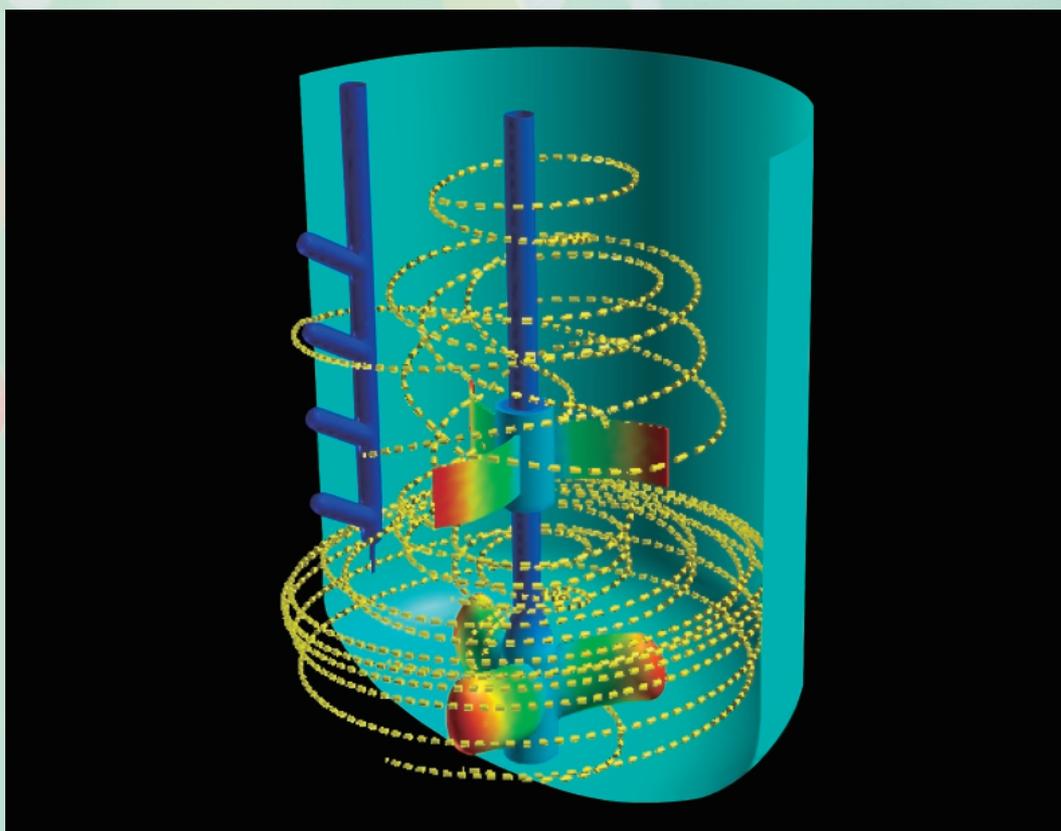


住友化学

2006-1 技術誌



攪拌槽内の流線

住友化学

目次
2006-1

随 想

血液型と研究者

住友化学株式会社 執行役員 上田 雄介 2

総説・解説

プロピレンオキサイド新製法の開発 4

ArFスミレジスト®の展開 11

高付加価値アクリルフィルム テクノロイ®の開発 17

Sumilizer®GPによる熱可塑性樹脂の安定化 24

真球状ポリアミド微粒子の開発 30

反応を伴う流れの数値予測 36

改正化審法における濃縮性予測手法活用 44

計算機シミュレーションによる材料の光学特性の予測 53

トピックス

サウジアラビアでペトロ・ラービグの起工式実施 60

シンガポールでMMAの第三期起工式、第二期竣工式を実施 61

オリセット®ネット ベトナム新工場完成 61

大型液晶テレビ用偏光フィルム設備増設 62

製品紹介

環境に優しい熱可塑性エラストマー 住友® TPE 63

倒伏し易い良食味米品種向け 水稻基肥一発肥料 楽一® 63

外部表彰受賞紹介

第20回（平成17年度）望月喜多司記念賞 業績賞 64

平成18年度 日本農薬学会 論文賞
第20回（平成17年度）望月喜多司記念賞 論文賞 64

第22回日本毒性病理学会総会および学術集會会長賞 64

外部発表紹介

..... 65



住友化学 抄録

プロピレンオキシド新製法の開発

辻 純平、山本 純、石野 勝、
奥 憲章 4~10

プロピレンオキシド(PO)の既存製法には塩素を用いる単産法と有機過酸化物を用いる併産法とがあるが、副生物の問題や併産品の市況に左右されるといった問題があり、新しい単産製造法が強く望まれていた。当社は新規な高性能Tiエボキシ化触媒の開発を契機に、クメンを酸素キャリアーとする全く新しいIPO単産法技術を開発した。このクメン法PO単産技術は既存法に比べ高収率で副産物の少ないグリーンプロセスである。

ArFスミレジスト®の開発

武元 一樹、枝松 邦茂 11~16

高度情報化社会における電子機器の急激な進展に伴って、リソグラフィ技術が高度になり、その基盤材料であるフォトリソレジストには高い性能が求められている。当社は、1996年よりArFレジストの開発を始めて、1997年に他社に先駆けてPAR-101を上市した。その後リソグラフィの微細化が進む中で、新しいコンセプトの素材開発、およびプロセスの最適化に努めて、市場ニーズに応えた新製品ArFスミレジスト®シリーズを上市してきた。

高付加価値アクリルフィルム テクノロイ®の開発

落合 伸介、佃 陽介、小山 浩士 17~23

テクノロイ®は、高い両面平滑性を有し、高光沢で高い表面硬度を有するアクリル樹脂(PMMA)フィルムである。この特徴を生かし、有機溶剤系塗装代替を目的とした表面加飾材料として、自動車部品などで用いられている。更に、コーティング基材フィルムとしても採用が始まっており、今後、光学分野への適用の可能性も期待される。

本稿では、テクノロイ®各種グレードの基本的な特徴並びに応用展開事例について紹介する。

Sumilizer®GPによる熱可塑性樹脂の安定化

木村 健治、阿波 秀明、乾 直樹 24~29

同一分子内にフェノール系酸化防止剤の部位とリン系酸化防止剤の部位の両方持ち合わせるユニークな構造のSumilizer®GPは、熱可塑性樹脂の加工時の劣化を効果的に抑制できる。本稿では、ポリオレフィン系樹脂やポリスチレン系樹脂など種々の熱可塑性樹脂の加工時における安定化と同様に熱可塑性樹脂の新しい用途展開の可能性についても紹介する。

真球状ポリアミド微粒子の開発

平野 雅親、山崎 健史、今井 宏 30~35

我々は、新規なポリアミド微粒子の製造方法と漂白方法を見出した。本方法で製造したポリアミド微粒子の特徴は、平均粒子径5~10 μm の真球状であり、その粒度分布幅が狭く、かつ白色度に優れたものであり、主として化粧品分野で使用されている。また、本製造方法は韓国のSH Chemical Co., Ltd.へ技術輸出を行った。

我々はまた、比較的粒子径の大きな真球状ポリアミド粒子(平均粒子径20~100 μm)の製造方法を見出した。今後、成形材料等の工業用途への展開が期待される。

反応を伴う流れの数値予測

島田 直樹、尾崎 達也、鈴田 哲也 36~43

反応、相間物質輸送、熱輸送を伴う混相流の状態を予測できる解析手法を紹介する。本数値計算手法は既存の解法の枠内で構成でき、またプログラムの修正も容易である。この特長から、パーソナルコンピュータを用いた反応器内の流動状態の計算がより身近になる。複数の対象に適用することによって、提案した手法が流体密度の温度、圧力、化学種依存性を正しく評価できること、また装置スケールや形状、運転条件が熱・物質収支に及ぼす動的な影響を直接評価できることを実証する。

改正化審法における濃縮性予測手法活用

仲井 俊司、高野 光太郎、齋藤 昇二 44~52

魚介類における化学物質の濃縮性は、その物質の食物連鎖を介したヒトおよび環境生物への暴露量を決定する1つの因子になることから、安全性評価上も重要な評価項目となる。これは2004年に改正された化審法でも一定レベル以上の輸入・生産量の新規化学物質に対して原則必須とされる試験項目の1つに挙げられるが、その一方で評価の効率化などのために化学物質の疎水性などに着目した予測手法の適用も一部で認められることになっている。ここでは経済産業省の委託調査事業を通してその理論的背景を調査した分子量閾値の考え方を中心に、現在の化審法で認められている濃縮性予測手法について紹介する。

計算機シミュレーションによる材料の光学特性の予測

善甫 康成、石田 雅也、秋野 喜彦 53~59

高分子LEDをはじめ、最近の表示関連材料では、材料の発光吸収スペクトルが主要な特性である。これを予測する解析手法として時間依存密度汎関数法が注目されている。我々も数年前から、この手法を積極的に用いて材料設計に役立ててきた。代表的な高分子LED材料としてpoly(9,9-dialkyl-fluorene)などの光学スペクトルの解析を例に、我々が解析で用いた手法も含め、その特徴を説明する。その適用領域は広く、誘電率数も求めることができるため、今後の展開として半導体材料の解析も紹介する。

血液型と研究者

住友化学株式会社
執行役員

上田 雄介

Yusuke UEDA



研究には全くの門外漢である筆者に、当社の技術誌である「住友化学」の巻頭を飾る文章が書けるとは到底思えない。どうせそうであるなら、表題のつけ方に奇を衒って、技術論文に目を早く走らせたいであろう読者の目を何とかこの巻頭に繋ぎとめる一助にならないかと考えた。従い、知的財産部の担当とはいえ、所詮は事務屋である筆者が、普段研究について感じていることを述べて、幾ばくかの読者の共感を誘えれば、これに過ぎる事はない。

血液型については、占いの的なものを含め、種々の解説があるが、ここはいつもの独断と偏見に基づいてみようと思うので、それぞれの血液型の方の気に障ったらお許しを願いたい。偏見に基づく各型の特徴は、以下のようなものである。なお、本稿は、あくまで肯定的な側面に目を向け、各型が持っているnegativeな面は無視する事としたい。

A型：生真面目、真っ直ぐ、こつこつ型、論理的。

B型：茫洋、おおらか、全体を鳥瞰的にみる。

O型：自分の周り半径50cm以内が幸せであれば、満足。没頭癖。

AB型：天才肌、とんでもない発想。

（因みに、過去の科学分野における日本人ノーベル賞受賞者の血液型は、湯川秀樹（O型）朝永振一郎（A型）江崎玲於奈（A型）福井謙一（A型）利根川進（AB型）白川英樹（B型）野依良治（O型）小柴昌俊（O型）田中耕一（B型）と言われており、そこにはなにかの法則性はある様には見えない。）

読者には、上記の各型の特徴について様々なご意見、ご感想はあるが、少なくともこれら全ての特徴を一人の人が持っていることはない点については、賛同を得られるものとして、論を進めたい。

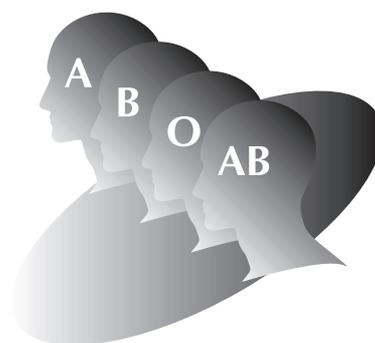
2年前になるが、日亜化学工業株式会社の社内報“窒化物LEDの真相”（平成15年10月発行）を興味深く読んだ。たとえこれが平成16年1月30日に予定されていた東京地裁判決（結論としては、特許法35条にいう相当の対価を604億円と評価し、請求金額200億円を認容した。その後東京高裁で、8億4千万円で和解成立。）を相当に意識して作成されたものであったとしても、その中で紹介されていた“開発物語の主人公の陰に隠れた多数の功労者”や、“ダメな試みにも実験の虫となり”、“成功の糸口を見つけ出した”研究者たちの存在は、企業人であればこそ、「さもあらん」と得心できるものであった。事実関係の真偽を知る由もない外部の者である筆者が、東京地裁判決に記載の認定事実を精確に批判できないのはもちろんであるが、少なくとも東京地裁が認定した“青色LEDに関する技術情報の蓄積も、研究面において原告を指導ないし援助する人的スタッフもない状況にあって、独力で、全く独自の発想に基づいて本件特許（404号特許）発明をした。・・・小企業の貧弱な研究環境の下で、従業員発明者が個人的能力と独創的な発想により、・・・世界的発明を成し

遂げたという、職務発明としては全く稀有な事例”であったかどうかについては、一企業人として疑問を呈せざるを得ない。前記の社内報にある、GaN半導体に蒸着装置の電子線を照射してP型化を達成した姉尾氏のひらめき、サファイア基盤に酸化ケイ素膜を焼き付けるアイデアを動物的勘で試み、アニール効果現象を発見した岩佐氏、Zn + Siのドーピング実験を執拗に繰り返し、輝度100倍を達成した向井、長濱両氏の執念、404特許成立のために粘りに粘って成立・維持を図った知財メンバー、基本技術を工業化まで組上げた多数の技術者等々の存在をみるにつけ、日亜の成功は決して“個人がたった一人で成し遂げた稀有な発明”の結果とは言えないのではなかろうか。

日亜化学の青色LEDの発明に関わった研究者たちの苦労をこの社内報から垣間見るに、そこには様々なタイプの研究者、というより人間がいるのに気づく。そしてこの“発明者集団”は、もちろん個々の“優秀な研究者”により構成されているに違いないであろうが、実は研究構成メンバー全体として、前述した各血液型の全ての“良き”特徴、“良き”素養を兼ね備えているのではないかと推測される。事業の成功にとって、このような特徴、素養の兼備は、必要充分条件とまではいえなくとも、必須条件であろう。ではこのような特質を全て持っている人が存在するかといえば、これはもう性格異常者である。ここにおいて初めて、多種多様な能力を有する人員から構成される組織の必要性、有効性、効率性の問題が出てくる。市場において多数の競争者がそれぞれの研究開発を競い合った結果としての成果技術は複雑多岐に交錯しあい、かつそれが凄まじいスピードの中で行われている現状を見れば、他に先んじて研究開発を成功に導くものは、多様な人材の適切な組み合わせによる協働作業しかありえないと思うのである。筆者流に換言すれば、いかに優秀でもA型研究者をずらっと並べた研究室は、恐らく機能しな

い事になる。このTeam編成を考え、各研究者の個性、性向を“ぶつけ合い”、そこから出てくる個々の葛藤と摩擦からこそ目を見張る研究成果が生まれるのではなかろうか。そして、このTeam編成を整え、研究の方向性を指し示していく事こそが経営としての研究であると定義して良いのではなかろうか。組織力の活用・効用が、研究者個々の上にたつ管理者・指導者に望まれる所以である。

当社がその知財戦略の柱として、事業・研究・知財の三位一体を叫んで久しい。ようやく、事業と研究が知財を引き連れていく構造から、三位が相互に関連、補強、協力し合っていく形が見えてきたように思える。この三位も前述したTeam編成、構成の問題と同様である。AB型ばかりが同じBusinessを追いかけ、研究を行い、知財戦略を練っては、ことはならないのである。当社が“(日亜のような小企業とは異なり)当該分野における先行研究に基づいて高度な技術情報を蓄積し、人的にも物的にも豊富な陣容の研究部門を備えた大企業”(東京地裁判決より)であったとしても、個々の研究員の性向、特質、個性を尊重し、これらを効用することにより、初めて組織として最大限の成果がもたらされると信じてやまない。



プロピレンオキサイド 新製法の開発

住友化学(株) 石油化学業務室
辻 純 平
石油化学品研究所
山 本 純
石 野 勝
ラービグ計画推進室
奥 憲 章

Development of New Propylene Oxide Process

Sumitomo Chemical Co., Ltd.
Planning & Coordination Office, Petrochemicals & Plastics Sector
Junpei TSUJI
Petrochemicals Research Laboratory
Jun YAMAMOTO
Masaru ISHINO
Rabigh Project Office
Noriaki OKU

There had always been a strong demand for the development of new PO-only process. The conventional processes - chlorohydrin PO-only process and organic hydroperoxide process that generates huge amount of co-products - have been causing headaches for the PO manufactures due to the generation of environmentally unfriendly wastes, and to the dependence of product price on the fluctuating market of co-products.

Owing to the development of high performance Titanium epoxidation catalyst by our researchers, we have succeeded in establishing the novel PO-only manufacturing process where cumene acts as the oxygen carrier.

The new PO Cumene process is considered as one of the “Green processes” since it gives higher yields than the conventionals with only small amount of by-products produced.

はじめに

プロピレンオキサイド (PO) は、世界で600万トン以上生産されている主要工業製品である。その用途の約70%はポリプロピレングリコールとしてウレタン原料に使用され、残りはプロピレングリコールとして不飽和ポリエステル原料、食品添加剤、化粧品などに使用される (Fig. 1)。特にアジアを中心としたウレタン需要の伸びが著しく各国のPOメーカーは相次ぐ新設プラントの稼働計画を発表している (Fig. 2)。POの世界の主要生産メーカーと生産量を Fig. 3に、また製法別の生産割合を Fig. 4に示した。

現在工業化されているPOの製造方法は二つの方法に大別される。一つは塩素を用いPOのみを生産する単産法、もう一つはPOとともにスチレンモノマーのような併産品を生産する併産法である。これまで実

施されてきたいずれの工業化プロセスも、副生物の問題や併産品の市況に左右される等の問題を抱えて

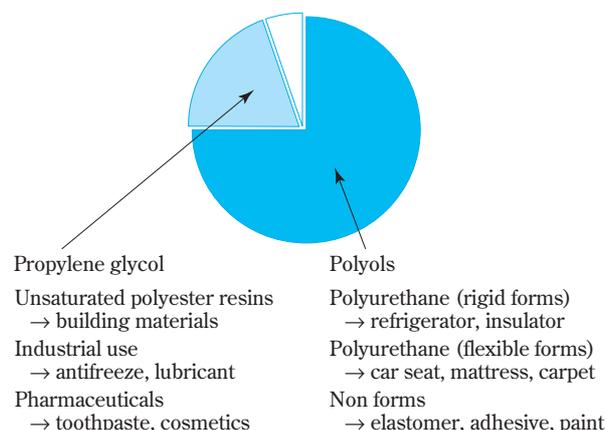


Fig. 1 Uses for Propylene oxide (PO)

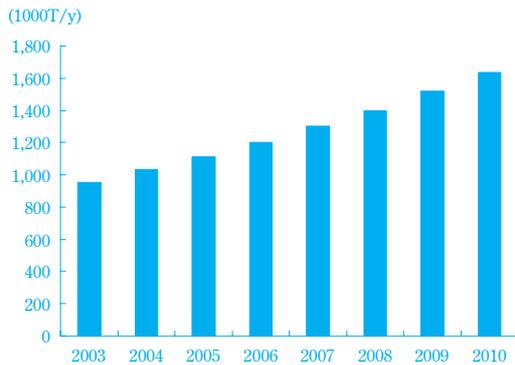


Fig. 2 Asian PO demand forecasting (excluding Japan)

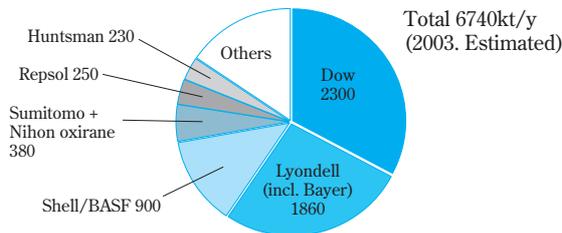


Fig. 3 Global PO supplier and capacity (1000t/y)

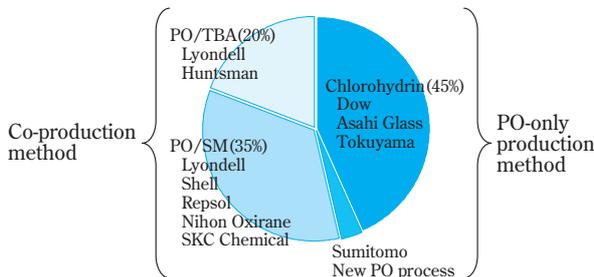


Fig. 4 PO production technologies

おり、各国のPOメーカーは新規な単産法の開発に注力してきた。

当社もPO単産の新規製造法に関する研究を鋭意行ってきた。1998年に新規エポキシ化触媒の開発に成功したことを契機に、新規PO製造プロセスの技術確立に成功し、2003年より千葉工場においてPO 15万トン/年の新規単産法プラントをスタートした。その後、アジアにおける旺盛な需要を背景に2005年秋には20万トン/年へのプラント増強が実施され、順調な稼働を続けている。さらに、サウジアラビアのラービグ計画において、2号プラント（PO 20万トン/年）が2008年に稼働する予定である。

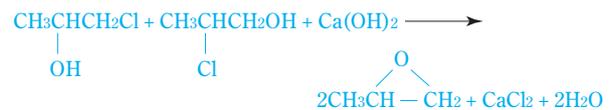
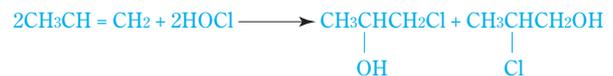
本稿では、既存の工業化プロセスのレビューとともに、当社の開発したPO単産プロセスの特徴を紹介する。

既存のPO製造プロセス

これまでに工業化されているプロピレンオキシド（PO）の製造方法は、単産法として塩素法、併産法として有機過酸化法に大別される。以下に、各製造方法を紹介する^{1), 2)}。

1. 塩素法

塩素法（クロルヒドリン法とも言う）はもともとエチレンオキシドの製造法として使用されていた技術であるが、1960年代のエチレンオキシドの直接酸化法への製法転換とともに、遊休プラント活用によりPOの製造法として使用されるようになった。本製法を用いた最大のメーカーはDow Chemical社であり、国内メーカーは旭硝子(株)とトクヤマ(株)の2社である。本法はこれまで唯一の工業的なPO単産製造法であった。

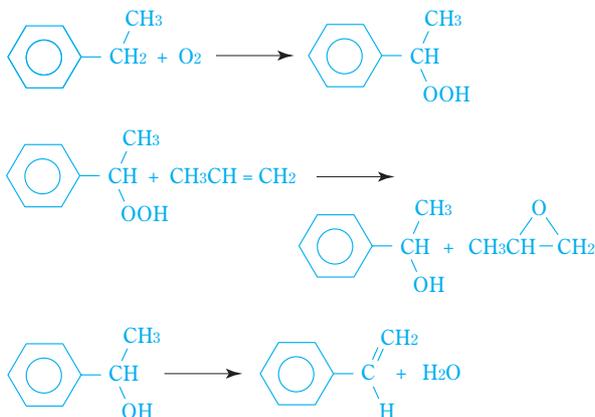


プロピレンと塩素と水を反応させてα-およびβ-クロルヒドリン混合物（9：1）を生成させ、次いでアルカリ（例えば水酸化カルシウム）と反応させることによりPOを合成する。製品はPOのみであるが、副産物としてPOと量論量のアルカリ塩が生成する。本製造法は水溶液中の温和な反応であるが、PO 1トンあたり塩素約1.4トンと消石灰約1トンもの多量の副原料が必要であり、塩化カルシウムが約2.0トン副生する。また、本反応では、大過剰の水を存在させてクロルヒドリン濃度を3～6%に保つことで塩素付加体の副生を抑える必要がある。このためアルカリ塩を含んだ排水が多量に発生し（POに対して数十倍容量）、排水負荷が非常に大きいプロセスとなっている。

2. 有機過酸化法

有機過酸化法（ハイドロパーオキシド法とも言う）は、1970年代にHalcon社とAtlantic Richfield社（後のARCO社）により開発されたのが始めである。本製造法にはエチルベンゼン法とイソブタン法とがあり、それぞれエチルベンゼンハイドロパーオキシドまたはtert-ブチルハイドロパーオキシドを有機過酸化物として用いてプロピレンを間接的にエポキシ化することによりPOを合成する。併産品としてスチレンモノマー（SM）またはtert-ブタノー

ル (TBA) を生成する。PO / SM 併産法の代表メーカーはLyondell社とShell社であり、国内では日本オキシラン(株)のみが実施している。PO / TBA法メーカーはLyondell社とHuntsman社である。近年のPO新設プラントは両者の併産物の需要動向を反映し専らPO / SM 併産法が採用されている。以下にPO / SM 併産プロセスの場合を説明する。



まず、エチルベンゼンを空気酸化してエチルベンゼンヒドロパーオキシドを生成する。次いで、エポキシ化触媒の存在下、エチルベンゼンヒドロパーオキシドとプロピレンを反応させ、 α -メチルベンジルアルコールとPOを生成する。生じた α -メチルベンジルアルコールは酸触媒の存在下で脱水されSMとなる。エポキシ化触媒としては、Mo系の均一触媒³⁾やTi担持シリカ系の不均一触媒^{4), 5)}が使用されているようである。イソブタン法の場合にはTBAが併産される。TBAは脱水すればイソブチレンとなり、さらにメタノールと反応させればガソリン添加剤として有用なメチルtert-ブチルエーテル(MTBE)が合成できる。

これらの有機過酸化物はヒドロパーオキシドの酸化力を上手に利用しており、塩素のような副原料を必要としないという優れた特徴を有する。しかしながら、エチルベンゼン法ではPO 1トンあたり約2.5トンのスチレンが併産されるし、イソブタン法ではPO 1トンあたり約2.1トンのイソブチレンが併産される。これら併産物の市況の影響を強く受けるため、必ずしもPOを製造する方法として最適なものとは言い難い。

住友化学の新PO単産プロセス

当社は新規なPO製造プロセスとして、クメンを用いたクメン法PO単産プロセスを確立した。1998年に高性能なTi系エポキシ化触媒を発見し、これを契機にクメンを用いる新たなPO単産プロセスの開発に取

り組んだ。1999年ラボ検討の当初からコンカレントエンジニアリング手法を最大限に活用することにより、2000年ベンチ検討、2001年パイロット検討を経て、2002年プラント完成、2003年プラントスタートという短期間での開発・起業化ができた。

本製法は基本的には有機過酸化物法と類似しているが、反応媒体としてクメンを用い高性能エポキシ化触媒を使用することが最大の特徴であり、クメン法PO単産プロセスと表現できる。本製造法は下記の工程から構成される。

- ①クメンを空気酸化してクメンヒドロパーオキシド (CMHP) を得る酸化工程
- ②エポキシ化触媒の存在下、CMHPとプロピレンから α 、 α -ジメチルベンジルアルコール (CMA) とPOを得るエポキシ化工程
- ③水添触媒と水素の存在下にCMAを水素化してクメンを得る水添工程
- ④得られたクメンを精製して酸化工程へリサイクルするクメン精製工程
- ⑤POを精製するPO精製工程

反応工程としては①酸化工程、②エポキシ化工程および③水添工程の3つを含んでいる。以下に各反応工程の概要を説明する。

1. 酸化工程

クメンを酸素により酸化してクメンヒドロパーオキシド (CMHP) を得る工程。

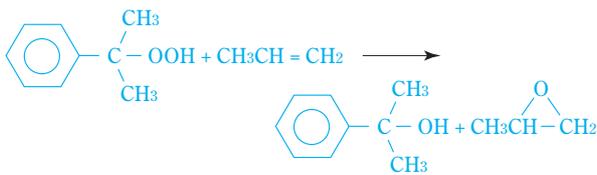


酸化反応は無触媒で行われる自動酸化反応であり、クメン法フェノール合成と基本的に同種の技術である¹⁾。当社ではクレゾール (シメン酸化) やレゾルシン (メタダイキユメン酸化) の製造において当社独自のエマルジョン酸化の技術蓄積があり、これら知見を最大限活用した。文献によれば、クメン酸化速度はエチルベンゼン酸化速度に比べて約7倍早いことが知られている⁶⁾。また、元来クメンヒドロパーオキシドは安定な過酸化物であることから、エチルベンゼン酸化やイソブタン酸化に比べてヒドロパーオキシド収率は格段に高いが、さらに炭酸ソーダ等のアルカリ水量の精密制御により高い反応速度と高いヒドロパーオキシド収率を両立させることができた。また、一般に自動酸化では少量のフェノール類が酸化反応阻害として働くことが良く知られているが、クメン酸化反応においても不純物の影響把握は重要であり、各種不純物の影響をラボ実験

により詳細に検討した。これらの結果に基づいて、リサイクルされるクメンはフェノール除去などの所定の精製を施してから酸化工程に供給されるようになっている。前述したように、クメン酸化は比較的反応が早く所定のCMHPクメン溶液が得られるので、フェノール製造で行われているようなヒドロパーオキシドの高度な濃縮操作は要しない。

2. エポキシ化工程

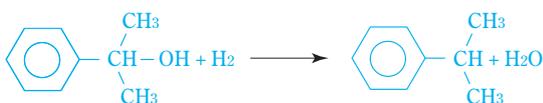
CMHPとプロピレンを反応させて、 α 、 α -ジメチルベンジルアルコール（CMA）とPOを得る工程。



当社の開発したTi含有珪素酸化物を触媒とする固定床プロセスである。反応速度を上げるために過剰量のプロピレンが用いられ、未反応のプロピレンは本工程の後に回収されリサイクルされる。高活性Tiエポキシ化触媒の採用とクメンヒドロパーオキシドの安定性の良さから比較的マイルドな温度での反応が可能であり、非常に高い反応率が達成されている。触媒開発については後述する。本工程においては、エポキシ化反応とそれ以外の種々の副反応について、ラボ実験により反応kineticsを明らかにすることにより最適な反応器設計と操作条件が採用されている。このエポキシ化反応は発熱反応であり、リアクターの入口から出口にかけて温度が上昇する。過度の温度上昇は、CMHPの熱分解やPOの逐次反応といった副反応を増長するため、触媒層は複数に分割され、各触媒層の間では熱交換器により反応温度が調整されている。エポキシ化反応液からプロピレンを回収した後に、蒸留により粗PO系軽沸ストリームとCMA/クメン溶液系の高沸ストリームに分離される。

3. 水添工程

α 、 α -ジメチルベンジルアルコール（CMA）と水素とからクメンを再生する工程。



CMAはベンジルアルコールタイプで反応性が高いため、各種金属触媒による水添反応が容易に進行する。また、CMAは前述の α -メチルベンジルアルコ

ールに更に α 位にメチル基が付いたバルキーな化合物であるため、高温条件でも2量化等の副反応が起こりにくい特徴がある。それゆえ、本工程ではほとんど定量的にクメンに変換することができる。反応は水添触媒を充填した通常の固定床プロセスであり、CMA/クメン溶液と水素が供給されて実施される。本反応も発熱反応であり、反応の熱エネルギーが回収利用されている。操作条件は反応収率面と熱エネルギー効率を考慮した最適化が図れている。本工程において、CMAはクメンに変換され、次いで生成水との油水分離などの分離精製を経て回収される。

以上説明したように、本プロセスはクメンが酸素キャリアーとして大循環しているのが特徴であり、高活性エポキシ化触媒とクメン系（クメンヒドロパーオキシドや α 、 α -ジメチルベンジルアルコールも含めて）の安定性の良さを生かして、全体としてクメンのロスをも最小限に抑えるよう配慮されている。POを作るためにクメンを循環させるということが経済的に成立するのは、まさにこのクメンロスがミニマム化されているためである。さらには、酸化、エポキシ化、水添の各工程の反応熱の有効活用が図られ、また分離精製エネルギーも最小限にデザインされており、トータルとしてのエネルギー消費量が非常に小さいプロセスとなっている。Table 1には当社クメン法と既存のPOプロセスの比較を示した。当社クメン法は、既存法に比べてプロピレン収率が高く副産物のほとんどない環境負荷の小さいグリーンプロセスであるといえる。

Table 1 Comparison of commercial PO production processes

Process	1st generation (1910-) Chlorohydrin method	2nd generation (1960-) PO/SM Co-production	3rd generation (2003-) Sumitomo PO only production
Oxidate source	Chlorine	Ethylbenzene	Cumene
Byproduct & its production (t/t-PO)	CaCl ₂ 2.0	Styrene 2.5	- ~ 0
Propylene selectivity	Low	Low	High

エポキシ化触媒の開発

本プロセスを構築するのに最も重要であったのがエポキシ化触媒の開発である。本プロセスのようにクメンを循環させるPO単産法は1960年代から認識はされていたが⁷⁾、これまで実現しなかった理由の一つは、経済的に使用できる高性能エポキシ化触媒がなかったことにあると思われる。すなわち、従

来のMo均一触媒などではエポキシ化工程におけるクメンロスが大きいために経済的に成立しえなかった訳である。

過酸化物によるオレフィンのエポキシ化反応には従来種々の金属 (Mo、V、W、Cr、Ti、Mn、Ruなど) が活性を有しており、これらの中で、チタン系触媒はシリカと組合せることで高いエポキシ化活性が発現することが知られている。これまで検討されたTiシリカ触媒としては、Tiシリケート系のゼオライト触媒、チタニアシリカ系の複合酸化物触媒、Ti担持シリカ系の触媒などがあり、特にTiシリケート触媒は疎水性の高い結晶性シリカマトリックス中に高活性4配位チタンが高分散されていることから格段に高いエポキシ化活性を有することが知られている^{8)~12)}。しかしながら、これら従来のTiシリカ触媒は使用する過酸化物やオレフィンあるいは溶媒系によって活性が大きく変化し、特にCMHPのような大きな分子に対するエポキシ化に高い活性を発現するものはなかった。

当社において開発したエポキシ化触媒はメソポーラスな構造を有するTi含有珪素酸化物触媒 (以下住友Ti触媒と言う) であり、CMHPという大きな分子に対して高い活性を発現するようにデザインされたものである。いわゆるゾルゲル法で調製されたこのようなメソポーラス触媒が工業的に使用されたのは世界初である。高性能化のポイントとしては、Fig. 5に示した3要素が重要であり、①エポキシ化反応に高活性である4配位チタンがシリカマトリックス中に高分散な状態で取り込まれ、②CMHPのような大きな分子が十分に拡散できるようなメソ~マクロ細孔が精密にコントロールされ、かつ、③十分な疎水性を付与することでプロピレン親和性を高めたことにあると考えている。特に、反応に有効なメソポーラス細孔をいかに多く作るかに鋭意検討を重ねた結果、ゾルゲル調製工程の精密制御やその後の後処理工程

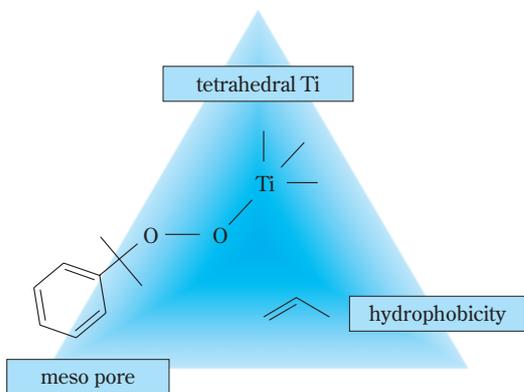


Fig. 5 Important factors for effective Ti epoxidation catalyst

での大胆な発想転換により当初の30倍の高活性化を達成することができた。また、成型工程でも独自の工夫を加え、実用に耐えうる高強度の固体触媒に仕上げることができた。ちなみに、後述する過酸化水素法PO合成において高活性であると知られているTiシリケート触媒 (TS-1) は5~6Åのマイクロ細孔しか有せず、CMHPのような大きな分子の反応活性は非常に低いものであった (Fig. 6)。住友Ti触媒はナノスケールのメソ細孔が発達しており、それゆえCMHPのエポキシ化反応に有効に使える表面積が格段に大きいという点が最大の特徴である (Fig. 7)。Fig. 8には住友Ti触媒のXAFS分析を示したが、エポキシ化活性の高い4配位チタンが主として存在しており、エポキシ化に不活性な6配位チタンはほとんど存在しないことが分かる。

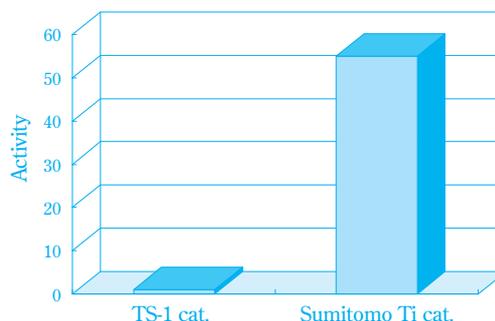
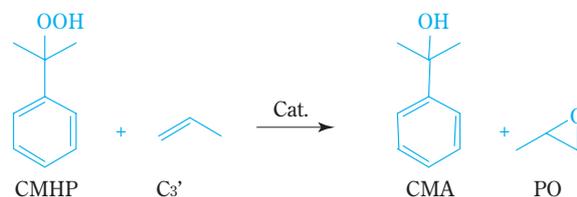


Fig. 6 Comparison of C3'/CMHP epoxidation activity between TS-1 catalyst and Sumitomo Ti catalyst

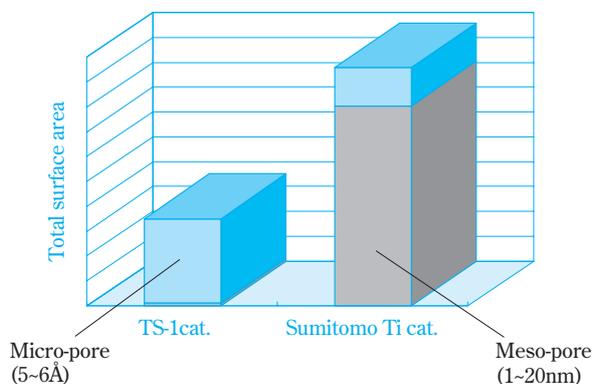
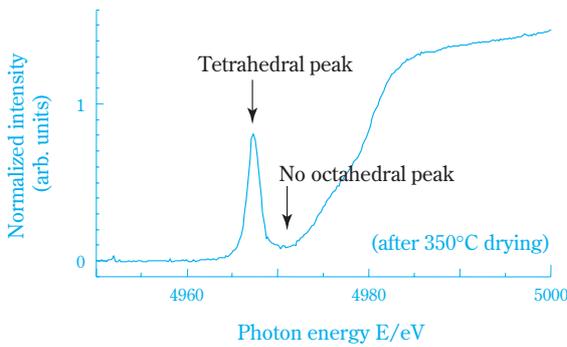


Fig. 7 Comparison of micro/meso pore structure between TS-1 catalyst and Sumitomo Ti catalyst



Ti coordination state : Tetrahedral → active site
Octahedral → inactive site

Fig. 8 XAFS spectroscopy of Sumitomo Ti catalyst

その他のPO単産法との比較

当社クメン法以外の新規PO単産プロセスの開発も各メーカーで盛んに行われている。開発中プロセスの一覧をTable 2に示す。過酸化水素を用いる方法、水素/酸素から液相で過酸化水素を合成しながら行うin-situ過酸化水素法、気相でプロピレン/水素/酸素またはプロピレン/酸素で反応を行う直接酸化法などがある^{13)~16)}。直接酸化法では低転効率、触媒短寿命という課題があり、またin-situ過酸化水素法では生産性の低さが課題になっている。これらのうちで現状、最も工業化に近い技術は過酸化水素を用いたPO製造方法であると見られている。

Table 2 Newly developing PO production processes

Process & typical example	company
Hydrogen peroxide (by Anthraquinone) route $C_3' + H_2O_2 \rightarrow PO + H_2O$ TS-1 cat., MeOH solv.	Dow(Enichem)/ BASF/Solvay/ Degussa/Uhde
In-situ hydrogen peroxide route $C_3' + H_2 + O_2 \rightarrow PO + H_2O$ Pd/TS-1 cat., MeOH solv.	Lyondell, BASF
Vapor phase direct oxidation route $C_3' + H_2 + O_2 \rightarrow PO + H_2O$ $C_3' + 1/2 O_2 \rightarrow PO$ Au/TS-1, Ag/CaCO ₃ etc.	Dow, BASF, Bayer, Lyondell, NipponShokubai

Fig. 9に当社クメン法と過酸化水素法との製造プロセス比較を示した。クメン法PO単産プロセスでは酸化と水添工程でそれぞれ酸素と水素を必要とするが、過酸化水素法においてもアントラキノン法により過酸化水素を合成する際に、酸素と水素を使用しており、過酸化水素を合成する工程も含めて考えれば必要とする副原料に差異はないといえる。大量に使用

する過酸化水素をいかに安く作るかが過酸化水素法プロセスの最大のポイントと思われる。さらに、プロセス的な課題としては、エポキシ化触媒 (TS-1) の活性低下が早いためにスラリー反応での実施が必要であること、また十分なエポキシ化反応速度を得るためにはメタノール等の有機溶媒での希釈が必須であり、そのために、生成水の分離やメタノール溶媒の回収リサイクルに多くのエネルギーが必要となると考えられる^{17), 18)}。

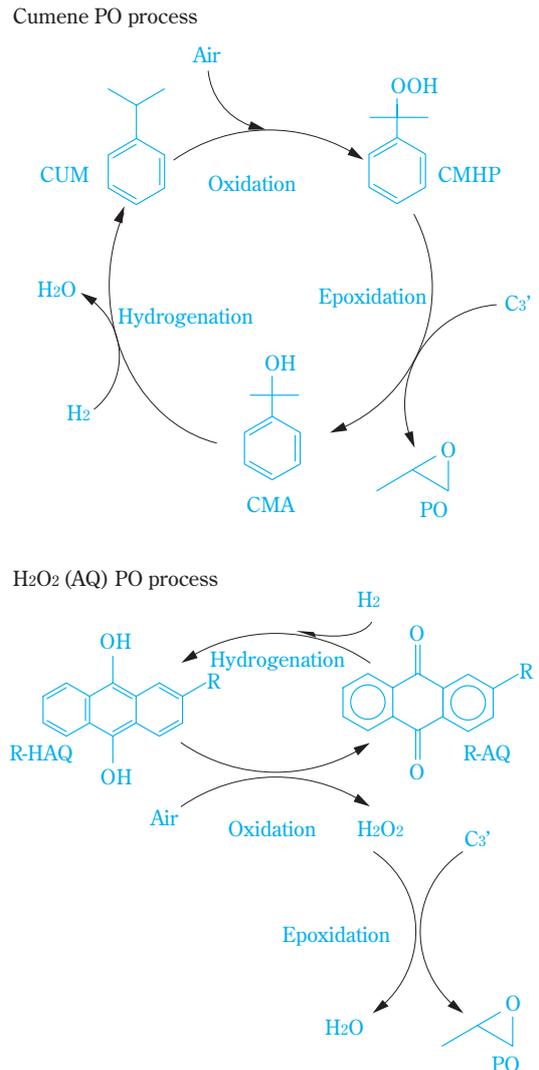


Fig. 9 Comparison of PO production process between Cumene route and Hydrogen peroxide (H₂O₂) route (AQ : Anthraquinone)

おわりに

本稿では、既存PO製造方法の解説と当社で新規開発したクメン法PO単産プロセスの概要を紹介した。当社クメン法PO単産技術はラボ段階から4年という短期間でプラント化に漕ぎ着けた訳であるが、この開発にあたっては初期段階から製造サイドとの緊密

かつ真摯なコンカレントエンジニアリングが実行されたことを付け加えておきたい。プラントスタートから3年を経ているが、この間順調な稼働を続けているのも研究と製造が一体になった努力の賜物である。これからも真のグローバル技術として飛躍させるため、触媒高性能化やプロセス改善に努力していきたいと考えている。

引用文献

- 1) 向山 光昭, “工業有機化学”, 第5版, 東京化学同人 (2004), p.289.
- 2) 石油学会編, “石油化学プロセス”, 講談社サイエンティフィック, p.125.
- 3) Halcon International Inc., U. S. Patent 3350422 (1966).
- 4) Shell, Eur. Patent 345856 (1989).
- 5) J. K. F. Buijink, J. J. M. van Vlaanderen, M. Crocker, and F. G. M. Niele, *Catal. Today*, **93**, 199 (2004).
- 6) 神谷 佳男, *燃料協会誌*, 1970, 603.
- 7) E. Jurajmistrík, Czech. Patent 140743 (1969).
- 8) 辰巳 敬, *触媒*, **37**, 598 (1995).
- 9) G. N. Vayssilov, *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **39**, 209 (1997).
- 10) L. Y. Chen, G. K. Chuah, and S. Jaenicke, *J. Mol. Catal. A : Chem.*, **132**, 281 (1998).
- 11) A. Corma, V. Fomes, S. B. Pergher, Th. L. M. Maesen, and G. Buglass, *Nature*, **396**, 353 (1998).
- 12) 辰巳 敬, *触媒*, **47**, 219 (2005).
- 13) M. G. Clerici, and P. Ingallina, *Catal. Today*, **41**, 351 (1998).
- 14) R. Meiers, and W. F. Hoelderich, *Catal. Lett.*, **59**, 161 (1999).
- 15) Shigeo T. Oyama, 村田 和久, 春田 正毅, *触媒*, **46**, 13 (2004).
- 16) 村田 和久, *触媒*, **47**, 226 (2005).
- 17) M. G. Clerici, G. Bellussi, and U. Romano, *J. Catal.*, **129**, 159 (1991).
- 18) G. F. Thiele, *J. Mol. Catal. A : Chem.*, **117**, 351 (1997).

PROFILE



辻 純平

Junpei TSUJI

住友化学株式会社
石油化学業務室
主席部員



石野 勝

Masaru ISHINO

住友化学株式会社
石油化学品研究所
研究グループマネージャー
主席研究員



山本 純

Jun YAMAMOTO

住友化学株式会社
石油化学品研究所
主任研究員



奥 憲章

Noriaki OKU

住友化学株式会社
ラービグ計画推進室
主任部員

ArF スミレジスト®の展開

住友化学(株) 情報電子化学品研究所
武元 一樹
枝松 邦茂

Recent Innovations in ArF Sumiresist®

Sumitomo Chemical Co., Ltd.
IT-Related Chemicals Research Laboratory
Ichiki TAKEMOTO
Kunishige EDAMATSU

With increasing development of electronic equipments in the highly information-oriented society, the lithography has been making significant advancement. As a result, photoresists that play a critical role in lithography are required high-performance functions to control the feature size, line width roughness (LWR) and defects. We have been developing ArF photoresists since 1996, and led to commercialize the ArF photoresist, PAR-101 in 1997. As critical dimensions get smaller, much effort has been continued to create innovative materials and to optimize photolithography process conditions. The series of ArF Sumiresist® is evolving to fill all sorts of demands in the ArF photoresist market.

はじめに

高度情報化社会の急激な進展に伴って、電子機器の高機能、多様化が要求されている。例えば、デジタルオーディオプレーヤー、携帯電話あるいはカーナビゲーション等のモバイル機器 (Fig. 1) の必要とするメモリー容量は指数関数的に増加の一途をたどっている。



Fig. 1 Electronic Equipment

このために電子関連材料への新たなニーズが高まっていると同時に、既存材料を凌駕する機能が求められており、中でも電子機器に欠かせない半導体デバイス

の高集積化が重要になっている。この高集積化を行うために、デバイス基板上に回路パターンを作成する基盤技術としてリソグラフィー技術がある¹⁾。リソグラフィー技術は電子線や紫外線などの露光で微細構造パターンを形成する技術であるが、そのためにフォトレジストと呼ばれる感光性材料が用いられる。2005年版国際半導体技術ロードマップ (ITRS)²⁾によると、65nmおよび45nmノードのデバイスの量産は、それぞれ2006年および2009年に予定されている (Fig. 2)。これらの要求に応えられるように、リソグラフィー技術の進展は目覚しく、その材料となるフォトレジストも盛んに研究開発が進められている。

すでに本誌2000-I号³⁾に、フォトレジストおよびその開発について発表したので、今回はそれ以後の開発



Fig. 2 Lithography Roadmap

について、特に新たな課題として浮かび上がってきた LER (line edge roughness) や LWR (line width roughness) および欠陥問題 (defect) さらに新開発フォトレジストについて述べていくことにしたい。

ArF レジスト樹脂の開発

当社においては、1996年より ArF レジストの開発を開始し、メタクリル酸エステルの共重合樹脂で良好な性能を示すものを見出し、スミレジスト®PAR-101を他社に先駆けて1997年に上市した。これらの経緯については既に先号で述べたとおりである。その後、微細化が進むにつれて解像度を上げること、エッチング耐性を高めることおよび、パターンが微細になるに従って問題となる LER や LWR および defect を解決することを中心に、メタクリル酸エステル樹脂の改良を行っていった。

樹脂の構成モノマー単位として、光酸発生剤 (PAG) によって脱保護反応をおこして、樹脂の極性を変える酸不安定基モノマーと、基板密着性を保つ極性基モノマーがある。中でも酸不安定基モノマーは重要であり、今までいろいろなモノマーが各社で開発されてきた⁴⁾。下にいくつか例を挙げて説明する (Fig. 3)。

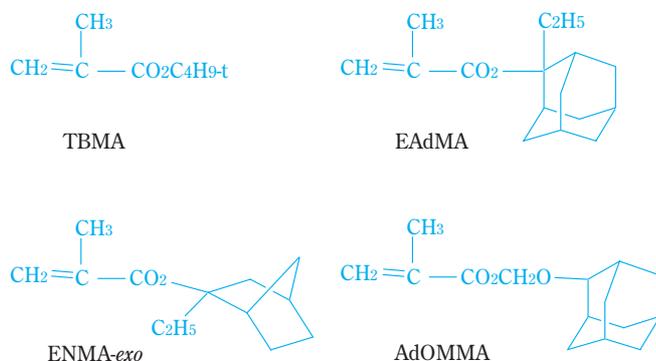


Fig. 3 Acid labile monomers

酸で加水分解する保護基ということで、三級エステルが多く用いられるが、それぞれの保護基の反応性には差があり、加水分解されやすさは、



となっている。ENMA-*exo*の異性体であるENMA-*endo*体は加水分解されにくく立体配置が大きく影響している。さらに三級エステルよりも加水分解されやすいアセタール構造をもつAdOMMAも開発されている^{5), 6)}。

当社においてもメタクリル酸エステル部分につい

ては、数多くのスクリーニングを行い最適化を図って、解像度および後述するLERやdefectの面で性能のよいメタクリル酸エステルモノマーおよび樹脂組成をもつレジストを開発した。

最近では、100nm ノードを越えるころから LER や LWR が大きな問題となってきた。LER とは、パターンの側面にできた凸凹の大きさを表す値である。LWR は凸凹によって生じたパターン幅のゆらぎで、ゲートパターンのライン幅ラフネスに影響を与えて、デバイス性能に問題を及ぼすと考えられている。

DRAM のハーフピッチ (hp) 65nm では、LWR の許容値は 3.4nm (3σ) となっており、さらに hp45nm では、2.4nm (3σ) となって、パターンのゆらぎに対して厳しい制御が課せられている。化学結合で C-C 結合距離が 1.5Å であることから、hp45nm の LWR が 2.4nm (3σ) ということは、炭素数 16 個分の大きさを問題とすることであり、分子レベルでの制御が必要となる段階に達している。

LER の要因として、レジスト素材面からは、樹脂の分子量、分散度、aggregate (会合体) の大きさ、溶解特性、あるいは添加物のアミン濃度さらに光酸発生剤から生じた酸の拡散長などいろいろな点が挙げられている^{7), 8)}。

これらの中で、樹脂について種々の検討を試みた。樹脂分子量の検討では、あまり大きい分子量の樹脂では溶解性が悪くなるために最適化を行った。また極性基を導入して樹脂の溶解性を上げすぎると、今度はパターン倒れが発生するため、樹脂全体の極性について、程よいバランスが求められた。酸の拡散長の面では、大きさの小さい酸、例えばトリフルオロメタンスルホン酸のような酸では、拡散長が伸びて LER は良くなるが解像度が悪くなる傾向であった。逆に、大きい酸、例えばペルフルオロオクタンスルホン酸のような酸では、拡散長があまり伸びなくて解像度は良くなるが、LER が悪くなる傾向であった。すなわち、酸の拡散長と LER の間にはトレードオフの関係があり、光酸発生剤の分子構造の最適化が必要であった。

樹脂をはじめとする素材の最適化を行うだけではなく、より良いレジスト性能を引き出すために、プロセスの面でも最適条件を見つけていくことが必須であった。各素材およびプロセス条件の極めて微妙なバランスの上にレジストは成り立っていると言っても過言ではない。

このような過程を経て、解像度および LWR 等のリソグラフィ性能に優れたスミレジスト®PAR-855を開発することができた。

写真はスミレジスト®PAR-855のTop view SEM写真であるが、LWRは4.0nmとパターン側面(白く見える部

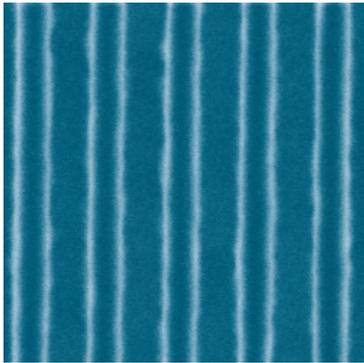


Fig. 4 Sumiresist®PAR-855 top view SEM image (70 nm Line & Space patterns, 140 nm pitch)

分)の凸凹が小さく、大変良好な値を示した(Fig. 4)。

微細化が進むにつれて、defectといわれる欠陥問題が新たにクローズアップされてきた。Defectの例としてmicro bridge defectやsatellite spot defectなどがありデバイス製造工程で歩留まりを低下させるために問題となっている。写真でmicro bridge defectの例を示したが、パターンとパターンの間を小さい橋がかかったようにつながっているのが分かる(Fig. 5)。

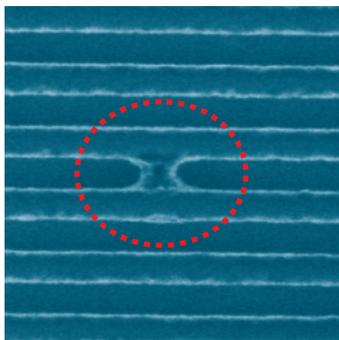


Fig. 5 Micro bridge defect (Top view SEM image, 100nm Line & Space patterns)

Defectの要因のひとつとして、脱保護した樹脂の現像時における溶解性があげられている。樹脂の極性を変化させる脱保護基反応は大変重要である。反

応が不十分であるとアルカリ性の現像液に十分溶解せずパターン上に溶け残ってdefectの原因となる。このため後述するように、酸不安定基モノマーに工夫をこらして、フレキシブルモノマーを開発した。このフレキシブルモノマーを用いた樹脂は、主鎖から離れた位置に保護基が存在するため、酸の攻撃を受けやすくなり脱保護反応がスムーズに進行する。また現像時においては、フレキシブルな基があるため、樹脂フィラメントの絡み合いが低減されて溶解しやすくなると考えられている。

その他に極性基モノマーの最適化やモノマー比の検討さらにプロセスの最適化を図っていった。一例として、スミレジスト®PAR-855の性能を下に写真で示したが、形状は矩形を保ち、DOFが広く、LWRの値が小さくて、リソグラフィー性能の優れたレジストである(Fig. 6)。

スミレジスト®PARシリーズ

1. リフロー用レジスト

微細なパターンを形成する高解像度技術の中で、リフロー技術がある。これは一度露光して、現像してできたレジストパターンをガラス転移温度(T_g)まで加熱して、パターンをより微細化する技術である。通常メタクリル酸エステル樹脂は T_g が高く、例えば、Table 1のMHGB(MAMA/HAMA/GBMA = 50/25/25)では T_g が190 近辺にあるため、量産プロセスの条件からみて、リフロー工程は困難であった。また T_g と樹脂の分解温度が同じであることも困難な原因になっていた。

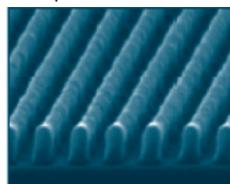
そこで剛直なメタクリル酸エステル樹脂構造をいかにして柔らかくするかを検討した。メタクリル酸エステル重合体を主鎖とするArF用レジスト樹脂は、エステル部に高いアダムンチル基をもつため主鎖の周りの回転障害をおこすことにより T_g が高くなる。そこで酸不安定基モノマー(MAMA)のエステル部にメチレン鎖を導入して、その長さで樹脂の T_g の関係を調べてみた。Fig. 7に示したメタクリル酸エステルモノマーを用いて、MHGBと同様な樹脂を合成し

65 nm Line & Space (1:1) (130nm pitch) Depth of Focus

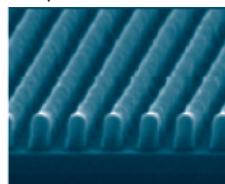
-0.20 μ m



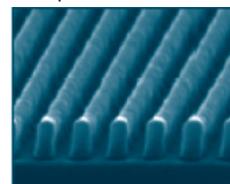
-0.10 μ m



0.00 μ m



+0.10 μ m



+0.20 μ m

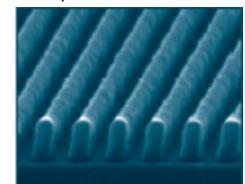


Fig. 6 Cross-section SEM image of Sumiresist®PAR-855

た。鎖は炭素数4個まで伸ばして、樹脂の物性を測定した。するとTable 1およびFig. 8から明らかのように、鎖の長さで樹脂の T_g には直線関係が得られて、自由に T_g をコントロール出来ることが判明した。

Table 1 The characteristics of the methacrylate polymers

Polymer	Monomers	M_w	PD	T_g (°C)
MHGB	MAMA/HAMA/GBMA	9400	1.59	188
Resin 1	AMAMA/HAMA/GBMA	11700	1.66	156
Resin 2	PMAMA/HAMA/GBMA	11700	1.84	137
Resin 3	BMAMA/HAMA/GBMA	14400	2.02	105
Resin 4	VMAMA/HAMA/GBMA	13400	1.86	96

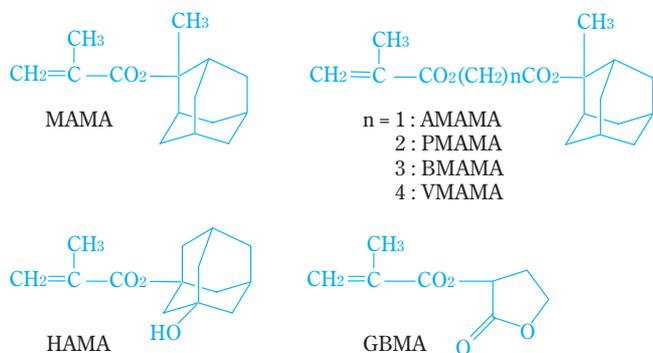


Fig. 7 Methacrylate Monomers

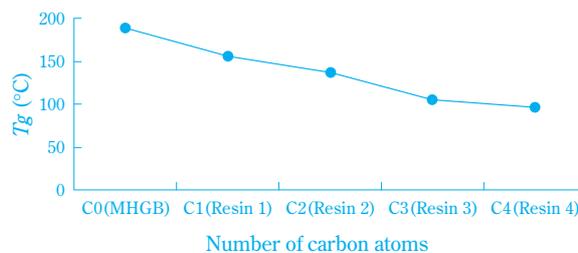


Fig. 8 Correlation of T_g with the number of carbon atoms

次に、鎖を伸ばした樹脂とリソグラフィー性能を調べると、Fig. 9と10の写真で示したように、鎖の長さは炭素数が長くなりすぎると性能が低下する傾向が判明した。炭素数を伸ばした樹脂の T_g と分解温度について熱分析を行うと、 T_g と分解温度に、明らかに温度幅が観測されてリフロー工程に適していることが分かった。樹脂の組成を最適化すると、 T_g はプロセス上問題ないことも判明した。ホールパターンの写真 (Fig. 11) およびグラフ (Fig. 12) で示したように、リフロー工程では、真円性を保持したままの状態、より微細なホールパターンを形成することが可能なレジストであった。

これらの基礎的知見を生かして、樹脂およびその他の添加物をさらに最適化することによって得られたレジストは、リフロー用スミレジスト®として上市するに至っている⁹⁾。



Fig. 9 Comparison of 150nm 1 : 1 L/S of resists

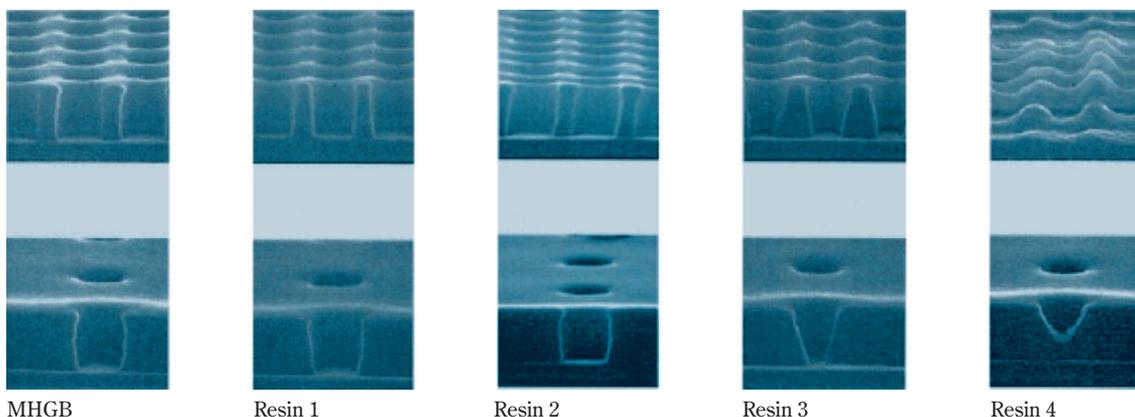


Fig. 10 Comparison of 180nm 1 : 0.5 and 1 : 3 contact holes of resists

150nm Hole/600nm Pitch

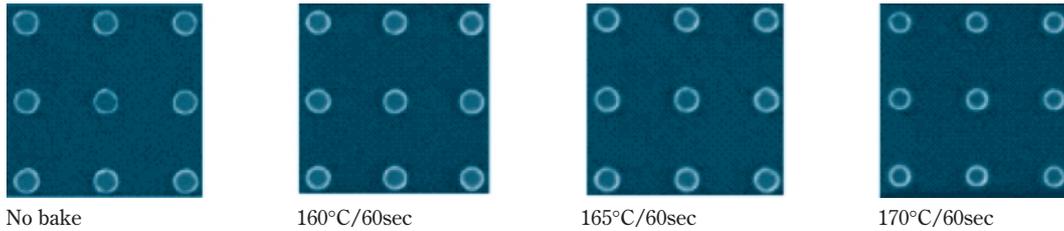


Fig. 11 Thermal flow of contact holes with Resin 1

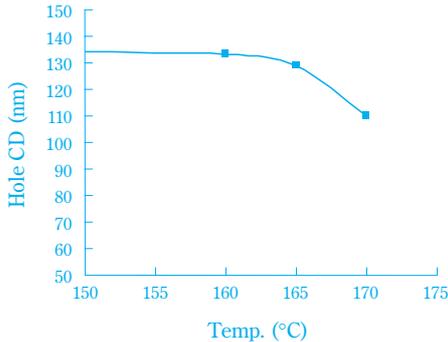


Fig. 12 CD change after thermal flow of Resin 1

2. PARシリーズのラインアップ

上に述べたような基礎的な知見をさらに生かしながら、市場ニーズに即したレジスト素材の開発をさらに押し進めてきた。現在では、Fig. 13に示したように、PARシリーズとして、最先端のArF液浸露光用

のレジストまでそろえたラインアップとなって、ユーザーの要望に応えられるように一層の展開を図っている。

おわりに

当社においては、1996年よりArFレジストの開発を開始し、スミレジスト®PAR-101を他社に先駆けて1997年に上市した。その後微細化が進むにつれて、レジスト素材の開発、およびプロセスの最適化に努めて、市場の要望に応えるべく新製品を上市してきた。ArFリソグラフィーは、先に述べたロードマップによると、ドライ露光から今やレンズとウェハーの間に純水を張ったArF液浸露光となって、微細加工技術が進化して、さらに性能の高いレジストが求められてきている。これらの市場ニーズを満たすべくArFレジストのさらなる開発に邁進していきたいと思う。

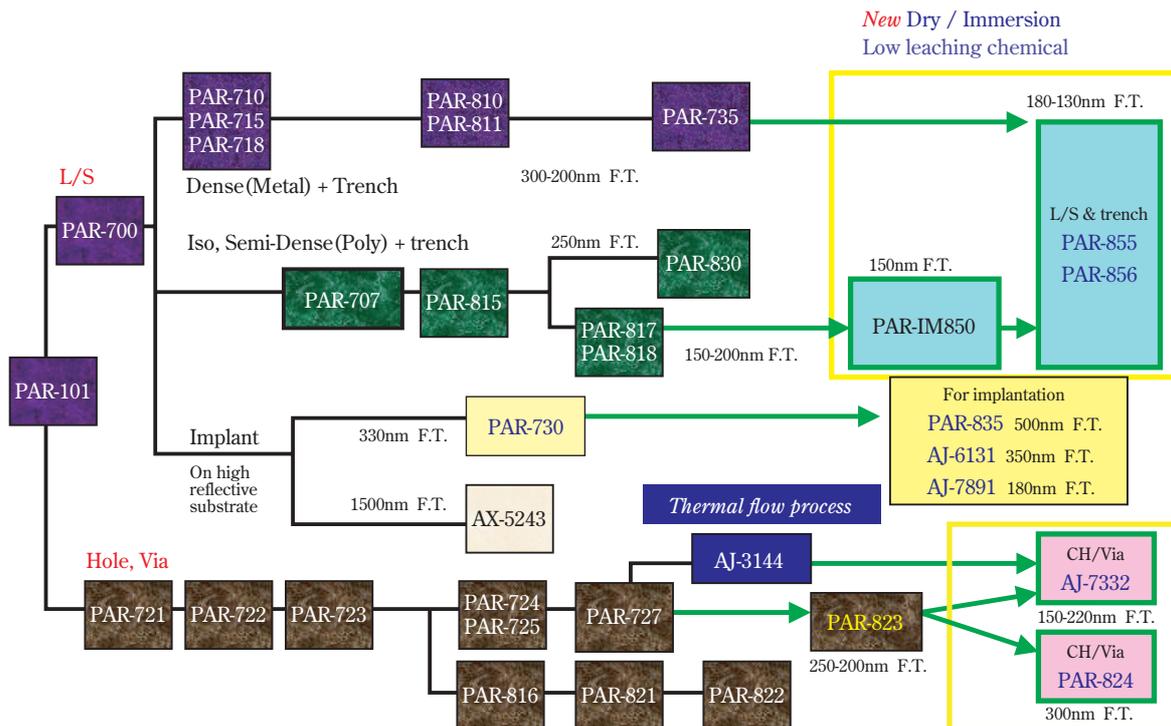


Fig. 13 Sumitomo positive tone ArF resist lineup

引用文献

- 1) Harry J. Levinson, "Principles of Lithography", Second Edition, SPIE Press (2005), p.53.
- 2) ITRSのウェブサイト <http://public.itrs.net/> または STRJのウェブサイト <http://strjjeita.elisasp.net/strj/>
- 3) 上谷 保則, 住友化学, 2000-I, 4 (2000).
- 4) H. Ito, "Microlithography · Molecular Imprinting", Springer (2005), p. 37.
- 5) S. Nagura, *SEMI Technology Symposium 2004 Proceedings*, 4 (2004).
- 6) T. Ogata, S. Matsumaru, H. Shimizu, N. Kubota, and H. Hada, *J. Photopolymer Sci. Technol.*, **17**, 483 (2004).
- 7) G. Amblard, R. Peters, J. Cobb and K. Edamatsu, *Proceedings of SPIE*, **4960**, 287 (2002).
- 8) Y-S Kim, Y. Kim, S-H Lee, Y-G Yim, D-B Kim and J. Kim, *Proceedings of SPIE*, **4960**, 829 (2002).
- 9) Ichiki Takemoto, Youngjoon Lee, Yusuke Fuji, Isao Yoshida, Kazuhiko Hashimoto, Takayuki Miyagawa, Satoshi Yamaguchi, Kenji Takahashi, and Shinji Konishi, *Proceedings of SPIE*, **5753**, 584 (2005).

PROFILE



武元 一樹
Ichiki TAKEMOTO
 住友化学株式会社
 情報電子化学品研究所
 主席研究員 農学博士



枝松 邦茂
Kunishige EDAMATSU
 住友化学株式会社
 情報電子化学品研究所
 主席研究員

高付加価値アクリルフィルム テクノロイ®の開発

住友化学(株) 基礎化学品研究所
落合 伸介
佃 陽介
小山 浩士

Development of Value Added Acrylic Film ‘TECHNOLLOY®’

Sumitomo Chemical Co., Ltd.
Basic Chemicals Research Laboratory
Shinsuke OCHIAI
Yousuke TSUKUDA
Koji KOYAMA

Technolloy® is an acrylic resin (PMMA) film with extremely smooth, hard, and highly glossy surfaces. Because of these characteristics, Technolloy® film is widely used for automobile interior and household electrical appliance parts, often as an alternative to organic solvent paints. In addition, this film is suitable for use as a substrate film for coating; its potential for use in optical film applications is extremely promising.

In this paper, we review some basic performance characteristics of our Technolloy® film, and provide some examples of its application.

はじめに

1. 背景

テクノロイ®は、当社が研究開発し、クリーンルーム内での製造から販売までを一貫して行なっているアクリル樹脂（ポリメチルメタクリレート樹脂：PMMA）フィルムの商標名である。

PMMAは、その光学的性質（高透明性など）や優れた耐久（耐候）性、高い表面硬度などの特徴を有する樹脂であり、古くは航空機の風防、近年では自動車のリアランプカバー・照明用カバー・各種の看板用材料・表示材の部材・大型水槽などに用いられている。

アクリルフィルムは、アクリル系ゴムを主成分とする材料をフィルム化した、表面鉛筆硬度としては4B程度の軟質アクリルフィルムが市場に多く流通しており、ポリカーボネート（PC）板・塩ビ製壁紙・鋼板の表面への主にラミネート素材として用いられてきている。これらのラミネーションシステムについては、目的に応じた各種の工法が提案されている¹⁾。

アクリルフィルムの供給メーカーとしては、三菱レイヨン(株)・(株)カネカ・住友化学(株)があり、2004年

度の総販売量は、約2300トンの見込みである²⁾。

当社のテクノロイ®は、硬質なPMMA樹脂を用いたアクリルフィルムであり、従来の軟質アクリルフィルムと比べると、表面鉛筆硬度がHクラスと非常に高いことが特徴である。

また、テクノロイ®は、高い両面平滑性を有し、高光沢で厚み精度の良いアクリルフィルムであり、この特徴を生かし、有機溶剤系塗装代替・メッキ工法代替を目的とした表面加飾への応用として、自動車部品・家電製品・サニタリー製品などで用いられている³⁾。更に、耐擦傷性（ハードコート性）・低反射性能を有するフィルムのコーティング基材フィルムとしても採用が始まっており、今後、光学分野への利用も期待されるアクリルフィルムである。

本稿では、テクノロイ®の各種グレードの基本的な特徴とその応用事例について紹介する。

2. フィルム加工法

熱可塑性樹脂のフィルム成形方法としては、一般に、溶剤キャスト法と、押出成形法があるが、生産性とコストの観点から、多くの場合押出成形法が用いられている。

Fig. 1に、一般的なフィルム成形方法で得られるフィルムの特性をまとめた。

押出成形法は、Tダイ法とインフレーション法に大別されるが、冷却ロールによりフィルム表面を溶融状態から固化させる工程を経るTダイ法が、その表面状態の平滑性、厚み分布の制御の観点から有利に用いられている。

最近の新しい加工法としては、例えば、2005年9月に幕張メッセで開催された“国際プラスチックフェア2005”において、三菱重工業(株)・日立造船(株)・東芝機械(株)など各社から、それぞれ特徴のある冷却方式を用いた成形方法による光学用フィルムラインの開発発表が行なわれている。

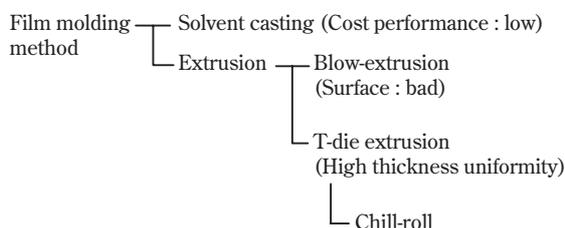


Fig. 1 Film molding method

テクノロイ®各種グレードの特徴と応用

1. テクノロイ®S001の基本物性と特徴

テクノロイ®の持つ下記の特性を生かして、表面加飾用の化粧基材として使用が増加している。

- ① 耐候性に優れる (PMMAは自動車リアランプ、屋外看板等屋外用途で長い実績がある)。
- ② 光学歪が出にくい (PMMAはその分子構造から分極率の異方性が小さく、複屈折率が生じにくい)。
- ③ 透明性に優れる (全光線透過率92%以上は、全樹脂中で最高の性能)。
- ④ 表面硬度に優れる (鉛筆硬度 : H ~ HB)。
- ⑤ 表面平滑性に優れる (グラビア印刷時の印刷トビ発生率を低減できる)。

上述の特徴から、表面加飾用フィルムとして用いた場合、耐久性に優れ、目視での「深み感」を有した製品ができる。また光学歪が小さいことから、表示材料用の部材としても適した材料である。

テクノロイ®の標準グレードであるS001の代表的な物性をTable 1にまとめた。

Fig. 2、3に加速耐久試験 (SWOM、63) 結果を示す。この結果から、フィルムそのものの光学的性質に変化がなく、フィルムの長期耐久性 (耐候性) に優れていることがわかる。

自動車内装用途の代表グレードであるテクノロ

Table 1 Properties of S001 (125μm thickness)

		Method	Unit	S001
Optical	Total transmission	JIS K7105	%	> 92
	Haze	JIS K7105	%	< 1.0
	Yellowness index	-	-	< 0.5
Thermal	Tg	JIS K7121	°C	103
	Shrinkage	*	%	1.5 ± 1
Mechanical	Tensile strength	JIS K7113	MPa	> 60
	Tensile expansion	JIS K7113	%	> 25
Others	Pencil hardness	JIS K5400	-	H
	Density	JIS K7112	g/cm ³	1.17

* Measured by our original method. Condition : 100°C × 10min.
Direction : machine direction

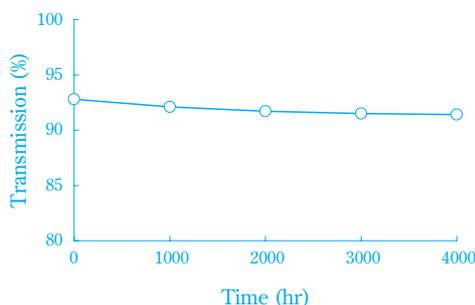


Fig. 2 Deterioration of Tt by SWOM

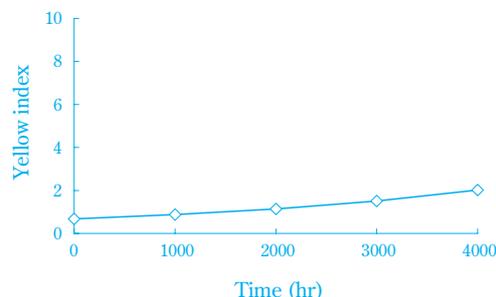


Fig. 3 Deterioration of Yellow Index (YI) by SWOM

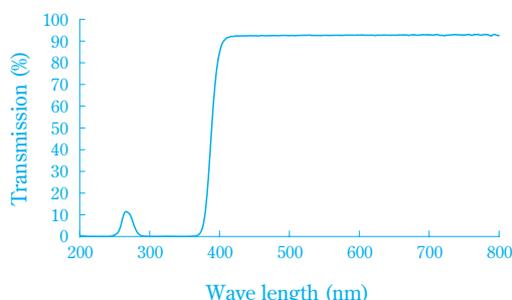


Fig. 4 Spectral transmittance

イ®S001 (125μm) の紫外線 - 可視光線領域の分光スペクトルをFig. 4に示す。この図から、フィルム裏面に施される印刷塗料などの意匠層に対して、悪影響の

ある太陽光に含まれる紫外線をカットしながら、可視光線領域は高い透過率を有していることがわかる。

Fig. 5にテクノロイ®S001の高温引張り試験結果を示す。このように、適切な温度で加工すれば、降伏点を示さずに延伸することが可能であり、熱成形などの加工性に優れていることがわかる。

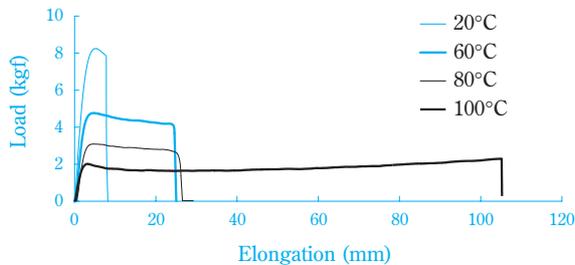


Fig. 5 Tensile characteristics of S001

Table 2にテクノロイ®S001の耐溶剤性を示す。テクノロイ®は、一般的なPMMAと同様に、低濃度のアルコール、酸・アルカリに対しては耐性を有しているが、芳香族炭化水素・ケトン類・エーテル類などの有機溶剤には可溶性を示すため、例えばコーティング基材として用いる場合には、塗料中の有機溶剤の選択に工夫を必要とする。

Table 2 Chemical resistance of S001

Chemical	Condition	Resistance
10% ethanol	20°C, 24H	...
Petroleum benzine	20°C, 24H	...
Diocetyl phthalate	60°C, 168H	...
0.1N H ₂ SO ₄	20°C, 24H	...
0.1N NaOH	20°C, 24H	...
Hair dye	60°C, 24H	...

... no change, ... slight change

Fig. 6にテクノロイ®S001の押出成形時の幅方向の厚み分布を示す。このように、1000mm以上の製品幅に対して、厚みの振り巾は4%以内に抑えられている。

アクリルフィルムにおいては、特に「フィッシュアイ」と呼ばれるフィルム表面に発生する数十ミクロンサイズの粒状物が、表面凹凸欠陥となり印刷やコーティング時の外観不良の原因となることが多い。この欠陥は、主にゴム粒子の凝集体、樹脂の劣化成分に加え環境異物が原因である。当社テクノロイ®は、原料製造時からフィルム成形に至るまで、異物混入に対する厳しい品質管理を行なうことでフィッシュアイの原因となる上述の問題を解決した。

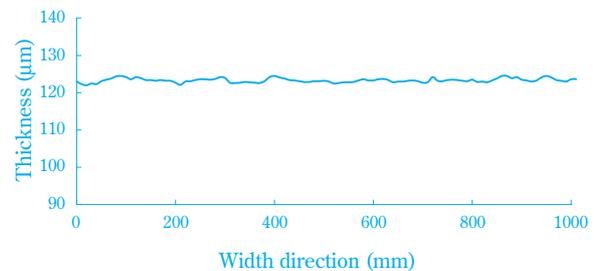
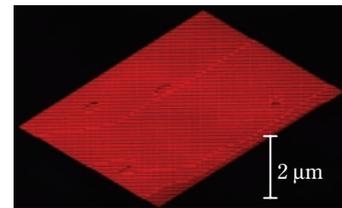


Fig. 6 Thickness fluctuation of S001

Fig. 7にフィルム表面の凹凸発生状態を示すが、平滑性が優れていることがわかる。この表面平滑性は、フィルムの両面で同等の精度を有している。

この表面平滑性は、テクノロイ®に印刷加工を行なった際に最も顕著に効果が確認され、従来の軟質アクリルフィルムに比較すると、「印刷トビ」と称される欠陥の発生が著しく少なく、顧客で好評を博している。

なお、テクノロイ®は、現在、75μm厚みまでの供給が可能になっている。表面平滑な125μm厚以下の硬質アクリルフィルムが供給可能なのは、現在、世界で当社だけであると自負している。



Device : Contact type 3-D surface roughness measuring device
Results :
Ra : 0.022
Rz : 0.120
Rmax : 0.156 (μm)

Fig. 7 Surface roughness of S001

2. テクノロイ®の用途例

(1) 表面加飾用途における使用構成

自動車内装用表面加飾用途（擬似木目調、メタリック調などを印刷したアクリルフィルムを表層に使用）に用いる場合、その成形方法により2つのタイプに分類される。これらの加飾層の断面模式図をTable 3に示した。

① タイプ1

単層透明アクリルフィルムに、擬似木目、メタリック調などを直接印刷したものであり、一般に同一金型内で真空・射出成形を行なう特別な装置（金型、フィルム供給装置など）が必要となる。

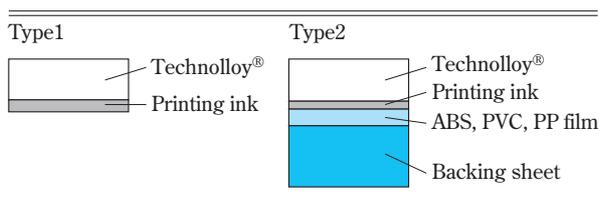
一般に使用されるアクリルフィルムの厚みは、印刷柄の深み感を得る目的から125μmが採用されている。

②タイプ2

透明アクリルフィルムを、印刷した他樹脂フィルム（ABS、PP、PVCなど）にラミネートしたものであり、あらかじめ熱成形することにより、既設の射出成形機が使用可能である。

表層フィルムの厚みは、タイプ1と同様に125μmが主流であるが、バックシートをラミネートした後のシート厚みは、熱成形物の形状保持の観点から500μm程度となっている。

Table 3 Laminated structure with use application



(2) 表面加飾工法の比較

木目調自動車内装部品の製造方法としては、次のような工法がある。

- ・水圧転写法：水溶性の絵柄付き転写紙を水圧によって基材に転写する方法で、形状の自由度が高い特徴があるが、表面の仕上げ塗装が必要である。
- ・インサート法：予め予備熱成形した表皮を射出成形金型内に挿入し基材を射出する方法で、汎用装置が流用できる長所があるが、二つの工程を経る必要がある。
- ・インモールド法：射出成形金型内で同時に真空成形と射出を行なう方法で、一工程で製品が得られる長所があり、工程の短縮・塗装の省略が可能となる¹⁾。

Fig. 8に、このインモールド法（金型内同時成形法）の工程概略を示した。

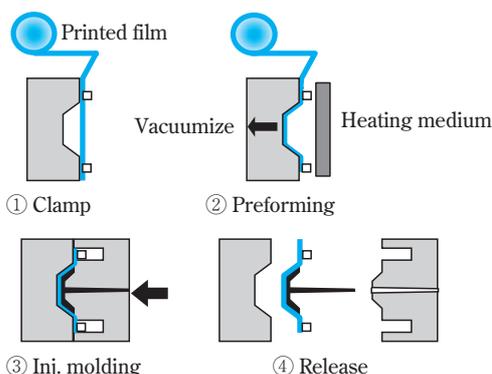


Fig. 8 Flow sheet of in-molding process

3. 耐加熱白化性フィルムの開発

(1) 加熱白化不良

テクノロイ®は、優れたアクリル樹脂の表面硬度を維持したままで、割れやすさ（脆さ）を改良するための樹脂改質を行なっている。具体的には、ゴム弾性を有する粒子をアクリル樹脂の海成分に対して島成分となるように分散させた構造を有している。

ただ、前述の表面加飾用途に用いられる際などに行なわれる、熱成形加工工程において、フィルムが軟化するガラス転移点以上に加熱された際、フィルム表面近傍のゴム粒子がフィルム成形時に受けた形状固化状態から応力緩和され、表面に凹凸が発生し外光を乱反射するために、わずかに白っぽく見える場合がある。Fig. 9にこの現象の模式図を示した。

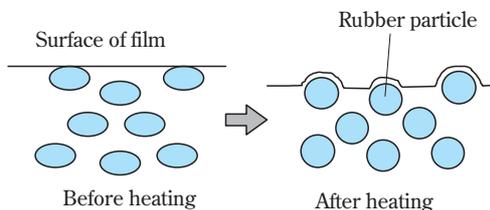


Fig. 9 Mechanism of surface irregularities under heating

(2) 樹脂材料の最適化

Fig. 10、11に、アクリル系樹脂へ添加された一般的なゴム粒子の粒子径と、加熱による白化度と材料

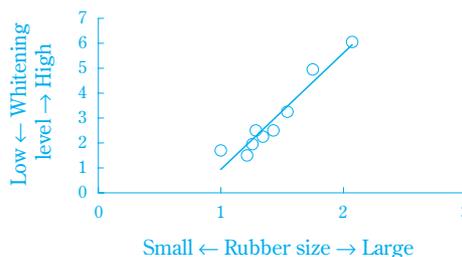


Fig. 10 Whitening level after heating vs. rubber size

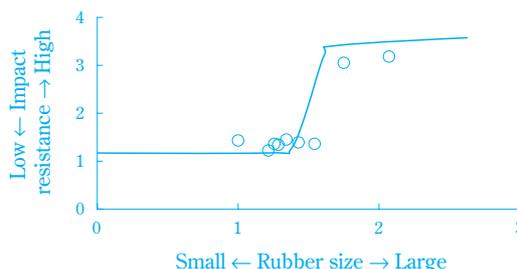


Fig. 11 Impact resistance vs. rubber size

の耐衝撃性の関係を示した。加熱による白化を抑えるためには、粒子径を小さくする必要があるが、フィルム材料として必要な、一定の耐衝撃性を発現するためには、ある粒子径以上の大きさが必要であることがわかる。また、ゴム粒子の添加量を高めれば、耐衝撃性は向上する傾向にあるが、同時に加熱時の白化度も上昇する。このように、従来用いていたゴム粒子では、耐加熱白化性能と耐衝撃性を両立させることは難しかった。

この相反する物性に対し、ある特定の構造を有するゴム粒子を適量添加することで、必要な耐衝撃性を確保しながらも加熱白化性を抑えた、テクノロイ®S013グレードとして最近上市した。

4. 耐応力白化性フィルムの開発

アクリルフィルムの様々な用途において、例えば、折り曲げや引張りなどが行なわれると、フィルムが白濁不良を起こす場合がある。これは、一般的に応力白化と呼ばれる現象であり、テクノロイ®が耐衝撃性の向上の為に、ゴム粒子をアクリル樹脂の海成分に対して島成分となるように分散させた構造を有していることに起因する。

このような材料における、耐衝撃性の発現機構についてはすでにいくつかの成書で解説されている^{4), 5)}。すなわち、材料に曲げや引っ張りの外力を受けた場合に、充填されている弾性率の低いゴム粒子の赤道方向に応力集中が起こり、この部分にクレーズと呼ばれる配向したポリマー分子束が形成されて耐衝撃化を担うのだが、このクレーズ中のマイクロなポイド(空隙)が原因となって白化現象となるものである。

Fig. 12に、テクノロイ®S001フィルムの90°折り曲げ時の白化部分断面の、走査型電子顕微鏡写真を示す。充填されているゴム粒子の間に、多数の微小なクラックが発生している状態が観察される。これらは、クレーズが成長したクラックと考えられる。

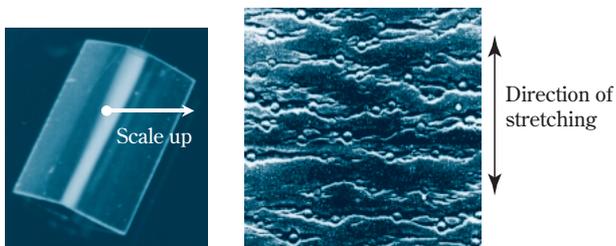


Fig. 12 Observation of whitening part by SEM

この現象を防ぐための改良方法としては、①応力集中点の応力レベルを低減しクレーズサイズを小さくする。②応力集中点のクレーズ発生耐性を高める。

の方向が考えられる。①については、ゴム粒子の添加量の増加、ゴム粒子径を小さくすることが効果的であり、②については、ゴム粒子界面の材料設計が重要である。

このような観点のもと、フィルムの表面硬度や強度とのバランスを取りながら、最適な材料設計を行ない、耐応力白化性能を有する新しいグレードとしてテクノロイ®S014を開発した。

このフィルムは、室温雰囲気、90°の折り曲げを行なっても全く応力白化は観察されない。

Table 4に、耐加熱白化グレードS013と、耐応力白化グレードS014の一般物性表を示す。

Table 4 Properties of S013, S014 (125μm thickness)

		Method	Unit	S013	S014
Optical	Total transmission	JIS K7105	%	> 92	> 92
	Haze	JIS K7105	%	< 1.0	< 1.0
	Yellowness index	-	-	< 0.5	< 0.5
Thermal	Tg	JIS K7121	°C	100	96
	Shrinkage	*	%	1.5 ± 1	2.5 ± 1
Mechanical	Tensile strength	JIS K7113	MPa	> 55	> 40
	Tensile expansion	JIS K7113	%	> 40	> 30
Others	Pencil hardness	JIS K5400	-	F	HB
	Density	JIS K7112	g/cm ³	1.17	1.17

* Measured by our original method. Condition : 100°C × 10min.
Direction : machine direction

5. 艶消しマットグレードの開発

表面加飾用の意匠の種類として、表面光沢度の高い艶のある意匠の他に、主にメタリック調の意匠部材で好まれる艶消しがある。このような市場の要望に応えるための、艶消しフィルムの製造方法としては、主に次の手法が挙げられる。

- ① 拡散剤が練り込まれた樹脂の使用
- ② 凹凸性を有する加工ロールによる、フィルム表面への凹凸転写
- ③ フィルム表面への艶消し剤のコーティング

艶消し意匠を表面加飾用途に用いる場合には、ユーザーから要求される多彩な艶消し度合いへの対応の容易性や、様々な熱履歴を受けた際にも艶戻り(艶消し度合いの変化)が起きないことが要求される。そこで当社では、これらの点から優位である、コーティングによる艶消し加工法を選択し検討を進めた。

ただし、テクノロイ®は、前述の自動車内装用などの成形加工を必要とする分野へ適用されることが多く、熱成形やインサート成形などでの熱成形性が必要である。一般に、コーティング皮膜は、熱成形を可能にするためには柔軟性が必要となるが、これで

は耐傷付き性が劣り、また耐薬品性も低い傾向があった。一方、皮膜を固くすれば、熱成形時に表面が割れる問題が発生する懸念があった。

これに対し、テクノロイ®マットグレードの開発においては、皮膜硬度と成形柔軟性を両立したコーティング材料を選択し、適切な艶消し成分を配合することで、テクノロイ®基材フィルムの表面平滑性を最大限に生かして、コーティング後のマット抜けなどの表面不良のない精密なコーティング加工を行なうことで、優れた意匠性と成形性を有する、艶消しグレードを完成させた。

テクノロイ®マットには、現在、S001をベースとしたS001 M20、S001 M30、S014をベースとした、S014 M20の三種類のグレードを標準としているが、要望によっては、60°グロスが10～50程度までの対応が可能である。

Table 5に、テクノロイ®マットグレードの一般物性を示した。

各種の加飾用フィルムとして、艶消し面とは反対面への印刷加工を行なうことなどにより、光沢フィルムでは得られない特徴のある意匠性を有する加飾フィルムとして有用である。

Table 5 Properties of Matt grades (125 μ m thickness)

		Method	Unit	S001M20	S001M30	S014M20
Optical	Total transmission	JIS K7105	%	> 85	> 85	> 85
	Haze	JIS K7105	%	68 \pm 5	55 \pm 5	68 \pm 5
	gloss (60°C)	JIS K7105	-	20 \pm 4	30 \pm 5	20 \pm 4
Thermal	Tg	JIS K7121	°C	103	100	96
	Shrinkage	*	%	1.5 \pm 1	1.5 \pm 1	2.5 \pm 1
Mechanical	Tensile strength	JIS K7113	MPa	> 60	> 60	> 60
	Tensile expansion	JIS K7113	%	> 25	> 25	> 30
Others	Pencil hardness	JIS K5400	-	2H	2H	2H
	Density	JIS K7112	g/cm ³	1.17	1.17	1.17

* Measured by our original method. Condition : 100°C \times 10min.
Direction : machine direction

6. 携帯電話窓材用コーティング基材の展開

テクノロイ®は、その優れた表面平滑性から、一般コーティング用基材としても最適である。

アクリル樹脂板は、携帯電話の窓材として、従来から1～2mm厚みの基材として、表面にハードコート膜をコーティングして用いられてきた。この用途に対し、最近の携帯電話窓材は、デザイン性や携帯性の向上の観点から、薄肉化が要望されているが、従来のアクリル板では、薄肉化による耐衝撃性能の低下が問題であった。これは、ハードコート膜を表面に加工したアクリル板は、未塗工状態の原板に比

較して落球衝撃に著しく弱い特性を有することによるものである。

これに対し、テクノロイ®S001 (0.65mm厚)を基材に用いれば、表面にハードコートコーティングが施された耐擦傷性板としての落球衝撃強度も、高いレベルで保持することができる。

Fig. 13に、基材として、0.8mm～1.5mm厚みの汎用アクリル板を用いた場合と、0.65mm厚みのテクノロイ®S001を用いた場合で、それぞれ同様に基材両面に紫外線硬化型の多官能性アクリレート系硬化膜を約5 μ m厚みで形成させた耐擦傷性板を、携帯電話窓を模した開口部42 \times 32mmの受け台にセットして、重さ5.46gの鉄球を落下させた際の50%破壊高さを示した。

結果から明らかとなり、テクノロイ®S001の0.65mm厚みを基材に用いた耐擦傷性板は、汎用アクリル板の1.5mm厚みを用了場合と同程度の耐衝撃性を有することがわかる。このことは、携帯電話窓材としての実用強度を確保しながら薄肉化が達成できる基材であることを示している。

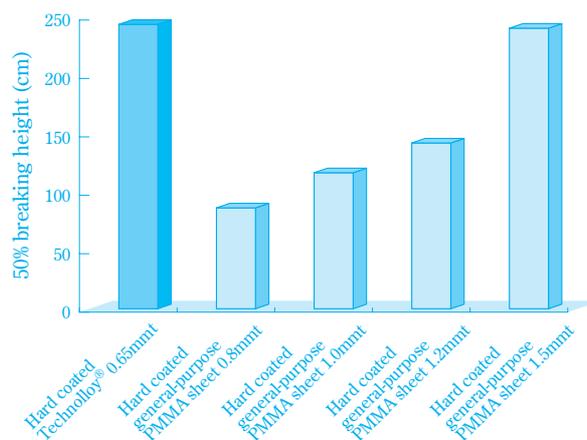


Fig. 13 Falling ball impact test

7. テクノロイ®の仕様

テクノロイ®はクリーンルーム内で生産しており、フィッシュアイを含めた異物などが少なく、光学歪も少ないフィルムである。

生産直後のテクノロイ®の状態をFig. 14に示し、テクノロイ®の標準仕様をTable 6にまとめる。

テクノロイ®の厚みのバリエーションは、75 μ mから800 μ mと広い。これらのすべての厚みのフィルムがロール巻き状態で供給可能である。また、500 μ m厚み以上の製品では、枚葉カットシートでの供給も可能であり、幅広い市場ニーズに対応できる体制を整えている。

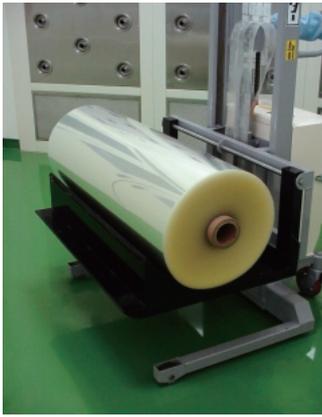


Fig. 14 Technolloy® film roll

Table 6 Thickness, width and length of Technolloy® products

Grade	Thickness (μm)	Width and length (mm)
S001	75, 125	1050 × 1000
		1115 × 1000
	250	1115 × 500
		1200 × 250
(Possible in sheet form)		
S013, S014	125	1050 × 1000
		1115 × 1000
S001M	75,125	1115 × 1000

8. テクノロイ®を使用した加飾技術の利点

PMMAは環境に優しい樹脂（炭素、酸素、水素のみで構成）である。

公害防止（有機溶剤飛散防止、メッキ代替）効果

があることは前述したが、それ以外に射出成形する樹脂にリサイクル（廃棄）材を使用できる点がある。この分野では、家電、自動車などのリサイクル法に寄与できると考えている。

おわりに

開発を進めてきたテクノロイ®フィルムは、これまで塗装代替の表層加飾用フィルムとして、自動車内装用の木目調部品、家電製品表層部品などを中心としてその適用範囲が拡大してきた。また最近では、高機能なコーティング用基材としても、その利用が期待できる。

今後も、より多様化・高度化したニーズに対応できる、高付加価値材料として展開を進めるために、更に魅力的な性能を有する製品開発を行なっていきたい。

引用文献

- 1) “最新ラミネート加工便覧”，加工技術研究会(1989) p. 546.
- 2) “2004年プラスチックフィルム・シートの現状と将来展望”，(株)富士キメラ総研(2004) p. 165.
- 3) 田所 義雄，コンバーテック，30(5) 72(2002)
- 4) 成沢 郁夫，“プラスチックの強度設計と選び方”，(株)工業調査会(1986) p. 61.
- 5) 井出 文雄，“耐衝撃性高分子材料(上)”，新高分子文庫33，(株)高分子刊行会(1996) p. 67.

PROFILE



落合 伸介
Shinsuke OCHIAI

住友化学株式会社
基礎化学品研究所
主席研究員



小山 浩士
Koji KOYAMA

住友化学株式会社
基礎化学品研究所
主任研究員



佃 陽介
Yousuke TSUKUDA

住友化学株式会社
基礎化学品研究所
主任研究員

Sumilizer®GPによる 熱可塑性樹脂の安定化

住友化学(株) 精密化学品研究所
木村 健治
阿波 秀明
乾 直樹

Stabilization of Thermoplastic Resins by Using Sumilizer®GP

Sumitomo Chemical Co., Ltd.
Fine Chemicals Research Laboratory
Kenji KIMURA
Hideaki AWA
Naoki INUI

Sumilizer®GP, which has a unique structure with both a phenolic antioxidant moiety and a phosphoric antioxidant moiety in a single molecule, can efficiently prevent degradation of thermoplastic resins during processing. In this review, the possibility of new applications for thermoplastic resins is introduced, as well as stabilization of thermoplastic resins, such as polyolefin resins, polystyrene resins and so on, is introduced during processing.

はじめに

Sumilizer®GP (以下GPと略記する)は、直鎖状低密度ポリエチレン用の加工時におけるフィッシュアイゲル防止剤として、2000年に住友化学が独自に開発・上市した高性能ハイブリッド型加工安定剤である。本稿で定義するハイブリッド型加工安定剤というのは、Fig. 1に示すように世界で初めて同一分子内にフェノール系酸化防止剤の骨格とリン系酸化防止剤の骨格を導入したタイプの加工安定剤であり、加工安定性に関して分子内相乗効果を発現させた高性能加工安定剤を意味する。従来の酸化防止剤(加工安定剤)は複数の酸化防止剤(加工安定剤)を組み合わせる樹脂に処方されていたが、GPは単剤添加が可能で、且つ従来の酸化防止剤(加工安定剤)と比較して同等添加量で高い加工安定性を有し、同等の加工安定性で良いのであれば添加量を削減できるという特徴を有している^{1), 2)}。さらに、酸化防止剤(加工安定剤)を添加することによる好ましくない効果(例えば、NO_x着色、ブリードアウト現象、酸化防止剤(加工安定剤)の長期保管時における加水分解など)についても、GPは、耐NO_x着色性に優れ、ポリオレフィンとの相溶性に優れ、優れた耐加水分解性を有するといった特徴を有している^{1), 2)}。これらの特徴をFig. 2に示す。上記のような特徴を有するため、

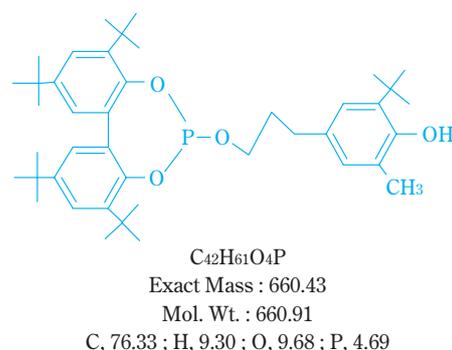


Fig. 1 Structure of Sumilizer®GP

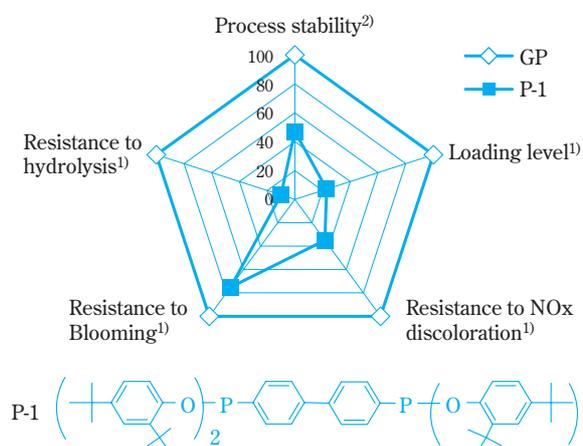


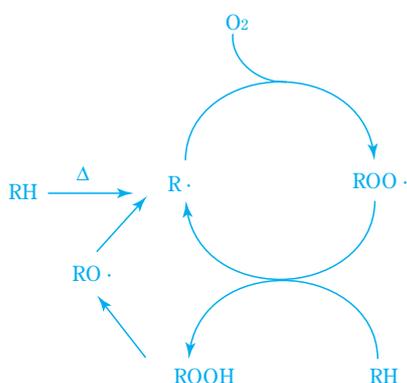
Fig. 2 Typical Performance of GP for LLDPE

GPは、上市から僅か5年程で日本国内における直鎖状低密度ポリエチレンの加工安定剤として主要なシェアを占めるようになった。

本稿では、熱可塑性樹脂（ポリオレフィン）の劣化メカニズムと安定化メカニズムを概説した後、ポリエチレン以外の熱可塑性樹脂にGPを処方した場合の樹脂の物性改良、新規用途への適用の可能性についての具体検討例を紹介する。そして、最後に、GP使用上の注意点についても紹介する。

熱可塑性樹脂(ポリオレフィン)の劣化メカニズム

熱可塑性樹脂の代表としてポリオレフィンの劣化メカニズムがよく研究されているので、ポリオレフィンに関する一般的な劣化メカニズムをScheme 1に示す³⁾。

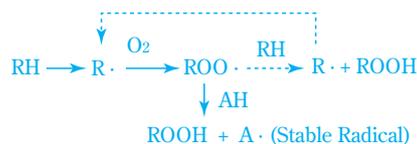


Scheme 1 Autoxidation Mechanism

ポリオレフィン（RH）は、光や熱等の作用により活性なアルキルラジカル（R・）を生成する。次に、ポリオレフィン中の溶存酸素（O₂）が十分な濃度で存在する場合には、アルキルラジカルは、酸素と反応しペルオキシラジカル（ROO・）を生成する。発生したペルオキシラジカルは、別のポリオレフィン分子より水素（H）を引き抜き、アルキルラジカルを再生するとともに、ヒドロペルオキシド（ROOH）を生成する。このように、ポリオレフィン中に、一旦、活性なアルキルラジカルが生成すると、連鎖的にポリオレフィンの劣化が進行するため、ポリオレフィンの自動酸化メカニズムと言われている。

熱可塑性樹脂(ポリオレフィン)の安定化メカニズム

ポリオレフィンの劣化を止めるには、連鎖サイクルを断ち切ることが重要である。このような考えに基づき添加されるのがフェノール系酸化防止剤である（Scheme 2）。



Scheme 2 Stabilization Mechanism of Hindered Phenolic Antioxidant (AH)

すなわち、ポリオレフィンから発生したペルオキシラジカルにフェノール系酸化防止剤（AH）から水素（H）を供与し、ペルオキシラジカルは準安定なヒドロペルオキシドを形成し、フェノール系酸化防止剤は、安定なフェノキシラジカルとなり安定化できる⁴⁾。

しかしながら、ここで発生した準安定なヒドロペルオキシドは、熱で再び活性なヒドロキシラジカルやアルコキシラジカルを生成するので、二次酸化防止剤（B）により安定なアルコールに還元することで、さらに安定化することができる（Scheme 3）⁴⁾。このような考えに基づきリン系加工安定剤やイオウ系酸化防止剤がフェノール系酸化防止剤と共にポリオレフィン等の熱可塑性樹脂に処方される。



Scheme 3 Stabilization Mechanism of Secondary Antioxidant (B)

リン系加工安定剤やイオウ系酸化防止剤は、共にヒドロペルオキシドを安定なアルコールに還元する作用を有する二次酸化防止剤である。リン系加工安定剤は、熱可塑性樹脂の高温下で化学量論的なヒドロペルオキシドの還元作用を示すので、熱可塑性樹脂の加工安定剤として使用される。一方、イオウ系酸化防止剤は、酸触媒的なヒドロペルオキシドの分解作用があることが知られており、熱可塑性樹脂の使用時の劣化を抑える効果が高いので酸化防止剤として使用される⁴⁾。

本稿で紹介するGPは、同一分子内にフェノール系酸化防止剤の部位とリン系加工安定剤の部位の両方を持ち合わせるユニークな構造を有するが、上記安定化メカニズムに基づき分子設計された高性能加工安定剤である。すなわち、フェノール系酸化防止剤とリン系加工安定剤の併用系の場合、生成したペルオキシラジカルにフェノール系酸化防止剤から水素が供与されて、一旦、準安定なヒドロペルオキシドを生成する。このヒドロペルオキシドは、リン系加工安定剤によりアルコールに還元されるが、ある確率でリン系加工安定剤により還元される前に熱によりヒドロキシラジカルやアルコキシラジカル等の活性種に分解する。しか

れたPSペレット中のダイマー、トリマーの合計含有量は、700から1200ppmであることが示された。同様にGPを添加しなかった場合には、PSペレット中のダイマー、トリマーの合計含有量は、約3000ppm以上であり明らかにGPを添加することでダイマー、トリマーが削減することが示された。

3. ダイマー、トリマー削減によるポリスチレンの性能向上検討

前節で使用したPSペレットを220 で5回繰り返し押し出し、押し出し前後のMFRおよび黄色度 (ΔYI) を測定した。結果をFig. 5示す⁶⁾。

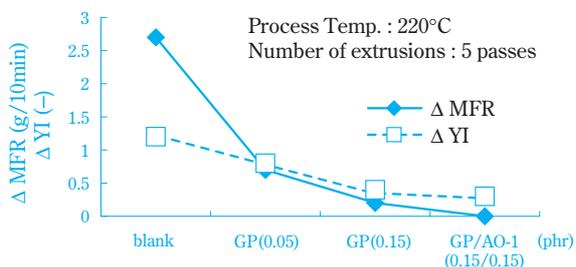


Fig. 5 Stabilization of PS during processing

GPにより残存ダイマー、トリマー含量を低減したPSについては、熱安定性が向上 (ΔMFR が小さい) し、耐着色性が向上 (ΔYI が小さい) していることが示された。

したがって、GPをポリスチレンに処方することにより、PSの耐熱性、耐着色性が向上する可能性が示唆された。

MS樹脂 (MS) の安定化

1. MS樹脂 (MS) のターゲット

MS樹脂は、透明性の高い樹脂であり、拡散板など光学用途にも使用されている。しかしながら、他の光学用樹脂、例えばPMMAなどと比較すると、加工時の着色が若干大きいなど十分その特性を生かされていないところがある。

2. GPによるMS樹脂 (MS) の耐熱着色性の改良検討

MS樹脂加工時における着色検討のモデル実験として、ラボプラストミルによる混練試験を実施した。230 で30分間混練前後の黄色度 (ΔYI) を測定し耐熱着色性を評価した結果をFig. 6に示す。

フェノール系酸化防止剤 (AO-2) とリン系加工安定剤 (P-2) を併用した処方では、混練り前後の黄色度 (ΔYI) が無添加より大きくなっており、黄色変化

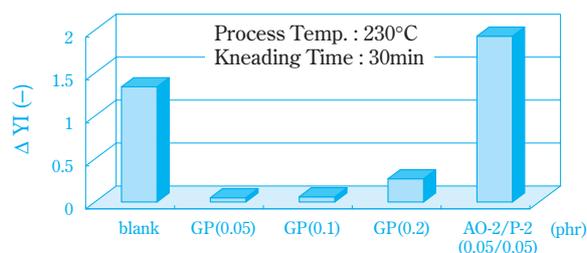


Fig. 6 Color stability of MS resin during processing

が大きくなっていることが示された。しかし、GPを単独で処方した系では、30分間の混練り前後の黄色度にほとんど変化が無いことが示された。

3. GPによるMS樹脂 (MS) の耐熱酸化性の改良

また、MS樹脂は、大型シートを押し出し成形する際には、MS樹脂が高温の状態と空気に接触することから、単に耐熱着色改良だけでなく、耐熱酸化防止性能も要求される。それゆえ、DSCにより発熱開始時間 (Time to oxidation) を測定し、耐熱酸化防止性能を評価した。発熱開始時間が長いほど、酸化防止性能に優れる。結果をFig. 7に示す。

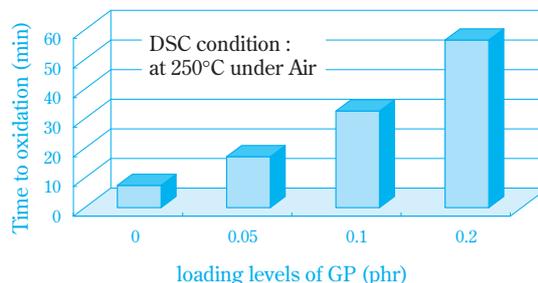


Fig. 7 Resistance to oxidation of MS resin

GPの配合量に応じて、MS樹脂の発熱開始時間が遅くなっており、GPの配合量に応じ酸化防止性能も向上することが示された。

4. GPによるMS樹脂 (MS) の耐光性への影響

さらに、MS樹脂は、光学用途に使用されることから耐光性、特に耐光着色性への影響について検証しておく必要がある。XeWOMによる曝露時の耐着色性を追跡した結果をFig. 8に示す。

GPの配合量が多くなると若干耐光着色性が劣る傾向が認められるものの、1000ppm以下ではほとんど影響無いことが示された。

したがって、GPをMS樹脂に処方することにより、耐熱着色のため適用できなかった新規な光学用途に適用できる可能性が示唆された。

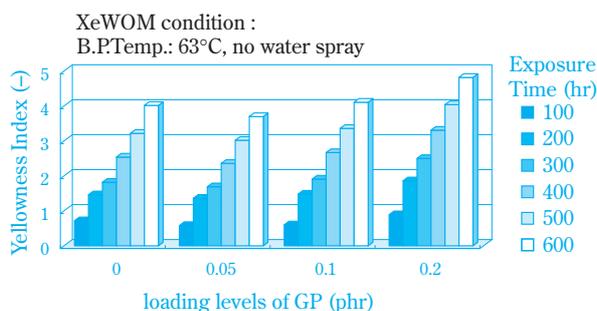


Fig. 8 Resistance to light discoloration of MS resin

GP使用上の注意点

以上述べたようにGPは、様々な可能性のある高性能加工安定剤であることを紹介したが、以下のような特性も分ってきているので、GPを使用する際は注意が必要である。

1. 固体酸強度の高いアンチブロッキング剤 (AB剤) が共存する場合

中性条件下では、GPは加水分解しにくい特性を有するが、酸性雰囲気下では、他のリン系酸化防止剤 (例えば、P-2など) と同様に比較的加水分解しやすい。ポリエチレンに各種AB剤 (ABA) の存在下、GPを練り込んだ場合のポリエチレン中でのGPの安定性を追跡した結果をFig. 9に示す⁷⁾。

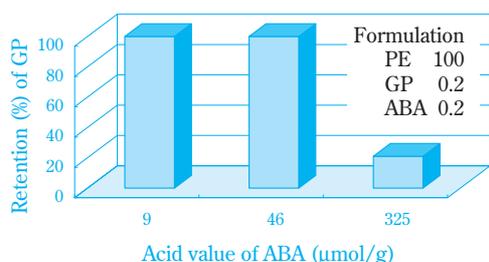


Fig. 9 Resistance to hydrolysis of GP under presence of anti-blocking agent during holding at 50°C in 80% R.H. for 7 days

固体酸強度の高いAB剤を用いた場合には、GPはポリエチレン中で加水分解が促進されていることが示された。したがって、GPも他のリン系酸化防止剤と同様、AB剤の選択を慎重に行う必要がある。

また、固体酸強度の高いAB剤を使用せざるを得ない場合におけるGPの耐加水分解性の改良方法について検討した。この加水分解は、酸による加水分解であると考え、中和剤の存在下で耐加水分解性の改良可能性を検討した結果をFig. 10に示す。

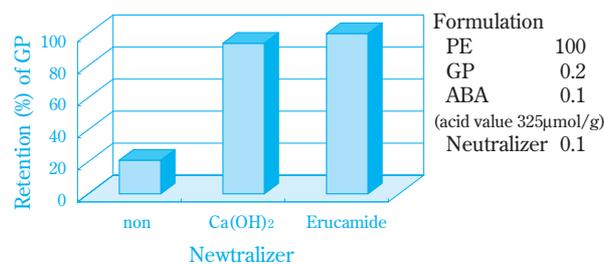


Fig. 10 Resistance to hydrolysis of GP under presence of anti-blocking agent and neutralizer during holding at 50°C in 80% R.H. for 7 days

Fig. 10に示すとおり、中和剤を併用することでGPの耐加水分解性は、改良されることが示された。

2. 高濃度にGPを練り込んだ熱可塑性樹脂 (GPのマスタバッチ)

ポリエチレン中のGPの濃度と耐加水分解性について検討した結果をFig. 11に示す。

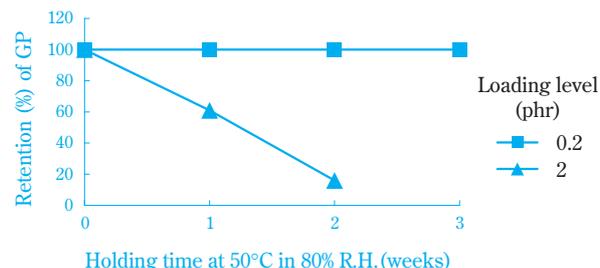


Fig. 11 Resistance to hydrolysis of GP in PE

Fig. 11に示されるように、GPの濃度が高濃度になれば、ポリエチレン中でのGPの耐加水分解性は、低下することが分った。これは、GPが加水分解するとリン酸が発生し、樹脂中の酸性成分が増加することにより、GPの加水分解が加速されるためと推定した。すなわち、GPの濃度が低濃度の場合には、加水分解に

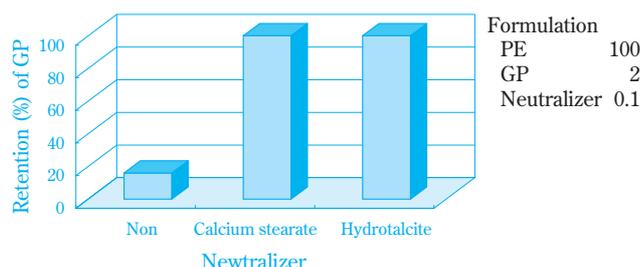


Fig. 12 Resistance to hydrolysis of GP under presence of neutralizer during holding at 50°C in 80% R.H. for 14 days

より発生するリン酸量が少量であるが、GPの濃度が高濃度の場合は、加水分解により発生するリン酸量が多量であるため、加水分解が加速されると考えている。

これも、AB剤の場合と同様、中和剤を処方することで耐加水分解性の改良の可能性がある。耐加水分解性の改良検討結果をFig. 12に示す。

予想されたとおり、中和剤を処方することで、高濃度にGPが処方されていても耐加水分解性が改良されることが示された。

おわりに

GPは、開発当初の直鎖状低密度ポリエチレンの安定化だけでなく、その後のアプリケーション研究により、周辺用途への適用の可能性が見えてきた。今

後、さらに周辺用途への検討を進め、熱可塑性樹脂の種々の材料としての可能性を高めていきたい。

引用文献

- 1) 児島 史利, 福田 加奈子, 三宅 邦人, 住友化学, 2002-II, 42 (2002) .
- 2) 児島 史利, 住友化学, 2004-I, 24 (2004) .
- 3) J. Pospisil and P. P. Klemchuk, "Oxidation Inhibition in Organic Materials Vol.1", CRC Press Inc., (1990), p.1.
- 4) J. Pospisil, "Oxidation Inhibition in Organic Materials Vol.1", CRC Press Inc., (1990), p.33.
- 5) 住友化学(株), 特開2003-73507 (2003) .
- 6) 住友化学(株), 特開2002-179726 (2002) .
- 7) 住友化学(株), 特開2005-272827 (2005) .

PROFILE



木村 健治
Kenji KIMURA

住友化学株式会社
精密化学品研究所
主席研究員



乾 直樹
Naoki INUI

住友化学株式会社
精密化学品研究所
研究グループマネージャー
主席研究員



阿波 秀明
Hideaki AWA

住友化学株式会社
精密化学品研究所
研究員

真球状ポリアミド微粒子の開発

シントーファイン(株)

研究開発部

平野 雅 親

山崎 健 史

精密化学品部門

今井 宏

Development of Spherical Polyamide Fine Powder

Shinto Fine Co., Ltd.

Research and Development Department

Masachika HIRANO

Takeshi YAMASAKI

Specialty Chemicals Division

Hiroshi IMAI

A new synthesis and decoloring process of polyamide fine powder has been developed. The polyamide fine powder manufactured by this process have a spherical shape and purely white color, and the distribution of the particle size (5 to 10 μ m in diameter) is narrow. The powder is mainly used for cosmetics. We granted the license of this technology to SH Chemical Co., Ltd. (Korea), and the company started to manufacture the powder.

The other types of polyamide powder have been also studied. One example is a spherical particle with 20 to 100 μ m in diameter. The new polyamide product will be commercialized for industrial use.

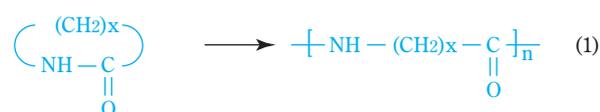
はじめに

ポリアミド樹脂は強靱で、耐摩擦・磨耗性、耐油・耐溶剤性に優れており、その特性を生かして、今日多くの工業用部品材料として利用されている。また、ポリアミド微粒子は、塗料・ワックス等の添加剤、潤滑剤、接着剤、粘着防止剤等、幅広い分野に応用されている。ポリアミド微粒子には種々の形状のものが知られているが、なかでも真球状の微粒子が注目されている。真球状ポリアミド微粒子は、本来ポリアミド樹脂が持つ特有の性質に加え、平滑な表面、ソフトな使用感、かつ肌への伸展性にも優れるといった特性をも併せ持っており、化粧品用途を中心にその需要は拡大しつつある^{1), 2)}。

そこで、我々は、真球状ポリアミド微粒子に着目し、その製法を種々検討してきた結果、白色度が高く、粒度分布幅の狭い真球状ポリアミド微粒子の開発に至った。本稿では、真球状ポリアミド微粒子の製造方法及びその特徴について報告する。

真球状ポリアミド微粒子の従来製法例

真球状ポリアミド微粒子の製法としては、ラクタムの開環重合やアミノカルボン酸等のモノマーの重縮合法³⁾があげられる (Fig. 1)。ラクタムを成分とするポリアミド微粒子の製法は、特公昭47-25157で知られている。しかし、既存の方法では反応溶媒として流動パラフィンを用いるため扱いにくく、またポ



(1) : Ring-opening polymerization

(2) : Condensation polymerization

Fig. 1 Schematic process of polyamide

リアミド微粒子に付着した流動パラフィンの除去が容易でなかった。また、特開平10-316750には、ポリマーの融点より高い温度で、重合媒体中でモノマーを加熱溶解し、攪拌混合しながら重合することにより生成したポリアミドを微小に分散させる方法が開示されている。本方法を用いることにより、平均粒子径 $10\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下のポリアミド粒子を製造することは可能であるが、粒度分布幅が広くなり、実用化することが困難であった^{4), 5)}。

真球状ポリアミド微粒子の当社製法

1. 合成方法

我々は、合成方法を種々検討した結果、粒度分布幅の狭い、真球状ポリアミド微粒子の製法を見出した。本製法の概要をFig. 2に示す。

本製法は、

- ①②不活性溶媒に、ラウロラクタムや炭素数6~8のラクタムとアルカリ触媒及び分散剤の脂肪酸又は脂肪酸塩等を加え加熱攪拌する。
- ③さらに、加温を続行して、反応溶液温度がポリアミド樹脂の融点付近に到達した時点で、重合開始剤を加え、真球状ポリアミド微粒子を得る。
- ④重合終了後、反応液を適温まで冷却し、固液分離を行い、ポリアミド微粒子のケーキを得る。
- ⑤ポリアミド微粒子のケーキに含まれる反応溶媒や反応副生成物等を除去する。
- ⑥乾燥により洗浄溶液等を取り除く。

である。本方法によって、平均粒子径が $5\sim 10\mu\text{m}$ でかつ粒度分布幅の狭い真球状ポリアミド微粒子を得ることができた⁶⁾。Fig. 3に本方法で製造したポリア

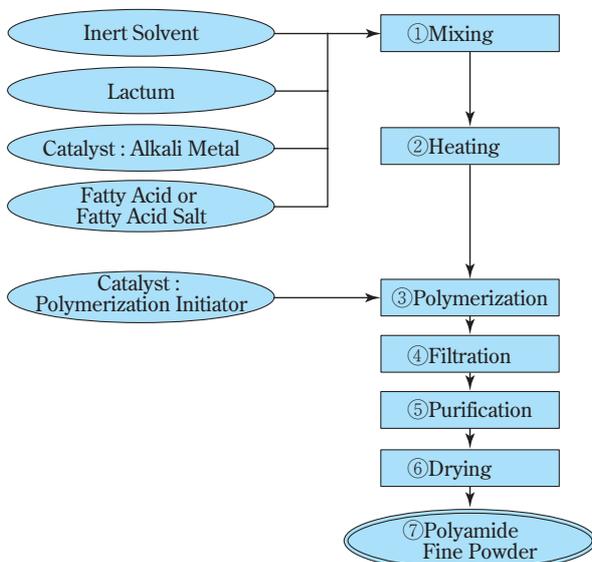


Fig. 2 Flow chart of polyamide fine powder

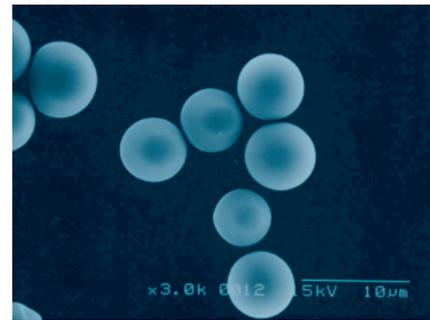


Fig. 3 Spherical polyamide fine particles (scanning electron microscope)

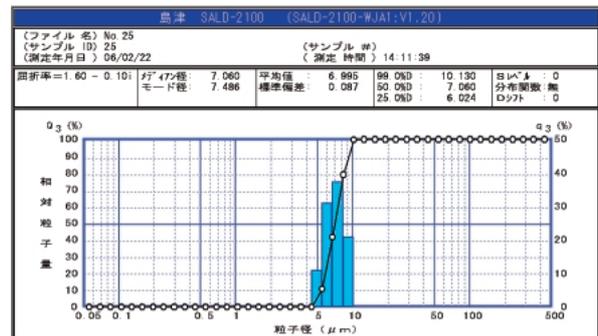


Fig. 4 Particle size distribution of spherical polyamide fine powder with 5 to $10\mu\text{m}$ in diameter

ミド微粒子の電子顕微鏡写真、Fig. 4にその粒度分布を示す。

2. 漂白方法

従来の方で製造されたポリアミド微粒子や本製法で合成された真球状ポリアミド微粒子は、原料の不純物や高温での反応等により微黄色に着色しており、化粧品用途として使用する場合問題となっていた。そこで白色度を高めるための検討を行い、以下の方法を見出した。



Left : Before decoloring Right : After decoloring

Fig. 5 Polyamide fine powder

前記の方法で合成された粒度分布幅の狭いポリアミド微粒子の漂白工程において、ポリアミド微粒子のケーキを70～80の過酸化水素溶液中で20～30分間攪拌処理し、適温まで冷却した後、固液分離を行なう。さらに水洗等の洗浄工程を行い、目的の白色度に優れた真球状ポリアミド微粒子を得ることができた⁷⁾。Fig. 5にポリアミド微粒子の漂白工程前後の写真を示す。

3. 当社製品の特徴及び用途

上記の製法で得られた真球状ポリアミド微粒子は白色度に優れ、かつ粒度分布幅が狭いので、他社製品と比べ優位性がある。当社製品の特徴をTable 1に示す。

一般に真球状ポリアミド微粒子は他のポリマー微粒子と比べ高価であるが、当社はその性能の良さが高く評価されており、様々な分野で使用されている。

Table 1 Characteristics of Shinto Fine's polyamide fine powder

Item	Characteristics	Test Method
1) Description	Pure white powder	JCIC
2) Identification	Recognize the	JCIC
Infrared Absorption Spectrum	characteristic absorption	
3) Heavy Metals Content	10ppm (Max.)	JCIC
4) Arsenic Content	1ppm (Max.)	JCIC
5) Residue on Ignition	0.5% (Max.)	JSCI-II
6) pH	6.0 - 8.0	JSCI-II
7) Water-Soluble Substances	0.2% (Max.)	JSCI-II
8) Apparent Density	3.0 - 6.0mL/g	JIS K-5101
9) Average Particle Diameter	6.0 - 9.0 μ m	Laser Diffraction Particle Size Analyzer
10) Particle size	20 μ m (Max.)	Laser Diffraction Particle Size Analyzer
11) Melting Point	165 - 180°C	Differential Thermo Analysis
12) Color	85% (Min.)	Chroma Meter
13) Water Content	1.0% (Max.)	JSCI-II

JCIC : Japanese Cosmetic Ingredients Codex

JSCI-II : The Japanese Standard of Cosmetics Ingredients, Second Edition

JIS : Japanese Industrial Standard

4. 真球状ポリアミド微粒子の使用分野

真球状ポリアミド微粒子は元来、化粧品の添加剤用途を狙って開発された製品であり、Table 2に示すように同分野の使用量が最も多い。ポリアミド微粒子を化粧品へ添加することによって、しっとり感やサラサラ感等の感触を付与できる。また、ポリアミ

ド微粒子には、耐油・耐溶剤性、特に耐アルコール性に優れ、粒子の膨張や粒子間の凝集を起こさないといった特徴があり、他の化粧品成分との混和性に優れている。真球状ポリアミド微粒子の使用例をFig. 6に示す。

Table 2 Use of polyamide fine powder⁸⁾

Use	Market (%)	Examples
Cosmetics	96	Foundation cream, Face powder, Eye shadow, Hair care products, Body shampoo
Others	4	Ink additives, Lubricating oil additives
Total	100	



Fig. 6 Example of final products using polyamide fine powder

海外展開と本技術のライセンス

1. 海外展開

当社ポリアミド微粒子は、白色度に優れ、粒度分布幅が狭い製品であり、今後の需要増や海外での市場開拓が期待できる。そこで、海外での製造も考え、技術輸出を検討した。提携先を探索した結果、韓国の新湖油化株式会社 (Shinho Petrochemical Co., Ltd.、現社名SH Chemical Co., Ltd. Fig. 7) が、本製品の製造・販売に興味を示した。彼らは、一部製品のプラントを中国へ移設したため、工場に空きがあり、そこに新しいプラントを作る計画であった。また製造技術・品質管理にも問題ないと考えられたため、新湖油化株式会社へ技術輸出することに決定した。同社の工場は韓国中部の黄海沿岸に位置する群山市 (Kunsan) にある。仁川 (Inchon) 国際空港やソウル市から高速道路にて3時間ほどで到着することができ、工場立地としても申し分ない。

2. 技術ライセンス

当社は、新湖油化株式会社と本技術に関するライセンス契約を締結した。我々はその契約に基づき、ポリアミド微粒子の製造技術及びプラントの基本設計を開示するとともに、数回にわたる詳細な打ち合わせを実施した。新湖油化株式会社は、当社からの情報に基づいて群山工場内に新しいプラントを建設した（Fig. 8）。本製造に用いる原料は全て韓国で調達する予定であったが、一部の原料は韓国で手配できなかったため、日本から輸入することとなった。我々は、プラントの完成後現地を訪れ、新湖油化株式会社の従業員に対し製造方法の指導を行った。当初はトラブルもあったが、最終的に規格を満足する製品を製造できることが確認され、技術輸出を完了した。

本プロジェクトは、当社が海外へ技術輸出を行った初めてのケースであり、ライセンス契約交渉、プラントの基本設計、現地での試製造実験等困難を極めたが、住友化学株式会社法務部及び住友ケミカルエンジニアリング株式会社のご協力の下、成功裡に完了することができた。この貴重な経験は、今後当社の海外戦略に役立つものと期待している。



Fig. 7 Headquarter of SH Chemical Co., Ltd.



Fig. 8 Manufacturing plant of polyamide fine powder

新しいポリアミド粒子の開発

1. 平均粒子径20～100 μm の真球状ポリアミド粒子の開発

(1) 従来製法例

ポリアミド粒子はその用途によって、異なる粒度分布を持つものが要求される。一般に化粧品やインキ添加剤用には平均粒子径が5～10 μm のものが使用され、当社ポリアミド微粒子製品の主な用途となっている。また、回転成形用等には平均粒子径の大きなものが用いられる¹⁾。粒子径の比較的大きな（平均粒子径20～100 μm ）ポリアミド粒子の製造方法は種々報告されている。それらの方法によって製造されたポリアミド粒子は一般的に、

- ① 多孔質状である。
- ② 均質な球状にならない。
- ③ 粒度分布幅が広い。

等の欠点を有しており、真球状で多孔質でない比較的均一な粒子径を有するポリアミド粒子を直接得る製造方法は知られていなかった。ポリアミド粒子の主な既存の製造方法をTable 3に示す。

Table 3 Manufacturing process of polyamide powder

Classification of process	Characteristics	Reference
Chemical grinding method	Dissolve or disperse polyamide in solvent, and cool it or add poor solvent therein to be precipitated as fine particles.	1), 9), 10)
	Grind polyamide by a grinder.	1)
Mechanical grinding method	Pour fused polyamide on a disc rapidly rotated, and splash it to get fine particles.	11)
Polymerization method	Polymerize monomers in solvent directly, and disperse the reacted polyamide as fine particles.	4), 5), 12)

(2) 平均粒子径20～100 μm の真球状ポリアミド粒子の当社製法

我々は、平均粒子径が20～100 μm でかつ粒度分布幅の狭い真球状ポリアミド粒子の合成方法を種々検討した結果、優れた製法を見出した。本製法の概要をFig. 9、10に示す。本製法は環状ラクタムを不活性溶媒中で種となる真球状ポリアミド微粒子の存在下で重合するものであり、「真球状ポリアミド微粒子の当社製法」の項で述べた方法に準じて製造することができる。すなわち、既述の方法（Fig. 2の③）に、反応液の温度がポリアミド樹脂の融点付近に到達した時点で、「重合開始剤および種となる真球状ポリアミド微粒子を加えて重合を開始する工程」を加える

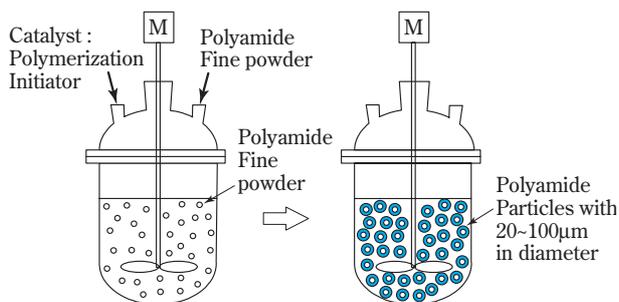


Fig. 9 Outline of the process

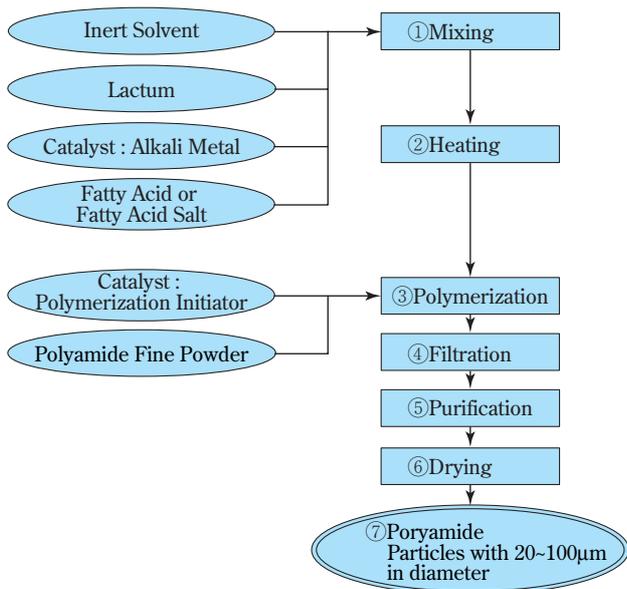


Fig. 10 Manufacturing process of polyamide particles with 20 to 100µm in diameter

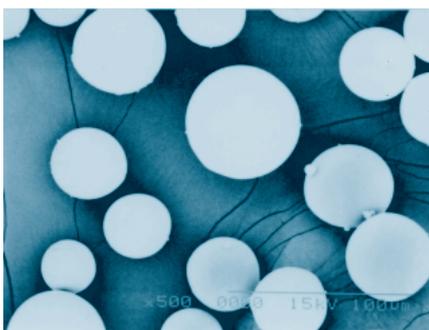


Fig. 11 Spherical polyamide particles (scanning electron microscope)

ことにより、目的の粒子径の大きなポリアミド粒子を得ることができた¹³⁾。Fig. 11に本方法で製造したポリアミド粒子の電子顕微鏡写真、Fig. 12にその粒度分布を示す。

本製法で得られたポリアミド粒子は、表面が平滑な真球状で粒度分布が狭いという特徴をもち、成型

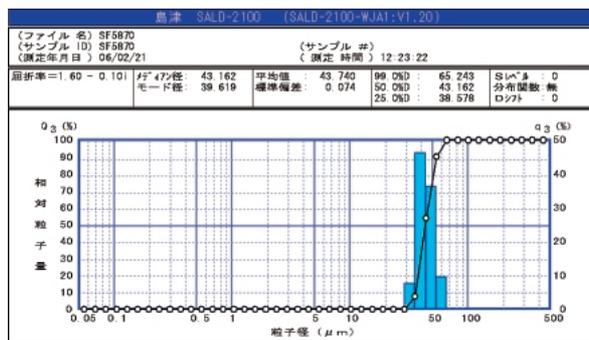


Fig. 12 Particle size distribution of spherical polyamide particles with 20 to 100 µm in diameter

材料、化粧品基材、表面処理剤等の用途への展開が期待されている。

おわりに

本稿では、当社が開発した真球状ポリアミド微粒子の製法と用途について述べてきた。本製品は、日本国内で使用されているばかりでなく、技術輸出先のSH Chemical Co., Ltd.の新製品として既に韓国でも上市されている。また、日本、韓国以外の国へも展開を図っているところである。我々はまた、粒子径の大きな真球状ポリアミド粒子の製法も確立した。さらに、シリコン処理ポリアミド微粒子の製法等についても研究を進めており、品揃えを図っているところである。当社のポリアミドビジネスは今後さらなる発展が期待される。

引用文献

- 1) 児玉 宏, 斉藤 武, 化学, 26 (4), 424 (1971).
- 2) 俵 良吉, “微粒子ポリマー市場の現状と将来分析”, (株)富士キメラ総研 (1997), p. 27.
- 3) 福本 修 編, “ポリアミド樹脂ハンドブック”, 日刊工業新聞社 (1988), p. 314.
- 4) 東レ(株), 特公昭47-25157 (1972).
- 5) 宇部興産(株), 特開平10-316750 (1998).
- 6) シントーファイン(株), 特開2000-248061 (2000).
- 7) シントーファイン(株), 特開2000-248062 (2000).
- 8) “微粉体市場の現状と将来展望”, (株)富士キメラ総研 (2004).
- 9) 東洋曹達(株), 特開昭50-10846 (1975).
- 10) 積水化成工業(株), 特開昭63-186739 (1987).
- 11) ダイセル・ヒュルス(株), 特開平5-70598 (1993).
- 12) 東レ(株), 特公昭45-29832 (1970).
- 13) シントーファイン(株), 特開2005-307096 (2005).

PROFILE



平野 雅親
Masachika HIRANO

シントーファイン株式会社
研究開発部
理事・部長 農学博士



今井 宏
Hiroshi IMAI

シントーファイン株式会社
精密化学品部門技術グループ
研究員



山崎 健史
Takeshi YAMASAKI

シントーファイン株式会社
研究開発部
主任研究員

反応を伴う流れの数値予測

住友化学(株)

愛媛工場

島田 直樹

尾崎 達也

生産技術センター

鈴田 哲也

Numerical Prediction of Multiphase Flow with Chemisorption

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Ehime Works

Naoki SHIMADA

Tatsuya OZAKI

Process & Production Technology Center

Tetsuya SUZUTA

A new computational fluid dynamics model was developed for application to compressible bubbly flows with chemisorption by taking into account the dependence of phase densities on components. Then, a numerical method for solving the model was developed. The proposed method was verified through a sample calculation, i.e., (1) a simulation of a bubbly flow in a uniformly heated column of 10 m in height, (2) a bubbly flow with CO₂ absorption in NaOH solution and (3) a chemisorption in a bubble column. As a result, it was confirmed that the proposed method gave good prediction for the effects of pressure, temperature and chemical components on phase densities and for the time evaluations of chemical components and gas holdup.

はじめに

化学装置は、流れをうまく利用して反応を促進している。例えば、カプロラクタム製造プラントのシクロヘキサン酸化工程では、液相を満たした塔内に底部から気泡を吹き込む気泡塔形式が採用されている。気泡は液相をかく拌しながら上昇し、液相中に酸素を供給することで反応が進行する。このような装置内の熱・物質収支の評価ではその流動状態を把握することが重要となるが、化学工学的手法では実験相関式や流動に関する近似モデルが用いられることが多い。これらのモデルの多様な装置スケールや形状、様々な運転条件に対する適用可能性には限界があり、これが化学装置設計の高精度化を難しくしている一因子となっている。

これに対して、Fig. 1に示すように、流れの数値計算モデルによる手法では、空間が微小要素（セル）に分割され、個々の要素に対して保存式が解かれる。したがって、流れの空間分布を詳細に解析でき、前述の条件に対応できる設計支援ツールとしての可能性を持っている。住友化学(株)では神戸大学と共同で $(N+2)$ field model（以下NP2モデル）を開発し、こ

れまでに実機気泡塔のスパージャー配置や容器形状などの設計検討に用いてきた。一方、反応を完全に組み込んだ形で化学装置内の流れを解析できる数値計算手法はまだほとんど見られない。そこで、NP2モデルを基に反応、相間物質輸送、熱輸送を伴う混相流の状態を予測できる解析手法を開発した^{1), 2)}。

本稿ではまず、開発した流れの解析手法の概略を述べる。次に、本手法の適用例として、熱負荷を伴う塔内気泡流れとNaOH水溶液中へのCO₂ガス吸収プロセスの解析結果を示す。また、シクロヘキサン酸化プロセスを対象に、実機気泡塔形式を用いた反応装置の解析事例を紹介する。

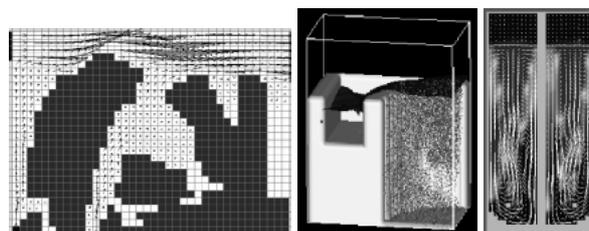


Fig. 1 Examples of computational fluid dynamics

流れの解析手法

1. 計算モデル

N 種の分散相と2種の連続相を扱えるNP2モデルは、粒子径規模から装置規模まで様々な長さスケ-

ールの界面を含む流れを取り扱うことができる。また、適切な相関式を組み込めば、単相流、気液二相流、固液二相流、固気二相流、気液固三相流、気液液三相流等の流れを計算できるが、本稿では説明を簡単にするため、流れは気液二相流に限定する。

Table 1 Basic Equations of the proposed model

volume fraction	$\alpha_G + \alpha_L + \sum_{m=1}^N \alpha_{Bm} = 1$
conservative equation of mass	<p>[for bubbles]</p> $\frac{\partial \alpha_{Bm}}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_{Bm} V_{Bm}) = - \frac{\alpha_{Bm}}{\rho_{Bm}} \frac{D_{Bm} \rho_{Bm}}{Dt} + \frac{1}{\rho_{Bm}} \left(\sum_{m'=1}^N \Gamma_{BmBm'}^{CB} - \Gamma_{GBm}^{CB} - \Gamma_{LBm}^{AE} \right)$ <p>[for continuous liquid phase]</p> $\frac{\partial \alpha_L}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_L V_C) = - \frac{\alpha_L}{\rho_L} \frac{D_C \rho_L}{Dt} + \frac{1}{\rho_L} \left(\sum_{m=1}^N \Gamma_{LBm}^{AE} - \Gamma_{GL}^{AE} \right)$ <p>[for continuous gas phase]</p> $\frac{\partial \alpha_G}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_G V_C) = - \frac{\alpha_G}{\rho_G} \frac{D_C \rho_G}{Dt} + \frac{1}{\rho_G} \left(\sum_{m=1}^N \Gamma_{GBm}^{CB} - \Gamma_{GL}^{AE} \right)$
conservative equation of momentum	<p>[for bubbles]</p> $\frac{\partial V_{Bm}}{\partial t} + V_{Bm} \cdot \nabla V_{Bm} = - \frac{1}{\rho_{Bm}} \nabla P + g - \frac{1}{\rho_{Bm} \alpha_{Bm}} (M_{LBm}^F + M_{LBm}^G)$ <p>[for mixture of continuous phase]</p> $\frac{\partial V_C}{\partial t} + V_C \cdot \nabla V_C = - \frac{1}{\rho_C} \nabla P + F^\mu + F^s + g + \frac{1}{\rho_C \alpha_C} \sum_{m=1}^N (M_{LBm}^F + M_{LBm}^G)$
conservative equation of energy	<p>[for bubbles]</p> $\frac{D_{Bm} T_{Bm}}{Dt} = - \frac{1}{\alpha_{Bm} \rho_{Bm} c_{Bm}^P} \nabla \cdot (\alpha_{Bm} q_{Bm}) + \frac{Q_{Bm}^W + Q_{Bm}^E}{\alpha_{Bm} \rho_{Bm} c_{Bm}^P} - \frac{1}{\alpha_{Bm} \rho_{Bm} c_{Bm}^P} (Q_{LBm}^H + Q_{Bm}^G)$ <p>[for mixture of continuous phase]</p> $\frac{D_C T_C}{Dt} = - \frac{1}{\alpha_C \rho_C c_C^P} \nabla \cdot (\alpha_C q_C) + \frac{Q_C^W + Q_C^E + Q^\mu}{\alpha_C \rho_C c_C^P} + \frac{1}{\alpha_C \rho_C c_C^P} \sum_{m=1}^N (Q_{LBm}^H + Q_C^G)$
conservative equation of component	<p>[for bubbles]</p> $\frac{D_{Bm} Y_{Bmi}}{Dt} = \frac{M_{Bmi}}{\alpha_{Bm} \rho_{Bm}} \{ \alpha_{Bm} w_{Bmi} - (1 - Y_{Bmi}) B_{LBmi} \} - \Phi_{Bmi}$ <p>[for continuous liquid phase]</p> $\frac{D_C C_{Li}}{Dt} = \frac{1}{\alpha_L \rho_L} \nabla \cdot (\alpha_L \rho_L D_{Li} \nabla C_{Li}) + w_{Li} + \frac{1}{\alpha_L} \left(\sum_m B_{LBmi} + B_{Ci} \right) + \left[\frac{\partial C_{Li}}{\partial T_C} \frac{D_C T_C}{Dt} + \frac{\partial C_{Li}}{\partial P} \frac{D_C P}{Dt} \right]$ <p>[for continuous gas phase]</p> $\frac{D_C Y_{Gi}}{Dt} = \frac{1}{\alpha_G \rho_G} \nabla \cdot (\alpha_G \rho_G D_{Gi} \nabla Y_{Gi}) + \frac{M_{Gi}}{\alpha_G \rho_G} \{ \alpha_G w_{Gi} - (1 - Y_{Gi}) B_{Ci} \} + \Phi_{Gi}$
equation of state	<p>[for gas phase]</p> $\frac{1}{\rho_k} = \sum_i \frac{Y_{ki}}{\rho_{ki}(P, T_k)}$ <p>[for liquid phase]</p> $\rho_k = \sum_i C_{ki} M_{ki}$
equations for mixture of continuous phase	$\alpha_C = \alpha_G + \alpha_L$ $V_C = V_G = V_L$ $T_C = T_G = T_L$ $\rho_C = \frac{\rho_L \alpha_L + \rho_G \alpha_G}{\alpha_L + \alpha_G}$ $c_C^P = \frac{c_L^P \alpha_L \rho_L + c_G^P \alpha_G \rho_G}{\alpha_L \rho_L + \alpha_G \rho_G}$
subscripts	G = continuous gas phase, L = continuous liquid phase, Bm = bubble group m ($m = 1, 2, \dots, N$), subscripts of Γ = two phase for transfer (e.g. LBm ~ transfer from Bm to L).
variables	α = volume fraction, t = time, V = velocity, ρ = density, Γ^{CB} = mass transfer rate due to coalescence and breakup, Γ^{AE} = mass transfer rate due to absorption and evaporation, P = pressure, g = acceleration of gravity, M_{LBm}^F = force between m^{th} bubble group and liquid, M_{LBm}^G = momentum transfer due to Γ , F^μ = viscous and turbulent diffusion, F^s = surface tension, T = temperature, q = heat flux due to molecular and turbulent diffusion, Q_{LBm}^H = heat transfer between m^{th} bubble group and liquid, Q_{Bm}^G = energy transfer due to Γ_{GBm} , Q^W = work due to pressure, Q^E = other energy source, Q^μ = heat generated by friction, Y = mass fraction, C = molar concentration, w = mole production rate due to reaction, D = diffusion coefficient, B_{LBmi} = component i transfer rate between bubbles and liquid, B_{Ci} = component i transfer rate between gas and liquid, $\Phi_{Bmi} \cdot \Phi_{Gi}$ = component i transfer rate due to Γ_{GBm} , $D_{Bm}/Dt \cdot D_C/Dt$ = material derivative, M = molecular weight

化学物質を取り扱うプロセスでは、様々な反応、相間物質移動、温度変化、圧力変化が関与する。このため、化学装置内を数値予測する際には、密度の温度、圧力、化学種依存性を考慮し、圧縮性混相流体に対する質量・運動量・エネルギー・化学種の保存式と各相流体の状態方程式を基礎式として使用する必要がある。提案しているモデルでは、相をFig. 2に示す連続気相（下付添字G）連続液相（L）*N*群の気泡（*B_m*）に分類し、Table 1に示す基礎式を用いる。

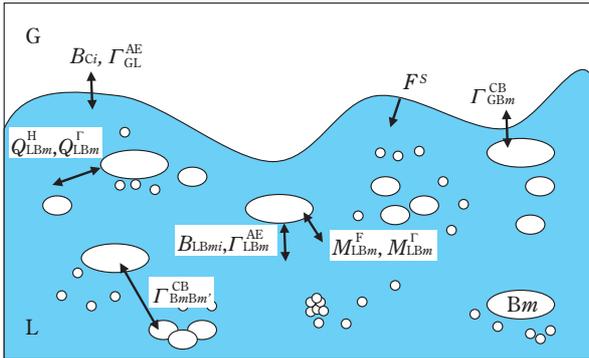


Fig. 2 Phase classification in NP2 model²⁾

2. 数値解法

前節の基礎式を圧縮性流れ用の数値解法を基に数値積分した場合、三次元計算における時間刻み幅 Δt は次のCFL（Courant-Friedrichs-Lewy）条件により制約される³⁾。

$$\frac{(a+V)\Delta t}{\Delta x} \leq \frac{1}{3} \quad (\text{Eq. 1})$$

ここで、 a は音速、 V は流れ場内の最大流速、 Δx は空間格子幅である。(Eq. 1)は陽解法の場合の制約であるが、たとえ半陰解法や完全陰解法を採用したとしても、陰解法が構成する連立方程式を反復計算する際にCFL条件を満たしていないと反復収束解が得られないことが指摘されている³⁾。一方、非圧縮性流れをSMAC⁴⁾、SIMPLE⁵⁾などの標準的計算手法で数値積分する場合、 Δt は次のCourant条件で制約される。

$$\frac{V\Delta t}{\Delta x} \leq \frac{1}{3} \quad (\text{Eq. 2})$$

気泡塔内気泡流等の二相流では、 a は V の100倍程度であるため、圧縮性流れ計算における Δt は非圧縮性流れ計算における Δt の100分の一程度となる。これが、大規模な対象での圧縮性三次元混相流計算に膨大な計算時間を要し、実際上解を得るのが極めて難しい要因となっている。以上の理由により、現時点で利用されている三次元熱流動計算の大部分は、非圧縮

性流体に対する基礎式を基に行われている。

この課題を克服するため、反応性流体の効率的な数値解法を開発した。まず、密度の温度・圧力依存性が取り扱えるように、富山ら⁶⁾が提示した解法を基にして圧縮性流体の基礎式を解ける方法を構成した。本解法によって、状態方程式を組み込んだ流体解析が容易になった。次に、本モデルを多成分系に拡張し、密度の温度・圧力・化学種依存性を取り扱えるようにした。また、界面間の熱・物質移動や化学反応計算に半陰解法を採用することで、計算不安定化と計算誤差を回避した。計算手順をFig. 3に要約する。紙面の都合上、解法の詳細は文献^{1), 2)}を参照されたい。速度と圧力場の計算 [Fig. 3中の手順(2)-(6)]の後、体積率、温度、化学種、密度を計算する手順 [Fig. 3中の手順(7)-(10)]によって、本数値解法は非圧縮流れの枠内で構成でき、またプログラムの修正も容易である。

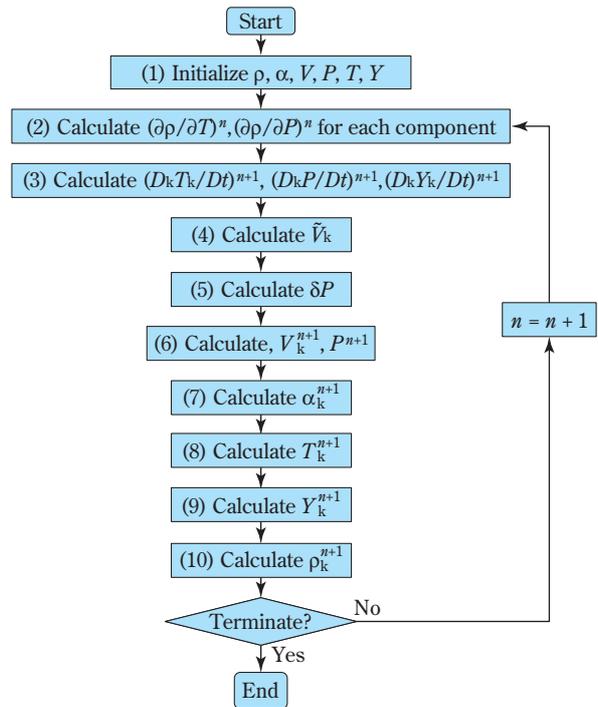


Fig. 3 Solution Procedure

適用事例

1. 熱負荷を伴う塔内気泡流れ

まず、提案した数値解法の適用例として、断面積 0.01m^2 、高さ 10m の塔内気泡流れを対象に塔壁面から熱負荷をかけ、圧力低下と温度上昇による各相体積流速の変化を調べた。気液両相は底部から流入し、上端部から流出する。気相質量流量は $9.4672 \times 10^{-3}\text{kg/s}$ 、液相質量流量は 0.479kg/s 、流入部における気

泡径は3mm、流入部における温度は20、加熱量は15kWとした。Fig. 4に計算結果を示す。図中の実線は、上から断面平均液相温度、断面平均気相体積流速、断面平均液相体積流速の軸(z)方向分布である。本対象では、圧力に加えて温度の変化が各相体積流速の変化に影響を及ぼす。壁面熱流速は一様としたため、断面平均温度は次式で求められる。

$$T_c = T_d = T_{in} + \frac{\Delta Q_E}{c_{pL}W_{cL} + c_{pd}W_d} z \quad (\text{Eq. 3})$$

ここで、 T_{in} は入口温度、 W_{cL} は液相質量流速、 ΔQ_E はz方向単位長さあたりの加熱量である。(Eq. 3)による値(Fig. 4上段グラフの)と計算結果は良好に一致しており、本手法がエネルギー保存を満たしていることがわかる。また、断面平均気相体積流速 J_d は次式を用いて評価できる。

$$J_d = \frac{W_d}{\rho_d} = \frac{W_d RT_d}{P_{in} - \bar{\rho}_{cL} (1 - \alpha_d) g z} \quad (\text{Eq. 4})$$

ここで、 $\bar{\rho}_{cL}$ は流入部から位置zまでの領域における平均液相密度である。本対象の場合は温度変化が30程度であるため、液相密度の変化は約1%と小さい。したがって、圧力分布に及ぼす液相密度変化の影響は小さい。そこで、(Eq. 4)における $\bar{\rho}_{cL}$ を一定とし、代表値として流入部の液相密度を用いて断面平均気相体積流速を評価した。一方、断面平均液相体積流速 J_c は次式を用いて評価できる。

$$J_c = \frac{W_{cL}}{\rho_{cL}} \quad (\text{Eq. 5})$$

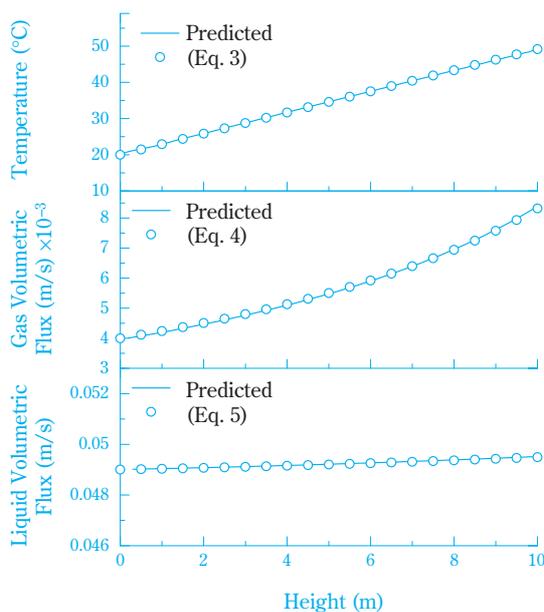


Fig. 4 Axial profiles of temperature, gas volumetric flux and liquid volumetric flux¹⁾

ここで、液相密度計算に必要な温度は(Eq. 3)を用いて求められる。Fig. 4で、 J_d 、 J_c の計算結果と(Eq. 3)~(Eq. 5)による近似値は良く一致しており、提案した解法によって流体密度の温度・圧力依存性を正しく評価できることが確認できた。

2. NaOH水溶液中へのCO₂ガス吸収プロセス

Fleischer *et al.*(1996)⁶⁾は、気泡塔を用いてNaOH水溶液中へのCO₂ガス吸収操作の実験を行い、気泡流入開始直後のpHが高い(pH > 13)場合には気泡は液相内で完全に溶解するが、反応によりpHが低下するにつれて、気泡が装置上部に達する流れに遷移することを報告している。そこで、彼らの実験と同じ装置断面と空塔速度の条件で、本手法を検証した。

気泡および連続気相側の組成には窒素(N₂)および二酸化炭素(CO₂)を、液相側の組成には水(H₂O)、二酸化炭素(CO₂)、ナトリウムイオン(Na⁺)、水酸化物イオン(OH⁻)、炭酸水素イオン(HCO₃⁻)、炭酸イオン(CO₃²⁻)を考慮した。液相中でNaOHとCO₂が行う反応には、Table 2に示す反応式を組み込んだ⁷⁾。分散相および連続気相の密度は、理想気体に対する状態方程式を用いて評価した。また、液相側に関しては、H₂Oのモル濃度が他の化学種に比べて十分大きいいため、H₂Oのモル濃度のみ温度依存性を考慮した。さらに、液相粘度の評価はH₂Oに対する粘度式を用いた。それ以外の純物質物性値の評価にはDIPPR物性データベースを用いた。

Table 2 Parameter values for chemical reaction

Reaction	Kinetic constant (m ³ /s)	Equilibrium constant (m ³ /mol)
I CO ₂ + OH ⁻ ⇌ HCO ₃ ⁻	5.0	6.1 × 10 ⁴
II HCO ₃ ⁻ + OH ⁻ ⇌ CO ₃ ²⁻ + H ₂ O	1 × 10 ⁴	5.88

Fig. 5に装置の概略図を示す。装置は0.08m × 0.08mの正方形断面を有し、底部から高さ0.4mの位置に液面がある。CO₂が99.99wt%、N₂が0.01wt%のガス気泡を、底部から0.02mの位置に設置したスパージャーから流入した。空塔速度は0.008m/s、初期気泡径は4mm、初期pHは13.3(NaOHモル濃度200 mol/m³)とした。Henry定数には測定値0.0346 atm m³ mol⁻¹を用いた^{7), 8)}。計算には $\Delta x = \Delta y = \Delta z = 0.01m$ の直方体セルを8 × 8 × 45 = 2880個使用した。t = 0から350secまで計算した場合、計算時間はパーソナルコンピュータ(CPU: Pentium IV 2.8GHz、Memory: 1GHz)を使用して約80時間要した。

Fig. 6(a)にボイド率(気泡の体積率)分布とpH分布の時間変化を示す。流入開始後90秒までは流入

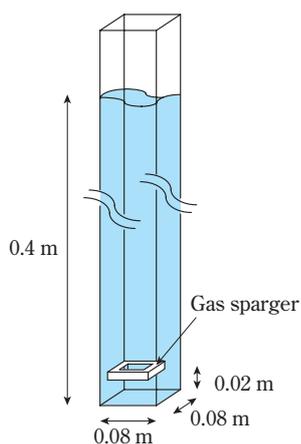


Fig. 5 Geometry of a bubble column²⁾

部から約0.2m以内の領域でCO₂が完全に吸収され、上部領域ではポイド率が0に近くなる。時間の経過に伴ってpHが低下し、ポイド率が増加・広範囲化する。これは吸収速度がpHに依存して低下するためである。pHはポイド率が高い領域ほど速く低下するが、気泡流による混合効果が大きいため、気泡の存在しない領域にもpH低下領域が広がっている。Fig. 6(b)に、液相におけるCO₂モル濃度分布の時間変化を示す。溶解過程が律速となっているため、液側に移動したCO₂は反応によって迅速に消費されている。このため、液相側CO₂モル濃度分布の変化もポイド率と類似した挙動を示している。系が反応熱を伴う場合には、温度変化とこれに起因する密度変化が起こり、気泡流に自然対流効果が加わる。この効果を加

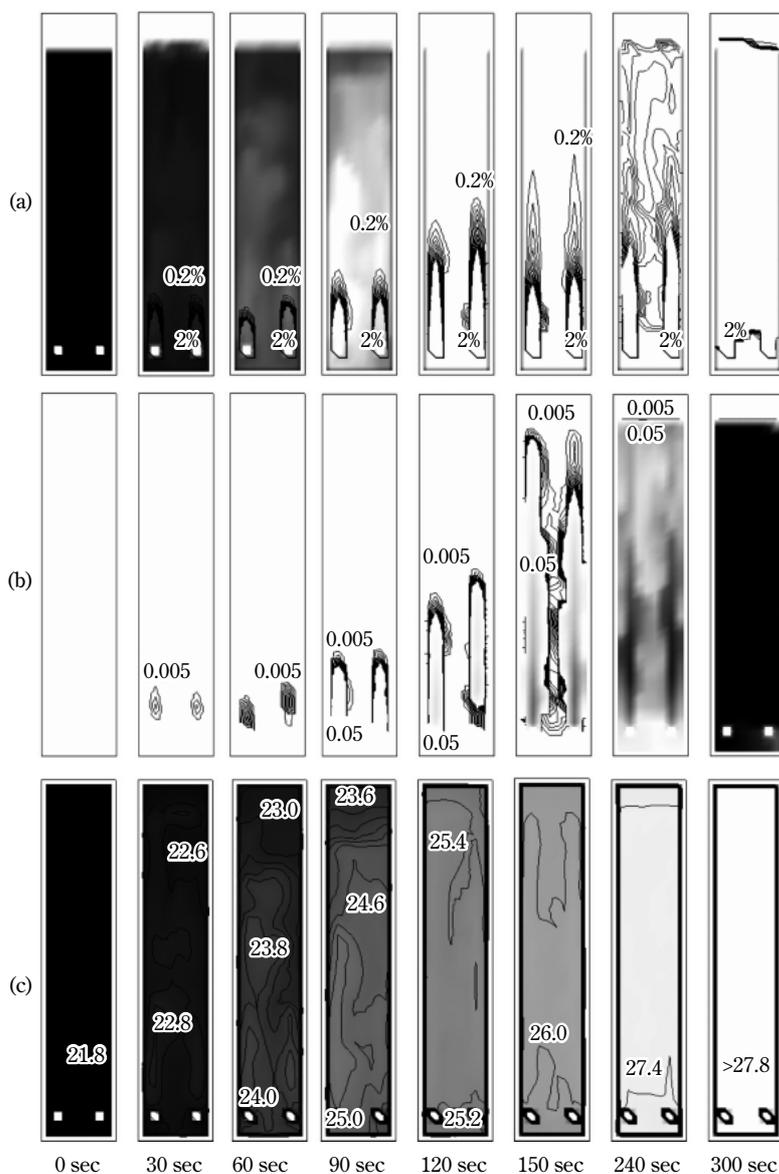


Fig. 6 Transient pattern of CO₂ chemisorption, (a) pH and void fraction (color : pH 12.5 (white) – 13 (black), contour line: void fraction, 0.2% × 10 lines), (b) mole concentration of CO₂ in liquid phase (color : 0 (white) – 5 (black) mol/m³), (c) temperature of continuous phase (color : 21.8 (black) – 27.8 (white) °C)²⁾

味するため、反応生成エンタルピーをエネルギーソースとして与えて計算した。液相温度分布の時間変化をFig. 6(c)に示す。気泡流および自然対流による混合効果が大きいため、温度上昇過程において系内の温度差は約1.5以下となっている。

Fig. 7に装置内平均pHの時間変化を示す。初期段階でTable 2の反応I、IIによりOH⁻が消費された後、一旦反応IIの逆反応が大きくなり、その後再びOH⁻が消費された結果、pHが二段状に低下している⁶⁾。Fleischer *et al.* (1996)の実験結果をFig. 7に丸印で示す。ここで、本計算における液体積は実験よりも小さいため、実験結果の時間に体積比を乗じて比較している。比較の結果、計算におけるpHの低下は実験よりも早いことがわかる。これは、計算では気泡径にガス吸収による減少効果のみを考慮しているのに対して、実験ではボイド率が増加するにつれて気泡の合体率が増すため、吸収量が計算よりも低くなっていることが主な要因である。Fleischer *et al.* (1996)も、観察結果からpHの低下にしたがって大きな気泡の存在割合が増すことを報告している。

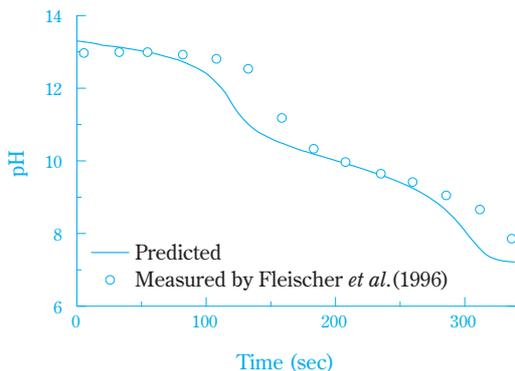


Fig. 7 Transient pattern of average pH²⁾

3. 実機気泡塔形式を用いた反応プロセス

Fig. 8に、本手法を反応プロセスを対象とした計算に用いる際の入出力変数を整理した。計算には、装置形状、流量、物性値(状態方程式等)などの入力情報が必要である。また、流れの状態に応じて適切な相関式を選択しなければならない。計算後には、装置内の組成、流速、圧力、エネルギーに関する三次元分布が出力される。特に、流出部における値からは、反応率、選択率、原単位、圧力変化、温度変化など、装置の性能評価に関する情報が得られる。

実機気泡塔形式を用いた反応プロセスの例として、シクロヘキサン酸化プロセスを取り上げた。本プロセスは、これまでにスパージャー配置や容器形状の設計で流れの数値計算が寄与してきた例の一つである。複雑な多段階のフリーラジカル連鎖反応を有し、

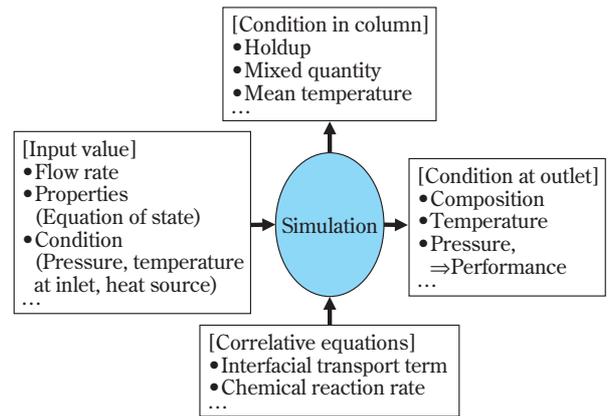


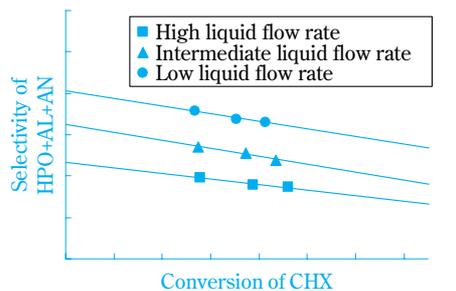
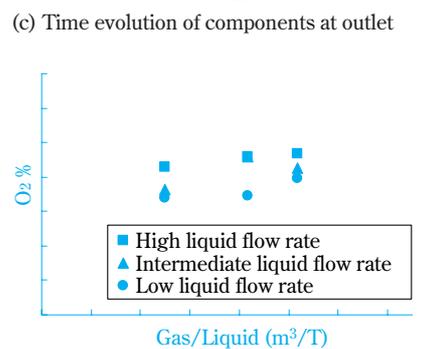
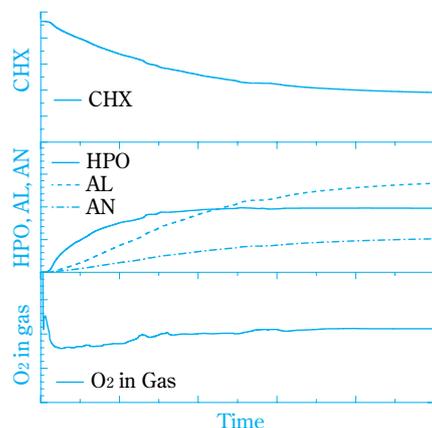
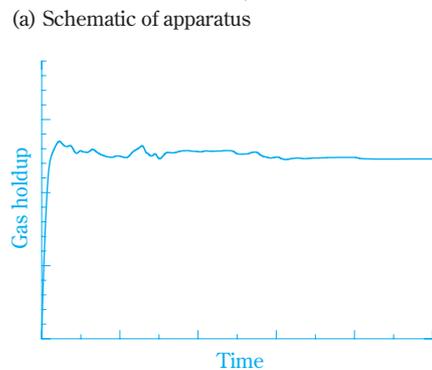
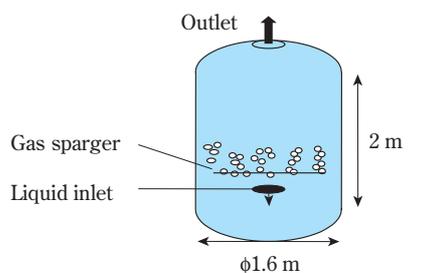
Fig. 8 Simulation strategies for practical plants

種々の連鎖抑制、連鎖伝播、連鎖停止段階からなっている。この反応に対して、Pohorecki *et al.* (2001)⁹⁾は工業装置における反応モデルのガイドラインとして、「実際の計算において、複雑すぎる系では膨大な反応速度定数を要し、十分な精度で同時に決定できなくなる。要求される速度定数は10のオーダーが合理的である」と指摘している。残念ながら、反応モデルは十分に公開されていないのが現状である。ここでは、反応速度定数が明記されている反応式として、Table 3に示す10個の式¹⁰⁾を組み込んだ。液相側の成分としてシクロヘキサン(CHX)、シクロヘキシルヒドロパーオキシド(HPO)、シクロヘキサール(AL)、シクロヘキサノン(AN)、二つのラジカル(RO₂^{*}、R^{*})、副生成物(D)、酸素(O₂)を、気相側には窒素と酸素を考慮した。酸素のみが気相側から液相側に移動し、液相で反応するものとした。なお、直接測定できないフリーラジカルに対する準定常状態近似の適用や触媒依存性の考慮⁹⁾は、今後の課題である。

反応器として、Fig. 9(a)に示す内径1.6m、直胴部長さ2m(容量約6m³)の容器を想定した。内部に一つの液供給ノズルおよび一つのガススパージャーを

Table 3 Parameter values for cyclohexane oxidation

No.	Reaction	Reaction rate
1	CHX + O ₂ → R [*] + RO ₂ [*]	0.0266
2	R [*] + O ₂ → RO ₂ [*]	1.0 × 10 ⁹
3	CHX + RO ₂ [*] → HPO + R [*]	9.3
4	2RO ₂ [*] → AN + AL + O ₂	1.55 × 10 ⁶
5	2RO ₂ [*] → D	0.2 × 10 ⁶
6	HPO → AL + 0.5O ₂	0.0048
7	HPO → AN + D	0.0013
8	AL + 0.5O ₂ → AN + H ₂ O	0.5
9	AN + 1.5O ₂ → D	0.37
10	HPO → RO ₂ [*] + D	1.5 × 10 ⁻⁴



設けており、気液両相は塔上部から流出する。供給組成として、液相はシクロヘキサン100%、気泡は窒素80%、酸素20%とした。

Fig. 9(b) と (c) に、ガスホールドアップと流出部における各化学種の時間変化の計算結果の一例を示す。塔が小さいため、時間変動は小さく塔内が安定していることがわかる。さらに、供給ガスおよび液の流量を変化させ、流出部におけるガス吸収量と液組成を調べることで装置の性能を評価できる。Fig. 9(d) に、流出部における気泡中酸素の平均質量分率（以下、排ガス酸素濃度と呼ぶ）を示す。本例の場合は、ガス流量の増加により排ガス酸素濃度が増加している。一方、液流量の低下によってガス吸収量が増大し、排ガス酸素濃度が低下している。Fig. 9(e) に、予測されるシクロヘキサンの転化率と生成物（HPO + AL + AN）の選択率の関係を示す。転化率と選択率は一対一の関係になく、ガス・液供給量によって変化する点に注意されたい。シクロヘキサン酸化反応のように逐次反応の中間生成物を目的とする反応では、選択率が流れの状態の影響を受けることが知られている¹¹⁾。転化率と選択率が一対一の関係として整理できるのは、流れの状態が全く変わらない場合（例えば常に完全混合が仮定できる場合）に限られており、多くの化学装置ではこの仮定が困難である。さらに、反応を伴う流れは動的な現象であり、平衡論に基づいたアプローチのみでは限界がある¹¹⁾。これに対して本手法は、多様な装置スケール・形状・運転条件が熱・物質収支に及ぼす動的な影響を直接評価できる。

おわりに

本稿では、 $(N + 2)$ field modelを基に、反応、相間物質輸送、熱輸送を伴う混相流を予測できる解析手法を紹介した。本数値計算手法は既存の非圧縮流れ解法の枠内で構成でき、またプログラムの修正も容易である。この特長から、パーソナルコンピュータを用いた反応器内の流動状態の計算がより身近になった。複数の対象に適用することによって、提案した手法が流体密度の温度、圧力、化学種依存性を正しく評価できること、また装置スケールや形状、運転条件が熱・物質収支に及ぼす動的な影響を直接評価できることを実証した。

引用文献

- 1) 島田 直樹, 富山 明男, 化学工学論文集, 31 (1), 15 (2005) .
- 2) 島田 直樹, 富山 明男, 前川 宗則, 鈴田 哲也, 尾崎 達也, 化学工学論文集, 31 (6), 377 (2005) .

Fig. 9 Simulation of cyclohexane oxidation

- 3) 富山 明男, 市川 善朗, 森岡 宏次, 坂口 忠司, 機械学会論文集B 編, 57 (538), 2054 (1991) .
- 4) A. A. Amsden and F. H. Harlow, LA-4370, *Los Alamos National Laboratory Report* (1970) .
- 5) S. V. Patankar and D. B. Spalding, *Int. J. Heat Mass. Tran.*, **15**, 1787 (1972) .
- 6) C. Fleischer, S. Becker and G. Eigenberger, *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 1715 (1996) .
- 7) G. Astarita, "Mass transfer with chemical reaction", Elsevier (1967) .
- 8) S. Rigopoulos and A. Jones, *Chem. Eng. Sci.*, **58**, 3077 (2003) .
- 9) R. Pohorecki, W. Moniuk, P. Bielski, and A. Zdrojkowski, *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 1285 (2001) .
- 10) R. Pohorecki, J. Baldyga, W. Moniuk, A. Krzysztoforski and Z. Wojcik, *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 2559 (1992) .
- 11) 小宮山 宏, "速度論", 初版, 朝倉書店, (1990), p.1 .

PROFILE



島田 直樹
Naoki SHIMADA
住友化学株式会社
愛媛工場
博士(工学)



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



尾崎 達也
Tatsuya OZAKI
住友化学株式会社
愛媛工場
主席技士

改正化審法における 濃縮性予測手法活用

住友化学(株) 生物環境科学研究所
仲井俊司
高野光太郎
齋藤昇二

Bioconcentration Prediction under the Amended Chemical Substances Control Law of Japan

Sumitomo Chemical Co., Ltd.
Environmental Health Science Laboratory
Shunji NAKAI
Kotaro TAKANO
Shoji SAITO

Bioconcentration of organic chemicals in fish is considered to be one of the most important factors determining the fate of chemicals in aquatic environment, and thus, the exposure levels to human and environmental organisms. Under the Chemical Substances Control Law of Japan, bioconcentration testing is, therefore, one of the principal requisites for the registration of a new chemical of which the intended volume is beyond the specified criterion. On the other hand, in order to reduce the burden of laboratory testing and also to provide early warning for possible hazard of a chemical, bioconcentration predictions by utilizing such a descriptor as 1-octanol/water partition coefficient can be partly applicable to the registration purpose under the law. This report presents an overall picture of applicable methods for the prediction especially that based on restricted permeability of molecules, which we have contributed partly to the introduction of a new criterion through the national survey project funded by METI.

はじめに

2006年2月に開催された国連環境計画（UNEP）の国際化学物質管理会議（ICCM）において「国際的な化学物質管理のための戦略的アプローチ(SAICM)」が採択され、「化学物質の生産と使用が人の健康と環境にもたらす悪影響を2020年までに最小化する」ことが世界百数十カ国により合意された。これを受けて52カ国の化学工業界で構成する国際化学工業協会協議会（ICCA）は、グローバルな化学物質管理のための業界の自主的活動計画（GPS）を同時期に発表し、SAICMに賛同して化学物質の自主管理を一層進めていく方針を示している。このように化学物質の安全確保の重要性は益々高まっており、当社ではこれまでも法規制対応はもとより、自主的なレスポンス・ケアの取組みを積極的に展開しているところである。

ところで、このSAICMにおいてリスク管理の優先

度の高い化学物質として難分解性・高濃縮性・有毒性物質（PBT物質）や残留性有機汚染物質（POPs）が挙げられている。これらはストックホルム条約など他の多くの規制においても管理対象とされる特性を有する物質であり、国際的に協調して製造・使用の禁止、排出の削減、適正処理などの対策が求められている。国内においてはこのような特性を有する物質は既に化審法（化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律）によって厳しく規制されている。

化審法は2004年に改正されその内容は大きく変更されたが、PBTやPOPsなどの特性に関わる分解性や濃縮性の試験評価は1974年の施行当初より原則必須とされ、特に高濃縮性物質は厳しい管理下に置かれる。ところで、濃縮性評価についてはその実測データの蓄積に伴い、評価の効率化などの観点から予測手法の活用による試験の免除が一部で認められることになり、1-オクタノール/水系の分配係数の対数値などを記述子とした手法などが適用できることになった。

本稿ではこの濃縮性の予測手法に焦点を絞り、特に経済産業省の委託調査事業を通してその理論的背景等を精査することとなった分子量の閾値の考え方を中心に、現在の化審法で認められている濃縮性予測手法について概説する。

改正化審法

まず、改正化審法の概要を述べる。1973年に制定された化審法は、2004年に2回目の改正がなされた。主な改正点は、①人の健康被害防止の観点に加えて動植物への被害防止の観点を含めた審査・規制制度の導入、②一部の既存化学物質（難分解性で高濃縮性のもの）の管理措置の見直し、③環境への放出可能性に着目した新たな事前審査制度の導入（総量10t/年以下の低生産量新規化学物質の特例審査制度や中間物、閉鎖系等用途、輸出専用品の事前確認制度）、④有害性情報の国への報告の義務化、などである。

化審法における化学物質の影響評価では申請プロセス（Fig. 1）に従ってまず分解性が評価される。この結果、良分解性でない物質は（分解物が1%以上残留する場合はその分解物全てについて）濃縮性が評価される。そして高濃縮性で、かつ高次捕食動物に有害であると判断された物質はPCBと同様の「第一種特定化学物質」として厳しく規制される。これは実質的に製造・輸入の禁止と同等の措置であり、基本的に化審法施行当初から一貫して継続されているものである。また、今回の改正により、既存化学物質について難分解性かつ高濃縮性である場合は、毒性が不明な場合であっても「第一種監視化学物質」

に指定され、一定の管理下に置かれることになった。このように濃縮性は化審法において極めて重要な評価項目の1つになっている。

濃縮性試験

1. 濃縮性とは

化審法等の安全性評価における「高濃縮性である」とは、化学物質が生物の体内作用や食物連鎖を通じて、生物の体内に蓄積しやすい性質を有することを意味している。ここで、濃縮性や蓄積性に関連する主な用語の定義を以下に示す¹⁾。

- Bioconcentration（生物濃縮）：化学物質の水中から鰓や体表面を介した魚体内への直接的な濃縮過程を示す。この評価で得られる濃縮性の指標が生物濃縮係数（Bioconcentration Factor、以下BCF）であり、以下の式より与えられる。

$$BCF = \text{魚体内の化学物質濃度} / \text{水中の化学物質濃度}$$

- Bioaccumulation（生物蓄積）：上記のBioconcentrationの過程に経口的な餌からの取り込み過程を合わせた過程を示す。
- Biomagnification（食物連鎖を介した生物蓄積）：生態系の食物連鎖を介した生物蓄積であり、高次の栄養段階で化学物質濃度が上昇する現象を示す。

化審法等における規制の目的に照らし合わせると、上記のBiomagnificationあるいはBioaccumulationを評

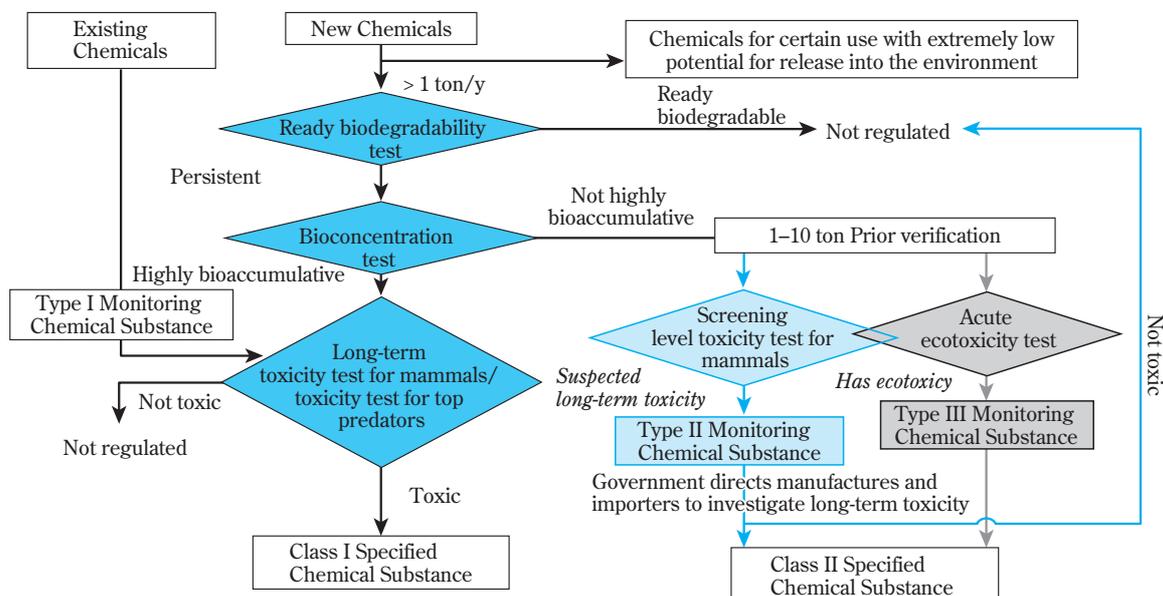
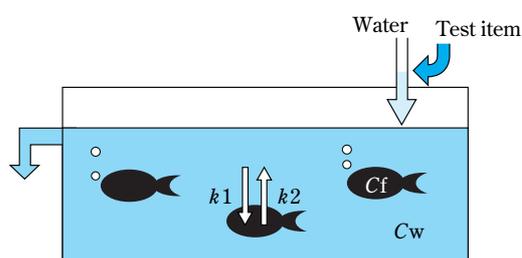


Fig. 1 Framework for evaluation and regulation under the Chemical Substances Control Law of Japan

価する試験を実施できることが望ましいと考えられるが、この種の試験を実験室内で行い、かつその結果を正確に評価することは技術的に困難である。また、一般的に化学物質の最終的な排出先は水系であることが多いこともあり、化審法等をはじめとする規制の場ではBioconcentrationを評価対象とする「魚を用いた濃縮性試験」から得られるBCFが、濃縮性の評価指標として用いられている。なお、化審法では化学物質のBCFが5000倍以上であれば、その物質は高濃縮性である（Biomagnificationの懸念あり）と判定される。

2. 魚を用いた濃縮性試験

化審法において採用されている濃縮性試験の概要をFig. 2に示す。この試験では、被験物質を一定濃度（通常、魚類急性毒性試験で得られる半数致死濃度[LC50]の1/100以下の2濃度で10倍濃度比に設定される）の流水条件下に魚（通常はコイ）を28日間以上曝露し、魚体中の化学物質濃度が定常状態となったと判断された時点での魚体中濃度と水中濃度の比率からBCFが決定される（試験装置はFig. 3）。なお、この試験は期間として5 - 6カ月を要し、分析法の開



k_1 and k_2 : Uptake and depuration rate constants
 C_w and C_f : Concentrations of a chemical in the water and fish

Fig. 2 Conceptual model for a bioconcentration test



Fig. 3 An experimental apparatus for bioconcentration test

発が相当困難である場合も多いことから、効率的に評価を進めることが望まれる試験である。

濃縮性予測手法

ところで、実測データなどの蓄積に伴い、化審法においても一部予測手法の適用が認められている。ここでは1987年3月付けの局長通知で採用されることになった1-オクタノール/水系の分配係数の対数値に着目した手法（フラスコ振盪法：その後2002年12月に本手法の一部が改定、2005年4月には高速液体クロマトグラフ [HPLC] 法が追加）について先ず述べ、次に我々もそのベースとなる調査に関わることになった分子量閾値に関する手法（2004年9月付け局長通知）について、その原理となる考え方も含めて以下に記す。

1. 疎水性に基づく予測手法

(1) 1-オクタノール/水系の分配係数(フラスコ振盪法)

Bioconcentrationの過程は化学物質が水から魚体の脂質組織に分配する現象であると見なせるため¹⁾、1-オクタノール/水系の分配挙動との類似性が高い。この1-オクタノール/水系の分配係数の対数値 ($\log P$) は化学物質の疎水性を表す代表的な物理化学的指標として扱われており、BCFの対数値と良好な相関関係があることが広く知られている²⁾。 $\log P$ 測定法の中でも最も基本的な手法であるこのフラスコ振盪法では、化学物質を1-オクタノールと水を含む容器に加えて振盪によって平衡状態にさせた後、両溶媒相に分配された化学物質濃度の比の対数値から $\log P$ を求める。このような簡便な方法で濃縮性が予測可能であり、魚を用いることもなく、評価期間や費用を大幅

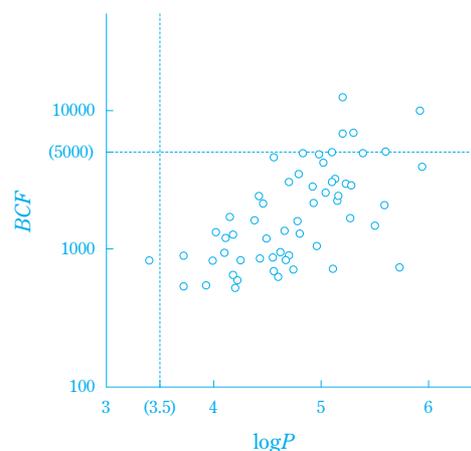


Fig. 4 Relationship between BCF and $\log P$ of existing chemicals under the Chemical Substances Control Law of Japan (57 chemicals within the $\log P$ range 3 - 6)

に削減することができる。ただし、有機金属化合物、界面活性効果のある物質等についてはこの方法は適用することはできない。この試験の結果、 $\log P$ が3.5未満であれば化審法では「高濃縮性ではない」と判断され、魚を用いた濃縮性試験の実施は免除されることになる（Fig. 4）。したがって、魚を用いた濃縮性試験の実施に先立って、通常はまずこの手法の適用の可否が検討される。

(2) 1-オクタノール/水系の分配係数（HPLC法）

化審法の審査に用いられる $\log P$ 測定法として2005年から新たにHPLC法が加えられた。この方法は $\log P$ が既知である複数の基準物質を逆相HPLCにより分析し、その保持時間を比較することによって被験物質の $\log P$ を推測する方法である。これにより、従来のフラスコ振盪法では適用できなかった混合物や純度の低い物質でも $\log P$ が測定できるようになり、フラスコ振盪法の場合と同様に $\log P$ が3.5未満であれば魚を用いた濃縮性試験の実施は免除されることとなった。なお、有機金属化合物等に適用できないことはフラスコ振盪法と同様である。

なお、この方法の化審法審査への導入に当たって当社を含めた複数の研究機関が参加したリングテストが実施され、その信頼性が評価されている。また、この手法で精度の高い値を得るためには基準物質の適切な選定が重要であり、化学物質の水素結合性等を考慮することが望ましいとされている³⁾。

(3) 疎水性に基づく予測手法の限界

化学物質分子が立体的にかさ高い場合は低濃縮性であることがこれまでに数多く報告されている。この現象はこれまでに述べたような化学物質の疎水性からのみでは説明が困難である。生物濃縮のメカニズムを踏まえると化学物質が魚体内に取り込まれるには生体膜を透過しなければならないため、この透過過程の原理や実験事例を詳細に解析することより、この現象を記述する新たな予測手法が開発できるものと期待された。

2. 立体効果に基づく予測手法

我々は経済産業省の委託調査事業「平成15年度化学物質安全確保・国際規制対策推進等（化学物質試験方法開発等）」のうち、濃縮性と分子のかさ高さの関係に関する調査業務を財団法人化学物質評価研究機構より受託し、既知見の詳細調査を実施した。そして、この調査の中で取り込みの閾値の提案を試みた。以下にその概要を紹介する。なお、本調査は2003年に実施して委託元に提出したものでその内容は既に公表済みであり⁴⁾、今回はこの報告内容の一部

を抜粋して記載させていただいた。

(1) 膜透過のメカニズム

生体膜における化学物質の透過機序としてはTable 1のものが提案されている^{5), 6)}。ここでBioconcentrationの過程に大きく関わるのは「流れによる輸送（Solvent drag）」と「単純拡散（Simple diffusion）」である²⁾。

Table 1 Membrane transport mechanisms

A	Solvent drag
B	Diffusional transport
	B-1: Simple diffusion
	B-2: Facilitated diffusion
	B-2-a: Channel transport
	B-2-b: Carrier transport
C	Energy-dependent transport
	C-1: Cotransport, antiport
	C-2: Active transport
	C-2-a: Primary active transport
	C-2-b: Secondary active transport
D	Cytosis
	D-1: Pinocytosis
	D-2: Phagocytosis

① 流れによる輸送における分子のかさ高さの影響

生体膜には細孔（pore）や経路（channel）が存在し、膜を横切る圧力差に比例した水の流れと共に化学物質は膜を透過すると考える機構が「流れによる輸送」である。球形の化学物質の透過係数 P_s は次式で与えられる²⁾。

$$P_s = (Ndp^2 / (12N_A dcdm)) \cdot (1 - dc/dp)^2 \cdot \{ [2\pi d \cdot \int_0^{(dp-dc)/2} 1/F(dc/dp, r) dr] / 2\pi d \} \quad (\text{Eq. 1})$$

ここで dp は細孔の直径、 dc は化学物質の直径、 dm は膜の厚さ、 N_A はAvogadro数、 N は細孔の数、 η は粘度、 $F(dc/dp, r)$ は球の大きさの補正式、 \int は積分変数（区間 $[0, (dp-dc)/2]$ ）である。右辺第1項はStokes-Einsteinの、第2項は化学物質分子および細孔の直径に基づく立体制約の、第3項は細孔と球形粒子の流体力学的な相互作用（摩擦作用）を表す。この式から、化学物質の立体的なかさ高さが P_s の大小を決定すること、および化学物質の直径が細孔の直径と比べて大きい場合には、取り込みは認められなくなることが理論的に説明される。

② 単純拡散における分子のかさ高さの影響

一般に、非電解質の脂質二重膜における膜透過性係数 P_m は、次の分配・拡散モデルで示され、分配係

数 K_m と拡散係数 D_m の関数となる。

$$P_m = D_m \cdot K_m / d_m \quad (\text{Eq. 2})$$

まず、化学物質の水中での拡散係数 D_{aq} についてはこれを記述する次の経験式が報告されている⁷⁾。

$$D_{aq} = 1.326 \times 10^{-4} / (1.4 \cdot 0.598) \quad (\text{Eq. 3})$$

ここで、 η は水の粘度、 V_m は化学物質の分子容 (cm^3/mol) である。同様に膜中の化学物質の拡散係数 D_m についても分子の立体的かさ高さが影響することが確認されており、例えば、分子量 MW を用い、以下の関係が経験的に導き出されている⁸⁾。

$$D_m \propto 1/MW^{1/2} \quad (\text{Eq. 4})$$

一方で、生体膜の脂質二重層における化学物質の拡散挙動は連続液体中の拡散とは異なり、生体膜を構成する脂質成分が密に充填されて分子間の空隙がより小さいため、人工脂質膜と比べると生体膜の方が分子の立体的かさ高さによる D_m の抑制がより顕著に表れると考えられている^{9), 10)}。

このような膜における分配・拡散の関係をさらに微視的に捉えると、膜透過係数が比較的大きい化学物質においては、膜表層に存在する非攪拌水層の影響も考慮する必要がある。非攪拌水層は流動性の抑えられた水相であるが、実際の生体膜ではこの部分に膜成分である糖脂質や糖タンパク質などの糖鎖部分が存在して流動性をさらに抑え、最大で厚さ $100\mu\text{m}$ にまで達して疎水性物質を通し難くしている。このため、全体として観察される単純拡散による透過係数 P_{obs} は以下のように表される¹¹⁾。

$$\begin{aligned} P_{obs} &= 1 / (1/P_m + 1/P_{aq}) \\ &= D_m \cdot D_{aq} \cdot K_m / (d_m \cdot D_{aq} + 2d_{aq} \cdot K_m \cdot D_m) \end{aligned} \quad (\text{Eq. 5})$$

ここで、 P_{aq} は非攪拌水層の透過係数、 D_{aq} は化学物質の水中の拡散係数、 d_{aq} は非攪拌水層の厚さである。疎水性の低い化学物質の場合は $d_m \cdot D_{aq} \gg 2d_{aq} \cdot K_m \cdot D_m$ となるので、 P_{obs} は (Eq. 2) と同様に表される。一方、疎水性の高い化学物質の場合は $d_m \cdot D_{aq} \ll 2d_{aq} \cdot K_m \cdot D_m$ であり、透過係数は (Eq. 6) で表される。すなわち、非攪拌水層での拡散が取り込みの障害となりうる¹²⁾。この場合も、(Eq. 3) などの経験式を踏まえると、分子量などの分子の立体的かさ高さが取り込みの制約要因になり得ることを示している。

$$P_{obs} = D_{aq} / (2d_{aq}) \quad (\text{Eq. 6})$$

以上のように生体膜透過機序との関係からは、化学物質の立体的かさ高さが取り込み制約要因として働き得ることが明らかである。

(2) 魚の鰓の構造と透過性

魚において化学物質の取り込みは鰓以外にも皮膚や消化管からでも起こり得るものの、皮膚は組織の密度が高く、疎水性と親水性の複数の層で構成されているため、その透過性は相対的に低い¹³⁾。また、消化管を介した取り込みよりも鰓を介した直接濃縮の経路が重要と考えられている^{14), 15)}。特に淡水魚では浸透圧調節のため消化管からの水の吸収は殆ど無いと考えられることから、鰓が最も重要な取り込み経路と考えられる。鰓は膜が薄く、体表面の2~10倍の面積を持ち、拡散効率が高い構造であることから、特に化学物質を取り込み易い部位と考えられる。

① 鰓の構造

鰓は突起やひだの形成によって表面積を増大した薄い上皮と、発達した毛細血管床を備えることによってガス交換を効率よく行う主要な呼吸器である¹⁶⁾。鰓の上皮細胞は呼吸細胞 (Respiratory cells) と呼ばれ、主にガス交換が行われる。また、鰓の上皮である呼吸細胞は細胞間がTight junctionで繋がっており、物質は単純拡散では比較的透過しにくいと考えられている¹⁷⁾。鰓の組織にはこの他に非呼吸細胞の塩類細胞 (Chloride cells) と少数の粘液細胞が存在する。この塩類細胞は、淡水魚では1つの細胞で存在し、隣接する呼吸細胞との間には同様なTight junctionで繋がっているが、海水魚では複数の塩類細胞が開口部を共有して鉗合 (互いに絡み合った状態) し、短くかつ浅いTight junction (Leaky junction) で繋がった複合体となる^{16), 17)}。これによって外界の媒体と血液が実質的にこのjunction部位で接し、leakyな深い空洞が形成される。淡水魚では塩類細胞のLeaky junctionは存在しない。

② 鰓における物質の透過経路

鰓の構造と透過経路、さらにはその機序との関係を整理するとTable 2が得られる。これより濃縮性が懸念されるような疎水性 (Hydrophobic) の化学物質は呼吸細胞の経細胞経路 (Transcellular pathway) で取り込まれ、単純拡散の支配を受けることが分かる。立体的にかさ高い化学物質は取り込みも制約され、生物濃縮性も低下するものと考えられる。なお、塩類細胞を介する場合や傍細胞経路 (Paracellular pathway) では、多糖類などの高分子も取り込まれ得ることが示

唆されるが、これらはいずれも親水性 (Hydrophilic) の高分子であり、濃縮性が懸念されるような疎水性を有するものではないと解釈される。

以上のとおり、疎水性の化学物質の水から魚への取り込みは主に鰓の呼吸細胞膜を介して行われ、単純拡散の機序の支配下にある。そしてこのことから化学物質分子の立体的かさ高さが取り込み制約要因として働き得ること、従って、この立体的かさ高さに着目した閾値を定義し得ることが理論的に予見される。

Table 2 Various pathways through a gill in consideration of its morphological structure

	Respiratory Pathway	Nonrespiratory Pathway (through chloride cell etc.)
Transcellular pathway	<ul style="list-style-type: none"> • Related compounds : Small molecules (Hydrophobic and hydrophilic molecules) • Estimated mechanism : Simple diffusion in the membrane of respiratory cells • Estimated controlling factor : Hydrophobicity and the steric size of molecules 	<ul style="list-style-type: none"> • Related compounds : Hydrophilic macromolecules • Estimated mechanism : Energy-dependent active transport or vesicular transport through the tubulovesicular system of chloride cells • Estimated controlling factor : Uncertain
Paracellular pathway	<ul style="list-style-type: none"> • Related compounds : Hydrophilic small molecules (excluding ions) • Estimated mechanism : Flux or Diffusion in aqueous phase through the deep tight junction between respiratory cells • Estimated controlling factor : Steric size of molecules 	<ul style="list-style-type: none"> • Related compounds : Hydrophilic small molecules (including ions) and hydrophilic macromolecules • Estimated mechanism : Flux or Diffusion in aqueous phase through a shallow tight junction (a leaky junction) or the tubular reticulum in chloride cells.

Table 3 Threshold values with regard to MW proposed for the uptake of several compounds

No.	Researcher (Year)	Compound	Fish species	Threshold [Related BCF]
1	Zitko <i>et al.</i> (1976) ¹⁸⁾	11 halogenated biphenyls and 2 halogenated benzenes (MW: 223~546)	Atlantic salmon	MW 600 [BCF 0]
2	Anliker <i>et al.</i> (1988) ¹⁹⁾	23 disperse dyestuffs, 16 halogenated aromatic hydrocarbons, 2 organic pigments, 1 optical brightener and 1 triazine herbicide (MW: 147~944, logP : 1.77~11.20)	Unexplained	MW 500 [BCF < 100]
3	Dimitrov <i>et al.</i> (2003) ²⁰⁾	610 nonionic compounds, 84 ionic compounds (MW: Unexplained, logP : -3.98~13.98)	Unexplained	MW 700 [BCF < 100]
4	Martin <i>et al.</i> (2003) ²¹⁾	5 perfluorocarboxylates, 2 perfluorosulfonates (MW: 400~714, Number of fluorine atoms: 13~27, Perfluoroalkyl chain length: 6~13)	Rainbow trout	Uncertain (MW > 700)
5	Brooke <i>et al.</i> (1986) ²²⁾	ca. 30 Chlorohydrocarbons (MW: ca.100~ ca.400)	Unexplained	Uncertain [Maximum BCF at around MW 300]
6	Yakata <i>et al.</i> (2003) ²³⁾	7 Aryl fluoroalkyl ethers (MW: 292~498)	Carp	Uncertain [Maximum BCF at MW 300~430]

(3) 分子のかさ高さに着目した閾値の定義の事例

化学物質の立体効果の記述子には様々なものがあるが、生物濃縮性の解析で用いられた代表的なものの解析事例について以下に述べる。

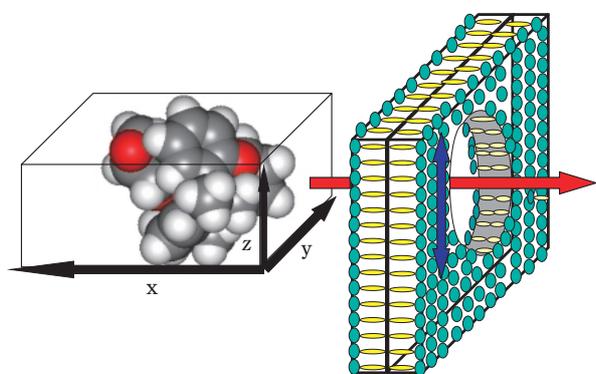
① 分子量

Zitkoらはサケを用いてHalogenated biphenyl類など13物質の濃縮性の評価結果から、取り込み制約の閾値として分子量 (MW) 600を提案した¹⁸⁾。これ以降の様々な化学物質を対象にした多くの解析結果をTable 3に示した。これより、ほとんどのMWの閾値は最大で700付近にあるものと考えられる。ただし、Perfluorinated acid類のようなフッ素含有率の高い化学物質ではMW 700を超えてもBCFが高くなる可能性が示唆された。その最大の理由としては、フッ素原子の密度の大きさが挙げられる。すなわち、ファンデルワールス半径を基準に水素と比較するとその密度は約14倍であることから²⁴⁾、分子量を記述子とした場合には分子の立体的かさ高さをかなり過大評価することになる。フッ素原子以外では臭素原子やヨウ素原子は比較的密度が大きいが、フッ素含有の化学物質でのみ上記のような逸脱事例が報告されているのは、フッ素原子が相対的に小さく、そのため分子中により高比率で含有され得るためと考えられた。

② その他の立体的かさ高さの記述子

分子容 (MV) については、14種の魚種で測定された多様な構造の128物質のBCFとの関係が解析され、MVの増加に伴いBCFが低下する傾向を示し、取り込み制約の閾値がMV 400 ~ 500cm³/mol付近にあると推測されている²⁾。次いで、Effective cross sectional

diameter (D_{eff} 、分子力場計算などで最適化した3次元構造が入る最小の大きさの直方体の 縦・横・高さのうちで2番目に小さい長さ、Fig. 5) については、グッピーを用いてHalogenated aromatic hydrocarbon類13物質のBCFとの関係から、 D_{eff} が0.95nmを超える化学物質は生体膜を透過し得ないと結論されている²⁵⁾。この報告以降も、 D_{eff} については様々な閾値が報告されている。一方、Maximum diameter (D_{max} 、分子力場計算などで最適化した3次元構造が入る最小の大きさの直方体の 縦・横・高さのうちで最も大きい長さ) については694の多様な化学物質の種々の魚種に対するBCFの解析から、 D_{max} 14.7Å (1.47nm) 以上の化学物質は高濃縮 ($BCF > 5000$) にならないことが報告されている²⁰⁾。



The minimum diameter of the circular cylinder circumscribing the conformation of a molecule which is optimized by molecular mechanics etc., or the second-longest axis of the box (y axis) which circumscribes the optimum conformation. The diameter is also expressed as the “minimal internal cross section”.

Fig. 5 Effective cross sectional diameter (D_{eff})

③ どの立体的かさ高さの記述子が有効であるか

以上のように様々な記述子の有効性が報告されているが、ここで立体配座の自由度の小さいrigidな化学物質とこれがより大きいflexibleな化学物質が存在することを考慮すると、どの記述子が原理上最適であるかを判断することは容易ではない。ただし、これら記述子の間には相互に相関性があると期待できることや、算出の容易さと再現性の高さを考慮すると、分子量 (MW) は非常に有効な記述子であると言える。

(4) 化審法の既存点検データでの検証

化審法の既存化学物質の点検データについてBCFと分子量の関係を図6に示した。これから分かるように分子量700以上の領域では高濃縮性となった事例は認められない。また、化審法の新規物質(構造が特定できる763の新規物質)に対しても同様の結果が

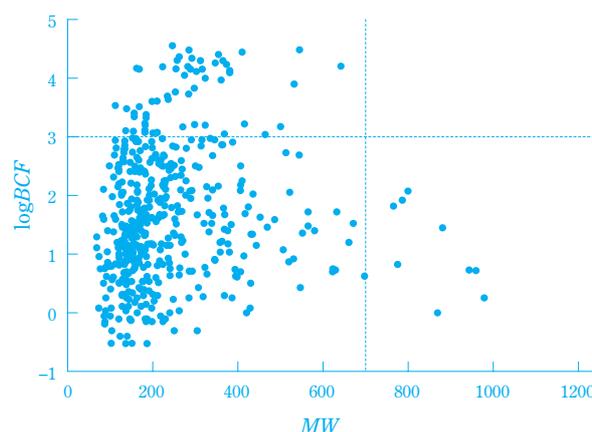


Fig. 6 Relationship between $\log BCF$ and MW of existing chemicals under the Chemical Substances Control Law of Japan

報告されている²⁶⁾。

(5) 取り込み制約の閾値の提案

疎水性物質の取り込みの理論および鰻の呼吸細胞膜の特性等を考慮すると、化学物質分子の立体的かさ高さが取り込み制約要因として働き得ること、従って、この立体的かさ高さに着目した閾値を定義し得ることが理論的に説明される。実際の魚での濃縮性評価における事例からも分子量700以上では濃縮の可能性はほとんどないと推察された。したがって、濃縮性に関する化学物質分子の取り込みの閾値として分子量700が提案できると考えられる。ただし、Perfluorinated acid類のような特殊な事例も存在することから、分子量を記述子とした場合の取り込み閾値の適用には注意が必要である。

化審法審査における閾値の導入とその意義

化審法の審査においても、このような生体膜透過の立体障害の観点に基づいて「分子量800以上の化学物質については生物の体内に蓄積されやすいものではないものとして取り扱う」とする局長通知が2004年に出された。その結果、 $\log P$ の大小に関わらず分子量がその閾値を超える化学物質は低濃縮性と判定され、魚を用いる濃縮性試験は免除されることになった(ただし、ハロゲン元素を2個以上含む化学物質等の場合の閾値は分子量1000以上であり、新規構造で濃縮性が予測困難な物質には閾値の規定は適用されない)。

化審法の濃縮性の審査にこの閾値による判定が導入されたことにより、これまで試験実施が困難であった多くの化学物質について、濃縮性の評価を簡便に行うことができるようになった。

おわりに

化学物質の安全性評価のための規制が多様かつ網羅的な内容に移行しつつある一方で、そのような規制を柔軟かつ効果的に進めるために、試験データの共有化あるいは定量構造活性相関(QSAR)やカテゴリアプローチによる類推評価等の方策が国内外で検討されている。適用性が広く、かつ、精度の高い類推評価法を開発するためには対象とする事象の原理を理論的に解析することが極めて重要になる。今後このような取組みを積極的に展開して精度の高い安全性評価を効率的に行うこととし、より安全な化学物質の創生に貢献していきたい。

引用文献

- 1) T. Nishihara, S. Saito and M. Matsuo, "Ecological issues and environmental impact assessment", P. N. Cheremisinoff, Gulf publ. (1977), p.707.
- 2) 西原 力, 齋藤 昇二, 松尾 昌とし, 衛生化学, **39**, 494 (1993).
- 3) 高橋 正, 仲井 俊司, JIS Z7260-117: 2006分配係数(1-オクタノール/水)の測定・高速液体クロマトグラフ(HPLC)法解説, 日本工業規格 (in Press).
- 4) 仲井 俊司, 齋藤 昇二, 瀧本 善之, 有本 洋一, 環境化学, **15** (1), 27 (2005).
- 5) 古賀 直文, "生体膜と膜透過", 中垣 正幸 編, 南江堂 (1964), p.46.
- 6) J. McKim, P. Schmieder and G. Veith, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **77**, 1 (1985).
- 7) M. C. Barber, L. A. Suarez and R. R. Lassiter, *Environ. Toxicol. Chem.*, **7**, 545 (1988).
- 8) F. A. P. C. Gobas and H. A. Morrison, "Handbook of property estimation methods for chemicals, Environmental and health sciences", R. S. Boethling and D. Mackay ed., CRC Press LLC. (2000), p.189.
- 9) T.-X. Xiang and B. D. Anderson, *Biophys. J.*, **75**, 2658 (1998).
- 10) A. Opperhuizen and D. T. H. M. Sijim, *Environ. Toxicol. Chem.*, **9**, 175 (1990).
- 11) 山口 明人, "続医薬品の開発4, 薬物の生体膜輸送と組織標的化1", 寺田 弘他編, 廣川書店 (1991) p.29.
- 12) W. L. Hayton and M. G. Barron, *Environ. Toxicol. Chem.*, **9**, 151 (1990).
- 13) A. Spacie and J. L. Hamelink, "Fundamentals of aquatic toxicology", R. Petrocelli and S. M. Petrocelli ed., McGraw-Hill (1985) p.495.
- 14) D. J. Randall, D. W. Connell, R. Yang and S. S. Wu, *Chemosphere*, **37**, 1263 (1998).
- 15) R. Yang, V. Thurston, J. Neuman and D. J. Randall, *Aquat. Toxicol.*, **48**, 109 (2000).
- 16) P. Payan, J. P. Girard and N. Mayer-Gostan, "Fish physiology Vol.10, Gills Part B" W.S. Hoar and D. J. Randall ed., Academic Press (1984), p.39.
- 17) C. Sardet, M. Pisam and J. Maetz, *J. Cell Biol.*, **80**, 96 (1979).
- 18) V. Zitko and O. Hulzinger, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **16**, 665 (1976).
- 19) R. Anliker, P. Moser and D. Doppinger, *Chemosphere*, **17**, 1631 (1988).
- 20) S. D. Dimitrov, N. C. Dimitrova, J. D. Walker, G. D. Veith and O. G. Mekenyan, *QSAR Comb. Sci.*, **22**, 58 (2003).
- 21) J. W. Martin, S. A. Mabury, K. R. Solomon and D. C. G. Muir, *Environ. Toxicol. Chem.*, **22**, 196 (2003).
- 22) D. N. Brooke, A. J. Dobbs and N. Williams, *Ecotoxicol. Environ. Safty*, **11**, 251 (1986).
- 23) N. Yakata, Y. Sudo, Y. Yakabe, H. Tadokoro, H. Fukui, K. Sanechik and M. Ikeda, *Chemosphere*, **51**, 153 (2003).
- 24) 石川 延男, "フッ素化学物質の合成と機能", シーエムシー (1987) p.1.
- 25) A. Opperhuizen, E. W. v. d. Veide, F. A. P. C. Gobas, D. A. K. Liem and J. M. D. v. d. Steen, *Chemosphere*, **14**, 1871 (1985).
- 26) 櫻谷 祐企, 笠井 健二, 野口 良行, 西原 力, "化審法新規化学物質の生物濃縮性予測, 第31回構造活性相関シンポジウム講演要旨", K18 (2003).



仲井 俊司
Shunji NAKAI

住友化学株式会社
生物環境科学研究所
主任研究員



齋藤 昇二
Shoji SAITO

住友化学株式会社
生物環境科学研究所
研究グループマネージャー
主席研究員 薬学博士



高野 光太郎
Kotaro TAKANO

住友化学株式会社
生物環境科学研究所
主任研究員

計算機シミュレーションによる 材料の光学特性の予測

住友化学(株) 筑波研究所
善 甫 康 成
石 田 雅 也
秋 野 喜 彦

Numerical Study of Materials for Optical Properties – Predictions for Materials Design –

Sumitomo Chemical Co., Ltd.
Tsukuba Research Laboratory
Yasunari ZEMPO
Masaya ISHIDA
Nobuhiko AKINO

Time dependent density functional theory has been applied to the study of optical responses in the conjugated polymers such as poly(9,9-dialkyl-fluorene) and dielectric responses in semiconductors such as C, Ge, Si, and AlGaAs. In this study, real-space and real-time calculation techniques are used for the electronic states instead of the conventional basis-expansion techniques. Our method seems more efficient since a relatively small number of meshes is required for obtaining results with reasonable accuracy, which depends on an adjustable parameter, the total number of time steps. The methods and the calculations of optical and dielectric properties will be described in detail.

はじめに

最近のIT関連材料の技術革新は非常に早い。インターネットの普及に伴い、PCはもとより携帯電話やテレビなど、通信技術と表示装置の発達には目覚しいものがある。それに伴い、多くの発光材料が開発されていることは、特に注目すべきものである。一方では、計算機技術の発展とその利用技術の進歩により、物性を解析し予測する技術が急速に進歩してきている。数年前までには考えられないような大規模な計算が日常的に行われており、その解析結果が材料開発にフィードバックされてきている。

発光材料の光学特性に関する、従来の量子化学計算においては、材料のHOMO-LUMOを計算し、発光波長や吸収波長の予測に充てていた。しかし、エネルギーギャップ等の限られた情報に基づく解析であり、十分とは言えるものではなかった。一方、ここ数年の間における計算機利用技術の急速な進歩としては、密度汎関数法 (Density Functional Theory : DFT) の利用が挙げられる^{1)–4)}。この密度汎関数法は、比較的良好な精度を維持しつつ、高速に計算を進めることができるため比較的大きな分子等の解析

においても実績を挙げてきている。最近の代表的な量子化学計算プログラムにも、この方法に関連した幾つかの手法が導入されている。

密度汎関数法の利用技術においては、計算を効率的に進める手法として、Car-Parrinello法⁷⁾、あるいは共役勾配法^{8), 9)}など多くの改良がなされてきた。それらに加え特に最近、注目されてきているものが、時間依存密度汎関数法 (Time Dependent Density Functional Theory : TDDFT) と呼ばれる手法である^{10), 11)}。密度汎関数法は基底状態の理論であるため、発光に重要な励起状態を完璧に記述するものではないが、それをある程度解決するものとして期待されている手法である。我々も高分子LED等の発光材料に関連し、数年前よりこの手法を利用し、研究を進めてきた。ここでは、この時間依存密度汎関数法とその活用について、その適用例や今後の発展について報告する。

構成は、以下のとおりである。まず時間依存密度汎関数法について簡単に説明を行ったあと、発光・吸収スペクトルの解析、誘電率および光学定数の算出について密度汎関数法を応用した例を紹介する。最後にまとめと今後の発展について述べることとする。

時間依存密度汎関数法

材料の解析を進めるには電子状態を解く必要がある。その際、重要かつ困難なことは多体問題を解かなければならないことである。実際、相互作用をしている多数の電子の方程式をそのまま解くわけにはいかないため、通常一電子近似を用いる。多体に関連する交換相関相互作用を表すために、密度汎関数法では、交換相関項を導入する。密度汎関数法の歴史は古く1964年HohenbergとKohnが、外部相互作用のある系の全エネルギーは電子密度の汎関数として表されることを示したこと、1965年にKohnとShamが、独立系の一粒子波動関数から全エネルギーを計算できることを示したことに基づいている^{1), 2)}。この密度汎関数法の基本となる方程式はKohn-Sham方程式と呼ばれ、(Eq. 1)のように表される。

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + \sum_a V_{ion}(\vec{r} - \vec{R}_a) + V_{e-e} + \mu_{xc}(n(\vec{r})) \right\} \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{Eq. 1})$$

ここで、 $V_{ion}(\vec{r} - \vec{R}_a)$ は原子と電子の相互作用、 V_{e-e} は電子間のクーロン相互作用、 μ_{xc} は交換相関ポテンシャルを表す。なお、陽に表記する場合を除き、表式は $\hbar = m = e^2 = 1$ の原子単位系を用いることとする。電子密度は $n(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2$ で表され、 $\psi_i(\vec{r})$ は電子の波動関数を表す。ここで i はバンドを示す。交換相関項は局所的に一律な電子の電荷密度による交換相関エネルギーの汎関数形で記述することにより、一般に利用しやすい形となり、広く用いられるようになった^{3), 4)}。もちろん現在も多くの改良が加えられている。

密度汎関数法は基底状態を基にしているため励起状態を記述するには不十分である。そこで、電子状態を時間依存させることにより励起状態を表す時間依存密度汎関数法 (TDDFT) が、RungeとGrossにより1984年に提唱された¹⁰⁾。

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + \sum_a V_{ion}(\vec{r} - \vec{R}_a) + V_{e-e} + \mu_{xc}(n(\vec{r}, t)) + V_{ext}(\vec{r}, t) \right\} \psi_i(\vec{r}, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(\vec{r}, t) \quad (\text{Eq. 2})$$

この手法は、ポテンシャル部分が時間に依存する場合、例えば時間によって変動する電場や磁場中での電子の振舞いや、断熱近似が成り立たないような化学反応を扱う場合などに利用される。これらの現象解析においては、励起状態を扱う必要があるが、これまでの計算例などから経験的に、このような励起状態をTDDFTは良く記述できることが分かってきた。ただし、この手法は密度汎関数理論が前提であり、正しい結果が理

論的に保証されるのは基底状態に対してのみであることから、現在発展中の方法といえる。

通常この種の解析には平面波や原子軌道、Gaussian等の基底関数で波動関数を展開する手法が用いられるが、我々がこのTDDFTを利用するために用いたのは、基底を用いず実空間・実時間を用いる解析手法である¹¹⁾。これはプログラムが簡便になることと直感的に理解できるという利点があるからである。また、実時間を用いているため、計算する全時間ステップがそのまま精度につながる。もちろん計算には多くの計算資源を必要とするが、これは最近の計算機の進歩に合致した方法といえる¹²⁾。

一般的な量子化学計算プログラムとして知られているGaussian等でも、多体問題の基本的な近似法の一つであるランダム位相近似を用いたTDDFTが取り入れられており、簡便な方法として利用されている¹³⁾。我々も材料の解析を行うために、これらの手法を組み合わせて利用している。

発光・吸収スペクトルの解析

高分子LEDは、次世代の表示あるいは照明用途として期待が寄せられている。高分子LEDはFig. 1に示すように、陰極と陽極の間に高分子を用いた発光層を挟んだ単純な構造をしているところが特徴であり、発光層に注入された電子とホールが再結合をすることにより発光する。その際、LED素子の発光色はポリマーの特性により決定されるため、発光材料の光学特性を予測する事は、開発において非常に重要になる¹⁴⁾。

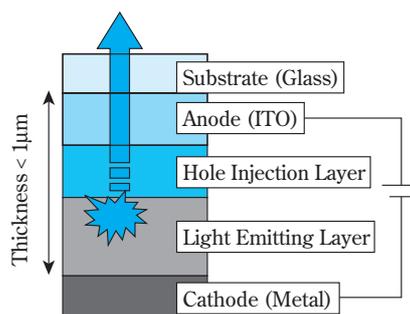


Fig. 1 Structure of Polymer LED

本節においては、上述したように、材料の光学的特性を解析するために最適な手法と考えられるTDDFTを用いて行った高分子LED材料の発光・吸収スペクトルに焦点をあてた解析について紹介する¹⁵⁾。

計算手順は以下の通りである。まず基底状態における電子状態を、局所密度近似 (Local Density Approximation : LDA)^{3), 4)}を用いた密度汎関数法 (Eq. 1) に

より求める。その際、上述したように波動関数を基底より展開するのではなく、計算に用いる実空間を等間隔のメッシュに細分し、各メッシュにおける波動関数を直接扱う。従って、メッシュサイズが計算精度に直結する。本節における計算では、等間隔メッシュ $d \sim 0.3\text{\AA}$ 程度を用いた。このメッシュサイズにより、炭化水素系の全エネルギーにおいては $\sim 0.1\text{eV}$ の精度が得られる。次に、この最適化された電子状態に外部から摂動

$$i(t=0) = e^{ikx} i(0) \quad (\text{Eq. 3})$$

を加え、それに伴う波動関数の時間発展を追跡する(ここで、 e^{ikx} 項は x 方向の $t=0$ による摂動を表し、 x 方向に瞬間的に電場を印加したことに相当する)。波動関数の時間発展は、時間発展演算子を用いて、

$$i(t) = e^{-iHt} i(0) \quad (\text{Eq. 4})$$

で与えられる。実際の計算においては、時間発展演算子 e^{-iHt} を、4次までTaylor展開することにより行った。

光学的な応答は、次式で与えられる強度関数 $S(\omega)$ から求めることができる。

$$S(\omega) = \frac{2m}{\hbar e^2} \text{Im} \chi(\omega) \quad (\text{Eq. 5})$$

ここで、 $\chi(\omega)$ は動的分極率を表し、

$$\chi(\omega) = \frac{1}{k} \int dt e^{-i\omega t} \mu(t) \quad (\text{Eq. 6})$$

で与えられる。ここで、 $\mu(t)$ は、時間依存の双極子モーメント

$$\mu(t) = \frac{e^2}{\hbar} \int dt e^{i\omega t} \chi(\vec{r}, t) \quad (\text{Eq. 7})$$

を表す。

実時間法でTDDFTを解く場合、時間ステップの幅 Δt と総時間ステップ数 N_t が重要となる。Fig. 2は、 C_{60} について、時間ステップ $\Delta t = 0.001\hbar/eV$ を用い、総時間ステップ数 $N_t = 2,000$ の場合と $N_t = 5,000$ の場合を比較したものである。得られるエネルギーの解像度は時間を長く取った方が明らかに改善されているのが分かる。特に低エネルギー側の吸収ピークが ~ 3.5 、 ~ 4.4 及び $\sim 5.6\text{eV}$ に見られるようになる。これらは、実験的に観測される ~ 3.8 、 4.8 及び 5.8eV と良く一致している。一方、 $N_t = 2,000$ の場合にはこれらのピークは見られないことから、時間発展が不十分である

と言える。この例から分かるように、総時間ステップ数 N_t はエネルギーの有効解像度を定める重要なパラメータである。また一方で、 Δt は系のエネルギーが保存するような大きさに設定する必要がある。これらの点が、TDDFTを実時間にて解く場合の注意点として挙げられる。試験的に行った炭化水素の計算により、 $N_t \Delta t = 10\hbar/eV$ であれば $\hbar/N_t \Delta t = 0.1\text{eV}$ 程度の分解能が得られる事を確認した。なお、擬ポテンシャルはTroullier-Martins型の分離形^{5), 6)}と交換相関エネルギーは局所密度近似(LDA)^{3), 4)}を用いた。実空間の計算におけるもう1つの利点は、原子数を N_a 、次元数を D とした場合、CPU時間が $N_a D \sim N^2$ のオーダーとなるため、大きな系を扱うことができる点、さらに実時間解析によりFig. 2に示したように任意のエネルギー領域全体にわたるスペクトルプロファイルが一度の計算により得られる点が挙げられる。

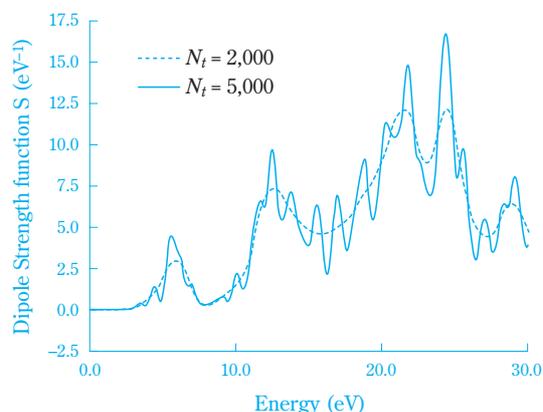


Fig. 2 Strength function of the molecule C_{60} . The solid and dashed lines correspond to $N_t = 5,000$ and $2,000$, respectively

典型的な青色の高分子LED材料として良く知られている9,9-dialkyl-fluoreneについて、TDDFTを用い吸収・発光スペクトルを求めた結果をFig. 3に示す。得られたスペクトル形状およびピーク位置を実験結果と比較してみると、非常によく一致していることが分かる。特に吸収ピークについては390nm付近のピーク波長が実験と計算でほぼ一致しており、TDDFTによる計算の効果が得られているものと思われる。一方、実験では発光スペクトルの450nm付近にサブピークを持っており、この計算では現れていないが、420nm付近の主ピークでは計算および実測ともほぼ一致していることがわかる¹⁶⁾。

次に、fluorene-amine間の二面角と吸収スペクトルとの解析を行った。Fig. 4にあるような9,9-dipropyl-fluoreneとtriphenylamineについて、結合の二面角を変え吸収スペクトルへの影響をTDDFTにより解析し

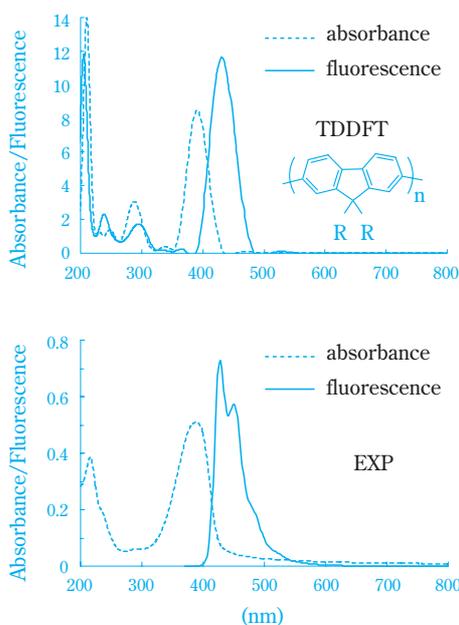


Fig. 3 Calculated (upper) and experimental (lower) optical properties of fluorene

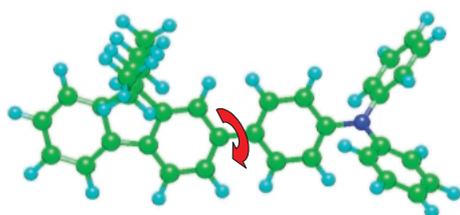


Fig. 4 Dihedral angle between 9,9-dipropyl-fluorene and triphenylamine, whose angle is \pm about 140° in the optimized structure

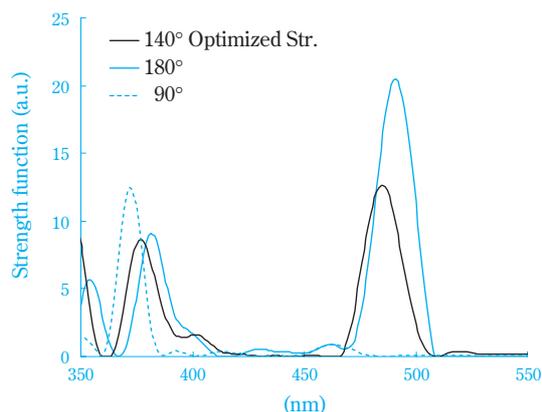


Fig. 5 Dihedral angle dependence of absorption spectra

た結果をFig. 5に示す。安定構造である $\pm 140^\circ$ 付近では、吸収スペクトルのピークが $\sim 485\text{nm}$ にある。一方、結合位置におけるベンゼン環どうしが平行になる $\pm 180^\circ$ 付近では、ピークは $\sim 490\text{nm}$ と長波長化する

が、吸収強度は強くなる。さらに、結合位置におけるベンゼン環どうしが垂直になる $\pm 90^\circ$ 付近ではピークは 370nm と短波長化するが、吸収強度はそれほど変わらないことが分かる。長波長化する場合は、波動関数の共役が非局在化し、逆に短波長化する場合は共役がより局在化するためである。

このように、TDDFTを用いた解析を行うことにより、分子の構造から光学特性を予測することができる。従って、必要な光学特性に合わせ、分子構造を変えて設計していくことも可能になるものと思われる。

誘電率と光学定数の算出

電子デバイスの特性を左右する誘電関数は物質や構造により大きく変わる。また動的な特性が必要とされることも多い。誘電関数は、一般に静的な電子状態の固有値を求め、外場に対する応答として求められる。従って、TDDFTは材料の光学特性や誘電関数のような時間依存の現象を解析する有用な方法としても期待されている。例えば、電子デバイスの増幅特性を表す相互コンダクタンスは材料の誘電関数と直接関連しているため、これを算出することによりデバイスの増幅特性を予測することが可能となるはずである^{17), 18)}。

計算の方法は、前述のTDDFTの基本方程式を次のように変形して解析を行う。対象となる物質は半導体や酸化物などの結晶である。系のハミルトニアンにおいて、電磁場との相互作用はクーロン場 $V(\vec{r})$ の中に入れ、これが周期境界条件およびベクトルゲージ場 $\hat{z}A(t)$ を満たすようにする。この場合ゲージ場は \vec{r} に依存せず一定となり、電場は次のように表すことができる。

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}V - \hat{z} \frac{d\vec{A}}{dt} \quad (\text{Eq. 8})$$

これを元にラグランジアンを作り、一般化された運動方程式から、誘電関数は次のように表すことができる。詳細は文献 8)を参考されたい。我々の誘電関数の計算では、系に $t=0$ で、刺激 $A(0^+) = A_0$ を与える。これは電場が短時間誘起されたことに対応する。分極場は $-dA(t)/dt$ で与えられるので、表面電荷 $(t) = dA(t)/4 dt$ について時間発展をさせる。誘電関数 (ϵ) は、(Eq. 9)で表されるため、

$$\frac{1}{(\epsilon)} - 1 = \frac{1}{A_0} \int_{0^+}^{\infty} e^{i t - t} \frac{dA(t)}{dt} dt \quad (\text{Eq. 9})$$

分極場のフーリエ係数として求めることができる。ここで (ϵ) は非常に小さな数で (ϵ) の虚数部を導入するための定数である。

我々の実際の計算では、まず実空間で等間隔メッシュを用いて、 $A=0$ の条件下で静的に基底状態の電子密度を求め、続いて時間発展を行う。メッシュ間隔は精度に関連しており、例えばダイヤモンドなどでは 0.1eV の精度を出すために、 $d\approx 0.3\text{\AA}$ のメッシュが必要である。この計算では $d\approx 0.45\text{\AA}$ 、時間発展ではステップを $\Delta t\approx 0.001\hbar/eV$ とした。総ステップ数は、 $N_t=20,000$ とした。この総ステップ数は誘電関数を精度よく再現する程度に長く取る必要がある。総ステップ数が短いと、前述したように特に低エネルギー領域の応答の解像度が低下することになる。ここで扱う周期系では、単位セル当たり8個の原子を配置し、各セルを 16^3 点(ダイヤモンド)あるいは 12^3 点(その他の系)で分割した。擬ポテンシャルは前節の場合と同様、Troullier-Martins型の分離形^{5), 6)}と交換相関エネルギーは局所密度近似(LDA)^{3), 4)}を用いた。

基本的な半導体材料(C, Si, Ge, AlGaAs)について、得られた結果をFig. 6、7、8に示す。誘電関数の算出に当たっては、バンド内にプラズマ振動に関連したピークが現れるため、算出されたバンドギャップ以下の $\text{Im}(\epsilon(\omega))$ はゼロであるとして補正を行い、Kramers-Kronigの関係式により、 $\text{Re}(\epsilon(\omega))$ を算出した。密度汎関数法の枠組みの中での計算であるため、ピークの立ち上がりは実測と比べて低エネルギー側に位置するが、いずれの場合においても誘電関数の実部・虚部ともに、その分散形状をよく再現することが分かる。また、高エネルギー領域で実測とのズレが生じているが、低エネルギー領域では計算結果と実験結果は良い一致を示している¹⁹⁾。ダイヤモンドにおいては全領域にわたり、良い一致を示している

が、特に、静的な誘電関数 $\epsilon(0)$ に関しては、実験と非常によく一致している。

化合物半導体 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ の組成 x を変え誘電関数 $\epsilon(0)$ をプロットしたものがFig. 7である。実測値 $\epsilon(0)=12.4$ ($x=0$)および $\epsilon(0)=10.06$ ($x=1$)は、よく一致をしており、計算値は $\epsilon(0)$ は 13.36 ($x=0$)から 10.60 ($x=1$)まで単調に減少する。 $x=0.45$ 付近で伝導帯の極小値と価電子帯のエネルギーバンドの分離が Γ 帯からX帯に変わるため誘電関数 $\epsilon(0)$ も同様に変化を示す様子も見られる。

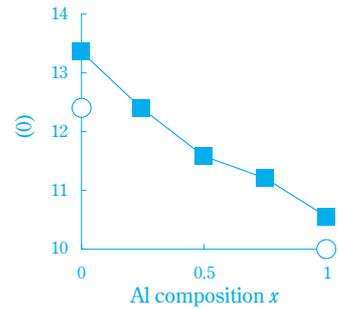


Fig. 7 The calculated static dielectric constant shown by squares is plotted as the composition of aluminum x in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

Fig. 8は、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ の組成比 x に対する誘電関数の周波数依存性を示す。吸収スペクトルに関連する虚数部において、バンド中での対称性より、ギャップを挟んだバンドに対応したピーク E_1 と E_2 の2つのピークがある。 E_1 ピーク(2.0eV 付近)が E_2 ピーク(3.5eV 付近)より小さく算出される。これはLDAに起

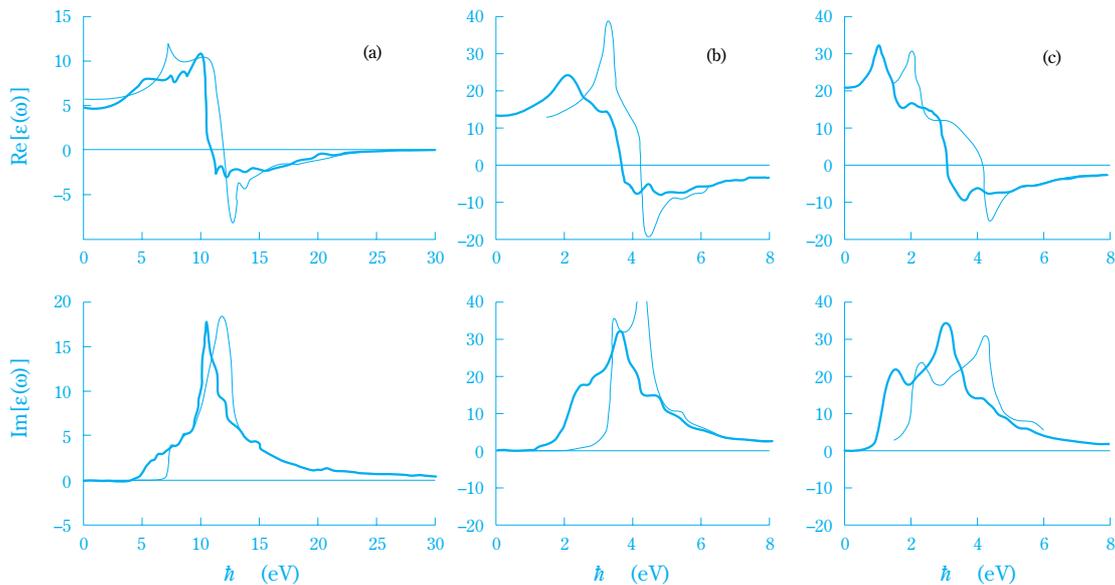


Fig. 6 The real and imaginary part of the dielectric functions for (a) diamond, (b) silicon and (c) germanium. Thick and thin lines represent the calculated and experimental value, respectively

因するものであることが知られており、今後改良を行わなければならない大きな課題である。

なお、ここで求めた誘電関数は電子分極に起因するものであり、配向分極に起因するものについては取り扱えないことに注意する必要がある。また、光学材料の解析に必要な光学定数である屈折率 n 、および消光係数 k については、この誘電関数から求めることができるので、これを用いて材料の光学特性も導くことができる。

ここではTDDFTを用いて単純な物質と組成からなる結晶系における誘電関数や光学特性を算出する手法について紹介した。もちろん多様な層構造を含んだ、より大きな系での解析も基本的に可能である。今後の計算機の発達に伴い、この種の解析ができるようになるものと期待している。

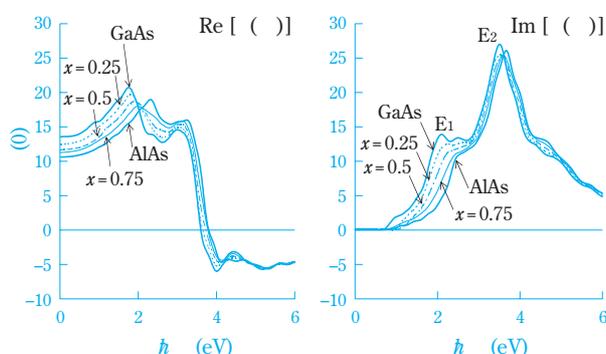


Fig. 8 Dielectric properties of $\text{Al}_x \text{Ga}_{1-x} \text{As}$. Solid lines represent those of GaAs and AlAs respectively. Dashed, dashed-dotted and dashed-two-dotted lines show those of $\text{Al}_x \text{Ga}_{1-x} \text{As}$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$). Calculated static dielectric constants $\epsilon(0)$ are 13.36 ($x=0$) and 10.60 ($x=1$), compared to those of experimental values 12.4 ($x=0$) and 10.06 ($x=1$)

まとめと今後の技術発展

最近注目されているTDDFTについて実空間・実時間の計算法を紹介した。励起状態をある程度記述することができるため、発光材料の解析に用いることができるものと思われる。この報告では、共役高分子の光学的性質、および半導体材料の誘電関数に関する計算結果の一部を紹介した。また、誘電関数から光学材料の解析へも展開可能であり、大いに期待が持てる手法といえる。

この手法の特徴として、比較的少ないメッシュ数での計算にも関わらず、実測と比較的良好な一致を示す結果が得られることと、精度がステップ数によるため必要な精度に合わせた計算をすることができ

る点があげられる。また、一度の計算により、任意のエネルギー領域における吸収・発光スペクトルや誘電関数を算出することが出来るので、更に都合がよい。もちろん十分な計算資源があることが前提である。

材料開発において極めて重要な物性である材料の電気的特性や光学的特性等の時間依存の現象解析がTDDFTにより可能になり、将来の材料の開発への基礎が出来上がったと、我々は確信している。

最後に、この報告では手法の概要のみであり、詳細については触れることができなかった。これについては添付する文献リストを参照していただければ幸いである。

謝辞

時間依存密度汎関数法の解析については筑波大学物理学系の矢花一浩教授に様々な議論をしていただいた。ここでお礼を述べたい。また、ここで紹介した計算は、NAREGIナノ実証研究の結果と地球シミュレータセンターにおいて計算を行ったものの一部を用いていることを書き添えたい。

引用文献

- 1) P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- 2) W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- 3) D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- 4) J. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev.* **B23**, 5048 (1981).
- 5) N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev.* **B43**, 1993 (1991).
- 6) L. Kleinman and D. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425 (1982).
- 7) R. Car and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985).
- 8) T. A. Arias, M. C. Payne and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev.* **B45**, 1538 (1992).
- 9) F. Shimojo, Y. Zempo, K. Hoshino and Mitsuo Watabe, *Phys. Rev.* **B52**, 9320 (1995).
- 10) E. Runge and E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 997 (1984).
- 11) K. Yabana and G. F. Bertsch, *Phys. Rev.* **B54**, 4484 (1996).
- 12) J. Chelikowsky, N. Troullier, K. Wu, and Y. Saad, *Phys. Rev.* **B50**, 11355 (1994).
- 13) <http://www.gaussian.com/>.
- 14) E. I. Haskal, M. Büchel, P. C. Duineveld, A. Sempel

- and P van de Weijer, *MRS Bulletin* **27**, 864 (2002).
- 15) N. Akino and Y. Zempo, *MRS Proceedings* **846**, DD2.3 (2005).
- 16) A. W. Grice, D. D. C. Bradley, M. T. Bernius, M. Inbasekaran, E. P. Woo and W. W. Wu, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3270 (1990).
- 17) G. F. Bertsch, J.-I. Iwata, Angel Rubio and K. Yabana, *Phys. Rev.* **B62**, 7798 (2000).
- 18) Y. Zempo and N. Akino, *MRS Proceedings* **829**, B9.33 (2005).
- 19) D. E. Aspnes and A. A. Studna, *Phys. Rev.* **B27**, 985 (1983).
- 20) Otfried Madelung (Ed.), "Semiconductors-Basic Data 2nd revised edition", Springer (1996).

PROFILE



善甫 康成
Yasunari ZEMPO
 住友化学株式会社
 筑波研究所
 主席研究員 理学博士



秋野 喜彦
Nobuhiko AKINO
 住友化学株式会社
 筑波研究所
 主任研究員 Ph.D.



石田 雅也
Masaya ISHIDA
 住友化学株式会社
 筑波研究所
 主席研究員

サウジアラビアで ペトロ・ラービグの起工式実施

当社は、サウジアラビアン・オイル・カンパニー（サウジ・アラムコ社）と折半出資の合弁会社ラービグ・リファイニング・アンド・ペトロケミカル・カンパニー（ペトロ・ラービグ社）を設立し、サウジアラビアのラービグにおいて石油精製と石油化学との統合コンプレックス事業計画（ラービグ計画）を推進しております。銀行団とのプロジェクト・ファイナンス契約やエンジニアリング・調達・建設等に関する主要な契約の締結を終え、本年3月19日に現地において、ヌアイミ石油鉱物資源相や齋藤駐サウジアラビア大使をはじめ、日本およびサウジアラビア政府関係者、銀行、コントラクターなどのプロジェクト関係各社の代表らを迎え、ペトロ・ラービグの起工式を実施いたしました。総事業費は98億米ドル、新規設備の完成は2008年第3四半期を予定しております。

ラービグ計画は、サウジアラビア紅海沿岸のラービグにサウジ・アラムコ社が所有する既存製油所にエタンクラッカー、ハイオレフィン流動接触分解装置（HOFCC）や石油化学製品生産設備などを新設し、世界最大級の石油精製と石油化学の統合コンプレックスを建設するもので、競争力のある原料をサウジ・アラムコ社から安定的に供給を受けるとともに、スケールメリットを最大限に発揮し、これまでに比べ飛躍的に収益力の高い石油精製・石油化学事業を展開しようとする計画です。当社は、本計画が、川下産業の発展などを伴って、サウジアラビアの雇用の拡大、産業の多様化に貢献し、同国経済の持続的な発展に資するとともに、日本とサウジアラビア両国の関係のさらなる緊密化の一助となることを期待しています。



起工式のボタンを押す、左から当社 米倉社長、ヌアイミ石油鉱物資源相、サウジ・アラムコ社 ジュマー社長



前列中央が当社 米倉社長

シンガポールでMMAの第三期起工式、第二期竣工式を実施

本年4月6日、当社の100%子会社の住友化学シンガポールは、現地にてメチルメタアクリレート（MMA）の第三期増強の起工式および第二期増強完成の竣工を執り行いました。

当社はMMA事業を基礎化学部門の戦略事業と位置付け、アジア市場を中心に事業拡大を図っており、シンガポールでは、昨年8月には80,000トン/年のMMAモノマー第二プラントが順調に稼動を開始しました。さらに第三期の増強では、MMAモノマー 90,000トン/年、MMAポリマー 50,000トン/年のプラントを建設する計画で、2008年第一四半期の商業運転開始後は、当社はシンガポールにおいてMMAモノマー 223,000トン/年、MMAポリマー 100,000トン/年の能力を有することになります。



MMA第三期起工式、左から当社 渡辺専務、小島駐シンガポール大使、コー経済開発局MD



MMA第二期竣工式 セレモニーを行う、左からリム・フンキャン貿易産業相、当社 渡辺専務

オリセット® ネット ベトナム新工場完成

本年4月、ベトナムでのオリセット® ネットの生産工場が完成しました。同工場は当社との委託製造契約に基づき、Viet Nhat Yarn Spinning Textile Garment Company, Limited（Vinaja社）によってホーチミン市近郊のビンズオン省に設立されました。この工場で生産されるオリセット® ネットは全て当社が購入し、アフリカやアジアを中心に出荷する見込みです。当初の生産能力は年間 300万張となっております。



開所式にて製造開始のボタンを押す、左からVinaja社 Hung社長、当社 米倉社長



Vinaja社

大型液晶テレビ用偏光フィルム設備増設

当社はこのほど、大型液晶テレビ用偏光フィルムの原反について、日本、韓国、中国の各拠点で、合計年産能力3,400万 m^2 の大幅な設備増強を実施することを決定いたしました。完成は2007年6月から7月を予定しています。当社は既に2005年9月に日本と韓国での増強（年産能力1,800万 m^2 ）を決定し、現在、工事を進めています。既存設備とこれらの能力増強を合わせた当社の偏光フィルムの合計生産能力は年産7,600万 m^2 となります。

また、液晶パネルメーカーが大型テレビ用パネルの工場展開を中国で進めていることから、偏光フィルム原反の設備増強に加えて、大型テレビ専用の加工工場の建設を台湾、韓国に次いで中国でも進めてまいります。

大型液晶テレビは、その性能の向上と価格低下により非常に早いスピードで普及してきています。そうした中、液晶パネルの主要部材である偏光フィルムの需要は、画面サイズの大型化とあいまって急増しており、供給能力の確保が強く望まれる状況にあります。一方、当社がかねてから技術開発を進めてきた大型液晶テレビ用の偏光フィルムは、液晶パネルメーカーからその品質・性能について高い評価を頂いており、この分野のスタンダード製品となりつつあります。このような状況から、当社は、現在、進めている設備増強を早期に完成させることに努めると共に、追加の投資により生産能力を大幅に増加させることが必要と判断いたしました。今回の設備は、大型テレビ専用系列とし、最新の技術を織り込み、生産性と品質安定性を一段と向上させる計画です。

この増強により、当社は、日本、韓国、台湾、中国全ての拠点に偏光フィルム生産設備を備えることになり、液晶パネルメーカーの生産拠点展開に応じて、グローバルに製品を供給できる体制が一段と拡充されます。当社は、これにより偏光フィルム事業のさらなる拡大をめざしてまいります。

《設備増強の完成時期》

愛媛工場 07年6月

韓国 07年6～7月
(東友ファインケム(株))

中国 07年7月
(住化電子材料科技(無錫)有限公司)



住化電子材料科技(無錫)有限公司

環境に優しい熱可塑性エラストマー

住友® TPE

TPE (Thermo Plastic Elastomer = 熱可塑性エラストマー) は、ゴムとプラスチックとの両方の性質を持ち、常温では加硫ゴム状のゴム弾性を示す一方、ポリプロピレンや、ポリエチレンなどと同様の成形加工が可能な材料です。低比重でリサイクルが可能なため、環境に優しく、成型加工が容易な高付加価値材料として年々大きな伸びを示しています。

自動車用途

自動車材料には多種の樹脂が使用されています。TPEには燃費改善のための軽量化、成型加工工程短縮・合理化、高機能化、さらにはリサイクル可能であるなどの利点があるため、塩化ビニル樹脂、合成ゴムからの代替が進んでおり、エアバッグカバー、ポディーシール、内装表皮シートなどに使用されています。



その他用途

適度な柔軟性、触感が優れることから、洗濯機給排水ホース、ボールペン・工具などのグリップ等に使用されています。



コンタクト先：機能樹脂事業部 エラストマー部

〒104-8260 東京都中央区新川2-27-1

TEL 03-5543-5452 FAX 03-5543-5277

倒伏し易い良食味米品種向け 水稻基肥一発肥料

楽一®

楽一®はコシヒカリ・あきたこまち・ひとめぼれなどの倒伏しやすい品種の基肥一発肥料として適しています。良食味品種の施肥栽培管理の問題を解決する究極の一発肥料として省力化、収量と品質の安定・向上に役立ちます。

楽一®は被覆配合肥料に倒伏軽減剤「ウニコナゾールP」を添加した水稻の基肥一発肥料です。水稻の節間伸長を抑制し、その倒伏を軽減します。

楽一®の銘柄は楽一®21、楽一®25、楽一®27（以上全層施肥用）、楽一®20S（側状施肥用）の4銘柄があります。品種、地域の施肥条件、施用方法にあったものを選択できます。



コンタクト先：肥料・資材部

〒104-8260 東京都中央区新川2-27-1

TEL 03-5543-5786 FAX 03-5543-5924

外部表彰受賞紹介

第20回（平成17年度）望月喜多司記念賞 業績賞

技術・経営企画室 兼
生物環境科学研究所

奥野 泰由

業 績

「化学物質、特に農薬の安全性に係わる各種メカニズム解明・
リスク評価手法に関する研究」



Yasuyoshi Okuno

化学物質の安全性評価において、各種毒性のリスク評価のためには、当該毒性の発現メカニズム解析が重要である。これまでに、農薬の安全性評価研究において、多くのメカニズム解明研究を実施しており、これらによって当該化合物の安全性を証明した。すなわち、殺虫剤フェンバレレートによる肉芽腫の発現メカニズム、各種化合物によるラット甲状腺発癌メカニズム、抗アンドロゲン剤の内分泌かく乱作用メカニズムなどを解明して、精緻なリスク評価を可能にした。

平成18年度 日本農薬学会 論文賞 第20回（平成17年度）望月喜多司記念賞 論文賞

生物環境科学研究所

藤澤 卓生

生物環境科学研究所

片木 敏行

業 績

「Oxidative Activation and Degradation of Organophosphorus
Pesticides Mediated by Iron Porphyrins」



Takuo FUJISAWA



Toshiyuki KATAGI

鉄ポルフィリンを用いたチトクロームP450酵素モデル系による有機リン農薬の酸化分解反応につき、代謝分解との相同性を論じるとともに、その反応性を分子軌道法計算を活用した摂動論の観点から考察した論文が、日本農薬学会並びに財団法人 食品農医薬品安全性評価センターから農薬の科学・技術の面で優れた研究論文として評価された。

第22回日本毒性病理学会総会および学術集會会長賞

生物環境科学研究所

須方 督夫

業 績

「グルタチオンS-トランスフェラーゼ胎盤型酵素陰性ラット
肝前癌病変に特異的な新規マーカーの検索」



Tokuo SUKATA

ラット肝臓の腫瘍性病変について、DNAチップを用いた網羅的遺伝子解析を実施した。その結果、特異的に高発現した遺伝子として $\alpha 2$ -マクログロブリン ($\alpha 2$ -M) およびそのレセプターであるGRP78を見出し、ラット肝臓がん過程に細胞増殖シグナルあるいは小胞体ストレス応答として関与することを明らかにした。また、これらの遺伝子は極めて微小な早期病変でも発現しており、優れた腫瘍性病変マーカーであると考えられた。

主な投稿論文・口頭発表

(2005年7月1日～2005年12月31日)

高分子材料

Study on the Thermal Behavior of a Solution-Cast Liquid-Crystalline Polymer Film by Positron-Annihilation Lifetime Spectroscopy

岡本 敏 (情報電子化学品研究所)

Polymer, 46(17), 6455(2005)

Equibiaxial Drawing Behavior of Isotactic Polypropylene Film by Time-Resolved WAXS/SAXS Measurements

桜井 孝至, 野末 佳伸, 笠原 達也, 山口 登, 雨宮 慶幸* (石油化学品研究所, *東京大学)

Photon Factory Activity Report 2004, 22(partB), 149 (2005)

自動車用防振ゴム

中野 貞之, 佐々 龍生 (石油化学品研究所)

高分子, 54(10), 770(2005)

Deformation Process of Polymer Spherulite Observed with Microbeam-SAXS and-WAXS

野末 佳伸, 桜井 孝至, 堀 英明, 笠原 達也, 山口 登, 篠原 祐也*, 小川 恭央*, 雨宮 慶幸* (石油化学品研究所, *東京大学)

XX Congress of the International Union of Crystallography (イタリア), 2005年8月23日 - 30日

Miscibility of i-PP/P (Pr-Bu) Investigated with SANS: What is the Origin of Miscibility?

野末 佳伸, 桜井 孝至, 穂積 英威, 笠原 達也, 松下 裕秀*¹, 柴山 充弘*² (石油化学品研究所, *¹名古屋大学, *²東京大学)

230th ACS National Meeting (米国), 2005年8月28日 - 9月1日

Rheological Characteristics and Applications of Polyethylene with Excellent Easy Processability

細田 覚, 井関 優樹, 永松 龍弘, 城本 征治*¹, 近成 謙三, 柳瀬 幸一*¹, 笠原 達也, 小中 力*² (石油化学品研究所, *¹樹脂開発センター, *²生産技術センター)

5th Advances in Polyolefins 2005 (米国), 2005年9月25

日 - 28日

Properties and Applications of Novel Polyolefin Elastomer TAFTHREN™

西山 忠明 (石油化学品研究所)

International rubber conference 2005 YOKOHAMA (神奈川), 2005年10月24日 - 28日

Synthesis of Well-Defined Poly (4-isopropenylstyrene) by Living Anionic Polymerization and its Application for Graft Styrene-Butadiene Copolymers

林 真弓, 稲垣 勝成, 佐々 龍生, 杉山 賢次*, 平尾 明* (石油化学品研究所, *東京工業大学)

International rubber conference 2005 YOKOHAMA (神奈川), 2005年10月24日 - 28日

ステレオコンプレックスポリ (メタクリル酸メチル) の微細発泡体への応用

水本 智裕 (基礎化学品研究所)

第43回高分子材料自由討論会 (岩手), 2005年7月3日 - 5日

柔らかい高分子微粒子の構造観察

高原 秀起 (情報電子化学品研究所)

第51回高分子研究発表会 (兵庫), 2005年7月22日

LCD関連の高分子材料

中塚 木代春 (情報電子化学品研究所)

2005年度日本レオロジー学会高分子加工技術討論会 (愛知), 2005年10月25日

無機・金属材料

ゾル-ゲル法の応用と制御技術

三枝 邦夫 (筑波研究所)

ケミカルエンジニアリング, 2005年9月号, 727

精密化学 (有機ファイン) 関連製品

EVAエマルション

佐田 智昭 ((株)住化ケムテックス)

日本接着学会誌, 41(11), 452(2005)

農業化学関連製品

Field Efficacy of SumiOne®-a Promising New Mosquito Repellent

J.R. Lucas *¹, 庄野 美德, 岩崎 智則, 石渡 多賀男*², N.Spero *³ (農業化学品研究所, *¹VBC, *²生活環境事業部, *³ICR)

5th International Conference on Urban Pests (シンガポール) 2005年7月10日 - 13日

ウレタン被覆肥料からの溶出挙動解析

竹林 禎浩 (農業化学品研究所)

第25回農業製剤・施用法シンポジウム (茨城) 2005年11月1日

FAO/WHO/CIPAC Meeting 参加報告

浅田 泰 (有機合成研究所)

第25回農業製剤・施用法シンポジウム (茨城) 2005年11月1日

エミネンス®のAedes類に対する効力

菅野 雅代, 岩崎 智則, 庄野 美德, 松永 忠功 (農業化学品研究所)

日本環境動物昆虫学会第17回年次大会 (奈良) 2005年11月5日 - 6日

エミネンス®樹脂製剤の性能

岩崎 智則, 菅野 雅代, 庄野 美德, 松永 忠功 (農業化学品研究所)

日本環境動物昆虫学会第17回年次大会 (奈良) 2005年11月5日 - 6日

畜鶏舎から採取したイエバエの殺虫薬抵抗性

深瀬 徹*, 谷尾 知治, 宮口 純一 (生活環境事業部, * 明治薬科大学)

第26回動物臨床医学会年次大会 (大阪) 2005年11月18日 - 20日

半導体関連製品

MOVPE法におけるInGaP成長でのIn表面偏析現象解析と電気特性評価

中野 貴之*, 市川 磨, 杉山 正和, 秦 雅彦, 中野 義昭*,

霜垣 幸治* (筑波研究所, * 東京大学)

第66回応用物理学会学術講演会 (徳島) 2005年9月7日 - 11日

バッファ層上にSiO₂マスクを形成したGaNのファセット制御ELO (FACELO)

長谷 吉起*, 三宅 秀人*, 平松 和政*, 土田 良彦, 小野 善伸, 西川 直宏 (筑波研究所, * 三重大学)

第66回応用物理学会学術講演会 (徳島) 2005年9月7日 - 11日

半導体用フォトレジストの最前線

高橋 憲司 (情報電子化学品研究所)

化学工学会中国四国支部, 中国地区化学工学懇話会主催 セミナー「半導体・LSI製造の最前線」(広島), 2005年12月2日

光学・表示関連製品

液晶表示素子用光学フィルムの開発動向

山原 基裕, 東 浩二 (情報電子化学品研究所)

液晶, 9(4) 200(2005)

Progress in the Development of Highly Efficient Solution-Processable Dendrimer OLEDs

Zugang Liu*, Illaria Grizzi*, Jon Pillow*, 関根 千津, 眞弓 美帆, 三上 智司 (筑波研究所, * Cambridge Display Technology)

International Symposium on Organic Optoelectronic Materials and Thin Film Devices (中国) 2005年8月10日 - 13日

The Magnetic Field Effects and RYDMR of Organic Electroluminescent Materials

坂口 喜生*¹, 岩崎 洋平*², 松村 道雄*², 鈴木 智之 (筑波研究所, *¹(独)理化学研究所, *²大阪大学)

SPIN CHEMISTRY MEETING 2005 (イギリス) 2005年9月11日 - 17日

Development of Novel Semiconducting Polymers for Polymer Electronics

山田 武 (筑波研究所)

3rd European Conference on Organic Electronics and Related Phenomena (スイス) 2005年9月27日 - 30日

住友化学の有機EL技術の展開

大西 敏博 (筑波研究所)

FPD インターナショナル2005 (神奈川) 2005年10月19日 - 21日

燐光性 dendrimer を用いた高効率高分子LED

関根 千津, 三上 智司, 眞弓 美帆, 秋野 喜彦, 大西 敏博, Jon Pillow*, Zungang Liu* (筑波研究所, *Cambridge Display Technology)

有機EL 討論会 (東京) 2005年11月18 - 19日

医薬・医療関連製品

マーモセットカスタムDNAアレイの開発と精神・神経疾患研究への応用

山田 徹, 福岡 俊文, 斎藤 幸一, 樋口 千洋*, 木村 徹*, 関 高樹, 大江田 憲治 (生物環境科学研究所, *住友製薬(株))

Affymetrix GeneChip フォーラム2005, (東京) 2005年8月30日, (大阪) 2005年9月1日

全合成アントラサイクリン系抗癌剤塩酸アムルピシンの工業的製法の開発

高橋 和彦 (有機合成研究所)

日本プロセス化学会 2005 サマーシンポジウム (東京) 2005年7月28日 - 29日

インドメタシンの加圧下における多形転移

奥村 剛宏*¹, 大塚 誠*² (*¹大日本住友製薬(株))(元住友化学(株)有機合成研究所) *²武蔵野大学)

化学工学会 材料・界面部会晶析分科会主催「多形と機能性結晶シンポジウム」(兵庫) 2005年11月11日 - 12日

マーモセットカスタムDNAマイクロアレイの開発と神経精神疾患研究への応用

山田 徹, 福岡 俊文, 吉岡 孝文, 斎藤 幸一, 樋口 千洋*, 木村 徹*, 関 高樹, 大江田 憲治 (生物環境科学研究所, *大日本住友製薬(株))

第28回日本分子生物学会年会 (福岡) 2005年12月7日 - 10日

環境ビジネス関連製品

剪定枝碎片を原料とする資材を用いた池水の汚濁浄化
中村 洋介, 藤田 員央*, 大内 晴* (生産技術センター, *(株)イージーエス)

環境技術学会 第5回研究発表会 (大阪) 2005年9月16日

活性汚泥の有機汚濁除去に及ぼす温度の影響について
青井 正廣, 中村 洋介 (生産技術センター)

日本生物工学会 平成17年度大会 (茨城) 2005年11月15日 - 17日

有機合成

A Practical Synthesis of (S)-2-Cyclohexyl-2-phenylglycolic Acid via Organocatalytic Asymmetric Construction of a Tetrasubstituted Carbon Center

徳田 修, 加納 太一*, 高 衛国, 池本 哲哉, 丸岡 啓二* (精密化学品研究所, *京都大学)

Organic Letters, 7(22), 5103(2005)

インドール誘導体を対応する, -不飽和エステルに変換する実用的な合成方法

王 維奇, 池本 哲哉 (精密化学品研究所)

日本プロセス化学会 2005 サマーシンポジウム (東京) 2005年7月28日 - 29日

ヘテロ環化学と創薬

実光 穰 (農業化学品研究所)

関西創薬研究会 (徳島) 2005年7月8日

ヘテロ環化学と農業探索

実光 穰 (農業化学品研究所)

農薬デザイン研究会 (東京) 2005年11月9日

触媒

Influence of Water/Phenol Modified MAO on the Stereoselectivity of Metallocene Catalysts

藤田 正行, 関 吉伯, 宮竹 達也 (石油化学品研究所)
The 8th SPSJ International Polymer Conference (福岡), 2005年7月26日 - 29日

Enhancement of Stereoselectivity of Metallocene Catalysts by MAO Modification

藤田 正行, 関 吉伯, 宮竹 達也 (石油化学品研究所)
230th ACS National Meeting (米国), 2005年8月28日 - 9月1日

Development of Novel Heterobimetallic Catalyst for Olefin Polymerization

並河 正明, 宮竹 達也 (石油化学品研究所)
Discussion Seminar for Design of Future Catalysts for Precise Olefin Polymerization (奈良), 2005年12月6日

Olefin Polymerization Catalyzed by Beta-Diketiminato or Imido Complexes Having Bulky Phenyl (Tbt) Group

並河 正明, 宮竹 達也, 濱木 裕史*, 武田 亘弘*, 時任 宣博* (石油化学品研究所, *京都大学)
Asian Polyolefin Workshop (奈良), 2005年12月7日 - 9日

三脚型配位子をもつマンガン錯体の合成とその重合挙動

並河 正明, 宮竹 達也, 藤澤 清史* (石油化学品研究所, *筑波大学)
第96回触媒討論会 (熊本), 2005年9月20日 - 23日

リン酸エステル類を配位子として用いた2,3-ジヒドロキシナフタレンの酸化カップリング重合

青柳 秀治*, 高田 卓弥*, 波多野 豊平*, 幅上 茂樹*, 東村 秀之 (筑波研究所, *山形大学)
第54回高分子討論会 (山形), 2005年9月20日 - 22日

バナジウム(IV) - ビスオキサゾリン錯体を用いた2,3-ジヒドロキシナフタレンの高選択的不斉酸化カップリング重合

村上 総一郎*, 幅上 茂樹*, 東村 秀之 (筑波研究所, *山形大学)
第54回高分子討論会 (山形), 2005年9月20日 - 22日

銅およびバナジウム錯体を用いた2,3-ジヒドロキシナフタレン誘導体の高選択的不斉酸化カップリング重合
平佐 哲也*, 村上 総一郎*, 幅上 茂樹*, 東村 秀之 (筑波研究所, *山形大学)

第54回高分子討論会 (山形), 2005年9月20日 - 22日

新規2核型銅錯体を用いた2,3-ジヒドロキシナフタレンの酸化カップリング重合

吉井 靖博*, 波多野 豊平*, 幅上 茂樹*, 東村 秀之 (筑波研究所, *山形大学)

第54回高分子討論会 (山形), 2005年9月20日 - 22日

Reacted Solution of Tungsten Powder with Hydrogen Peroxide (W/H₂O₂) for Oxidation Catalyst

萩谷 弘寿 (有機合成研究所)
第5回薬科コンファレンス (長野), 2005年11月11日 - 13日

気相ベックマン転位プロセスの開発と工業化

小林 由典 (生産技術センター)
第11回流動化・粒子プロセスシンポジウム (富山), 2005年12月1日 - 2日

化学工学

化学反応・ガス吸収・熱輸送を伴う気泡塔内気泡流の数値解法

島田 直樹, 富山 明男*², 前川 宗則*², 鈴田 哲也*¹, 尾崎 達也 (愛媛工場, *¹生産技術センター, *²神戸大学)
化学工学論文集, 31(6), 377(2005)

Estimation of Compression-Permeability Characteristics of Solid-Liquid System Using Neural Network Modeling

塩尻 進 (生産技術センター)
世界濾過工学濾過分離シンポジウム (東京), 2005年11月17日 - 18日

塩酸酸化プロセスの開発と工業化

清水 豊満, 森 康彦 (生産技術センター)
ソーダ工業会 技術・保安年次大会 (東京), 2005年7月7日

塩酸酸化プロセスの開発と工業化

大本 宣仁, 森 康彦 (生産技術センター)

化学工学会関東支部50周年記念大会 (東京), 2005年
8月4日 - 5日

L-グルタミン酸溶媒媒介結晶転移プロセスのインライン測定及びシミュレーション検討

小野 拓也 (生産技術センター)

化学工学会 材料・界面部会晶析分科会主催「多形と機能性結晶シンポジウム」(兵庫), 2005年11月11日 -
12日

高分子成型加工

キャスト法LCPフィルムを用いた高密度実装基板への展開

伊藤 豊誠, 岡本 敏 (情報電子化学品研究所)

マイクロエレクトロニクスシンポジウム2005 (大阪)
2005年10月13日 - 14日

分析物性関連

Evaluation of the Microcrystallinity of a Drug Substance, in a Pharmaceutical Model Tablet by Chemometric FT-Raman Spectroscopy

奥村 剛宏, 大塚 誠* (有機合成研究所, *武蔵野大学)
Pharmaceutical Research, 22(8), 1350(2005)

Methyl 5-chloro-2- {[(trifluoromethyl) sulfonyl] amino} benzoate

木村 雅晴, 宝来 真志* (有機合成研究所, *生物環境科学研究所)

Acta Crystallographica Section E, 61, Part 11, o3944
(2005)

同位体ラベル化を用いたタンパク質のN末端解析

三上 寿幸 (生物環境科学研究所)

大阪大学蛋白質研究所セミナー (大阪), 2005年7月
20日

微小結晶からの構造解析

柳 和則 (生物環境科学研究所)

第2回SPring-8産業利用報告会 (兵庫), 2005年9月6日

コンピュータ利用・情報関連

多目的遺伝的アルゴリズムを用いた射出成形条件の最適化

丹羽 康仁, 広田 知生, 東川 芳晃 (石油化学品研究所)
第13回プラスチック成形加工学会秋季大会 (宮城),
2005年11月24日 - 25日

分子動力学法を用いた延伸高分子の光学物性の予測
宮崎 洋介, 東川 芳晃, 増淵 雄一* (石油化学品研究
所, *東京農工大学・科学技術振興機構さきがけ)
第53回レオロジー討論会 (愛知), 2005年11月28日 -
30日

拡張された分子間ポテンシャル (EIMP) を用いたnCB
系凝集構造のモンテカルロ計算
石飛 昌光 (筑波研究所)
第19回分子シミュレーション討論会 (愛知), 2005年
11月29日 - 12月1日

生物環境安全性評価

TGF- β /Smadシグナルからみた肝線維化治療

稲垣 豊*¹, 東 清史, 池田 一雄*², 岡崎 勲*¹ (生物環
境科学研究所, *¹東海大学, *²大阪市立大学)
Medical Science Digest, 31(14), 18(2005)

Low Dose DDT Inhibition of Hepatocarcinogenesis Initiated by Diethylnitrosamine in Male Rats: Possible Mechanisms

串田 昌彦, 須方 督夫, 尾崎 圭介, 宇和川 賢, 奥野 泰
由, 森村 圭一朗*, 鰐淵 英機*, 福島 昭治* (生物環
境科学研究所, *大阪市立大学)
Toxicology and applied pharmacology, 208(3), 285
(2005)

Cell Type-Specific Intervention of TGF- β /Smad Sig-
naling Down-Regulates Collagen Gene Transcrip-
tion and Suppresses Experimental Hepatic Fibrosis
稲垣 豊*¹, 榎田 美和*¹, 東 清史, 伊藤 丈夫*¹, 河
田 典史*², 浪川 和彦*², 木山 宏*², George Bou-

Gharios^{*3}, 東山 玲一^{*1}, 渡辺 哲^{*1}, 岡崎 勲^{*1}, 池田 一雄^{*2} (生物環境科学研究所, ^{*1}東海大学, ^{*2}大阪市立大学, ^{*3}Imperial college of London)
Gastroenterology, 129, 259(2005)

Dose-Dependence of Promotion of 2-Amino-3,8-Dimethylimidazo [4,5-f] Quinoxaline-Induced Rat Hepatocarcinogenesis by Ethanol; Evidence for a Threshold

串田 昌彦, 鰐淵 英機^{*}, 森村 圭一朗^{*}, 木下 アンナ^{*}, カン ジンソック^{*}, ラウイワン プアタナチョックチャイ^{*}, 魏民^{*}, 船江 良彦^{*}, 福島 昭治^{*} (生物環境科学研究所, ^{*}大阪市立大学)
Cancer Science, 96(11), 747(2005)

Semiempirical AM1 and PM3 Calculations of Five- and Six-Coordinate Oxoiron (IV) Porphyrin Complexes

片木 敏行 (生物環境科学研究所)
J. Molecular Structure, 728, 49(2005)

Tomato Metabolism and Porphyrin-Catalyzed Oxidation of Pyriproxyfen

福島 雅雄, 藤澤 卓生, 片木 敏行 (生物環境科学研究所)
Journal of Agricultural and Food Chemistry, 53(13), 5353(2005)

6,6'-di-*tert*-Butyl-2,2'-methylene di-*p*-cresolの水中での生物学的利用能に関するSIAM-11での議論
齋藤 昇二 (生物環境科学研究所)
化学生物総合管理, 1(3), 375(2005)

Ahルシフェラーゼアッセイ法によるダイオキシン類の簡易測定

松永 浩之, 横堀 尚之^{*} (生物環境科学研究所, ^{*}(株)住化分析センター)
産業と環境, 10月号, 123(2005)

Validation of Human Skin Models for Skin Corrosivity Tests in Japan

大野 泰雄^{*1}, 安東 朋子^{*1}, 稲垣 勝裕^{*2}, 大平 真人^{*3}, 小坂 忠司^{*4}, 小島 肇^{*5}, 中村 洋介, 森本 隆史 (生物

環境科学研究所, ^{*1}国立医薬品食品衛生研究所, ^{*2}日本農薬(株), ^{*3}日本曹達(株), ^{*4}(財)残留農薬研究所, ^{*5}日本メナード化粧品(株))

5th World Congress on Alternatives & Animal Use in the Life Sciences (ドイツ), 2005年8月21日 - 25日

Evaluation of the Peptide-Binding Assay by using LC-Mass Spectrometry as a Skin Sensitization Test
中村 洋介, 山下 和子^{*}, 森本 隆史, 檜垣 環, 加藤 日路士, 岡本 昌彦^{*}, 太田 美佳, 川村 聡 (生物環境科学研究所, ^{*}有機合成研究所)

5th World Congress on Alternatives & Animal Use in the Life Sciences (ドイツ), 2005年8月21日 - 25日

***in vitro* Metabolism of Resorufin and Coumarin Derivatives by Marmoset Liver Microsomes - Comparison with Man and Other Animal Species -**
清水谷 健志, 佐藤 公彦, 小室 勢津子 (生物環境科学研究所)

13th North American ISSX Meeting/20th JSSX Meeting (米国), 2005年10月23日 - 27日

Imprinted M6P/IGF2 Receptor Gene is Down-Regulated by Androgen in Rat Prostate

山田 智也, 井澤 保則, 川村 聡, 奥野 泰由, 金子 秀雄 (生物環境科学研究所)
The Duke/NIEHS Environmental Epigenomics Conference (米国), 2005年11月2日 - 4日

胎児外生殖器における細胞外マトリックス量の性差 - ウサギにおける検討 -

稲若 邦文, 樋口 敏浩, 川村 聡, 関 高樹 (生物環境科学研究所)
第45回日本先天異常学会学術集会 (東京), 2005年7月14日 - 16日

精子検査結果のヒトへの外挿性に関する共同研究：中間報告

大谷 勝巳^{*1}, 川島 邦夫^{*2}, 樋口 敏浩, 大山 直樹^{*3}, 中川 壮一^{*4}, 星野 信人^{*5}, 坂 芳樹^{*6} (生物環境科学研究所, ^{*1}(独)産業医学総合研究所, ^{*2}生殖コンサルタント, ^{*3}三菱ウェルファーマ(株), ^{*4}アステラス製薬(株), ^{*5}(株)三菱化学安全科学研究所, ^{*6}万有製薬(株))

第10回精子形成・精巣毒性研究会（東京）2005年7月22日

エタノールのMeIQx誘発ラット肝発がん促進作用
串田 昌彦, 森村 圭一朗*, 鰐淵 英機*, 木下 アンナ*, 福島 昭治*（生物環境科学研究所, *大阪市立大学）
第64回日本癌学会学術総会（北海道）2005年9月14日 - 16日

2-Macroglobulin:従来のマーカーでは検出できないラット肝前癌および腫瘍性病変に対する新規マーカー
須方 督夫, 宇和川 賢, 尾崎 圭介, 串田 昌彦, 住田 佳代, 森村 圭一朗*, 鰐淵 英機*, 福島 昭治*（生物環境科学研究所, *大阪市立大学）
第64回日本癌学会学術総会（北海道）2005年9月14日 - 16日

病理組織用ブレインスライサーの考案
前田 圭子, 小山 博子*, 東 千尋*, 田中 景子, 吉岡 千恵*, 山口 真希（生物環境科学研究所, *住化テクノサービス(株)）
実験病理組織技術研究会 第5回関西西部会病理技術研修会（大阪）2005年9月16日

Inhibition Effects of Etidronate on Calcification of Achilles Tendon in ttw Mice and Adjuvant
田中 伴由起*, 佐藤 敏行*, 中川 麻恵*, 十亀 祥久（生物環境科学研究所, *大日本住友製薬(株)）
日本整形外学会基礎学術集会（三重）2005年10月21日

Dose-Dependence of Promotion of 2-Amino-3,8-Dimethylimidazo [4,5-f] Quinoxaline-Induced Rat Hepatocarcinogenesis by Ethanol; Evidence for a Threshold
串田 昌彦（生物環境科学研究所）
第412回 大阪市医学会（大阪）2005年11月17日 - 18日

DXNs生物検定法「Ahルシフェラーゼアッセイ」について
松永 浩之, 横堀 尚之*（生物環境科学研究所, *(株)住化分析センター）

新公定法 ダイオキシン類生物検定法セミナー（東京）2005年11月29日

Peptide-Binding AssayとLLNA試験の比較
森本 隆史, 中村 洋介, 檜垣 環, 山下 和子*, 岡本 昌彦*, 太田 美佳, 西岡 和彦（生物環境科学研究所, *有機合成研究所）
第19回日本動物実験代替法学会（神奈川）2005年12月1日 - 2日

蛋白結合性を指標とする試験法
中村 洋介（生物環境科学研究所）
第19回日本動物実験代替法学会（神奈川）2005年12月1日 - 2日

安全工学

RBIにおける破損確率評価プロセスについて
石丸 裕（生産技術センター）
化学工学, 69(11), 634(2005)

純酸素中での金属材料の燃焼危険性評価
丸野 忍（生産技術センター）
Asia Pacific Symposium on Safety 2005（中国）2005年11月2日 - 4日

ニューラルネットワークを利用した高エネルギー物質の物性予測
松永 猛裕*, 篠田 晶子*, 田中 則章, 三浦 久紀（生産技術センター, *(独)産業技術総合研究所）
火薬学会 2005年度秋季大会（福岡）2005年11月17日 - 18日

分子軌道法とニューラルネットワークを利用した反応熱推算法の検討
田中 則章（生産技術センター）
安全工学会, 第38回安全工学研究発表会（岡山）2005年11月24日 - 25日

設備材料工学

化学プラントにおける高経年設備のメンテナンス
政友 弘明（生産技術センター）

化学装置, 2005年12月号, 52

化学プラントにおける腐食電位モニタリングの活用事例

藤田 和夫 (生産技術センター)

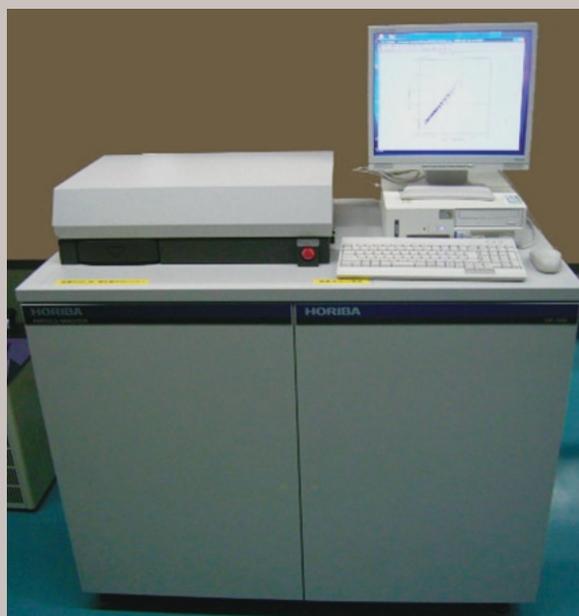
日本材料学会 腐食防食部門委員会 第245回例会 (兵庫)
2005年7月26日

製剤・活性検定

自己破壊型マイクロカプセル製剤の崩壊挙動に関する
考察

津田 尚己 (農業化学品研究所)

第25回農薬製剤・施用法シンポジウム (茨城) 2005
年11月1日



粉末の組成分析が粒子単位で測定できる
パーティクルアナライザー（筑波研究所）

住友化学 2006-1 発刊にあたって

住友化学2006-1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、なにとぞご批判賜りたく、今後ともよろしくご指導くださるようお願いいたします。

2006年5月

（無断転載を禁ず）

住友化学 2006-1

発行 平成18年5月31日

発行所 住友化学株式会社・編集兼発行人 河内 哲

住友化学

住友化学株式会社

技術・経営企画室

〒104-8260 東京都中央区新川2丁目27番1号

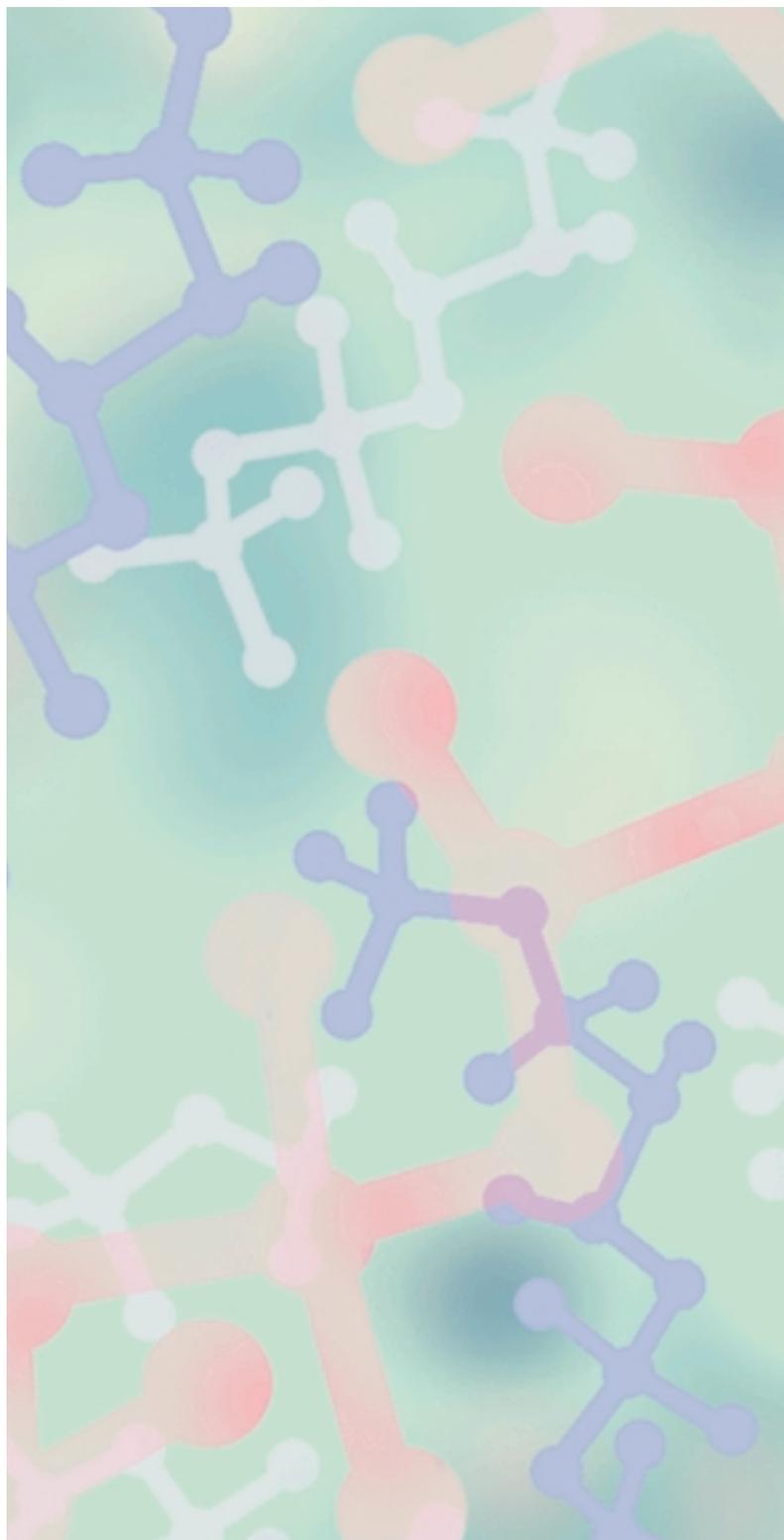
東京住友ツインビル(東館)

Phone:(03)5543-5272 Fax:(03)5543-5909

〒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)6220-3494

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、
お送り下さいますよう、お願いいたします。

ご提供いただいた個人情報の取り扱いについては、厳正に管理し、第三者に提供することはありません。

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。

2006-1	記事構成について			記事のボリューム			今回のテーマについて		
	よく読む	普通	ほとんど 読まない	多い	適当	少ない	興味あり	普通	なし
随 想									
総説・解説									
トピックス									
製品紹介									
外部表彰									
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下さい。

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
(住友化学株式会社 技術・経営企画室)