

前記の説明から明らかなように、馬蹄形の中心部は白、灰、黒などの無彩色、周辺に近づくほど鮮やかな色になる。したがって、白色（通常D<sub>65</sub>）点からの離れ具合を、色の鮮やかさの目安とすることがある。つまり、白色光と単色光の混合比を色の鮮やかさの目安にするのである。厳密には、刺激純度（excitation purity）が定義されているが、詳細は省略する。

#### メタメリズム

三原色説から容易に想像できるように、分光分布が異なっても等色する場合がある。この現象を条件等色（メタメリズム/metamerism）といい、このような一対の色光を条件等色対（metameric pair）という。物体色の場合には、分光透過率または反射率が異なり、ある照明光下では等色するが、別の照明の下では別の色に見えるということになる。ある一

つの色に対して、条件等色対は無限に存在する。ある色見本と同じ色のカラーフィルタを作る場合には注意が必要である。表示材料の分野では、メタメリズムが忘れられていることがある。

#### 三原色説の再検討

グラスマンの法則によれば、実在の色は色度図上で凸集合になり、CIE1931表色系のデータはそうになっていた。しかし、場合によっては凸集合にならず、グラスマンの法則が成立しないことが知られている<sup>3)</sup>。メタメリズムの程度が大きい（色光の分光分布の相違が大きい）時には特に注意が必要である<sup>4)</sup>。J. Zolid<sup>5)</sup>は、個人差を補正すれば、この問題をかなり改善できるとしている。しかし、三原色説の“色の感覚は、3種類の光受容器からの信号の線形結合で決まる”という仮定が原因であることが古くから指摘されていた。光受容器から大脳までの信号伝達系の応答の非線形性に関しては、今も研究が続けられている<sup>6)</sup>。

CIEの等色関数は3種類の光受容器の分光感度ということもできるが、生理的なものではない。網膜の顕微分光測光により、赤、緑、青に対応する光吸収特性を持った3種類の光受容器の存在が確かめられている。この3種類の光受容器をL、M、S（Long, Middle, Short wavelength sensitive）と命名して、分光感度や非線形特性の研究が続けられている<sup>7)</sup>。

## 2. カラーフィルタはどこまで明るくできるか

カラーフィルタはできるだけ鮮やかな色で、明るくすることが求められる。低消費電力で見栄え良くという要請である。それでは、カラーフィルタはどこまで明るくできるか。理論的な限界があるのか。Fig. 3は一般的なLCD-TV用カラーフィルタの分光透過率である。このカラーフィルタを使ったLCDの色再現域は、NTSC（National Television System Committee）規格の三原色の色再現域を基準（100%）として72%である。光源は、標準の光Cを用いた。この色再現域を保ったまま明るく（三刺激値のY値を大きく）するために、赤、緑、青の各色の分光透過率のピークを高くすることを試みる。Fig. 3に示すカラー

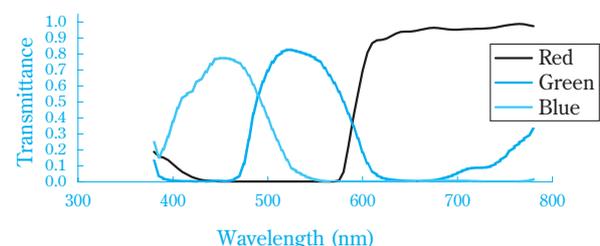
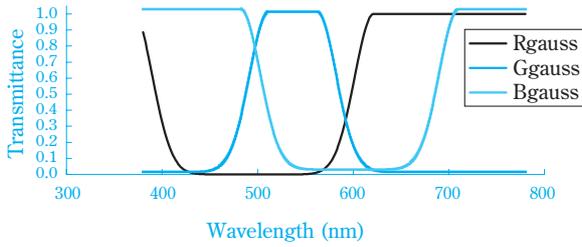


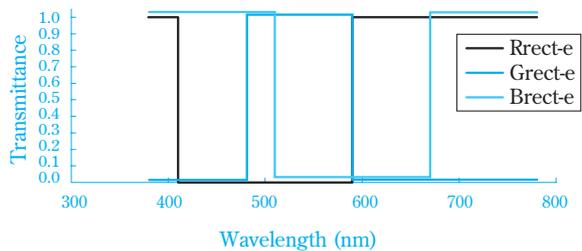
Fig. 3 Spectral transmittance of Color Filters for LCD-TV

フィルタの透過率の各ピークを1.0に引き伸ばしたものの透過率をFig. 4に示す。スロープの部分は確率分布のガウス関数で近似し、赤、緑、青の各色の色度はFig. 3のカラーフィルタと4桁まで一致させた。したがって、色再現域は変わらない。このピークの引き伸ばしによって、赤、緑、青の各色のY値は、それぞれ、18.4 18.5、55.3 70.3、9.0 12.6と増加した。赤は元々ピークが高いため、ほとんど明るくなっていない。



**Fig. 4** Spectral transmittance of Ideal color filters having peak tops of 1.0. The chromaticity coordinates are same as that of the color filters indicated in Fig. 3.

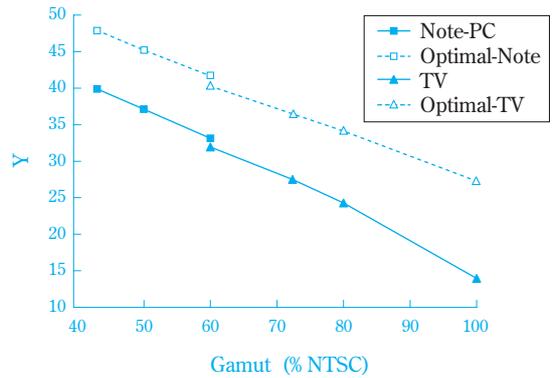
さらに明るくするには、光を透過する波長の範囲を広げる必要があるが、こうすると色度が変化して薄い色になってしまう。そこで、スロープの部分をなくして、垂直立ち上げ、立ち下げにして（ガウス分布の分散をゼロにする）色度の変化を補償したものをFig. 5に示す。この図の透過率が理論的に最も明るい色である（詳細は、文献1）を参照。これを最明色（optimal color）という。この最明色もFig. 4の場合と同様に、色度を4桁まで合わせてある。なお、Fig. 4及び5は見やすくするため、赤、緑、青の透過率カーブを縦方向に少しずつズラしてある。



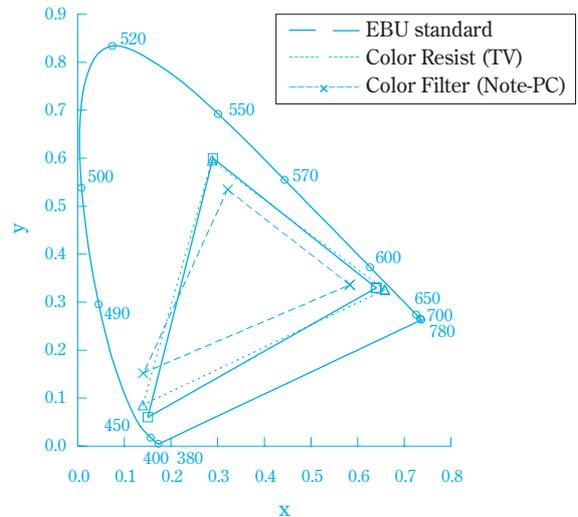
**Fig. 5** Spectral transmittance of optimal colors. The chromaticity coordinates are same as that of the color filters indicated in Fig. 3.

それでは、最明色の明るさはどうか。Fig. 6にそれぞれの色再現域と白表示のY値（赤、緑、青のY値の平均）を示す。図には、ノートPC用のカラーフィルタとその最明色をも示した。限界値までには未だ

相当の距離がある。ここで、ノートPC用とTV用とは不連続になっていて、つながらないのが気になる。これは、ノートPC用とTV用とは三原色の色度座標が異なるためである。ノートPC用は、緑を黄緑寄りに、青を水色寄りにズラして、明るさを稼いでいる。赤は橙寄りにずらすとY値が高くなるが、このカラーフィルタではそうしていない。Fig. 7にこれらのカラーフィルタの色度を示す。



**Fig. 6** Gamut vs. Y values of color filters for TV, note-PC and there optimal colors.



**Fig. 7** Chromaticity coordinates of various primaries

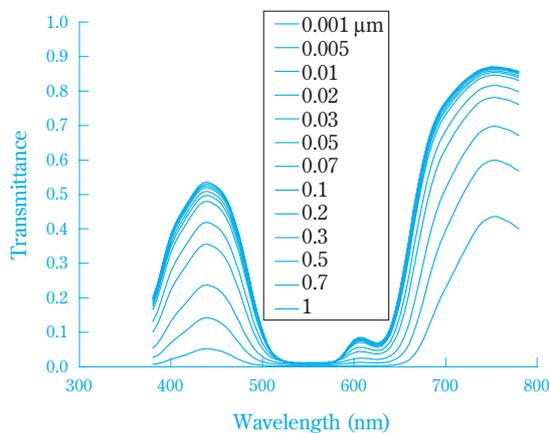
Fig. 7にはEBU規格（European Broadcasting Union）の三原色も示した。この三原色はハイビジョン用やマイクロソフトが提唱して国際規格になったsRGB規格（コンピュータのモニターディスプレイ）とも実質的に同一であり、現在のTVの三原色の代表といえる。この規格はCRTを想定して決めたものであり、青の原色は最明色でもY値が8.6と著しく暗くなってしまふ。このため、現実のTV用カラーフィルタは青の色度をノートPCの時と同様に少しズラして

ある。色再現域を同じにするため、赤の色度を高純度に行っている。こうすると赤は暗くなるが、青の明るさを重視したものである。

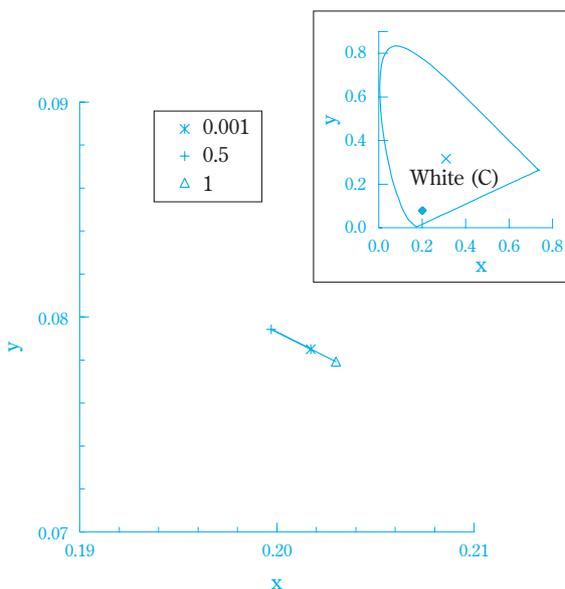
表示材料の分野では、「××社が画期的に明るいTV用カラーフィルタを開発した。そのデータはである。」というような話が流れることがある。このときに、最明色など上記の計算を行なうと、惑わされることが無い。

### 3. 顔料はどこまで細かくすれば良いか

最明色と現実のカラーフィルタの明るさの間には、未だ相当の開きがあった。さらに明るいカラーフィルタを作るためには、顔料を微粒化すればよいといわれている。ならば、どこまで細かくすれば良いのか。粒径1.0 $\mu\text{m}$ の顔料(C. I. Pigment Violet 23)を、0.001 $\mu\text{m}$ まで微粒化したときの分光透過率の変化を計

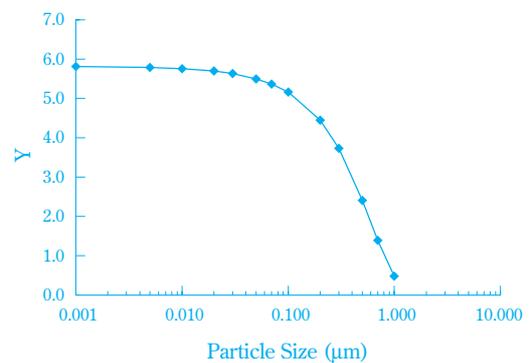


**Fig. 8** Spectral transmittances of various particle sizes of C. I. Pigment Violet 23



**Fig. 9** Chromaticity diagram of various particle sizes of C. I. Pigment Violet 23

算した結果をFig. 8に示した。微粒化すると顔料の着色力と色相が変化する。色相は別の顔料を添加しないと補正できないが、顔料の濃度(添加量)を調整して鮮明度が一定になるようにしてある。鮮明度の指標は、色度図上で白色(ここでは標準の光C)からの距離とした(Fig. 9参照)。Fig. 8に見られるように、顔料を微粒化すると、透過率のピークが高くなり、立上りと立下りの傾斜が急峻になって、最明色の曲線に近づいてくる。しかし、0.02 $\mu\text{m}$ つまり20nmあたりからは変化が少なくなってくる。このときのY値の変化をFig. 10に示す。この図からも20nm付近でY値の増加が限界に近づくことがわかる。したがって、この顔料は20nm程度まで細かくすれば良く、それ以上微粒にしても明るさ向上の効果は小さい。



**Fig. 10** Particle size vs. Y curve. C. I. Pigment Violet 23

上記の計算で明るさに関する目安が得られたが、LCD用のカラーフィルタでは顔料による光の散乱が重大な問題となる。LCDは偏光度がフォーナイン(99.99%)程度の偏光板を使っているから、散乱でわずかでも偏光度が乱れると表示特性が劣化するのである。光の散乱も顔料の微粒化によって少なくできる。LCD用のカラーフィルタの散乱度合いを、カラーフィルタを2枚の偏光板で挟み、偏光板を平行にしたときの透過率(Y値)と直交にしたときの透過率の比で表す。これをコントラスト(contrast ratio)と呼んでいる。(コントラスト)=(Y 平行偏光板)/(Y 直交偏光板)。このコントラストも計算で求められるが、ここでは実験データを示す。この実験では、まず形状が近似で粒径がそろった、粒径のみ異なる複数の顔料を作成し、次にこれらを一次粒子にまで完全に分散してカラーレジストを作成する必要がある。このような実験は、当社のような顔料メーカーでないと、設備的にも技術的にも実施困難である。この実験の結果をFig. 11に示す。顔料は、C. I. Pigment Red 177である。図では、粒径を比表面積( $\text{g}$ 当たりの表面積、 $\text{m}^2/\text{g}$ )で表示してある。球状の顔

料の粒径は比表面積に反比例し、この顔料の場合(比重が関連する)  $60\text{m}^2/\text{g}$  は  $0.067\mu\text{m}$ 、 $120\text{m}^2/\text{g}$  は  $0.033\mu\text{m}$  に対応する。  $0.033\mu\text{m}$  まで微粒にしても、コントラストが頭打ちになることは無く、限界が見えない。 Fig. 12 にミー散乱の式で計算した粒径の異なる C. I. Pigment Red 177 の散乱係数 (scattering efficiency) を示す。この図からも、コントラストに関しては限界が無いことが知られる。必要なだけ微粒化すればよい。また図に見られるように、粒径が大きくなると急激に散乱が増加するから、平均粒径を細かくしても粗粒があると意味がない。

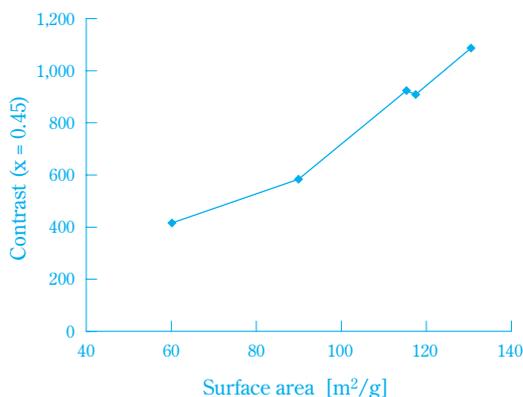


Fig. 11 Surface area vs. Contrast curve

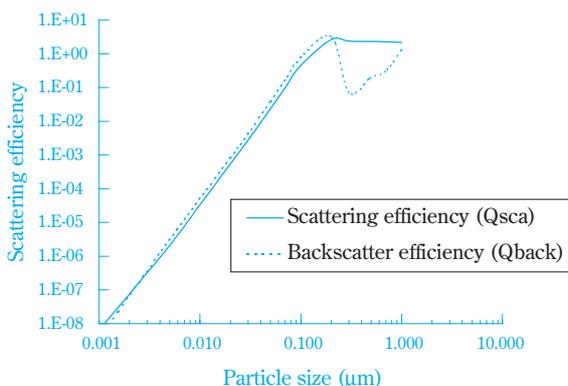


Fig. 12 Particle size vs. scattering efficiency of C. I. Pigment Red 177, the wavelength is 550 nm

上記の計算は、ミーやレイレイの光散乱モデルを使って先ず単一粒子の散乱特性を計算する<sup>8)</sup>。ミー散乱の式の効率的な計算法が開発され<sup>9, 10)</sup>、パソコンで計算可能になっている。しかし、これらのモデルは球形粒子に限定されるため、T-マトリックスモデル<sup>11)</sup>やカップルドウェイブ解析<sup>12)</sup>などを利用することも行なわれている。これらの計算には、顔料の分光複素屈折率(実数部が屈折率、虚数部が吸光度)が必要であり、顔料の単結晶を作成する必要があっ

た<sup>13)</sup>。しかし、顔料粉体をプレスで固めたものでも十分な精度が得られるとの報告もある<sup>14)</sup>。次に、この単一粒子の散乱特性から、多数の粒子による多重散乱の計算を行なって、着色膜の透過率や反射率を求める。この多重散乱の計算は、radiative transferの式<sup>15)</sup>が必要である。実用的には、有限要素法的に空間を分割して、計算を簡略化した多光束法<sup>16)~18)</sup>を利用する。

余談だが、太陽光が大気中の気体分子で散乱された青空からの光はs偏光成分が強い。Fig. 12 に示した顔料の散乱光の角度分布を極座標表示したものを Fig. 13 に示す。0.50、0.10、0.01 は粒径で  $\mu\text{m}$  単位、S は散乱光のs偏光成分(紙面に垂直な偏光、英語のsenkrechtのsをとったもの/電磁波解析ではTE mode)、P はp偏光成分(紙面に平行、英語のparallelのp/電磁波ではTM mode)、Uは無偏光でs、p偏光成分の平均である。粒径が小さくなると光の進行方向の前後に均等に散乱光が現れるようになる。また、小粒径になると偏光成分のかたよりも強くなる。青空からの光の偏光は、この現象による。

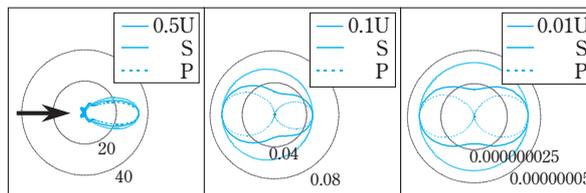
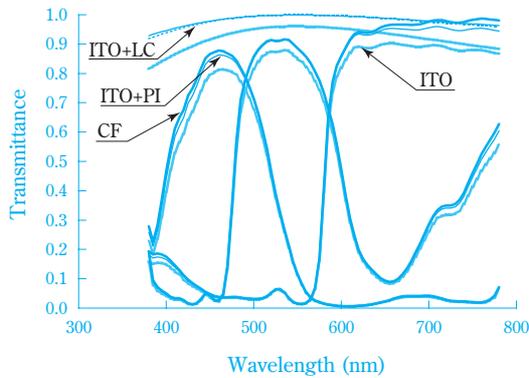


Fig. 13 Polar plot of scattered light by C. I. Pigment Red 177. The diameters are 0.50, 0.10, 0.01  $\mu\text{m}$ . U:unpolarized, S:s-polarized, P:p-polarized

#### 4. 透明導電膜による光の損失を無くせないか

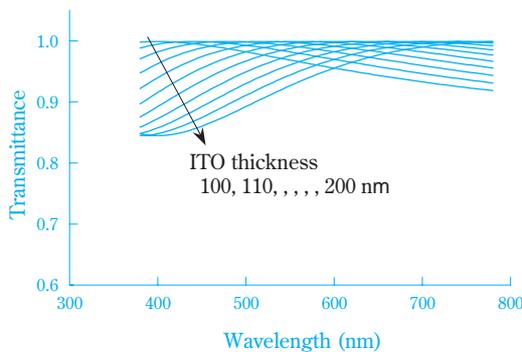
カラーフィルタの上には、オーバーコート、透明導電膜(通常、ITO)や配向膜が付けられる。この内、ITOは屈折率が高いため、反射による光の損失が大きい。ITO付きのカラーフィルタを測定すると10%近い損失があることがわかる。ところが、これに配向膜(PI)を付けると、損失が2-3%にまで改善される。これは配向膜が反射防止膜として働いているためと考えられる。そこで、配向膜の厚みを変えて、さらに損失を減らせないかと考えるのであるが、そうは行かない。配向膜と液晶の屈折率が近いので、少々厚みを変えても損失は変化しない。液晶セル内では、配向膜があっても無くても、ITOによる反射損失はほとんど変わらない。Fig. 14に、カラーフィルタ単独、ITO付き、ITOと配向膜付き、及びITOに直接液晶が接しているときの分光透過率の計算結果を示す。ただし、ガラス基板などの反射は無視してある。

図の計算結果は、上記の実験結果と良く一致している。また、液晶セル内では、配向膜がほとんど反射防止の役を果たしていないことも認められる。

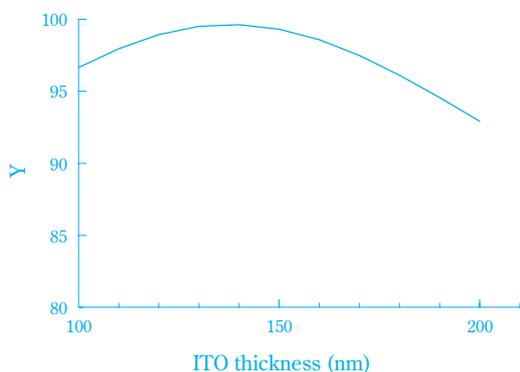


**Fig. 14** Light losses of color filters caused by ITO. CF:color filters without ITO, ITO:with ITO, ITO+PI:with ITO and orientation layer, ITO+LC:with ITO without orientation layer and with liquid crystal

しかし、ITOの厚みの影響は大きい。Fig. 15に示すように、配向膜があってもITOの膜厚によって透過率は変化する。これをY値にして膜厚との対比をFig. 16に示す。この場合、最適値は140nm付近に



**Fig. 15** Spectral transmittance of various thickness of ITO layers with PI



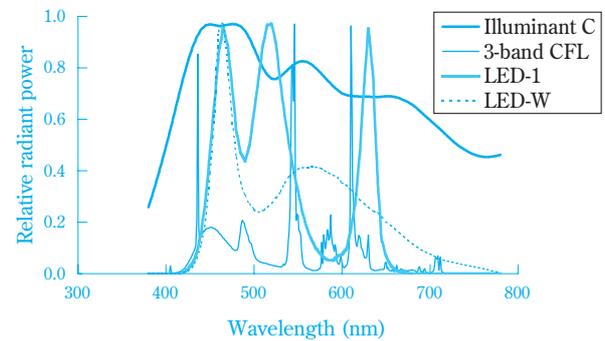
**Fig. 16** Thickness vs. Y values of ITO layers with PI

ある。ITOは作成条件によって複素屈折率が変化するから、実測しておく必要がある。

以上の計算は、次のようにする<sup>8)</sup>。各膜の複素屈折率を測定しておいて、これに膜厚を含めた特性マトリックスを作成して、膜の積層順に積算して多層膜全体の特性マトリックスを求める。得られたマトリックスの要素を使って透過率や反射率を求める。

5. LEDバックライト用カラーフィルタをどう作るか

DTP (desk top publishing) やインターネットショッピングなどの普及により、従来のEBUやsRGB規格の色再現域を超える広色再現域のディスプレイの必要性が高まってきた<sup>19)</sup>。これに伴い、LCD分野では、LEDを使ったバックライト用のカラーフィルタを求められることが多くなった。

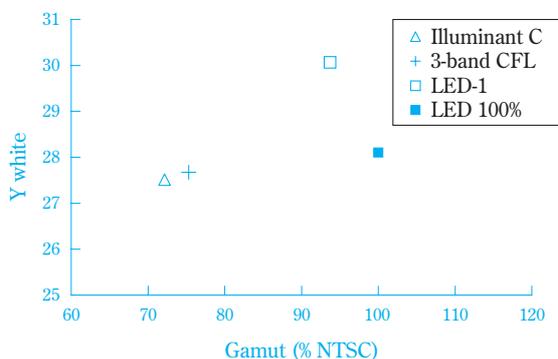


**Fig. 17** Spectral power distribution of several back lights and illuminant C. 3-band CFL : 3-band type cold cathode fluorescent lamp, LED-1: Red, Green and Blue LED's, LED-W: white LED

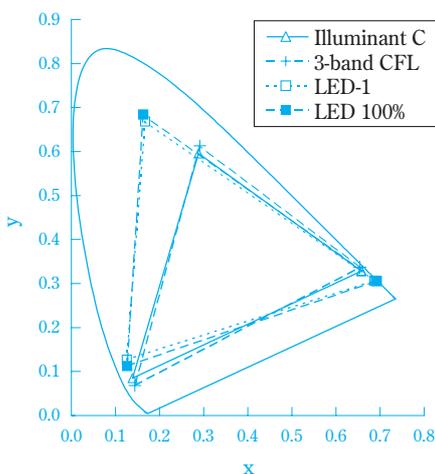
Fig. 17に、各種バックライト用光源の分光分布を示す。標準の光Cは連続スペクトルであるが、図のLED-1で示す赤、緑、青の三色のLEDを組み合わせたものは、効率的に赤、緑、青のみの光を出す。従来から広く使われている三波長冷陰極蛍光灯も、赤、緑、青の部分に鋭い輝線があるが、その他の波長の光も多いことがわかる(図の3-band CFL)。なお、図のLED-Wで示す白色LEDは連続スペクトルを発光するものであり、ここで注目する広色再現域のディスプレイ用のバックライトとしては不向きである。これらの三波長冷陰極蛍光灯やLEDの分光分布は一例であり、種々の特性のものがある。また、赤、緑、青の三色のLEDを組み合わせたものは、色毎に発光強度の調整が可能である。LEDをバックライトにして広色再現域のLCDを作るときには、カラーフィルタに何か特別な工夫が必要かどうか。

Fig. 6に示したTV用カラーフィルタに上記の各種バックライトを組み合わせたとときの色再現域と白色表

示のY値 ( $Y_{white}$ ) との関係を図. 18 に示す。このカラーフィルタは標準の光Cで色再現域72%に設計したものであり、 $Y_{white}$ は27.5である。カラーフィルタはそのままにして、バックライトを三波長冷陰極蛍光灯にすると、色再現域は75%、 $Y_{white}$ は27.7と増加する。さらにバックライトを赤、緑、青のLEDを組み合わせると、色再現域は94%、 $Y_{white}$ は30.1になる。このようにカラーフィルタに何ら手を加えなくても、LEDバックライトを使うと色再現域が大幅に広がり、明るさも増加する。このカラーフィルタを少しだけ変更すれば色再現域100%も達成でき、 $Y_{white}$ は28.1になった。図. 19には、これらのカラーフィルタとバックライトの組み合わせの色再現域を示した。標準の光Cで色再現域72%に



**Fig. 18** Gamuts vs.  $Y_{white}$  of the color filter shown in Fig. 6 with several back lights, 3-band CFL: 3-band type cold cathode fluorescent lamp, LED-1: combination of Red, Green and Blue LEDs, LED 100%: slightly modified color filter with LED-1



**Fig. 19** Color gamuts of the color filter indicated in Fig. 6 with several back lights, 3-band CFL: 3-band type cold cathode fluorescent lamp, LED-1: combination of Red, Green and Blue LEDs, LED 100%: slightly modified color filter with LED-1

設計したものとLEDバックライト用の色再現域100%のものとはあまり相違が無く、極わずかだけ修正すれば良いことがわかる。ところが、図. 6 に示したように、標準の光Cで色再現域100%のカラーフィルタを作ろうとすると、 $Y_{white}$ が14程度と非常に暗いものしかできない。またこのときの最明色の $Y_{white}$ は27.3であるから、LEDバックライトを用いると、標準の光Cが基準の最明色よりも明るいカラーフィルタが実現できることになる。こうなると「最明色は必ずしも最明色ならず」という話になりそうであるが、物体色の三刺激値が完全白色面のY値で正規化してあることを思い出す必要がある。赤、緑、青の三色のLEDを組み合わせると、効率的に赤、緑、青のみの光を出す、標準の光Cは連続スペクトルで赤、緑、青以外の光を多く含んでいるからである。最明色に限らず物体色に関しては、照明光を規定する必要があることは前記のとおりである。

以上は、標準の光Cで色再現域72%に設計したカラーフィルタのバックライトを変更したり、またカラーフィルタの色をわずかに変更したときの話であり、LEDバックライトと組み合わせるときの三原色がNTSCの規格と同じ色度になっているか否か、や白色表示の色度が規定の値になっているかどうかなどの問題は無視している。また、赤、緑、青のカラーレジストの顔料濃度や膜厚についても考えていない。例えば、上記の標準の光Cで色再現域100%のカラーフィルタは膜厚または顔料濃度を、色再現域72%のときの約3倍にする必要があり、実質的に製作不可能である。実用的なカラーフィルタを設計するためには、以上の他に黒または灰色表示のときの色度も規定する必要がある。このような設計作業を、試行錯誤やマトリックス的なデータに基づいて実施することは極めて非効率であり、最適解を得ることは望み得ない。効率的な最適化手法が必要である。

上記のような色設計は、染顔料メーカーで日常実施していることとほとんど変わらない。最適化手法も、染顔料の製造や応用に用いているもの<sup>20)</sup>を多少修正することで適用可能である。コンピュータカラーマッチングを中心とする色管理用の手法であり、顔料など着色剤のデータをベースとして、上記の最適化が行なえる。文献<sup>20)</sup>が出版された頃是非線形の連立方程式を解くのに苦労したと聞いているが、その後Allenの方法<sup>21)</sup>が発表され、種々の最適化計算法<sup>22)</sup><sup>23)</sup>が利用可能になり、収束が遅いとか、局所解に陥ること無く容易に最適解が得られるようになった。また、線形計画法も利用可能になり<sup>24)</sup>、第2、第3最適値など複数の解の情報を得ることも可能である。最適化計算に乗らない信頼性と色特性とのトレードオフの検討を行なうときなどには、この第2、第3の最適値

が大いに役立つ。

6. カラーフィルタの微小な画素の色をどう測定するか  
カラーフィルタの三原色の各画素は、 $50 \times 200 \sim 80 \times 300 \mu\text{m}$  程度の微小な長方形であり、この色を測定するためには、顕微鏡と分光光度計を組み合わせた顕微分光光度計が用いられる。位置合わせの容易さなどから直径  $30 \mu\text{m}$  程度の部分を測定するのが一般的である。通常の分光光度計は直径  $3 \text{mm}$  程度の部分を測定するから、単純計算では顕微分光光度計の光量は通常の  $100 \text{ppm}$  程度しかないことになる。またこれは顕微分光測光に限らないが、分光器は  $380 \sim 780 \text{nm}$  の可視光の波長範囲から半値幅が  $3 \text{nm}$  程度の部分を取り出すものであり、単純計算で光量が  $1\%$  以下になる。以上のようにカラーフィルタの各画素の色測定は、光量が少ない悪条件になる。少しでも光量を稼ぐため、開口数 NA (ステッパの NA と同じ) の大きい対物レンズを用いる。

カバーガラスによる球面収差という異様に聞こえるかも知れないが、収斂または発散する光束に対しては理想的な平行平板であっても球面収差が生じる(例えば、点光源から屈折率 1.5 の MMA 板に入射した複数の光線をスネルの法則で計算し、これを延長して見ると一点では交わらないことが確かめられる)。これを球面収差というかどうかは別として、顕微鏡のように対物レンズの間近に物体がある場合には、カバーガラスなどの平行平板による収差が問題になり、対物レンズは JIS に規定のカバーガラスを使うことを前提にして設計してある<sup>25) 26)</sup>。したがって、カバーガラスを用いない場合には、像が悪くなる。高 NA のレンズほどこの影響が大きい。光量が極めて少ないうえにカバーガラスの問題もあるから、測定値を十分に校正しておく必要がある。分光光度計の校正または点検の簡便な方法は、複数の色ガラスフィルタや光学結晶を用いて行なう<sup>27) 29)</sup> ものである。

簡易型の顕微分光光度計の中には、光学系の一部に光ファイバを使ったものがある。単一モードのファイバならまだ良いが、多モードのもの(通常はこれ)は光漏れが発生しやすく、組付けられたファイバの曲率のわずかな変化のみならず、振動や温度の影響も受けやすい<sup>30)</sup>。漏洩する光量の変化が波長毎に異なるから、文字通り簡易型である。

余談だが、球面収差はレンズの曲率を小さくするほど減少する。したがって、高屈折率の材料を使った曲率の小さいレンズは同じ焦点距離の低屈折率材料のレンズよりも球面収差が少ない。屈折率の高いダイヤモンドでレンズを作るのは難しいから、曲率が小さく焦点距離の長いレンズを複数組み合わせて短焦点の対物レンズを作る<sup>26)</sup>。曲率を小さくした極限がカ

バーガラスなどの平行平板であるが、収斂または発散の角度が大きい場合(高 NA レンズに対応)には、球面収差が残るのである。組み合わせレンズは収差の補正に有効であるが、色収差の補正は凸レンズと凹レンズを組み合わせる必要がある。ヒトの眼は解剖図を見るとわかるように、凸レンズのみの組み合わせになっている。このため色収差が補正されておらず、ひどい状況になっている。赤( $700 \text{nm}$ )と青( $400 \text{nm}$ )の間では約 2 ディオプタの収差がある<sup>31)</sup>。眼鏡屋や本屋の店頭に置いてある老眼鏡の +2 と記載されたもの(2 ディオプタの凸レンズで、焦点距離  $1/2 \text{m}$  という意味)で試してみると、2 ディオプタの大きさが理解しやすい。

## おわりに

光学的考察と基礎データにより、技術的な見通しを良くして、カラーフィルタ関連材料開発の効率化を図るための努力をしてきた。この一端を、以上に紹介した。電磁気に関するマックスウェルの式が電波(電磁波)の存在を予言していたように、技術的な見通しを良くし、予測につながる知識が重要である。ここに紹介したような努力を今後とも続けて行きたいと考えている。

## 引用文献

- 1) G. Wyszecki and W. S. Stiles, "Color Science, Second Edition", John Wiley & Sons, 1982
- 2) Hugh S. Fairman, Michael H. Brill, Henry Hemmendinger, Color Res. Appl., 22, 11 - 23 (1997)
- 3) 例えば, W. A. Thornton, Color Res. Appl., 17, 240 - 262 (1992)
- 4) W. A. Thornton, Color Res. Appl., 23, 402 - 407 (1998)
- 5) J. Zolid, Color Res. Appl., 25, 416 - 422 (2000)
- 6) Y. Nayatani and H. Sobagaki, Color Res. Appl., 25, 32 - 42 (2000)
- 7) 篠森, 映像情報メディア学会誌, 58, 313 - 318 (2004)
- 8) M. Born and E. Wolf, "Principles of Optics", Pergamon Press (1964)
- 9) W. J. Lentz, Appl. Opt., 15, 668 - 671 (1976)
- 10) W. J. Wiscombe, Appl. Opt., 19, 1505 - 1509 (1980)
- 11) J. J. Joshi, H. S. Shah, R. V. Mehta, Color Res. Appl., 28, 308 - 316 (2003)
- 12) J. M. Jarem, PIER, 19, 109 - 127 (1998)
- 13) V. D. H. Pahlke, Farbe und Lack, 73, Nr. 5,

- 410 - 417 (1967)
- 14) J. L. Musfeldt, D. B. Tanner, A. J. Paine, J. Opt. Soc. Am. A, 10, 2648 - 2657 (1993)
- 15) S. Chandrasechal, "Radiative Transfer", Dover Publications, Inc. (1960)
- 16) P. S. Mudgett and W. Richards, Appl. Opt., 10, No. 7, 1485 - 1502 (1971)
- 17) P. S. Mudgett and W. Richards, J. Colloid Interface Sci., 39, No. 3, 551 - 563 (1972)
- 18) F. W. Billmeyer and W. Richards, J. Color & Appearance, 2, No. 2, 4 - 11 (1973)
- 19) 谷添, 杉浦, 画像電子学会誌, 32, 722 - 729 (2003)
- 20) 村田, 「工業測色学」, 住友化学工業株式会社, (1968)
- 21) E. W. Allen, J. Opt. Soc. Am., 64, 991 - 993 (1974)
- 22) G. Sharma, Color Res. Appl., 25, 333 - 348 (2000)
- 23) 矢部, 八巻, 「非線形計画法」, 朝倉書店 (1999)
- 24) P. R. Belanger, J. Opt. Soc. Am., 64, 1541 - 1544 (1974)
- 25) JIS R 3702, 「顕微鏡用カバーガラス」
- 26) 久保田, 「光学」, 岩波書店 (1964)
- 27) J. A. Van den Akker, J. Opt. Soc. Am., 33, 257 - 259 (1943)
- 28) K. S. Gibson, H. J. Keegan, J. Opt. Soc. Am., 28, 372 - 385 (1938)
- 29) O. D. D. Soares, J. L. C. Costa, Applied Optics, 38, 2007 - 2013 (1999)
- 30) 河野, 「光結合系の基礎と応用 第二版」, 現代工学社 (1998)
- 31) 内川, 映像情報メディア学会誌, 56, 1462 - 1463 (2002)

PROFILE



中塚 木代春

Kiyoharu NAKATSUKA

住友化学工業株式会社  
情報電子化学品研究所  
リサーチフェロー

# ヘッドスペースガスクロマト グラフィーによる気液平衡の測定

住友化学工業(株) 生産技術センター

山本 盛夫  
榎原 英夫

## The Measurement of Vapor-Liquid Equilibrium Data by Headspace Gas Chromatography

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Process & Production Tech. Center

Morio YAMAMOTO

Hideo NARAHARA

A new method for determining vapor-liquid equilibrium data, especially the relative volatility of unknown components, is explained in detail. The relative volatilities were measured by headspace gas chromatography (HSGC). This method has been used to measure physical properties such as vapor-liquid equilibria (VLE) by many researchers. Also, the experimental results for the VLE of binary systems and the activity coefficients at infinite dilution measured by HSGC are presented. Finally, the apparatus developed by Rogalski and Malanowski which have been used to measure VLE data is introduced, and compared with HSGC method.

### はじめに

蒸留操作は、物質の蒸気圧の差を利用して混合物中の各々の成分を分離、精製することが目的であり、石油化学品などのバルクケミカルでは多数のプロセスで蒸留操作が適用されてきた。一方、医薬、農業などのファインケミカルの分野では、対象物質そのものを気化させて蒸留することは比較的少ないが、化学反応や抽出工程で使用する溶媒を蒸留によって除去・回収し、プロセスにリサイクルすることは頻繁に行われる。溶媒のリサイクルを重ねることにより回収溶媒中に不純物が蓄積し、化学反応などに思わぬ影響を及ぼす恐れがある。溶媒回収を重ねることによる最終的な定常組成を予測した上で、反応成績や製品品質に与える影響を検証する必要がある。蒸留プロセスの基本設計においては、系を構成する成分全ての2成分系気液平衡関係が基礎物性となる。以下、溶媒回収プロセスなどで取扱うことが多い低圧気液平衡関係に絞って述べて行きたい。

一般に取扱い物質の種類や成分数は非常に多く、全ての2成分系のデータを取得するには多大な労力が必要であり、近年要求されている新製品開発のスピー

ドアップへの対応は困難である。また開発初期段階では、系を構成する成分の分子構造が不明な場合もあり、これらにはUNIFAC<sup>1)</sup>などの活量係数推算法も適用できない。このため、開発初期段階で不明成分の分離可能性を簡便に判定するための迅速な気液平衡関係の測定法と、基本設計段階で蒸留プロセスを厳密に設計するための精度の高い測定法の両者が望まれている。

簡便に気液平衡関係の概要を把握する方法のひとつに、単蒸留実験の物質収支からRayleighの式<sup>2)</sup>を用いて相対揮発度 $\alpha$ を求める方法がある。しかしながら実際の操作では精留塔内で幅広い組成分布を形成するのに対し、単蒸留実験では狭い組成範囲のデータしか得られない場合が多い。結果、この $\alpha$ からは精留分離が容易であると判断しても、実際の操作では所期の分離ができなかったという事例も見られる。

低圧気液平衡の測定装置として、循環式の一つであるOthmer型気液平衡測定装置<sup>3)</sup>、その改良型であるRogalski-Malanowski型気液平衡測定装置<sup>4)</sup>(以下、RM型測定装置と記す)などが用いられてきた。これらの測定法では、気液両相の分析を伴うため(準備時間を含む)分析時間が必要となり、試料

量も比較的多いことから、データを得るための試料量が少なく、かつ自動化が容易で、短時間で測定可能な方法が求められてきた。

不純物含量が数ppmといった純度が要求される蒸留操作を考えた場合、無限希釈活量係数が有用な情報となる。また、2成分系の無限希釈活量係数のセット( $\gamma_1$ 、 $\gamma_2$ )を利用することによりWilsonの式<sup>5)</sup>などの2定数の活量係数式の2成分パラメータを求めることができ、全濃度範囲での気液平衡関係を表現することが可能となる。 $\gamma$ は、エブリオメータ法<sup>6)</sup>、ガストリップング法<sup>7)</sup>および後述するヘッドスペースガスクロマトグラフィー<sup>8)</sup>(以下、HSGCと記す)など種々の測定法により、比較的簡単に得られる。

筆者らは、簡便に気液平衡関係の概要を把握し、かつ構造不明成分も扱うことができるHSGCによる $\alpha$ の測定法を開発したので代表的な測定結果とともに紹介する。さらに、高い測定精度が要求される2成分系気液平衡関係および $\gamma$ の測定結果について、データの熱力学的健全性のテスト結果とともに述べる。最後に、従来より筆者らが使用しているRM型測定装置による測定法ならびに測定結果を紹介し、HSGCとの比較を行う。

## 測定原理

### 1. 相対揮発度<sup>9,10)</sup>

成分*i* ( $i = 1, \dots, n$ )を含む系の液相ならびに気相を各々ガスクロマトグラフィーにより分析する。成分濃度とピーク面積との間に原点を通る直線関係が成り立つ場合、成分*i*の液相組成 $x_i$ および気相組成 $y_i$ は、液相および気相のピーク面積 $A_{xi}$ 、 $A_{yi}$ および感度比 $f_i$ を用いて式(1)および式(2)で表現することができる。

$$x_i = f_i A_{xi} / \left( \sum_{i=1}^n f_i A_{xi} \right) \quad (1)$$

$$y_i = f_i A_{yi} / \left( \sum_{i=1}^n f_i A_{yi} \right) \quad (2)$$

一方、成分*j*に対する成分*i*の相対揮発度 $\alpha_{ij}$ は、式(3)のように表すことができる。

$$\alpha_{ij} = (y_i/x_i)/(y_j/x_j) \quad (3)$$

定量分析を行うためには、一般に各成分の $A_{xi}$ 、 $A_{yi}$ に対する $f_i$ が必要であり、各成分について高純度の試料が必要となる。ここで、 $f_i$ が濃度に依らず一定であると仮定すると、式(1)~(3)より、式(4)のように簡略化することが可能である。

$$\alpha_{ij} = (A_{yi}/A_{xi})/(A_{yj}/A_{xj}) \quad (4)$$

式(4)が成り立つ場合には、構造、分子量などが全く不明で高純度の試料が入手困難な成分でも、 $\alpha_{ij}$ を得ることができる。以下、この方法を“GC面積法”と呼ぶ。

HSGCとは液体試料を耐圧のあるバイアル瓶に封入し、恒温槽で一定時間保温することで平衡状態に到達させ、気相組成を分析するもの<sup>8)</sup>であり、上水などに含まれる揮発性有機汚染物質の分析や製剤中の残存溶剤の分析など、環境・医薬品などの分野で利用されている。このようにHSGCにより気相組成が容易に分析できるため、GC面積法に利用した。さらに以下に述べるように各成分の高純度の試料が入手可能な場合は、2成分系気液平衡関係が測定できる。

### 2. 2成分系定温気液平衡<sup>11)</sup>

大気圧以下の低圧では、気液平衡の条件から式(5)が成り立つ。

$$p_i/p = y_i = p_i^0 \gamma_i x_i / p \quad (i=1, 2) \quad (5)$$

ここで、 $p_i$ は成分*i*の分圧、 $p$ は系の全圧、 $\gamma_i$ は成分*i*の液相活量係数、 $p_i^0$ は系の温度における純成分*i*の飽和蒸気圧を示す。 $p_i$ をFig. 1のようなガスクロマトグラフィーの検量線より求める。まず各純成分を各々バイアル瓶に封入し、測定温度で平衡到達後に気相をHSGCにて分析する。測定温度は、恒温槽の設定可能な最低温度(35)から純成分の標準沸点以下までの温度にとる。得られた $A_{yi}^0$ と別途実測するなど既知であるその測定温度での $p_i^0$ をプロットし各成分の検量線を作成する。

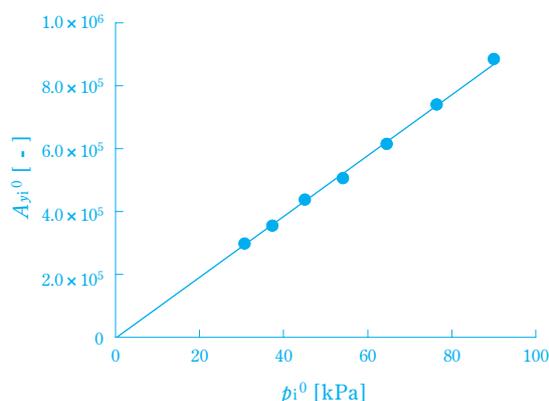


Fig. 1 A typical calibration curve of peak area vs. partial vapor pressure for a component *i*

2成分系気液平衡関係の測定は、所定の組成(後述する)に調製した液体試料を測定温度に保持して平衡状態とした後、気相をHSGCにて分析し、得られた $A_{yi}$ から検量線により各成分の $p_i$ を求める。 $p_i$ の

合計値である全圧  $p$  も同時に決定することができ、式(5)から  $\gamma_i$  が求まる。一方、平衡状態到達前後での液相組成の変化が無視できるほど小さいため、調製時の仕込組成を  $x_i$  とする。

HSGC で得られるのは、定温気液平衡データである。蒸留操作は一般に定圧で行われるため、定圧気液平衡関係が必要である。しかし、充分低い圧力では  $\gamma_i$  の圧力依存性が非常に小さいため<sup>12)</sup>、定温気液平衡から決定した活量係数式のパラメータを用いて定圧気液平衡関係を計算しても実用上問題とはならない。

### 3. 無限希釈活量係数<sup>8)</sup>

式(5)より、

$$\gamma_i = p_i / x_i p_i^0 \quad (6)$$

無限希釈活量係数  $\gamma_i^\infty$  の定義は式(7)である。

$$\gamma_i^\infty = \lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i \quad (7)$$

測定上どの程度の組成を無限希釈域と見なすかは、Kojima ら<sup>13)</sup> に依る。  $x_i$  および  $p_i$  を、前項記載の気液平衡測定と同様の方法で決定する。また作成した検量線が Fig. 1 のように原点を通る直線である場合、  $\gamma_i$  は次式のように溶質の  $A_{yi}$  のみから決まる。

$$\gamma_i = A_{yi} / x_i A_{yi}^0 \quad (8)$$

ここで、  $A_{yi}$  は溶媒と溶質の混合系で測定される溶質  $i$  のピーク面積、  $A_{yi}^0$  は溶質だけで測定温度に保持した時の溶質  $i$  のピーク面積である。

## 測定方法

### 1. 装置と測定方法

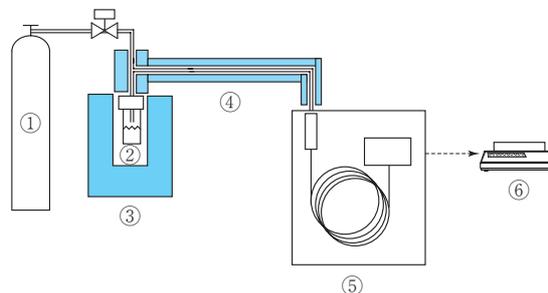
測定装置の概要を Fig. 2 に示す。測定装置は、ヘッドスペースサンプラー部 (Turbo Matrix HS40、Perkin Elmer 社製)、ガスクロマトグラフィー部 (GC-2010、島津製作所製) ⑤、それらを接続するためのトランスファーライン④、およびピーク面積計算用のインテグレータ⑥から構成されている。ヘッドスペースサンプラー部は恒温槽③を有し、PTFE/Silicone 製セパタムを上部に装着した HSGC 用のバイアル瓶 (容積 22cm<sup>3</sup>) ②を 35 ~ 210 の温度に保つことが可能であり、その精度は  $\pm 0.1$  である。トランスファーラインはガラス製キャピラリー内部で凝縮しないように、キャピラリーの外側にヒーターを設置している。

気相測定では、調製済の試料をバイアル瓶に所定量封入する。バイアル瓶を後述する時間だけ測定温

度に保持した後、気相をキャリアガスに同伴させ⑤に導入する。トランスファーラインは恒温槽より 30 以上高い温度に維持した。なお本装置ではキャリアガスをバイアル瓶に加圧注入し気相を採取するが、シリンジで採取する方法と比べて分析する前にガスが凝縮する可能性が低い。

GC 面積法では、  $A_{xi}$  を求める必要があるが、使用する試料をあらかじめ別のバイアル瓶に分取しておき、室温にてマイクロシリンジを用いて⑤に注入した。各成分の  $f_i$  が同一になるように、液相と気相の分析は同一条件の機器を使用した。

使用した試料は全て和光純薬工業 (株) 製であり、n-ヘキサンは 95 % 以上、2-プロパノールは 98 % 以上、トルエンは 99 % 以上、アセトンは 99 % 以上の純度を有する。水は蒸留水を使用し、キャリアガスにはヘリウムを使用した (エアウオーター (株) 製で純度 99.997 % 以上)。



- ① : helium gas cylinder
- ② : vial cell
- ③ : thermostat
- ④ : glass capillary tube with thermostated heater
- ⑤ : gas chromatograph
- ⑥ : integrator

Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus of HSGC

### 2. 仕込量の決定

測定系は、50 における n-ヘキサン(1)+ 2-プロパノール(2) ( $x_1 = 0.48$ ) である。なお保温時間の決定も同系で検討した。バイアル瓶への仕込量を、5、10、15cm<sup>3</sup> とした時の気相分析を各々行い、これらの仕込量で得られたピーク面積に有意差が無いことを確認した。仕込量としては 10cm<sup>3</sup> とした。大江<sup>11)</sup> はバイアル瓶 (容積 26cm<sup>3</sup>) への仕込量を、1 ~ 20 cm<sup>3</sup> まで変化させて同様の検討を行い、有意差が無いことを確認した上で仕込量を 10cm<sup>3</sup> としている。

### 3. 保温時間の決定

バイアル瓶の保温時間 10、30、60 分での気相分析を各々行い、これらの保温時間ではピーク面積に有

意差が無いことを確認している。大江<sup>11)</sup>は保温時間を、10～120分まで変化させて同様の検討を行い、有意差が無いことを確認し余裕を見て保温時間を60分としている。本報では測定効率を高めるために、保温時間としては30分とした。

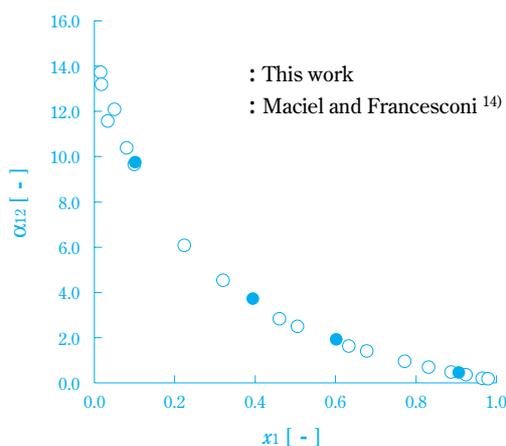
### 実験結果と考察

#### 1. 相対揮発度

50 における n-ヘキサン(1)+2-プロパノール(2)系について、Table 1 に  $x_1$ 、 $A$  および得られた  $\alpha_{12}$  を示す。また、これらを文献値<sup>14)</sup>とともにプロットすると Fig. 3 のようになり、HSGC を用いて良好に相対揮発度を測定することが可能であった。

**Table 1** Relative volatilities of the binary system of n-hexane (1) + 2-propanol (2) at 50 measured by HSGC

$x_1$ [-]	$A_{x1}$ [-]	$A_{y1}$ [-]	$A_{x2}$ [-]	$A_{y2}$ [-]	$\alpha_{12}$ [-]
0.10	8191	228295	27895	79487	9.78
0.39	27653	378740	15780	57750	3.74
0.60	37678	457694	9162	57614	1.93
0.91	48857	417703	1766	31642	0.48



**Fig. 3** Relative volatilities of the binary system, n-hexane (1) + 2-propanol (2) at 50°C measured by HSGC

#### 2. 2成分系定温気液平衡

50 における n-ヘキサン(1)+2-プロパノール(2)系および70 における n-ヘキサン(1)+トルエン(2)系の測定結果を Figs. 4～5 に示す。このように両系ともに文献値<sup>14, 15)</sup>と良好に一致する。さらに、Herington の手法 (A 法とする)<sup>6)</sup> および Van Ness らの手法 (B 法とする)<sup>7)</sup> によりデータの熱力学的健全性を確認した。

A 法では、次のように定温気液平衡データの熱力学的健全性を確認する ( $0.95 < \gamma < 1.10$  の範囲では適用できない<sup>16)</sup>)、

- ①  $\ln(\gamma_1 / \gamma_2)$  を  $x_1$  に対してプロットする。
- ② 式(9)で定義される  $I$ 、Fig.6 に示す面積  $|A|$  および  $|B|$  を求める。

$$I = \int_0^1 \ln(\gamma_1 / \gamma_2) dx_1 \quad (9)$$

- ③ 式(10)で定義される  $D$  の値を求める。

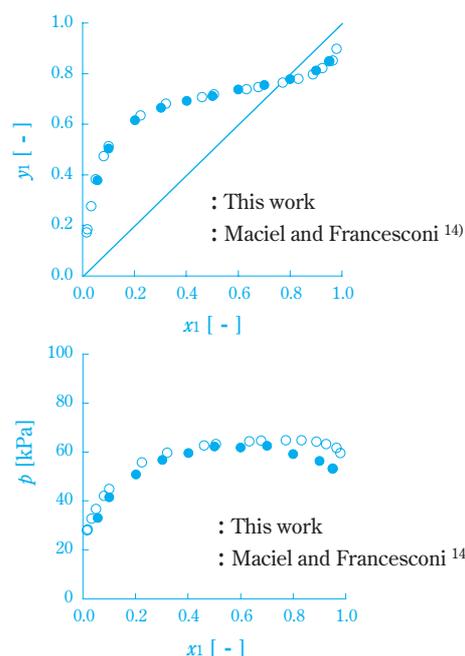
$$D = 100I / (|A| + |B|) \quad (10)$$

- ④ 定温気液平衡データの評価は  $D < 10$  の時は良好、 $D > 10$  の時は不良と判定する。

B 法では、

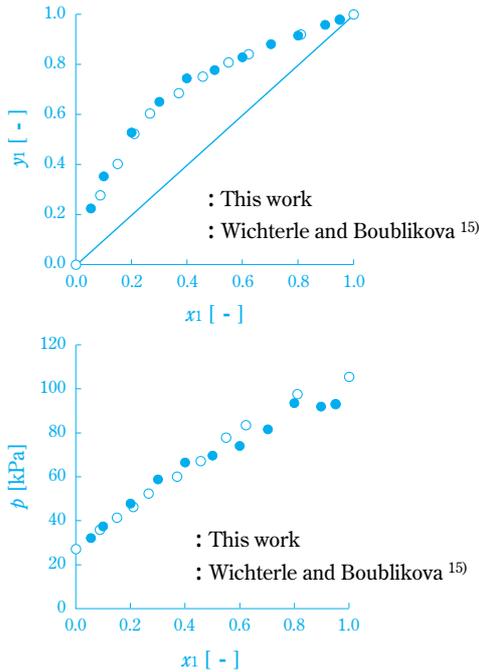
- ① 気液平衡データのうち圧力  $p$  vs.  $x_1$  データのみを用いて活量係数式の2成分パラメータを決定する。ここではWilsonの式を採用した。
- ② 決定したパラメータを用いて気液平衡計算により気相組成  $y$  を求める。
- ③ 各データ点について気相組成の計算値と実測値の差を求め、全データ点についての絶対算術平均偏差  $y$  を求める。
- ④ 定温気液平衡データの評価は  $y < 0.01$  の時は良好、 $y > 0.01$  の時は不良と判定する。

結果を Table 2 に示す。n-ヘキサン(1)+2-プロパノール(2)系については、両手法ともに健全であると

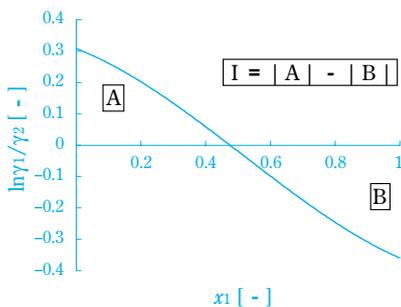


**Fig. 4** Vapor-liquid equilibrium data of the binary system, n-hexane (1) + 2-propanol (2) at 50 °C measured by HSGC

の判定結果である。一方、n-ヘキサン(1)+トルエン(2)系では、理想溶液に近い系となるので、A法では評価できなかった ( $\gamma_1 = 0.9 \sim 1.3$ ) が、B法では健全であるとの判定なので、HSGCにより精度よく測定できていると考えられる。



**Fig. 5** Vapor-liquid equilibrium data of the binary system, n-hexane (1) + toluene (2) at 70 measured by HSGC



**Fig. 6** Schematic description of equation (10)

**Table 2** The results of thermodynamic consistency test for the VLE data measured by HSGC

	Method A <sup>16)</sup>	Method B <sup>17)</sup>
n-hexane (1) + 2-propanol (2)	5.05	0.011
n-hexane (1) + toluene (2)	-	0.010

### 3. 無限希釈活量係数

50 におけるアセトン(1)中の水(2)の $\gamma_2$  および

50 における水(2)中のアセトン(1)の $\gamma_1$  の測定結果をTable 3に示す。

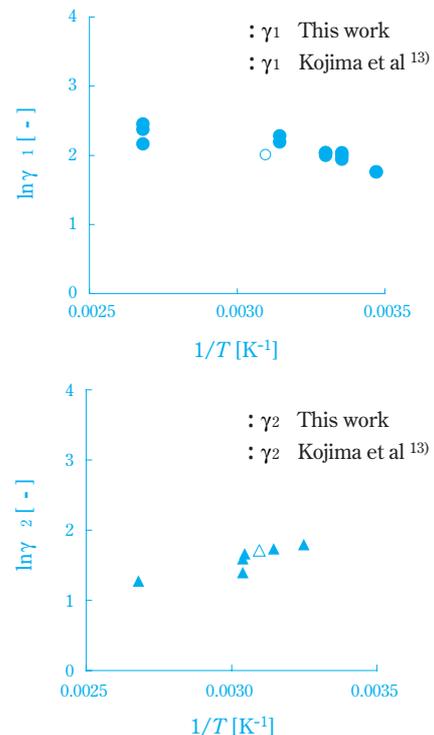
**Table 3** Infinite dilution activity coefficients of the binary system, acetone (1) + water (2) at 50 measured by HSGC

	$\gamma^\infty$ [-]
1 in 2	5.60
2 in 1	8.71

また、温度と $\gamma$  との関係は式(11)で表現することができる。

$$h^{E\infty} = \left( \frac{\partial (\ln \gamma^\infty)}{\partial (1/T)} \right)_P \quad (11)$$

ここで、 $h^E$  は無限希釈のモル過剰エンタルピーである。Fig. 7にアセトン(1)+水(2)系の $\gamma$  の測定値と文献値<sup>13)</sup>を式(12)に基づき整理した結果を示す。 $\gamma_1$  および $\gamma_2$  とともに比較的良好な一致を示している。



**Fig. 7** Relationship between  $\ln \gamma$  and  $1/T$

### 4. を用いた活量係数式のパラメータ決定方法

$\gamma$  を用いることにより、Wilsonの式などの活量係数式のパラメータを決定することができる<sup>2)</sup>。一例としてWilsonの式に適用した場合を示す。2成分系の

Wilson の式は式(12)、(13)で表される。

$$\ln\gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right) \quad (12)$$

$$\ln\gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right) \quad (13)$$

ここで、式(12)、式(13)を各々式(7)に代入すると、式(14)および式(15)を得る。

$$\ln\gamma_1^\infty = 1 - \ln\Lambda_{12} - \Lambda_{21} \quad (14)$$

$$\ln\gamma_2^\infty = 1 - \ln\Lambda_{21} - \Lambda_{12} \quad (15)$$

(14)、(15)式を用いて  $\Lambda_{12}$ 、 $\Lambda_{21}$  を決定することができる。Table 3 のアセトン(1)+水(2)系での  $\gamma$  から得られたパラメータを用いて全域の2成分系気液平衡を算出した。得られたパラメータをTable 4、計算結果をFig. 8に各々示す。このように  $\gamma$  から決定したパラメータを用いることで、短時間で全濃度範囲において比較的良好な気液平衡関係を得ることができる。

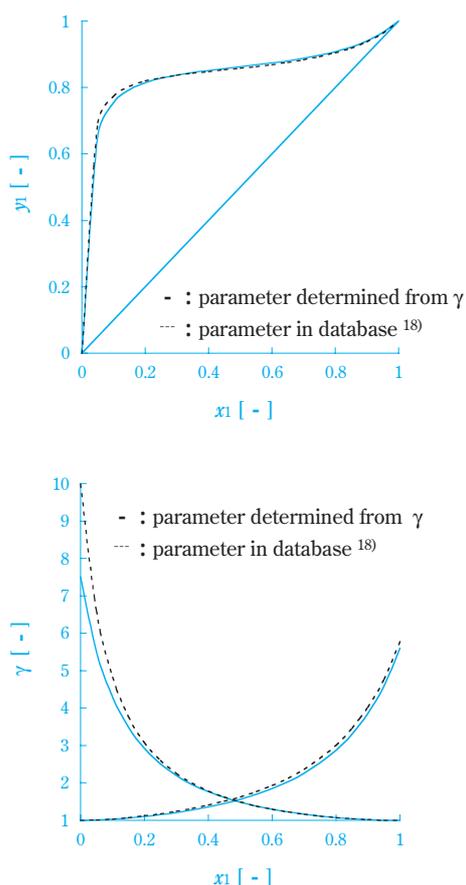


Fig. 8 Calculated results for the acetone (1) + water (2) system at 50

Table 4 The constants of the Wilson equation for the acetone (1) + water (2) system at 50

Parameter determined from $\gamma^\infty$	Parameter in database <sup>18)</sup>
$\Lambda_{12}$	0.2477
$\Lambda_{21}$	0.3789

### その他の測定装置 ~ Rogalski-Malanowski 型気液平衡測定装置<sup>4)</sup>

#### 1. 測定方法

装置の概要をFig. 9に示す。所定の組成に調製した試料をリボイラー①内に導入し、測定圧力まで真空ポンプにより減圧する。リボイラー内のスターラー②により攪拌された試料をヒーター③にて加熱し沸騰状態とする。沸騰した試料は気液混相流で気液平衡室④に導かれ、気相と液相に分離される。分離後の気相を蒸気管⑤をへて凝縮器⑥内で凝縮し、気相サンプリング部⑦を経由して混合器⑧内に導入する。一方、液相は液相サンプリング部⑨を経由して混合器内に導入され、凝縮液と混合される。混合液は再びリボイラーに導入され、ヒーターにて加熱され沸騰状態となり、平衡状態になるまで循環される。平衡状態に達した後、気相サンプリング部および液相サンプリング部より両相のサンプリングを行い、各組成を分析する。平衡状態到達の判定は、(I)気液平衡室内の指示温度が  $\pm 0.01$  /hr 内で安定、(II)凝縮器出口での凝縮速度が安定、としている。なお、気液平衡室内の温度の測定精度は  $\pm 0.001$ 、圧力の測定精度は  $\pm 0.01$ kPa である。

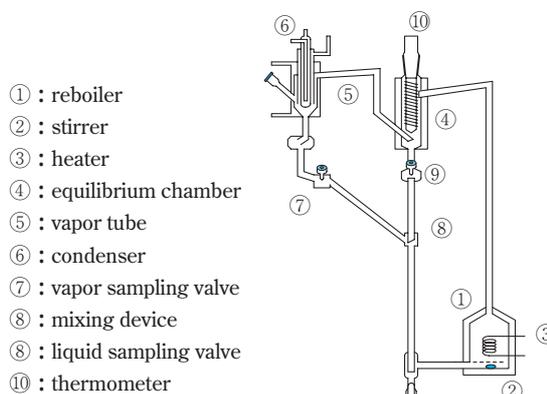


Fig. 9 Schematic diagram of experimental apparatus developed by Rogalski and Malanowski<sup>4)</sup>

#### 2. 測定結果

101.3kPa における n-ヘキサン (1)+ 2-プロパノール

Ⅱ(2)系の定圧気液平衡の測定結果を Fig. 10 に示す。このように文献値<sup>19)</sup>との一致は良好である。さらに測定データを、HSGC と同様に A 法<sup>16)</sup> および B 法<sup>17)</sup> により熱力学的健全性を確認した。

A 法では、次のように定圧気液平衡データの熱力学的健全性を確認する (0.95 <  $\gamma$  < 1.10 の範囲では適用できない<sup>16)</sup>)

- ①  $\ln(\gamma_1 / \gamma_2)$  を  $x_1$  に対してプロットする。
- ② 式(10)で定義される  $I$ 、Fig.6 に示す面積  $|A|$  および  $|B|$  を求める。
- ③ 式(11)で定義される  $D$  の値を求める。
- ④ 系の最高沸点と最低沸点の差  $T_{\max}$  ( $T_{\max} > 0$ ) および系の最も低い沸点  $T_{\min}$  を求め、式(16)で定義される  $J$  の値を求める。

$$J = 150\Delta T_{\max} / T_{\min} \quad (16)$$

- ⑤ 定圧気液平衡データの評価は  $D - J < 10$  の時は良好、 $D - J > 10$  の時は不良と判定する。

B 法では、気液平衡データのうち温度  $T$  vs.  $x_1$  データのみを用いて活量係数式の2成分パラメータを決定する。その他は定温気液平衡の場合と同様である。

結果を Table 5 に示す。両手法ともに健全であるとの判定結果なので、RM 型測定装置により精度よく測定できていると考えられる。

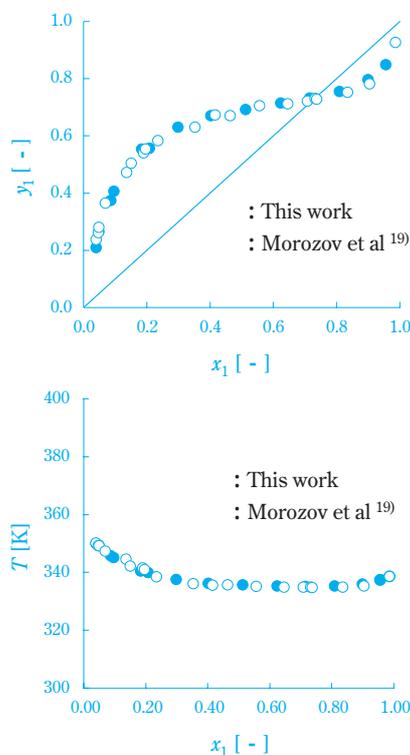
**Table 5** The results of the thermodynamic consistency test for VLE data measured by the apparatus developed by Rogalski and Malanowski<sup>4)</sup>

	Method A <sup>16)</sup>	Method B <sup>17)</sup>
n-hexane (1) + 2-propanol (2)	8.73	0.007

**Table 6** A comparison of HSGC and the apparatus developed by Rogalski and Malanowski<sup>4)</sup>

	HSGC (VLE)	HSGC ( $\gamma^\infty$ )	RM
Sample volume *)	400 cm <sup>3</sup> (including the volume used to produce the calibration curve)	250 cm <sup>3</sup> (including the volume used to produce the calibration curve)	800 cm <sup>3</sup>
Measurement time *)	3 days	2 days	2 weeks (including the analysis time)
VLE type	constant temperature only	constant temperature only	-
Vapor pressure data of pure component	needed	not needed in the case that the calibration curve pass through the origin	not needed
Automation	easy	easy	difficult
Measurement accuracy	temperature : $\pm 0.1^\circ\text{C}$	temperature : $\pm 0.1^\circ\text{C}$	temperature : $\pm 0.001^\circ\text{C}$ pressure : $\pm 0.01\text{kPa}$

\*) In the case of the measurement of 10 points



**Fig. 10** Vapor - liquid equilibrium data of the binary system, n-hexane (1) + 2-propanol (2) at 101.3kPa measured by the apparatus developed by Rogalski and Malanowski<sup>4)</sup>

### 3. HSGC と RM 型測定法の比較

住友化学工業(株)生産技術センターでは、これまで述べたように気液平衡関係を測定する手段としてRM 型測定装置と今回報告したHSGCを所有している。各々の測定法についての長所・短所を Table 6 に示した。このようにHSGCはRM 型測定法と比較して、測定時間が短時間で必要な試料量も少ない。しかし、RM 型測定法の方が適用範囲が広く高精度である。

## おわりに

本報では、ヘッドスペースガスクロマトグラフィー(HSGC)による気液平衡データの測定手法を中心に述べた。特に、分子構造が不明な成分の相対揮発度を求める手法として、HSGCが有用である。これによりリサイクル系の不純物挙動の把握が可能となり、開発早期段階においてプロセスの骨子が固まることで、開発スピードの向上に直結していくものと期待される。また、蒸留工程を設計するために必要となる精度の高い測定方法としても、熱力学的健全性を満足する2成分系気液平衡データおよび無限希釈活量係数が測定可能であるため、HSGCは非常に有効な手法であることが分かった。

ヘッドスペースガスクロマトグラフィーによる気液平衡の測定方法の確立に際し、多大なるご協力を賜りました広栄化学工業(株)殿に深くお礼申し上げます。

## 引用文献

- 1) R. L. J. Fredenslund and J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, 21, 1086 (1975)
- 2) 化学工学会 編：“改訂六版 化学工学便覧”，丸善，525 (1999)
- 3) D. F. Othmer, *Ind. Eng. Chem.*, 20, 743 (1928)
- 4) M. Rogalski and S. Malanowski, *Fluid Phase Equilibria*, 5, 97 (1980)
- 5) G. M. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 127 (1964)
- 6) M. F. Gautreaux and J. Coates, *AIChE J.*, 1, 496 (1955)
- 7) J.C. Leroi, J. C. Masson, H. Renon, J. F. Fabrics and H. Sannier, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 16, 139 (1977)
- 8) P. G. Whitehead and S. I. Sandler, *Fluid Phase Equilibria*, 157, 111 (1999)
- 9) 榎原, 山本：特開2003-014721
- 10) 榎原, 山本：特願2003-021624
- 11) 大江 修造, 分離技術, 27, 2 (1997)
- 12) J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler and E.G. Azevedo, “Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria”, Third Edition, Prentice-Hall (1999)
- 13) K. Kojima, S. Zhang and T. Hiaki, *Fluid Phase Equilibria*, 131, 145 (1997)
- 14) M. R. W. Maciel and A. Z. Francesconi, *J. Chem. Thermodyn.*, 20, 539 (1988)
- 15) J. Wichterle and L. Boublikova, *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, 8, 585 (1969)
- 16) E. F. G. Herington, *J. Inst. Petrol.*, 37, 457 (1951)
- 17) M. M. Abbott and H. C. Van Ness, *AIChE J.*, 21, 62 (1975)
- 18) J. Gmehling, U. Onken and W. Arlt, DECHEMA Chemistry Data Series, 1, 190 (1981)
- 19) A. V. Morozov, A. G. Sarkisov and V. B. Turovsky, *Viniti*, 78, 103 (1978)

## PROFILE



山本 盛夫  
Morio YAMAMOTO  
住友化学工業株式会社  
生産技術センター  
工学博士



榎原 英夫  
Hideo NARAHARA  
住友化学工業株式会社  
生産技術センター  
主席研究員

# 製法研究支援のための Web 統合システム(Web-CC) の開発

住友化学工業(株) 有機合成研究所

田 中 章 夫  
嘉藤田 渉

## Development of Hybrid Web System for Supporting Process Research

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Organic Synthesis Research Laboratory

Akio TANAKA

Wataru KATOUDA

Recently, the role of computational chemistry is increasingly important, but unfortunately the field is still only for the specialist. On the other hand, as diffusion of internet technology, a lot of systems to solve chemical problems are spreading. Hence, for the purpose of promotion to open in-house system and database, a new system based on web technology has been established. The web system realized the new research environment in company, which easily access synthetic route design system, in-house reaction retrieval database, and property estimation system via unified graphical input editor.

### はじめに

今日、自然科学や工学の分野でコンピュータの役割は非常に大きいものとなっており、化学の分野においても例外ではない。先人達の築き上げてきた膨大な化学反応と化合物情報群から望んでいるデータを抽出する情報検索<sup>1)</sup>や、大量なデータからその傾向や特徴を抽出する情報化学<sup>2)</sup>、そして理論化学<sup>3)</sup>に基づいた反応性や物性、現象の予測を行う理論計算の分野は、コンピュータの普及によって確立された分野である。これらのコンピュータを利用する化学は総称してコンピュータケミストリー<sup>4)</sup>と呼ばれている。中でも近年現れたコンビナトリアルケミストリー<sup>5)</sup>はコンピュータが出現する前には考えられなかった手法であり、製薬企業を中心に活用されている。しかし、コンピュータケミストリーは、利用する研究者が徐々に増えているものの、まだ一部の専門家のツールと言わざるを得ない。研究者が利用を敬遠する原因には、まずその手法の信頼性が挙げられる。コンピュータケミストリーは既知の現象の理解を深める方法として多く利用されているのに対し、新しい現象を発見した事例はあまり多くない。またコンピュータによる物性

推算の場合、実測値との誤差は避けられない。推算値の精度を上げようとするとかかなりの計算資源が必要になり、計算する対象化合物が大きくなると不可能になってくる。加えて、コンピュータケミストリーを利用するまでに手間や工数がかかることも研究者が敬遠する原因になっている。例えば、統計解析を行う場合には、解析対象のデータを収集する必要がある。そして、利用するシステムの操作と結果を解釈するための知識を身に付ける必要もある。その結果、企業では研究者がコンピュータケミストリーの手法を利用する場合、その専門家と共同で研究を行っているのが現状である。

では、なぜ反応データベース検索システム(以下、反応データベースと呼ぶ)は研究者に広く普及しているのだろうか。その理由は簡単である。それは、得られる結果が事実であり<sup>6)</sup>、そして操作が非常に簡便だからである。研究者は決して構造検索のアルゴリズムを理解する必要はなく、操作が簡便であることが重要な要素となっている。市販の化学関連のソフトウェアでグラフィックの構造入力インターフェースを用意していないシステムがほとんどないことから分かる。

反応熱やLogP値、pKa値などの基本的な物性値について研究者が推算を行おうとする場合、これらは市販のソフトウェアを用いて推算することができるが、先に述べた理由から自らシステムを導入して利用するよりも、計算機化学の専門家に推算を依頼するケースが多く見られる。そこで、データの入出力を容易にし、多くの研究者が自ら利用できる環境を実現するために、インターネットを利用することを検討した。インターネットで利用されるWebブラウザ(Internet ExplorerやNetscape Navigator)では、クライアント-サーバのシステム構築や、入出力画面の構成などが比較的容易に実現できる。また研究者が使用する端末の種類を気にすることなく、システム全体の管理も容易であることから、自社で開発しているシステムを全社的に公開する環境としては適していると言える。

### インターネットと化学について

インターネットはアメリカの国防総省が、1969年に軍事目的でネットワークの一部が壊れても通信可能な分散型ネットワークシステム(ARPANET)を研究したのが始まりである(Table 1)。ちなみに最初はアメリカの4機関(University of California at Los Angeles、Stanford Research Institute、University of California at Santa Barbara、University of Utha)でのネットワークであった。日本では1984年にJUNET(Japan Unix Network)が組織され、ネットワークの利用が始まった。化学の分野では、1975年にアメリカ化学会が第170回ナショナルミーティングでコンピュータネットワークと化学のシンポジウムを開催したのが始まりである。1993年にアメリカ化学会が、化学教育分科会主催で世界初のオンライン電子会議CHEMCONF'93を開催し、その後インターネットを介した学会が行われるようになった。

インターネットの有用性については多くの書籍が出ているのでここでは省略するが、その利便性は化学の分野でも大いに活用されている<sup>7)</sup>。国立機関や大学、学会のホームページを閲覧するだけで、かなりの情報が手に入る(Table 2)。また多くの化学企業も自社ホームページを公開しており、簡単に企業の概要を知ることが出来る。例えばLiverpool大学の化学科からリンクされている化学企業のサイト数は740件を超えている<sup>8)</sup>。公開サイトの例として、Erlangen-Nürnberg大学のGasteigerが開発している物理化学パラメータ推算プログラムPETRA(Parameter Estimation for the Treatment of Reactivity Applications)のサイト<sup>9)</sup>を紹介する。PETRAから得られる物性は、有機化学反応の反応性やQSAR(Quantitative Structure-Activity Relationship)に使用されている。このサイト上でSMILES<sup>10)</sup>フォーマットの化合物構造情報と、推算したい物性を入力する。SMILESの構造フォーマットが分からない場合には構造エディターが利用できる。必要な情報を入力した

**Table 1** Internet in Chemistry<sup>7)</sup>

Year	Event
1969	DARPA (Defence Advanced Research Projects Agency) established ARPANET.
1975	The 170th National Meeting of American Chemical Society (ACS) held Symposium on Computer Networking and Chemistry.
1983	DCA (Defense Communications Agency) and DARPA established TCP/IP protocol.
1988	In Japan network system, JUNET (Japan UNIX Network), was started.
1990	The first major internet worm was appeared.
1992	CERN (Centre Européen pour la Recherche Nucléaire) released the crient software, World Wide Web (WWW).
1993	NCSA (National Center for Supercomputing Application) released the first graphical viewer, <i>Mosaic</i> , for the WWW.
"	Division of Chemical Education of ACS held Committee on Computers in Chemical Education (CHEMCONF '93), which was the first electric on-line conference in the world.
1994	The 1st International Chemometrics Society (INCINC '94) was held by North American Chapter of the International Chemometrics Society (NAMICS) and Elsevier.
"	The 1st Electronic Computational Chemistry Conference (ECCC) was accomplished using Web mechanism alone.
1995	Electronic Conference on Trends in Organic Chemistry (ECTOC) was held through WWW, and were discussed using e-mail.

**Table 2** Web-site of National Institute and Society of Chemistry

Name	URL
The Chemical Society of Japan	<a href="http://www.chemistry.or.jp">http://www.chemistry.or.jp</a>
The American Chemical Society	<a href="http://www.chemistry.org">http://www.chemistry.org</a>
The Royal Society of Chemistry	<a href="http://www.rsc.org">http://www.rsc.org</a>
Die Gesellschaft Deutscher Chemiker	<a href="http://www.gdch.de">http://www.gdch.de</a>
The Canadian Society for Chemistry	<a href="http://www.chemistry.ca">http://www.chemistry.ca</a>
National Institute of Advanced Industrial Science And Technology	<a href="http://www.aist.go.jp">http://www.aist.go.jp</a>
National Institute of Standards and Technology (NIST)	<a href="http://www.nist.gov/srd/chemistry.htm">http://www.nist.gov/srd/chemistry.htm</a>
The Royal Institution of Great Britain	<a href="http://www.ri.ac.uk">http://www.ri.ac.uk</a>
World Association of Theoretical Oriented Chemists (WATOC)	<a href="http://www.ch.ic.ac.uk/watoc">http://www.ch.ic.ac.uk/watoc</a>
The QSAR and Modelling Society	<a href="http://www.qsar.org">http://www.qsar.org</a>
Dutch National Center for Computer-Assisted Chemistry and BioInformatics	<a href="http://www.cmbi.kun.nl">http://www.cmbi.kun.nl</a>

tative Structure-Activity Relationship)に使用されている。このサイト上でSMILES<sup>10)</sup>フォーマットの化合物構造情報と、推算したい物性を入力する。SMILESの構造フォーマットが分からない場合には構造エディターが利用できる。必要な情報を入力した

後 (Fig. 1) 実行ボタンをクリックすると、推算値が表示される (Fig. 2)。実行は瞬時で終了し、ほとんどの有機化合物について推算出来る。さらに、100分子が上限であるが1つのファイルに複数の構造情報を入力して一度に推算させることができる。

Fig. 1 Input form of PETRA

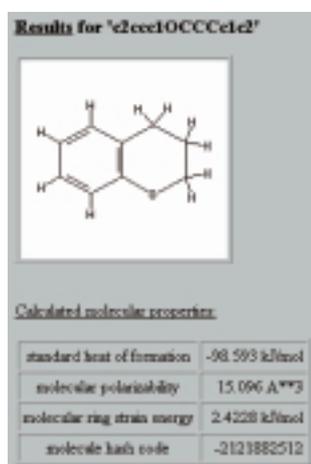


Fig. 2 Results of PETRA

## Web 統合システム (Web-CC) について

われわれは、当社で長年開発している合成反応設計システムSYNSUP<sup>11)</sup>について、クライアント-サーバ型の実行環境を模索していた。一方、研究者のニーズとして、社内の有機化学反応や有機化合物情報のデータベース化や、LogP 値などの物性推算があり、それらを手軽に利用できる環境を提供することを検討していた。各システムについて個別には市販のソフトウェアを導入することは可能であるが、一つのアプリケーションから全てを利用できるシステムは存在していなかった。そこで、イントラネット上のWebブラウザを介して全社で利用可能なWeb 統合システム(以下、Web-CC と呼ぶ)を構築した。

Web-CC では、共通の化合物入力用エディターで構造を描画し、社内反応データベース、合成反応設計システム、物性推算システムの中から利用するシ

ステムを選択できるようになっている (Fig. 3)。構造入力エディターは簡単に利用できるようにJava (Sun Microsystems, Inc.) で作成した。エディターで入力した化合物の結合情報はWeb サーバに送信され、そして、検索結果はWeb ブラウザ上に出力される。Fig. 4にWeb-CCの概念図を示す。

次に、合成反応設計システム、反応データベース、物性推算についてそれぞれ紹介する。



Fig. 3 Web-CC Front Page

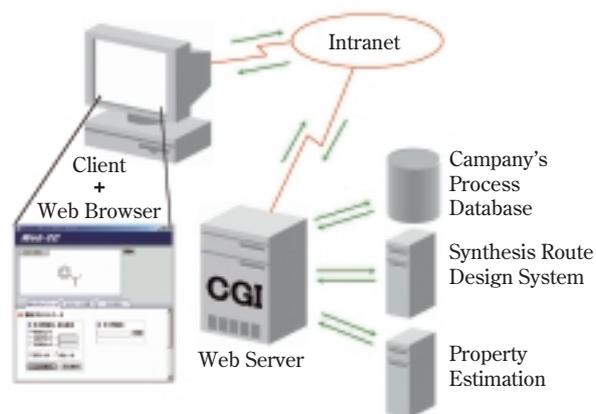


Fig. 4 Image of Web Application System

## 合成反応設計システムについて

合成反応設計システムに関する論文は1969年にCoreyとWipkeによって世界で最初に発表され<sup>12)</sup>、以降、様々なシステムが発表されている<sup>13)</sup>。合成反応設計システムは、広義では前駆体化合物提案型、キー反応提案型、出発原料提案型、反応生成物予測型のシステムの総称である。前駆体化合物提案型とキー反応提案型は、生成物から前駆体を提案する逆

合成タイプの提案システムで、特にキー反応提案型は、標的化合物を構築する上で重要な骨格を構築する反応（キー反応）に特化して提案するシステムである。出発原料提案型は生成物の骨格から類推して出発化合物候補を提案するシステムであり、反応生成物予測型は入力した化合物の反応生成物を予測するシステムである（Table 3）。

**Table 3** List of Synthetic Route Design<sup>13)</sup>

System	Algorithm* <sup>1)</sup>		Execution* <sup>2)</sup>		Purpose* <sup>3)</sup>		
	E	L	I	B	RD* <sup>4)</sup>	RP	SM
AIPHOS <sup>14)</sup>	✓	✓	✓		✓		
CAMEO	✓		✓			✓	
CASINO		✓	✓		✓		
CASP	✓		✓		✓		
CHIRON			✓				✓
CICLOPS <sup>15)</sup>		✓		✓	✓	✓	
COMPASS	✓	✓	✓		✓		
CONAN		✓	✓		✓✓		
COSYMA	✓		✓		✓		
EROS <sup>16)</sup>		✓		✓	✓	✓	
FLAMINGOES		✓	✓		✓	✓	
ICAR	✓	✓	✓			✓	
KOSP <sup>17)</sup>	✓	✓		✓	✓		
HOLOWin	✓		✓		✓✓	✓	
LHASA <sup>18)</sup>	✓		✓		✓		✓
LILITH		✓	✓		✓		
MASSO		✓	✓		✓		
PASCOP	✓		✓		✓		
PEGAS		✓	✓		✓	✓	
PSYCHO	✓		✓			✓	
RESYN	✓		✓		✓		
RAIN		✓		✓	✓	✓	
SAS		✓	✓		✓✓		
SCANCHEM	✓		✓		✓	✓	
SECS	✓		✓		✓		
SESAM			✓				✓
SOPHIA	✓	✓		✓		✓	
SOS	✓		✓		✓✓		
SPEK	✓		✓		✓		
SST			✓				✓
STORM	✓	✓	✓		✓		
STRAKS	✓		✓		✓✓		
SYNCHEM	✓			✓	✓		
SYNGEN <sup>19)</sup>		✓		✓	✓	✓	
SYNSUP <sup>11)</sup>	✓			✓	✓		
TOSCA	✓	✓	✓		✓	✓	
TOSP <sup>20)</sup>	✓			✓	✓		
TRESOR	✓		✓		✓		
WODCA <sup>21)</sup>		✓	✓		✓	✓	✓

\*1) E : Empirical, L : Logical

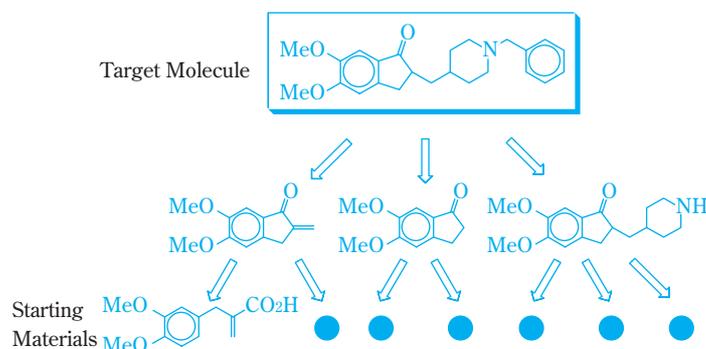
\*2) I : Interactive, B : Batch

\*3) RD : Retrosynthetic Design, RP : Reaction Prediction, SM : Starting Material Search

\*4) ✓✓ : Key reaction design, others : Precursor design

本稿では、前駆体化合物提案型のシステムについて概略を紹介する。本文中で合成反応設計システムとは前駆体化合物提案型のシステムを指す。

合成反応設計システムは構造の認識、前駆体候補提案、提案前駆体と反応妥当性のチェックのモジュールで構成されている。実行方法は、各前駆体あるいは前駆体を導くために必要な情報を逐一ユーザーに問い掛けるバッチ型と、化合物を入力すると入力時に指定した条件（出発化合物の指定やステップ数等）を満たすまで前駆体を提案し続けるインタラクティブ型に分類される（Fig. 5）。前駆体の提案方法には、既知反応を忠実に再現するタイプ（経験型）と、反応部位や結合変換情報を一般化する手法により前駆体を提案するタイプ（論理型）があり（Table 3）提案されてくる前駆体はそれぞれのタイプによって異なってくる。多くの合成反応設計システムは経験型の範疇に入り、代表的なものとしてはLHASA<sup>18)</sup>やSYNSUPなどが挙げられる。経験型では教科書の一般的な反応分類と類似した方法で反応が整理され、各々に反応ルールが用意されている。それに記載されている反応中心構造（synthonあるいはretron<sup>22)</sup>）を分子中から認識し、結合変換（transform）を施すことで前駆体を提案させる。



**Fig. 5** Retrosynthesis

論理型における反応の一般化には代表的な2つの方法が知られている。1つ目はUgiとDugundjiが開発した反応を行列で表現する手法であり<sup>23)</sup>、彼らは反応系と生成系を各原子の荷電子数の行列で表現し、その差分の反応行列で様々な反応が表現できることを提唱した。この手法はCICLOPS<sup>15)</sup>で最初に使用され、その後EROS<sup>16)</sup>やWODCA<sup>21)</sup>に引き継がれている。2つ目はHendricksonが開発した独自の反応の線形表記法を用いる手法であり、SYNGEN<sup>19)</sup>で使用されている。彼は反応部位の炭素原子に着目し、炭素原子の結合種と結合次数の変化のみで表現する方法で114種類の反応単位から前駆体発生を行う手法を提唱した。論理型システムでは、このような一般化により

新規反応が提案される可能性が高くなるが、実現性の低い反応も多く提案されるという問題もある。

多くのシステムは大学や研究機関で開発されており、入手可能なものが多い。また、近年いくつかのシステムはすでに販売されている (Table 4)。これらのシステムは多くの場合、クライアント - サーバの形態をとっている。またインターネットサイト上から実行できるシステムもある。ただし無料で実行できるインターネットサイトはなく、有償で導入、利用するのが一般的である。

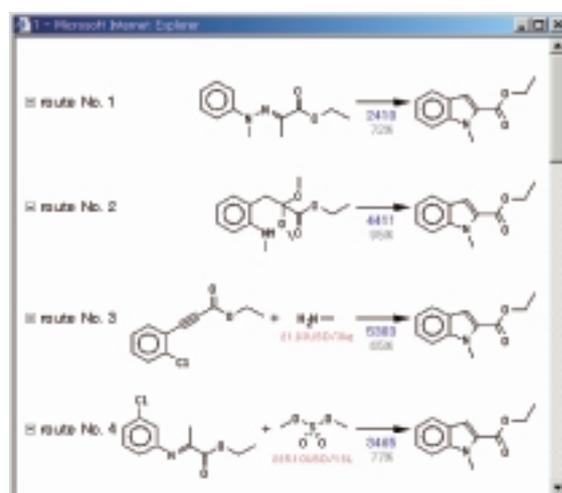
**Table 4** Commercially Available Synthesis Design

System	Supplier	URL
WODCA	Molecular Networks	<a href="http://www.mol-net.de">http://www.mol-net.de</a>
ChemSpire	row2technologies	<a href="http://www.row2technologies.com">http://www.row2technologies.com</a>
Arthur	SYNTHEMATIX	<a href="http://www.synthematrix.com/arthur.html">http://www.synthematrix.com/arthur.html</a>
AIPHOS/KOSP	Fujitsu	<a href="http://software.fujitsu.com/jp/chem/html/inquire.html">http://software.fujitsu.com/jp/chem/html/inquire.html</a>

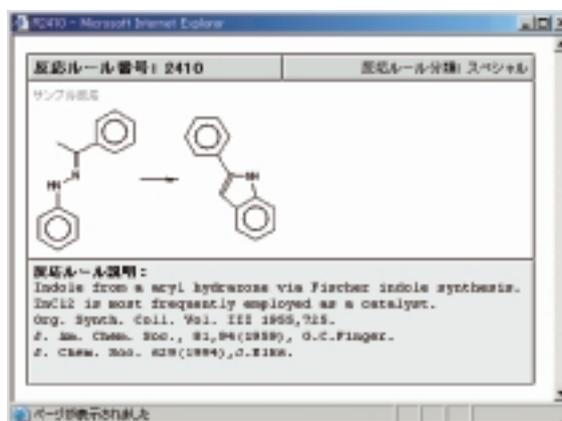
### Web-CCの合成反応設計システム

当社では3種類の合成反応設計システム、経験型のSYNSUP、論理型のWODCA、経験 - 論理統合型のAIPHOS<sup>14)</sup>を利用して、その中でSYNSUPとAIPHOSをWeb-CCに組み込んだ。SYNSUPはBersohnが1971年<sup>24)</sup>から開発し、1984年から住友化学と共同開発をしている経験型のシステムで、実現性の高いルートを提案することが可能である。また、不斉中心を認識し立体選択的な反応も取り扱えるのが特徴である。これまでにユーザー端末上の入出力アプリケーションソフトと、E-Mailによる利用環境<sup>25)</sup>を構築した。一方、AIPHOSは1990年から産官学共同開発を目的としてCCP1 (Computer Chemistry Program 1) プロジェクトが発足して以来、当社は開発に参画しており、反応データベースから知識ベースを抽出し、論理的な側面をもたせた経験型システムである。現在AIPHOSから派生したTOSP<sup>20)</sup>やKOSP<sup>17)</sup>と共に独自のクライアント - サーバシステムを利用しているが、今回の統合化で入出力を統一した。

SYNSUPの1-Methyl-1H-indole-2-carboxylic acid ethyl esterの1ステップでの提案結果について、Web-CCの出力画面の一部分をFig. 6に示す。結果出力画面には関連する情報はハイパーリンクにより容易に閲覧できるようになっている。例えば、合成ルート提案結果の各ステップの反応について参考情報を表示す



**Fig. 6** Output Image of SYNSUP



**Fig. 7** Reference data in SYNSUP

ることも可能である (Fig. 7)。そこには参考文献名と文献記載の反応スキームが表示されている。

### 既存の反応データベース

反応データベースは、すでに市販のシステムが多く存在し、データ量や収集している元データも様々である (Table 5)。これまで、市販データベースで社内反応や化合物情報を公開、登録、管理してきた。市販データベースは化合物や反応の検索機能が非常に優

**Table 5** Commercially Available Reaction Database System

System	Supplier	URL
ISIS/Host	MDL	<a href="http://www.mdli.com">http://www.mdli.com</a>
SciFinder	CAS	<a href="http://www.cas.org">http://www.cas.org</a>
ChemFinder	CambridgeSoft	<a href="http://www.cambridgesoft.com">http://www.cambridgesoft.com</a>
ACD/ChemFinder	ACD/Labs	<a href="http://www.acdlabs.com">http://www.acdlabs.com</a>

れているものの、他システムとの連携や画像データの取り扱いをカスタマイズすることは容易ではなかった。

### Web-CCの社内反応データベース

Web-CCの社内反応データベースでは市販データベースと同様の検索機能に加えて、Webブラウザのハイパーリンク機能を活用し、データ間の関連情報(キーワード)にハイパーリンクを設置することで、より多くの情報が得られるような独自の工夫を行った。社内反応データベースの検索には完全一致と部分一致検索を用意している(Fig. 3)。N,N-Dimethylaniline構造について化合物の部分一致検索結果の一部分をFig. 8に示す。一致している骨格部分に青色で示される。

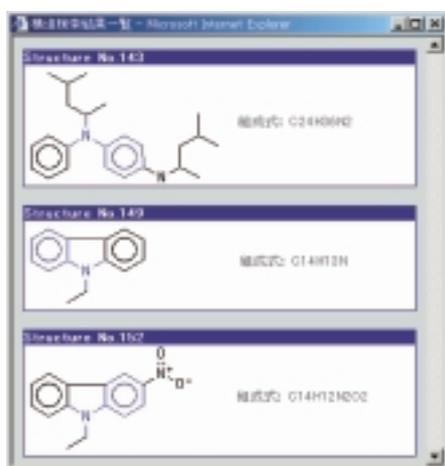


Fig. 8 Results of Substructure Retrieval

### 物性推算について

物性には化学工業プロセスを設計する際に必要な基礎データ(反応熱、沸点、融点、粘度)や、分子設計のための新規物性(例えば新規ポリマーの粘度やガラス転位温度)、生理活性物質の構造活性相関(QSAR)に用いる物性(LogP、分子屈折率、双極子モーメント等)、さらに概念的な物性値(Hammettの値や電気陰性度)が挙げられる。また、単一分子の物性と分子の集合体としての物性では異なる場合がある。

計算機化学的な物性推算方法には大きく2通りの方法に分類される。系全体(単一分子あるいは分子集合体)をフラグメントに分けて各フラグメントに重み付けを行いその総和(線形あるいは非線形回帰式)からの推算方法と、MM、MO、MDなどの理論計算で求める方法がある。前者の方法は構造物性相関(QSPR)と呼ばれ、様々な変数(Topological<sup>26</sup>), Electronic<sup>27</sup>), Geometrical descriptors<sup>28</sup>) が提唱

されている。QSPRから求める手法は、その推算式が決まれば物性推算は容易に出来るため、インターネット上でも多くのサイトで公開されている。企業内の利用例として製薬企業が構造活性相関に必要な物性パラメータ(LogP, pKa, logD, Polar surface area, Molecular refractivity)の推算値を自前の予測システムと市販のソフトを組み合わせインターネット上で公開しているケースがある<sup>29</sup>。

### Web-CCの物性推算

1-Indanoneの沸点、生成エンタルピー、LogP値の推算結果の画面をFig. 9に示す。物性推算の推算式は既知の推算方法をプログラム化して利用している。

物理化学プロパティの推算結果		
沸点	516.41 K	243.26 °C
生成エンタルピー	-48.59 kJ/mol	-11.6133 kcal/mol
Log P	2.1816	

Fig. 9 Results of Property Estimation

### 社内情報の公開について

現在、多くのインターネットのサイトから様々な情報を容易に得ることが可能である。非常に便利であるが、企業の研究開発で外部のサイトを利用する際には注意が必要である。インターネット上で行った作業、例えばどの端末からどのような要求があったかなどの情報は、全てWebサーバ側に保存することが可能である。つまり、研究開発中の化合物について外部サイトにアクセスし情報を検索することは、外部に大切な情報が出て行くことにもなる。また、社内で開発したシステムをパッケージ化し社内で配布することは、そのシステム自体が企業外部に流出する危険性を含んでいる。今回の自社開発システムを外部から閉ざされたイントラネット上で公開することは、社内情報の安全管理の観点からも意味を持っている。またアクセスや検索の内容のログを保存する等、様々な対策を講じている。

### おわりに

昨今のコンピュータケミストリーの分野は、ハードウェアの進歩が飛躍的に向上していることもあり、

これまで以上に企業の研究開発に重要な役割を果たしていくことが予想される。このようなシステムが企業内の一部の専門家に限定されたものから、可能な限り企業内の多くの研究者に利用できるような環境（インターフェースや教育）を整えていくことも、コンピュータケミストリーに携わる専門家の重要な役割となってきた。

本システムの開発には、研究部門よりむしろ工場部門からの強い要望があった。工場では、自身の情報を研究部門に公開することで研究開発に役立てて、より早く工場に新製品を導入して欲しいとの期待が込められており、本システムがその一助になることを希望している。

## 引用文献

- 1) 'The Beilstein System: Strategies for Effective Researching', ed. S.R.Heller, Oxford Univ. Press, 1998
- 2) 'Handbook of Chemoinformatics: From Data to Knowledge', ed. J.Gasteiger, Wiley, 2003
- 3) 'Computational Chemistry Reviews of Current Trends', ed. J.Leszczynski, John Wiley & Sons, 1999
- 4) 'Encyclopedia of Computational Chemistry', ed. P.V.R.Schleyer', Wiley, 1998
- 5) 'Handbook of Combinatorial Chemistry: Drugs, Catalysts', Materials, ed. K.C.Nicolaou, R.Hanko, and W.Hartwig, Wiley, 2002
- 6) **実際には、不正確なデータもある程度含まれているとの報告あり。** H.Satoh and T.Nakata, *J. Comput. Chem. Jpn.*, 2, 87 (2003)
- 7) 'The Internet A Guide for Chemists', ed. S.M.Bachrach, American Chemical Society, Washington, DC, 1996
- 8) <http://www.liv.ac.uk/Chemistry/Links/chemcomps.html>
- 9) Gasteiger, <http://www2.chemie.uni-erlangen.de/software/petra>
- 10) D.Weininger, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 28, 31 (1988)
- 11) SYNthesis SUnitomo Program: M.Bersohn, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 30, 436 (1990)
- 12) E.J.Corey and W.T.Wipke, *Science*, 166, 178 (1969)
- 13) R.Barone and Michel Chanon, 'Encyclopedia of Computational Chemistry', ed. P.V.R.Schleyer', John Wiley & Sons, p.2931 - 2948 (1998)
- 14) Artificial Intelligence for Planning and Handling Organic Synthesis: K.Funatsu and S.Sasaki, *Tetrahedron Comput. Method.*, 1, 27 (1988)
- 15) Computer In Chemistry, Logic Oriented Planning of Syntheses: J.Blair, J. Gasteiger, C.Gillespie, P.D.Gillespie, and I. Ugi, 'Computer Representation and Manipulation of Chemical Information', ed. W.T.Wipke, S.R.Heller, R.J.Feldmann, and E.Hyde, Wiley, New York, pp.129 (1974)
- 16) Evaluation of Reactions for Organic Synthesis: (a) J.Gasteiger and C.Jochum, *Top. Curr. Chem.*, 74, 93 (1978) (b) J.Gasteiger, M.G.Hutchings, B.Christoph, L.Gann, C.Hiller, P.Löw, M.Marsili, H.Saller, and K.Yuki, *Top. Curr. Chem.*, 137, 19 (1987)
- 17) Knowledgebase-Oriented for Synthesis Planning: K.Satoh and K.Funatsu, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 39, 316 (1999)
- 18) Logistic and Heuristics Applied to Synthesis Analysis: E.J.Corey, W.J.Howe, and D.A.Pensak, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 7724 (1974)
- 19) SYNthesis GENERator: (a) J.B.Hendrickson and G.Toczko, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 29, 137 (1989) (b) J.B.Hendrickson, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 29, 1286 (1990) (c) J.B.Hendrickson, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 111, 323 (1992)
- 20) Transform-Oriented for Synthesis Planning: K.Satoh, Y.Yukimoto, and F.Funatsu, *Nippon Kagaku kaishi*, 435 (1997)
- 21) Workbench for the Organization of Data for Chemical Applications: (a) W.D.Ihlenfeldt and J. Gasteiger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34, 2613 (1995) (b) J.Gasteiger, W.D.Ihlenfeldt, and P.Röse, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 111, 270 (1992)
- 22) E.J.Corey, *Science*, 228, 408 (1985)
- 23) J. Dugundji and I. Ugi, *Top. Curr. Chem.*, 39, 19 (1973)
- 24) M.Bersohn, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 45, 1897 (1972)
- 25) T.Kawai, JP20027151, JP20027144
- 26) L.B.Kier and L.H.Hall, 'Molecular Connectivity in Chemistry and Drug Research', Academic Press, New York, 1986
- 27) (a) W.P.Purcell, G.E.Bass, and J.M.Clayton, 'Strategy of Drug Design', Wiley, New York, 1973. (b) Y.C.Martin, 'Physical Chemical Properties of Drugs', ed. S.H.Yalkowsky,

A.A.Sinkula, and S.C.Valvani, Dekker, New York, 1980

28) (a) R.S.Pearlman, 'Physical Chemical Properties of Drugs', ed. S.H.Yalkowsky, A.A.Sinkula, and S.C.Valvani, Dekker, New York, 1980

(b) R.S.Pearlman, 'Partition Coefficient Determination and Estimation', ed. W.J.Dunn, J.H.Block, and R.S.Pearlman, Pergamon, New York, 1986

29) 田辺製薬, SAR News, No.5, p.14, (Oct 2003)

PROFILE



田中 章夫

Akio TANAKA

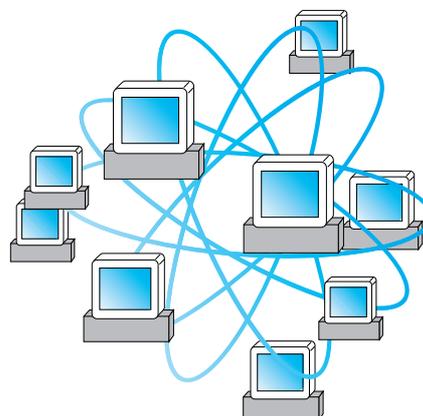
住友化学工業株式会社  
有機合成研究所 研究グループ(合成第一)  
主任研究員



嘉藤田 渉

Wataru KATOUDA

住友化学工業株式会社  
有機合成研究所 研究グループ(合成第一)  
主任研究員



## 長期使用できる 農業用フィルム



環境に、人に  
やさしい農業を  
めざします



クリンテートのマスコット  
『クリンちゃん』

農業用フィルムとして、業界で初めて、高機能プラスチック樹脂( )を適用したのがクリンテートEXです。その突出した強度により、5年使用には厚み150 $\mu$ mが必要とされてきた用途に、130 $\mu$ mで対応できるようになりました。高強度と薄肉軽量化を実現したクリンテートEXは農家の頼もしい味方として喜ばれています。 住友化学工業(株)《エクセレンFX》



### 「軽くて長持ち、うすくて丈夫」

- 環境にやさしいポリオレフィン系
- バランスのとれた高機能(高強度・耐久性・透明性)
- 流動性が長持ちの塗布タイプ
- 高い保温性
- 長期使用と軽量化で廃プラ削減
- 病害虫防除に効果のある
- 紫外線カットタイプも品揃え

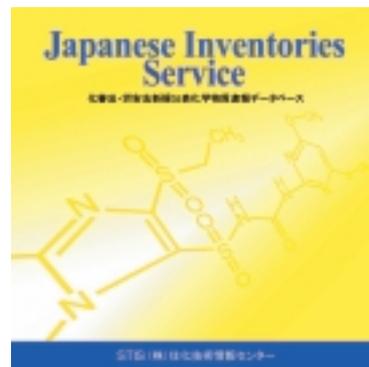
コンタクト先：三善加工株式会社 営業部  
〒135-0016 東京都江東区東陽4-3-1  
東陽町信栄ビル9階  
TEL 03-5632-3135  
FAX 03-5632-3131

## 化審法・労安法新規告示物質速報データベース

官報公示情報を部分構造検索可能なデータベースとして利用できます

「化審法・労安法新規化学物質速報データベース」は官報に名称公示された新規物質が一目でわかるように、化学構造式として表示し、さらに部分構造による検索も可能としたデータベースです。

市販のデータベースソフトISIS Draw&Baseを使って新規告示物質に加え、1993年以降に告示された約9千化合物も検索可能です。



コンタクト先：  
(株)住化技術情報センター  
〒541-0043 大阪市中央区高麗橋4-6-17  
TEL 06-6220-3364 FAX 06-6220-3361

### 構成内容

収載データベース：化審法データベース、  
労安法データベース  
収載項目：化学構造式、官報通し番号、  
化学物質告示名、整理番号、  
分子式、官報告示日

### 仕 様

更 新：官報告示より1ヶ月以内  
提供媒体及び形態：媒体 CD-R  
形態 ISIS用化合物データベース  
動作環境：適用機種 IBM-PC互換機あるいは  
PC-9801互換機  
稼動OS Windows 95以上  
稼動ソフト ISIS Draw & Base Ver.2以上

# 治験原薬研究棟（研究11号館）

医薬品の開発段階に必要な臨床試験用サンプルの供給やスケールアップのための各種データの取得を行なう医薬品開発専用の研究棟です。

昨今、このような医薬品関連設備に対する世界的な規制強化が進み、特に交差汚染防止、異物混入防止といった点に十分な配慮した厳しい設備設計が求められています。本研究棟は、合理的な動線計画による設備レイアウト、全館空調管理によるクリーン環境の維持等により、GMP 要求事項を高次元で実現した設備設計となっています。

この治験原薬研究設備の完成に伴い、医薬品の探索から工業化製造プロセスの開発、治験薬製造までの過程を春日出に、また製品の本格製造設備を大分にと、開発から製造までの一連の合理的なシステムの再構築が完了いたしました。



研究11号館 内部



研究11号館 外観

# 韓国・台湾で偏光フィルムの第二期製造ライン建設がスタート

当社はこのほど、韓国（東友光学フィルム㈱）と台湾（住華科技(股)有限公司）で偏光フィルムの第二期製造ラインの建設に着手しました。

生産能力はそれぞれ年間400万 $m^2$ で、いずれも本年12月末の完成を目指しています。これらがすべて完成すると、当社の偏光フィルムの総生産能力は、国内外をあわせて年間2400万 $m^2$ と、世界有数の生産規模となり、中でも液晶表示部材の需要の伸長が著しい韓国・台湾においてはトップクラスの生産能力を有することになります。



住華科技(股)有限公司台南 構想図

# 新規高効率有機EL材料 ケンブリッジ・ディスプレイ・ テクノロジー社と共同開発へ

当社はこのほど、イギリスのケンブリッジ・ディスプレイ・テクノロジー（CDT）社と共同で、ナノメートルオーダーの材料である dendritic material などをを用いた、全く新しい溶媒可溶タイプの燐光有機EL材料の開発を進める契約を締結しました。

有機ELは、液晶ディスプレイ（LCD）に比べ、バックライトが不要な自発光型であること、視野角が広いこと、高コントラストで見やすいことなどの特長があり、次世代フラットパネルディスプレイとして期待されています。

## CDT社

92年設立。高分子有機EL分野の研究開発で世界をリード。当社は01年に、CDT社と発光材料に関するライセンスを含む技術援助契約を締結、02年にはCDT社へ出資し、材料開発で提携している。



CDT社（英国）

# 外部表彰受賞紹介

## 第3回

### グリーン・サステナブル ケミストリー(GSC)賞 経済産業大臣賞

住友化学工業(株)

業績

「気相ベックマン転位プロセスの開発と工業化」



ナイロン6の原料であるカプロラクタムは、従来発煙硫酸を使用したシクロヘキサノンオキシムのベックマン転位反応により製造されており、多量の硫酸アンモニウムの副生が避けられなかった。気相ベックマン転位プロセスは、固体触媒を使用して気相反応条件下で接触的にカプロラクタムだけを製造する画期的なプロセスであり、当社は世界で初めて工業化を行った。また本プロセスは、高収率、省資源、省エネルギー等のGSCを実現しており、今後のカプロラクタム製造法のグローバルスタンダードな技術として、広く世界に展開するものと期待される。

## 日本毒性病理学会2003年 最優秀論文賞

生物環境科学研究所  
研究グループ(臨床病理)

宮田 かわり



Kaori MIYATA

業績

「Prenatal Exposure to Flutamide Induces Increased Keratinocyte Growth Factor mRNA, Irreversible Alteration of the Ductal Architecture, but No Change in Receptor Binding Capacity in the Rat Prostate Later in Life」

胎生後期の性分化時に性ホルモンが攪乱された場合、その影響は生後も持続する不可逆なものと考えられている。しかし、内分泌攪乱物質が大量に作用し、重篤な障害が発現した場合を除き、この事象が全ての場合にあてはまるかは不明である。抗アンドロゲン剤を臨界期曝露した雄ラットの、性成熟齢でのホルモン応答性は、アンドロゲンに非常に鋭敏な肛門拳筋・球海綿体筋では正常であったが、前立腺では弱いことが示唆された。このことから、前立腺特有の樹枝状構造の形態発生に着目し、導管分岐の減少が生じ、アンドロゲン高感受性領域である遠位部の相対量が減少していることを明らかにした。形態発生時にはKGF発現が対照群より高値となること、軽微な形態異常でもアンドロゲンレセプター機能は正常であることも実証した。

## (1)日本農薬学会論文賞 (2)望月喜多司記念論文賞

農業化学品研究所  
リサーチフェロー室

真鍋 明夫



Akio MANABE

業績

「Synthesis and Fungicidal Activity of  $\alpha$ -Cyanacetamide Derivatives: Discovery of a New Rice Blast Fungicide, Diclocymet (S-2900)」

新しいイネいもち病防除剤を創製するため、多くの  $\alpha$ -シアノアセトアミド誘導体および関連化合物を合成し、イネいもち病に対する予防効果を茎葉散布試験および灌漑試験で調べた。いくつかの  $N$ -[1-(置換フェニル)エチル]-2-シアノ-3,3-ジメチル-ブタンアミドおよび-2-ペンテンアミドが両試験において高活性を示した。それらの中から、ジクロシメット(S-2900)を浸透移行性を有する実用的なイネいもち病防除剤として選抜した。

## 主な投稿論文・口頭発表

(2003年7月1日～2003年12月31日)

### 高分子材料

**Preparation and Characterization of Polypropylene / Mesoporous Silica Nanocomposites with Confined Polypropylene**

中嶋 浩善, 山田 勝大, 井関 優樹, 細田 覚, 花井 綾子\*, 近江 靖則\*, 寺西 利治\*, 佐野 庸治\* (石油化学品研究所, \*北陸先端科学技術大学院大学)

*Journal of Polymer Science Part B, Polymer Physics*, 41(24) 3324 - 3332(2003)

住友化学のポリオレフィン研究の進め方

山口 登 (石油化学品研究所)

高分子, 52(7), 489(2003)

**Design and Synthesis of Functionalized Styrene-Butadiene Copolymers by Means of Living Anionic Polymerization**

林 真弓 (石油化学品研究所)

*International Symposium on Ionic Polymerization (IUPAC)(アメリカ)* 2003年6月30日 - 7月4日

**Novel Linear Olefin / Conjugated Diolefin Copolymers by PHENICS Catalysts and Their Properties**

今井 昭夫 (石油化学品研究所)

*Gordon Research Conference on Elastomers (アメリカ)* 2003年6月29日 - 7月4日

ナノコンポジットフィルムの開発

黒田 俊也 (樹脂開発センター)

プラスチック成形加工学会 第9回成形加工夏季セミナー(名古屋) 2003年9月2日 - 3日

**Advances in Sumitomo TPE and ESPOLEX Slush Technology for Automotive Interior Applications**

杉本 博之, 大谷 幸介, 清水 光, 今井 昭夫 (石油化学品研究所)

*SPE Automotive TPO Global Conference 2003 (アメリカ)* 2003年9月29日 - 10月2日

ポリエーテルサルホン (PES) の材料特性と応用

野村 秀夫 (情報電子化学品研究所)

第1回マイクロアセンブリング技術による超大画面液晶ディスプレイ開発研究会 (北陸先端科学大学院大学) 2003年12月22日

### 無機・金属材料

**Synthesis of Aluminum Hydroxide Nanoparticles and Characteristics as Filler**

竹村 一樹, 新葉 智, 中嶋 浩善\* (基礎化学品研究所, \*石油化学品研究所)

*International Conference on Nanomaterials and Nanotechnologies (ギリシャ)* 2003年8月30日 - 9月6日

### 農業化学関連製品

**Clay-catalyzed Nitration of a Carbamate Fungicide Diethofencarb**

小高 理香, 菅野 輝美, 片木 敏行, 瀧本 善之 (生物環境科学研究所)

*Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(26) 7730 - 7737(2003)

新規昆虫成長制御剤 ピリプロキシフェンの開発

波多腰 信, 西田 寿美雄, 岸田 博, 大内 晴 (農業化学品研究所)

日本農芸化学会誌, 77(8), 730 - 735(2003)

昆虫成長制御剤エトキサゾールのコナヒョウヒダニ、ケナガコナダニおよびミナミツメダニに対する防除効果  
田村 佳子\*, 椿 洋一郎\*, 波多腰 信, 千保 聡, 皆川 恵子\*<sup>2</sup>, 武藤 敦彦\*<sup>2</sup> (農業化学品研究所, \*ヤマシマ産業, \*<sup>2</sup>日本環境衛生センター)

日本環境動物昆虫学会誌, 14(4) 223 - 231(2003)

新規殺虫剤ピリダリルの創製

坂本 典保, 梅田 公利 (農業化学品研究所)

ファインケミカル, 32(20) 35 - 44(2003)

**S-1955 (amidoflumet): A New Type of Tri-fluoromethanesulfonanilide Compound Having High Acaricidal Activity Against House Dust Mites**

森 達哉, 高田 容司, 波多腰 信, 松尾 憲忠 (農業化学  
品研究所)

*Fluorine in the Life Sciences* (スイス) 2003年7  
月6日 - 9日

**The Discovery of Pyridalyl: a Novel Insecti-  
cidal Agent for Controlling Lepidopterous  
Pests**

坂本 典保, 齋藤 茂, 広瀬 太郎, 鈴木 雅也, 松尾 三  
四郎, 泉 恵一, 永富 利雄, 池上 宏, 梅田 公利, 対  
馬 和礼, 松尾 憲忠 (農業化学品研究所)

*Pest Management Science*, 60, 25 - 34(2003)

**New Insecticide for Lepidopteran Control:  
Pyridalyl (S-1812)**

齋藤 茂, 諫山 真二 (農業化学品研究所)

*6th International Conference on Plant Protection in  
The Tropics* (マレーシア) 2003年8月11日 - 14日

**Lack of Changes in Brain Muscarinic Recep-  
tor and Motor Activity of Mice After Neona-  
tal Inhalation Exposure to d-Allethrin**

辻 良三, 小林 久美子, 池田 真矢, 吉岡 孝文, 山田  
智也, 関 高樹, 奥野 泰由, 中塚 巖\* (生物環境科  
学研究所, \*執行役員)

*Neurotox 2003* (イギリス) 2003年9月1日 - 4日

**Stereochemical Aspects of Pyrethroid Insec-  
ticides**

松尾 憲忠 (農業化学品研究所)

アメリカ化学会 *Award Symposium* (ニューヨーク)  
2003年9月7日 - 11日

**Comparative Efficacy of Pyrethroids Against  
Several Strains of Asian Culex Quinquefas-  
ciatus.**

Tamara Belzabel Obispo Argueta\*, 高木 正洋\*<sup>2</sup>,  
川田 均\*<sup>2</sup>, 久保田 俊一, 庄野 美德, 対馬 和礼 (農  
業化学品研究所, \* Ministry of Public Health and  
Social Assistance, Guatemala, \*<sup>2</sup>長崎大学)

第53回衛生動物学会南日本支部大会 (鹿児島)  
2003年10月24日 - 25日

1) An introduction to Shuriken, A novel Neon-

icotinoid for Public Health Pest Control.

2) Shuriken, A new Tool in the Battle Against  
Cockroaches.

John Lucas\*, 手嶋 勇人\*, 千保 聡 (農業化学品研  
究所, \* VBC)

*Entomological Society of America, annual meeting  
in Cincinnati* (アメリカ) 2003年10月28日 - 29日

顆粒状水和剤の水中崩壊性試験法に関する考察

伊勢 英利子, 竹林 禎浩, 大坪 敏朗 (農業化学品研究所)  
日本農薬学会第23回農薬製剤・施用法シンポジウム  
(大阪) 2003年10月30日 - 31日

ピレスロイド系殺虫剤のサソリに対する効果

小菅 喜昭\*, 福井 宏\*<sup>2</sup>, 津田 謙二, 千保 聡, 安部  
八洲男\*<sup>3</sup> (農業化学品研究所, \*(株)住化技術情報セ  
ンター, \*<sup>2</sup>ヤシマ産業(株), \*<sup>3</sup>大阪青山短期大学)  
日本環境動物昆虫学会第15回年次大会 (大阪府立  
大学) 2003年11月15日

蚊の吸血行動阻害評価法の検討

松永 忠功, 安部 八洲男\* (農業化学品研究所, \*大阪  
青山短期大学)  
日本環境動物昆虫学会第15回年次大会 (大阪府立  
大学) 2003年11月15日

高速溶媒抽出装置(ASE)を用いた農薬の土壌中分析  
都築 学, 井上 歩, 瀧本 善之 (生物環境科学研究所)  
第26回農薬残留分析研究会 (和歌山) 2003年11月  
27日

殺菌剤ベノミルのエストロゲンおよびアンドロゲンレ  
セプターを介した内分泌攪乱作用の欠如

山田 智也, 齋藤 幸一, 住田 佳代, 植田 真司, 藪下  
晴津子, 須方 督夫, 川村 聡, 関 高樹, 奥野 泰由,  
三上 信可 (生物環境科学研究所)  
環境ホルモン学会第6回研究発表会 (仙台) 2003年  
12月2日 - 3日

## 半 導 体 関 連 製 品

**Photoluminescence Mapping of SiC Wafer in  
Device Process**

田島 道夫\*, 菅原 岳樹\*, 星乃 紀博\*, 谷本 智\*<sup>2</sup>,  
高橋 徹夫\*<sup>3</sup>, 中島 信一\*<sup>3</sup>, 山本 武継 (筑波研究所,  
\*宇宙科学研究所, \*<sup>2</sup>日産自動車株), \*<sup>3</sup>(独)産業技  
術総合研究所)

*International Conference on Silicon Carbide and  
Related Materials 2003* (フランス) 2003年10月5  
日 - 10日

極紫外 (DUV) 顕微ラマン分光法によるイオン注入  
SiC の表層評価

中島 信一\*, 山本 武継, 先崎 純寿\*, 奥村 元\* (筑  
波研究所, \*(独)産業技術総合研究所)

SiC 及び関連ワイドギャップ半導体研究会 第12回講  
演会 (奈良) 2003年11月6日 - 7日

## 光学・表示関連製品

高分子LED用新規青色高分子発光材料の開発

土居 秀二, 関根 千津, 津幡 義昭, 上田 将人, 野口  
公信, 大西 敏博\* (筑波研究所, \*技術・経営企画室)

*Journal of Photopolymer Science and Technology*  
16(2), 303(2003)

高分子LED用青色発光材料

土居 秀二 (筑波研究所)

工業材料, 51(10) 56(2003)

PPV 誘導体を用いた有機FETの特性

村橋 方規\*, 古川 行夫\*, 野口 公信, 大西 敏博\*<sup>2</sup>,  
藤原 栄一\*<sup>3</sup>, 多田 博一\*<sup>3</sup> (筑波研究所, \*早稲田大  
学, \*<sup>2</sup>技術・経営企画室, \*<sup>3</sup>分子科学研究所)

2003年(平成15年)秋季第64回応用物理学会学術講  
演会 (福岡大学) 2003年8月30日 - 9月2日

液晶パネル用光学機能性フィルムの最新の進捗

蔵田 信行 (情報電子化学品研究所)

*FPD International 2003* (横浜) 2003年10月29  
日 - 31日

高分子LED用発光材料の開発動向

関根 千津 (筑波研究所)

近畿化学協会機能性色素部会・エレクトロニクス部会  
(東京) 2003年11月20日

Recent Progress of New Light-emitting Poly-  
mers

土居 秀二, 関根 千津, 津幡 義昭, 上田 将人, 野口  
公信, 大西 敏博\* (筑波研究所, \*技術・経営企画室)  
*Proceedings of The 10th International Display  
Workshop*, 1265(2003)

## 医薬・医療関連製品

塩酸ペロスピロンの代謝に関与するP450分子種に関  
する検討

北村 敦, 水野 佳子, 小室 勢津子, 金丸 博 (生物環  
境科学研究所)

第18回日本薬物動態学会年会 (札幌) 2003年10月  
8日 - 10日

新規リボソーム製剤SM-26000のラットにおける動態  
特性

今井 覚己, 矢吹 昌司, 佐藤 雅之\*, 仲井 俊司, 落  
合 尚子, 小室 勢津子, 金丸 博 (生物環境科学研  
究所, \*住化ドイツ)

第18回日本薬物動態学会年会 (札幌) 2003年10月  
8日 - 10日

当社におけるキラル分析開発体制の紹介

山本 隆裕 (有機合成研究所)

第173回液体クロマトグラフィー研究懇談会例会 (東  
京理科大学) 2003年11月10日

## 有機合成

New Methods for Increasing Productivity by  
using Microreactors. - Planar Pumping and  
Alternating Pumping Types -

岡本 秀穂, 牛島 達夫\* (有機合成研究所, \*名古屋工  
業大学)

*7th International Conference on Microreaction  
Technology* (スイス) 2003年9月7日 - 10日

New Methods for Increasing Productivity by  
using Microreactors. - Development and Flu-  
idics of Alternating Pumping Types -

牛島 達夫\*, 鬼頭 修己\*, 藤原 民雄\*, 岡本 秀穂

(有機合成研究所, \*名古屋工業大学)

*7th International Conference on Microreaction Technology* (スイス) 2003年9月7日 - 10日

**Advantage on Mixing in Microreactor Compared to Mechanical Turbulent Mixing**

牛島 達夫\*, 岡本 秀穂 (有機合成研究所, \*名古屋工業大学)

*7th International Conference on Microreaction Technology* (スイス) 2003年9月7日 - 10日

**ベンゾイルセルロース誘導体をキラル固定相に用いる  
菊酸エステル光学分割**

山田 賢司\*, 山本 智代\*, 岡本 佳男\*, 顕谷 忠俊  
(有機合成研究所, \*名古屋大学)

第15回不斉に関する国際会議(静岡) 2003年10月20日 - 23日

## 触 媒

**Photocatalytic Decomposition of Acetaldehyde under Visible Light Irradiation over  $\text{La}^{3+}$  and N co-doped  $\text{TiO}_2$**

酒谷 能彰, 布重 純\*, 安東 博幸, 奥迫 顕仙, 小池 宏信, 高田 剛\*, 野村 淳子\*, 原 亨和\*, 堂免 一成\*  
(基礎化学品研究所, \*東京工業大学)

*Chemistry Letters*, 32(12), 1156 - 1157(2003)

**The Catalysis of Vapor-Phase Beckmann Rearrangement for the Production of  $\epsilon$ -Caprolactam**

市橋 宏, 石田 雅也\*, 志賀 昭信\*, 北村 勝, 鈴木 達也, 末信 克浩\*<sup>2</sup>, 杉田 啓介 (基礎化学品研究所, \*筑波研究所, \*<sup>2</sup>有機合成研究所)

*Catalysis Surveys from Asia*, 7(4), 261 - 270(2003)

**The Most Hindered Tris (pyrazoryl) borate Ligand; X-ray Structures of Chlorocopper (II) Complexes:  $[\text{Cu}(\text{Cl})\{\text{HB}(3\text{-Ad-5-iPrpz})_3\}]$  as Compared with  $[\text{Cu}(\text{Cl})\{\text{HB}(3\text{-tBu-iPrpz})_3\}]$**

藤澤 清史\*, 多田 直樹\*, 石川 葉子\*, 東村 秀之, 宮下 芳太郎\*, 岡本 健一\* (筑波研究所, \*筑波大学)

*Inorg. Chem. Commun.*, 7, 209 - 212(2004)

**Synthesis of Ultra High Molecular Weight Polyolefins with Thiobis (phenoxy) titanium Complex/ Water-Modified MAO System**

藤田 正行, 関 吉伯, 宮竹 達也 (石油化学品研究所)  
*226th ACS National Meeting* (アメリカ) 2003年9月7日 - 11日

**ニッケル錯体触媒を用いたエチレン重合の分岐生成に関する理論化学的考察**

栗林 浩, 平島 亘, 宮竹 達也 (石油化学品研究所)  
第92回触媒討論会 (徳島大学) 2003年9月18日 - 21日

**ゼオライトを触媒とする住友化学の新しい - カプロラクタム製造技術**

市橋 宏 (基礎化学品研究所)  
近畿化学協会触媒・表面部会 CSC セミナー (関西大学) 2003年10月3日

**可視光線応答型酸化チタン光触媒の開発**

酒谷 能彰 (基礎化学品研究所)  
高機能光触媒の創製と応用技術研究会 (大阪府立大学) 2003年10月22日

**Mesoporous Silica as a Nano-reactor to Synthesize Polypropylene Nanocomposites**

中嶋 浩善, 山田 勝大, 細田 覚, 花井 綾子\*, 高島 周也\*, 近江 靖則\*, 寺西 利治\*, 佐野 庸治\* (石油化学品研究所, \*北陸先端科学技術大学院大学)

*The 3rd International Workshop on Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts* (北陸先端技術大学院大学) 2003年10月30日 - 11月1日

**Metal Phthalocyanine as Novel Solid Activator of Metallocene Catalyst**

宮竹 達也, 高沖和夫, 栗林 浩 (石油化学品研究所)  
*The 3rd International Workshop on Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts* (北陸先端技術大学院大学) 2003年10月30日 - 11月1日

**Heterogeneous Al-Based Catalyst for Olefin Polymerization**

平島 亘 (石油化学品研究所)

*The 3rd International Workshop on Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts* (北陸先端技術大学院大学) 2003年10月30日 - 11月1日

ゼオライトを触媒とする住友化学の新しい - カプロラクタム製造技術  
北村 勝 (基礎化学品研究所)  
第10回野依フォーラム パラレルセッション (東京)  
2003年12月5日

**Development of Visible Light Responsive TiO<sub>2</sub> Photocatalyst**  
酒谷 能彰, 奥迫 顕仙, 吉田 祐子, 沖 泰行, 安東 博幸, 小池 宏信 (基礎化学品研究所)  
第10回シンポジウム光触媒反応の最近の展開 (東京大学) 2003年12月10日

**Highly Efficient Catalysts for Asymmetric Cyclopropanation**  
板垣 誠, 末信 克浩 (有機合成研究所)  
*Tateshina Conference on Organic Chemistry* (長野) 2003年11月14日 - 16日

環境プロセス化学への挑戦  
村田 修三 (有機合成研究所)  
新化学発展協会 先端化学技術部会 高選択性反応分科会 (北海道大学) 2003年12月11日

## 化学工学

気泡塔内気泡流数値予測に必要となる相関式の感度解析  
島田 直樹, 富山 明男\*, Iztok Zun\*<sup>2</sup>, 浅野 浩幸\*<sup>3</sup>  
(生産技術センター, \*神戸大学大学院, \*<sup>2</sup>Ljubljana 大学, \*<sup>3</sup>愛媛工場)  
化学工学論文集, 29(6), 778 - 786(2003)

多流体モデルに対する数密度輸送方程式の適用と首尾一貫性の回復  
富山 明男\*, 島田 直樹, 浅野 浩幸\*<sup>2</sup> (生産技術センター, \*神戸大学大学院, \*<sup>2</sup>愛媛工場)  
2003 ASME/FED & JSME Joint Fluid Engineering Conference (ハワイ) 2003年7月6日 - 10日

気泡塔数値計算手法の開発  
島田 直樹, 富山 明男\*, 浅野 浩幸\*<sup>2</sup>, 鈴田 哲也 (生産技術センター, \*神戸大学大学院, \*<sup>2</sup>愛媛工場)  
混相流学会年会講演会 2003(大阪大学) 2003年7月23日 - 25日

非均質気泡ブルームに関する研究  
吉田 悟\*, 島田 直樹, 富山 明男\*, 細川 茂雄\* (生産技術センター, \*神戸大学大学院)  
混相流学会年会講演会 2003(大阪大学) 2003年7月23日 - 25日

**Microchannel Devices for Coalescence of Dispersed Droplets Produced for Use in Rapid Extraction Processes**  
大久保 尚人, 当麻 正明, 上田 博, 牧 泰輔\*, 前一 広\* (生産技術センター, \*京都大学)  
*IMRET 7 (International Conference on Microreaction Technology)* (スイス) 2003年9月7日 - 10日

**Fluid Permeation Resistance across Dust Cakes on Filters, and the Physical Meaning of Specific Filtration Resistance.**  
遠藤 禎行 (生産技術センター)  
上海市化学化工学会 (中国上海) 2003年9月8日 - 9日

## 高分子合成

リビングアニオン重合による官能基化スチレン - ブタジエン共重合体の合成  
林 真弓, 間部 誠一, 稲垣 勝成, 浜中 達郎, 今井 昭夫 (石油化学品研究所)  
第52回高分子討論会 (山口大学) 2003年9月24 - 26日

均一系触媒と変性メチルアルミノキサンによるオレフィン重合  
藤田 正行, 関 吉伯, 宮竹 達也 (石油化学品研究所)  
第33回石油・石油化学討論会 (大阪) 2003年11月17日 - 18日

Radical-Controlled 酸化重合  
東村 秀之 (筑波研究所)

近畿化学協会有機金属部会第3回例会（大阪）2003年11月25日

1,1 - ジフェニルエチレン誘導体を用いたマルチファンクショナルSBRの合成

林 真弓, 稲垣 勝成, 今井 昭夫, 平尾 明\*, 原口 直樹\* (石油化学品研究所, \*東京工業大学大学院)  
第16回エラストマー討論会（東京理科大学）2003年12月4日 - 5日

### 高分子成形加工

非相溶系ポリマーアロイの難燃性に対するモルフォロジーの影響

森富 悟, 眞田 隆, 濱 久勝 (石油化学品研究所)  
第52回高分子討論会（山口大学）2003年9月24 - 26日

New Method to Optimize Design of Plastics Parts Automatically Using Combination of CAO Technique and Computational Impact Analysis

東川 芳晃, 広田 知生 (石油化学品研究所)  
第8回SAMPE先端材料技術国際会議（東京）2003年11月18日 - 21日

In-situ Measurements of Structural Changes and Mechanical Behavior of Isotactic Polypropylene During Hot Drawing Process

桜井 孝至, 笠原 達也, 山口 登, 田代 孝二\*, 雨宮 慶幸\*<sup>2</sup> (石油化学品研究所, \*大阪大学, \*<sup>2</sup>東京大学)  
第8回SAMPE先端材料技術国際会議（東京）2003年11月18日 - 21日

射出成形へのCAO技術の適用

永岡 真一, 広田 知生, 東川 芳晃 (石油化学品研究所)  
プラスチック成形加工学会第11回秋季大会（金沢大学）2003年11月3日 - 4日

### 分析物性関連

Specific Morphology of Polyethylene Blown Films Discovered Using a Convergent Beam

Optical Microscope

内海 晋也, 美濃部 正夫\*, 山口 登 (石油化学品研究所, \*技術・経営企画室)

Microscopy & Microanalysis 2003 (アメリカ)  
2003年8月3日 - 7日

住友化学工業株 愛媛工場の分析アクティビティ紹介  
桑原 宏明 (基礎化学品研究所)

日本分析化学会第9回中国四国支部分析化学若手セミナー（広島）2003年8月29日

極紫外光励起顕微RAMAN分光法によるAlGaN, AlN薄膜の評価

山本 武継, 中島 信一\*, 沈旭強\*, 奥村 元\* (筑波研究所, \*産業技術総合研究所)

第50回応用物理学会学術講演会（福岡大学）2003年8月30日 - 9月2日

パネルディスカッション“薄膜と微粒子 私ならこう分析する”

本多 祥晃 (筑波研究所)  
第19回分析電顕討論会（千葉）2003年9月10日 - 11日

合成高分子測定用新規マトリクスの開発

中島 秀明, 滝川 宏司, 岡田 明彦, 佐々木 俊夫 (筑波研究所)

第8回 高分子分析討論会（工学院大学）2003年11月13 - 14日,

超臨界メタノールを利用する紫外線硬化樹脂のネットワーク構造解析

近藤 洋輔\*, 大谷 肇\*, 石田 康行\*, 松原 秀樹\*<sup>2</sup>, 滝川 宏司 (筑波研究所, \*名古屋大学, \*<sup>2</sup>愛媛県工業技術センター)

第8回 高分子分析討論会（工学院大学）2003年11月13 - 14日,

熱分析による医薬品の安定性予測

上田 洋一\*, 岡本 昌彦, 大神 泰孝, 中井 清 (有機合成研究所, \*(株)住化分析センター)

第39回熱測定討論会（広島大学）2003年11月13 - 15日

超臨界メタノール分解を用いた架橋アクリル樹脂の組成分析

前田 豊, 浅野 哲 (情報電子化学品研究所)

第8回高分子分析討論会 (工学院大学) 2003年11月13 - 14日

### コンピュータ利用・情報関連

検索目的に応じた最適な特許データベース構造の選択に関する検討

渡辺 伸一 (石油化学品研究所)

第40回情報科学技術研究集会 INFORUM2003 (東京) 2003年11月20日 - 21日

有望中間体の探索手法 - カスタムビジネスのためのキー中間体の抽出 -

岡 紀子\*, 田中 章夫, 法宗 布美子 (有機合成研究所, \* (株) 住化技術情報センター)

第40回情報科学技術研究集会 INFORUM2003 (東京) 2003年11月20 - 21日

### 生物環境安全性評価

発達神経毒性の現状と課題

辻 良三 (生物環境科学研究所)

第15回産業神経・行動毒性研究会 (東京) 2003年7月11日

新規微生物固定化法による排水の窒素除去システムの開発

中村 洋介, 青井 正廣 (生産技術センター)

日本生物工学会平成15年度大会 (熊本) 2003年9月16日 - 18日

Prenatal Exposure to Flutamide Induces Alteration of the Ductal Architecture but not the Receptor Binding Capacity in the Rat Prostate

宮田 かおり, 藪下 晴津子, 奥野 泰由, 松尾 昌季\* (生物環境科学研究所, \* 摂南大学)

*Journal of Toxicologic Pathology* 16(4), 237 - 245(2003)

核内受容体を利用したバイオ技術による内分泌攪乱物質の分析と生物影響評価

斎藤 幸一, 住田 佳代 (生物環境科学研究所)

環境バイオテクノロジー学会誌 3(1), 3 - 13(2003)

Crystal Structure of Nitrile Hydratase from a Thermophile *Bacillus smithii*

宝来 真志, 高島 喜樹\*, 光田 賢\*<sup>2</sup>, 柳 和則 (生物環境科学研究所, \* 農業化学品研究所, \*<sup>2</sup> 技術・経営企画室)

*Fifth International Conference on Molecular Structural Biology* (オーストリア), 2003年9月3日

### 安全工学

可燃性粉じんの危険性

田中 則章 (生産技術センター)

安全工学協会 安全工学セミナー (東京), 2003年9月17日

発生頻度の簡易評価手法「LOPA」について

菊池 武史 (生産技術センター)

安全工学協会 第19回新しい安全管理の技術講習会 (東京), 2003年10月16日 - 17日

分子軌道法を利用した反応熱推算法の検討

太田 潔, 三浦 久紀, 田中 則章, 藤原 英夫\*, 岡田 賢\*, 松永 猛裕\* (生産技術センター, \*(独) 産業総合技術研究所)

安全工学協会, 第36回安全工学研究発表会 (金沢工業大学), 2003年12月4 - 5日

### 設備材料工学

リスクベースインスペクション・化学工業におけるメンテナンスへの適用

石丸 裕, 政友 弘明 (生産技術センター)

ボイラ研究, 2003年8月号, 15 - 27

リスクベースメンテナンスの具体例・化学工業におけるリスクベースメンテナンス

石丸 裕 (生産技術センター)

日本機械学会誌 03年11月号, 37 - 39

RBMの化学工業への導入

政友 弘明, 石丸 裕 (生産技術センター)

化学装置, 12月号, 39 - 43(2003)

バルプスティック検出手法の開発

久下本 秀和 (生産技術センター)

プロセスシステム工学第143委員会 (東京) 2003年  
7月18日

化学装置材料におけるITの活用 - 設備材料の選定・  
劣化の診断と評価 -

石丸 裕 (生産技術センター)

INCHEM TOKYO 2003 技術会議 (東京) 2003年  
11月4日 - 7日

熱交換器伝熱管端部の検査方法の開発

末次 秀彦 (生産技術センター)

第43回設備管理全国大会 TPM Conference 2003 (名  
古屋) 2003年11月20日

亀裂状欠陥の定量評価技術の検討

末次 秀彦 (生産技術センター)

石油学会 第34回装置研究討論会 (東京) 2003年12  
月12日



2004年 グリーン サステイナブル ケミストリー賞を受賞した  
硫安フリーのカプロラクタム プラント（愛媛工場）

---

## 住友化学 2004-1 発刊にあたって

住友化学2004-1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。

2004年5月

---

（無断転載を禁ず）

## 住友化学 2004-1

発行 平成16年5月31日 印刷 平成16年5月26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)

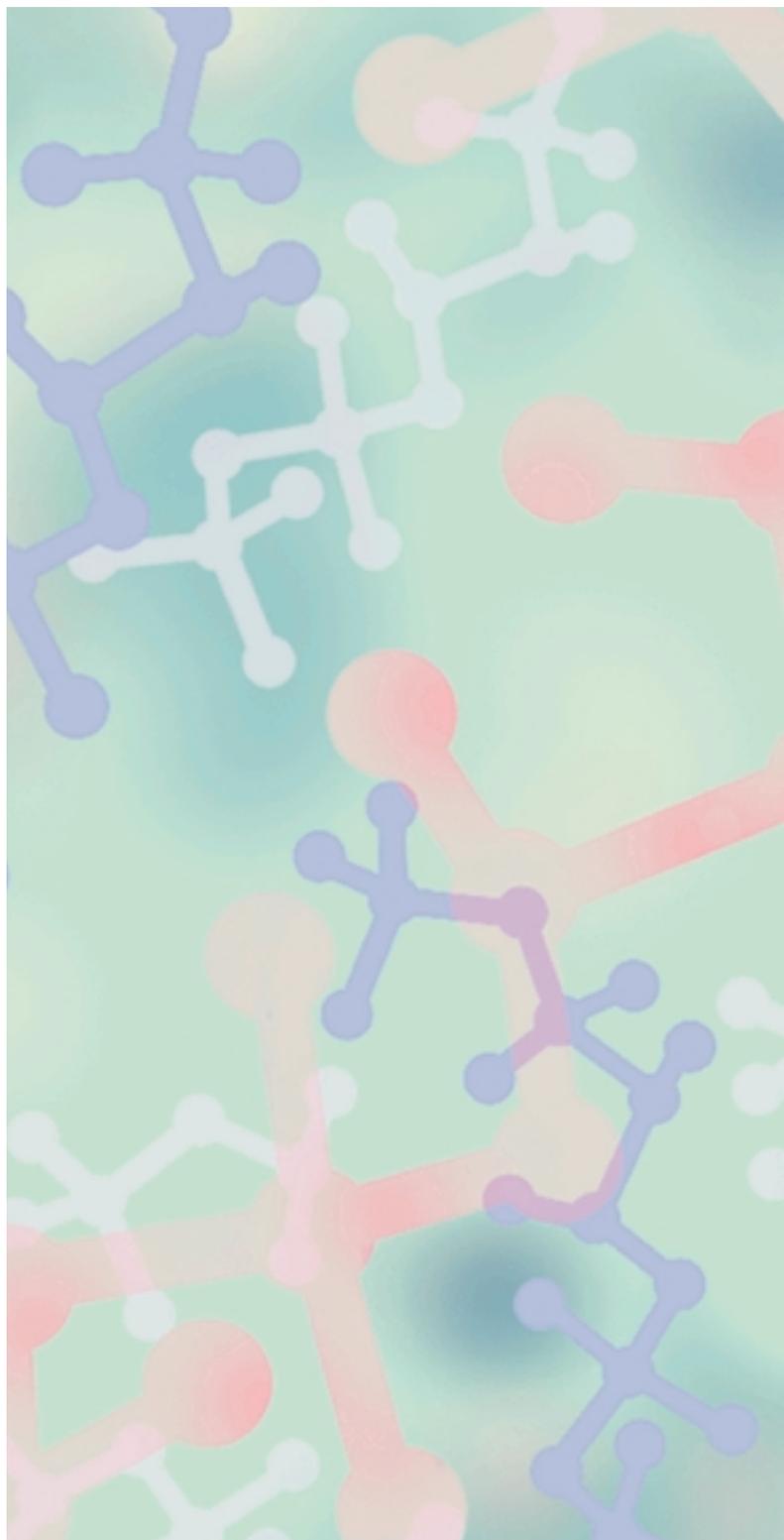
Phone:(03)5543-5271 Fax:(03)5543-5908

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>



# 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									
製 品 紹 介									
トピックス									
外 部 表 彰									
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)